

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3582209号
(P3582209)

(45) 発行日 平成16年10月27日(2004.10.27)

(24) 登録日 平成16年8月6日(2004.8.6)

(51) Int. Cl.⁷ F I
 C O 8 L 23/10 C O 8 L 23/10
 C O 8 F 10/06 C O 8 F 10/06
 //(C O 8 L 23/10 C O 8 L 23/10
 C O 8 L 23:08) C O 8 L 23:08

請求項の数 3 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-45441 (22) 出願日 平成8年2月7日(1996.2.7) (65) 公開番号 特開平9-208762 (43) 公開日 平成9年8月12日(1997.8.12) 審査請求日 平成14年9月11日(2002.9.11)</p>	<p>(73) 特許権者 000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号 (74) 代理人 100106596 弁理士 河備 健二 (72) 発明者 菊川 伸午 千葉県市原市五井6358番地1 (72) 発明者 田仲 直 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 (72) 発明者 信原 秀雄 熊本県水俣市陣内2丁目6番23号 (72) 発明者 齋藤 純 千葉県君津市空師2丁目20番3号 審査官 ▲吉▼澤 英一</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン (共) 重合体組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) オレフィン - ジアルケニルシラン類共重合体 0.01 ~ 5 重量部、および (b) プロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体 100 重量部、からなり、230 における溶融張力 (MS) と 135 のテトラリン中で測定した固有粘度 [] との間に、

$$\log (MS) > 4.24 \times \log [] - 0.962 \dots (I)$$

で表される関係を有することを特徴とするプロピレン (共) 重合体組成物。

【請求項2】

1 遷移金属化合物触媒成分と 2 周期律表第 I 族 ~ 第 III 族から選ばれる金属 10
 を含む有機金属化合物触媒成分 (RM1)、および必要に応じて、 3 電子供与体 (E1) を組み合わせてなる触媒系のもとに、オレフィンとジアルケニルシラン類が、該 1
 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり 0.01 g ~ 5000 g の量で共重合されてなる [I] プロピレン (共) 重合体製造用予備活性化触媒を調製し、この予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独重合、またはプロピレンと他のオレフィンとを共重合させてなり、その組成が、

(a) オレフィン - ジアルケニルシラン類共重合体 0.01 ~ 5 重量部、および (b) プロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体 100 重量部、からなり、かつ、230 における溶融張力 (MS) と 135 のテトラリン中で測定した固有粘度 [] との間に、

$\log(MS) > 4.24 \times \log[\quad] - 0.962 \dots (I)$

で表される関係を有す如くすることを特徴とするプロピレン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項3】

1 遷移金属化合物触媒成分と 2 周期律表第I族～第IIII族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分(RM1)、および必要に応じて、 3 電子供与体(E1)を組み合わせてなる触媒系のもとに、オレフィンとジアルケニルシラン類が、該 1 遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～5000gの量で共重合されてなる[I]プロピレン(共)重合体製造用予備活性化触媒と[III]有機金属化合物触媒成分(RM2)、および必要に応じて、[III]電子供与体(E2)とからなるプロピレン(共)重合体製造用触媒の存在下にプロピレンの単独重合、またはプロピレンと他のオレフィンを共重合させることを特徴とするプロピレン(共)重合体組成物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレン(共)重合体組成物に係り、さらに詳しくは高溶融張力を有するプロピレン(共)重合体組成物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

結晶性プロピレン重合体は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、このものは、その溶融張力が不足し、中空成形、発泡成形、押し出し成形、熱成形等においてその成形性に劣る場合がある。

20

【0003】

結晶性プロピレン重合体の溶融張力や結晶化温度を高くする方法として、結晶性ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を混合し、該混合物を押出機により溶融混練する方法(特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報)があるが、架橋助剤を用いているため用途が限られる。

【0004】

一方、特開平2-298536号公報には、酸素不存在下で半結晶性ポリプロピレンに電子線を照射して、自由端長鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを得る方法が開示されているが、該ポリプロピレンを得るには大線量の電子線照射が必要であった。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記したように、公知発明の方法で得られた高溶融張力を有するプロピレン重合体は架橋助剤の使用のため用途が限られるとか、大線量の電子線照射が必要である等の課題を有していた。

【0006】

本発明者等は、上述の公知技術のような問題がなく、製造法が容易で溶融張力の高いポリプロピレン樹脂を見出すべく鋭意研究を行った。

40

その結果、いわゆるチーグラ-ナッタ触媒すなわち、遷移金属触媒成分と周期律表第I族～第IIII族金属の有機金属化合物からなる触媒をオレフィンとジアルケニルシラン類とで予備活性化処理して得られた予備活性化触媒を使用してプロピレンを重合し又はプロピレンと他のオレフィンを共重合すると得られたポリプロピレン又はプロピレン・オレフィン共重合体について次の関係が成立することが判った。

すなわち、該ポリプロピレン又はプロピレン・オレフィン共重合体の230における溶融張力(MS)と固有粘度 $[\eta]$ (135, テトラリン中)との間に、

$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.962 \dots (I)$

なる関係を有し、通常のものより高い溶融張力が得られることを識り、この知見に基づいて本発明に到達した。

50

以上の記述から明らかなように、本発明の目的は、上記公知発明の有する課題を解決し、中空成形、発泡成形、押し出し成形、熱成形等に適した高溶融張力を有するプロピレン(共)重合体組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の(1)ないし(3)の各構成を有する。

(1) (a) オレフィン-ジアルケニルシラン類共重合体0.01~5重量部、および(b) プロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体100重量部、からなり、230における溶融張力(MS)と135のテトラリン中で測定した固有粘度[]との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[] - 0.962 \dots (I)$$

で表される関係を有することを特徴とするプロピレン(共)重合体組成物。

(2) 1 遷移金属化合物触媒成分と 2 周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分(RM1)、および必要に応じて、3 電子供与体(E1)を組み合わせてなる触媒系のもとに、オレフィンとジアルケニルシラン類が、該1 遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~5000gの量で共重合されてなる[I]プロピレン(共)重合体製造用予備活性化触媒を調製し、この予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独重合、またはプロピレンと他のオレフィンとを共重合させてなり、その組成が、

(a) オレフィン-ジアルケニルシラン類共重合体0.01~5重量部、および(b) プロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体100重量部、からなり、かつ、230における溶融張力(MS)と135のテトラリン中で測定した固有粘度[]との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[] - 0.962 \dots (I)$$

で表される関係を有す如くすることを特徴とするプロピレン(共)重合体組成物の製造方法。

(3) 1 遷移金属化合物触媒成分と 2 周期律表第I族~第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分(RM1)、および必要に応じて、3 電子供与体(E1)を組み合わせてなる触媒系のもとに、オレフィンとジアルケニルシラン類が、該1 遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~5000gの量で共重合されてなる[I]プロピレン(共)重合体製造用予備活性化触媒と[II]有機金属化合物触媒成分(RM2)、および必要に応じて、[III]電子供与体(E2)とからなるプロピレン(共)重合体製造用触媒の存在下にプロピレンの単独重合、またはプロピレンと他のオレフィンを共重合させる前記第2項記載のプロピレン(共)重合体組成物の製造方法。

【0008】

本発明の構成と効果について以下に詳述する。

なお、本発明に使用するプロピレン(共)重合体との用語はプロピレン単独重合体のみならず、重合体中にプロピレン以外のオレフィン重合単位を30重量%以下含んでいるプロピレン-オレフィンランダム共重合体およびプロピレン-オレフィンブロック共重合体も包含しており、以下プロピレン(共)重合体との記述はこうした意味で用いる。

【0009】

本発明のプロピレン(共)重合体組成物は、本発明の予備活性化を行わずに得られる、通常公知の直鎖状プロピレン重合体の溶融張力よりも高い溶融張力を有することが必須要件である。

本発明の予備活性化を行わずに得られる通常公知の直鎖状プロピレン重合体の230における溶融張力(MS)とテトラリン中で135で測定した固有粘度[]との関係は、

$$\log(MS) = 4.24 \times \log[] - 1.217 \dots (II)$$

で示される関係にあることが判明した。

10

20

30

40

50

したがって、本発明の高溶融張力を有するプロピレン（共）重合体組成物の230における溶融張力（MS）とテトラリン中で135で測定した固有粘度〔 〕との関係は、上記式（I I）で表される要件を満足することは勿論であるが、

$$\log (MS) > 4.24 \times \log [] - 0.962 \dots (I)$$

で示される関係にあることにより、本発明特有の顕著な効果を奏するものとなる。

【0010】

本発明においては、230における溶融張力（MS）は、（株）東洋精機製作所製メルトテンションテスター2型を用いて、装置内にて樹脂を230に加熱し、溶融した樹脂を直径2.095mmのノズルから20mm/分の速度で23の大気中に押出してストランドとし、このストランドを3.14m/分の速度で引き取る際の糸状樹脂の張力を測定し、溶融張力（MS）とした。

10

【0011】

本発明で用いる予備活性化触媒〔I〕は、1遷移金属化合物触媒成分と2周期律表第I族～第II族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分（RM1）、および必要に応じて、3電子供与体（E1）を組み合わせてなる触媒系のもとに、オレフィンとジアルケニルシラン類化合物とを共重合させることにより製造される。

ここで用いられるジアルケニルシラン類としては、特に限定はされないが、具体的には、ジメチルジアルシルシラン、ジアルシルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジメチルジブテニルシラン、ジブテニルシラン、ジメチルジペンテニルシラン、ジペンテニルシラン等が挙げられ、特にジメチルジアルシルシランが好ましく挙げられる。これらのジアルケニルシラン類は1種のみならず2種以上用いることも可能である。

20

【0012】

また、ここで用いられるオレフィンとしては、特に限定はされないが、炭素数2～12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、なかでも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、および4-メチル-1-ペンテンを用いることがより好ましく、更に好ましくは、エチレンが挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上使用することが可能であり、主オレフィンとしてエチレンを用い、共重合用オレフィンとしてプロピレンを用いることは本発明の好ましい態様である。

30

【0013】

なお、オレフィンを2種以上用いる場合には、予備活性化によって生成するオレフィン-ジアルケニルシラン類共重合体中のジアルケニルシラン類を除く全オレフィン成分中の主オレフィンが50～99.99重量%、好ましくは70～99.99重量%、特に好ましくは90～99.99重量%となるように2種以上のオレフィンの使用量を調整することが好ましい。

【0014】

本発明の予備活性化は、該1遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～5000gの量で、オレフィン-ジアルケニルシラン類共重合体を生成するように行われる。このオレフィン-ジアルケニルシラン類共重合体中のジアルケニルシラン類の重合単位の含有率は、最終的に得られるプロピレン（共）重合体の溶融張力の向上効果の面から、0.001重量%～50重量%となることが好ましい。より好ましくは0.005重量%～40重量%、最も好ましくは0.01重量%～30重量%である。

40

【0015】

オレフィン-ジアルケニルシラン類共重合による予備活性化は、重合容積1リットルあたり、1遷移金属化合物触媒成分を該触媒成分中の遷移金属原子に換算して、0.001～5000ミリモル、好ましくは0.01～1000ミリモル使用する。また、1遷移金属触媒成分中の遷移金属1モルに対し、2周期律表第I族～第II族から選択される金属を含む有機金属化合物を0.01～1000モル、好ましくは0.05～500モル用い、1遷移金属化合物触媒成分1gに対し、溶媒0～100リットルを

50

用いる。

なお、該予備活性化はブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中や、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行うこともでき、また、溶媒を用いずに気相中で行うことも可能である。

【0016】

予備活性化の条件は、 1 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり 0.01 g ~ 5000 g の量で、オレフィン - ジアルケニルシラン類共重合体を生成し、このオレフィン - ジアルケニルシラン類共重合体中のジアルケニルシラン類の重合単位の含有率が、最終的に得られるプロピレン (共) 重合体組成物の溶融張力向上効果の面から、0.001 重量% ~ 50 重量% となれば、どのような予備活性化条件でもよいが、-40 ~ 40、好ましくは -20 ~ 30、更に好ましくは -0 ~ 25 の温度下、0.1 MPa ~ 5 MPa、好ましくは 0.11 ~ 4.5 MPa、特に好ましくは 0.12 MPa ~ 4.0 MPa の圧力下で、1 分 ~ 24 時間、好ましくは 5 分 ~ 18 時間、特に好ましくは 10 分 ~ 12 時間かけて、予備活性化を行うのが望ましい。

10

【0017】

上述した予備活性化の前もしくは後に、付加的にオレフィンによる予備活性化処理を 1 遷移金属化合物触媒成分 1 g あたり 100 g 以下の反応量で行うことも可能である。このときの有機金属化合物、溶媒の使用量は上記した本発明に係るオレフィン - ジアルケニルシラン類共重合による予備活性化と同様な範囲が適当である。

20

また、上記の付加的な予備活性化に使用される有機金属化合物、溶媒の種類および必要に応じて用いられる電子供与体については、本発明にかかるオレフィン - ジアルケニルシラン類共重合による予備活性化と同様なものが使用可能である。

【0018】

上記の予備活性化触媒 [I] を製造する際に使用する 1 遷移金属化合物触媒成分としては、周期律表第 I I I 族 ~ 第 V I I I 族から選択される遷移金属を含む化合物を挙げることができ、具体的には T i、Z r、H f、N b、T a、C r および V から選択される 1 種以上の遷移金属を含む化合物が挙げられる。

30

【0019】

このような 1 遷移金属化合物触媒成分としては、公知のオレフィン重合用触媒成分を挙げることができるが、具体的にはチタン化合物、マグネシウム化合物、および必要に応じて、分子内に酸素、窒素、燐、硫黄のいずれか 1 種以上を含む電子供与体を接触して得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて電子供与体からなる担持型触媒成分や、四塩化チタンを還元して得られた三塩化チタン組成物と四価のチタン化合物および / または電子供与体を接触して得られる三塩化チタン系触媒成分が挙げられる。また、シクロペンタジエニル化合物と遷移金属化合物を接触して得られるメタロセン化合物も使用可能である。該メタロセン化合物は更に S i O₂、A l₂ O₃ 等の無機化合物あるいはポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子化合物に担持したのもも使用可能である。

40

【0020】

また、上記の予備活性化触媒 [I] を製造する際に使用されるもう一つの成分である 2 周期律表第 I 族 ~ 第 I I I 族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分 (R M 1) としては、有機アルミニウム化合物、硼素系有機金属化合物が好適であり、有機アルミニウム化合物としては、下記の一般式 [1]、[2]、[3] の化合物が挙げられる。

【0021】

【化1】

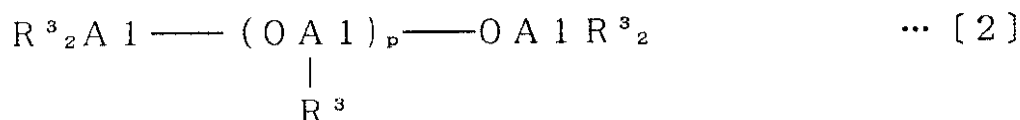


【0022】

(式中、 R^1 、 R^2 は炭化水素基またはアルコキシ基を、 X はハロゲンを表し、また p 、 q は $0 < p + q \leq 3$ の任意の整数を表す。)

【0023】

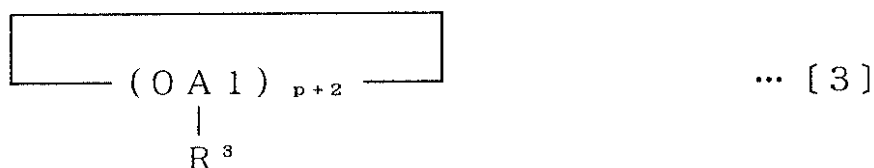
【化2】



10

【0024】

【化3】



20

【0025】

(一般式〔2〕〔3〕中、 R^3 は炭化水素基を表し、 p は $4 \sim 30$ の整数を表す。)

【0026】

一般式〔1〕の有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリス n -ヘキシルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ n -プロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられ、他にジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウムも挙げられる。これらのうちで好ましいものは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドである。これらの有機アルミニウム化合物は1種だけでなく、2種以上を混合して用いることもできる。

30

【0027】

一般式〔2〕、〔3〕の有機アルミニウム化合物の具体例としては、 R^3 がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリーール基等である化合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいのは、アルキル基であり、各 R^3 は同一でも異なっても良い。また、 p は $4 \sim 30$ の整数であるが、好ましくは $6 \sim 30$ 、特に好ましくは $8 \sim 30$ である。

40

【0028】

なお、2周期律表第I族~第II族から選択される金属を含む有機金属化合物触

50

媒成分 (RM1) として、有機アルミニウム化合物のほかに、硼素系有機金属化合物も好適であるが、この硼素系有機金属化合物は、遷移金属化合物と硼素原子を含むイオン性化合物とを反応させることにより得られる。

このとき用いられる遷移金属化合物としては、予備活性化触媒 [I] を製造する際に使用する 1 遷移金属化合物触媒成分と同様なものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、シクロペンタジエニル化合物と遷移金属化合物を接触して得られるメタロセン化合物である。

また、硼素原子を含むイオン性化合物としては、具体的には、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ - n - ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリウム等が挙げられる。

【0029】

更に上記の予備活性化触媒 [I] を製造する際に必要に応じて用いられる 3 電子供与体 (E1) としては、分子内に酸素、窒素、燐、硫黄のいずれか 1 種以上を含む化合物が挙げられ、具体的には Si - O 結合を有する有機ケイ素化合物、エステル、エーテル等が好ましく用いられる。

【0030】

上記の予備活性化触媒 [I] と周期律表第 I 族 ~ 第 I I I 族から選ばれる金属を含む [I I] 有機金属化合物触媒成分 (RM2)、および必要に応じて [I I I] 電子供与体 (E2) を組み合わせることでなる触媒を用いてプロピレンを単独重合またはプロピレンと他のオレフィンと共重合することにより、高溶融張力を有するプロピレン (共) 重合体組成物は得られる。

【0031】

本発明の (b) プロピレン単独重合体またはプロピレンと他のオレフィンとの共重合体は、プロピレン単独重合、プロピレンと他の共オレフィンとのランダム共重合や、プロピレンの単独重合、若しくはプロピレン以外の共オレフィン含有量が 3 重量% 以下となるようなプロピレンと少量のプロピレン以外の共オレフィンとの共重合後に、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとのランダム共重合を実施する、いわゆるブロック共重合により得られる。

【0032】

本発明に係るプロピレン共重合体の重合に用いられるプロピレン以外のオレフィンとしては、特に限定はされないが、炭素数 2 ~ 12 のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、ブテン - 1、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、ヘプテン - 1、オクテン - 1 等の直鎖モノオレフィン類、4 - メチルペンテン - 1、2 - メチルペンテン - 1 等の枝鎖モノオレフィン類、更にはスチレン類等が挙げられ、なかでも、エチレン、1 - ブテン、および 4 - メチル - 1 - ペンテンを用いることがより好ましく、更に最も好ましくは、エチレンを用いる態様が挙げられる。

【0033】

プロピレン以外のオレフィンは 1 種類にかぎらず 2 種類以上含まれていても差し支えない。具体的にはプロピレン - エチレン共重合、プロピレン - ブテン - 1 共重合、プロピレン - ヘキセン - 1 共重合、プロピレン - オクテン - 1 共重合、プロピレン - 4 - メチルペンテン - 1 共重合、プロピレン - エチレン - ブテン - 1 共重合、プロピレン - エチレン - 4 - メチルペンテン - 1 共重合、プロピレン - エチレン - ヘキセン - 1 共重合、プロピレン - エチレン - オクテン - 1 共重合等が挙げられる。プロピレン共重合体中のプロピレン以外の共オレフィン含有量は特に限定されないが、本来のプロピレン重合体の特徴を発揮させる観点から、30 重量% 以下であることが望ましい。

【0034】

本発明に係るプロピレン (共) 重合体組成物を得るのに、上で詳述した予備活性化触媒 [

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】
更に必要に応じて用いられる [I I I] 電子供与体 (E 2) としては、分子内に酸素、窒素、燐、硫黄のいずれか 1 種以上を含む化合物が挙げられ、具体的には S i - O 結合を有する有機ケイ素化合物、エステル、エーテル等が好ましく用いられる。

10

【 0 0 3 6 】

【 0 0 3 7 】

【 0 0 3 8 】

【 0 0 3 9 】

【 0 0 4 0 】

【 0 0 4 1 】

【 実 施 例 】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。実施例、比較例において用いられてい

20

30

40

50

る用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) 固有粘度：〔 〕、既述の方法により測定した。(単位：d l / g)

(2) 溶融張力：(M S)、既述の方法により測定した。(単位：c N)

【 0 0 4 2 】

実施例 1

(予備活性化触媒 [I] の調整)

傾斜羽根を備えた攪拌機付きの容量 1 0 0 0 m l の反応器に窒素ガス雰囲気下精製ヘキサン 2 0 0 m l、トリエチルアルミニウム 3 ミリモルおよび特開昭 6 2 - 1 0 4 8 1 2 号公報における実施例 1 記載の方法で得られた塩化マグネシウム担持型チタン触媒成分をチタン原子換算で 1 . 1 ミリモル添加した後、2 5 の温度でプロピレンを 0 . 1 3 M P a の圧力で 7 3 分間、この反応器に供給することにより、プロピレン 6 . 6 グラム重合させた。

10

プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄み液の除去および精製ヘキサンの添加からなる操作を 3 回行った後、精製ヘキサン 2 0 0 m l で再懸濁して、窒素雰囲気を保ってジエチルアルミニウムエトキサイトを 7 . 0 ミリモル、ジメチルジアルシルランを 3 0 ミリモル添加した。

その後、エチレンを 0 . 1 7 M P a の圧力、2 0 の温度で 1 0 0 分間供給することにより、エチレンが 2 5 . 2 グラム反応するまで、ジメチルジアルシルランと共重合させた。エチレンの供給が終わったところで、反応器内を窒素で置換し、上澄み液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を 5 回行った後、精製ヘキサン 2 0 0 m l で再懸濁して予備活性化触媒 [I] を得た。

20

【 0 0 4 3 】

(プロピレン重合体組成物の製造)

内容積 3 リットルのオートクレーブに窒素ガス雰囲気下、精製ヘキサン 1 5 0 0 m l、トリエチルアルミニウム 3 . 0 ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン 0 . 3 ミリモルおよび予備活性化触媒 [I] を T i 原子換算で 0 . 0 4 2 ミリモル挿入した後、7 0 の温度で水素 3 0 0 m l をプロピレン圧で封入し、その後、反応器の圧を 0 . 7 9 M P a に保って、6 0 分間、プロピレンを供給した。重合終了後、生成固体を含む固体を濾過し、白色粉末と液相に分離した。この白色粉末を乾燥した後、プロピレン重合体組成物を 3 4 6 g 得た。

30

【 0 0 4 4 】

更に、該プロピレン重合体組成物 1 0 0 重量部に対して、テトラキス [メチレン - 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] メタン 0 . 1 重量部、およびステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量部を混合し、該混合物をスクリュウー径 1 5 m m の押出造粒機を用いて 2 3 0 にて溶融混練、造粒し、ペレット化されたプロピレン重合体組成物を得た。

【 0 0 4 5 】

比較例 1

実施例 1 の (予備活性化触媒 [I] の調整) 工程においてジメチルジアルシルランを用いないこと以外は、実施例 1 と同様にプロピレン重合体のペレットを得た。

40

【 0 0 4 6 】

比較例 2

実施例 1 において、予備活性化を全く行わなかった以外は、実施例 1 と同様に、プロピレン重合体のペレットを得た。

【 0 0 4 7 】

以上の実施例 1、比較例 1、2 の条件および結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

実施例および 比較例No.	実施例 1	比較例 1	比較例 2
固有粘度 [η] (dl/g)	2.30	2.30	2.30
溶融張力 (MS) (cN)	4.1	2.3	2.1

10

【0049】

実施例 2

実施例 1 と同様にして得たプロピレン重合体組成物のペレットについて、260 にて T - ダイ付きのスクリー径が 65 mm である押出機を用いて、押出シーティングを行い、厚さ 0.5 mm のシートを得た。次にシートの加熱真空成形性をモデル的に評価するため、該シートを 40 cm 四方の枠に固定し、210 の恒温室に入れて、挙動を観察した。シートは加熱により、中央部が垂下し始め、40 mm 垂下したところで、垂下が停止し、逆に垂下部が上昇した。垂下停止後 7 秒間を経過すると再びシートは垂下し始め、以後は垂下するのみであった。垂下量が少なくまた再垂下開始までの時間が 7 秒間と比較的長く、該シートは加熱真空成形性に極めて優れていることが判明した。

20

【0050】

比較例 3

実施例 2 において、本発明の方法で得られたプロピレン重合体組成物のペレットに代えて、比較例 1 と同様にして得られたプロピレン重合体のペレットを用いること以外は実施例 2 と同様にしてシートを得た。該シートについて実施例 2 と同様に加熱挙動を観察したところ、シートの垂下が停止したのは 43 mm のところであり、また再垂下開始までの時間は 4 秒間と短く、上記実施例 2 に比較して加熱真空成形性に劣っていた。

30

【0051】

比較例 4

実施例 2 において、本発明の方法で得られたプロピレン重合体組成物のペレットに代えて、比較例 2 と同様にして得られたプロピレン重合体のペレットを用いること以外は実施例 2 と同様にしてシートを得た。該シートについて実施例 2 と同様に加熱挙動を観察したところ、シートの垂下が停止したのは 45 mm のところであり、また再垂下開始までの時間は 3 秒間と短く、上記実施例 2 に比較して加熱真空成形性に劣っていた。

【0052】

【発明の効果】

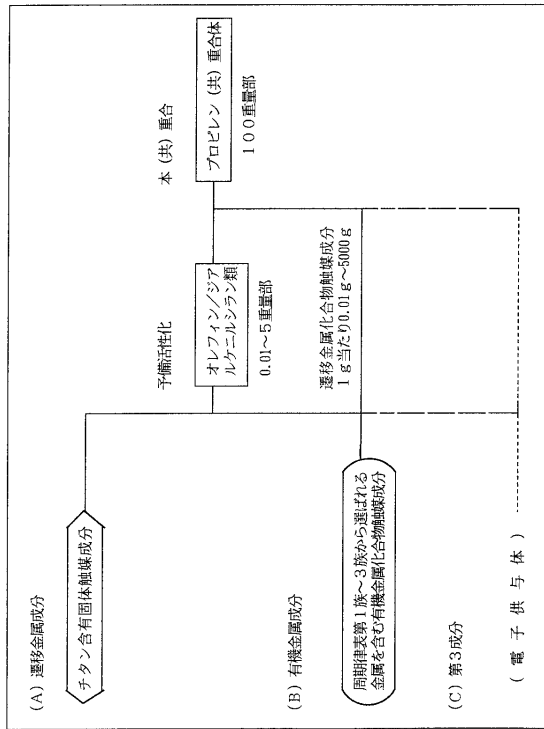
本発明において予備活性化触媒の存在化に製造されるプロピレン(共)重合体組成物は、前記実施例にも示したように、溶融張力が高いので、成形性に優れている。特に中空成形、発泡成形、押出成形、熱成形等に好適であるが、これらの成形分野に限らず、射出成形、T - ダイ成形により、各種工業用部品、中空容器等の各種容器、フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品の用に供することができる。したがって、プロピレン(共)重合体組成物の利用分野が大幅に拡大される。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るプロピレン(共)重合体組成物の製造方法を例示するフローシートである。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 208613 (JP, A)
特開平07 - 304825 (JP, A)
特開平02 - 265905 (JP, A)
特開平02 - 124906 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L 23/10
C08F 10/06