

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7114361号  
(P7114361)

(45)発行日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(24)登録日 令和4年7月29日(2022.7.29)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 23/10 (2006.01)	C 0 8 L 23/10
C 0 8 K 7/00 (2006.01)	C 0 8 K 7/00
C 0 8 K 5/521(2006.01)	C 0 8 K 5/521
C 0 8 K 5/18 (2006.01)	C 0 8 K 5/18
C 0 8 L 23/16 (2006.01)	C 0 8 L 23/16

請求項の数 5 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-116247(P2018-116247)	(73)特許権者	597021842 サンアロマー株式会社 東京都品川区東品川二丁目2番24号
(22)出願日	平成30年6月19日(2018.6.19)	(73)特許権者	513076604 パーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ イタリア 20121 ミラノ ヴィア・ポンタッチョ 10
(65)公開番号	特開2019-218459(P2019-218459 A)	(74)代理人	100118902 弁理士 山本 修
(43)公開日	令和1年12月26日(2019.12.26)	(74)代理人	100106208 弁理士 宮前 徹
審査請求日	令和3年6月8日(2021.6.8)	(74)代理人	100120112 中西 基晴

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン組成物および成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

成分(1)として、0~0.5重量%のエチレン由来単位を含むプロピレン(コ)ポリマー、

成分(2)として、15~30重量%のエチレン由来単位を含むエチレン-プロピレンコポリマー、および

成分(1)と成分(2)の合計100重量部に対して、0.01~1.0重量部の結晶核剤を含むポリプロピレン組成物であって、

以下の要件：

1)当該組成物のキシレン不溶分(XI)のGPCにより測定したMw/Mnが6~20である

2)成分(1)と成分(2)の重量比が88~90:12~10である

3)当該組成物のキシレン可溶分のテトラヒドロナフタレン中、135において測定した極限粘度(XSIV)が2.5~3.4dl/gである

4)当該組成物のMFR(温度230、荷重2.16kg)が3~10g/10分である

を満たす、ポリプロピレン組成物。

【請求項2】

上記の成分(1)および(2)が、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲン、およびスチレン系化合物から選択される電子供与体化合物を必須成分として含有する固体触媒

、ならびに ( b ) 有機アルミニウム化合物、必要に応じて ( c ) 外部電子供与体化合物を含む触媒を用いて、プロピレンとエチレンとを重合させて得たポリマーである請求項 1 に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項 3】

前記結晶核剤が、リン酸エステル系核剤、トリアミノベンゼン誘導体系核剤、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項 4】

成分 ( 1 ) と成分 ( 2 ) の合計 100 重量部に対して、2 重量部以下の板状無機充填材を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリプロピレン組成物。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリプロピレン組成物の射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリプロピレン組成物および成形品、より詳しくは射出成形用ポリプロピレン組成物および射出成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

家電製品のハウジングには優れた耐衝撃性や剛性等の機械的特性および光沢度等の外観が求められる。従来、家電製品のハウジングには ABS 樹脂が使用されてきたが、コストダウンの観点からポリプロピレン組成物への代替が検討されている。例えば特許文献 1 には、フタレート系化合物を内部電子供与体化合物とする触媒を用いて、ホモポリプロピレンまたはランダムポリプロピレンの存在下、エチレンと炭素数 3 ~ 10 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ゴムを重合して得た着色組成物が開示されている。

20

【0003】

特許文献 2 には良好な機械的性質を有する組成物として、2.5 重量%未満のエチレン単位を含むプロピレンとエチレンのコポリマーと 15 ~ 35 重量%のエチレン単位を含むプロピレンのコポリマーとを含むプロピレンポリマー組成物が開示されている。また特許文献 3 には、衝撃強さと光学特性のバランスに優れた組成物として、3.5 ~ 10.0 %のエチレン誘導単位を含む結晶性プロピレンコポリマーと 15.0 ~ 30.0 %のエチレン誘導単位を含むプロピレンのコポリマーとを含むプロピレン組成物が開示されている。

30

【0004】

特許文献 4 には、エチレン含有量が 2 ~ 4 重量%のエチレン - プロピレンブロック共重合体および有機金属系核剤を含むポリプロピレン樹脂組成物において、前記エチレン - プロピレンブロック共重合体は、( a ) プロピレン単独重合体と ( b ) エチレン - プロピレンゴム重合体が重合された共重合体であって、前記エチレン - プロピレンブロック共重合体 100 重量部に対して ( a ) プロピレン単独重合体 85 ~ 92 重量部、および ( b ) エチレン - プロピレンゴム重合体 8 ~ 15 重量部であり、前記有機金属系核剤の含有量は、エチレン - プロピレンブロック共重合体の 100 重量部に対して 0.05 ~ 0.3 重量部であり、前記 ( a ) プロピレン単独重合体の多分散性指数は 6 ~ 15 であり、「前記エチレン - プロピレンブロック共重合体中の溶剤抽出物の固有粘度」対「前記エチレン - プロピレンブロック共重合体中の溶剤不溶分の固有粘度」の比は 0.5 ~ 1.6 であるポリプロピレン樹脂組成物が開示されている。当該組成物は、優れた耐熱性、機械的強度、流れ性、光沢度、および透明性を有するとされる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2011 - 140640 号公報

特表 2008 - 539290 号公報

50

特表 2012-527501 号公報

特表 2017-530249 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

家電製品のハウジング用組成物には、特に高い流動性と高い艶（高い光沢度）が求められる。しかしながら、前記特許文献 1～3 に記載の組成物は流動性と光沢度は未だ十分なレベルではなく、前記特許文献 4 に記載の組成物は剛性と耐寒衝撃性のバランスが十分なレベルではなかった。また、原料として炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンを使用する場合は、プロピレンに比較して反応性が低い等、生産上の制約があった。かかる事情を鑑み、本発明は、優れた剛性と耐寒衝撃性のバランスに加えて、高い流動性かつ高い光沢度を有する射出成形品を与えるポリプロピレン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】

【0007】

発明者らは、成分（1）および成分（2）中のエチレン由来単位の量および両者の比率に加え、キシレン可溶分の極限粘度（X S I V）およびキシレン不溶分（X I）の G P C により測定した  $M_w / M_n$  を最適化することで前記課題を解決できることを見出した。すなわち、前記課題は以下の本発明によって解決される。

[1] 成分（1）として、0～0.5重量%のエチレン由来単位を含むプロピレン（コ）ポリマー、

20

成分（2）として、15～30重量%のエチレン由来単位を含むエチレン-プロピレンコポリマー、および

成分（1）と成分（2）の合計100重量部に対して、0.01～1.0重量部の結晶核剤を含むポリプロピレン組成物であって、

以下の要件：

1) 当該組成物のキシレン不溶分（X I）の G P C により測定した  $M_w / M_n$  が 6～20 である

2) 成分（1）と成分（2）の重量比が 82～90：18～10 である

3) 当該組成物のキシレン可溶分の極限粘度（X S I V）が 2.5～3.4 dl / g である

30

4) 当該組成物の M F R（温度 230、荷重 2.16 kg）が 3～10 g / 10 分である

を満たす、ポリプロピレン組成物。

[2] 上記の成分（1）および（2）が、（a）マグネシウム、チタン、ハロゲン、およびスクシネート系化合物から選択される電子供与体化合物を必須成分として含有する固体触媒、ならびに（b）有機アルミニウム化合物、必要に応じて（c）外部電子供与体化合物を含む触媒を用いて、プロピレンとエチレンとを重合させて得たポリマーである [1] に記載のポリプロピレン組成物。

[3] 前記結晶核剤が、リン酸エステル系核剤、トリアミノベンゼン誘導体系核剤、およびこれらの組合せからなる群から選択される、[1] または [2] に記載のポリプロピレン組成物。

40

[4] 成分（1）と成分（2）の合計100重量部に対して、2重量部以下の板状無機充填材を含む、[1]～[3]のいずれかに記載のポリプロピレン組成物。

[5] 前記 [1]～[4]のいずれかに記載のポリプロピレン組成物の射出成形品。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、優れた剛性と耐寒衝撃性のバランスに加えて、高い流動性と高い光沢度を有するポリプロピレン組成物を提供できる。

【発明の実施するための形態】

【0009】

50

以下、本発明を詳細に説明する。「X ~ Y」はその端値であるXおよびYを含む。

#### 1. ポリプロピレン組成物

本発明のポリプロピレン組成物は、以下の成分(1)、成分(2)、および結晶核剤を含む。

成分(1) : 0 ~ 0.5 重量%のエチレン由来単位を含むプロピレン(コ)ポリマー

成分(2) : 1.5 ~ 3.0 重量%のエチレン由来単位を含むエチレン-プロピレンコポリマー

##### 【0010】

##### (1) 成分(1)

成分(1)はプロピレン(コ)ポリマーであり、0 ~ 0.5 重量%のエチレン由来単位を含む。0 重量%のエチレン由来単位を含むプロピレン(コ)ポリマーとは、ホモポリプロピレンであることを意味する。また、0.5 重量%のエチレン由来単位を含むプロピレン-エチレンコポリマーとは、エチレン由来単位とプロピレン由来単位との重量比が0.5 : 99.5であるコポリマーである。他のコポリマーについても同様である。当該量の上限値は0.4 重量%以下が好ましい。当該量が上限値を超えると剛性が低下する。エチレン由来単位を含む場合の下限値は0 重量%超であればよいが、0.1 重量%以上が好ましい。エチレン由来単位を含む場合、成分(1)はランダムコポリマーであることが好ましい。

10

##### 【0011】

##### (2) 成分(2)

成分(2)はエチレン-プロピレンコポリマーであり、1.5 ~ 3.0 重量%のエチレン由来単位を含む。エチレン由来単位の含有量の上限値は3.0 重量%以下であるが、2.7 重量%以下が好ましい。当該量が上限値を超えると光沢度が低下する。エチレン由来単位の下限値は1.5 重量%以上であるが、1.7 重量%以上が好ましい。当該量が下限値未満であると耐衝撃性が低下する。

20

##### 【0012】

##### (3) 成分(1)と成分(2)の組成比

当該組成比(重量比)は8.2 ~ 9.0 : 1.8 ~ 1.0であるが、8.5 ~ 9.0 : 1.5 ~ 1.0が好ましい。成分(1)の量が上限値を超えると耐衝撃性が低下する。成分(1)の量が下限値未満であると剛性が低下する。

30

##### 【0013】

##### (4) 結晶核剤

本発明のポリプロピレン組成物は結晶核剤を含む。本発明において結晶核剤とは樹脂中の結晶成分の量や配向を制御して特に剛性を高めるために用いられる添加剤である。結晶核剤は熔融樹脂の冷却固化を促進することから、剛性付与とは別に、射出成形工程でのサイクル時間短縮を目的として用いることも可能である。結晶核剤は特に限定されず、当該分野で通常使用されるものを使用してよいが、リン酸エステル系核剤、ノニトール系核剤、ソルビトール系核剤、トリアミノベンゼン誘導体系核剤、カルボン酸金属塩系核剤、キシリトール系核剤、およびロジン系核剤等の有機系核剤から選択されることが好ましい。本発明においては、高い剛性を達成するとともに臭気の原因となる揮発成分の発生が少ないとの観点からリン酸エステル系核剤およびトリアミノベンゼン誘導体系核剤がより好ましい。リン酸エステル系核剤として、例えば、リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ナトリウム塩、リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)アルミニウム塩、リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リチウム塩等の芳香族リン酸エステル系核剤が挙げられる。ノニトール系核剤として、例えば、1,2,3-トリデオキシ-4,6:5,7-ビス-[(4-プロピルフェニル)メチレン]-ノニトールが挙げられる。ソルビトール系核剤として、例えば、1,3:2,4-ビス-o-(3,4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールが挙げられる。トリアミノベンゼン誘導体系核剤として、例えば、1,3,5-トリス(2,2-ジメチルプロパンアミド)ベンゼン等が挙げられる。カルボン酸

40

50

金属塩系核剤としては、例えば、アジピン酸ナトリウム、アジピン酸カリウム、アジピン酸アルミニウム、セバシン酸ナトリウム、セバシン酸カリウム、セバシン酸アルミニウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸アルミニウム、ジ - パラ - t - ブチル安息香酸アルミニウム、ジ - パラ - t - ブチル安息香酸チタン、ジ - パラ - t - ブチル安息香酸クロム、ヒドロキシ - ジ - t - ブチル安息香酸アルミニウムなどが挙げられる。キシリトール系核剤として、例えば、ビス - 1, 3 : 2, 4 - ( 5', 6', 7', 8' - テトラヒドロ - 2 - ナフトアルデヒドベンジリデン ) 1 - アリルキシリトール、ビス - 1, 3 : 2, 4 - ( 3', 4' - ジメチルベンジリデン ) 1 - プロピルキシリトールが挙げられる。ロジン系核剤は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸等のロジン酸と、カルシウム、マグネシウム等の金属との反応で得られるロジン酸金属塩化合物またはロジン酸部分金属塩化合物であり、例えばロジン酸部分カルシウム塩が挙げられる。上記結晶核剤は 1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明においては、結晶核剤とオレフィン系ポリマーからなるマスターバッチを使用し、結晶核剤を配合することができる。マスターバッチのマトリックスポリマーが成分 ( 1 ) または成分 ( 2 ) を含む場合、本発明のポリプロピレン組成物における成分 ( 1 ) : 成分 ( 2 ) の重量比が後述する範囲となるようにマスターバッチの量およびマスターバッチ中の結晶核剤濃度は調整される。マトリックスポリマーが成分 ( 1 ) または成分 ( 2 ) を含まない場合、本発明のポリプロピレン組成物は、後述する他の成分として当該マトリックスポリマーを含むことになる。

#### 【 0 0 1 5 】

結晶核剤の量は、成分 ( 1 ) と ( 2 ) の合計量 ( 以下「樹脂成分」ともいう ) 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量部、より好ましくは 0 . 0 1 5 ~ 0 . 4 5 重量部である。結晶核剤を含まないと剛性が低下する。一方、前記上限値を超えて結晶核剤を含有させても、結晶核形成の促進効果は頭打ちとなり、単純に製造コスト増となるため、産業上大量安価に製造する場合には現実的でない。

#### 【 0 0 1 6 】

##### ( 5 ) 板状無機充填材

本発明のポリプロピレン組成物は、樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 2 重量部以下、好ましくは 1 . 5 重量部以下、さらに好ましくは 1 . 2 重量部以下の板状無機充填材を含んでもよい。板状無機充填材は組成物の剛性を向上させる。しかし当該量が上限値以上であると外観不良が起こりうる。板状無機充填材を含む場合、その下限値は限定されないが 0 . 1 重量部以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 7 】

板状無機充填材としては、マイカ、クレー、タルク、カオリナイト、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物；酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの酸化物；含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩；およびセレンナイトなどの天然珪酸または珪酸塩等が挙げられるが、入手容易性等からタルクが好ましい。板状無機充填材は、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。板状無機充填材の平均粒子径は 1 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  が好ましく、2 ~ 7  $\mu\text{m}$  がより好ましい。平均粒子径は J I S Z 8 8 2 5 に従って測定される。

#### 【 0 0 1 8 】

##### ( 6 ) 特性

###### 1 ) X S I V

本発明のポリプロピレン組成物のキシレン可溶分 ( X S ) の極限粘度 ( X S I V ) は、当該組成物における結晶性を持たない成分の分子量の指標である。X S I V は 2 5 のキシレンに可溶な成分を得て、当該成分の極限粘度を定法にて測定することで求められる。

本発明においてX S I Vは2.5 ~ 3.4 dl / gである。X S I Vが上限値を超えると光沢度が低下し、下限値未満であるとポリプロピレン組成物の耐寒衝撃性が低下する。

#### 【0019】

X S I Vが下限を下回ると耐寒衝撃性が低下する理由は限定されないが、以下のように考えられる。一般的に高分子の非晶性成分にはガラス転移温度(Tg)が存在し、Tg以上ではエラストマー的な性質を有するが、Tg以下では弾性率が上昇してエラストマー的な性質が失われる。本発明の組成物の成分(2)のエチレン-プロピレンコポリマーは成分(1)に比較してエチレン由来単位を多く含むので、成分(2)のTgは成分(1)のTgよりも低く、その結果、組成物の耐寒衝撃性が向上する。一方、本発明の組成物の成分(2)のエチレン単位の含有量は通常よりもかなり少ないため、成分(2)の低分子量成分は成分(1)と相溶する。相溶部分のTgはそれぞれの元の成分のTgの影響を受けるため、結果として成分(2)のTgは上昇するとともに成分(1)のTgは低下する。よって、X S I Vが低下すると成分(2)と成分(1)の相溶性がより高まり、成分(2)のTgはより上昇するとともに成分(1)のTgはより低下する。その結果、低温における成分(2)のエラストマー的な性質が失われ、ポリプロピレン組成物の耐寒衝撃性が低下すると考えられる。また、成分(1)の弾性率が低下し、その結果ポリプロピレン組成物の弾性率が低下すると考えられる。この観点から、前記極限粘度は好ましくは2.6 ~ 3.3 dl / gである。

10

#### 【0020】

##### 2) MFR

本発明のポリプロピレン組成物のMFR(メルトマスフローレート)は、温度230、荷重2.16 kgで測定され、その値は3 ~ 10 g / 10である。MFRが上限値を超えると耐衝撃性が低下し、下限値未満であると成形が困難となる。この観点から、MFRの下限値は4 g / 10分以上が好ましく、6 g / 10分以上がより好ましい。

20

#### 【0021】

##### 3) XIのMw / Mn

本発明のポリプロピレン組成物のキシレン不溶分(XI)のGPCにより測定したMw / Mnは6 ~ 20である。キシレン不溶分は当該組成物における結晶性成分である。本発明の組成物においては分子量分布の指標であるXIのMw / Mnが6 ~ 20と広い。したがって、高分子量成分に起因する効果と低分子量成分に起因する双方の効果が得られる。具体的には、前者によってダイスウェルが向上し成形時に溶融ポリマーが金型に速やかに接触するので光沢度が良好となり、後者によって本発明の組成物のMFRの範囲において優れた流動性を達成できる。すなわち、分子量分布がこの範囲にあることで高い流動性および高い光沢度を達成できる。この観点から前記Mw / Mnは7 ~ 20が好ましく、8 ~ 20がより好ましく、9 ~ 20がさらに好ましい。XIのMw / Mnは25のキシレンに不溶な成分を得て、当該成分をGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)法にて測定することで求められる。

30

#### 【0022】

##### 4) 粘度比

本発明のポリプロピレン組成物における、XSの極限粘度(XSIV)とXIの極限粘度(XIIV)の比(XSIV / XIIV)は1.5 ~ 2.5であることが好ましく、1.5 ~ 2.3であることがより好ましい。当該比が上限を超えると場合、および下限未満である場合には、耐衝撃性と剛性のバランスが低下する。XIIVは上述したキシレン不溶分(XI)を得て、当該成分の極限粘度を定法にて測定することで求められる。

40

#### 【0023】

##### 5) 構造

本発明のポリプロピレン組成物は、成分(1)の中に成分(2)が分散した相構造を有することが好ましい。

#### 【0024】

##### (7) 他の成分

50

本発明のポリプロピレン組成物には、酸化防止剤、塩素吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、内部滑剤、外部滑剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物、油展および他の有機および前記板状無機充填材以外の無機顔料などの当該分野で通常用いられる慣用の添加剤を添加してもよい。各添加剤の添加量は公知の量としてよい。また本発明のポリプロピレン組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記樹脂成分以外の樹脂またはゴムを1種以上含有してもよい。さらに前述のとおり、本発明においてはオレフィン系ポリマーと結晶核剤からなるマスターバッチを使用して、結晶核剤を配合することができる。マスターバッチのマトリックスポリマーが(1)成分および(2)成分とは異なる場合、本発明のポリプロピレン組成物は当該マトリックスポリマーを含んでいてもよい。

10

【0025】

## 2. 製造方法

前記樹脂成分は原料モノマーを、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲン、および内部電子供与体としてのスクシネート系化合物を含有する固体触媒、(b)有機アルミニウム化合物、必要に応じて(c)外部電子供与体化合物を含む触媒を用いて重合する工程を含む方法で得ることが好ましい。

【0026】

## (1) 固体触媒(成分(a))

成分(a)は、公知の方法、例えばマグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体化合物を相互接触させることにより調製できる。

20

【0027】

成分(a)の調製に用いられるチタン化合物として、一般式： $Ti(OR)_gX_{4-g}$ で表される4価のチタン化合物が好適である。式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 < g < 4$ である。チタン化合物として、より具体的には $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O_{n-C_4H_9})Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(Oisoc_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O_{n-C_4H_9})_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O_{n-C_4H_9})_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O_{n-C_4H_9})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、特にテトラハロゲン化チタンであり、特に好ましいものは、四塩化チタンである。

30

【0028】

成分(a)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、マグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。これらのマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いることもでき、また、液状であっても固体状であってもよい。さらに好適なマグネシウム化合物として、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、プトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、プトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネ

40

50

シウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

成分 ( a ) の調製に用いられる電子供与体化合物は、一般には「内部電子供与体化合物」と称される。本発明においては、内部電子供与体化合物として、広い分子量分布を与えるスクシネート系化合物を用いることが好ましい。一般に、ポリマーブレンドや多段階で重合を行うことにより分子量分布を大きくできることが知られているが、当該触媒を用いて重合された組成物は、別の触媒を用いて重合されたポリマーをパウダーやペレット性状でブレンドして得た同じ分子量分布を有する組成物や、多段階重合して同じ分子量分布を有する組成物に比べて高い光沢度を示す。これは、当該触媒を用いて製造した組成物は高分子量成分と低分子量成分が分子レベルに近い状態で一体となっておりダイスウェルが大きく、成形品が金型に密着するためと考えられる。一方、後者の組成物は分子レベルに近い状態では混ざり合ってはおらず見かけ上同一の分子量分布を示しているにすぎないため十分なダイスウェルが得られず高い光沢度が達成できないと考えられる。以下、スクシネート系化合物について説明する。

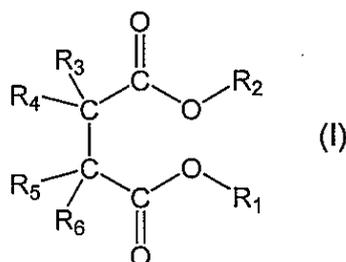
10

【 0 0 3 0 】

本発明においてスクシネート系化合物とはコハク酸のジエステルまたは置換コハク酸のジエステルをいう。好ましいスクシネート系化合物は、以下の式 ( I ) で表される。

【 0 0 3 1 】

【 化 1 】



20

【 0 0 3 2 】

式中、基 R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、互いに同一かまたは異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> の線状または分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、またはアルキルアリール基であり；基 R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> は、互いに同一かまたは異なり、水素、或いは場合によってはヘテロ原子を含む、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> の線状または分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、またはアルキルアリール基であり、同じ炭素原子または異なる炭素原子に結合している基 R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> は一緒に結合して環を形成してもよい。

30

【 0 0 3 3 】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、好ましくは、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、およびアルキルアリール基である。R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が第 1 級アルキル、特に分岐第 1 級アルキルから選択される化合物が特に好ましい。好適な R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> 基の例は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2 - エチルヘキシルである。エチル、イソブチル、およびネオペンチルが特に好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

式 ( I ) によって示される化合物の好ましい群の 1 つは、R<sub>3</sub> ~ R<sub>5</sub> が水素であり、R<sub>6</sub> が、3 ~ 10 個の炭素原子を有する、分岐アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、またはアルキルアリール基であるものである。このような単置換スクシネート化合物の好ましい具体例は、ジエチル - s e c - ブチルスクシネート、ジエチルテキシルスクシネート、ジエチルシクロプロピルスクシネート、ジエチルノルボニルスクシネ

50

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

#### 【 0 0 3 5 】

式 ( I ) の範囲内の化合物の他の好ましい群は、R<sub>3</sub> ~ R<sub>6</sub> からの少なくとも2つの基が、水素とは異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> の線状または分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、またはアルキルアリール基から選択されるものである。水素とは異なる2つの基が同じ炭素原子に結合している化合物が特に好ましい。具体的には、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> が水素とは異なる基であり、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> が水素原子である化合物である。このような二置換スクシネート化合物の好ましい具体例は、ジエチル - 2 , 2 - ジメチルスクシネート、ジエチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジエチル - 2 , 2 - ジイソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシネート、ジエチル - 2 - ( 1 - トリフルオロメチルエチル ) - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - フェニル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 2 - ジメチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - ベンジル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシルメチル - 2 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 2 - ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - テトラデシル - 2 - エチル

10

20

30

40

50

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

【 0 0 3 6 】

さらに、水素とは異なる少なくとも2つの基が異なる炭素原子に結合している化合物も特に好ましい。具体的にはR<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>が水素と異なる基である化合物である。この場合、R<sub>4</sub>およびR<sub>6</sub>は水素原子であってもよいし水素とは異なる基であってもよいが、いずれか一方が水素原子であること(三置換スクシネート)が好ましい。このような化合物の好ましい具体例は、ジエチル - 2 , 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジエチル - 2 , 2 - s e c - ブチル - 3 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 - ( 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル ) - 3 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ビス( 2 - エチルブチル ) スクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルジエチル - 2 , 3 - ジベンジルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジ - t - ブチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソブチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジネオペンチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ジイソペンチルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - ( 1 - トリフルオロメチルエチル ) スクシネート、ジエチル - 2 , 3 - テトラデシルスクシネート、ジエチル - 2 , 3 - フルオレニルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシネート、ジエチル - 2 - t e r t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシネート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジエチル - 2 - テトラデシル - 3 - シクロヘキシルメチルスクシネート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジベンジルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジ - t - ブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジネオペンチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ジイソペンチルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - ( 1 - トリフルオロメチルエチル ) スクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - テトラデシルスクシネート、ジイソブチル - 2 , 3 - フルオレニルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - t e r t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル - 2 - テトラデシル - 3 - シクロヘキシルメチルスクシネート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 , 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジネオペンチル - 2 , 2 - s e c - ブチル - 3 - メチルスクシネート、ジネオペンチル - 2 - ( 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル ) -

10

20

30

40

50

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

10

## 【 0 0 3 7 】

式 ( I ) の化合物のうち、基  $R_3 \sim R_6$  のうちのいくつかと一緒に結合して環を形成している化合物も好ましく用いることができる。このような化合物として特表 2 0 0 2 - 5 4 2 3 4 7 に挙げられている化合物、例えば、1 - ( エトキシカルボニル ) - 1 - ( エトキシアセチル ) - 2 , 6 - ジメチルシクロヘキサン、1 - ( エトキシカルボニル ) - 1 - ( エトキシアセチル ) - 2 , 5 - ジメチルシクロペンタン、1 - ( エトキシカルボニル ) - 1 - ( エトキシアセチルメチル ) - 2 - メチルシクロヘキサン、1 - ( エトキシカルボニル ) - 1 - ( エトキシ ( シクロヘキシル ) アセチル ) シクロヘキサンを挙げることができる。他には、例えば国際公開第 2 0 0 9 / 0 6 9 4 8 3 に開示されているような 3 , 6 - ジメチルシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジイソブチル、シクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸ジイソブチル等の環状スクシネート化合物も好適に用いることができる。他の環状スクシネート化合物の例としては、国際公開 2 0 0 9 / 0 5 7 7 4 7 号に開示されている化合物も好ましい。

20

## 【 0 0 3 8 】

式 ( I ) の化合物のうち、基  $R_3 \sim R_6$  がヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子は窒素およびリン原子を含む第 1 5 族原子あるいは酸素およびイオウ原子を含む第 1 6 族原子であることが好ましい。基  $R_3 \sim R_6$  が第 1 5 族原子を含む化合物としては、特開 2 0 0 5 - 3 0 6 9 1 0 号に開示される化合物が挙げられる。一方、基  $R_3 \sim R_6$  が第 1 6 族原子を含む化合物としては、特開 2 0 0 4 - 1 3 1 5 3 7 号に開示される化合物が挙げられる。

30

## 【 0 0 3 9 】

この他に、スクシネート系化合物と同等の分子量分布を与える内部電子供与体化合物を用いてもよい。そのような化合物としては、例えば特開 2 0 1 3 - 2 8 7 0 4 号公報に記載のジフェニルジカルボン酸エステル、特開 2 0 1 4 - 2 0 1 6 0 2 号公報に記載のシクロヘキセンジカルボン酸エステル、特開 2 0 1 3 - 2 8 7 0 5 号公報に記載のジシクロアルキルジカルボン酸エステル、特許第 4 9 5 9 9 2 0 号に記載のジオールジベンゾエート、国際公開第 2 0 1 0 / 0 7 8 4 9 4 に記載の 1 , 2 - フェニレンジベンゾエートが挙げられる。

40

## 【 0 0 4 0 】

## ( 2 ) 有機アルミニウム化合物 ( 成分 ( b ) )

成分 ( b ) の有機アルミニウム化合物としては以下が挙げられる。

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；  
トリエチルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

50

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；

【 0 0 4 1 】

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ブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲン化物などの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブ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。

【 0 0 4 2 】

( 3 ) 電子供与体化合物 ( 成分 ( c ) )

成分 ( c ) の電子供与体化合物は、一般に「外部電子供与体化合物」と称される。当該触媒は一態様において成分 ( c ) を含み、別態様において成分 ( c ) を含まない。このような化合物としては有機ケイ素化合物が好ましい。好ましい有機ケイ素化合物として以下が挙げられる。

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t - ブチルメチルジメトキシシラン、t - ブチルメチルジエトキシシラン、t - アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo - トリルジメトキシシラン、ビスm - トリルジメトキシシラン、ビスp - トリルジメトキシシラン、ビスp - トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、  
- クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t - ブチルトリエトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、i s o - ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、  
- アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2 - ノルボルナントリメトキシシラン、2 - ノルボルナントリエトキシシラン、2 - ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフエノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ビニルトリス (   
- メトキシエトキシシラン ) 、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、メチル ( 3 , 3 , 3 - トリフルオロ - n - プロピル ) ジメトキシシラン、  
シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロペンチル - t - ブトキシジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、t - ブチルエチルジメトキシシラン、t - ブチルプロピルジメトキシシラン、t - ブチル - t - ブトキシジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジメトキシシラン、イソブチルメチルジメトキシシラン、ビス ( デカヒドロイソキノリン - 2 - イル ) ジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジシクロペンチル - ビス ( エチルアミノ ) シラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

中でも、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、t-ブチルプロピルジメトキシシラン、t-ブチルt-ブトキシジメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルメチルジメトキシシラン、i-ブチルセク-ブチルジメトキシシラン、エチル(パーヒドロイソキノリン2-イル)ジメトキシシラン、ビス(デカヒドロイソキノリン-2-イル)ジメトキシシラン、トリ(イソプロペニロキシ)フェニルシラン、テキシルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、i-ブチルi-プロピルジメトキシシラン、シクロペンチルト-ブトキシジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルi-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチルi-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、ケイ酸エチルなどが好ましい。

【0044】

#### (4) 重合

上記のとおり調製した触媒に原料モノマーを接触させて重合する。この際、まず前記触媒を用いて予重合を行うことが好ましい。予重合とは、その後の原料モノマーの本重合の足がかりとなるポリマー鎖を固体触媒成分に形成させる工程である。予重合は公知の方法で行うことができる。予重合は、通常は40以下、好ましくは30以下、より好ましくは20以下で行われる。次いで、予重合した触媒(予重合触媒)を重合反応系内に導入して、原料モノマーの本重合を行う。本重合は、成分(1)の原料モノマーおよび成分(2)の原料モノマーを、2つ以上の反応器を用いて重合することが好ましい。重合は、液相中、気相中または液-気相中で実施してよい。重合温度は常温~150が好ましく、40~100がより好ましい。重合圧力は、液相中で行われる場合には好ましくは3.3~6.0MPaの範囲であり、気相中で行われる場合には好ましくは0.5~3.0MPaの範囲である。連鎖移動剤(たとえば、水素またはZnEt<sub>2</sub>)などの当該分野で公知の慣用の分子量調節剤を用いてもよい。

【0045】

また、モノマー濃度や重合条件の勾配を有する重合器を用いてもよい。このような重合器では、例えば、少なくとも2つの重合領域が接続されたものを使用し、気相重合でモノマーを重合することができる。具体的には、触媒の存在下、上昇管からなる重合領域にてモノマーを供給して重合し、上昇管に接続された下降管にてモノマーを供給して重合し、上昇管と下降管とを循環しながら、ポリマー生成物を回収する。この方法は、上昇管中に存在する気体混合物が下降管に入るのを全面的または部分的に防止する手段を備える。また、上昇管中に存在する気体混合物とは異なる組成を有する気体または液体混合物を下降管中に導入する。上記の重合方法として、例えば、特表2002-520426号公報に記載された方法を適用することができる。

【0046】

#### 3. 用途

本発明のポリプロピレン組成物は射出成形用樹脂組成物として最適である。本発明のポリプロピレン組成物は流動性に優れるので、射出成形によって厚さ0.5~3mmの成形品とすることができる。ポリプロピレン組成物は以下の物性を備えることが好ましい。

## 【0047】

1) 光沢度：JIS Z8741

JIS Z8741に従い、射出成形品の表面について入射角60°で測定した鏡面光沢度を光沢度とする。光沢度は、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。上限値は限定されないが、通常は99%以下程度である。光沢度の値が大きい程、艶があり外観性に優れる。

## 【0048】

2) 剛性：JIS K7171

本発明のポリプロピレン組成物は、JIS K6921-2に従い試験片作製されJIS K7171に基づき測定される曲げ弾性率が1700MPa以上であることが好ましく、1800MPa以上であることがさらに好ましい。

10

## 【0049】

3) 耐寒衝撃強度

本発明のポリプロピレン組成物は、3J以上の面衝撃強度(-10)を有することが好ましい。

## 【0050】

本発明のポリプロピレン組成物は前記物性を有するので、家電製品のハウジング等に有用である。本発明のポリプロピレン組成物を射出成形して、直接、製品とすることもできるが、押出成形または射出成形してシート等の薄肉の成形品とし、さらにこれを真空成形法や圧空成形法等の二次加工に供することによって製品とすることもできる。しかしながら本発明のポリプロピレン組成物の用途は上記に限定されず、一般雑貨用途等にも有用である。

20

## 【実施例】

## 【0051】

[実施例1~4、および比較例1、2]

チーグラール・ナツタ触媒を国際公開第2009/050045号の実施例1に従って製造した。ただし最初の温度上昇時に、温度を100ではなく110に上昇させた。このようにして製造した触媒成分と、アルミニウムトリエチル(TEAL)および外部電子供与体化合物としてのジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)とを、12で24分間接触させた。TEALと固体触媒成分との重量比は20であり、TEALとDCPMSとの重量比は10であった。第1の重合反応器に取り入れる前に、このようにして得られた触媒システムを液体プロピレン中に懸濁させたまま20で約5分間維持することによって予重合に供した。

30

## 【0052】

得られた予重合物を、二段の重合反応器を直列に備える重合装置の一段目の重合反応器に導入し、プロピレンをフィードして液相状態で成分(1)であるプロピレンホモポリマーを製造し、二段目の気相重合反応器でエチレンとプロピレンをフィードして成分(2)であるエチレン-プロピレンコポリマーを製造した。重合中は、一段目と二段目の反応器の重合温度をそれぞれ75と80にし、かつ圧力を調整した。また、水素を分子量調整剤として用い、成分(1)と成分(2)が所定の比率になるように一段目と二段目の滞留時間分布を調整した。成分(1)および成分(2)に対する重合条件およびそれから得られた組成物の特性データを表1に示す。

40

## 【0053】

得られた樹脂成分100重量部に対し、酸化防止剤としてBASF社製B225を0.20重量部、中和剤として淡南化学株式会社製カルシウムステアレート0.05重量部、結晶核剤として株式会社ADEKA製アダスタブNA21(リン酸エステル系核剤)を0.20重量部配合し、ヘンシェルミキサーで1分間攪拌して混合した。ナカタニ機械株式会社製NVC 50mm単軸押出機を用いてシリンダ温度230で当該混合物を押し出し、ストランドを水中で冷却した後、ペレタイザーでカットし、ペレット状のポリプロピレン組成物を得た。後述する方法により当該組成物を評価した。結果を同じく表1に示

50

す。

【 0 0 5 4 】

[ 実施例 5 および比較例 9 ]

表 1 に記載された重合条件に変更するとともに、得られた樹脂成分の溶融混練時に、さらに充填材としてイミファビ社製 H T P 0 5 L (タルク)を、樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 1 . 0 重量部配合した以外は、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン組成物を製造し評価した。

【 0 0 5 5 】

[ 比較例 3 ]

チーグラール・ナッタ触媒成分をヨーロッパ特許第 7 2 8 7 6 9 号の実施例 5 の 4 8 ~ 5 5 行に記載の方法に従って製造した。当該触媒を用いて、一段目の反応器の水素濃度、二段目の反応器の水素濃度と  $C 2 / (C 2 + C 3)$  を表 1 に示した値とし、結晶核剤として株式会社 A D E K A 製アデカスタブ N A 1 1 (リン酸エステル系核剤)を樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 7 重量部、充填材としてイミファビ社製 H T P 0 5 L (タルク)を、樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 1 . 0 重量部配合した以外は、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン組成物を製造し評価した。

10

【 0 0 5 6 】

[ 比較例 4 ]

一段目の反応器の水素濃度、二段目の反応器の水素濃度と  $C 2 / (C 2 + C 3)$  を表 1 に示した値とし、結晶核剤を添加せず、充填材としてイミファビ社製 H T P 0 5 L (タルク)を、樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 重量部配合した以外は、比較例 3 と同様にしてポリプロピレン組成物を製造し評価した。

20

【 0 0 5 7 】

[ 比較例 5 ]

一段目の反応器の水素濃度、二段目の反応器においてプロピレンの代わりに 1 - ブテンをフィードして  $H 2 / C 2$  と  $C 2 / (C 2 + C 4)$  を表 1 に示した値とし、結晶核剤として新日本理化株式会社製ゲルオール E - 2 0 0 (ソルビトール系核剤)を樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 3 重量部配合し、充填材を添加しなかった以外は、比較例 3 と同様にしてポリプロピレン組成物を製造し評価した。

【 0 0 5 8 】

[ 比較例 6、7 ]

得られた樹脂成分の溶融混練時に、さらに充填材としてイミファビ社製 H T P 0 5 L (タルク)を、樹脂成分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部 (比較例 6)、または 2 0 重量部 (比較例 7) 配合した以外は、比較例 5 と同様にしてポリプロピレン組成物を製造し評価した。

30

【 0 0 5 9 】

[ 比較例 8 ]

一段目の反応器の水素濃度を 0 . 0 4 モル%、二段目の反応器の  $C 2 / (C 2 + C 4)$  を 0 . 4 8 モル比にし、成分 ( 1 ) と成分 ( 2 ) が所定の比率になるように一段目と二段目の滞留時間分布を調整した以外は、比較例 5 と同様にしてホモポリプロピレンとエチレン - 1 - ブテン共重合体からなる重合体を製造した。得られた M F R = 3 . 0 の重合体 3 0 重量部、サンアロマー株式会社性 P X 6 0 0 N ( M F R = 7 . 5 のホモポリプロピレン ) 4 0 重量部、比較例 3 で製造した重合体 3 0 重量部の合計 1 0 0 重量部に対し、酸化防止剤として B A S F 社製 B 2 2 5 を 0 . 2 0 重量部、中和剤として淡南化学株式会社製カルシウムステアレート を 0 . 0 5 重量部、結晶核剤として株式会社 A D E K A 製アデカスタブ N A 1 8 (リン酸エステル系核剤)を 0 . 1 0 重量部配合し、ヘンシェルミキサーで 1 分間攪拌して混合した後、実施例 1 と同様に溶融混練とペレタイズを行って得られた組成物を評価した。

40

【 0 0 6 0 】

[ 測定条件 ]

50

## 1) MFR

JIS K 7210-1に従い、温度230、荷重2.16kgの条件で測定した。

## 【0061】

2) ポリプリピレン組成物中の成分(2)中のエチレン由来単位量および成分(2)の含有量

ポリプリピレン組成物を1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼンの混合溶媒に溶解した試料について、Bruker社製AVANCE III HD400(13C共鳴周波数100MHz)を用い、測定温度120、フリップ角45度、パルス間隔7秒、試料回転数20Hz、積算回数5000回の条件で13C-NMRのスペクトルを得た。

10

2-1) 成分(2)がエチレン-プロピレンコポリマーの場合

上記で得られたスペクトルを用いて、M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyake, *Macromolecules*, 15, 1150-1152 (1982)の文献に記載された方法により、組成物の総エチレン由来単位量(重量%)を求めた。

上記で得られた積分強度Tの替わりに下記式で求めた積分強度T'を使用した以外は、総エチレン由来単位量と同様の方法で計算を行い、成分(2)中のエチレン由来単位量(重量%)を求めた。

$$T' = 0.98 \times S_{\text{CH}_2} \times A / (1 - 0.98 \times A)$$

ここで、 $A = S_{\text{CH}_2} / (S_{\text{CH}_2} + S_{\text{CH}})$

組成物中の成分(2)の量は以下の式で求めた。

20

成分(2)の量(重量%) = 総エチレン由来単位量 / (成分(2)中のエチレン由来単位量 / 100)

2-2) 成分(2)がエチレン-1-ブテンコポリマーの場合

国際公開第2011/134897号の15~16頁に記載された方法と同じ方法により、成分(2)中のエチレン由来単位量(重量%)を求めた。

ダイアッド分布は、上記の様にして得られた13C-NMRスペクトルから、以下の関係を用いて計算された。

$$PP = 100 \cdot I_1 /$$

$$PB = 100 \cdot I_2 /$$

$$BB = 100 (I_3 - I_{19}) /$$

$$PE = 100 (I_5 + I_6) /$$

$$BE = 100 (I_9 + I_{10}) /$$

$$EE = 100 (0.5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25(I_{14})) /$$

ここで、 $I = I_1 + I_2 + I_3 - I_{19} + I_5 + I_6 + I_9 + I_{10} + 0.5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25(I_{14})$   
モル含有量は、以下の関係式を使用してダイアッドから得た：

$$P (\text{mol}\%) = PP + 0.5 (PE+PB)$$

$$B (\text{mol}\%) = BB + 0.5 (BE+PB)$$

$$E (\text{mol}\%) = EE + 0.5 (PE+BE)$$

$I_1, I_2, I_3, I_5, I_6, I_9, I_{10}, I_{14}, I_{15}, I_{19}$ は、13C-NMRスペクトルにおけるピークの積分値(29.9ppmにおけるEEEシーケンスのピークを基準として)である。これらのピークの帰属は、J.C. Randal, *Macromol. Chem Phys.*, C29, 201 (1989)、M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyake, *Macromolecules*, 15, 1150 (1982)、およびH.N. Cheng, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 21, 57 (1983)に従って得られる。それらは、表A (C.J. Carman, R.A. Harrington and C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 10, 536 (1977)に従う命名法)にまとめられている。

40

成分(2)中のエチレン由来単位量(重量%)は以下の式によって求めた。

$$\text{成分(2)中のエチレン由来単位量} = 100 \times E (\text{wt}\%) / (E (\text{wt}\%) + B (\text{wt}\%))$$

ここでE (wt%)とB (wt%)は、前記モル含有率をそれぞれ重量%に換算したエチレンと1-ブテン由来単位量である。

50

以上から、組成物中の成分(2)の量を以下の式で求めた。

成分(2)の量(重量%) = E (wt%) + B (wt%)

【0062】

3) ポリプロピレン組成物のキシレン可溶分の極限粘度(XSIV)

以下の方法によってポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分を得て、キシレン可溶分の極限粘度(XSIV)を測定した。

ポリプロピレンのサンプル2.5gを、o-キシレン(溶媒)を250mL入れたフラスコに入れ、ホットプレートおよび還流装置を用いて、135℃で、窒素パージを行いながら、30分間攪拌し、組成物を完全溶解させた後、25℃で1時間、冷却した。これにより得られた溶液を、濾紙を用いて濾過した。濾過後の濾液を100mL採取し、アルミニウムカップ等に移し、窒素パージを行いながら、140℃で蒸発乾固を行い、室温で30分間静置して、キシレン可溶分を得た。

極限粘度は、テトラヒドロナフタレン中、135℃において毛細管自動粘度測定装置(SS-780-H1、株式会社柴山科学器械製作所製)を用いて測定した。

【0063】

4) キシレン不溶分(XI)のMw/Mnと極限粘度(XIIV)

上述したようにキシレン可溶分を濾過した際、濾紙上に残った残留物(キシレン不溶分と溶媒の混合物)にアセトンを加えて濾過した後、濾過されなかった成分を、80℃設定の真空乾燥オープンにて、蒸発乾固させ、キシレン不溶分(XI)を得た。

上記のキシレン不溶分を試料とし、以下のように、分子量分布(Mw/Mn)の測定を行った。Mw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を測定して得られる値である。装置としてポリマーラボラトリーズ社製PL-GPC220を使用し、酸化防止剤を含む1,2,4-トリクロロベンゼンを移動相とし、カラムとして昭和電工株式会社製UT-G(1本)、UT-807(1本)、UT-806M(2本)を直列に接続したものを使用し、検出器として示差屈折率計を使用した。また、キシレン不溶分の試料溶液の溶媒としては移動相と同じものを使用し、1mg/mLの試料濃度で、150℃の温度で振とうさせながら2時間溶解して測定試料を調製した。これにより得た試料溶液500μLをカラムに注入し、流速1.0mL/分、温度145℃、データ取り込み間隔1秒で測定した。カラムの較正には、分子量580~745万のポリスチレン標準試料(shodex STAND ARD、昭和電工株式会社製)を使用し、三次式近似で行った。Mark-Houwink-Sakuradaの係数は、ポリスチレン標準試料に関しては、 $K = 1.21 \times 10^{-4}$ 、 $a = 0.707$ 、ポリプロピレン系重合体に関しては、 $K = 1.37 \times 10^{-4}$ 、 $a = 0.75$ を使用した。

キシレン不溶分の極限粘度(XIIV)は、上記のキシレン不溶分(XI)を試料とし、テトラヒドロナフタレン中、135℃において毛細管自動粘度測定装置(SS-780-H1、株式会社柴山科学器械製作所製)を用いて測定した。

【0064】

5) 光沢度

射出成形機(ファナック株式会社製FANUC ROBOSHOT S-2000i)を用い、JIS K7152-3に規定される厚さ2mmの小形角板試験片(タイプD2)を作製した。JIS Z8741に従い、株式会社村上色彩研究所社製光沢計(GM-26PRO)を用いて、試験片の反ゲート側表面の入射角60°の鏡面光沢度を測定した。成形条件は次のとおりとした。

溶融樹脂温度: MFR < 7g/10分の組成物は230℃、MFR > 7g/10分組成物は200℃

金型温度: 40℃

平均射出速度: 200mm/秒

保圧時間: 40秒

全サイクル時間: 60秒

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

## 6) 曲げ弾性率

J I S K 6 9 2 1 - 2 に従い、射出成形機（ファナック株式会社製 F A N U C R O B O S H O T S - 2 0 0 0 i ）を用い、ポリプロピレン組成物から J I S K 7 1 3 9 に規定する多目的試験片（タイプ A 1 ）を射出成形し、幅 1 0 m m 、厚さ 4 m m 、長さ 8 0 m m に加工して測定用試験片（タイプ B 2 ）を得た。株式会社島津製作所製精密万能試験機（オートグラフ A G - X 1 0 k N ）を用い、温度 2 3 、相対湿度 5 0 % 、支点間距離 6 4 m m 、試験速度 2 m m / 分の条件で、タイプ B 2 測定用試験片の曲げ弾性率を測定した。

## 【 0 0 6 6 】

## 7) スパイラルフロー

スパイラルフローにより成形流動性を評価した。

スパイラルフローは、アルキメデススパイラルが形成されたスパイラルフロー金型（流路断面：上辺 8 m m 、下辺 1 0 m m × 高さ 2 m m の台形）を取り付けた射出成形機（ファナック株式会社製 F A N U C R O B O S H O T 1 0 0 C ）を用いて得られた成形品のフロー長を測定して求めた。成形条件は以下のとおりである。

シリンダ温度：230

金型温度：40

射出圧力：73.5 MP a

射出速度：10 mm / 秒

保圧：73.5 MP a（3秒保持）

冷却時間：8秒

## 【 0 0 6 7 】

## 8) シャルピー衝撃強さ

曲げ弾性率測定で用いた試験片と同一の操作で得たタイプ A 1 試験片を用いて、J I S K 7 1 1 1 - 1 に従い、株式会社東洋精機製作所製ノッチングツール A - 3 を用いて幅 1 0 m m 、厚さ 4 m m 、長さ 8 0 m m に加工してから幅方向に 2 m m のノッチを入れ、形状 A の測定用試験片を得た。その測定用試験片について、J I S K 6 9 2 1 - 2 に準拠し、株式会社東洋精機製作所製試験機デジタル衝撃試験機 D G - U B 型を用いて、温度 2 3 、エッジワイズ打撃、1 e A 法の条件で測定した。

## 【 0 0 6 8 】

## 9) 面衝撃強度

射出成形機（ファナック株式会社製 F A N U C R O B O S H O T - 1 0 0 C ）を用い、130 mm × 130 mm × 2.0 mm の平板を作製した。株式会社島津製作所製ハイドロショット H I T S - P 1 0 を用い、-10 に調整した槽内で、内径 4 0 m m の穴の開いた支持台に測定用試験片を置き、内径 7 6 m m の試料押えを用いて固定した後、半球状の打撃面を持つ直径 1 2.7 mm のストライカーで、1 m / 秒の衝撃速度で試験片を打撃し、J I S K 7 2 1 1 - 2 に従いパンクチャーエネルギー（J）を求めた。4 個の測定用試験片各々のパンクチャーエネルギーの平均値を面衝撃強度とし、耐寒衝撃性の指標とした。

成形条件は以下のとおりとした。

溶融樹脂温度：230

金型温度：40

平均射出速度：35 mm / 秒

保圧時間：10秒

全サイクル時間：45秒

## 【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50



## フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 F 4/654(2006.01)

F I

C 0 8 F 4/654

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 中島 武

神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

(72)発明者 坂井 和彦

神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

(72)発明者 山本 邦生

神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

(72)発明者 内田 雅司

神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 特開2018-076396(JP,A)

特開2018-080231(JP,A)

特開2016-089176(JP,A)

特開2016-089012(JP,A)

国際公開第2014/054673(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0

6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0