

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6235804号
(P6235804)

(45) 発行日 平成29年11月22日 (2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 23/12 (2006.01)	CO8L 23/12	
CO8L 23/16 (2006.01)	CO8L 23/16	
CO8F 4/654 (2006.01)	CO8F 4/654	
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18	CES

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-126990 (P2013-126990)	(73) 特許権者	597021842
(22) 出願日	平成25年6月17日 (2013.6.17)		サンアロマー株式会社
(65) 公開番号	特開2015-960 (P2015-960A)		東京都品川区東品川二丁目2番24号
(43) 公開日	平成27年1月5日 (2015.1.5)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		弁理士 小野 新次郎
前置審査		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100106208
			弁理士 宮前 徹
		(74) 代理人	100120112
			弁理士 中西 基晴
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子
		(74) 代理人	100108899
			弁理士 松本 謙

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート成形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】

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体化合物としてのスクシネート系化合物から選択される電子供与体化合物を必須成分として含有する固体触媒、ならびに

(B) 有機アルミニウム化合物、を含む触媒を用いてプロピレンを重合させて得たポリプロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレンとを共重合させて得た0.5重量%以下のエチレンを含有するポリプロピレン共重合体99~99.99重量%と、

結晶核剤0.01~1重量%と、を含むシート用ポリプロピレン樹脂組成物であって、前記ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体の25%以下のキシレン不溶分が92.5~97.5重量%であり、多分散指数が5~10であり、前記組成物の、230℃におけるメルトフローレートが0.3~10g/10分である、

シート用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】

前記触媒がさらに(C)外部電子供与体化合物としてのケイ素化合物を含む、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記結晶核剤が、ノニトール系核剤、ソルビトール系核剤、リン酸エステル系核剤、トリアミノベンゼン誘導体核剤、カルボン酸金属塩核剤、およびキシリトール系核剤からな

る群より選択される、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記組成物を、極大加熱温度が順次低くなるように加熱と冷却を複数回繰り返した後に再加熱することにより得た最終融解曲線において、175 以上で融解する成分の融解エンタルピーを H_{175} 、全体の融解エンタルピーを H_{tot} とするとき、

H_{175} / H_{tot} が 15% 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物から製造したシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、シート成形用のポリプロピレン樹脂組成物に関する。詳しくは、加工性に優れ、かつ透明性および剛性に優れたシートを与えるポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

安価で剛性、耐湿性、および耐熱性に優れているポリプロピレンは、各種産業分野において広く使用されている。特にポリプロピレン系樹脂組成物は、外観、機械的性質、包装適性等が優れているため、成形品、特に食品包装や繊維包装などの包装用途におけるシート状成形品の製造に用いられている。包装用途においては、特に内容物を確認することができるように透明性が要求される。

20

【0003】

ポリプロピレン樹脂組成物の透明性を改善するために、いくつかの提案がなされている。特許文献 1 には、プロピレンとエチレンの共重合体に透明化核剤を添加する方法が開示されている。特許文献 2 には、ジイソブチルフタレート電子供与体化合物として用いた触媒によって重合して得たポリプロピレンに透明化核剤を添加する方法が開示されている。特許文献 3 には、ポリオレフィン系高分子に特定の構造を有する環状リン酸エステルのリチウム塩、脂肪族有機酸金属塩および有機酸アミドの構造を有する特定の化合物を含有してなる結晶性高分子組成物が開示されている。特許文献 4 には、ポリプロピレン系樹脂と、特定のソルビトール系の構造を有する化合物とを含む、熱成形シート用ポリプロピレン系樹脂組成物が開示されている。

30

これらの特許文献では、樹脂の透明性を改善することについては言及されているが、シート成形性や 2 次加工性、加熱（2 次加工）後の成形品の透明性などについては言及されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2010 - 242046 号

【特許文献 2】特開 2001 - 2859 号

【特許文献 3】特開 2005 - 120237 号

【特許文献 4】特開 2009 - 299039 号

40

【特許文献 5】国際公開第 2009 / 069483 号

【特許文献 6】国際公開第 2009 / 057747 号

【特許文献 7】特開 2005 - 306910 号

【特許文献 8】特開 2004 - 131537 号

【特許文献 9】特表 2002 - 542347 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明者らは予備的に前記特許文献に記載の方法について検討したところ、特にこれらの樹脂組成物の透明性と加工性が十分なレベルではないとの知見を得た。かかる事情に鑑み

50

、本発明は、加工性に優れ、かつ透明性および剛性に優れたシートを与えるポリプロピレン樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明者らは、特定の触媒を用いて重合されたポリプロピレンと結晶核剤を含み、特定のメルトフローレート（以下「MFR」ともいう）、キシレン不溶分、および多分散指数を有するポリプロピレン樹脂組成物により前記課題を解決できることを見出した。すなわち、前記課題は以下の本発明により解決される。

[1] (A) マグネシウム、チタン、ハロゲン、および電子供与体化合物としてのスクシネート系化合物から選択される電子供与体化合物を必須成分として含有する固体触媒、な

10

らびに (B) 有機アルミニウム化合物、を含む触媒を用いてプロピレンを重合させて得たポリプロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレンとを共重合させて得た0.5重量%以下のエチレンを含有するポリプロピレン共重合体99~99.99重量%と、

結晶核剤0.01~1重量%と、を含むシート用ポリプロピレン樹脂組成物であって、前記ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体の25%でのキシレン不溶分が92.5~97.5重量%であり、多分散指数が4.5~10であり、

前記組成物の、230℃におけるメルトフローレートが0.3~10g/10分である、シート用ポリプロピレン樹脂組成物。

20

[2] 前記[1]に記載のポリプロピレン樹脂組成物から製造したシート。

【発明の効果】

【0007】

本発明の方法により、加工性に優れ、かつ透明性および剛性に優れたシートを与えるポリプロピレン組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】反復アニーリングを示す図

【図2】実施例3における最終融解曲線を示す図

【発明を実施するための形態】

30

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「~」は両端の値を含む。

I. 本発明のポリプロピレン樹脂組成物

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体99.99~99重量%と、結晶核剤0.01~1重量%とを含む。以下、成分や特性について説明する。

【0010】

1. ポリプロピレン単独重合体、ポリプロピレン共重合体

本発明で用いるポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体（以下まとめて単に「ポリプロピレン」ともいう）は、(A) 特定の固体触媒、(B) 有機アルミニウム化合物、および、必要に応じて(C) 特定の外部電子供与体化合物を含む触媒系によ

40

って得られる。

【0011】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造で用いる(A)成分である固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体化合物を必須成分として含有する。この固体触媒成分については、多くの先行技術文献が、その製造方法を提示している。具体的には、この固体触媒成分は、マグネシウム化合物とチタン化合物ならびに電子供与体化合物を相互接触させることにより得られる。例えば、(1) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体化合物の錯化合物を、電子供与体化合物、粉碎助剤等の存在下または不存在下、粉碎し、または粉碎することなく、電子供与体化合物および/ま

50

たは有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる方法；(2) マグネシウム化合物の液状物と、液状のチタン化合物を電子供与体化合物の存在下または不存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法；(3) 固体状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物および電子供与体化合物と反応させる方法；(4) 上記(2)や(3)で得られるものに、さらにチタン化合物を反応させる方法；(5) 上記(1)や(2)や(3)で得られるものにさらに電子供与体化合物およびチタン化合物を反応させる方法；(6) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体化合物の錯化合物を、電子供与体化合物、粉碎助剤等の存在下または不存在下、およびチタン化合物の存在下に粉碎し、電子供与体化合物および/または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法；および(7) 前記(1)～(5)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する方法など、様々な方法にて、本発明で用いる(A)成分である固体触媒成分を得ることができる。

10

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造で使用する固体触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物として、一般式：

【0012】

【化1】



20

【0013】

(Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$)で表される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}_n - \text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{Oisoc}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}_n - \text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}_n - \text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}_n - \text{C}_4\text{H}_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられ、これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいものは、四塩化チタンである。

30

【0014】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造で使用する固体触媒成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物として、マグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。これらのマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いる事もでき、また、液状状態であっても固体状態であってもよい。さらに好適なマグネシウム化合物として、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハラ

40

50

イド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、*n*-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【0015】

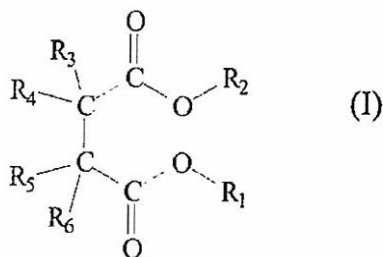
本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造で使用する固体触媒成分(A)の調製に用いられる電子供与体化合物は、一般には「内部電子供与体」と称される。このような電子供与体化合物として、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体など知られているが、本発明ではスクシネート系の電子供与体化合物を使用する。

10

好適なスクシネート系化合物は、式I：

【0016】

【化2】



20

【0017】

(式中、基 R_1 及び R_2 は、互いに同一か又は異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、 $C_1 \sim C_{20}$ の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基であり；基 $R_3 \sim R_6$ は、互いに同一か又は異なり、水素、或いは場合によってはヘテロ原子を含む、 $C_1 \sim C_{20}$ の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基であり、同じ炭素原子または異なる炭素原子に結合している基 $R_3 \sim R_6$ は一緒に結合して環を形成してもよい)

30

のコハク酸エステル(スクシネート)構造を有する化合物から選択される。

【0018】

R_1 及び R_2 は、好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、及びアルキルアリール基である。 R_1 及び R_2 が第1級アルキル、特に分岐第1級アルキルから選択される化合物が特に好ましい。好適な R_1 及び R_2 基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルである。エチル、イソブチル、及びネオペンチルが特に好ましい。

40

【0019】

式(I)によって示される化合物の好ましい群の1つは、 $R_3 \sim R_5$ が水素であり、 R_6 が、3~10個の炭素原子を有する、分岐アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、及びアルキルアリール基であるものである。好適な単置換スクシネート化合物の具体例は、ジエチル-*sec*-ブチルスクシネート、ジエチルテキシルスクシネート、ジエチルシクロプロピルスクシネート、ジエチルノルボニルスクシネート、ジエチルペリヒドロスクシネート、ジエチルトリメチルシリルスクシネート、ジエチルメトキシスクシネート、ジエチル-*p*-メトキシフェニルスクシネート、ジエチル-*p*-クロロフェニルスクシネート、ジエチルフェニルスクシネート、ジエチルシクロヘキシルスクシネート、ジエチルベンジルスクシネート、ジエチルシクロヘキシルメチルスクシネート、ジエ

50

チル - t - ブチルスクシネート、ジエチルイソブチルスクシネート、ジエチルイソプロピルスクシネート、ジエチルネオペンチルスクシネート、ジエチルイソペンチルスクシネート、ジエチル(1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジエチルフルオレニルスクシネート、1 - (エトキシカルボジイソブチルフェニル)スクシネート、ジイソブチル - sec - ブチルスクシネート、ジイソブチルテキシルスクシネート、ジイソブチルシクロプロピルスクシネート、ジイソブチルノルボニルスクシネート、ジイソブチルペリヒドロスクシネート、ジイソブチルトリメチルシリルスクシネート、ジイソブチルメトキシスクシネート、ジイソブチル - p - メトキシフェニルスクシネート、ジイソブチル - p - クロロフェニルスクシネート、ジイソブチルシクロヘキシルスクシネート、ジイソブチルベンジルスクシネート、ジイソブチルシクロヘキシルメチルスクシネート、ジイソブチル - t - ブチルスクシネート、ジイソブチルイソブチルスクシネート、ジイソブチルイソプロピルスクシネート、ジイソブチルネオペンチルスクシネート、ジイソブチルイソペンチルスクシネート、ジイソブチル(1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジイソブチルフルオレニルスクシネート、ジネオペンチル - sec - ブチルスクシネート、ジネオペンチルテキシルスクシネート、ジネオペンチルシクロプロピルスクシネート、ジネオペンチルノルボニルスクシネート、ジネオペンチルペリヒドロスクシネート、ジネオペンチルトリメチルシリルスクシネート、ジネオペンチルメトキシスクシネート、ジネオペンチル - p - メトキシフェニルスクシネート、ジネオペンチル - p - クロロフェニルスクシネート、ジネオペンチルフェニルスクシネート、ジネオペンチルシクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチルベンジルスクシネート、ジネオペンチルシクロヘキシルメチルスクシネート、ジネオペンチル - t - ブチルスクシネート、ジネオペンチルイソブチルスクシネート、ジネオペンチルイソプロピルスクシネート、ジネオペンチルネオペンチルスクシネート、ジネオペンチルイソペンチルスクシネート、ジネオペンチル(1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジネオペンチルフルオレニルスクシネートである。

【0020】

式(I)の範囲内の化合物の他の好ましい群は、 $R_3 \sim R_6$ からの少なくとも2つの基が、水素とは異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、 $C_1 \sim C_{20}$ の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基から選択されるものである。水素とは異なる2つの基が同じ炭素原子に結合している化合物が特に好ましい。好適な二置換スクシネートの具体例は、ジエチル - 2, 2 - ジメチルスクシネート、ジエチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - プロピルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジエチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - (1 - トリフルオロメチルエチル) - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2 - ジメチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - プロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - (1 - トリフルオロメチルエチル) - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2 - ジイソプロピルスクシネート、ジイ

10

20

30

40

50

ソブチル - 2 - フェニル - 2 - n - プロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2 , 2 - ジメチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - プロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 , 2 - ジイソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - (1 - トリフルオロメチルエチル) - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 , 2 - ジイソプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネートである。

【 0 0 2 1 】

更に、水素とは異なる少なくとも2つの基、則ちR₃及びR₅、又はR₄及びR₆が異なる炭素原子に結合している化合物も特に好ましい。好適な化合物の具体例は、ジエチル - 2 , 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジエチル - 2 , 2 - s e c - ブチル - 3 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - (3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) - 3 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ビス(2 - エチルブチル)スクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジベンジルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジ - t - ブチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソブチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジネオペンチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソペンチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - (1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジエチル - 2 , 3 - テトラデシルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - フルオレニルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - t e r t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジエチル - 2 - テトラデシル - 3 - シクロヘキシルメチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシネート、ジエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラメチルスクシネート、ジエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラエチルスクシネート、ジエチル - 2 , 2 , 3 , 3 - テトラプロピルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジエチル - 2 , 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジイソブチル - 2 , 2 - s e c - ブチル - 3 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - (3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) - 3 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ビス(2 - エチルブチル)スクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジベンジルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジ - t - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジネオペンチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソペンチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - (1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - n - プロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - テトラデシルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - フルオレニルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - t e r t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル - 2 - n - プロピル - 3 - (シクロヘキシルメ

10

20

30

40

50

チル)スクシネート、ジイソブチル - 2 - テトラデシル - 3 - シクロヘキシルメチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2, 3, 3 - テトラメチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2, 3, 3 - テトラエチルスクシネート、ジイソブチル - 2, 2, 3, 3 - テトラプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジネオペンチル - 2, 2 - sec - ブチル - 3 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) - 3 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ビス(2 - エチルブチル)スクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジベンジルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジ - t - ブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジネオペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - (1 - トリフルオロメチルエチル)スクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジネオペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - テトラデシルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - フルオレニルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - tert - ブチル - 3 - イソプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - テトラデシル - 3 - シクロヘキシルメチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - n - プロピル - 3 - (シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 2, 3, 3 - テトラエチルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 2, 3, 3 - テトラプロピルスクシネート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシネートである。

10

20

【0022】

式 I の化合物のうち、基 $R_3 \sim R_6$ のうちのいくつかと一緒に結合して環を形成している化合物も好ましく用いることができる。このような化合物として特許文献 5 に挙げられている化合物、例えば、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシアセチル) - 2, 6 - ジメチルシクロヘキササン、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシアセチル) - 2, 5 - ジメチルシクロペンタン、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシアセチルメチル) - 2 - メチルシクロヘキササン、1 - (エトキシカルボニル) - 1 - (エトキシ(シクロヘキシル)アセチル)シクロヘキササンを挙げることができる。他には、例えば特許文献 6 に開示されているような環状スクシネート化合物も好適に用いることができる。

30

【0023】

他の環状スクシネート化合物の例としては、特許文献 7 に開示されている化合物も好ましい。

40

式 I の化合物のうち、基 $R_3 \sim R_6$ がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子は窒素およびリン原子を含む第 15 族原子あるいは酸素およびイオウ原子を含む第 16 族原子であることが好ましい。基 $R_3 \sim R_6$ が第 15 族原子を含む化合物としては、特許文献 8 に開示される化合物が挙げられる。一方、基 $R_3 \sim R_6$ が第 16 族原子を含む化合物としては、特許文献 9 に開示される化合物が挙げられる。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造に使用する固体触媒成分を構成するハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物をあげることができ、とくに塩素が好ましい。

【0024】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造に使用する (B) 成分である有機アルミニウ

50

ム化合物は、例えば、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソブレンアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^{1,2,3}Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハロゲン化物、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハロゲン化物、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲン化物などの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等から選択することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造において使用できる(C)成分である電子供与体化合物は、一般に「外部電子供与体」と称される。このような電子供与体化合物として、有機ケイ素化合物を用いるのが好ましい。好ましい有機ケイ素化合物として、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス*o*-トリルジメトキシシラン、ビス*m*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*o*-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*i s o*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*o*-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフエノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ビニルトリス(*o*-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどが挙げられ、とりわけエチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ケイ酸

10

20

30

40

50

エチルなどが好ましい。

【0026】

本発明の第1成分としてエチレン成分を含むポリプロピレン共重合体を使用する場合、エチレンに由来する単位の含有量は0.5重量%以下である。この含有量が0.5重量%を超えると、所期の特性が得られない。

【0027】

2. 結晶核剤

本発明の第2成分である結晶核剤は、ノニトール系核剤、ソルビトール系核剤、リン酸エステル系核剤、トリアミノベンゼン誘導体核剤、カルボン酸金属塩核剤、およびキシリトール系核剤から選択されることが好ましい。ノニトール系の構造を有する結晶核剤として、例えば、1, 2, 3 トリデオキシ-4, 6:5, 7-ビス-[(4-プロピルフェニル)メチレン]-ノニトールが挙げられる。

10

【0028】

キシリトール系の構造を有する結晶核剤として、例えば、ビス-1, 3:2, 4-(5', 6', 7', 8'-テトラヒドロ-2-ナフトアルデヒドベンジリデン)1-アリルキシリトール、ビス-1, 3:2, 4-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)1-プロピルキシリトールが挙げられる。

【0029】

ソルビトール系の構造を有する結晶核剤として、例えば、ビス-1, 3:2, 4-(4'-エチルベンジリデン)1-アリルソルビトール、ビス-1, 3:2, 4-(3'-メチル-4'-フルオロ-ベンジリデン)1-プロピルソルビトール、ビス-1, 3:2, 4-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)1'-メチル-2'-プロペニルソルビトール、ビス-1, 3, 2, 4-ジベンジリデン2', 3'-ジプロモプロピルソルビトール、ビス-1, 3, 2, 4-ジベンジリデン2'-プロモ-3'-ヒドロキシプロピルソルビトール、ビス-1, 3:2, 4-(3'-プロモ-4'-エチルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、モノ2, 4-(3'-プロモ-4'-エチルベンジリデン)-1-アリルソルビトール、ビス-1, 3:2, 4-(4'-エチルベンジリデン)1-アリルソルビトール、ビス-1, 3:2, 4-(3', 4'-ジメチルベンジリデン)1-メチルソルビトール、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス-o-(4-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール等が挙げられる。

20

30

【0030】

このうち、市販の結晶核剤としては、ノニトール系では例えばMillad NX 8000 (ミリケンジャパン)、ソルビトール系ではRiKAFast R-1 (新日本理化)、Millad 3988 (ミリケンジャパン)、ゲルオールE-200 (新日本理化)、ゲルオールMD (新日本理化)等が挙げられる。

【0031】

リン酸エステル系結晶核剤として、アルミニウム-ビス(4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチル-2, 2'-メチレンジフェニル-ホスファート)-ヒドロキッド等が挙げられる。市販のリン酸エステル系結晶核剤として、例えばアスカスタブNA-21 (旭電化)、アスカスタブNA-71 (旭電化)などが挙げられる。

40

【0032】

トリアミノベンゼン誘導体結晶核剤として、例えば、1, 3, 5-トリス(2, 2-ジメチルプロパンアミド)ベンゼン等が挙げられる。市販のトリアミノベンゼン誘導体結晶核剤として、例えばIRGACLEAR XT 386 (BAS Fジャパン)などが挙げられる。

【0033】

カルボン酸金属塩核剤として、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシル酸カルシウム塩等が挙げられる。市販のカルボン酸金属塩核剤として、例えばHyperform HPN-20E (ミリケンジャパン)などが挙げられる。特に2次加工(加熱)後の透明性を維持するためには、ノニトール系核剤またはソルビトール系核剤の使用が好ましい。

これらの結晶核剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

50

結晶核剤の配合量は、樹脂組成物に対して0.05～0.5重量%であるが、0.2～0.45重量%が好ましい。

【0034】

さらに本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、油展及び他の有機及び無機顔料などのオレフィン重合体に通常用いられる慣用の添加剤及び顔料を添加してもよい。

【0035】

3. 特性

本発明の第1成分であるポリプロピレンの25℃でのキシレン不溶分は92.5～97.5重量%であり、好ましくは93.5～97.5重量%であり、より好ましくは94～96.5重量%である。キシレン不溶分は後述する方法で求められる。キシレン不溶分はポリプロピレンの立体規則性の指標である。本発明では、キシレン不溶分が92.5～97.5%と比較的低い。すなわち、本発明では立体規則性を比較的低くすることで高い透明性を達成する。本発明はこの点において、多量のエチレンとの共重合によりポリプロピレンの透明性を向上させる従来の方法とは相違する。

【0036】

本発明の第1成分であるポリプロピレンの多分散指数(PI)は4.5～10であり、5～10が好ましい。多分散指数が4.5未満であるとドロウダウン時間が短くドロウダウンし易い。PIが10を超えると透明性が悪化する。多分散指数は後述する方法で測定できる。

【0037】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の、230℃におけるメルトフローレートは、0.3～10g/10分であり、好ましくは5～9g/10分、より好ましくは6～8である。メルトフローレートが0.3未満では成形性が悪く、ロールへの転写性が悪くなる結果、透明性が低下する。メルトフローレートが10を超えるとドロウダウン性が悪化するとともに耐衝撃性も低下する。

【0038】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、極大加熱温度が順次低くなるように加熱と冷却を複数回繰り返した後に再加熱するという熱分析を行って得た最終融解曲線において、175℃以上で融解する成分の融解エンタルピーの、全体の融解エンタルピーに対する割合が15%以下であることが好ましい。極大加熱温度が順次低くなるように加熱と冷却を複数回繰り返すとは、図1に示すように、加熱温度の最大値が徐々に低くなるように反復して加熱と冷却を繰り返してアニーリングを行うことである。本発明においては、極大加熱温度は5℃ずつ低くなるようにし、最低温度は20℃、昇温速度は10℃/分、最終の極大加熱温度を80℃とすることが好ましい。このようにアニーリングを行ったサンプルを再度加熱して、最終融解曲線の全融解エンタルピー($H_{t_{ot}}$)と、175℃以上で融解する成分の融解エンタルピー($H_{175^{\circ}C}$)を求める。本発明においては、 $H_{175^{\circ}C} / H_{t_{ot}}$ は15%以下であることが好ましい。後で詳しく述べるとおり、最終融解曲線の175℃以上で融解する成分は、ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体における「欠陥の少ない成分」に相当する。この成分が高温で結晶化して形成する規則的な高次構造は光の散乱の要因となり、透明性を悪化させる。したがって、 $H_{175^{\circ}C} / H_{t_{ot}}$ が15%以下であると透明性に優れるシートを得ることができる。

【0039】

4. 用途

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、シート状成形品用途に特に好適に用いることができる。シート状成形品への使用に好適な理由として、好適なシート成形性(押出特性)と2次加工性(ドロウダウン性)と、成形品が良好な剛性を有することが挙げられる。従来シート状成形品用途に用いられてきた透明なポリプロピレン系樹脂組成物は、成形加工特性、特にシートの2次加工性が充分でなかった。シート成形性を向上させるためにメルトフローレートを増加させると、2次加工性が低下し、2次加工性を向上させる為にメルトフローレートを低下させるとシート成形性が低下するという相関関係があった。本発明

のポリプロピレン樹脂組成物は、透明性と好適なシート成形性を維持しつつ、2次加工性を向上させることができた。シートの厚みは、100～1000 μmが好ましい。

【0040】

II. 本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法

次に本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法を具体的に説明する。

本発明の組成物に使用されるポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体は、既存のスラリープロセス（液体モノマー中の重合）や気相重合等で得られる。また、各後続の重合が直前の重合反応中に形成された重合性物質の存在下で行われる少なくとも2の逐次重合ステージを具備する逐次重合方法を用いても良い。ポリプロピレン共重合体は、プロピレンモノマー、エチレンモノマー、水素、触媒を供給し、プロピレンモノマーとエチレンモノマーとを共重合させて得られる。

10

【0041】

また、ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体を得る方法として、モノマー濃度や重合条件の勾配を有する重合器を用いて行う方法が挙げられる。このような重合器では、例えば、少なくとも2つの重合領域が接続されたものを使用し、気相重合でモノマーを重合することができる。具体的には、触媒の存在下、上昇管からなる重合領域にてモノマーを供給して重合し、上昇管に接続された下降管にてモノマーを供給して重合し、上昇管と下降管とを循環しながら、ポリマー生成物を回収する。この方法では、上昇管中に存在する気体混合物が下降管に入るのを全面的または部分的に防止する手段を備える。また、上昇管中に存在する気体混合物とは異なる組成を有する気体および/または液体混合物を下降管中に導入する。

20

上記の重合方法は、例えば、特表2002-520426号公報に記載された方法を適用することができる。

【0042】

結晶核剤の添加は、例えば、重合により得られた重合体と結晶核剤を酸化防止剤とともにヘンシェルミキサー、ブラベンダー等で攪拌した後、押出機を用いて180 から280 で溶融ブレンドする事によりポリプロピレン樹脂組成物を得る事ができる。結晶核剤や酸化防止剤の添加は、重合、残留モノマー除去、乾燥工程を経た後、連結された押出機を用いて行ってもよい。

【0043】

重合ステージは、立体特異的チーグラナーナッタ（Ziegler-Natta）触媒の存在下で行われる。好ましい実施形態によれば、全重合ステージは、（A）マグネシウム、チタン、ハロゲン、およびスクシネート系化合物から選択される電子供与体化合物を必須成分として含有する固体触媒；（B）有機アルミニウム化合物；および必要に応じて（C）ケイ素化合物から選択される外部電子供与体化合物を含む触媒成分の存在下で行われる。上記特徴を有する触媒は、特許文献により周知である。重合ステージは、液相中、気相中又は液-気相中で生じてよい。ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体の調製用の重合ステージにおける反応温度は同一でも異なってもよく、好ましくは40～100；より好ましくは50～80の範囲であり、さらに好ましくは70～80の範囲である。ポリプロピレン単独重合体またはポリプロピレン共重合体を調製するための重合ステージの圧力は、液体モノマー中で行われる場合には、用いられる運転温度での液体プロピレンの蒸気圧と競合する圧力であり、触媒混合物を供給するために用いられる少量の不活性希釈剤の蒸気圧によって、任意のモノマーの過圧によって及び分子量調節剤として用いられる水素によって調節されてもよい。

30

40

重合圧力は、液相中で行われる場合には好ましくは33～43 barの範囲であり、気相中で行われる場合には5～30 barの範囲である。連鎖移動剤（たとえば、水素又はZnEt₂）などの当該分野で公知の慣用の分子量調節剤を用いてもよい。

【実施例】

【0044】

以下に実施例により本発明についてさらに説明する。なお、実施例における分析等は以

50

下の方法で行った。

[M F R]

J I S K 7 2 1 0 に準じ、温度 2 3 0 、荷重 2 1 . 1 8 N の条件下で測定した。

【 0 0 4 5 】

[キシレン不溶分]

2 . 5 g のポリマーを攪拌しながら 1 3 5 において 2 5 0 m l のキシレンに溶解させた。2 0 分後、溶液を攪拌しながら 2 5 に冷却し、次いで 3 0 分間静止させた。沈殿物を濾紙で濾過し、溶液を窒素流中で蒸発させ、残留物を一定の重量に達するまで真空下 8 0 において乾燥させた。このようにして 2 5 におけるキシレンに可溶性のポリマーの重量 % を計算した。2 5 におけるキシレンに不溶性のポリマーの重量 % (1 0 0 - 可溶性のポリマーの重量 %) は、ポリマーのアイソタクチック成分の量と考えられる。キシレン不溶分は、沈殿物をメタノールで残留したキシレンを十分に洗い流した後、真空下 8 0 において乾燥させて採取する。

10

【 0 0 4 6 】

[エチレン含有量 (C 2)]

1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン / 重水素化ベンゼンの混合溶媒に溶解した試料について、日本電子社製 J N M L A - 4 0 0 (1 3 C 共鳴周波数 1 0 0 M H z) を用い、¹³C - N M R 法で測定した値から算出した。

【 0 0 4 7 】

[多分散性指数]

20

1 9 0 の温度において、P a a r P h y s i c a 社製 U D S 2 0 0 を用い、0 . 1 r a d / 秒から 1 0 0 r a d / 秒に増加する振動数で運転することによって測定した。多分散性指数の値は、等式を用いてクロスオーバー弾性率から誘導した。

$$P I = 1 0 ^ 5 / G c$$

式中、G c は、G ' = G " (ここで、G ' は貯蔵弾性率であり、G " は損失弾性率である) における値 (P a として表す) として定義されるクロスオーバー弾性率である。

【 0 0 4 8 】

[最終融解曲線による欠陥の少ない成分の割合の算出]

最終融解曲線は、通常の示差熱分析計 (D S C) (T A I n s t r u m e n t s 社の Q - 2 0 0) を使用して得た。具体的には、まず、測定試料を、一旦、融解した後、冷却した。次いで、図 1 に示すように、極大加熱温度が順次低くなるように加熱と冷却を複数回繰り返した後に再加熱し、その再加熱の際の測定試料の熱分析を行って、最終融解曲線を得た。最終融解曲線の熱分析は、通常の D S C と同様の分析であり、簡便である。

30

【 0 0 4 9 】

図 2 に実施例 3 の最終融解曲線を示す。極大加熱温度が順次低くなるように加熱と冷却を複数回繰り返す熱処理では、測定試料のアニーリングとその後の冷却による結晶化とが高温から順次繰り返される結果、欠陥の少ない分子から順次、結晶を容易に形成することができる。また、冷却時に低温で形成された欠陥の多い分子からなる結晶は、極大加熱温度が充分低くなるまでは、加熱および極大加熱温度で保持している間に融解する。以下、極大加熱温度が順次低くなるように加熱と冷却を複数回繰り返す熱処理のことを、「反復アニーリング処理」という。

40

【 0 0 5 0 】

反復アニーリング処理での加熱および冷却では、例えば、一定の昇温速度で T s ₁ まで加熱し、温度を保持した後、一定の降温速度で 2 0 まで冷却し、次いで、T s ₁ - 5 [] (この温度を T s ₂ とする。) まで一定の昇温速度で加熱し、温度を保持した後、一定の降温速度で 2 0 まで冷却する。その後、n 回目の加熱の際の極大加熱温度 T s _n が T s ₁ - 5 × (n - 1) [] になるように加熱および冷却を繰り返す。T s _n が 8 0 になるまで繰り返すと、欠陥の多い成分に対しても信頼性の高い結果が得られる。

【 0 0 5 1 】

また、最終融解曲線を得る際の再加熱では、それぞれの極大加熱温度でのアニーリング

50

とその後の冷却時の結晶化によって得られた結晶全ての融解挙動を得るため、一定の昇温速度で、20 から200 以上まで昇温する。高温で結晶化した欠陥の少ない分子からなる結晶は融点が高くなる一方、低温で結晶化した欠陥の多い分子からなる結晶は融点が高いので、最終融解曲線は試料の欠陥の分布を反映する。

【0052】

実施例では、上記の方法において、 T_{s_1} を170 、昇温速度と降温速度を10 /分、保持時間を10分として得られた最終融解曲線において、以下の式により、175 以上で融解する成分の融解エンタルピー ($H_{175}^{\circ C}$) の、全体の融解エンタルピー (H_{tot}) に対する割合 (S) を求め、欠陥の少ない成分の割合の指標とした。

【0053】

【数1】

$$S = \frac{\Delta H_{175^{\circ C}}}{\Delta H_{tot}}$$

【0054】

[シート成形]

25 mm 単層押出型エアナイフ付キャストシート成形機を用い、ポリプロピレン樹脂組成物からシートを製造した。スクリュウとしてフルフライトスクリュウを使用した。当該スクリュウのL/Dは24であった。

成形条件を以下に示す。

<温度>

C1:200 、C2:230 、C3:250 、C5:250 、H(ネック):250

D1:250 、D2:250 、D3:250

<スクリュウ回転数>

約90rpm

<ロール設定温度>

80

<引取り速度>

約1.3~1.5m/分

<シート厚み>

0.3mm

【0055】

[剛性(テバースティフネス)]

上記のように成形した0.3mm厚みのシートを用いて、ASTM D747に準拠して測定した。

【0056】

[透明性]

ISO 14782に準拠しヘイズ測定を行い、透明性を評価した。具体的に、上記のように成形した0.3mm厚みのシートの両面に流動パラフィン(関東化学株式会社製、Liquid Paraffin Cat. No.32033-00)を刷毛にて塗布し、株式会社村上色彩技術研究所製、HM-150を使用し、定法にて内部ヘイズを測定した。

【0057】

[ドロウダウン性]

100mm×150mmの金枠に固定した厚み約0.3mmのシートを、210 (ポリプロピレンの平衡融点である約186 を超え、真空成形における予熱温度付近である温度)のオープンに入れ、融解後、シートが張り戻った時刻 t_1 から自重によりシート中

10

20

30

40

50

央部が2cm垂れ下がるまでの時刻 t_2 までの時間($t_2 - t_1$)によりドロダウニング性を評価した。ドロダウニングは製品肉厚の不均一を招く原因になる。ドロダウニング時間($t_2 - t_1$)が長いほどドロダウニングし難いので、2次加工性に優れる。

【0058】

[実施例1]

(1) 固体触媒成分の調製

特開2011-500907号の実施例に記載の調製法に従い、固体触媒成分を調製した。具体的には以下の通りである：

窒素でパージした500mLの4つ口丸底フラスコ中に、250mLの $TiCl_4$ を0
 において導入した。攪拌しながら、10.0gの微細球状 $MgCl_2 \cdot 1.8C_2H_5$
 OH (USP-4, 399, 054の実施例2に記載の方法にしたがって、しかしながら
 1000rpmに代えて3000rpmで運転して製造した)、及び9.1ミリモルの
 ジエチル-2,3-(ジイソプロピル)スクシネートを加えた。温度を100に上昇さ
 せ、120分間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液を吸
 出した。次に、以下の操作を2回繰り返した：250mLの新しい $TiCl_4$ を加え、混
 合物を120において60分間反応させ、上澄み液を吸出した。固体を、60にお
 いて無水ヘキサン(6×100mL)で6回洗浄した。

10

【0059】

(2) 重合および組成物の製造

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、以下の方法で製造した：

上記固体触媒と、トリエチルアルミニウム(TEAL)を、固体触媒に対するTEAL
 の重量比が11となるような量で、12において24分間接触させた。得られた触媒系
 を、液体プロピレン中において懸濁状態で20において5分間保持することによって予
 備重合を行った。得られた予備重合物を、重合反応器に導入して表1に示す条件でプロピ
 レンを重合し、ポリプロピレンを製造した。

20

【0060】

得られたポリプロピレンに、結晶核剤として、ノニール系核剤(ミリケンジャパン社
 製Millad NX 8000)を0.4重量%、酸化防止剤(BASF社製B225)を0.
 24重量%および中和剤(カルシウムステアレート)を0.05重量%とともに配合し、
 押出機を用いて230で熔融混練してポリプロピレン樹脂組成物を得た。

30

【0061】

[実施例2]

重合反応器の水素濃度および温度を表1に示すとおりにしてポリプロピレンのMFRお
 よびキシレン不溶分を表1に示すように調整した。それ以外は実施例1と同様にして樹脂
 組成物を得た。

【0062】

[実施例3]

外部電子供与体化合物としてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMMS)を
 、CHMMS/TEALのモル比が0.03となる量で添加した触媒を用いた以外は実施
 例1と同様にして樹脂組成物を得た。

40

【0063】

[実施例4]

予備重合後の重合において、水素濃度およびプロピレンとエチレンを表1に示す量に示
 すとおりにし、CHMMS/TEALのモル比を0.016に変更して重合した以外は、
 実施例3と同様にして比較用樹脂組成物を得た。

【0064】

[実施例5および6]

異なる種類の結晶核剤を使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を製造した
 。使用した結晶核剤は、実施例5ではRiKAFast R-1(ソルビトールアセタール系結晶
 核剤、新日本理化株式会社製)、実施例6ではアスカタブNA-71(リン酸エステル系

50

結晶核剤、株式会社アデカ製)であった。

【0065】

[比較例1]

フタレート系の電子供与化合物を含む固体触媒成分を用いて重合したポリプロピレンの樹脂組成物を製造した。具体的には以下のようにして樹脂組成物を製造した。

重合に用いる固体触媒を、欧州特許第674991号公報の実施例1に記載された方法により調製した。該固体触媒は、MgCl₂上にTiと内部ドナーとしてのジイソブチルフタレートを上記の特許公報に記載された方法で担持させたものである。

上記固体触媒と、TEAL及びシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMMS)を、固体触媒に対するTEALの重量比が11であり、CHMMS/TEALのモル比が0.01となるような量で、-5において5分間接触させた。得られた触媒系を、液体プロピレン中において懸濁状態で20において5分間保持することによって予備重合を行った。得られた予備重合物を、実施例1と同様の重合反応器を導入して、表1に示す条件でプロピレンを重合させた。得られたポリプロピレン単独重合体から、実施例1と同様にして比較用の樹脂組成物を得た。

10

【0066】

[比較例2]

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CHMMS)の代わりにジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)を、DCPMS/TEALのモル比が0.02となるような量で用いた以外は実施例3と同様にして触媒系を調整した。この触媒系を用い、実施例3と同様にして表1に示す条件でプロピレンを重合させた。ただし重合条件は表1に示すとおりとした。得られたポリプロピレン単独重合体から、実施例3と同様にして比較用の樹脂組成物を得た。

20

【0067】

[比較例3および4]

予備重合後の重合において、プロピレンとエチレンを表1に示す量で重合した以外は、実施例3と同様にして比較用樹脂組成物を得た。ただし、外部電子供与体化合物(CHMMS)の量および重合条件は表1のとおりとした。なお、比較例4においては、2段に連結された逐次重合装置を用い、1段目の重合反応器でポリプロピレン単独重合体を重合した後、2段目の重合反応器でポリプロピレン共重合体の重合を行い、重合体混合物を得た。その際、1段目と2段目の重合反応器での水素濃度、および2段目の重合反応器でのエチレン濃度を表1に示す様にした。また、ポリプロピレン単独重合体とポリプロピレン共重合体の重量比が1:1となる様に、1段目と2段目の滞留時間を調整した。

30

【0068】

[比較例5]

比較例1と同様にして比較用の樹脂組成物を得た。ただし、外部電子供与体化合物(CHMMS)の量と重合条件は表1のとおりとした。

実施例および比較例の結果を、表1に示す。

【0069】

【表1】

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
内部電子供与化合物(ID)	Suc	Suc	Suc	Suc	Suc	Suc	Ph	Suc	Suc	Suc	Ph
外部電子供与体化合物(ED)*	-	-	C	C	-	-	C	D	C	C	C
C2/(C2+C3)	0	0	0	0.095	0	0	0	0	0.15	0/0.33	0
エチレン含量	0	0	0	0.4	0	0	0	0	0.6	0.7	0
ED/TEAL	0	0	0.03	0.016	0	0	0.01	0.02	0.016	0.03	0.018
重合温度	75	80	75	75	75	75	75	80	75	75	75
キシレン不溶分	94	93	97.5	95	94	94	90	98	95	97	95
水素濃度	0.19	0.23	0.19	0.22	0.19	0.19	0.11	0.19	0.18	0.24/0.27	0.075
MFR (230°C)	6	8	6	7	6	6	7	6	5	8	5
多分散指数(PI)	5.9	6.0	5.9	6.0	5.9	5.9	4.3	5.9	5.9	6.0	4.2
結晶核剤 NX8000	0.4	0.4	0.4	0.4			0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
R-1					0.4						
NA71						0.4					
シート厚み	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
剛性	1260	1040	1330	1200	1240	1300	760	1310	1220	1240	1280
ヘイズ	2.1	2.0	2.6	2.5	2.0	2.5	2.1	3.3	3.0	3.5	2.5
ドロワーダウン時間	27	19	25	26	25	27	22	27	23	15	15
低次陥成分量の指標	0.9	0	14.1	0	0.9	0.9	0	15.5	4.4	12.2	0

* C: シクロロヘキサメチルジエトキシシラン (CHMMS)

D: ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS)

表1

【0070】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は加工性に優れ、かつ高い剛性および透明性を有するシートを与えることが明らかである。特に本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、従来の樹脂組成物に比べて、ロールおよび金型への転写性が良好であり、かつ熱成形時の原反シートの伸びがよく偏肉や白化が起こりにくいので賦形性に優れ、さらには透明性にも優れる。

【符号の説明】

【0071】

10

20

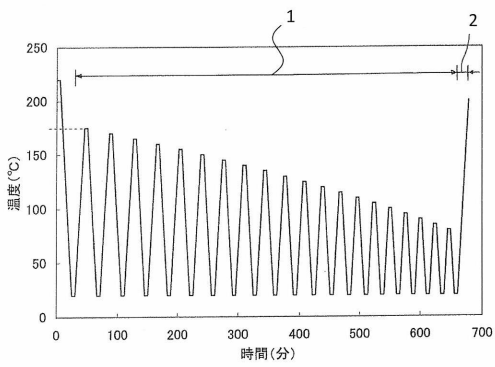
30

40

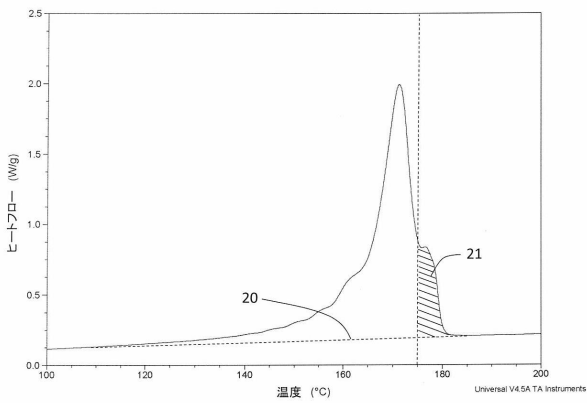
50

- 1 反復アニーリング処理
- 2 最終融解曲線の取得
- 2 0 ベースライン
- 2 1 1 7 5 以上で融解する成分の融解エンタルピーに相当

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100129311
弁理士 新井 規之
- (72)発明者 坂井 和彦
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 栗山 稔
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 丸山 真範
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 横山 裕
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 国際公開第2013/077837(WO, A1)
特表2002-542347(JP, A)
特開2009-299039(JP, A)
特開2006-199738(JP, A)
特開2011-184686(JP, A)
特表2011-500907(JP, A)
特開2000-053726(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 23/00 - 23/36
C08F 4/00 - 4/82
C08J 5/18
C08K 5/00 - 5/59