

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/093266

発行日 平成29年4月27日 (2017. 4. 27)

(43) 国際公開日 **平成28年6月16日 (2016. 6. 16)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10	4J002
CO8L 51/06 (2006.01)	CO8L 51/06	4J026
CO8F 255/02 (2006.01)	CO8F 255/02	4J128
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 71 頁)

出願番号 特願2016-533741 (P2016-533741)	(71) 出願人 000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/084496	
(22) 国際出願日 平成27年12月9日 (2015. 12. 9)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-249270 (P2014-249270)	(74) 代理人 110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(32) 優先日 平成26年12月9日 (2014. 12. 9)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 板倉 啓太 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会 社プライムポリマー内
	(72) 発明者 小田原 晶子 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会 社プライムポリマー内
	(72) 発明者 木ノ内 智 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会 社プライムポリマー内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

本発明は、剛性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体を得られるプロピレン系樹脂組成物を提供することを課題とする。前記課題は、エチレン重合体を側鎖に持つグラフト型エチレン系共重合体を含有することを特徴とするオレフィン系樹脂を含んだプロピレン系樹脂組成物により解決することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して得られた 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重でのメルトフローレート (M F R) が 0 . 1 ~ 5 0 0 g / 1 0 m i n であるプロピレン系重合体 () 1 重量部以上 9 9 重量部以下、および下記要件 (I) ~ (V) を満たすオレフィン系樹脂 () 1 重量部以上 9 9 重量部以下 (() と () との合計は 1 0 0 重量部である) を含有することを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

(I) オレフィン系樹脂 () は、エチレン・ - オレフィン共重合体からなる主鎖、およびエチレン重合体からなる側鎖を有するグラフト型オレフィン系重合体 [R 1] を含む。

(I I) オレフィン系樹脂 () は、示差走査熱量分析 (D S C) による測定において 6 0 ~ 1 3 0 の範囲に融解ピークを示し、該融解ピークにおける融解熱量 H が 5 ~ 1 0 0 J / g の範囲にある。

(I I I) クロス分別クロマトグラフ (C F C) により測定された 2 0 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合 E が 4 5 w t % 以下である。

(I V) 示差走査熱量分析 (D S C) により測定されたガラス転移温度 T g が - 8 0 ~ - 3 0 の範囲にある。

(V) 1 3 5 のデカリン中で測定された極限粘度 [] が 0 . 1 ~ 1 2 d l / g の範囲にある。

【請求項2】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖の重量平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の範囲にある請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖に含まれる炭素原子 1 0 0 0 個あたり、側鎖が 0 . 3 ~ 2 0 の平均頻度で存在する請求項1または2に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】

オレフィン系樹脂 () が下記要件 (V I) をさらに満たす請求項1~3のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(V I) A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して得られた 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重でのオレフィン系樹脂 () の M F R を M g / 1 0 m i n とし、 1 3 5 のデカリン中で測定されたオレフィン系樹脂 () の極限粘度 [] を H g / d l としたとき、下記関係式 (E q - 1) で表される値 A が 3 0 ~ 2 8 0 の範囲にある。

$$A = M / \exp (- 3 . 3 H) \cdot \cdot \cdot (E q - 1)$$

【請求項5】

オレフィン系樹脂 () が下記要件 (V I I) をさらに満たす請求項1~4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(V I I) 2 0 0 でのパルス核磁気共鳴測定 (パルス N M R) において、 C a r r P u r c e l l M e i b o o m G i l l 法で得られた自由誘導減衰曲線を、ローレンツ関数にて4成分近似した場合の最も運動性の高い成分のスピンスピン緩和時間 (T 2) が 1 5 0 ~ 5 0 0 m s の範囲にあって、該成分の存在比が 1 5 ~ 5 0 % の範囲にある。

【請求項6】

下記 (A) ~ (C) の成分を含むオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも1種の - オレフィンとを共重合する工程を含むことを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載のオレフィン系樹脂 () の製造方法。

(A) 下記一般式 (I) で表される架橋メタロセン化合物

(B) 下記一般式 [B] で表される遷移金属化合物

(C) (C - 1) 有機金属化合物、 (C - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C - 3) 架橋メタロセン化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対

10

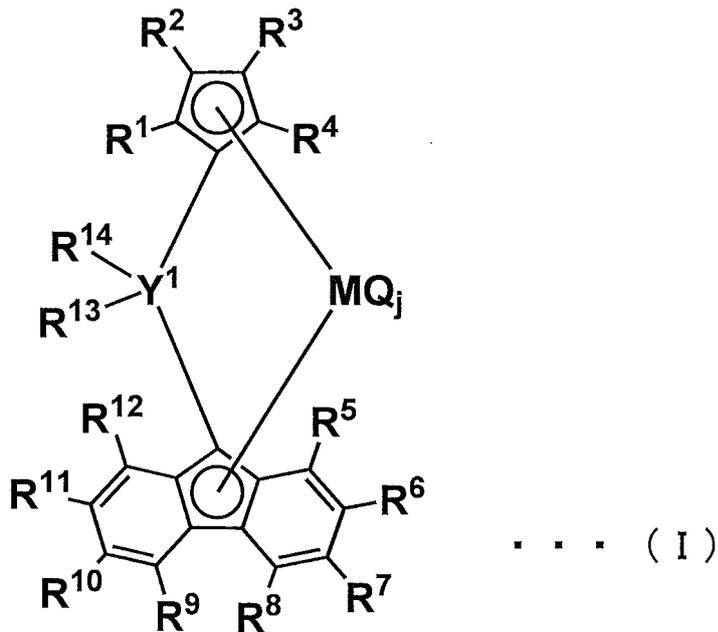
20

30

40

50

を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物
【化 1】



10

20

(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

R^6 および R^{11} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよく；ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} が全て水素原子であることはない。

30

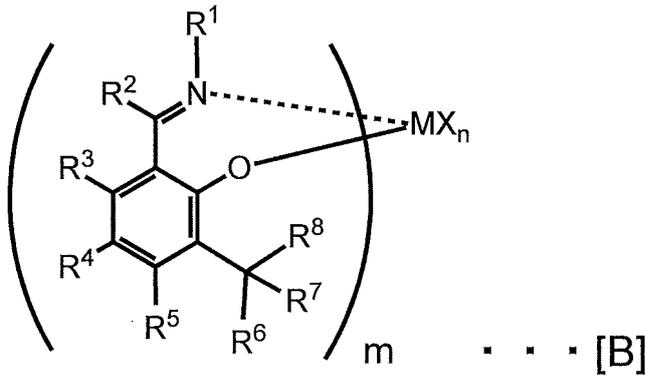
R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示す。

M はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。

Q はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素数 4 ~ 10 の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、 j は 1 ~ 4 の整数を示し、 j が 2 以上の整数の場合は複数ある Q はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【化 2】



10

(一般式 [B] 中、M は周期表第 4 または 5 族の遷移金属原子を示す。

m は 1 ~ 4 の整数を示す。

R¹ は、一般式 C_{n'}H_{2n'+1} (n' は 1 ~ 8 の整数である) で表わされる炭素原子数 1 ~ 8 の炭化水素基を示す。

R² ~ R⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

20

R⁶ ~ R⁸ は炭化水素基であって、そのうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基であり、また、m が 2 以上の整数の場合には、式 [B] の構造単位相互間において R² ~ R⁸ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

n は、M の価数を満たす数であり、X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、n が 2 以上の整数である場合には、複数の X は互いに同一であっても、異なってもよく、また、X で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよい。

30

【請求項 7】

前記共重合する工程が、80 ~ 300 の温度範囲における溶液重合法により共重合する工程である、請求項 6 に記載のオレフィン系樹脂 () の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系樹脂組成物および該組成物からなる成形体に関する。更に詳しくは、剛性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体が得られるプロピレン系樹脂組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン樹脂は、日用雑貨、台所用品、包装用フィルム、家電製品、機械部品、電気部品、自動車部品など、種々の分野で利用されており、要求される性能に応じて種々の改質材や添加剤が配合されたプロピレン系樹脂組成物が使用されている。また、循環型社会を形成するための 3 R (Reduce、Reuse、Recycle) への取り組みとして、最近各産業分野で薄肉成形品による軽量化が試みられている。成形品を軽量化または薄肉化しても十分な剛性と耐衝撃性が得られるようにプロピレン系樹脂組成物の改良が進められている。

【0003】

一般に、ポリプロピレン樹脂の改質材として、エチレン・オレフィン系共重合体が

50

らなる軟質オレフィン系樹脂が配合される。更なる性能向上のため、結晶性のポリエチレンセグメントと非晶性あるいは低結晶性のエチレン・ - オレフィン系共重合体セグメントとが化学的に結合した、オレフィン系ブロックポリマーの改質材としての応用に期待が持たれている。

【 0 0 0 4 】

このようなオレフィン系ブロックポリマーに関する技術としては、特許文献 1 に開示のリビング重合触媒を用いて得られるポリエチレンセグメントとエチレン・ - オレフィン系共重合体セグメントとからなる直鎖状ブロックポリマーに関する技術や、特許文献 2 に開示の 2 種の触媒間の可逆的な連鎖移動反応を利用したマルチブロック構造のポリマーの製造に関する技術が挙げられる。

10

【 0 0 0 5 】

このような直鎖状のブロックポリマーとは別に、特許文献 3 ~ 8 には、主鎖および側鎖からなり、その一方がソフトセグメント、他方がハードセグメントである異種組成セグメントからなるグラフト型共重合体を得る方法が提案されている。これらの開示は、総じて、末端にビニル基を有するポリエチレン等のハードセグメントを合成し、その合成に次いで、あるいはその合成と同時に、このポリエチレン等ハードセグメントを、エチレンや炭素数 3 以上の - オレフィンと共重合させることによって主鎖であるソフトセグメントに導入する技術がベースになっている。

【 0 0 0 6 】

たとえば、特許文献 3 や特許文献 4 には、特定のメタロセン触媒を用いて生成した末端ビニルポリエチレンをエチレンと共重合させてグラフト型オレフィンポリマーを得る方法が開示されている。本開示技術では、末端にビニル基を有すポリエチレンが得られるものの、末端ビニル生成効率が低く、そのため、側鎖として取り込まれなかったポリエチレンが多量に残ってしまう。このグラフトポリマーをポリプロピレン樹脂に配合した際には、多量に含まれる未反応ポリエチレンが耐衝撃性等の機械物性を悪化させるので、このグラフトポリマーの改質樹脂としての性能には改善の余地があり、このグラフトポリマーを使用しても所望の物性を発現するポリプロピレン樹脂組成物を得るに至っていない。

20

【 0 0 0 7 】

一方、特許文献 5 ~ 7 では、特定の非メタロセン系錯体触媒を用いることによって高い生成率にて側鎖用の末端ビニルポリエチレンを合成する技術が開示されている。本発明者らは、これら特許文献 5 または 7 の実施例に開示された主鎖生成用の触媒を用いて追試を行って見たところ、一定量の末端ビニルポリエチレンが主鎖中に共重合されるものの、末端ビニルポリエチレンを高効率に取り込む高温条件での生産性が低いことを確認している。このようにして得られるブロックポリマーでは側鎖導入量も限定されるので、このブロックポリマーをポリプロピレンの改質樹脂として活用しようとしてもその改質性能は不十分である。

30

【 0 0 0 8 】

特許文献 8 には、共担持触媒系により、高効率に側鎖を導入する手法が開示されているが、主鎖が結晶性の重合体に限定され、プロピレン系樹脂の改質用に適した非晶または低結晶領域の重合体を製造することは困難であった。

40

【 0 0 0 9 】

このように、公知技術に開示された、異種ポリマーが化学的に連結したブロックポリマーやグラフトポリマーをポリプロピレン樹脂の改質材として適用しても、高度に高剛性と高耐衝撃性とが両立されたプロピレン系樹脂組成物を得るに至っていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 8 4 8 0 6 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 2 - 2 3 7 0 1 3 号公報

【 特許文献 3 】 特表 1 9 9 6 - 5 0 2 3 0 3 号公報

50

【特許文献4】特開2001-527589号公報

【特許文献5】特開2002-105132号公報

【特許文献6】特開2007-39540号公報

【特許文献7】特開2007-39541号公報

【特許文献8】特開2009-144148号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れるプロピレン系樹脂組成物を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、エチレン重合体を側鎖に持つグラフト型エチレン・オレフィン系共重合体を相当量含有するオレフィン系樹脂を含んだプロピレン系樹脂組成物が、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れることを見出した。

【0013】

前記オレフィン系樹脂に含有されるグラフト型エチレン・オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度 T_g が低い主鎖と特定の分子構造の結晶性ポリエチレンを側鎖に有する。そのため、前記オレフィン系樹脂をポリプロピレンに添加した際、低 T_g を有する主鎖により低温衝撃性が発現されると同時に、物理化架橋点として作用する側鎖ポリエチレン成分により剛性や硬度が良好に発現された結果、プロピレン系樹脂組成物の剛性、硬度と耐衝撃性とのバランスが著しく向上したものと推察される。

20

【0014】

このように、本発明者は、エチレン重合体を側鎖に持つグラフト型エチレン・オレフィン系共重合体を含有することを特徴とするオレフィン系樹脂を含んだプロピレン系樹脂組成物により、剛性、硬度および耐衝撃性の全ての要件を高度な水準で実現することができたことから、本発明を完成させるに至った。

【0015】

すなわち、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、以下の[1]~[7]に関する。

[1] ASTM D1238Eに準拠して得られた230、2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10minであるプロピレン系重合体()1重量部以上99重量部以下、および下記要件(I)~(V)を満たすオレフィン系樹脂()1重量部以上99重量部以下()と()との合計は100重量部である)を含有することを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

30

(I)オレフィン系樹脂()は、エチレン・オレフィン共重合体からなる主鎖、およびエチレン重合体からなる側鎖を有するグラフト型オレフィン系重合体[R1]を含む。

(II)オレフィン系樹脂()は、示差走査熱量分析(DSC)による測定において60~130の範囲に融解ピークを示し、該融解ピークにおける融解熱量Hが5~100J/gの範囲にある。

40

(III)クロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定された20以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合Eが45wt%以下である。

(IV)示差走査熱量分析(DSC)により測定されたガラス転移温度 T_g が-80~-30の範囲にある。

(V)135のデカリン中で測定された極限粘度[]が0.1~12dl/gの範囲にある。

[2]グラフト型オレフィン系重合体[R1]の側鎖の重量平均分子量が500~10000の範囲にある[1]に記載のプロピレン系樹脂組成物。

[3]グラフト型オレフィン系重合体[R1]の主鎖に含まれる炭素原子1000個あたり、側鎖が0.5~20の平均頻度で存在する[1]または[2]に記載のプロピレン系

50

樹脂組成物。

[4] オレフィン系樹脂 () が下記要件 (V I) をさらに満たす [1] ~ [3] のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(V I) A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して得られた 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重でのオレフィン系樹脂 () の M F R を $M \text{ g} / 1 0 \text{ min}$ とし、1 3 5 のデカリン中で測定されたオレフィン系樹脂 () の極限粘度 [] を $H \text{ g} / \text{dl}$ としたとき、下記関係式 (E q - 1) で表される値 A が 3 0 ~ 2 8 0 の範囲にある。

$$A = M / \exp(-3.3H) \cdots (E q - 1)$$

[5] オレフィン系樹脂 () が下記要件 (V I I) をさらに満たす [1] ~ [4] のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(V I I) 2 0 0 でのパルス核磁気共鳴測定 (パルス N M R) において、C a r r P u r c e l l M e i b o o m G i l l 法で得られた自由誘導減衰曲線を、ローレンツ関数にて 4 成分近似した場合の最も運動性の高い成分のスピンスピン緩和時間 (T_2) が 1 5 0 ~ 5 0 0 m s の範囲にあって、該成分の存在比が 1 5 ~ 5 0 % の範囲にある。

[6] 下記 (A) ~ (C) の成分を含むオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 2 0 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとを共重合する工程を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載のオレフィン系樹脂 () の製造方法。

【 0 0 1 6 】

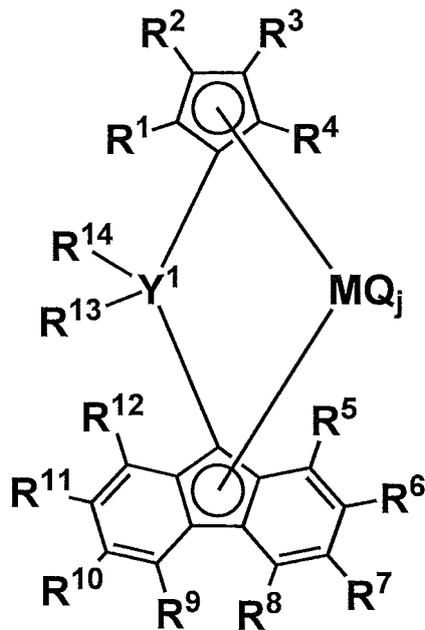
(A) 下記一般式 (I) で表される架橋メタロセン化合物

(B) 下記一般式 [B] で表される遷移金属化合物

(C) (C - 1) 有機金属化合物、(C - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (C - 3) 架橋メタロセン化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

【 0 0 1 7 】

【 化 1 】



⋯ (I)

【 0 0 1 8 】

(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 R^1 ~ R^4 のうち隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 1 9 】

R^6 および R^{11} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよく；ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} が全て水素原子であることはない。

【0020】

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示す。

【0021】

Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

10

【0022】

Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。

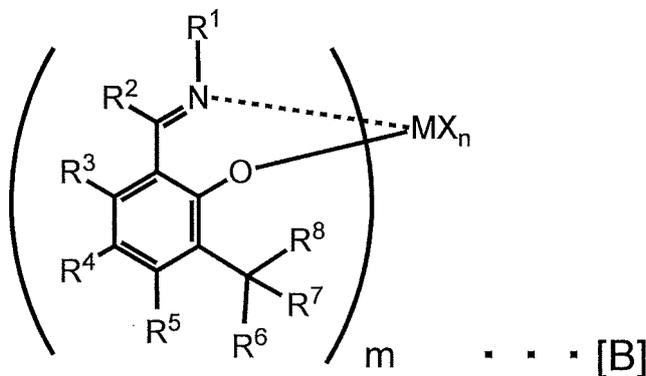
【0023】

Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素数4～10の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1～4の整数を示し、jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なってもよい。）

【0024】

【化2】

20



30

【0025】

(一般式[B]中、Mは周期表第4または5族の遷移金属原子を示す。

【0026】

mは1～4の整数を示す。

【0027】

R^1 は、一般式 $C_{n'} \cdot H_{2n'+1}$ (n' は1～8の整数である)で表わされる炭素原子数1～8の炭化水素基を示す。

【0028】

$R^2 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

40

【0029】

$R^6 \sim R^8$ は炭化水素基であって、そのうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基であり、また、mが2以上の整数の場合には、式[B]の構造単位相互間において $R^2 \sim R^8$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。

【0030】

nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、

50

ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の整数である場合には、複数の X は互いに同一であっても、異なってもよく、また、 X 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。

[7]前記共重合する工程が、80~300の温度範囲における溶液重合法により共重合する工程である、[6]に記載のオレフィン系樹脂()の製造方法。

【発明の効果】

【0031】

本発明にかかるプロピレン系樹脂組成物は高剛性と高耐衝撃性とのバランスに優れることから、自動車部品、食品容器、医療容器などの各種製品に好適に使用することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明のプロピレン系樹脂組成物に含有されるプロピレン系重合体()およびオレフィン系樹脂()について説明する。

プロピレン系重合体()

プロピレン系重合体()は、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレンおよび α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体、またはプロピレンとエチレンおよび α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種とのブロック共重合体である。前述の α -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘブテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘブテン、メチルエチル-1-ヘブテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等を挙げることができる。この中でも1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンの α -オレフィンを好ましく用いることができる。

20

30

【0033】

プロピレン系重合体()のASTM D1238に準拠した得られた230、荷重2.16kgでのメルトフローレート(MFR)は、0.1~500g/10分、好ましくは0.2~400g/10分、さらに好ましくは0.3~300g/10分である。プロピレン系重合体()のMFRが上記範囲よりも低い場合、プロピレン系樹脂組成物中のプロピレン系重合体()とオレフィン系樹脂()との分散性が悪化し、機械強度が低下する場合がある。また、プロピレン系重合体()のMFRが上記範囲よりも高い場合、プロピレン系重合体()自体の強度が低下し、得られたプロピレン系樹脂組成物の機械的強度が低くなる場合がある。

オレフィン系樹脂()

オレフィン系樹脂()は、オレフィン系重合体一種のみで構成されていてもよいし、二種以上のオレフィン系重合体から構成されていてもよいが、必ず下記要件(I)~(V)を全て満たすことを特徴としている。

(I)オレフィン系樹脂()は、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる主鎖、およびエチレン重合体からなる側鎖を有するグラフト型オレフィン系重合体[R1]を含む。

(II)オレフィン系樹脂()は、示差走査熱量分析(DSC)による測定において60~130の範囲に融解ピークを示し、該融解ピークにおける融解熱量Hが5~100J/gの範囲にある。

(III)クロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定された20以下のオルトジ

40

50

クロロベンゼン可溶成分の割合 E (wt%) が 45 wt% 以下である。

(IV) 示差走査熱量分析 (DSC) により測定されたガラス転移温度 T_g が $-80 \sim -30$ の範囲にある。

(V) 135 のデカリン中で測定された極限粘度 [] が $0.1 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ の範囲にある。

以下、これらの要件 (I) ~ (V) について具体的に説明する。

〔要件 (I)〕

オレフィン系樹脂 () は、例えば後述する重合方法によって製造されることにより、オレフィン系重合体 [R1] を必須の構成成分とする。該オレフィン系重合体 [R1] は、主鎖および側鎖を有するグラフト共重合体である。

【0034】

なお、本発明において「グラフト共重合体」という語は、主鎖に対し側鎖が 1 本以上結合した T 型ポリマー或いは櫛形ポリマーである。ただし、側鎖には本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、エチレン以外の繰り返し単位を含むことができる。

【0035】

このように、オレフィン系重合体 [R1] は主鎖構造が非晶性または低結晶性のエチレン系共重合体であるにも関わらず、結晶性側鎖構造を有していることから、本発明のオレフィン系樹脂 () は、一般的なエチレン系エラストマー、例えば、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体やエチレン/オクテン共重合体などに比べ、べたつきが小さく、製品ペレットのハンドリング性が良好である。

【0036】

本発明のオレフィン系重合体 [R1] は、上述のとおり、主鎖および側鎖を有するグラフト共重合体である。本発明において、オレフィン系重合体 [R1] は、主鎖および側鎖に関して、下記 (i) ~ (v) の要件を満たすことが好ましい。

(i) 主鎖が、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種以上の - オレフィンとの共重合体からなり、前記エチレンから導かれる繰り返し単位を $60 \sim 97 \text{ mol\%}$ 、 - オレフィンから導かれる繰り返し単位を $3 \sim 40 \text{ mol\%}$ 含む。

(ii) 主鎖部位の重量平均分子量が $20000 \sim 400000$ である。

(iii) 側鎖が、エチレンから導かれる繰り返し単位から成る。

(iv) 側鎖の重量平均分子量が $500 \sim 10000$ の範囲にある。

(v) 主鎖に含まれる炭素原子 1000 個あたり、側鎖が $0.3 \sim 20$ の平均頻度で存在する。

【0037】

以下、これらの要件 (i) ~ (v) について具体的に説明する。

〔要件 (i)〕

オレフィン系重合体 [R1] の主鎖はエチレン・ - オレフィン共重合体からなり、柔軟性や改質材としての低温特性などの特性を担う部位となる。そのため、オレフィン系重合体 [R1] の主鎖は、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位からなることが好ましい。

【0038】

ここでエチレンと共重合する炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンの具体例としてはプロピレン、1 - ブテン、2 - メチル - 1 - プロペン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、2 - エチル - 1 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、1 - ヘブテン、メチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ペンテン、トリメチル - 1 - ブテン、メチルエチル - 1 - ブテン、1 - オクテン、メチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ヘキセン、プロピル - 1 - ヘブテン、メチルエチル - 1 - ヘブテン、トリメチル - 1 - ペンテン、プロピル - 1 - ペンテン、ジエチル - 1 - ブテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウ

10

20

30

40

50

ンデセン、1 - ドデセン等を挙げることができる。

【0039】

より好ましくは、炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、さらより好ましくは炭素原子数3～8の α -オレフィンである。具体的には、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 - デセンなどの直鎖状オレフィンや、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン等の分岐状オレフィンを挙げることができ、中でもプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが好ましい。

【0040】

オレフィン系重合体[R1]の主鎖中のエチレンから導かれる繰返し単位の全繰返し単位に対するモル比は、好ましくは60～97mol%、より好ましくは60～95mol%、さらに好ましくは65～90mol%、特に好ましくは65～85mol%の範囲である。また、 α -オレフィンから導かれる繰返し単位の全繰返し単位に対するモル比は、好ましくは3～40mol%、より好ましくは5～40mol%、さらに好ましくは10～35mol%、特に好ましくは15～35mol%の範囲である。

10

【0041】

主鎖中のエチレンおよび α -オレフィンから導かれる繰返し単位のモル比が上記範囲にあることで、オレフィン系樹脂()は柔軟性に富み、低温特性に優れた性質となるため、オレフィン系樹脂()を含む本発明のプロピレン系樹脂組成物は低温耐衝撃性に優れる。一方、 β -オレフィンから導かれる繰返し単位が上記範囲を下回ると、得られるオレフィン系樹脂が柔軟性や低温特性に劣る樹脂となるので、該樹脂を含むプロピレン系樹脂組成物は低温耐衝撃性に劣る傾向がある。また、 α -オレフィンから導かれる繰返し単位のモル比が上記範囲を上回ると、後述する側鎖を形成するマクロモノマーを共重合するうえで不利に働くので、後述するグラフトポリマーによる効果が発揮されず、耐衝撃性、剛性の物性バランスに劣るプロピレン系樹脂組成物となる傾向がある。

20

【0042】

上記、主鎖中のエチレンおよび α -オレフィンから導かれる繰返し単位のモル比は、主鎖を製造する工程で重合反応系中に存在させるエチレンの濃度と α -オレフィンの濃度の割合を制御することにより調整できる。

【0043】

なお、主鎖の α -オレフィンから導かれる単位のモル比(mol%)、すなわち主鎖中の α -オレフィン組成割合は、以下の方法(1)または(2)により算出または定義することができる。

30

(1)オレフィン系樹脂()の製造過程において副生するエチレン・ α -オレフィン共重合体のみからなる成分の α -オレフィン組成を主鎖の α -オレフィンから導かれる単位と定義する。副生するエチレン・ α -オレフィン共重合体は、オレフィン系樹脂()をオルトジクロロベンゼン中に装入したときの、20℃以下の温度での溶出成分に相当するので、当該溶出成分中の α -オレフィン組成を、炭素核磁気共鳴分析(^{13}C -NMR)を用いた公知の方法により算出することで求めることができる。

(2)オレフィン系樹脂()の製造条件に照らし合理的な条件で主鎖部位のみとなる重合体を別途合成し、得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィン組成を分析することにより、間接的にオレフィン系重合体[R1]の主鎖の α -オレフィン組成と定義する。合理的な条件とは、重合系中のエチレンおよび α -オレフィンの濃度、エチレンと水素の分子存在比など、原理的にオレフィン系重合体[R1]の主鎖部位と同等の重合体が生成する条件である。特にオレフィン系樹脂()を製造する方法として、予め側鎖に相当するエチレン系重合体部位(マクロモノマー)を合成し、該マクロモノマーとエチレンと α -オレフィンを共重合して製造する方法を採用する場合は、マクロモノマーを添加しないこと以外は同一の条件とした重合を別途実施し、得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィン組成を分析することにより、間接的にオレフィン系重合体[R1]の主鎖の α -オレフィン組成と定義する。

40

50

〔要件 (i i) 〕

オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖の重量平均分子量は 2 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0 であり、より好ましくは 3 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 、さらに好ましくは 5 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 である。

【 0 0 4 4 】

オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖の重量平均分子量が上記範囲にあることにより、オレフィン系樹脂 () を含む本発明のプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性、剛性、靱性のバランスを良好に発揮する。一方、上記範囲を下回ると耐衝撃性や靱性が低下し、上記範囲を上回るとプロピレン系樹脂への分散不良がおり、所望の物性バランスを得ることが困難になる傾向がある。

10

【 0 0 4 5 】

オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖の重量平均分子量は、後述する製造工程において、重合系中のエチレン濃度を制御することで調整できる。エチレン濃度の制御方法としては、エチレン分圧調整や重合温度の調整が挙げられる。主鎖の重量平均分子量の調整は重合系中に水素を供給することでも可能である。

【 0 0 4 6 】

なお、主鎖の重量平均分子量は、上述した「要件 (i) 」において記載した - オレフィンから導かれる単位モル比 (m o l %) を算出または定義する方法に従ってエチレン・ - オレフィン共重合体を得て、当該重合体の重量平均分子量を常法にて測定することで求めることができる。例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により求められるポリエチレン換算の重量平均分子量から主鎖の重量平均分子量を求めることができる。

20

〔要件 (i i i) 〕

オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖は、実質エチレンから導かれる繰り返し単位からなるエチレン重合体部位であり、結晶性のエチレン重合体鎖からなる。

【 0 0 4 7 】

実質エチレンから導かれる繰り返し単位からなるエチレン重合体とは、エチレンから導かれる繰り返し単位モル比が、該エチレン重合体に含まれる全繰り返し単位に対し好ましくは 9 5 . 0 ~ 1 0 0 m o l % 、より好ましくは 9 8 . 0 ~ 1 0 0 m o l % 、さらに好ましくは 9 9 . 5 ~ 1 0 0 m o l % からなる重合体を示す。すなわち、その役割と特徴を損なわない範囲でエチレン以外の - オレフィンを含んでいてもよい。

30

【 0 0 4 8 】

オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖は、オレフィン系樹脂 () において物理化架橋点として作用し、プロピレン系樹脂組成物において、表面硬度向上や高剛性化の役割を担う。

【 0 0 4 9 】

オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖が、結晶性のエチレン重合体鎖であることは、本発明に係るオレフィン系樹脂 () の示差走査熱量分析 (D S C) において 6 0 ~ 1 3 0 の範囲に融解ピークが観測されること、すなわち 6 0 ~ 1 3 0 の範囲に融解温度 (T m) を有することで確認できる。

40

〔要件 (i v) 〕

オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖の重量平均分子量は、5 0 0 ~ 1 5 0 0 0 の範囲であり、好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の範囲であり、さらに好ましくは 5 0 0 ~ 5 0 0 0 の範囲であり、特に好ましくは 5 0 0 ~ 3 0 0 0 の範囲である。

【 0 0 5 0 】

オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖の重量平均分子量が上記範囲にあることで、オレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物は、高剛性であり高い表面硬度でありながら、高耐衝撃性を発現することができる。

【 0 0 5 1 】

側鎖の重量平均分子量が前記範囲を下回ると、側鎖成分の物理化架橋点としての役割が

50

低下し、オレフィン系樹脂()を含んだプロピレン系樹脂組成物は、表面硬度および剛性が低下する傾向がある。

【0052】

一方、側鎖の重量平均分子量が前記範囲を上回ると、主鎖に対する側鎖本数の低下により、プロピレン系樹脂組成物の剛性や表面硬度、靱性などの機械物性が低下するか、あるいはエチレン・ -オレフィン共重合体部位の相対量が低下するので、耐衝撃性が低下するおそれがある。

【0053】

オレフィン系重合体[R 1]は、エチレン重合体鎖であるマクロモノマーとエチレンおよび -オレフィンを共重合することにより得ることができる。すなわち、マクロモノマーの重量平均分子量が、オレフィン系重合体[R 1]の側鎖の重量平均分子量に相当する。従って、側鎖の重量平均分子量は、オレフィン系樹脂()のGPC測定により低分子量側の溶出成分として分離されるエチレン系重合体部位(マクロモノマー)の分子量を解析するか、または予め合成されたエチレン系重合体部位(マクロモノマー)のGPC測定を行うことで算出できる。

10

【0054】

側鎖の重量平均分子量の調整方法としては、後述するビニル末端マクロモノマー生成用触媒として用いる遷移金属化合物の種類を変更する方法や、重合条件を調整する方法が挙げられる。

20

〔要件(v)〕

オレフィン系重合体[R 1]の側鎖は、主鎖重合体分子鎖中の炭素原子1000個あたり0.3~20の平均頻度で存在し、好ましくは0.5~15の平均頻度、さらに好ましくは0.5~10の平均頻度で存在する。

【0055】

側鎖が上記範囲の平均頻度で主鎖に導入されていることで、オレフィン系樹脂()を含んだプロピレン系樹脂組成物は、表面硬度が高く、かつ剛性を保持しながら高耐衝撃性を発現することができる。

【0056】

一方で、側鎖が上記範囲を下回る平均頻度で主鎖に導入されている場合、側鎖による物理架橋点の効果が少なくなるので、該樹脂を含んだプロピレン系樹脂組成物は、剛性が低下する場合がある。また、側鎖が上記範囲を上回る平均頻度で主鎖に導入されている場合、エチレン重合体部位からなる結晶成分の相対量が大きくなるため、該樹脂を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性が低下する場合がある。

30

【0057】

上記側鎖の平均頻度を算出する方法は、例えば[a]後述する同位体炭素核磁気共鳴スペクトル(¹³C - NMR)を用いる方法、あるいは[b]ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による方法を用いることができる。

【0058】

以下、[a]、[b]について説明する。

【0059】

[a]オレフィン系重合体[R 1]は、主鎖がエチレンおよび炭素原子数3~20の -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の -オレフィンから導かれる繰り返し単位からなり、同位体炭素核磁気共鳴スペクトル(¹³C - NMR)による測定において、37.8~38.1ppmの範囲に前記 -オレフィンに由来するメチン炭素とは別に、側鎖と主鎖の接合部分のメチン炭素に帰属できるシグナルが観測されることが好ましい。

40

【0060】

該シグナルが観測される場合、次式にて側鎖平均頻度を求めることができる。

$$[\text{側鎖平均頻度}] = 1000 \times [I_{\text{PE-methine}}] / \{ [I_{\text{all-C}}] \times (100 - [R2'] - [M]) / 100 \};$$

[I_{PE-methine}] : 側鎖と主鎖の接合部分のメチン炭素の積分値

50

[I_{all-c}] : 全炭素積分値、

[R 2'] : [R 1] 製造時に副生する重合体以外の [R 2] のオレフィン系樹脂 () に占める重量比 (w t %)

[M] : [R 1] 製造時に添加あるいは生成するマクロモノマーのオレフィン系樹脂 () に占める重量比 (w t %)

[b] 前述の通り、オレフィン系樹脂 () をゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) により分析した場合に得られる低分子量側のピークは、共重合反応時に共重合せずに残存したエチレン系重合体部位 (マクロモノマー) に由来する。したがってその面積比からオレフィン系樹脂 () 中に含まれる残存したマクロモノマーの重量比を求めることが出来る。 [R 1] 製造時に添加あるいは生成するマクロモノマーの重量組成が明らかな場合、その重量組成と残存したマクロモノマーの重量比の差から側鎖平均頻度を求めることができる。具体的には次式で求めることが出来る。

10

[側鎖平均頻度] = ([M] - [M']) / (100 - [M']) × (1 / [M_{n-M}]) × 14 / { 1 - ([M] - [M']) / (100 - [M']) } × (1 / 1000) ;

[M] : [R 1] 製造時に添加あるいは生成するマクロモノマーの [R 1] 製造時に得られる樹脂全量 [R'] に占める重量比 (w t %)

[M'] : G P C から求められる残存したマクロモノマーの [R 1] 製造時に得られる樹脂全量 [R'] に占める重量比 (w t %)

[M_{n-M}] : マクロモノマーの数平均分子量

なお、上記方法 [a]、[b] により求められる平均頻度は、副生するエチレン・オレフィン共重合体が存在する場合、該重合体を側鎖本数 0 本としてカウントしたときの値である。

20

【 0 0 6 1 】

側鎖の本数は重合系中のマクロモノマーのモル濃度を制御することで調整可能である。例えば、一定の重合条件下で、側鎖分子量を一定とした場合、マクロモノマーの仕込み質量あるいは生成質量を多くすると、マクロモノマーのモル濃度が高くなり、生成するグラフトポリマーの側鎖本数が多くなる。また、マクロモノマーの仕込み質量あるいは生成質量を一定とした場合、側鎖分子量を小さくしたりすることで、マクロモノマーのモル濃度が高くなり、生成するグラフトポリマーの側鎖本数を多くすることができる。

【 0 0 6 2 】

また、後述する遷移金属化合物 (A) の種類を選択することによっても、側鎖の本数を調整することができ、たとえば高温で高共重合性を示し、高分子の重合体を生成する遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒を選択することで、側鎖本数を多くすることができる。

30

【 0 0 6 3 】

オレフィン系樹脂 () に含まれるオレフィン系重合体 [R 1] は、上述した (i) ~ (v) の要件を満たすことにより、オレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物が剛性、硬度、耐衝撃性の全ての要件を高度な水準で満たすという特徴をより顕著に発現させることができる。オレフィン系重合体 [R 1] は、より好ましくはさらに下記 (v i) の要件を満たす。

40

[要件 (v i)]

オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖のメチル分岐数は、側鎖に含まれる炭素 1000 個あたり 0 . 1 未満である。

【 0 0 6 4 】

側鎖のメチル分岐数が上記範囲にあることにより、側鎖のエチレン重合体部位の結晶性がより高まり、オレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物は、表面硬度や剛性が高くなる。

【 0 0 6 5 】

なお、メチル分岐数は上述した「要件 (i i i)」において記載した方法により G P C における低分子量側の溶出成分として分離された側鎖に相当するエチレン系重合体部位 (

50

マクロモノマー)、または予め合成された、側鎖に相当するエチレン系重合体部位(マクロモノマー)について、同位体炭素核磁気共鳴分析(^{13}C -NMR)を用いた公知の方法、例えば特開2006-233207号公報に公開されている方法によって測定することができる。上記要件を満たす側鎖エチレン系重合体部位は、後述するビニル末端マクロモノマー生成用触媒に用いる遷移金属化合物の種類を特定のものにすることにより得ることができる。

〔要件(II)〕

オレフィン系樹脂()は、示差走査熱量分析(DSC)の昇温測定時に吸熱ピークすなわち融解ピークを示し、その融解温度 T_m が、60~130、好ましくは80~125、より好ましくは90~120の範囲に存在する。

10

【0066】

また上記融解ピーク面積から算出される融解熱量 H は5~100 J/g、好ましくは5~80 J/g、より好ましくは5~70 J/g、さらにより好ましくは8~60 J/gの範囲にある。

【0067】

T_m および H は、DSCにより一度昇温工程を経て試料が融解した後、30 までの冷却工程により結晶化させ、2度目の昇温工程(昇温速度10 /分)で現れる吸熱ピークを解析したものである。

【0068】

上記範囲に観測される融解温度 T_m および融解熱量 H は主にオレフィン系樹脂()を構成するオレフィン系重合体[R1]の側鎖エチレン重合体由来しており、融解温度 T_m および融解熱量 H が上記範囲にあることで、本発明のプロピレン系樹脂組成物の剛性、耐熱性、靱性のバランスが良好となる。一方、融解温度 T_m または融解熱量 H が当該範囲を下回る場合、プロピレン系樹脂組成物の剛性、耐熱性、靱性が低下する。また、融解熱量 H が当該範囲を上回る場合、プロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性が低下するので好ましくない。

20

【0069】

上記範囲の融解温度 T_m に調整する方法として、後述するビニル末端マクロモノマー生成用触媒に用いる遷移金属化合物の種類を適切に選択する方法が挙げられる。

【0070】

また上記範囲の融解熱量 H に調整する方法として、後述する製造工程においてビニル末端マクロモノマーの存在比を制御する方法が挙げられる。具体的にはビニル末端マクロモノマーフィードのフィード量を制御する、あるいは後述する遷移金属化合物(A)および遷移金属化合物(B)のフィード比を制御する方法である。

30

〔要件(III)〕

オレフィン系樹脂()は、クロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定された20 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合(E値)が45 wt%以下であり、好ましくは、35%以下であり、更に好ましくは30%以下である。

【0071】

通常、市販のエチレン・ -オレフィン共重合体、例えば、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/オクテン共重合体は、プロピレン、1-ブテンまたは1-オクテン等の -オレフィンの組成が10~50 mol%程度となるよう調整されたポリマーであり、非晶性あるいは低結晶性を示し、室温以下の温度でも特定の有機溶剤に対して良好に溶解する。例えば、市販のエチレン/ブテン共重合体樹脂、例えばタフマーA-5055Sは、20 以下のオルトジクロロベンゼンに対して大半が可溶であり、E値は通常93%以上の値である。

40

【0072】

一方、本発明に係るオレフィン系樹脂()を構成するオレフィン系重合体[R1]は、主鎖が上述のようなエチレン・ -オレフィン共重合体でありながら、側鎖が結晶性エチレン重合体であるため、室温以下のオルトジクロロベンゼンに対して難溶となる。その

50

ためオレフィン系樹脂 () は E 値が小さいという特徴を有する。

【 0 0 7 3 】

オレフィン系樹脂 () が小さい E 値を有することは、オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖構造と側鎖構造とが化学的に結合していることの間接的な証拠であり、さらにオレフィン系樹脂 () にオレフィン系重合体 [R 1] が相当量含まれていることを示している。

【 0 0 7 4 】

本発明のプロピレン系樹脂組成物において、オレフィン系樹脂 () は、一般に改質剤として用いられている市販のエチレン・ - オレフィン共重合体樹脂と同様に、ポリプロピレン樹脂中に分散し、耐衝撃性の向上を付与する役割を担う。ここで市販のエチレン・ - オレフィン共重合体樹脂を用いた場合、添加量に応じ耐衝撃性が向上する反面、ポリプロピレン本来の剛性や機械強度が低下する。一方、本発明に係るオレフィン系樹脂 () を用いた場合、エチレン・ - オレフィン共重合が形成するドメインの中でオレフィン系重合体 [R 1] の側鎖であるポリエチレン部位が物理架橋点を形成し、該ドメイン自身に高い剛性、硬度、機械強度が生まれ、結果として、本発明のプロピレン系樹脂組成物は表面硬度に優れ、剛性と耐衝撃性とのバランスが著しく向上したと推察される。従って、オレフィン系樹脂 () にオレフィン系重合体 [R 1] が相当量含まれていることは、本発明のポリプロピレン組成物の良好な物性バランスを発現するうえで重要な要素となる。

【 0 0 7 5 】

また、本発明のプロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性と剛性とのバランスを良好に保つには、オレフィン系樹脂 () の H と E 値が以下の a)、 b)、 c) いずれかの関係を満たすことが好ましい。

a) H が 5 J / g 以上、15 J / g 未満の場合、E が 45 wt % 以下であり、好ましくは 40 wt % 以下、さらに好ましくは 10 ~ 35 wt % の範囲である。

b) H が 15 J / g 以上、30 J / g 未満の場合、E が 40 wt % 以下であり、好ましくは 35 wt % 以下、さらに好ましくは 5 ~ 30 wt % の範囲である。

c) H が 30 J / g 以上の場合、E が 30 wt % 以下であり、好ましくは 25 wt % 以下である。

【 0 0 7 6 】

上記に示した関係が満たされることは、本発明に係るオレフィン系樹脂 () に含まれるオレフィン系重合体 [R 1] の量が、剛性と耐衝撃性とのバランスが更に優れたプロピレン系樹脂組成物を得るうえで、十分に多いことを示している。

【 0 0 7 7 】

上記の関係が満たされない場合、即ち E 値が大きくなると、グラフト型ポリマーの含量が十分でなく、エチレン・ - オレフィン共重合体とエチレン系重合体とのポリマーブレンドのような性質となり、上記で説明した良好な物性バランスを発現しにくくなる。

【 0 0 7 8 】

例えば、H が 5 J / g 以上、15 J / g 未満である場合のように、エチレン重合体成分が少ない場合で、E 値が 45 wt % を上回ると、既存のエチレン・ - オレフィン共重合体を用いた場合の性能に近くなり、耐衝撃性は向上するが剛性に優れないプロピレン系樹脂組成物になる可能性がある。また、H が 30 J / g 以上である場合のように、エチレン重合体成分が比較的多い場合で、E 値が 30 wt % を上回ると、主鎖に組み込まなかったエチレン重合体単独の成分が多くなり、耐衝撃性に対する改質効果が劣るだけでなく、剛性の著しい低下も招くおそれがある。

【 0 0 7 9 】

既に説明したように、オレフィン系樹脂 () は、エチレン・ - オレフィン共重合体に結晶性のエチレン重合体部位が化学的に結合している成分を相当量含んでおり、そのため上述した要件 (I I) と要件 (I I I) を同時に満たすことが出来る。このような樹脂を得るには、エチレンと - オレフィンおよび末端ビニルエチレン重合体とを共重合させる工程で用いる触媒の選択が重要であり、後述する遷移金属化合物 (A) を用いることで

達成できる。

〔要件 (IV)〕

オレフィン系樹脂 () は、示唆熱量分析 (DSC) により測定されたガラス転移温度 T_g が、 $-80 \sim -30$ の範囲であり、好ましくは $-80 \sim -40$ 、より好ましくは $-80 \sim -50$ にある。

【0080】

このガラス転移温度 T_g は、オレフィン系重合体 [R1] の主鎖のエチレン・ - オレフィン共重合体に由来する。ガラス転移温度 T_g が $-80 \sim -30$ の範囲にあることにより、オレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性を良好に発現する。

10

【0081】

前記範囲のガラス転移温度 T_g は、コモノマーである - オレフィンの種類や組成を制御することで得ることができる。

〔要件 (V)〕

オレフィン系樹脂 () は、135 のデカリン中で測定した極限粘度 [] が $0.1 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ の範囲にあり、より好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ dl/g}$ である。上記の範囲にあることでオレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性に加え、良好な剛性や機械強度を示し、さらに良好な成形加工性も両立する。

【0082】

オレフィン系樹脂 () は、上記要件 (I) ~ (V) に加え、下記 (VI) の要件を満たしていることが好ましい。

20

〔要件 (VI)〕

オレフィン系樹脂 () の ASTM D1238 E に準拠して得られた 190、2.16 kg 荷重でのメルトフローレート (MFR) を $M \text{ g/10min}$ とし、135 のデカリン中で測定された極限粘度 [] を $H \text{ g/dl}$ としたとき、下記関係式 (Eq-1) で表される値 A が $30 \sim 280$ の範囲、好ましくは $60 \sim 250$ の範囲、より好ましくは $70 \sim 200$ の範囲にある。

$$A = M / \exp(-3.3H) \cdots (\text{Eq} - 1)$$

オレフィン系樹脂 () がこのような範囲の A 値を持つということは、マクロモノマー導入率が高いことを示しており、要件 (VI) を満たすオレフィン系樹脂 () は、プロピレン系樹脂の改質用に応用した場合であっても、残存するマクロモノマーや非グラフト型ポリマーが原因となる剛性等の物性低下を引き起こすことがないので好ましい。

30

【0083】

オレフィン系樹脂 () は、上記要件 (I) ~ (V) に加え、下記 (VII) の要件を満たしていることが好ましい。

〔要件 (VII)〕

オレフィン系樹脂 () は、200 でのパルス核磁気共鳴測定 (パルス NMR) において、Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) 法で得られた自由誘導減衰曲線を、ローレンツ関数にて 4 成分近似した場合の最も運動性の高い成分のスピンスピン緩和時間 (T_2) が $150 \sim 500 \text{ ms}$ の範囲にあって、該成分の存在比が $15 \sim 50\%$ の範囲にある。

40

【0084】

パルス NMR は、ポリマー分子鎖の運動性や異成分間の相互作用状態を評価する方法として一般的に行われている分析であり、樹脂を構成する全成分の ^1H 横緩和時間を測定することで評価する。ポリマー鎖の運動性が低いほど緩和時間は短くなるので、シグナル強度の減衰は早くなり、初期シグナル強度を 100% としたときの相対シグナル強度は短い時間で低下する。また、ポリマー鎖の運動性が高いほど緩和時間は長くなるので、シグナル強度の減衰は遅くなり、初期シグナル強度を 100% としたときの相対シグナル強度は長時間かけて緩やかに低下する。

50

【0085】

C P M G法により、測定温度200、観測パルス幅2.0 μsec、繰り返し時間4 secで行うパルスNMR測定において、求められる¹H核の自由誘導減衰曲線(FID)をローレンツ関数で4成分近似した場合、最もT2の長い成分が最もポリマーの運動性の高い成分に由来すると考えることができ、特にT2が150~500msである場合は、ポリマー鎖の自由末端の運動性に由来すると言える。

【0086】

本発明のオレフィン系樹脂()は、非晶または低結晶成分であるエチレン・ -オレフィン共重合体主鎖と、結晶性であるエチレン重合体側鎖のグラフトポリマーとからなるオレフィン系重合体[R1]を含むため、非グラフト型のポリマーと比較して、多くの末端構造を有している。

10

【0087】

そのためオレフィン系樹脂()は、200でのパルス核磁気共鳴測定(パルスNMR)において、Carr Purcell Meiboom Gill(CPMG)法で得られた自由誘導減衰曲線を、ローレンツ関数にて4成分近似した場合の最も運動性の高い成分の存在比が好ましくは15~50%の範囲であり、より好ましくは15~40%の範囲にある。

【0088】

このようにエチレン重合体側鎖の自由末端の含有量に対応する該成分存在比が上記範囲にあることにより、前述したエチレン重合体側鎖による物理架橋点が容易に形成され、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、剛性を保持したまま耐衝撃性を著しく良好に発現し、さらに表面硬度も非常に優れている。

20

〔オレフィン系樹脂()のその他物性〕

・弾性率

オレフィン系樹脂()は、弾性率が2~120MPaの範囲にあることが好ましく、より好ましくは3~100MPa、さらに好ましくは5~90MPaである。弾性率が上記の範囲にあることでオレフィン系樹脂()を含んだプロピレン系樹脂組成物は、剛性と耐衝撃性とのバランスにより優れる。

【0089】

オレフィン系樹脂()は、オレフィン系重合体[R1]の主鎖構造がエチレン・ -オレフィン共重合体にて構成されるので柔軟性に富む。すなわち、オレフィン系樹脂()を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性を良好に発現する。

30

【0090】

なお、前記弾性率はASTM D638に準拠した引張弾性率であることが望ましい。

・相分離構造

オレフィン系樹脂()は、透過型電子顕微鏡で観測される結晶性成分を示す相がマイクロメートルオーダーの非連続相であることが好ましい。なお、前述の相構造を有しているかどうかの観察は、たとえば以下のようにして実施する。

【0091】

まず、プロピレン系樹脂組成物を、170に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5分間余熱後、10MPa加圧下、1分間で成形したのち、20で10MPaの加圧下で3分間冷却することにより所定の厚みのシートを作製することにより試験片を得る。

40

【0092】

上記のプレスシートである試験片を0.5mm角の小片とし、ルテニウム酸(RuO₄)によって染色する。さらにダイヤモンドナイフを備えたウルトラマイクロームで、得られた小片を約100nmの膜厚の超薄切片とする。この超薄切片にカーボンを蒸着させて透過型電子顕微鏡(加速電圧100kV)で観察する。

【0093】

この観察方法によると、オレフィン系重合体[R1]の側鎖エチレン重合体成分は、該成分が形成するラメラ構造の結晶間非晶部位が選択的にオスニウム酸に染色にされるので

50

、より高いコントラストとして観察される。

【0094】

オレフィン系樹脂()は、このようにして観察されるオレフィン系重合体[R1]の側鎖エチレン重合体からなる結晶性成分を示す相がマイクロメートルオーダーの非連続相であることが好ましい。

【0095】

前述の通りオレフィン系樹脂()は、非晶性または低結晶性の主鎖と結晶性側鎖が共有結合で繋がったオレフィン系重合体[R1]を主成分とするので、非晶成分と結晶成分との相溶効果が大きく、このため上記のようなマイクロ相分離構造が形成されると考えられる。

10

【0096】

オレフィン系樹脂()において観測される上記の非連続相は側鎖エチレン重合体からなる物理架橋点であり、オレフィン系樹脂()を用いた本発明のプロピレン系樹脂組成物の中に形成されるエチレン・ -オレフィン共重合体ドメインにおいても該物理架橋点が形成されているものと考えられる。そのため、前述の通り本発明のプロピレン系樹脂組成物は剛性と耐衝撃性とのバランスに優れていると考えられる。

【0097】

一方、エチレン・ -オレフィン共重合体とエチレン重合体とのポリマーブレンドを用いた場合、上記のようなマイクロ相分離構造は形成されず、粗大な結晶相が観測される。そのため、該ポリマーブレンドを用いたプロピレン系樹脂組成物においては、オレフィン共重合体ドメインにおいて物理架橋点は形成されず、良好な物性バランスを示すプロピレン系樹脂組成物を得ることはできない。

20

前述の通り、オレフィン系樹脂()をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分析した場合に得られる低分子量側のピークは、共重合反応時に共重合せずに残存したエチレン系重合体部位(マクロモノマー)に由来し、全ピーク面積に対するその低分子量側のピークの面積比からオレフィン系樹脂()中に含まれる残存したマクロモノマーの重量比を求めることが出来る。このようにして算出した残存したマクロモノマーの重量比は、0~30wt%であることが好ましく、より好ましくは0~25wt%、さらに好ましくは0~20wt%、さらにより好ましくは2~15wt%である。残存したマクロモノマーの重量比が上記範囲にあることは、主鎖に組込まれなかったエチレン重合体単独の成分が十分に少ないことを意味し、そのことによりオレフィン系樹脂()は効果的に改質性能を発現できる。一方、残存したマクロモノマーの重量比が30wt%を上回ると、耐衝撃性に対する改質効果が劣るだけでなく、剛性の著しい低下も招くおそれがある。

30

<オレフィン系樹脂()の製造方法>

本発明のオレフィン系樹脂()の製造方法としては、下記(A)~(C)を組み合わせ用いられるオレフィン重合用触媒の存在下、特定のオレフィンを重合する方法を挙げることができる。

【0098】

以下、(A)~(C)の各成分について説明した後、具体的な製造方法、製造条件等について説明する。

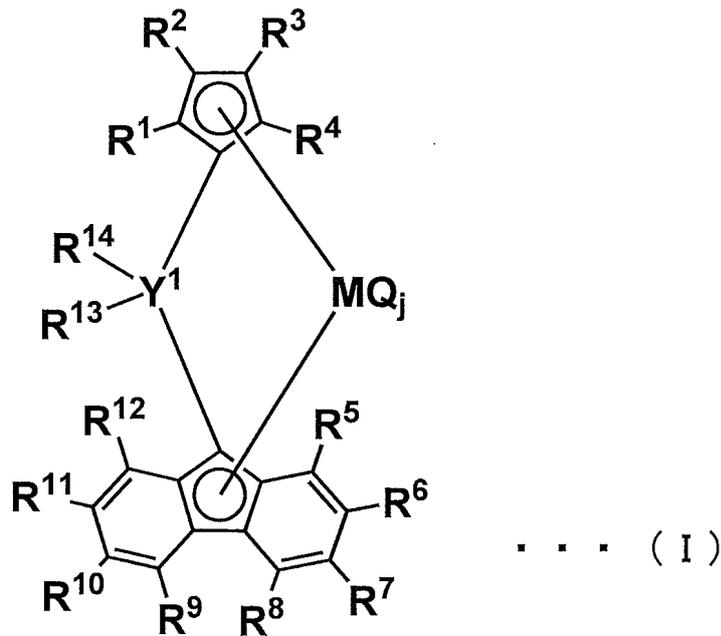
40

[架橋メタロセン化合物(A)]

本発明で用いられる架橋メタロセン化合物(A)は、下記一般式(I)で表され、後述する化合物(C)の存在下でオレフィン重合用触媒として機能する。

【0099】

【化 3】



10

20

【 0 1 0 0 】

(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 1 0 1 】

R^6 および R^{11} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよく；ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} が全て水素原子であることはない。

30

【 0 1 0 2 】

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示す。

【 0 1 0 3 】

M はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

【 0 1 0 4 】

Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。

【 0 1 0 5 】

Q はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素数 4 ~ 10 の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、j は 1 ~ 4 の整数を示し、j が 2 以上の整数の場合は複数ある Q はそれぞれ同一でも異なってもよい。

40

架橋メタロセン化合物 (A) を含むオレフィン重合用触媒は、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の β -オレフィンと、さらに、後述する (B) および (C) からなるオレフィン重合用触媒によって合成されるビニル末端マクロモノマーとを共重合し、オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖を成す部位を生成する役割を果たす。

【 0 1 0 6 】

すなわち、架橋メタロセン化合物 (A) を含むオレフィン重合用触媒は、エチレンと β -オレフィンとビニル末端マクロモノマーとを共重合することができ、特に β -オレフィ

50

ンおよびビニル末端マクロモノマーに対し高い共重合性を示す特徴を有する。更に遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒は、エチレン重合体鎖であるマクロモノマーが溶解するような比較的高温条件下においても十分に高いオレフィン重合活性を示し、実用上十分に高い分子量の重合体を生成する特徴を有する。

【0107】

架橋メタロセン化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒が、上記の特徴を有していることにより、オレフィン系樹脂()は、オレフィン系重合体[R1]を多く含有し、前述の要件(I)~(V)を満たすことが出来る。これにより本発明のプロピレン系樹脂組成物は表面硬度が高く、耐衝撃性と剛性と物性バランスの優れたものになる。

【0108】

以下、本発明で用いられる架橋メタロセン化合物(A)の化学構造上の特徴について説明する。

【0109】

架橋メタロセン化合物(A)は、構造上、次の特徴[m1]~[m3]を備える。

[m1]二つの配位子のうち、一つは置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基であり、他の一つは置換基を有するフルオレニル基(以下「置換フルオレニル基」ともいう。)である。

[m2]二つの配位子が、アリール(aryl)基を有する炭素原子またはケイ素原子からなるアリール基含有共有結合架橋部(以下「架橋部」ともいう。)によって結合されている。

[m3]メタロセン化合物を構成する遷移金属(M)が周期表第4族の原子、具体的には、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る。

【0110】

以下、架橋メタロセン化合物(A)が有する、置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基、置換フルオレニル基、架橋部およびその他特徴について、順次説明する。

【0111】

(置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基)

式(I)中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく、隣接する二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0112】

例えば、R¹、R²、R³およびR⁴は全て水素原子であるか、またはR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか一つ以上が炭化水素基(以下「炭化水素基(f1)」)として参照することがある。)、好ましくは炭素原子数1~20の炭化水素基またはケイ素含有基(以下「ケイ素含有基(f2)」)として参照することがある。)、好ましくは炭素原子数1~20のケイ素含有基である。その他、R¹、R²、R³およびR⁴としては、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基などのヘテロ原子含有基(ケイ素含有基(f2)を除く)を挙げることできる。

【0113】

炭化水素基(f1)としては、好ましくは炭素原子数1~20の炭化水素基であり、例えば、直鎖状または分岐状の炭化水素基、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基など、環状飽和炭化水素基、例えばシクロアルキル基など、環状不飽和炭化水素基、例えばアリール基など、が挙げられる。炭化水素基(f1)は、前記例示の基のうち互いに隣接する炭素原子に結合した任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環または芳香環を形成している基も含む。

【0114】

炭化水素基(f1)としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基、アリル(allyl)基などの直鎖状炭化水素基；イソプロ

10

20

30

40

50

ピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基およびこれらの核アルキル置換体；ベンジル基、クミル基などの、飽和炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子がアリール基で置換された基が挙げられる。

【0115】

ケイ素含有基 (f 2) としては、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 のケイ素含有基であり、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素にケイ素原子が直接共有結合している基が挙げられ、具体的には、アルキルシリル基、例えばトリメチルシリル基など、アリールシリル基、例えばトリフェニルシリル基など、が挙げられる。

【0116】

ヘテロ原子含有基 (ケイ素含有基 (f 2) を除く) としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基 N-メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

【0117】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの二つ以上が水素原子以外の置換基である場合は、前記置換基は互いに同一でも異なっていてもよく； R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの隣接する二つの基同士は互いに結合して脂環または芳香環を形成していてもよい。

【0118】

(置換フルオレニル基)

式 (I) 中、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましい。 R^6 および R^{11} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく； R^7 および R^{10} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく； R^6 および R^7 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{10} および R^{11} は互いに結合して環を形成していてもよく；ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} が全て水素原子であることはない。

【0119】

重合活性の視点からは、 R^6 および R^{11} がいずれも水素原子でないことが好ましく； R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} がいずれも水素原子ではないことが更に好ましく； R^6 および R^{11} が炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であり、且つ R^7 と R^{10} が炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であることが特に好ましい。また、 R^6 および R^7 が互いに結合して脂環または芳香環を形成し、 R^{10} および R^{11} が互いに結合して脂環または芳香環を形成していることも好ましい。

【0120】

$R^5 \sim R^{12}$ における炭化水素基の例示および好ましい基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義した炭化水素基 (f 1) が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ におけるケイ素含有基の例示および好ましい基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義したケイ素含有基 (f 2) が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ におけるヘテロ原子含有基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて例示した基が挙げられる。

【0121】

R^6 および R^7 、ならびに R^{10} および R^{11} が互いに結合して脂環または芳香環を形成した場合の置換フルオレニル基としては、後述する一般式 [II] ~ [VI] で表される化合

10

20

30

40

50

物に由来する基が好適な例として挙げられる。

【0122】

(架橋部)

式(I)中、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示し、 Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。オレフィン重合体の製造方法において重要な点は、架橋部の架橋原子 Y^1 に、互いに同一でも異なってもよいアリール(aryl)基である R^{13} および R^{14} を有することである。製造上の容易性から、 R^{13} および R^{14} は互いに同一であることが好ましい。

【0123】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基およびこれらが有する芳香族水素(sp²型水素)の一つ以上が置換基で置換された基が挙げられる。置換基としては、上記置換シクロペンタジエニル基の箇所にて定義した炭化水素基(f1)およびケイ素含有基(f2)や、ハロゲン原子およびハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

10

【0124】

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピフェニル基などの炭素原子数6~14、好ましくは6~10の非置換アリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基などのアルキル基置換アリール基；シクロヘキシルフェニル基などのシクロアルキル基置換アリール基；クロロフェニル基、プロモフェニル基、ジクロロフェニル基、ジプロモフェニル基などのハロゲン化アリール基；(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基などのハロゲン化アルキル基置換アリール基が挙げられる。置換基の位置は、メタ位および/またはパラ位が好ましい。これらの中でも、置換基がメタ位および/またはパラ位に位置する置換フェニル基が更に好ましい。

20

【0125】

(架橋メタロセン化合物(A)のその他の特徴)

式(I)中、Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素原子数4~10の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1~4の整数を示し、jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なってもよい。

30

【0126】

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~10の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素原子数3~10の脂環族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1,3-トリメチルブチル基、ネオペンチル基が挙げられる。脂環族炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が挙げられる。

40

【0127】

Qにおけるハロゲン化炭化水素基としては、Qにおける上記炭化水素基が有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0128】

炭素原子数4~10の中性の共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス- 4-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- 4-1,4-ビス(トリメ

50

チルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

【0129】

アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。

【0130】

孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。

10

【0131】

式(I)中、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示し、ハフニウム原子がマクロモノマーを高効率で共重合し、また高分子量に制御出来る点でも好ましい。

【0132】

特に、高い生産性を確保するため高圧高温の条件下で重合が実施される工業プロセスにおいては、上記のような特性からMがハフニウム原子であることが好ましい。これは、高圧条件下においてはエチレンおよび α -オレフィンの存在比がマクロモノマーに対し高くなり、高温条件下では一般に分子量の低下が起こるので、上記のようにマクロモノマーを高効率よく共重合し、重合体を高い分子量に制御できる性能を備えた触媒を用いることが重要となるからである。

20

【0133】

このようなMがハフニウム原子であることによる特性は、(1)ジルコニウム原子やチタニウム原子と比べて、ハフニウム原子のルイス酸性度が小さく、反応性が低いこと、および(2)ジルコニウム原子やチタニウム原子と比べて、ハフニウム原子-炭素原子間の結合エネルギーが大きいことが、分子量決定因子の一つである生成ポリマー鎖と結合している重合活性種の β -水素脱離反応を含めた連鎖移動反応を抑制していることに起因していると考えられる。

【0134】

(好ましい架橋メタロセン化合物(A)の例示)

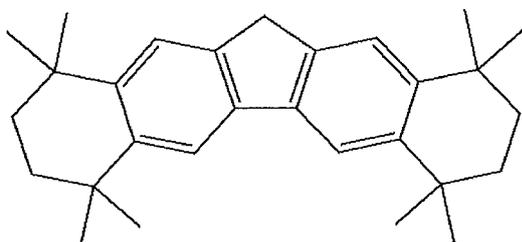
30

以下式[II]~[VI]に架橋メタロセン化合物(A)の具体例を示す。なお、例示化合物中、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルとは式[II]で示される構造の化合物に由来する基を指し、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式[III]で示される構造の化合物に由来する基を指し、ジベンゾフルオレニルとは式[IV]で示される構造の化合物に由来する基を指し、1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式[V]で示される構造の化合物に由来する基を指し、1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式[VI]で示される構造の化合物に由来する基を指す。

40

【0135】

【化4】

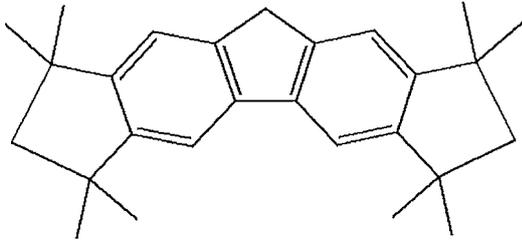


----- [III]

【0136】

50

【化 5】

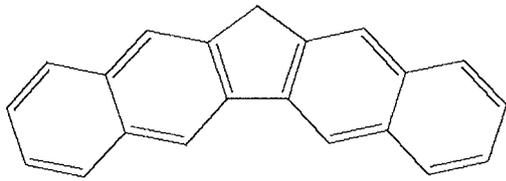


-----[III]

【 0 1 3 7 】

10

【化 6】

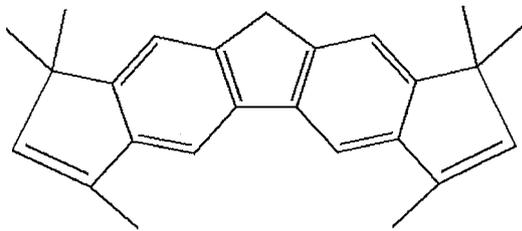


-----[IV]

【 0 1 3 8 】

20

【化 7】

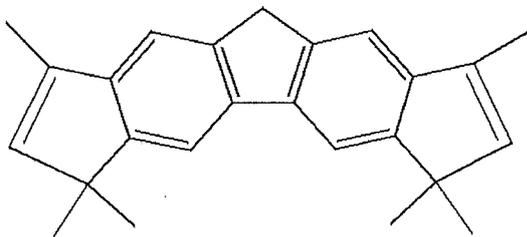


-----[V]

【 0 1 3 9 】

30

【化 8】



-----[VI]

【 0 1 4 0 】

40

架橋メタロセン化合物 (A) としては、例えば、

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7 - ジtert - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジtert - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8' - ヘキサメチル - 2, 7 - ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロ

50

レン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドが挙げられる。

【0141】

架橋メタロセン化合物(A)としては、上記例示の化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」または「チタニウム」に変えた化合物、「ジクロリド」を「ジフロライド」、「ジプロミド」、「ジアイオダイド」、「ジメチル」、「メチルエチル」または「ジベンジル」などに変えた化合物、「シクロペンタジエニル」を「3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル」、「3,5-ジメチル-シクロペンタジエニル」、「3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル」または「3-メチル-シクロペンタジエニル」などに変えた化合物を挙げることができる。

【0142】

以上のメタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造方法が限定されるわけではない。公知の方法としては、例えば、本出願人による国際公開第01/27124号パンフレット、国際公開第04/029062号パンフレットに記載の方法が挙げられる。

【0143】

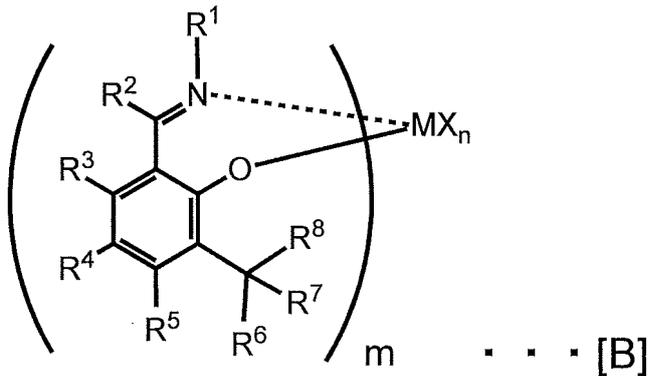
以上のような架橋メタロセン化合物(A)は、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いられる。

[遷移金属化合物(B)]

本発明で用いられる遷移金属化合物(B)は下記一般式[B]で表される構造を有する特定の化合物であり、後述する化合物(C)の存在下でオレフィン重合用触媒として機能する。

【0144】

【化 9】



10

【0145】

(一般式 [B] 中、Mは周期表第4または5族の遷移金属原子を示す。

【0146】

mは1～4の整数を示す。

【0147】

R¹は、一般式 C_n·H_{2n'+1} (n'は1～8の整数である) で表わされる炭素原子数1～8の炭化水素基を示す。

20

【0148】

R²～R⁵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、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0149】

R⁶～R⁸は炭化水素基であって、そのうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基であり、また、mが2以上の場合には、式 [B] の構造単位相互間においてR²～R⁸で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。

【0150】

nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の整数である場合には、複数のXは互いに同一であっても、異なっていてもよく、また、X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。

30

遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合用触媒は、エチレン重合体であるビニル末端マクロモノマーを生成し、オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖を成す部位を生成する役割を果たす。

【0151】

すなわち、遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合用触媒は、主にエチレンを重合し、高選択率で片末端ビニル基となるエチレン重合体を生成する特徴を有する。さらに遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合用触媒は、比較的分子量のエチレン重合体 (重量平均分子量で200～10000の範囲) を生成する特徴を有している。遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合用触媒が、上記の特徴を有していることにより、オレフィン系重合体 [R 1] には側鎖が効率よく導入されており、本発明のプロピレン系樹脂組成物は表面硬度が高く、耐衝撃性と剛性と物性バランスの優れたものになる。

40

【0152】

さらに遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合用触媒は、エチレンが - オレフィンやビニル末端マクロモノマーと共存する条件下においてもエチレンを高選択的に重合す

50

る特徴を有しており、該特徴によりオレフィン系重合体 [R 1] の側鎖はエチレン重合体としての機械的特性、熱的特性を良好に保持し、本発明のプロピレン系樹脂組成物は表面硬度が高く、耐衝撃性と剛性の物性バランスの優れたものになる。また上記特徴は後述する製造方法のうち重合方法 [b] を採用するうえでも好ましい特徴である。

【 0 1 5 3 】

また、遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合用触媒は、重合体鎖内部にオレフィン構造、いわゆる内部オレフィン、を実質的に生成しない性能を有することが耐光性や耐着色性などの観点から好ましい。

【 0 1 5 4 】

以下、本発明で用いられる遷移金属化合物 (B) の化学構造上の特徴について説明する。

10

【 0 1 5 5 】

一般式 [B] 中、N ... M は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。

【 0 1 5 6 】

一般式 [B] において、M は周期表第 4 または 5 族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは周期表第 4 族の金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはジルコニウムである。

【 0 1 5 7 】

m は 1 ~ 4 の整数を示し、好ましくは 1 ~ 2 であり、特に好ましくは 2 である。

20

【 0 1 5 8 】

R¹ は、一般式 C_n · H_{2n+1} (n' は 1 ~ 8 の整数である) で表わされる炭素原子数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、i s o - プロピル基、i s o - ブチル基、t e r t - ブチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基などの非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環式炭化水素基が上げられる。好ましくは、直鎖炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基である。これらの中では、メチル基、エチル基、n - プロピル基がより好ましい。さらに好ましくは、メチル基、エチル基である。上記炭化水素基を選択することで、比較的分子量、例えば重量平均分子量で 2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の範囲、のエチレン重合体を生成することが出来、前述の通り、物性バランスに優れた本発明のプロピレン系樹脂組成物を得ることが容易になる。

30

【 0 1 5 9 】

R² ~ R⁵ 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、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【 0 1 6 0 】

m が 2 以上の場合には、式 [B] の構造単位相互間において R² ~ R⁸ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよい。

40

【 0 1 6 1 】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【 0 1 6 2 】

炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、s e c - ブチル基、t - ブチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基などの炭素原子数 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数 2 ~ 3 0、好ましくは 2 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロ

50

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、アダマンチル基などの炭素原子数 3 ~ 30、好ましくは 3 ~ 20 の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素原子数 5 ~ 30 の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0163】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

10

【0164】

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

20

【0165】

これらのうち、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の直鎖状および分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基；これらのアリール基に、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基およびアリーロキシ基などの置換基が 1 ~ 5 個置換した置換アリール基などが好ましい。

30

【0166】

酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に、炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

40

【0167】

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、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、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*t*-ブチルシリル基、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリル基などが挙げられる。これらの中では、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、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ま

50

しい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

【0168】

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。次に上記で説明したR²～R⁶の例について、より具体的に説明する。アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基などが挙げられる。

【0169】

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

【0170】

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられる。

【0171】

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。アミド基として具体的には、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などが挙げられる。イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0172】

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられる。スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられる。スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、N-メチルスルホンアミド基、N-メチル-p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

【0173】

R²～R⁵は、これらのうちの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。

【0174】

nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、nが2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0175】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記R²～R⁵で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの炭素原子数3～30のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメ

10

20

30

40

50

チルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0176】

これらのうち、炭素原子数が 1 ~ 20 であるものが好ましい。ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。酸素含有基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0177】

イオウ含有基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、p - トルエンスルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、p - クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基などのスルフォネート基；メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、p - トルエンスルフィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基などのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0178】

窒素含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ基、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、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0179】

ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィン基、トリシクロヘキシルホスフィン基などのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基などのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基などのホスファイト基 (ホスフィド基)；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0180】

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル基、ジフェニルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

40

【0181】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。スズ含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられ

50

、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0182】

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0183】

$R^6 \sim R^8$ は炭化水素基であって、そのうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基である。

【0184】

上記、炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基などの炭素原子数1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数2~30、好ましくは2~20の直鎖状および分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；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、アダマンチル基などの炭素原子数3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素原子数5~30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0185】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、そのような炭化水素基としては、たとえば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数1~30、好ましくは1~20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0186】

上記、芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素原子数6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。上記芳香族炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0187】

$R^6 \sim R^8$ の炭化水素基のうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基であることによって、遷移金属化合物(B)を含む重合用触媒は、高温の重合条件下でも良好な活性を与えるので、本発明に係るオレフィン系樹脂()の製造に適しており、本発明のプロピレン系樹脂組成物は良好な性能を発揮する。

【0188】

m が2以上である場合には、式[B]の構造単位相互間において $R^2 \sim R^8$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が2以上である場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士、 R^7 同士、 R^8 同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0189】

なお、 n が2以上の整数の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X 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。

【0190】

10

20

30

40

50

また、以上のような、上記一般式 [B] で表される遷移金属化合物 (B) は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

[化合物 (C)]

本発明で用いられる化合物 (C) は、化合物 (A) および (B) と反応して、オレフィン重合用触媒として機能するものであり、具体的には、(C - 1) 有機金属化合物、(C - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (C - 3) 架橋メタロセン化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれるものである。以下、(C - 1) ~ (C - 3) の化合物について順次説明する。

((C - 1) 有機金属化合物)

本発明で用いられる (C - 1) 有機金属化合物として、具体的には下記の一般式 (C - 1 a) で表わされる有機アルミニウム化合物、一般式 (C - 1 b) で表わされる周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、および一般式 (C - 1 c) で表わされる周期表第 2 族または第 1 2 族金属のジアルキル化合物が挙げられる。なお、(C - 1) 有機金属化合物には、後述する (C - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物は含まないものとする。

10

【 0 1 9 1 】

【 化 1 0 】



20

【 0 1 9 2 】

上記一般式 (C - 1 a) 中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 Y はハロゲン原子を示し、 p は $0 < p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ 、 r は $0 \leq r < 3$ 、 s は $0 \leq s < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。

【 0 1 9 3 】

【 化 1 1 】



30

【 0 1 9 4 】

上記一般式 (C - 1 b) 中、 M^3 は Li 、 Na または K を示し、 R^c は炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。

【 0 1 9 5 】

【 化 1 2 】



【 0 1 9 6 】

上記一般式 (C - 1 c) 中、 R^d および R^e は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 M^4 は Mg 、 Zn または Cd である。

40

【 0 1 9 7 】

前記一般式 (C - 1 a) で表わされる有機アルミニウム化合物としては、次のような一般式 (C - 1 a - 1) ~ (C - 1 a - 4) で表わされる有機アルミニウム化合物を例示できる。

【 0 1 9 8 】

【化 1 3】



【0 1 9 9】

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 p は好ましくは1.5 p 3の数である。)

【0 2 0 0】

【化 1 4】



10

【0 2 0 1】

(式中、 R^a は炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 Y はハロゲン原子を示し、 p は好ましくは $0 < p < 3$ の数である。)

【0 2 0 2】

【化 1 5】



20

【0 2 0 3】

(式中、 R^a は炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 p は好ましくは $2 < p < 3$ の数である。)

【0 2 0 4】

【化 1 6】



【0 2 0 5】

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 Y はハロゲン原子を示し、 p は $0 < p < 3$ 、 q は $0 < q < 3$ 、 s は $0 < s < 3$ の数であり、かつ $p + q + s = 3$ である。)

30

一般式(C-1 a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

40

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド；

($i-C_4H_9$) $_x$ Al $_y$ (C_5H_{10}) $_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z < 2x$ である。)

などで表されるトリスプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

50

ジメチルアルミニウムメトキシド、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；

$R^{a}_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ で表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（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す）；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2，6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2，6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2，6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2，6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、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、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

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など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アルキルアルミニウムジハライド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その他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などを挙げるができる。

【0206】

また（C-1a）に類似する化合物も本発明に使用することができ、そのような化合物として例えば、窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げるができる。

【0207】

前記一般式（C-1b）に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0208】

前記一般式（C-1c）に属する化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ビス（ペンタフルオロフェニル）亜鉛、ジメチルガドミウム、ジエチルカドミウムなどを挙げることができる。

【0209】

またその他にも、（C-1）有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリドなどを使用することもできる。

【0210】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムと

10

20

30

40

50

アルキルマグネシウムとの組み合わせなどを、前記(C-1)有機金属化合物として使用することもできる。

【0211】

上記のような(C-1)有機金属化合物は、1種類単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物)

本発明で用いられる(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

10

【0212】

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

20

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0213】

なお前記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルミノキサンを溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0214】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

30

【0215】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0216】

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0217】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

40

【0218】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60の

50

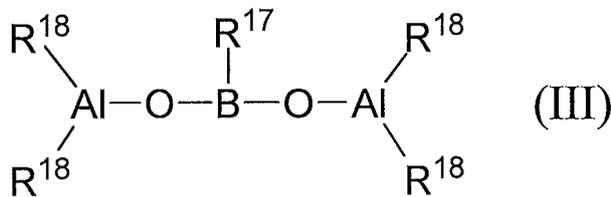
ベンゼンに溶解する Al 成分が Al 原子換算で通常 10% 以下、好ましくは 5% 以下、特に好ましくは 2% 以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることが好ましい。

【0219】

本発明で用いられる (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (III) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0220】

【化17】



10

【0221】

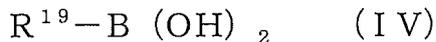
(一般式 (III) 中、 R^{17} は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、4 つの R^{18} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。)

20

前記一般式 (III) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (IV) で表されるアルキルボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80 ~ 室温の温度で 1 分 ~ 24 時間反応させることにより製造できる。

【0222】

【化18】



30

【0223】

(一般式 (IV) 中、 R^{19} は前記一般式 (III) における R^{17} と同じ基を示す。)

前記一般式 (IV) で表されるアルキルボロン酸の具体的な例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせられて用いられる。

40

【0224】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式 (C-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0225】

前記有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特に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が好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせられて用いられる。

【0226】

50

上記のような(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

((C-3)架橋メタロセン化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物)

本発明で用いられる、架橋メタロセン化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物(C-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」ともいう。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げるができる。

【0227】

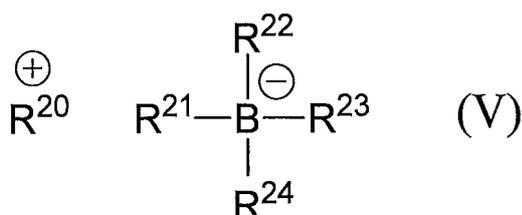
具体的には、前記ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどである。

【0228】

前記イオン化イオン性化合物としては、例えば下記一般式(V)で表される化合物が挙げられる。

【0229】

【化19】



【0230】

(一般式(V)中、 R^{20} は H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。)

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0231】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0232】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカ

チオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0233】

R¹⁵としては、カルボニウムカチオンおよびアンモニウムカチオンが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N, N - ジメチルアニリニウムカチオン、N, N - ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0234】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N - ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0235】

前記トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m, m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

10

20

【0236】

前記N, N - ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N - ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N - ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N, 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0237】

前記ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

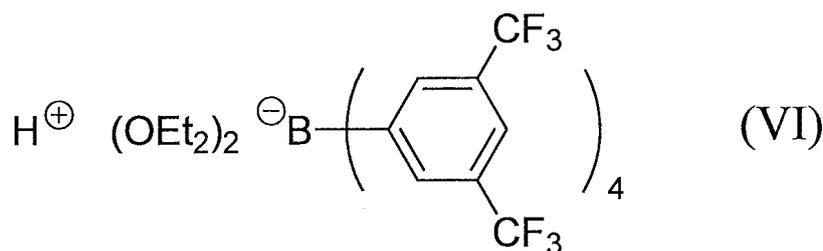
【0238】

さらにイオン化イオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N - ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VI)または(VII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

30

【0239】

【化20】



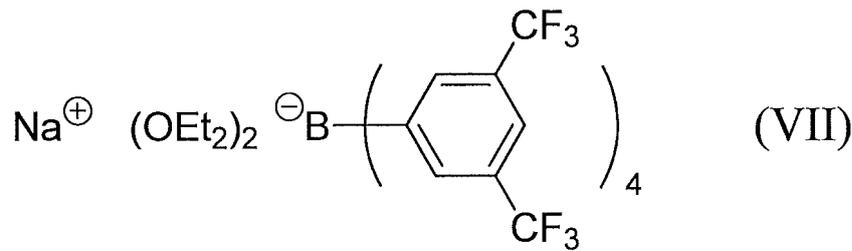
40

【0240】

(式(VI)中、Etはエチル基を示す。)

【0241】

【化 2 1】



【 0 2 4 2】

10

(式(VII)中、Etはエチル基を示す。)

イオン化イオン性化合物(化合物(C-3))の例であるボラン化合物として具体的には、例えば、デカボラン;

ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩;

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカヒドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカヒドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

20

【 0 2 4 3】

イオン化イオン性化合物の例であるカルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカヒドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカヒドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカヒドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカヒドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカヒドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカヒドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩;

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナヒドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウム

30

40

50

【0250】

重合は溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合などの液相重合法、気相重合法のいずれにおいても実施できるが、後述する重合方法 [a] の後工程 [a - 2] および重合方法 [b] は液相重合法により実施される。

【0251】

液相重合法において用いられる不活性化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などが挙げられ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

10

【0252】

オレフィン系樹脂 () の製造に当たり、上述したオレフィン重合用触媒を用いる場合、架橋メタロセン化合物 (A) は、反応容積 1 リットル当たり、通常 $10^{-8} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 0.5$ モルになるような量で用いられ、遷移金属化合物 (B) は、反応容積 1 リットル当たり、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。また、架橋メタロセン化合物 (A) および遷移金属化合物 (B) は、遷移金属化合物 (B) と架橋メタロセン化合物 (A) とのモル比 (B / A) が、通常 $0.00001 \sim 100$ 、好ましくは $0.00005 \sim 10$ 、より好ましくは $0.0001 \sim 5$ となる量で用いられる。

20

【0253】

有機金属化合物 (C - 1) は、有機金属化合物 (C - 1) と、架橋メタロセン化合物 (A) および遷移金属化合物 (B) 中の遷移金属原子 (M) (架橋メタロセン化合物 (A) においてはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子) とのモル比 (C - 1 / M) が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。

【0254】

有機アルミニウムオキシ化合物 (C - 2) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (C - 2) 中のアルミニウム原子の、架橋メタロセン化合物 (A) および遷移金属化合物 (B) 中の遷移金属原子 (M) (架橋メタロセン化合物 (A) においてはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子) に対するモル比 (C - 2 / M) が、通常 $10 \sim 50000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。

30

【0255】

イオン化イオン性化合物 (C - 3) は、イオン化イオン性化合物 (C - 3) の、架橋メタロセン化合物 (A) および遷移金属化合物 (B) 中の遷移金属原子 (M) (架橋メタロセン化合物 (A) においてはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子) に対するモル比 (C - 3 / M) が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

【0256】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +300$ 、好ましくは $0 \sim 170$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 ~ 9.8 MPa (100 kg / cm^2)、好ましくは常圧 ~ 4.9 MPa (50 kg / cm^2) の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

40

【0257】

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する化合物 (A)、(B) および (C) のいずれかの化合物の選択、あるいは組み合わせの選択により調節することもできる。

【0258】

50

重合に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび上述した炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンが挙げられる。これらのオレフィンは、エチレンを必須のモノマーとして、そのほかのモノマーを 1 種以上組み合わせて用いることができる。

【0259】

本発明において、オレフィン系樹脂 () は、次の重合方法 [a] あるいは重合方法 [b] いずれかの方法によって製造することができる。

・重合方法 [a]

遷移金属化合物 (B) と化合物 (C) の存在下でエチレンを重合してビニル末端マクロモノマーを得る前工程 [a - 1] と、次いで、前工程 [a - 1] の反応生成物存在下、架橋メタロセン化合物 (A) と化合物 (C) 存在下で、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンを共重合する後工程 [a - 2] を含む方法。

10

・重合方法 [b]

架橋メタロセン化合物 (A)、遷移金属化合物 (B)、化合物 (C) の存在下でエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンを共重合する方法。

【0260】

以下、重合方法 [a] および重合方法 [b] について、好ましい形態を説明する。

・重合方法 [a]

前工程 [a - 1]

遷移金属化合物 (B) および化合物 (C) からなるオレフィン重合用触媒により、主にエチレンを重合し、実質的にエチレン重合体であるビニル末端マクロモノマーを得る工程であり、重合方法は前述の範囲で特に制限は無い。液相重合の場合、得られる反応液をそのまま後工程に導入しても良いし、ビニル末端マクロモノマーを取り出した後、該ビニル末端マクロモノマーを塊のままあるいは紛体で後工程に導入しても良いし、スラリーや再溶解して後工程に導入しても良い。

20

【0261】

後工程 [a - 2]

架橋メタロセン化合物 (A) および化合物 (C) 存在下で、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンと前工程 [a - 1] で得たビニル末端マクロモノマーとを共重合する後工程を含む方法である。重合方法は前述の範囲で特に制限は無いが、非晶または低結晶性のエチレン・ - オレフィン共重合体部位を生成させる工程であることから、液相重合法が好ましく、特に各モノマー濃度を制御し所望の構造のオレフィン系樹脂 () を得るうえでは、溶液重合が好ましい。

30

【0262】

重合反応は、前工程 [a - 1] を回分式で行い後工程 [a - 2] も回分式で行っても良いし、前工程 [a - 1] を回分式で行い、取り出したビニル末端マクロモノマーを導入することで後工程 [a - 2] を連続式で行っても良い。さらに前工程 [a - 1] を連続式で行い、生成物をそのまま導入することで後工程 [a - 2] も連続式で行うこともできる。また、前工程 [a - 1] を連続式で行い、後工程 [a - 2] も回分式で行うこともできる。

40

・重合方法 [b]

架橋メタロセン化合物 (A)、遷移金属化合物 (B)、化合物 (C) の存在下で、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンを単段で重合する方法であり、一つの重合器で行うことができる。遷移金属化合物 (B)、化合物 (C) からなるオレフィン重合用触媒は、重合系中にエチレン以外の - オレフィンが存在していても、エチレンを高選択的に重合する傾向がある。さらに、当該触媒は比較的分子量の小さな重合体を製造する傾向にあり、得られる重合体はビニル末端を有する。したがって、遷移金属化合物 (B)、化合物 (C) からなるオレフィン重合用触媒は実質エチレン重合体であるビニル末端マクロモノマーを生成することができる。

50

【0263】

一方、架橋メタロセン化合物(A)、化合物(C)からなるオレフィン重合用触媒は、分子量の大きな重合体を製造することができ、エチレン、 α -オレフィン、さらに、遷移金属化合物(B)、化合物(C)からなるオレフィン重合用触媒を用いて得られたビニル末端マクロモノマーを共重合することができる。このようにして、一つの重合反応条件下で、オレフィン系樹脂()中にオレフィン系重合体[R1]を含ませることができる。

【0264】

オレフィン系樹脂()の製造方法において、重合方法[a]の後工程[a-2]および重合方法[b]の重合工程は、80~300の温度範囲において溶液重合法により実施されることが好ましい。

10

【0265】

前記「溶液重合」とは、後述する不活性化水素を重合溶媒とし、重合体が溶解した状態で重合を行う方法の総称である。重合方法[a]の後工程[a-2]および重合方法[b]の重合工程で用いる重合溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられる。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられ、これらを1種単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。なお、これらのうち、工業的観点からはヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素が好ましく、さらにオレフィン系樹脂()との分離、精製の観点から、ヘキサンが好ましい。

20

【0266】

また、重合方法[a]の後工程[a-2]および重合方法[b]の重合工程の重合温度は、80~200の範囲が好ましく、より好ましくは、90~200の範囲である。このような温度が好ましいのは、上述の重合溶媒として工業的に好ましく用いられるヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素中で、ビニル末端マクロモノマーが良好に溶解する温度が90以上であるからである。重合温度はより高温であることがポリエチレン側鎖の導入効率を向上させる上で好ましい。さらに生産性向上の観点からもより高温であることが好ましい。

30

【0267】

重合方法[a]の後工程[a-2]および重合方法[b]の重合工程の重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧、より好ましく常圧~3MPaゲージ圧の条件下であり、さらに生産性向上の観点からは、0.5~3MPaゲージ圧であることが好ましい。

【0268】

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。本発明ではこのうち、モノマーを連続して反応器に供給して共重合を行う方法を採用することが好ましい。

40

【0269】

重合方法[a]の後工程[a-2]および重合方法[b]の重合工程の反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常0.5分間~5時間、好ましくは5分間~3時間である。

【0270】

重合方法[a]の後工程[a-2]および重合方法[b]における、ポリマー濃度は、定常運転時は、通常5~50wt%であり、好ましくは、10~40wt%である。重合能力における粘度制限、後処理工程(脱溶媒)負荷及び生産性の観点から、ポリマー濃度は15~35wt%であることが好ましい。

【0271】

50

得られるオレフィン重合体の分子量は、範囲内において、重合系中の水素濃度や重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する化合物(C)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量は生成するオレフィン重合体1kgあたり0.001~5,000NL程度が適当である。

【0272】

さらにオレフィン系樹脂()には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、無機充填剤などを配合することができ、また耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等、結晶核剤などの添加剤を配合することができる。本発明にかかるオレフィン系樹脂においては、前記他の樹脂、他のゴム、無機充填剤、添加剤等の添加量は本発明の目的を損なわない範囲であれば、特に限定されるものではないが、例えばオレフィン系樹脂()が全体のうちの5~100重量%、好ましくは25重量%~100重量%、より好ましくは50~100重量%、さらに好ましくは70~100重量%となるように含まれている態様を例示することができる。

プロピレン系樹脂組成物

本発明のプロピレン系樹脂組成物において、()と()との合計を100重量部として、プロピレン系重合体()は1重量部以上、99重量部以下、好ましくは3重量部以上、97重量部以下、更に好ましくは5重量部以上、95重量部以下であり、オレフィン系樹脂()は1重量部以上、99重量部以下、好ましくは3重量部以上、97重量部以下、更に好ましくは5重量部以上、95重量部以下である。プロピレン系重合体()とオレフィン系樹脂()が上記範囲内の量であると、プロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性と剛性とのバランスが良好になり、各種成形品に好適に使用することができる。

【0273】

さらに、本発明に係るプロピレン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、無機充填剤、有機充填剤などを配合することができ、また耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等、結晶核剤などの添加剤を配合することができる。本発明にかかるプロピレン系樹脂組成物においては、前記他の樹脂、他のゴム、無機充填剤、添加剤等の添加量は本発明の目的を損なわない範囲であれば、特に限定されるものではない。

【0274】

本発明におけるプロピレン系樹脂組成物の調製方法は、熔融法、溶液法等、特に限定されないが、実用的には熔融混練方法が好ましい。熔融混練方法としては、熱可塑性樹脂について一般に実用されている熔融混練方法が適用できる。例えば、粉状または粒状の各成分を、必要であれば付加的成分の項に記載の添加物等と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸または多軸混練押出機、混練ロール、バッチ混練機、ニーダー、パンバリーミキサー等で混練することにより調製することができる。

【0275】

各成分の熔融混練温度(例えば、押出機ならシリンダー温度)は、通常170~250、好ましくは180~230である。さらに各成分の混練順序および方法は、特に限定されるものではない。

成形体

本発明に係るプロピレン系樹脂組成物は、剛性を保持したまま耐衝撃性の向上を図ることができ、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れることから、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の成形方法により、各種成形体に成形することができ、自動車部品、食品用途や医療用途などの容器、食品用途や電子材料用途の包材など公知の多様な用途に適用することができる。

【0276】

本発明に係るプロピレン系樹脂組成物からなる成形体は、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れ、かつ表面硬度が高く、耐薬品性にも優れることから、各種自動車部品に使用できる。例えば、バンパー、サイドモール、空力アンダーカバーなどの自動車外装部品、インストルメントパネル、内装トリムなどの自動車内装部品、フェンダー、ドアパネル、ステップなどの外板部品、エンジンカバー、ファン、ファンシェラウドなどのエンジン周囲部品などに使用することができる。

【0277】

食品用途や医療用途などの容器としては、例えば、食器、レトルト容器、冷凍保存容器、レトルトパウチ、電子レンジ耐熱容器、冷凍食品容器、冷菓カップ、カップ、飲料ボトルなどの食品容器、レトルト容器、ボトル容器などや、輸血セット、医療用ボトル、医療用容器、医療用中空瓶、医療バッグ、輸液バッグ、血液保存バック、輸液ボトル薬品容器、洗剤容器、化粧品容器、香水容器、トナー容器などが挙げられる。

10

【0278】

包材としては、例えば、食品包材、食肉包材、加工魚包材、野菜包材、果物包材、発酵食品包材、菓子包装材、酸素吸収剤包材、レトルト食品用包材、鮮度保持フィルム、医薬包材、細胞培養バック、細胞検査フィルム、球根包材、種子包材、野菜・キノコ栽培用フィルム、耐熱真空成形容器、惣菜容器、惣菜用蓋材、業務用ラップフィルム、家庭用ラップフィルム、ベーキングカートン、などが挙げられる。

【0279】

フィルム・シート・テープとしては、例えば、偏光板用保護フィルム、液晶パネル用保護フィルム、光学部品用保護フィルム、レンズ用保護フィルム、電気部品・電化製品用保護フィルム、携帯電話用保護フィルム、パソコン用保護フィルム、マスキングフィルム、コンデンサー用フィルム、反射フィルム、積層体（ガラス含む）、耐放射線フィルム、耐線フィルム、多孔フィルムなどの保護フィルム、などが挙げられる。

20

【0280】

その他の用途としては、例えば、家電製品の筐体、ホース、チューブ、電線被覆材、高圧電線用碍子、化粧品・香水スプレー用チューブ、医療用チューブ、輸液チューブ、パイプ、ワイヤーハーネス、自動二輪・鉄道車両・航空機・船舶等の内装材、インストルメントパネル表皮、ドアトリム表皮、リアパッケージトリム表皮、天井表皮、リアピラー表皮、シートバックガーニッシュ、コンソールボックス、アームレスト、エアバックケースリッド、シフトノブ、アシストグリップ、サイドステップマット、リクライニングカバー、トランク内シート、シートベルトバックル、インナー・アウターモール、ルーフモール、ベルトモールなどのモール材、ドアシール、ボディシールなどの自動車用シール材、ガラスランチャンネル、泥よけ、キッキングプレート、ステップマット、ナンバープレートハウジング、自動車用ホース部材、エアダクトホース、エアダクトカバー、エアインタークパイプ、エアダムスカート、タイミングベルトカバーシール、ボンネットクッション、ドアクッションなどの自動車内外装材、制振タイヤ、静動タイヤ、カーレースタイヤ、ラジコンタイヤなどの特殊タイヤ、パッキン、自動車ダストカバー、ランプシール、自動車用ブーツ材、ラックアンドピニオンブーツ、タイミングベルト、ワイヤーハーネス、グロメット、エンブレム、エアフィルタパッキン、家具・履物・衣料・袋物・建材等の表皮材、建築用シール材、防水シート、建材シート、建材ガasket、建材用ウインドウフィルム、鉄芯保護部材、ガasket、ドア、ドア枠、窓枠、廻縁、巾木、開口枠等、床材、天井材、壁紙、健康用品（例：滑り止めマット・シート、転倒防止フィルム・マット・シート）、健康器具部材、衝撃吸収パッド、プロテクター・保護具（例：ヘルメット、ガード）、スポーツ用品（例：スポーツ用グリップ、プロテクター）、スポーツ用防具、ラケット、マウスガード、ボール、ゴルフボール、運搬用具（例：運搬用衝撃吸収グリップ、衝撃吸収シート）、制振パレット、衝撃吸収ダンパー、インシュレーター、履物用衝撃吸収材、衝撃吸収発泡体、衝撃吸収フィルムなどの衝撃吸収材、グリップ材、雑貨、玩具、靴底、靴底ソール、靴のミッドソール・インナーソール、ソール、サンダル、吸盤、歯ブラシ、床材、体操用マット、電動工具部材、農機具部材、放熱材、透明基板、防音材、

30

40

50

クッション材、電線ケーブル、形状記憶材料、医療用ガスケット、医療用キャップ、薬栓、ガスケット、ベビーフード・酪農製品・医薬品・滅菌水等を瓶に充填後、煮沸処理、高圧蒸気滅菌等高温処理される用途のパッキング材、工業用シール材、工業用ミシンテーブル、ナンバープレートハウジング、ペットボトルキャップライナーなどのキャップライナー、文房具、オフィス用品、OAプリンタ脚、FAX脚、ミシン脚、モータ支持マット、オーディオ防振材などの精密機器・OA機器支持部材、OA用耐熱パッキン、アニマルケージ、ピーカー、メスシリンダー等の理化学実験機器、光学測定用セル、衣装ケース、クリアーケース、クリアーファイル、クリアーシート、デスクマット、繊維としての用途として、例えば、不織布、伸縮性不織布、繊維、防水布、通気性の織物や布、紙おむつ、生理用品、衛生用品、フィルター、バグフィルター、集塵用フィルター、エアクリーナー、中空系フィルター、浄水フィルター、ガス分離膜、などが挙げられる。

【0281】

この中でも、本発明のプロピレン系樹脂組成物から得られる成形体は、剛性を保持したまま耐衝撃性の向上が図れることができ、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れることから、特にバンパー、インストルメントパネルなどの自動車内外装材、外板材、食品容器、飲料容器に好適に利用することができる。

【実施例】

【0282】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。

【0283】

以下の実施例において、オレフィン系樹脂()、プロピレン系重合体()、プロピレン系樹脂組成物の物性は、下記の方法によって測定した。

オレフィン系樹脂()の物性測定方法

オレフィン系樹脂()の物性測定方法を以下に示す。

(1) 融解温度(T_m)および融解熱量 H の測定

融解ピーク(T_m)および融解熱量 H の測定は、以下の条件でDSC測定を行い求めた。

【0284】

示差走査熱量計〔SII社 RDC220〕を用いて、約10mgの試料を窒素雰囲気下で30 から昇温速度50 /minで200 まで昇温し、その温度で10分間保持した。さらに降温速度10 /minで30 まで冷却し、その温度で5分間保持した後、昇温速度10 /minで200 まで昇温した。この2度目の昇温の際に観測される吸熱ピークを融解ピークとし、その温度を融解温度(T_m)として求めた。また、融解熱量 H は前記融解ピークの面積を算出し求めた。なお融解ピークが多峰性の場合、全体の融解ピークの面積を算出し求めた。

(2) ガラス転移温度 T_g の測定

ガラス転移温度 T_g の測定は、以下の条件でDSC測定を行い求めた。

【0285】

示差走査熱量計〔SII社 RDC220〕を用いて、約10mgの試料を窒素雰囲気下で30 から昇温速度50 /minで200 まで昇温し、その温度で10分間保持した。さらに降温速度10 /minで-100 まで冷却し、その温度で5分間保持した後、昇温速度10 /minで200 まで昇温した。ガラス転移温度 T_g は、2度目の昇温の際に、比熱の変化によりDSC曲線が屈曲し、ベースラインが平行移動する形で感知される。この屈曲より低温のベースラインの接線と、屈曲した部分で傾きが最大となる点の接線との交点の温度をガラス転移温度 T_g とした。

(3) オルトジクロロベンゼン可溶成分の測定

20 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合 E (wt%)は次の条件でCFC測定を行い求めた。

装置：クロス分別クロマトグラフ CFC2(Polymer Char)、検出器(内

10

20

30

40

50

蔵) : 赤外分光光度計 IR⁴ (Polymer Char)、検出波長 : 3.42 μm (2,920 cm⁻¹) ; 固定、試料濃度 : 120 mg / 30 mL、注入量 : 0.5 mL、降温時間 : 1.0 / min、溶出区分 : 4.0 間隔 (-20 ~ 140)、GPCカラム : Shodex HT-806 M x 3本 (昭和電工社)、GPCカラム温度 : 140、GPCカラム較正 : 単分散ポリスチレン (東ソー社)、分子量較正法 : 汎用較正法 (ポリスチレン換算)、移動相 : o-ジクロロベンゼン (BHT添加)、流量 : 1.0 mL / min

(4) パルスNMR測定

パルスNMR測定は次の条件で行った。

装置 : JEOL製 JNM-MU25、測定手法 : Carr Purecell Meiboom Gill法 (CPMG法)、パルス幅 : 90 pulse, 2.0 μs、繰り返し時間 : 4 sec、積算回数 : 8回、測定温度 : 200

(5) 弾性率測定 (引張試験)

弾性率は、オレフィン系樹脂 () を 200 で 5 分間プレス成型して得られた試験片を、ASTM D638 に準拠し測定した。

(6) ¹³C-NMR測定

ポリマーの -オレフィンの組成分析、マクロモノマーのメチル分岐数およびグラフト構造を確認することを目的にして、次の条件で¹³C-NMR測定を実施した。

装置 : ブルカーバイオスピン社製 AVANCE I I I 500 CryoProbe Prodigy 型核磁気共鳴装置、測定核 : ¹³C (125 MHz)、測定モード : シングルパルスプロトンブロードバンドデカップリング、パルス幅 : 45° (5.00 μ秒)、ポイント数 : 64k、測定範囲 : 250 ppm (-55 ~ 195 ppm)、繰り返し時間 : 5.5 秒、積算回数 : 512回、測定溶媒 : オルトジクロロベンゼン / ベンゼン - d₆ (4 / 1 v / v)、試料濃度 : ca. 60 mg / 0.6 mL、測定温度 : 120、ウインドウ関数 : exponential (BF : 1.0 Hz)、ケミカルシフト基準 : ベンゼン - d₆ (128.0 ppm)

(7) GPC分析

ポリマーの分子量分析および残存マクロモノマー量の見積もりを行うために、次の条件でGPC分析を実施した。

装置 : Waters社製 Alliance GPC 2000型、カラム : TSK gel GMH6-HT 2本、TSK gel GMH6-HTL 2本 (いずれも東ソー社製、内径 7.5 mm、長さ 30 cm)、カラム温度 : 140、移動相 : オルトジクロロベンゼン (0.025% ジブチルヒドロキシルエン含有)、検出器 : 示差屈折計、流量 : 1.0 mL / min、試料濃度 : 0.15% (w / v)、注入量 : 0.5 mL、サンプリング時間間隔 : 1 秒、カラム較正 : 単分散ポリスチレン (東ソー社製)

(8) 極限粘度 ([] [dl / g]) 測定

極限粘度は、デカリン溶媒を用いて、135 で測定した。

(9) メルトフローレート (MFR [g / 10min])

メルトフローレートは、ASTM D1238E に準拠して、2.16 kg 荷重で測定した。測定温度は 190 とした。

(10) オレフィン系重合体 [R1] の組成比 (wt%) は、GPC分析から算出される残存したマクロモノマー組成比率 (wt%) と、20 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合から概算される側鎖を持たないエチレン・オレフィン共重合体の組成比率 (wt%) を、全量 100 wt% から減じることによって概算した。

プロピレン系重合体 () およびプロピレン系樹脂組成物の物性測定方法

プロピレン系重合体 () およびプロピレン系樹脂組成物の物性測定方法を以下に示す。なお、極限粘度は、前記 (8) 方法で測定した。

(11) メルトフローレート (MFR [g / 10min])

メルトフローレートは、ASTM D1238E に準拠して、2.16 kg 荷重で測定した。測定温度は 230 とした。

10

20

30

40

50

(12)23 における n - デカン可溶 (不溶) 成分量、n - デカン不溶成分量 ([w t %])

ガラス製の測定容器にプロピレン系重合体 () 約 3 g、デカン 500 ml、およびデカンに可溶な耐熱安定剤を少量装入し、窒素雰囲気下、スターラーで攪拌しながら 2 時間で 150 に昇温してプロピレン系重合体 () を溶解させ、150 で 2 時間保持した後、8 時間かけて 23 まで徐冷した。得られたプロピレン系ブロック共重合体の析出物を含む液を、磐田ガラス社製 25 G - 4 規格のガラスフィルターで減圧ろ過した。ろ液の 100 ml を採取し、これを減圧乾燥してデカン可溶成分の一部を得た。この操作の後、デカン可溶成分 (D s o l) 量および不溶成分 (D i n s o l) 量を下記式によって決定した。なお、前記プロピレン系重合体 () は 10^{-4} g の単位まで測定し、この重量を下式において b (g) と表した。また、前記デカン可溶成分の一部の重量を 10^{-4} g の単位まで測定し、この重量を下式において a (g) と表した。

10

【0286】

23 における n - デカン可溶成分 (D s o l) 含有率 = $100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

23 における n - デカン不溶成分 (D i n s o l) 含有率 = $100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

(13) ペンタド分率 m m m m 測定

重合体の立体規則性の指標の 1 つであり、そのマイクロタクティシティーを調べたペンタド分率 m m m m [%] は、プロピレン系重合体 () において M a c r o m o l e c u l e s 8, 687 (1975) に基づいて帰属した ^{13}C - NMR スペクトルのピーク強度比より算出した。 ^{13}C - NMR スペクトルは、日本電子製 EX - 400 の装置を用い、TMS を基準とし、温度 130、o - ジクロロベンゼン溶媒を用いて測定した。

20

(14) プロピレンおよびエチレンに由来する骨格の含量測定

D s o l 中のエチレンに由来する骨格濃度を測定するために、サンプル 20 ~ 30 mg を 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン / 重ベンゼン (質量比: 2 / 1) 溶液 0.6 ml に溶解後、炭素核磁気共鳴分析 (^{13}C - NMR) を行った。プロピレン、エチレンの定量はダイアッド連鎖分布より求めた。プロピレン - エチレン共重合体の場合、 $PP = S$ 、 $EP = S + S$ 、 $EE = 1/2 (S + S) + 1/4 S$ を用い、以下の計算式により求めた。

30

【0287】

プロピレン (m o l %) = $(PP + 1/2 EP) \times 100 / [(PP + 1/2 EP) + (1/2 EP + EE)]$

エチレン (m o l %) = $(1/2 EP + EE) \times 100 / [(PP + 1/2 EP) + (1/2 EP + EE)]$

(15) 曲げ弾性率測定

曲げ弾性率 FM [M P a] は、J I S K 7 1 7 1 に従って、下記の条件で測定した。

【0288】

< 測定条件 >

試験片: 10 mm (幅) × 4 mm (厚さ) × 80 mm (長さ)

曲げ速度: 2 mm / 分

曲げスパン: 64 mm

40

(16) シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃値 [k J / m²] は、J I S K 7 1 1 1 に従って、下記の条件で測定した。

【0289】

< 試験条件 >

温度: - 30

試験片: 10 mm (幅) × 80 mm (長さ) × 4 mm (厚さ)

ノッチは機械加工である。

50

(17) ロックウェル硬度測定

ロックウェル硬度 (Rスケール) は、JIS K7202 に従って、下記の条件で測定した。

<測定条件>

試験片：30 mm (幅) × 30 mm (長さ) × 2 mm (厚さ)

試験片を2枚重ねて測定した。

【0290】

以下、オレフィン系樹脂 () の製造例について説明する。なお、評価に必要なサンプル量を確保するため、複数回実施していることがある。

[製造例1] オレフィン系樹脂 (1) の製造

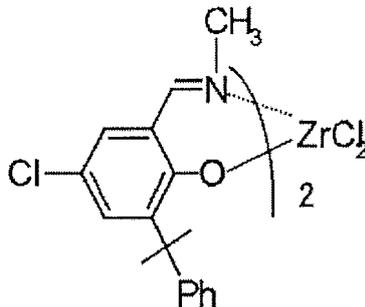
10

<マクロモノマー (P-1) の合成 (前工程 [a-1])>

触媒として使用した下記式 (1) で示される化合物 (1) は国際特許公報 W02006/057229 号の [合成例3] にしたがって合成し、マクロモノマー (P-1) は同公報 [実施例1] にしたがって合成した。生成物はポリエチレン換算で Mw が 1550、Mw/Mn が 2.32、¹H-NMR で測定した片末端不飽和率が 99.0 mol % であった。

【0291】

【化22】



20

(1)

【0292】

30

<グラフト共重合 (後工程 [b-1])>

触媒として使用した下記式 (2) で示される化合物 (2) は公知の方法によって合成した。

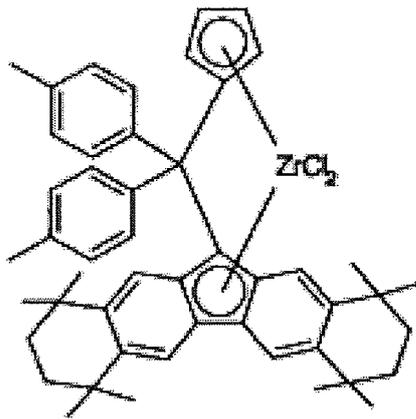
【0293】

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製反応器に、マクロモノマー (P-1) 2.2 g とキシレン 500 ml を装入したのち、90 に昇温しマクロモノマーを溶解させた。そこにエチレン 120 リットル/h r および 1-ブテン 31 リットル/h r を連続的に供給し液相および気相を飽和させた。引き続きエチレンおよび 1-ブテンを連続的に供給した状態で、トリイソブチルアルミニウム (iBu₃Al と同記す) のデカン溶液 (1.0 mol/L) を 1.5 mL (1.5 mmol)、前記化合物 (2) のトルエン溶液 (0.0020 mol/L) を 1.5 mL (0.0030 mmol)、ついでトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (Ph₃CB (C₆F₅)₄ と同記す) のトルエン溶液 (4.0 mmol/L) を 1.9 mL (0.0076 mmol) 加え、常圧下、90 で 15 分間重合を行った。重合の停止は少量のイソブタノールを添加することにより行った。得られた重合反応液を少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノール中に加え重合体を析出させた。析出物をメタノールで洗浄後、80 にて 10 時間減圧乾燥し、オレフィン系樹脂 (1) 24.4 g を得た。得られたオレフィン系樹脂 (1) の分析結果を表 1 に示す。

40

【0294】

【化 2 3】



10

【 0 2 9 5】

[製造例 2] オレフィン系樹脂 (2) の製造

製造例 1 の後工程の工程において、マクロモノマー (P - 1) の仕込み量を 5 . 0 g に変更し、ガスモノマーの供給量をエチレン 1 1 0 リットル / h r 、 1 - ブテン 4 4 リットル / h r に変更し、重合時間を 1 8 分間に変更した以外は製造例 1 と同様に実施し、オレフィン系樹脂 (2) を製造した。得られたオレフィン系樹脂 (2) は 2 7 . 3 g であった。得られたオレフィン系樹脂 (2) の分析結果を表 1 に示す。

20

[製造例 3] オレフィン系樹脂 (' - 1) の製造

製造例 1 の後工程において、1 - ブテンの供給量を 3 2 リットル / h r 、重合温度を 9 3 に変更し、マクロモノマー (P - 1) を加えずに重合した以外は製造例 1 と同様に実施し、オレフィン系樹脂 (' - 1) を製造した。得られたオレフィン系樹脂 (' - 1) は 2 2 . 3 g であった。得られたオレフィン系樹脂 (' - 1) の分析結果を表 1 に示す。

[製造例 4] オレフィン系樹脂 (3) の製造

触媒として使用した下記式 (4) で示される化合物 (4) は公知の方法によって合成した。

30

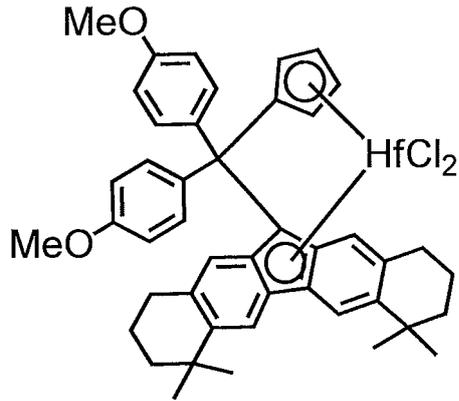
【 0 2 9 6】

圧力制御バルブを備えた内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタンを 1 0 7 9 m L / h r 、オクテンを 1 8 1 m L / h r 、化合物 (4) と化合物 (1) と修飾メチルアルミノキサン (MMA O とも記す) を混合したトルエン溶液 (化合物 (4) : 0 . 1 0 m m o l / L 、化合物 (1) : 0 . 3 0 m m o l / L 、MMA O : 1 5 . 0 m m o l / L (アルミニウム原子濃度として)) を 2 8 m L / h r 、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (P h ₃ C B (C ₆ F ₅) ₄ とも記す) のトルエン溶液 (0 . 4 m m o l / L) を 1 1 2 m L / h r 、エチレンを 3 0 0 g / L 、水素を 2 . 7 m L / h (9 2 秒間隔の間欠装入) でそれぞれ連続的に装入し、圧力制御バルブは 0 . 7 4 M P a に設定し、重合器内の液量が 7 0 0 m L に維持されるよう連続的に重合反応液を抜き出した。上記全ての溶媒、モノマーおよび触媒等の装入を開始してから 2 時間後、重合反応液を 3 0 分間採取した。得られた重合反応液を少量の塩酸を含む 1 . 5 リットルのメタノール (7 5 0 m L) とアセトン (7 5 0 m L) の混合液中加入し、重合体を析出させた。析出物をメタノールで洗浄後、8 0 にて 1 0 時間減圧乾燥し、オレフィン系樹脂 9 2 . 3 g を得た。得られたオレフィン系樹脂の分析結果を表 1 に示す。

40

【 0 2 9 7】

【化 2 4】



10

【 0 2 9 8】

[製造例 5] オレフィン系樹脂 (' 2) の製造

製造例 5 において、化合物 (4) と化合物 (1) と MMAO とを混合したトルエン溶液のかわりに、化合物 (4) と MMAO とを混合したトルエン溶液 (化合物 (4) : 0 . 1 0 mmol / L、MMAO : 15 . 0 mmol / L (アルミニウム原子濃度として)) を用いたこと以外は製造例 5 と同様に実施し、オレフィン系樹脂 (' 2) を製造した。得られたオレフィン系樹脂 (' 2) は 93 . 4 g であった。得られたオレフィン系樹脂 (' 2) の分析結果を表 1 に示す。

20

[製造例 6] オレフィン系樹脂 (- 4) の製造

触媒として使用した下記式 (5) で示される化合物 (5) は公知の方法によって合成した。

【 0 2 9 9】

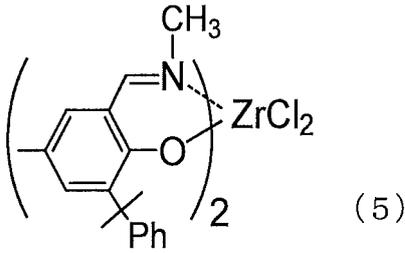
攪拌羽根を備えた内容積 100 L のステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 250 rpm) に、脱水生成したヘキサンを 23 L / hr、化合物 (4) を 0 . 0095 mmol / hr、化合物 (5) を 0 . 0029 mmol / hr、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を 0 . 045 mmol / hr、トリイソブチルアルミニウムを 5 . 0 mmol / hr の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン / エチレンとして 0 . 34 (モル比)、水素 / エチレンとして 0 . 058 (モル比) になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量 28 L を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて 180 に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを 80 mL で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系樹脂 (- 4) を 4 . 2 kg / hr の生産速度で得た。得られたオレフィン系樹脂 (- 4) の分析結果を表 1 に示す。

30

【 0 3 0 0】

40

【化 2 5】



【 0 3 0 1】

【表 1】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	
オレフィン系樹脂の記号	β-1	β-2	β'-1	β-3	β'-2	β-4	
60°C以上の融解ピークが現れる温度 Tm (°C)	89.0	93.8	観測 されない	96.2	観測 されない	98.8	
融解熱量 ΔH (J/g)	9.0	28.0	観測 されない	59.5	観測 されない	34.6	
20°C以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合E (wt%)	25.0	13.7	93.0	10.1	95.0	18.2	
ガラス転移温度 Tg (°C)	-67.4	-70.3	-67.3	-68.2	-67	-70.6	
極限粘度 [η] (g/dl)	2.05	1.69	n.d.	1.28	1.93	1.35	
MFR (g/10min)	0.25	0.18	n.d.		0.75	1.08	
A値	226	49	n.d.	n.d.	n.d.	95	
パルスNMR 第4成分	緩和時間T2 (ms)		n.d.	360	n.d.	n.d.	
	存在比 (%)		n.d.	42.0	n.d.	n.d.	
オレフィン系重合体[R1]の構造	弾性率 (MPa)		n.d.	53.46	2.25	20.5	
	主鎖: エチレン・ α-オレフィン 共重合体 ユニット	α-オレフィン種	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン
		α-オレフィン組成 (mol%)	19	24	19	21	21
	側鎖: エチレン 重合体 ユニット	重量平均分子量	113000	99000	91000	167000	167000
		重量平均分子量	1600	1600	側鎖なし	1600	側鎖なし
		グラフト本数 (/1000C)	1.5	3.2	側鎖なし	3.2	側鎖なし
メチル分岐 (/1000C)		<0.05	<0.05	側鎖なし	<0.05	側鎖なし	
残存したマクロモノマー組成比 (wt%)	2.2	5.5	0	22	0	12	
オレフィン系重合体[R1]の組成比率 (wt%)	> 65.0	> 79.5	0	> 70	0	>66	

【 0 3 0 2】

[製造例 7]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム 95.2 g、デカン 442 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 390.6 g を 130 で 2 時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 21.3 g を添加し、さらに 130 にて 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。

【0303】

このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20 に保持した四塩化チタン 200 ml 中に、この均一溶液の 75 ml を 1 時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110 に昇温し、110 に達したところでフタル酸ジイソブチル (DIBP) 5.22 g を添加し、これより 2 時間同温度にて攪拌保持した。

【0304】

2 時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の四塩化チタンに再懸濁させた後、再び 110 で 2 時間、加熱した。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110 のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

【0305】

ここで、この遊離チタン化合物の検出は次の方法で確認した。予め窒素置換した 100 ml の枝付きシュレンクに上記固体触媒成分の上澄み液 10 ml を注射器で採取し装入した。次に、窒素気流にて溶媒ヘキサンを乾燥し、さらに 30 分間真空乾燥した。これに、イオン交換水 40 ml、(1+1) 硫酸 10 ml を装入し 30 分間攪拌した。この水溶液をろ紙を通して 100 ml メスフラスコに移し、続いて鉄(II)イオンのマスキング剤として濃リン酸水溶液 1 ml とチタンの発色試薬として 3% 過酸化水素水 5 ml を加え、さらにイオン交換水で 100 ml にメスアップしたこのメスフラスコを振り混ぜ、20 分後に UV を用い 420 nm の吸光度を観測しこの吸収が観測されなくなるまで遊離チタンの洗浄除去を行った。

【0306】

上記のように調製された固体状チタン触媒成分 (A) は、デカンスラリーとして保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 (A) の組成は、チタン 2.3 重量%、塩素 61 重量%、マグネシウム 19 重量%、DIBP 12.5 重量%であった。

(2) 前重合触媒の製造

固体触媒成分 100 g、トリエチルアルミニウム 39.3 ml、ヘプタン 100 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20 に保ちプロピレンを 600 g 挿入し、60 分間攪拌しながら反応させ、触媒スラリーを得た。

(3) 本重合

内容量 58 L のジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを 43 kg / 時間、水素を 177 NL / 時間、(2) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 0.58 g / 時間、トリエチルアルミニウム 3.1 ml / 時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン 3.3 ml / 時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は 70 であり、圧力は 3.53 MPa / G であった。

【0307】

得られたスラリーは内容量 100 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 3.2 mol % になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.28 MPa / G で重合を行った。

【0308】

得られたプロピレン系単独重合体 (h-1) は、80 で真空乾燥を行った。プロピレン系単独重合体 (h-1) の物性を表 2 に示す。

【0309】

10

20

30

40

【表 2】

	製造例7
重合体	α -h-1
MFR (g/10min)	30
mmmm (%)	97.8

10

【0310】

[製造例8]

(1) マグネシウム化合物の調製

攪拌機付き反応槽(内容積500リットル)を窒素ガスで十分に置換し、エタノール97.2kg、ヨウ素640g、及び金属マグネシウム6.4kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生が無くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応性生物を含む反応液を減圧乾燥させることにより目的のマグネシウム化合物(固体触媒の担体)を得た。

(2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付き反応槽(内容積500リットル)に、前記マグネシウム化合物(粉碎していないもの)30kg、精製ヘプタン(n-ヘプタン)150リットル、四塩化ケイ素4.5リットル、及びフタル酸ジ-n-ブチル5.4リットルを加えた。系内を90に保ち攪拌しながら四塩化チタン144リットルを投入して110で2時間反応させた後、固体成分を分離して80の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン228リットルを加え、110で2時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

20

(3) 前処理

内容積500リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン230リットルを投入し、前記の固体触媒成分を25kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.0mol/mol、ジシクロペンチルジメトキシシランを1.8mol/molの割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧で0.03MPa-Gになるまで導入し、25で4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、更に二酸化炭素を供給し24時間攪拌した。

30

(4) 重合

内容積200リットルの攪拌機付き重合装置に前記処理済の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/hrでトリエチルアルミニウムを2.5mmol/kg-PPで、ジシクロペンチルジメトキシシランを0.25mmol/kg-PPでそれぞれ供給した。そして、重合温度82、重合圧力2.8MPa-Gでプロピレン、エチレン、1-ブテンをそれぞれ46.0kg/hr、2.0kg/hr、2.4kg/hrで連続的に供給し、反応させた。この時、重合内のエチレン濃度は2.4mol%、1-ブテン濃度は1.8mol%、水素濃度を8.2mol%であった。

40

【0311】

その結果、エチレン含有量3.6wt%、1-ブテン含量2.4wt%、MFR7.0g/10minのプロピレン系ランダム共重合体(-r-1)を得た。プロピレン系ランダム共重合体(-r-1)の物性を表3に示す。

【0312】

【表 3】

	製造例8
重合体	α -r-1
MFR (g/10min)	7
エチレン量 (wt%)	3.6
ブテン量 (wt%)	2.4
Tm (°C)	138

【0313】

[製造例9]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

製造例7に記載と同様の方法で固体状チタン触媒成分を得た。

(2) 前重合触媒の製造

製造例7に記載と同様の方法で前重合触媒成分を含む触媒スラリーを得た。

(3) 本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを43kg/時間、水素を300NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として0.55g/時間、トリエチルアルミニウム2.9ml/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン3.1ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は70であり、圧力は3.74MPa/Gであった。

【0314】

得られたスラリーは内容量100Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45kg/時間、水素を気相部の水素濃度が8.7mol%になるように供給した。重合温度70、圧力3.49MPa/Gで重合を行った。

【0315】

得られたスラリーを内容量2.4Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。なお、該パウダーの一部を共重合前にサンプリングしてMFRとmmmmの測定を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)として0.23(モル比)、水素/エチレンとして0.031(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70、圧力1.0MPa/Gで重合を行った。

【0316】

得られたプロピレン系ブロック共重合体(-b-1)は、80で真空乾燥を行った。得られたプロピレン系ブロック共重合体(-b-1)の物性を表4に示す。

[製造例10]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

製造例7に記載のと同様の方法で固体状チタン触媒成分を得た。

(2) 前重合触媒の製造

固体触媒成分100g、トリエチルアルミニウム131ml、ジエチルアミノトリエトキシシラン37.3ml、ヘプタン14.3Lを内容量20Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20に保ちプロピレンを1000g挿入し、120分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分

10

20

30

40

50

濃度で1.0 g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行い、触媒スラリーを得た。

(3) 本重合

内容量58 Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを43 kg/時間、水素を256 NL/時間、(2)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として0.49 g/時間、トリエチルアルミニウムを4.5 ml/時間、ジエチルアミノトリエトキシシランを1.8 ml/時間で連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は70 °Cであり、圧力は3.57 MPa/Gであった。

【0317】

得られたスラリーは内容量100 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が8.8 mol%になるように供給した。重合温度68 °C、圧力3.36 MPa/Gで重合を行った。

10

【0318】

得られたスラリーを内容量2.4 Lの移液管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、内容量480 Lの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。なお、該パウダーの一部を共重合前にサンプリングしてMFRとmmmmの測定を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)として0.20(モル比)、水素/エチレンとして0.0063(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70 °C、圧力1.40 MPa/Gで重合を行った。

20

【0319】

得られたプロピレン系ブロック共重合体は、80 °Cで真空乾燥を行った。得られたプロピレン系ブロック共重合体(α-b-2)の物性を表4に示す。

【0320】

【表4】

		製造例9	製造例10
重合体		α-b-1	α-b-2
ホモPP部	MFR (g/10min)	70	270
	mmmm (%)	97.7	97.8
Dsol.	量 (wt%)	12.0	9.0
	エチレン量 (mol%)	42	40
	[η]	3.4	7.5
MFR (g/10min)		30	85

30

40

【0321】

[実施例1]

製造例1で製造されたオレフィン系樹脂(1)25重量部、製造例7で製造されたプロピレン系単独重合体(α-h-1)75重量部、耐熱安定剤IRGANOX 1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、耐熱安定剤IRGAFOS 168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて下記の条件で熔融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機にて下記の条件で試験片を作成した。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

50

【0322】

< 溶融混練条件 >

同方向二軸混練機：品番 K Z W - 1 5、(株)テクノベル 社製

混練温度：190

スクリー回転数：500rpm

フィーダー回転数：40rpm

< J I S 小型試験片 / 射出成形条件 >

射出成形機：品番 E C 4 0、東芝機械(株)製

シリンダー温度：190

金型温度：40

射出時間 - 保圧時間：13秒(一次充填時間：1秒)

冷却時間：15秒

10

[実施例 2]

製造例1で製造されたオレフィン系樹脂(1)25重量部、製造例8で製造されたプロピレン系ランダム共重合体(-r-1)75重量部、耐熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、耐熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、実施例1と同様に、二軸押出機にて溶融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機にて試験片を作成した。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

20

[実施例 3]

製造例1で製造されたオレフィン系樹脂(1)25重量部、製造例9で製造されたプロピレン系ブロック共重合体(-b-1)75重量部、耐熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、耐熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、実施例1と同様に、二軸押出機にて溶融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機にて試験片を作成した。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

[比較例 1]

実施例1において、製造例1で製造されたオレフィン系樹脂(1)25重量部の代わりに、製造例3で製造されたオレフィン系樹脂(' - 1)25重量部を使用した以外は実施例1と同様に行った。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

30

[比較例 2]

実施例2において、製造例1で製造されたオレフィン系樹脂(1)25重量部の代わりに、製造例3で製造されたオレフィン系樹脂(' - 1)25重量部を使用した以外は実施例2と同様に行った。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

[比較例 3]

実施例3において、製造例1で製造されたオレフィン系樹脂(1)25重量部の代わりに、製造例3で製造されたオレフィン系樹脂(' - 1)25重量部を使用した以外は実施例3と同様に行った。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

40

[比較例 4]

製造例3で製造されたオレフィン系樹脂(' 1)15重量部、製造例1の前工程[a-1]で合成されたマクロモノマー(P-1)10重量部、製造例7で製造されたプロピレン系単独重合体(-h-1)75重量部、耐熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、耐熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、実施例1と同様に、二軸押出機にて溶融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機にて試験片を作成した。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表5に示す。

【0323】

50

【表 5】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成 (重量部)	オレフィン系樹脂 (β -1)	25	25	25			
	オレフィン系樹脂 (β '-1)				25	25	15
	マクロモマー (P-1)						10
	プロピレン系単独重合体 (α -h-1)	75			75		75
	プロピレン系ランダム重合体 (α -r-1)		75			75	
プロピレン系ブロック重合体 (α -b-1)			75			75	
機械物性	MFR (g/10min)	14	5	12	19	6	36
	FM (MPa)	1080	650	740	1110	620	1190
	シャルピー衝撃値 (-30°C) (kJ/m ²)	3.2	6.0	10.0	2.6	2.4	8.5
	ロックウェル硬度 (RSケール)	70	40	34	54	14	11

10

20

30

40

【0324】

[実施例4]

製造例2で製造されたオレフィン系樹脂(2)20重量部、製造例10で製造されたプロピレン系単独重合体(-b-2)60重量部、タルク(JM-209(商標)、浅田製粉(株)製)20重量部、耐熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、耐熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて下記の条件で溶融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機にて下記の条件で試験片を作成した。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表6に

50

示す。

【 0 3 2 5 】

< 熔融混練条件 >

同方向二軸混練機：品番 K Z W - 1 5、(株)テクノベル 社製

混練温度：190

スクリー回転数：500rpm

フィーダー回転数：40rpm

< J I S 小型試験片 / 射出成形条件 >

射出成形機：品番 E C 4 0、東芝機械(株)製

シリンダー温度：190

金型温度：40

射出時間 - 保圧時間：13秒(一次充填時間：1秒)

冷却時間：15秒

10

[実施例 5]

製造例 2 で製造されたオレフィン系樹脂(2) 2 3 重量部、製造例 1 0 で製造されたプロピレン系単独重合体(- b - 2) 5 7 重量部、タルク(J M - 2 0 9 (商標)、浅田製粉(株)製) 2 0 重量部、耐熱安定剤 I R G A N O X 1 0 1 0 (チバガイギー(株)商標) 0 . 1 重量部、耐熱安定剤 I R G A F O S 1 6 8 (チバガイギー(株)商標) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量部をタンブラーにて混合後、実施例 4 と同様に、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機にて試験片を作成した。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表 6 に示す。

20

[実施例 6]

実施例 4 において、製造例 2 で製造されたオレフィン系樹脂(2) 2 0 重量部の代わりに、製造例 6 で製造されたオレフィン系樹脂(4) 2 0 重量部を用いた以外は実施例 4 と同様に行った。得られたプロピレン系樹脂組成物の物性を表 6 に示す。

[比較例 5]

実施例 4 において、製造例 2 で製造されたオレフィン系樹脂(- 2) 2 0 重量部の代わりに、製造例 3 で製造されたオレフィン系樹脂(' - 1) 2 0 重量部を使用した以外は実施例 4 と同様に行った。プロピレン系樹脂組成物の物性を表 6 に示す。

30

[比較例 6]

実施例 5 において、製造例 2 で製造されたオレフィン系樹脂(- 2) 2 3 重量部の代わりに、製造例 3 で製造されたオレフィン系樹脂(' - 1) 2 3 重量部を使用した以外は実施例 5 と同様に行った。プロピレン系樹脂組成物の物性を表 6 に示す。

[比較例 7]

実施例 4 において、製造例 2 で製造されたオレフィン系樹脂(- 2) 2 0 重量部の代わりに、オレフィン系樹脂(直鎖状オレフィン系ブロック重合体である X L T 8 6 7 7 (商標)ダウ・ケミカル(株)製)(' - 3) 2 0 重量部を使用した以外は実施例 4 と同様に行った。プロピレン系樹脂組成物の物性を表 6 に示す。

[比較例 8]

実施例 5 において、製造例 2 で製造されたオレフィン系樹脂(- 2) 2 3 重量部の代わりに、オレフィン系樹脂(直鎖状オレフィン系ブロック重合体である X L T 8 6 7 7 (商標)ダウ・ケミカル(株)製)(' - 3) 2 3 重量部を使用した以外は実施例 5 と同様に行った。プロピレン系樹脂組成物の物性を表 6 に示す。

40

【 0 3 2 6 】

【 表 6 】

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
組成 (重量部)	オレフィン系樹脂 (β -2)	23						
	オレフィン系樹脂 (β -4)		20					
	オレフィン系樹脂 (β' -1)			20	23			
	オレフィン系樹脂 (β' -3)					20	23	
	ポピレン系ブロック共重合体 (α -b-2) タルク	60 20	57 20	60 20	60 20	57 20	60 20	57 20
機械物性	MFR (g/10min)	31	29	32	38	34	33	27
	FM (Mpa)	2130	1960	2090	2040	1940	2010	1820
	シャルピー衝撃値 (-30°C) (kJ/m ²)	5.2	6.5	4.9	4.3	5.0	4.9	5.8
	ロックウェル硬度 (Rスケール)	66	59	65	58	51	59	48

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/084496
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L23/10(2006.01)i, C08F4/655(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F210/16(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L23/00-23/36, C08F4/00-4/82, C08F210/00-210/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-84806 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & US 2008/0281046 A1 entire text & WO 2007/023996 A1 & EP 1917304 A1 & KR 10-2008-0045232 A & CN 101248132 A	1-7
A	JP 2004-204057 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 July 2004 (22.07.2004), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2000-95903 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 April 2000 (04.04.2000), entire text (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 January 2016 (06.01.16)		Date of mailing of the international search report 19 January 2016 (19.01.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-191851 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July 2000 (11.07.2000), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2000-191862 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July 2000 (11.07.2000), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-47577 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 20 February 2001 (20.02.2001), entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 8 4 4 9 6	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10(2006,01)i, C08F4/655(2006,01)i, C08F4/6592(2006,01)i, C08F210/16(2006,01)i, C08L23/08(2006,01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/00-23/36, C08F4/00-4/82, C08F210/00-210/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2007-84806 A (三井化学株式会社) 2007.04.05, 文献全体 & US 2008/0281046 A1, 文献全体 & WO 2007/023996 A1 & EP 1917304 A1 & KR 10-2008-0045232 A & CN 101248132 A	1-7	
A	JP 2004-204057 A (三井化学株式会社) 2004.07.22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7	
A	JP 2000-95903 A (三井化学株式会社) 2000.04.04, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 06.01.2016		国際調査報告の発送日 19.01.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 岡▲崎▼ 忠	4 J 4 5 1 5
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 8 4 4 9 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-191851 A (三井化学株式会社) 2000.07.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-191862 A (三井化学株式会社) 2000.07.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-47577 A (三井化学株式会社) 2001.02.20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 高島 健夫
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 株式会社プライムポリマー内

(72) 発明者 津乗 良一
大阪府高石市高砂 1 - 6 株式会社プライムポリマー内

(72) 発明者 松木 智昭
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 柳本 泰
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 中村 達也
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BB12W BB14W BN03X BP02W GC00 GG01 GG02
4J026 AA12 AC22 BA01 BA02 BB03 DA03 DA19 DB02 DB19 GA06
4J128 AA02 AB00 AC01 AC26 AC28 AD08 AD11 AD13 AE02 AE06
BA00A BA01A BA01B BA02B BB00A BB01A BB01B BC12B BC15B BC25B
CA02C EA01 EB02 EB04 EB05 EB07 EC02 FA02 FA07 FA08
FA09 GA01 GA04 GA05 GA06 GA16

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。