

(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2013-136679

(P2013-136679A)

(43) 公開日 平成25年7月11日(2013.7.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10	4J002
CO8L 23/04 (2006.01)	CO8L 23/04	4J100
CO8F 10/02 (2006.01)	CO8F 10/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2011-288377 (P2011-288377)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成23年12月28日 (2011.12.28)		山口県周南市開成町4560番地
		(72) 発明者	菊地 元三 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	阿部 成彦 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内
		Fターム(参考)	4J002 BB05X BB12W GG01 GG02 4J100 AA02P AA04Q CA04 DA01 DA04 DA14 DA15 DA19 DA24 DA43 FA04 FA10 FA19 JA58 JA59

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂押出シート及び容器

(57) 【要約】

【課題】 剛性と熱成形の際のドロウダウン性、深絞り性に優れている押出シートを提供する。

【解決手段】 密度が925~945 kg/m³、MFRが1~20 g/10分、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる分子量測定において2つのピークを示し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が3.0~10.0の範囲であり、連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線にピークが複数個存在するエチレン・ -オレフィン共重合体100重量部に対して発泡剤2.0~25重量部を含有する発泡成形用エチレン系重合体組成物を架橋発泡させてなる架橋発泡体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリプロピレン系樹脂(1)及び密度が $925 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、メルトフローレート(MFR)が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる分子量測定において2つのピークを示し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が $2.0 \sim 7.0$ の範囲であり、かつ分子量分別した際のMnが10万以上のフラクション中に長鎖分岐を主鎖1000炭素数あたり0.15個以上有するポリエチレン系樹脂(2)を含み、ポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)の重量比が $30/70 \sim 95/5$ であるポリオレフィン系樹脂組成物からなる押出シート。

10

【請求項 2】

ポリエチレン系樹脂(2)のMw/Mnが $3.0 \sim 6.0$ の範囲であり、Mnが15,000以上であることを特徴とする請求項1の押出シート。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載の押出シートを熱成形して得られる容器。

【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と特定のポリエチレン系樹脂の組成物からなる押出シート、およびそれからなる容器に関するものである。

20

【背景技術】**【0002】**

ポリプロピレン系樹脂は、安価で物理的特性に優れることから各種成形品として広く使用されている。特に、食品包装材として用いられるプラスチックトレイには、剛性、耐熱性、価格のバランスに優れることから、ポリプロピレン系樹脂が主に使用されている。プラスチックトレイは、押出成形により得られる樹脂シートに熱をかけ軟化させ、金型に半溶融樹脂を密着させて成形する、所謂、真空成形法や圧空成形法などの熱成形法により製造される。従来シート用のプロピレン系樹脂は、溶融時の粘度が低く、また、溶融張力が不足しているため、シートを熱成形する際の成形品の偏肉や樹脂の垂れ下がり(ドロウダウン)などが問題となり、深絞り製品や大面積の製品への応用が困難であった。

30

【0003】

このような課題の解決、即ち、ポリプロピレン系樹脂の溶融張力の改善を目的としていくつかの検討がなされてきた。例えば、ポリプロピレン系樹脂に高圧ラジカル重合法で製造される高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)を添加する方法は代表的な手法である(例えば特許文献1、2参照)。さらに、直鎖状ポリプロピレン系樹脂に活性酸素の存在下で電子線やガンマ線等の高エネルギーイオン化放射線を照射して長鎖分岐を生じさせることにより、ポリプロピレンの溶融加工性を改善する方法(例えば特許文献3参照)、ゴム状重合体にビニル系単量体をグラフト共重合したコア-シェルグラフト共重合体をポリプロピレン系樹脂に添加する方法(例えば特許文献4参照)等が提案されている。

40

【0004】

また、熱安定性に優れ、幅広い成形加工温度範囲で成形加工性に優れる新たなポリエチレン系樹脂が提案されている(例えば特許文献5、6参照)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開昭52-136247号公報

【特許文献2】特開昭58-185634号公報

【特許文献3】特開昭62-121704号公報

【特許文献4】特開平5-339433号公報

【特許文献5】特開2004-346304号公報(特許請求の範囲)

50

【特許文献6】特開2007-169339号公報（特許請求の範囲）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1、2で提案されている方法においてはLDPEの添加量が少ない場合には効果が小さい、また、大量のLDPEを添加するとポリプロピレン系樹脂の大きな特徴である剛性が低下するという新たな課題が発生し、課題の解決には至っていない。また、特許文献3に提案の方法においては、高エネルギーイオン化放射線を照射するための設備も必要となるため、コスト的にも不利であるという課題がある。特許文献4に提案の方法においては、ポリプロピレン系樹脂の溶融張力を改善するためには、多量のコアシェルグラフト共重合体を添加しなければならないという課題があった。従って、これらの方法により改質したポリプロピレンにより、効率的に製品物性の良好な発泡シートを製造することは困難であった。

10

【0007】

また、特許文献4、5においては、新たなポリエチレン系樹脂が提案され、該ポリエチレン系樹脂の特性を逸脱しない範囲において他の樹脂等を配合することは記載されているが、他の樹脂等を改質すること、機能を向上させること、さらにはポリプロピレンを用いた押出シートへの利用に関しては何等記載又は示唆されていない。

【0008】

そこで、本発明の目的は、剛性と深絞り性に優れるポリオレフィン系樹脂の押出シート、およびそれからなる容器を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリプロピレン樹脂に、特定のポリエチレン系樹脂をブレンドすることにより、押出シートとした際の剛性が高く、熱成形時の深絞り性が良好となり、偏肉のない良好な形状の深絞り容器が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、ポリプロピレン系樹脂(1)及び密度が $925 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、メルトフローレート(MFR)が $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定において2つのピークを示し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が $2.0 \sim 7.0$ の範囲であり、分子量分別した際のMnが10万以上のフラクション中に長鎖分岐を主鎖1000炭素数あたり0.15個以上有するポリエチレン系樹脂(2)を含み、ポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)の重量比が $30/70 \sim 95/5$ であるポリプロピレン系樹脂組成物からなる押出シートおよび容器に関するものである。

30

【0011】

まず、本発明の押出シートに用いるポリプロピレン系樹脂(1)について説明する。

【0012】

本発明の押出シートに用いるポリプロピレン系樹脂(1)は、ポリプロピレン系樹脂の範疇に属するものであれば如何なるものでもよく、例えばプロピレンの単独重合体またはプロピレンと20重量%以下の他の-オレフィン、例えばエチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1などとのブロックまたはランダム共重合体等が挙げられ、これらの樹脂は1種又は2種以上を併用してもよい。そして、該ポリプロピレン樹脂(1)としては、JIS K 7210に従い、230、荷重 2.16 kg で測定したMFRが、 $0.05 \sim 20 \text{ g/10分}$ であるポリプロピレン樹脂が好ましく、さらに $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ のポリプロピレン樹脂が好適である。MFRが 0.05 g/10分 以上であると、成形加工時に押出機の負荷が小さく、生産性が高い。また、MFRが 20 g/10分 以下である場合、成形時のドロウダウンが小さくシート成形が容易である。

40

【0013】

50

次に、本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)について説明する。該ポリエチレン系樹脂は、一般にポリエチレン系樹脂と称される範疇に属するものであり、特にエチレンから導かれる繰り返し単位からなるエチレン単独重合体、またはエチレンから導かれる繰り返し単位と炭素数3~8の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位からなるエチレン- α -オレフィン共重合体が好ましい。

【0014】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)は、JIS K7676を準拠し測定したその密度が $925 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ の範囲であり、特に好ましくは $930 \sim 960 \text{ kg/m}^3$ の範囲である。ここで、密度が 970 kg/m^3 を超える場合、得られる押出シートおよび容器は、剛性には優れるものの、衝撃強度が著しく劣るものとなる。密度が 925 kg/m^3 未満の場合、得られる発泡シートおよび容器は剛性に劣り、剛性が必要な用途への応用が困難となる。

10

【0015】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)は、190、2160g荷重におけるMFRが $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ であり、 $1 \sim 20 \text{ g/10分}$ であることが好ましい。ここで、MFRが 0.1 g/10分 未満である場合、ポリオレフィン系樹脂組成物として成形した押出シートの表面平滑性が低下する。一方、 50 g/10分 を超える場合、押出シートを熱成形する際のドロダウニング性、深絞り性に劣るポリオレフィン系樹脂組成物しか得られない。

【0016】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)は、GPCによる分子量測定において2つのピークを示す。ピークトップ分子量(Mp)はGPC測定によって得られた分子量分布曲線を後述の方法で2個のピークに分割し、高分子量側のピークと低分子量側のピークのトップ分子量を評価し、その差が100,000以上である場合を2つのMpを有するとした。100,000未満である場合は、実測された分子量分布曲線のトップ分子量を1つのMpとした。GPCによる分子量測定においてピークが1つのものは、加工時の押出負荷が高くなり、生産性が低下する他、押出シートとした際の深絞り性が十分ではないため、良好な容器が得られず、好ましくない。分子量分布曲線の分割方法は以下のとおりに行った。GPC測定によって得られた、分子量の対数であるLogMに対して重量割合がプロットされた分子量分布曲線のLogMに対して、標準偏差が0.30であり、任意の平均値(ピークトップ位置の分子量)を有する2つの対数分布曲線を任意の割合で足し合わせることによって、合成曲線を作成する。さらに、実測された分子量分布曲線と合成曲線との同一分子量(M)値に対する重量割合の偏差平方和が最小値になるように、平均値と割合を求める。偏差平方和の最小値は、各ピークの割合がすべて0の場合の偏差平方和に対して0.5%以下にした。偏差平方和の最小値を与える平均値と割合が得られた時に、2つの対数正規分布曲線に分割して得られるそれぞれの対数分布曲線のピークトップの分子量をMpとした。

20

30

【0017】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)の重量平均分子量(Mw)とMnの比(Mw/Mn)は $2.0 \sim 7.0$ 、好ましくは $2.5 \sim 7.0$ 、さらに好ましくは $3.0 \sim 6.0$ である。Mw/Mnが 2.0 未満である場合、ポリオレフィン系樹脂組成物として成形した押出シートの表面平滑性が低下する。また、Mw/Mnが 7.0 を超える場合、成形温度範囲が狭くなる。Mw/Mnは、後記の有機変性粘土(B)合成時の有機化合物添加量の低減、重合時の温度低下、エチレン以外のオレフィン添加量の増加により増加することができる。

40

【0018】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)の分子量分別で得られたMnが10万以上のフラクション中の炭素数6以上の長鎖分岐数は主鎖1000炭素数あたり0.15個以上である。Mnが10万以上のフラクション中の炭素数6以上の長鎖分岐数が主鎖1000炭素数あたり0.15個未満である場合、押出シートとした際の深絞り性が

50

十分ではないため、良好な容器が得られず、好ましくない。分子量分別で得られたM_nが10万以上のフラクションの長鎖分岐数は、後記の有機変性粘土(B)合成時の有機化合物添加量の低減、重合時のエチレン以外のオレフィン添加量の増加により増加することができる。また、遷移金属化合物(A)の配位子の種類によっても制御が可能である。例えば一般式(5)のみの配位子を用いるよりも、一般式(6)、さらには一般式(8)の配位子を用いた方が、分子量分別で得られたM_nが10万以上のフラクションの長鎖分岐数は高くなる。

【0019】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)のGPCにより測定した数平均分子量(M_n)は15,000以上であることが好ましく、さらに好ましくは15,000~100,000、特に15,000~50,000が好ましい。M_nが15,000以上である場合、得られる押出シートおよび容器の強度が高くなる。M_nは、重合時の水素添加量の減少により増加する。また、M_nは後記の遷移金属化合物(A)の配位子の種類により制御が可能である。例えば一般式(5)のみの配位子を用いるよりも、一般式(6)、さらには一般式(8)の配位子を用いた方が、M_nは高くなる。

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)の好ましい炭素数6以上の長鎖分岐数は主鎖1000炭素数あたり0.02個以上である。長鎖分岐数が主鎖1000炭素数あたり0.02個以上である場合、ドロウダウン性が良好となり、平滑な押出シートが得られる。

【0020】

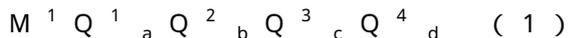
また、分子量分別で得られたM_nが10万以上のフラクションの割合が、ポリマー全体の40%未満であることが望ましい。分子量分別で得られたM_nが10万以上のフラクションの割合が、ポリマー全体の40%未満にすることにより、押出負荷が低減され生産性が向上する。分子量分別で得られたM_nが10万以上のフラクションの割合については、有機変性粘土(B)合成時の有機化合物添加量の低減、重合時の水素添加量の減少、重合時のエチレン以外のオレフィン添加量の増加により増加することができる。また、遷移金属化合物(A)の配位子の種類によっても制御が可能である。例えば一般式(5)のみの配位子を用いるよりも、一般式(6)、さらには一般式(8)の配位子を用いた方が、分子量分別で得られたM_nが10万以上のフラクションの割合は高くなる。

【0021】

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)の160で測定した溶融張力は好ましくは20mN以上、さらに好ましくは30mN以上である。溶融張力が上記の条件を満たす場合、押出シートを熱成形する際の深絞り性が良好となり、偏肉のない良好な形状の深絞り容器が得られる。以上、本発明に特定の分子量分布と長鎖分岐構造を有するポリエチレン系樹脂(2)を用いることにより、剛性と深絞り性に優れるポリオレフィン系樹脂の押出シート、およびそれからなる容器が得られる。

本発明の押出シートに用いるポリエチレン系樹脂(2)は、

下記一般式(1)



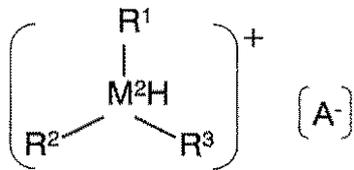
(式中、M¹はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Q¹、Q²、Q³およびQ⁴は、シクロアルカジエニル基、置換シクロアルカジエニル基、キレート性の配位子、ルイス塩基、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルキルシリル基、上記炭素数1~20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1~20の炭化水素基の一部を炭素数1~20のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1~20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、これらは互いに同一のものであってもよく、異なるものであってもよく、Q¹、Q²、Q³およびQ⁴は、他の原子または、原子団を介して結合していてもよく、a、b、c及びdはそれぞれ0~4の整数を示す。)

で表される遷移金属化合物(A)、スメクタイト族ヘクトライトに属する粘土化合物を一

般式 (2)

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



(2)

10

【 0 0 2 3 】

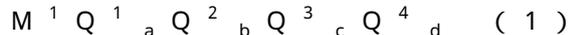
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立して炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したもの、であり、かつ $R^1 \sim R^3$ のうち少なくともひとつが炭素数 21 以上であり、 M^2 は周期表第 15 族の原子であり、 $[A^-]$ はアニオンである。)

で表される有機化合物にて変性した有機変性粘土 (B) 及び有機アルミニウム化合物 (C) からなるポリエチレン系樹脂製造用触媒を用いて、エチレン重合を行うことにより製造することができる。

20

【 0 0 2 4 】

遷移金属化合物 (A) は、下記一般式 (1)



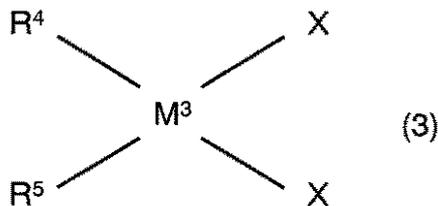
(式中、 M^1 はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は、シクロアルカジエニル基、置換シクロアルカジエニル基、キレート性の配位子、ルイス塩基、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、これらは互いに同一のものであってもよく、異なるものであってもよく、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は、他の原子または、原子団を介して結合していてもよく、 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を示す。)

30

で表され、好ましくは下記一般式 (3)、一般式 (4)

【 0 0 2 5 】

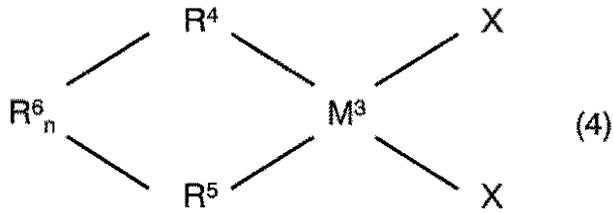
【 化 2 】



40

【 0 0 2 6 】

【化 3】

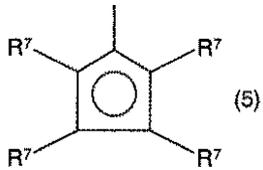


【 0 0 2 7 】

[式中、 M^3 はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、 X は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、 R^4 、 R^5 は各々独立して一般式 (5)、(6)、(7) または (8)]

【 0 0 2 8 】

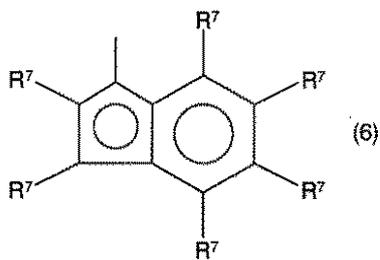
【化 4】



20

【 0 0 2 9 】

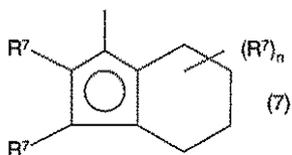
【化 5】



30

【 0 0 3 0 】

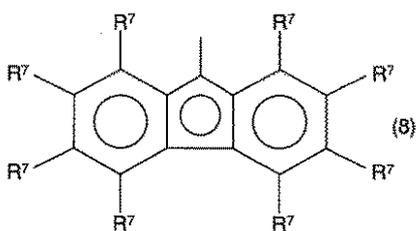
【化 6】



40

【 0 0 3 1 】

【化 7】



50

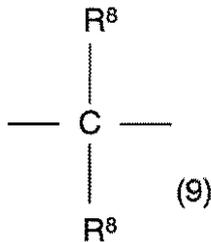
【 0 0 3 2 】

(式中、 R^7 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものである。)

で表される M^3 に配位する配位子であり、 R^4 と R^5 は M^3 と一緒にサンドイッチ構造を形成し、 R^6 は一般式 (9) または (10)

【 0 0 3 3 】

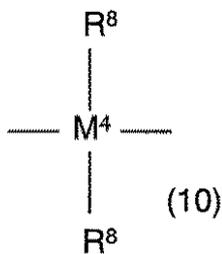
【化 8】



10

【 0 0 3 4 】

【化 9】



20

【 0 0 3 5 】

(式中、 R^8 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部を炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、 M^4 はケイ素原子、ゲルマニウム原子または錫原子である。)

30

で表され、 R^4 と R^5 を架橋するように作用しており、 n は 1 ~ 5 の整数である。]

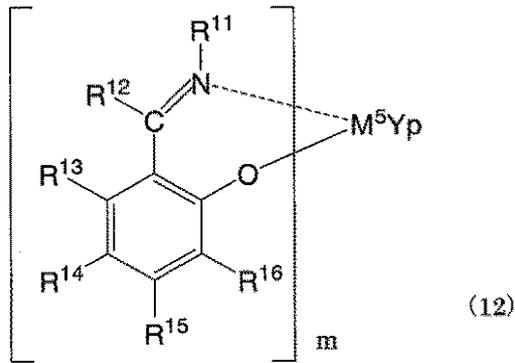
で表される化合物が用いられる。

【 0 0 3 6 】

また、下記一般式 (12) または一般式 (13)

【 0 0 3 7 】

【化10】



10

【0038】

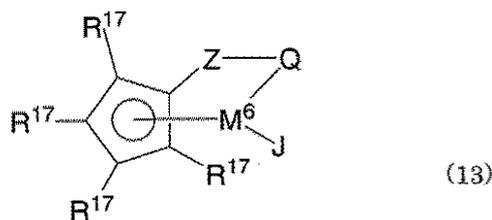
[式中、 M^5 は、周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、 m は、1～2の整数を示し、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、上記炭素数1～20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1～20の炭化水素基の一部を炭素数1～20のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1～20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、 $R^{11} \sim R^{16}$ のうち2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。 p は、 M^5 の価数を満たす数であり、 Y は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルキルシリル基、上記炭素数1～20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1～20の炭化水素基の一部を炭素数1～20のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1～20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものを示し、 p が2以上の場合は、 Y で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また Y で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

20

【0039】

30

【化11】



【0040】

[式中、 R^{17} は各々の場合に水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロ、シアノおよびこれらの組み合わせから独立して選択され、かつ任意に2個の R^{17} （ここで R^{17} は水素、ハロまたはシアノではない）は一緒になってシクロペンタジエニル環の隣接位置に連結して結合環構造を形成するその2価誘導体を形成してもよく、 J は、 M^6 と錯体を形成する30個以下の非水素原子を有する中性の4-結合ジエン基であり、 Q は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{18}-$ 、 $-PR^{18}-$ であり、 M^6 は+2形式酸化状態のチタンまたはジルコニウムであり、 Z は $SiR^{18}2$ 、 $CR^{18}2$ 、 $SiR^{18}2SiR^{18}2$ 、 $CR^{18}2CR^{18}2$ 、 $CR^{18}=CR^{18}$ 、 $CR^{18}2SiR^{18}2$ または $GeR^{18}2$ であり、ここで R^{18} は各々の場合独立して水素あるいはヒドロカルビル、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリールおよびこれらの組み合わせから選択される一員であり、かつ任意に Z からの2個の R^{18} あるいは Z からの R^{18} および Q からの R^{18}

40

50

(ここでR¹⁸は水素ではない)が環系を形成してもよい]で表される化合物を用いることもできる。

【0041】

Q¹、Q²、Q³およびQ⁴のシクロアルカジエニル基としては、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等を例示することができる。置換シクロアルカジエニル基としては2-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2-フェニルインデニル基、2,4-ジエチルシクロペンタジエニル基、2-メトキシシクロペンタジエニル基、2-ジメチルアミノシクロペンタジエニル基、2-トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、7-メチルインデニル基、7-エチルインデニル基、7-フェニルインデニル基、2,7-ジメチルインデニル基、2-メトキシ-7-メチルインデニル基、2-ジメチルアミノ-7-メチルインデニル基、2-トリメチルシリル-7-メチルインデニル基、4,7-ジメチルインデニル基、4-メトキシ-7-メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、7-メチルテトラヒドロインデニル基、7-エチルテトラヒドロインデニル基、7-フェニルテトラヒドロインデニル基、2,7-ジメチルテトラヒドロインデニル基、2-ジメチルアミノ-7-メチルテトラヒドロインデニル基、2-トリメチルシリル-7-テトラヒドロインデニル基、4,5,6,7-テトラメチルテトラヒドロインデニル基等を例示することができる。キレート性の配位子としては、エチレンジアミン基、ピピリジン基、フェナントロリン基、アセチルアセトナート基等を例示することができる。ルイス塩基としては、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類等を例示することができる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示することができる。炭素数1~20の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、ベンジル基、o-トルイル基、m-トルイル基、p-トルイル基等を例示することができる。炭素数1~20のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクトキシ基、n-エイコキシ基、n-フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基等を例示することができる。炭素数1~20のアルキルアミノ基としてはメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、n-プロピルアミノ基等を例示することができる。炭素数1~20のアルキルシリル基としてはメチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、n-プロピルシリル基、iso-プロピルシリル基、ジ(n-プロピルシリル基)、ジ(iso-プロピルシリル基)、トリ(n-プロピルシリル基)、トリ(iso-プロピルシリル基)、n-ブチルシリル基、iso-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ジ(n-ブチルシリル基)等を例示することができる。上記炭素数1~20の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したものとしては、メトキシメチレン基、エトキシメチレン基等を例示することができる。上記炭素数1~20の炭化水素基の一部を炭素数1~20のアルキルアミノ基に置換したものとしては、ジメチルアミノメチレン基、ジエチルアミノメチレン基等を例示することができる。上記炭素数1~20の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものとしては、トリメチルシリルメチレン基、tert-ブチルジメチルシリルメチレン基等を例示することができる。

【0042】

遷移金属化合物(A)の具体的な例として、次に挙げる化合物を例示することができる。遷移金属化合物(A)の具体例として、一般式(3)に該当するものとしてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロラ

10

20

30

40

50

イド、一般式(4)に該当するものとしては、メチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、一般式(12)に該当するものとしては、ビス(2-tert-ブチル-5-フェニルイミノ)ジルコニウムジクロリド、一般式(13)に該当するものとしては、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロリドなどのジルコニウム化合物、ジルコニウム原子をチタン原子、ハフニウム原子に変えた化合物や上記遷移金属化合物のジクロロ体をジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体に変えた化合物などを例示することができ、好ましい遷移金属化合物(A)としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル(シクロペンタジエニル)(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

10

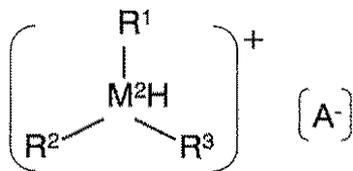
【0043】

有機変性粘土(B)は、以下の一般式(2)

【0044】

【化12】

20



(2)

【0045】

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立して炭素数1~30の炭化水素基、炭素数1~30のアルコキシ基、炭素数1~30のアルキルアミノ基、炭素数1~30のアルキルシリル基、上記炭素数1~30の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したもの、上記炭素数1~30の炭化水素基の一部を炭素数1~30のアルキルアミノ基に置換したもの、上記炭素数1~30の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものであり、かつ $R^1 \sim R^3$ のうち少なくともひとつが炭素数21以上であり、 M^2 は周期表第15族の原子であり、 $[A^-]$ はアニオンである。)

30

で表される有機化合物にて変性したものであり、有機化合物の具体的な例としては、次に例示することができる。

【0046】

一般式(2)において、 R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数1~30の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基等を例示することができる。

40

【0047】

炭素数1~30のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、フェノキシ基等を例示することができる。

【0048】

炭素数1~30のアルキルアミノ基は、前記炭素数1~30の炭化水素基を置換基として有するアミノ基であり、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミ

50

ノ基等を例示することができる。

【0049】

炭素数1～30のアルキルシリル基は、前記炭素数1～30の炭化水素基を置換基として有するシリル基であり、トリメチルシリル基、トリtert-ブチルシリル基、ジtert-ブチルメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等を例示することができる。

【0050】

上記炭素数1～30の炭化水素基の炭素と炭素の結合間に酸素を導入したものとしては、メトキシメチレン基、エトキシメチレン基等を例示することができる。

【0051】

上記炭素数1～30の炭化水素基の一部を炭素数1～30のアルキルアミノ基に置換したものとしては、ジメチルアミノメチレン基、ジエチルアミノメチレン基等を例示することができる。

【0052】

上記炭素数1～30の炭化水素基の一部の炭素をケイ素に置換したものとしては、トリメチルシリルメチレン基、tert-ブチルジメチルシリルメチレン基等を例示することができる。

【0053】

そして、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも一つは、ベヘニル基で代表される炭素数21以上の炭化水素基である。

【0054】

M^2 は、周期律表第15族の原子であり窒素原子またはリン原子を例示することができる。 M^2 が窒素原子である場合の一般式(2)で表される有機化合物の具体例としては、N,N-ジメチル-ベヘニルアミン塩酸塩、N-メチル-N-エチル-ベヘニルアミン塩酸塩、N-メチル-N-n-プロピル-ベヘニルアミン塩酸塩等の化合物および上記化合物の塩酸塩をフッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩または硫酸塩に置き換えた化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

M^2 がリン原子であるものとしては、P,P-ジメチル-ベヘニルホスフィン塩酸塩、P,P-ジエチル-ベヘニルホスフィン塩酸塩、P,P-ジプロピル-ベヘニルホスフィン塩酸塩等の化合物および上記化合物の塩酸塩をフッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩または硫酸塩に置き換えた化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

[A⁻]はアニオンであり、例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、コハク酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオンまたはヘキサフルオロリン酸イオンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

また、有機変性粘土(B)に用いる粘土化合物は、スメクタイト族ヘクトライトに属するものである。

【0058】

有機化合物にて変性された有機変性粘土は、粘土化合物層間に有機イオンを導入し、イオン複合体を形成する。

【0059】

有機化合物変性処理においては、粘土化合物の濃度は0.1～30重量%、処理温度は0～150の条件を選択して処理を行うことが好ましい。また、有機化合物は固体として調製して溶媒に溶解させて使用しても良いし、溶媒中での化学反応により有機化合物の溶液を調製してそのまま使用しても良い。粘土化合物と有機化合物の反応量比については、粘土化合物の交換可能なカチオンに対して当量以上の有機化合物を用いることが好まし

10

20

30

40

50

い。処理溶媒としては、ペンタン、ヘキサンもしくはヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼンもしくはトルエン等の芳香族炭化水素類、エチルアルコールもしくはメチルアルコール等のアルコール類、エチルエーテルもしくはn-ブチルエーテル等のエーテル類、塩化メチレンもしくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランまたは水等を用いることができるが、好ましくは、アルコール類または水を単独もしくは溶媒の成分として用いることである。

【0060】

また、本発明に使用するポリエチレン系樹脂(2)の重合で用いる有機変性粘土(B)の粒径は特に制限されるものではないが、小さすぎると沈降しづらく触媒調製を効率よく行えなくなり、大きすぎると触媒をスラリーで移送する際に途中の配管に詰まったりするため、1~100 μ mであることが好ましい。粒径を調節する方法も特に制限されず、大きな粒子を粉砕して適切な粒径にしても、小さな粒子を造粒して適切な粒径にしても良く、あるいは粉砕と造粒を組み合わせても良い。また、粒径の調節は未変性の粘土に行っても、変性後の有機変性粘土に行っても良い。

10

【0061】

粉砕や造粒の方法も特に制限されず、粉砕ならばインパクトミル、回転ミル、カスケードミル、カッターミル、ケージミル、衝撃式粉砕機、コニカルミル、コロイドミル、コンパウンドミル、ジェットミル、振動ミル、スタンプミル、チューブミル、ディスクミル、タワーミル、媒体攪拌ミル、ハンマーミル、ピンミル、フレットミル、ペブルミル、ボールミル、摩砕機、遊星ミル、リングボールミル、リングロールミル、ロッドミル、ローラーミル、ロールクラッシャー等を、造粒としては転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒、圧縮造粒、押出造粒、破砕造粒、溶融造粒、噴霧造粒等いずれの方法を用いてもよい。

20

【0062】

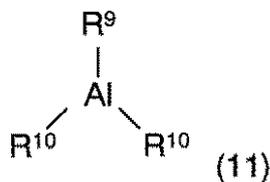
有機アルミニウム化合物(C)は、本発明に使用されるポリエチレン系樹脂(2)の製造用触媒の構成成分であり、遷移金属化合物(A)、および有機変性粘土(B)と共に用いられる。

【0063】

有機アルミニウム化合物(C)は、下記一般式(11)

【0064】

【化13】



30

【0065】

(式中、 R^9 は炭素数1~20の炭化水素基であり、 R^{10} は各々独立して炭素数1~20の炭化水素基、水素原子または塩素原子である。)

で表され、遷移金属化合物をアルキル化することが可能な化合物が好ましく、具体的には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アルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

40

【0066】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂(2)の重合で用いる遷移金属化合物(A)((A)成分)と有機変性粘土(B)((B)成分)、および有機アルミニウム化合物(C)((C)成分)の比に制限はないが、次に示す比であることが望ましい。

【0067】

(A)成分と(C)成分の金属原子当たりのモル比は(A成分):(C成分)=100:1~1:100000の範囲にあり、特に1:1~1:100000の範囲であることが好ましく、(A)成分と(B)成分の重量比が(A成分):(B成分)=10:1~1:

50

10000にあり、特に3:1~1:1000の範囲であることが好ましい。特に、1種類の(A)成分、(B)成分および(C)成分を組み合わせることにより、GPCによる分子量測定において2ピークが観測されるポリエチレン系樹脂(2)を製造することが可能であり、このポリエチレン系樹脂(2)を使用することにより、本発明の耐熱性、強度に優れた発泡シートおよび容器が得られる。また、1種類の(A)成分、(B)成分および(C)成分を組み合わせることにより、GPCによる分子量測定において2ピークが観測され、特定範囲の数平均分子量および分子量分布を有し、分子量分別により得られたMnが10万以上の成分が特定の割合でありかつ分子量分別により得られたMnが10万以上の成分中に特定以上の長鎖分岐を有することにより、耐熱性、強度に優れた発泡シートおよび容器が製造可能なエチレン系共重合体が得られる。

10

【0068】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂(2)の重合で用いる(A)成分、(B)成分および(C)成分からなるポリエチレン系樹脂製造用触媒を調製する方法に関して制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関する制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も制限はない。また、(B)成分、(C)成分を2種類以上用いてポリエチレン系樹脂製造用触媒を調製することも可能である。

【0069】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂(2)の重合で用いる触媒は、通常のコモニカチオン重合プロセス、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれのプロセスにも使用できる。

20

【0070】

本発明において重合とはエチレンの単独重合のみならず他のオレフィンとの共重合も意味し、これら重合により得られるポリエチレン系樹脂(2)は、単独重合体のみならず共重合体も含む意味で用いられる。

本発明に使用されるポリエチレン系樹脂(2)におけるエチレンの重合は、気相でも液相でも行うことができ、特に気相で重合を行う場合には、粒子形状の整ったポリエチレン系樹脂(2)を効率よく安定的に生産することができる。また、重合を液相で行う場合、用いる溶媒は、一般に用いられている有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキセンなどのオレフィンを溶媒として用いることもできる。

30

【0071】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂(2)の重合で用いるポリエチレン系樹脂(2)のエチレンとの共重合に用いる他のオレフィンとして、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン、スチレンおよびスチレン誘導体、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられる。さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように、3種以上の成分を混合して重合することもできる。

40

【0072】

本発明に使用されるポリエチレン系樹脂(2)を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は-100~300℃、重合時間は10秒~20時間、重合圧力は常圧~3000kg/cm²Gの範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて、2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得

50

られるポリエチレン系樹脂(2)は、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

【0073】

本発明の押出シートに用いるポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)とからなるポリオレフィン系樹脂組成物において、ポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)の重量比は30/70~95/5であり、より好ましくは50/50~95/5である。ポリエチレン系樹脂(2)の割合が95/5未満だと、樹脂組成物の溶融張力が低くなり、押出シートを熱成形する際のドロダウニング性、深絞り性が低下する。一方、ポリエチレン系樹脂(2)の割合が30/70を越えると、剛性が顕著に低下する。

10

【0074】

ポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)とからなるポリオレフィン系樹脂組成物を得る方法は、いかなる方法を用いてもよく、例えばポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)を、予めヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等に代表される混合機で混合した組成物を、シート成形機に投入する方法、ポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)を単軸スクリュウ押出造粒機、二軸スクリュウ押出造粒機等の押出機で、溶融混練温度100~300で、予め溶融混合する方法等を例示することができる。

【0075】

このようにして得られたポリプロピレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)とからなるポリオレフィン系樹脂組成物は、190で測定した溶融張力が好ましくは15mN以上、さらに好ましくは20mN以上である。溶融張力が上記の条件を満たす場合、押出シートを熱成形する際のドロダウニング性、深絞り性が向上し、深絞りでも偏肉しない容器が得られる。

20

【0076】

本発明の押出シートに用いるポリオレフィン系樹脂組成物は、無添加、または、必要に応じて酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、有機・無機顔料等、通常ポリオレフィンに使用される添加剤を添加しても構わない。樹脂中に上記の添加剤を混合する方法は特に制限されるものではないが、例えば、重合後のペレット造粒工程で直接添加する方法、また、予め高濃度のマスターバッチを作製し、これを成形時にドライブレンドする方法等が挙げられる。

30

【0077】

本発明の押出シートに用いるポリオレフィン系樹脂組成物には、剛性を付与する目的で無機フィラーを添加しても良い。無機フィラーとしては、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムビスカー、マイカおよびガラス繊維等が例示できる。これらの単独使用は勿論のこと2種以上の無機フィラーを併用することもできる。該無機フィラーの平均粒径は15~0.5μmが好ましく、平均粒径が大きすぎると耐衝撃性が低下し、逆に小さすぎると無機フィラー粒子同士が凝集し易くなり、得られる成形体の外観の悪化や耐衝撃性の低下を招きやすい。

【0078】

本発明の押出シートの製造方法は、特に限定されるものではないが、シートの製造方法としては、上記のポリオレフィン系樹脂組成物を用い、公知の成形方法(押出成形法、カレンダー成形法)により製造する方法が例示できる。該公知公用の成形方法の中でも生産性の点で、押出成形法が好ましい。具体的には、押出機、Tダイ、冷却ロール、ガイドロール、引き取りロール、トリミングカッター、マスキング、定尺切断カッター、スタッカー等の工程をもつ装置(Tダイシート成形機)を用いたTダイ法がさらに好ましい。押出温度は、得られるシートの外観、成形性の点から100~300が好ましく、さらに好ましくは150~250である。押出温度が180以上であれば樹脂が十分に溶融され、得られるシートの表面が鮫肌状にならず良好な外観となり、280以下であれば熱によるオレフィン系樹脂組成物の熱劣化が起き難く、シートの溶融張力が保持されて良好

40

50

な成形体を得られる。冷却ロール温度は、外観に優れるシートが得られることから5～100が好ましい。冷却ロール温度が5以上であれば、冷却ロールが結露しないことによりシート表面に斑点状の模様ができず良好な外観が得られ、また100以下であればシートを十分に冷却することができ、表面が固化することで良好な外観が得られる。シートを成形する速度は、生産性に優れることから0.1～100m/分である。該速度が0.1m/分以上であれば、厚みが均一なシートが得られ不良率が少なく、100m/分以下であればシートを十分に冷却できる。成形されるシートの肉厚は通常0.5～3mm程度であるが、大型成形品でかつ深絞りされる製品には、さらに肉厚のシートが用いられる場合がある。

【0079】

本発明の押出シートは、単層のみでなく、熱成形して得られる成形体の表面の光沢、接着剤、印刷インキ、ウレタン樹脂等の他樹脂等との接着性などを改良する目的で、本発明の樹脂組成物以外の樹脂との多層シートとしても差し支えない。

【0080】

本発明の容器は、前述のシートを熱成形した成形体である。熱成形の方法としては、真空成形法、圧空成形法やこれらの応用として、フリードローイング成形法、プラグアンドリッジ成形法、リッジ成形法、マッチモールド成形法、ストレート成形法、ドレープ成形法、リバースドロウ成形法、エアスリップ成形法、プラグアシスト成形法、プラグアシストリバースドロウ成形法、スナップバック成形法等やこれらを組み合わせた方法等を適用することができる。

【0081】

本発明の押出シートは、真空成形等の熱成形をすることにより、容器とされる。特に得られた容器は食品用として好適である。

【発明の効果】

【0082】

本発明の押出シートは、剛性と熱成形の際のドロウダウン性、深絞り性に優れていることから、大面積、深絞りの食品容器や各種部材等の広範な用途に用いることが可能である。

【実施例】

【0083】

以下に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により制限されるものではない。

～エチレン系重合体の製造と評価～

以下に、製造例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、断りのない限り、用いた試薬等は市販品、あるいは既知の方法に従って合成したものをを用いた。

【0084】

有機変性粘土の粉砕にはジェットミル(セイシン企業社製(商品名)CO-JET SYSTEM MARK I II)を用い、粉砕後の粒径はマイクロトラック粒度分布測定装置(日機装株式会社製(商品名)MT3000)を用いてエタノールを分散剤として測定した。

【0085】

エチレン系重合体製造用触媒の調製、エチレン系重合体の製造および溶媒精製は全て不活性ガス雰囲気下で行った。トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(20wt%)は東ソーファインケム(株)製を用いた。

【0086】

さらに、実施例におけるエチレン系重合体の諸物性は、以下に示す方法により測定した。重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)およびピークトップ分子量(Mp)は、GPCによって測定した。GPC装置(東ソー(株)製(商品名)HLC-8121GPC/HT)およびカラム(東ソー

10

20

30

40

50

(株)製(商品名)TSK gel GMHhr-H(20)HT)を用い、カラム温度を140に設定し、溶離液として1,2,4-トリクロロベンゼンを用いて測定した。測定試料は1.0mg/mlの濃度で調製し、0.3ml注入して測定した。分子量の検量線は、分子量既知のポリスチレン試料を用いて校正した。なお、MwおよびMnは直鎖状ポリエチレン換算の値として求めた。

【0087】

密度は、JIS K6760(1995)に準拠して密度勾配管法で測定した。

【0088】

MFR(メルトフローレート)は、ASTM D1238条件Eに準ずる方法にて測定を行った。融点は、DSC(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製DSC6200)を用いて、200で5分保持したサンプルを-20まで冷却させた後、10/分で昇温させたときの結晶融解ピークを測定することで算出した。

10

【0089】

分子量分別は、カラムとしてガラスビーズ充填カラム(直径:21mm、長さ:60cm)を用い、カラム温度を130に設定して、サンプル1gをキシレン30mLに溶解させたものを注入する。次に、キシレン/2-エトキシエタノールの比率が5/5のものを展開溶媒として用い、留出物を除去する。その後、キシレンを展開溶媒として用い、カラム中に残った成分を留出させ、ポリマー溶液を得る。得られたポリマー溶液に5倍量のメタノールを添加しポリマー分を沈殿させ、ろ過および乾燥することにより、Mnが10万以上である成分を回収した。

20

【0090】

長鎖分岐数は、日本電子(株)製JNM-GSX400型核磁気共鳴装置を用いて、¹³C-NMRによってヘキシル基以上の分岐数を測定した。溶媒はベンゼン-d₆/オルトジクロロベンゼン(体積比30/70)である。主鎖メチレン炭素(化学シフト:30ppm)1,000個当たりの個数として、-炭素(34.6ppm)および-炭素(27.3ppm)のピークの平均値から求めた。

【0091】

溶融張力の測定用試料は、サンプルに耐熱安定剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、イルガノックス1010TM;1,500ppm、イルガフォス168TM;1,500ppm)を添加したものを、インターナルミキサー(東洋精機製作所製、商品名ラボプラストミル)を用いて、窒素気流下、190、回転数30rpmで30分間混練したものをを用いた。

30

【0092】

溶融張力の測定は、バレル直径9.55mmの毛管粘度計(東洋精機製作所、商品名キャピログラフ)に、長さが8mm、直径が2.095mmのダイスを流入角が90°になるように装着し測定した。ポリプロピレン系樹脂(1)およびポリプロピレン系樹脂組成物の溶融張力の測定においては測定温度を190、ポリエチレン系樹脂(2)の測定においては測定温度を160とし、ピストン降下速度を10mm/分、延伸比を47に設定し、引き取りに必要な荷重(mN)を溶融張力とした。最大延伸比が47未満の場合、破断しない最高の延伸比での引き取りに必要な荷重(mN)を溶融張力とした。

40

【0093】

~シート成形性の評価~

スクリー径50mm、ダイ幅300mmのシート成形機(田辺プラスチック社製)を用いて、樹脂温度160、スクリー回転数30rpm、引き取りロール表面温度50、引き取り速度1m/分にて厚み1mmのシートを成形した。

【0094】

成形されたシートの表面状態を目視にて観察し、外観の評価を行った。

【0095】

○:光沢が有り、平滑

×:光沢が無く、シート表面に凹凸がある。

50

【0096】

成形されたシートの引張弾性率はJIS K7127に準拠して、万能試験機（（株）島津製作所製、商品名：オートグラフ AGS-H 50N）を用いて測定した。

【0097】

：引張弾性率が600 MPa以上

×：引張弾性率が600 MPa未満

～真空成形性（容器）の評価～

押出シートをそれぞれ長径100mm、深さ50mmの金型を設置した真空成形機にて成形サイクル10秒、成形ヒーター温度230にて成形を行ない、10ショットにて容器の偏肉の有無を調べた。

【0098】

：10ショット全てで偏肉していない。

【0099】

×：10ショット中1つ以上で偏肉している。

【0100】

製造例1

(1) 粘土の変性

1Lのフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネンF-3）300mL及び蒸留水300mLを入れ、濃塩酸15.0g及びジメチルベヘニルアミン（ライオン株式会社製（商品名）アーミンDM22D）42.4g（120mmol）を添加し、45に加熱して合成ヘクトライト（Rockwood Additives社製（商品名）ラポナイトRDS）を100g分散させた後、60に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60の水600mLで2回洗浄し、85の乾燥機内で12時間乾燥させることにより122gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15 μ mとした。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0gとヘキサンを108mL入れ、次いでビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを0.2923g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142mLを添加して60で3時間攪拌した。45まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200mL加えて触媒懸濁液を得た（固形重量分：9.74wt%）。

(3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を146mg（固形分14.2mg相当）加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5g加え、分圧が0.75MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した（エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度：540ppm）。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで13.5gのポリマーを得た（活性：950g/g触媒）。このポリマーのMFRは0.60g/10分、密度は935.8kg/m³であり、融点は121.9であった。また、数平均分子量は15,700、重量平均分子量は104,000であり、分子量30,300および205,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.03個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.16個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの16.7wt%であった。また、溶融張力は90mNであった。

【0101】

製造例2

(1) 粘土の変性

1Lのフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネンF-

10

20

30

40

50

3) 300 mL 及び蒸留水 300 mL を入れ、濃塩酸 18.8 g 及びジメチルベヘニルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アミン DM 22 D) 53.0 g (150 mmol) を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives 社製(商品名)ラポナイト RDS) を 100 g 分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま 1 時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水 600 mL で 2 回洗浄し、85 の乾燥機内で 12 時間乾燥させることにより 135 g の有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を 15 μm とした。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された 300 mL のフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土 25.0 g とヘキサンを 108 mL 入れ、次いでジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを 0.3485 g、及び 20% トリイソブチルアルミニウム 142 mL を添加して 60 で 3 時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mL のヘキサンにて 5 回洗浄後、ヘキサンを 200 mL 加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分: 10.7 wt%)。

10

(3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を 75 mg (固形分 8.0 mg 相当) 加え、85 に昇温後、分圧が 1.20 MPa になるようにエチレンガスを連続的に供給した。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 63.2 g のポリマーを得た(活性: 7, 900 g/g 触媒)。このポリマーの MFR は 0.25 g/10 分、密度は 954.2 kg/m³ であり、融点は 131.5 であった。また、数平均分子量は 11,400、重量平均分子量は 43,000 であり、分子量 18,100 および 189,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.05 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.17 個であった。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 9.2 wt% であった。また、溶融張力は 95 mN であった。

20

【0102】

製造例 3

(1) 粘土の変性

1 L のフラスコに工業用アルコール(日本アルコール販売社製(商品名)エキネン F-3) 300 mL 及び蒸留水 300 mL を入れ、濃塩酸 12.5 g 及びジメチルベヘニルアミン(ライオン株式会社製(商品名)アミン DM 22 D) 35.3 g (100 mmol) を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト(Rockwood Additives 社製(商品名)ラポナイト RDS) を 100 g 分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま 1 時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水 600 mL で 2 回洗浄し、85 の乾燥機内で 12 時間乾燥させることにより 118 g の有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を 15 μm とした。

30

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された 300 mL のフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土 25.0 g とヘキサンを 108 mL 入れ、次いでジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを 0.4266 g、及び 20% トリイソブチルアルミニウム 142 mL を添加して 60 で 3 時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mL のヘキサンにて 5 回洗浄後、ヘキサンを 200 mL 加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分: 12.5 wt%)。

40

(3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を 105 mg (固形分 13.1 mg 相当) 加え、85 に昇温後、分圧が 0.90 MPa になるようにエチレンガスを連続的に供給した。

50

90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで50.2gのポリマーを得た（活性：3，800g/g触媒）。このポリマーのMFRは9.9g/10分、密度は955.5kg/m³であり、融点は134.5であった。また、数平均分子量は17、900、重量平均分子量は65、800であり、分子量36,500および297,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.10個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.20個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの7.7wt%であった。また、溶融張力は30mNであった。

【0103】

製造例4

(1) 粘土の変性

実施例1と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド/0.2923gの代わりに、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド/0.4406gを用いた以外は、実施例1と同様に実施した(固形重量分：11.5wt%)。

(3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を90mg(固形分10.4mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5g加え、分圧が0.75MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度：550ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで61.4gのポリマーを得た(活性：5,900g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.078g/10分、密度は926.1kg/m³であり、融点は112.8であった。また、数平均分子量は21,900、重量平均分子量は127,000であり、分子量31,300および248,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.17個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.32個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの36.9wt%であった。また、溶融張力は140mNであった。

【0104】

製造例5

(1) 粘土の変性

実施例1と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド/0.2923gの代わりに、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド/0.5447gを用いた以外は、実施例1と同様に実施した(固形重量分：10.9wt%)。

(3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を86mg(固形分9.4mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5g加え、分圧が0.75MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度：610ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで17.9gのポリマーを得た(活性：1,900g/g触媒)。このポリマーのMFRは5.0g/10分、密度は910.3kg/m³であり、融点は79.7および99.3であった。また、数平均分子量は28,000、重量平均分子量は82,300であり、分子量42,5

10

20

30

40

50

00および261, 000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.25個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.40個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの39.8wt%であった。また、溶融張力は45mNであった。

【0105】

製造例6

(1) 粘土の変性

(2) 触媒懸濁液の調製

実施例4と同様に行った。

10

(3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を64mg(固形分7.3mg相当)加え、70に昇温後、1-ブテンを17.6g加え、分圧が0.80MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:570ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで61.7gのポリマーを得た(活性:8,500g/g触媒)。このポリマーのMFRは1.4g/10分、密度は929.0kg/m³であり、融点は116.8であった。また、数平均分子量は19,500、重量平均分子量は92,700であり、分子量31,200および183,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.16個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.31個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの21.8wt%であった。また、溶融張力は78mNであった。

20

【0106】

製造例7

(1) 粘土の変性

実施例2と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド/0.3485gの代わりに、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド/0.4406gを用いた以外は、実施例2と同様に実施した(固形重量分:11.9wt%)。

30

(3) 重合

2Lのオートクレーブにヘキサンを1.2L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0mL、(2)で得られた触媒懸濁液を54mg(固形分6.4mg相当)加え、70に昇温後、1-ブテンを17.6g加え、分圧が0.80MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:580ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで37.6gのポリマーを得た(活性:5,900g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.068g/10分、密度は925.3kg/m³であり、融点は114.4であった。また、数平均分子量は26,300、重量平均分子量は146,000であり、分子量42,800および261,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.20個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.37個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの32.7wt%であった。また、溶融張力は150mNであった。

40

【0107】

製造例8

(1) 粘土の変性

50

1 Lのフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネンF-3）300 mL及び蒸留水300 mLを入れ、濃塩酸17.5 g及びジメチルベヘニルアミン（ライオン株式会社製（商品名）アーミンDM22D）49.4 g（140 mmol）を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト（Rockwood Additives社製（商品名）ラポナイトRDS）を100 g分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水600 mLで2回洗浄し、85 の乾燥機内で12時間乾燥させることにより132 gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15 μmとした。

（2）触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に（1）で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いでジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2, 4, 7-トリメチルインデニル）ジルコニウムジクロリドを0.4406 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60 で3時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た（固形重量分：12.4 wt%）。

（3）重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、（2）で得られた触媒懸濁液を52 mg（固形分6.4 mg相当）加え、70 に昇温後、1-ブテンを17.6 g加え、分圧が0.80 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した（エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度：590 ppm）。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで61.8 gのポリマーを得た（活性：9,700 g/g触媒）。このポリマーのMFRは1.6 g/10分、密度は929.5 kg/m³であり、融点は118.3 であつた。また、数平均分子量は17,600、重量平均分子量は86,700であり、分子量30,500および155,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.14個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.27個であつた。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの20.1 wt%であつた。また、溶融張力は75 mNであつた。

【0108】

製造例9

（1）粘土の変性

1 Lのフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネンF-3）300 mL及び蒸留水300 mLを入れ、濃塩酸20.0 g及びジメチルベヘニルアミン（ライオン株式会社製（商品名）アーミンDM22D）56.5 g（160 mmol）を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト（Rockwood Additives社製（商品名）ラポナイトRDS）を100 g分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま1時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水600 mLで2回洗浄し、85 の乾燥機内で12時間乾燥させることにより145 gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を15 μmとした。

（2）触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に（1）で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いでジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2, 4, 7-トリメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを0.4406 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60 で3時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た（固形重量分：11.2 wt%）。

（3）重合

10

20

30

40

50

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を74 mg(固形分8.3 mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5 g加え、分圧が0.75 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:570 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで51.5 gのポリマーを得た(活性:6, 200 g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.79 g/10分、密度は928.2 kg/m³であり、融点は115.0であった。また、数平均分子量は17,900、重量平均分子量は99,300であり、分子量28,100および229,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.14個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.26個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの25.4 wt%であった。また、溶融張力は90 mNであった。

10

【0109】

製造例10

(1)粘土の変性

(2)触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

(3)重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を125 mg(固形分15.0 mg相当)加え、65に昇温後、1-ブテンを17.5 g加え、分圧が0.75 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:1,000 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで75.0 gのポリマーを得た(活性:5, 000 g/g触媒)。このポリマーのMFRは1.0 g/10分、密度は920.0 kg/m³であり、融点は107.9であった。また、数平均分子量は20,700、重量平均分子量は106,000であり、分子量32,400および250,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.19個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.34個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの24.6 wt%であった。また、溶融張力は81 mNであった。

20

30

【0110】

製造例11

(1)粘土の変性

(2)触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

(3)重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を58 mg(固形分7.0 mg相当)加え、80に昇温後、1-ブテンを8.3 g加え、分圧が0.85 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:850 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで49.0 gのポリマーを得た(活性:7, 000 g/g触媒)。このポリマーのMFRは3.7 g/10分、密度は939.4 kg/m³であり、融点は125.4であった。また、数平均分子量は20,300、重量平均分子量は75,200であり、分子量40,700および216,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.06個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.17個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの14.3 wt

40

50

%であった。また、溶融張力は50 mNであった。

【0111】

製造例12

(1) 粘土の変性

(2) 触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

(3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を60 mg(固形分7.2 mg相当)加え、80に昇温後、1-ブテンを8.3 g加え、分圧が0.85 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:350 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで54.0 gのポリマーを得た(活性:7,500 g/g触媒)。このポリマーのMFRは0.35 g/10分、密度は935.2 kg/m³であり、融点は124.7であった。また、数平均分子量は35,500、重量平均分子量は124,000であり、分子量71,200および338,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.10個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.20個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの17.0 wt%であった。また、溶融張力は95 mNであった。

10

20

【0112】

製造例13

(1) 粘土の変性

(2) 触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

(3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を70 mg(固形分8.4 mg相当)加え、80に昇温後、1-ブテンを2.4 g加え、分圧が0.90 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:750 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで63.0 gのポリマーを得た(活性:7,500 g/g触媒)。このポリマーのMFRは16 g/10分、密度は953.5 kg/m³であり、融点は135.2であった。また、数平均分子量は15,500、重量平均分子量は52,700であり、分子量27,900および179,000の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.05個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.16個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの6.5 wt%であった。また、溶融張力は35 mNであった。

30

40

【0113】

製造例14

(1) 粘土の変性

(2) 触媒懸濁液の調製

製造例4と同様に行った。

(3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を70 mg(固形分8.4 mg相当)加え、80に昇温後、分圧が0.90 MPaになるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した(エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度:550 ppm)。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで58.8 gのポリマーを得た(活性:7,000 g/

50

g 触媒)。このポリマーの MFR は 5.9 g / 10 分、密度は 958.7 kg / m³ であり、融点は 136.7 であつた。また、数平均分子量は 16,700、重量平均分子量は 58,500 であり、分子量 30,100 および 177,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.04 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.15 個であつた。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 5.7 wt % であつた。また、溶融張力は 40 mN であつた。

【0114】

製造例 15

(1) 粘土の変性

1 L のフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネン F - 3）300 mL 及び蒸留水 300 mL を入れ、濃塩酸 18.8 g 及びジメチルヘキサコシルアミン（Me2N(C26H53)、常法によって合成）49.1 g（120 mmol）を添加し、45 に加熱して合成ヘクトライト（Rockwood Additives 社製（商品名）ラポナイト RDS）を 100 g 分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま 1 時間攪拌した。このスラリーを濾別後、60 の水 600 mL で 2 回洗浄し、85 の乾燥機内で 12 時間乾燥させることにより 140 g の有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉碎して、メジアン径を 14 μm とした。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された 300 mL のフラスコを窒素置換した後に (1) で得られた有機変性粘土 25.0 g とヘキサンを 108 mL 入れ、次いでジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2,4,7-トリメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを 0.4406 g、及び 20% トリイソブチルアルミニウム 142 mL を添加して 60 で 3 時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mL のヘキサンにて 5 回洗浄後、ヘキサンを 200 mL 加えて触媒懸濁液を得た（固形重量分：12.0 wt %）

(3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 75 mg（固形分 9.0 mg 相当）加え、80 に昇温後、1-ブテンを 8.3 g 加え、分圧が 0.85 MPa になるようにエチレン/水素混合ガスを連続的に供給した（エチレン/水素混合ガス中の水素の濃度：850 ppm）。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 58.5 g のポリマーを得た（活性：6,500 g / g 触媒）。このポリマーの MFR は 4.0 g / 10 分、密度は 940.5 kg / m³ であり、融点は 124.9 であつた。また、数平均分子量は 21,200、重量平均分子量は 74,000 であり、分子量 41,500 および 217,000 の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.07 個であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.18 個であつた。また、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの 14.8 wt % であつた。また、溶融張力は 49 mN であつた。

【0115】

製造例 16

(1) 粘土の変性

1 L のフラスコに工業用アルコール（日本アルコール販売社製（商品名）エキネン F - 3）300 mL 及び蒸留水 300 mL を入れ、濃塩酸 18.8 g 及びメチルジオレイルアミン（ライオン株式会社製（商品名）アーミン M20）53.1 g（100 mmol）を添加し、45 に加熱して（Rockwood Additives 社製（商品名）ラポナイト RD）を 100 g 分散させた後、60 に昇温させてその温度を保持したまま 1 時間攪拌した。

10

20

30

40

50

このスラリーを濾別後、60 の水600 mLで2回洗浄し、85 の乾燥機内で12時間乾燥させることにより138 gの有機変性粘土を得た。この有機変性粘土はジェットミル粉砕して、メジアン径を12 μm とした。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いでジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.4266 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60 で3時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分: 12.0 wt %)。

10

(3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を66 mg(固形分7.9 mg相当)加え、70 に昇温後、1-ブテンを23.8 g加え、分圧が1.20 MPaになるようにエチレンガスを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで43.6 gのポリマーを得た(活性: 5,500 g/g触媒)。このポリマーのMFRは72 g/10分、密度は953.5 kg/m³であり、融点は113.7 であった。また、数平均分子量は15,600、重量平均分子量は37,300であり、分子量30,300の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの5.0 wt %であった。また、溶融張力は10 mN未満であった。

20

【0116】

製造例17

(1) 粘土の変性

製造例16と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された300 mLのフラスコを窒素置換した後に(1)で得られた有機変性粘土25.0 gとヘキサンを108 mL入れ、次いでジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを0.3485 g、及び20%トリイソブチルアルミニウム142 mLを添加して60 で3時間攪拌した。45 まで冷却した後に上澄み液を抜き取り、200 mLのヘキサンにて5回洗浄後、ヘキサンを200 mL加えて触媒懸濁液を得た(固形重量分: 12.0 wt %)。

30

(3) 重合

2 Lのオートクレーブにヘキサンを1.2 L、20%トリイソブチルアルミニウムを1.0 mL、(2)で得られた触媒懸濁液を93 mg(固形分11.2 mg相当)加え、85 に昇温後、1-ブテンを15.8 g加え、分圧が1.20 MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで67.0 gのポリマーを得た(活性: 6,000 g/g触媒)。このポリマーのMFRは200 g/10分以上であり、密度は954.7 kg/m³であり、融点は135.6 であった。数平均分子量は8,930、重量平均分子量は18,000であり、分子量12,900の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.01個未満であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションは得られなかった。また、溶融張力は10 mN未満であった。

40

【0117】

製造例18

(1) 粘土の変性

(2) 触媒懸濁液の調製

50

製造例 16 と同様に行った。

(3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 105 mg (固形分 12.6 mg 相当) 加え、85 に昇温後、分圧が 0.90 MPa になるようにエチレンを連続的に供給した。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 78.1 g のポリマーを得た (活性: 6, 200 g/g 触媒)。このポリマーの MFR は 200 g/10 分以上であり、密度は 948.9 kg/m³、融点は 135.0 であった。数平均分子量は 8,700、重量平均分子量は 20,000 であり、分子量 13,100 の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.01 個未満であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションは得られなかった。また、溶解張力は 10 mN 未満であった。

10

【0118】

製造例 19

(1) 粘土の変性

製造例 16 と同様に行った

(2) 触媒懸濁液の調製

製造例 17 と同様に行った。

(3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 110 mg (固形分 13.2 mg 相当) 加え、85 に昇温後、分圧が 1.20 MPa になるようにエチレンを連続的に供給した。90 分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで 72.6 g のポリマーを得た (活性: 5, 500 g/g 触媒)。このポリマーの MFR は 200 g/10 分以上であり、密度は 943.5 kg/m³ であり、融点は 132.0 であった。数平均分子量は 9,050、重量平均分子量は 19,900 であり、分子量 13,600 の位置にのみピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖 1000 炭素数あたり 0.01 個未満であり、分子量分別した際の Mn 10 万以上のフラクションは得られなかった。また、溶解張力は 10 mN 未満であった。

20

【0119】

製造例 20

(1) 粘土の変性

製造例 16 と同様に行った。

(2) 触媒懸濁液の調製

温度計と還流管が装着された 300 mL のフラスコを窒素置換した後に (1) で得られた有機変性粘土 25.0 g をヘキサン 165 mL に懸濁させ、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 4, 7 - トリメチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドを 0.4406 g およびトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (1.18 M) 85 mL を添加して 60 で 3 時間攪拌した。静置して室温まで冷却後に上澄み液を抜き取り、1% トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 200 mL にて 2 回洗浄した。洗浄後の上澄み液を抜き出し、5% トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液にて全体を 250 mL とした。次いで、別途ジフェニルメチレン (1 - シクロペンタジエニル) (9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド 0.062 g のヘキサン 10 mL 懸濁液に 20% トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (0.71 M) 5 mL を加えることにより調製した溶液を添加して、室温で 6 時間攪拌した。静置して上澄み液を除去、ヘキサン 200 mL にて 2 回洗浄後、ヘキサンを 200 mL 加えて触媒懸濁液を得た (固形重量分: 12.0 wt%)。

30

40

(3) 重合

2 L のオートクレーブにヘキサンを 1.2 L、20% トリイソブチルアルミニウムを 1.0 mL、(2) で得られた触媒懸濁液を 92 mg (固形分 11.0 mg 相当) 加え、8

50

5 に昇温後、1-ブテンを16.6g加え、分圧が0.80MPaになるようにエチレンを連続的に供給した。90分経過後に脱圧し、スラリーを濾別後、乾燥することで59.7gのポリマーを得た(活性:5,430g/g触媒)。このポリマーのMFRは12g/10分であり、密度は932.3kg/m³であり、融点は119.8であった。数平均分子量は19,600、重量平均分子量は74,300であり、分子量35,500の位置にピークが観測された。また、ポリマー中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.04個であり、分子量分別した際のMn10万以上のフラクション中に含まれる長鎖分岐数は、主鎖1000炭素数あたり0.07個であった。また、分子量分別した際のMn10万以上のフラクションの割合は、全ポリマーの12.5wt%であった。また、溶融張力は15mNであった。

10

【0120】

実施例1

[ポリオレフィン系樹脂組成物の製造]

ポリプロピレン(日本ポリプロピレン社製、商品名ノバテックPPFB3HAT)(1)85wt%と製造例1で製造したポリエチレン系樹脂(2)15wt%をドライブレンドし、これをプラコー社製50mm径単軸押出機にて溶融混合した。バレルの温度はC1;180、C2;200、C3;220、ダイヘッド;220とした。このポリプロピレン系樹脂組成物ペレットを押出発泡に用いた。用いたポリプロピレン系樹脂(1)、およびポリエチレン系樹脂(2)の物性を表1、得られたポリオレフィン系樹脂組成物を表3に示す。

20

[押出シートの成形]

[ポリオレフィン系樹脂組成物の製造]で製造した樹脂組成物をスクリー径50mm、ダイ幅300mmのシート成形機(田辺プラスチック社製)を用いて、バレル温度190にて加熱溶融可塑化してT型ダイスより押出したシートを、表面温度が60に制御された鏡面仕上げの金属製キャストロールにて挟み、冷却固化させながら1m/minの速度で連続的に引き取り、厚さ1.0mmの押出シートを得た。この押出シートの引張弾性率を測定した。また、シートの外観を観察した。これらの結果を表3に示す。

[容器の成形]

押出シートをそれぞれ長径100mm、深さ50mmの金型を設置した真空成形機にて成形サイクル10秒、成形ヒーター温度230にて成形を行ない、10ショットにて容器の偏肉の有無を調べた。これらの結果を表3に示す。

30

【0121】

実施例2~11

ポリプレピレン系樹脂(1)、ポリエチレン系樹脂(2)を表1の樹脂に変え、ブレンド比率を表3の比率に変えた以外は実施例1と同様に行った。ポリプレピレン系樹脂(1)、ポリエチレン系樹脂(2)の物性を表1、2に、得られたポリオレフィン系樹脂組成物の物性、および押出シート、容器の評価結果を表3に示す。

【0122】

比較例1

ポリエチレン系樹脂(2)を用いず、ポリプレピレン系樹脂(1)のみからなるポリオレフィン系樹脂組成物を用いたこと以外、実施例3と同様に行った。ポリプレピレン系樹脂(1)の物性を表1、2に、得られたポリオレフィン系樹脂組成物の物性、および押出シート、容器の評価結果を表3に示す。

40

【0123】

比較例2~13

ポリプレピレン系樹脂(1)、ポリエチレン系樹脂(2)を表4の樹脂に変え、ブレンド比率を表6の比率に変えた以外は実施例1と同様に行った。ポリプレピレン系樹脂(1)、ポリエチレン系樹脂(2)の物性を表4に、得られたポリオレフィン系樹脂組成物の物性、および押出シート、容器の評価結果を表6に示す。

【0124】

50

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリプロピレン系 樹脂(1)	MFR	7.5	11	2.5	25	15	17
	密度	900	900	900	910	900	900
	樹脂	FB3HAT ¹⁾	MA3 ¹⁾	FY6 ¹⁾	Z101A ²⁾	MA1B ¹⁾ /MA3 ¹⁾ =50wt%/50wt%	MA1B ¹⁾ /MA3 ¹⁾ =70wt%/30wt%
ポリエチレン系 樹脂(2)	樹脂	製造例1	製造例2	製造例3	製造例6	製造例8	製造例9
	MFR	0.60	0.25	9.9	1.4	1.6	0.79
	密度	935.8	954.2	955.5	929.0	929.5	928.2
	融点	121.9	131.5	134.5	116.8	118.3	115.0
	Mn	15,700	11,400	17,900	19,500	17,600	17,900
	Mw	104,000	43,000	65,800	92,700	86,700	99,300
	分子量ピーク	30,300	18,100	36,500	31,200	30,500	28,100
		205,000	189,000	297,000	183,000	155,000	229,000
	ポリマー中の長鎖分岐数	0.03	0.05	0.10	0.16	0.14	0.14
	Mn10 万以上成分中の 長鎖分岐数	0.16	0.17	0.20	0.31	0.27	0.26
Mn10 万以上成分の割合	16.7	9.2	7.7	21.8	20.1	25.4	
溶解張力	90	95	30	78	75	90	

1) JPP 製、2) 住友化学製

【表 2】

	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリプロピレン系 樹脂(1)	MFR	2.7	10	1.8	7.5	1.5
	密度	900	900	900	900	900
	樹脂	EC7 ¹⁾ /MA3 ¹⁾ =70wt%/30wt%	BC3L ¹⁾	BC8 ¹⁾	FB3HAT ¹⁾	EC7 ¹⁾
ポリエチレン系 樹脂(2)	樹脂	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15
	MFR	3.7	0.35	16	5.9	4.0
	密度	939.4	935.2	953.5	958.7	940.5
	融点	125.4	124.7	135.2	136.7	124.9
	Mn	20,300	35,500	15,500	16,700	21,200
	Mw	75,200	124,000	52,700	58,500	74,000
	分子量ピーク	40,700	71,200	27,900	30,100	41,500
		216,000	388,000	179,000	177,000	217,000
	ポリマー中の長鎖分岐数	0.06	0.10	0.05	0.04	0.07
	Mn10 万以上成分中の 長鎖分岐数	0.17	0.20	0.16	0.15	0.18
Mn10 万以上成分の割合	14.3	17.0	6.5	5.7	14.8	
熔融張力	50	95	35	40	49	

1) JPP 製、2) 住友化学製

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリオレフィン系	85/15	90/10	70/30	80/20	80/20	80/20
樹脂組成物	5.1	7.5	3.8	14.1	9.6	9.3
密度	905	905	917	914	906	906
溶融張力	32	30	38	22	25	21
押出シート	○	○	○	○	○	○
容器	○	○	○	○	○	○
単位						
重量比(P P/P E)						
MFR	g/10分					
密度	kg/m ³					
溶融張力	mN					
表面平滑性	—					
剛性	—					
偏肉の有無	—					

(続き)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリオレフィン系	50/50	80/20	30/70	70/30	40/60
樹脂組成物	3.2	5.1	8.1	7.0	2.7
密度	920	907	938	918	924
溶融張力	45	30	43	27	51
押出シート	○	○	○	○	○
容器	○	○	○	○	○
単位					
重量比(P P/P E)					
MFR	g/10分				
密度	kg/m ³				
溶融張力	mN				
表面平滑性	—				
剛性	—				
偏肉の有無	—				

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリプロピレン系 樹脂(1)	MFR	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	密度	900	900	900	900	900	900
	樹脂	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾
ポリエチレン系 樹脂(2)	樹脂	使用せず	ヘトロセン 203 ²⁾	ニボロンハード #4000 ²⁾	製造例4	製造例5	製造例7
	MFR		3.0	5.0	0.078	5.0	0.068
	密度		924	965.0	926.1	910.3	925.3
	融点		112.3	135.0	112.8	79.7、99.3	114.4
	Mn		18,200	14,500	21,900	28,000	26,300
	Mw		130,000	78,500	127,000	82,300	146,000
	分子量ピーク		41,700	35,200	31,300	42,500	42,800
			—	—	248,000	261,000	261,000
	ポリマー中の長鎖分岐数	個/1000 炭素	6.90	0.01 未満	0.17	0.25	0.20
	Mn10 万以上成分中の 長鎖分岐数	個/1000 炭素	7.30	0.01 未満	0.32	0.40	0.37
Mn10 万以上成分の割合	%	7.8	20.7	36.9	39.8	32.7	
溶融張力	mN	90	10 未満	140	45	150	

1) JPP 製、2) 東ソー製

【表 5】

	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
ポリプロピレン系 樹脂(1)	MFR g/10分 2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5
	密度 kg/m ³ 900	900	900	900	900	900	900
	樹脂 FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	FY6 ¹⁾	EC7 ¹⁾
ポリエチレン系 樹脂(2)	樹脂 製造例10	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20	製造例15
	MFR g/10分 1.0	72	200以上	200以上	200以上	12	4.0
	密度 kg/m ³ 920	953.5	954.7	948.9	943.5	932.3	940.5
	融点 ℃ 107.9	113.7	135.6	135.0	132.0	119.8	124.9
	Mn 20,700	15,600	8,930	8,700	9,050	19,600	21,200
	Mw 106,000	37,300	18,000	20,000	19,900	74,300	74,000
	分子重平均 32,400	30,300	12,900	13,100	13,600	35,500	41,500
	250,000	---	---	---	---	---	217,000
	ポリマー中の長鎖分枝数 個/1000炭素 0.19	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.04	0.07
	Mn10万以上成分中の 長鎖分枝数 個/1000炭素 0.34	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.07	0.18
	Mn10万以上成分の割合 % 24.6	5.0	0.0	0.0	0.0	12.5	14.8
	溶融張力 mN 81	10未満	10未満	10未満	10未満	15	49

1) JPP 製

10

20

30

40

【表 6】

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリオフィン系 樹脂組成物	重量比(P/P/P/E)	100/0	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
	MFR	7.5	2.6	3.1	0.9	3.1	0.8
	密度	900	907	920	908	903	908
	溶融張力	17	54	15	70	40	72
押出シート	表面平滑性	○	○	○	×	○	×
	剛性	○	×	○	×	×	×
容器		×	○	×	○	○	○

(続き)

	単位	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
ポリオフィン系 樹脂組成物	重量比(P/P/P/E)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	15/85
	MFR	1.9	6.9	11.5	11.0	11.0	4.0	3.5
	密度	906	916	916	915	913	910	934
	溶融張力	53	18	14	14	14	35	52
押出シート	表面平滑性	○	×	×	×	×	×	○
	剛性	×	○	○	○	○	○	×
容器		○	×	×	×	×	×	○

10

20

30

40