

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5330637号
(P5330637)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 23/12 (2006.01) CO8L 23/12
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 23/16 (2006.01) CO8L 23/16

請求項の数 9 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2006-77308 (P2006-77308)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成18年3月20日(2006.3.20)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(65) 公開番号	特開2007-186665 (P2007-186665A)	(72) 発明者	岡本 勝彦 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(43) 公開日	平成19年7月26日(2007.7.26)	(72) 発明者	森 亮二 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成21年2月19日(2009.2.19)	(72) 発明者	中川 貴 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審判番号	不服2011-26418 (P2011-26418/J1)		
審判請求日	平成23年12月6日(2011.12.6)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-78606 (P2005-78606)		
(32) 優先日	平成17年3月18日(2005.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-268570 (P2005-268570)		
(32) 優先日	平成17年9月15日(2005.9.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-361048 (P2005-361048)		
(32) 優先日	平成17年12月14日(2005.12.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体組成物、該組成物からなる成形体、プロピレン系重合体組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) プロピレン系重合体 88 ~ 95 重量部と、
 (B) プロピレンから導かれる構成単位を 84.0 ~ 63.0 モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を 15.0 ~ 30.0 モル%の量で含有し、さらに炭素原子数 4 ~ 20 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1.0 ~ 7.0 モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体 1.2 ~ 5 重量部

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)

と、(A)と(B)の合計100重量部に対して、

(C) エチレンから導かれる構成単位を 50 ~ 99 モル%の量で含有し、炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 ~ 50 モル%の量で含有する(エチレンと - オレフィンの合計を100モル%とする) エチレン・ - オレフィン共重合体 5 ~ 50 重量部を含むプロピレン系重合体組成物(P)。

【請求項2】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体(C)が、エチレンから導かれる構成単位を 5 ~ 99 モル%の量で含有し、炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 ~ 45 モル%の量で含有し(エチレンと - オレフィンの合計を100モル%とする)、密度が 850 ~ 920 kg/m³であり、MFR(ASTM D1238、190、2.16 kg 荷重下)が 0.1 ~ 2.0 g/10分である共重合体である請求項1に記載のプロピレン系重合体組成物(P)。

10

20

【請求項3】

前記プロピレン系重合体(A)が、アイソタクティックプロピレン系重合体である請求項1または2に記載のプロピレン系重合体組成物(P)。

【請求項4】

前記プロピレン系重合体(A)のMFR(ASTM D1238、230、2.16kg荷重下)が0.01~400g/10分の範囲にある請求項1~3のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物(P)。

【請求項5】

前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、GPC法により求めた分子量分布(Mw/Mn、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量、いずれもポリスチレン換算)が3.5以下であり、¹³C-NMRにより算出したアイソタクティックトライアド分率(mm)が85%以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物(P)。

10

【請求項6】

前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)のDSCで測定したガラス転移温度(Tg)が0以下である請求項1~5のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物(P)。

【請求項7】

前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)のDSCで測定した融点が100以下であるか又は融点が観測されないものである請求項1~6のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物(P)。

20

【請求項8】

(A)プロピレン系重合体 1~70重量部と、
(B)プロピレンから導かれる構成単位を84.0~63.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0~30.0モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0~7.0モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 99~30重量部

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)
とを含むプロピレン系重合体組成物(Y)からなるペレットを、さらに必要量の前記(A)プロピレン系重合体、必要量の(C)エチレンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する(エチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とする)エチレン・ α -オレフィン共重合体、必要に応じて他の重合体((A)プロピレン系重合体(B)プロピレン・エチレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体(C)エチレン・ α -オレフィン共重合体を除く)、必要に応じて添加剤とを混練して、

30

(A)プロピレン系重合体 88~95重量部と
(B)プロピレンから導かれる構成単位を84.0~63.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0~30.0モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0~7.0モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 12~5重量部

40

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)
と、(A)と(B)の合計100重量部に対して、
(C)エチレンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する(エチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とする)エチレン・ α -オレフィン共重合体5~50重量部とを含むプロピレン系重合体組成物(P)を製造するプロピレン系重合体組成物の製造方法。

【請求項9】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物を用いてなる成形体。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系重合体組成物、該組成物からなる成形体、プロピレン系重合体組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種ポリプロピレンからなる成形体では、透明性、耐衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）に優れていること、および高温でもその特性が低下しないこと（以下「耐熱性」ということがある）のバランスが求められる。これらをバランスよく兼ね備えた材料はこれまで存在しなかった。

10

【0003】

例えば、ポリプロピレンからなる成形品は、剛性、耐熱性、表面光沢性、耐傷付き性などに優れており、広い用途に使用されている。ただし、低温衝撃性に劣るため、用途が限定されるという問題点があった。このようなポリプロピレンの低温衝撃性を向上させるには、一般的にはポリプロピレンとエチレン-プロピレン共重合体とを重合過程にて連続的に製造したブロックPPが、広く知られている。この場合、剛性、高温でも形状が保持される優れた耐熱性を有し、低温衝撃性は向上するが透明性の点では満足のいくものではなかった。

【0004】

またプロピレンに炭素数2～20の α -オレフィン（プロピレンは除く）のうち少なくとも一種以上を共重合したプロピレン- α -オレフィン共重合体いわゆるランダムPPは核剤などの導入により、透明性が向上するが、低温衝撃性に劣ることが知られている。

20

【0005】

また冷凍保存容器などの食品容器には、透明性、剛性、また冷凍保存時の低温衝撃性ととも電子レンジによる加熱時においても形状が変化しないなど耐熱性に優れることが要求される。

【0006】

またレトルト食品に用いられるレトルトパウチなどの場合、優れた透明性、耐衝撃性、柔軟性ととも高温での滅菌処理によってもこれら特性が低下しないような優れた耐熱性が要求される。

30

【0007】

食品容器などの産業材料を形成するポリマー、レトルトパウチなどの包装材を形成するポリマーとしては、一般的にポリエチレンあるいはプロピレンランダム共重合体が用いられている。

【0008】

従来よりこのプロピレンランダム共重合体については種々の提案がなされており、たとえばプロピレンと少量のエチレンとブテンとを共重合させて得られるプロピレン系三元共重合体が提案されている（特許文献1, 2, 3参照）。このプロピレン系三元共重合体は、結晶性であって、耐熱性には優れているが、産業材として用いるには透明性と低温衝撃性のバランス、包装材として用いるには柔軟性などが不十分である。

40

【0009】

また、プロピレン成分とともにエチレン成分を1.3～2.4重量%、ブテン成分を6.5～12.1重量%の量で含有し、剛性、透明性、開口性などの特性に優れるとともにヒートシール性にも優れたフィルムを形成するプロピレン系三元共重合体の製造方法が提案されている（特許文献4）。

【0010】

また、低温ヒートシール性に優れたプロピレン系三元共重合体として、溶液重合により得られ、エチレン成分を1モル%以上、ブテン成分を1モル%以上、かつプロピレン成分を90モル%未満の割合で含むプロピレン系三元共重合体が提案されている（特許文献5）。

50

【 0 0 1 1 】

また、プロピレン成分 80 ~ 96.5 重量%、エチレン成分 3 ~ 17 重量%、ブテン成分 0.5 ~ 5 重量% からなるプロピレン系三元共重合体を、射出成形剛体製品あるいはブロー成形瓶などに成形することが提案されている（特許文献 6）。

【 0 0 1 2 】

しかしながら上記のような従来のポリエチレンあるいはプロピレン系三元共重合体から得られる食品容器、レトルトパウチ、などは、このような高温下で一定時間加熱滅菌処理されると、白化して透明性が低下したり、柔軟性が低下してしまうことがあることがわかった。

【 0 0 1 3 】

本出願人らは既に、例えば（A）（a）エチレン成分を 0 ~ 10 モル%の量で、（b）プロピレン成分を 100 ~ 80 モル%の量で、（c）炭素数 4 ~ 12 の α -オレフィン成分を 0 ~ 15 モル%の量で含有するプロピレン系重合体；50 ~ 95 重量部と、（B）（a）エチレン成分を 2 ~ 20 モル%の量で、（b）プロピレン成分を 80 ~ 30 モル%の量で、（c）炭素数 4 ~ 12 の α -オレフィン成分を 10 ~ 50 モル%の量で含有するプロピレン系ランダム共重合体；5 ~ 50 重量部とから形成されるポリオレフィン組成物を提案している（特許文献 7）。しかし本出願人らの検討によれば、透明性と低温衝撃性と耐熱性とのバランスの点でまだ向上の余地があることがわかった。

【 0 0 1 4 】

また特許文献 8 でもプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体がいわれているが、熱可塑性エラストマーとして用いることを目的としており、また、耐熱性、低温衝撃強度の点では向上の余地があることがわかった。

【 0 0 1 5 】

特許文献 9 では、ポリプロピレンとプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体のブロックコポリマーが開示されているが、やはりエラストマーとして用いることが目的であり、また耐熱性、低温衝撃強度の点では向上の余地があることがわかった。

【特許文献 1】特開昭 5 1 7 9 1 9 5 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 3 2 6 8 8 2 号公報

【特許文献 3】特開昭 5 3 2 6 8 8 3 号公報

【特許文献 4】特公昭 5 5 - 6 6 4 3 号公報

【特許文献 5】特開昭 5 7 1 2 5 2 0 7 号公報

【特許文献 6】特開昭 5 7 1 4 7 5 0 6 号公報

【特許文献 7】特開平 8 - 2 8 3 4 9 1 号公報

【特許文献 8】特開平 0 8 - 3 0 1 9 3 4 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 1 - 0 6 4 3 3 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

本発明が解決しようとする課題は、上記のような点を解決することであって、透明性、低温衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）に優れ、しかも耐熱性に優れた重合体組成物、該組成物を用いてなる成形体を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

また本発明が解決しようとする課題は、透明性、低温衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）に優れ、しかも耐熱性に優れた重合体組成物を得ることが出来る重合体組成物ペレットを提供すること、および該ペレットからなる熱可塑性重合体用改質剤、該改質剤を用いた熱可塑性重合体組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

本発明のプロピレン系重合体組成物は
（A）プロピレン系重合体 40 ~ 95 重量部と

10

20

30

40

50

(B) プロピレンから導かれる構成単位を89～50モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を10～30モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1～20モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 60～5重量部

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)

と、

(A)と(B)の合計100重量部に対して、

(C) エチレンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する(エチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とする)エチレン・ α -オレフィン共重合体 5～95重量部

10

を含むプロピレン系重合体組成物(P)である。

【0019】

また前記プロピレン系重合体組成物(P)は、

(A) プロピレン系重合体が、DSCにより測定したTmが120以上170以下であるプロピレン系重合体であり、(B) プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体が、プロピレンから導かれる構成単位を84.0～60.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0～30.0モル%の量で含有し、

さらに炭素原子数4～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0～10.0モル%の量で含み、かつ以下で規定するB値が0.9以上1.5以下であるプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体であり、

20

【0020】

【数1】

$$B = \frac{M_{OE}}{2M_O \cdot M_E}$$

【0021】

(式中、 M_{OE} は、プロピレンとエチレンの連鎖と炭素数4以上の α -オレフィンとエチレンの連鎖の合計の、全ダイアッドに対するモル分率を表し、 M_O はプロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンのモル分率の合計を表し、 M_E はエチレンのモル分率を表す。)

30

(A)を41～95重量部と、(B)を59～5重量部

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)とを含んでなることが好ましい。

【0022】

本発明のプロピレン系重合体組成物では、前記(C)エチレン・ α -オレフィン共重合体が、エチレンから導かれる構成単位を55～99モル%の量で含有し、炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1～45モル%の量で含有し(エチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とする)、密度が850～920kg/m³であり、MFR(ASTM D1238、190、2.16kg荷重下)が0.1～20g/10分である共重合体であることが好ましい。

40

【0023】

本発明のプロピレン系重合体組成物では、前記(B)プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体がプロピレンから導かれる構成単位を84.0～63.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0～30.0モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0～7.0モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体であることも好ましく、GPC法により求めた分子量分布(M_w/M_n 、 M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量、いずれもポリスチレン換算)が3.5以下であり、¹³C-NMRにより算出したアイソタクティックトライアッド分率(mm)が85%以上であることも好ましく、DSCで測定し

50

たガラス転移温度 (T g) が 0 以下であることも好ましく、 D S C で測定した融点が 1 0 0 以下であるか又は融点が観測されないものであることも好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明のプロピレン系重合体組成物では、前記プロピレン系重合体 (A) が、アイソタクティックプロピレン系重合体であることも好ましく、前記プロピレン系重合体 (A) の M F R (A S T M D 1 2 3 8 、 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重下) が 0 . 0 1 ~ 4 0 0 g / 1 0 分の範囲にあることも好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明のプロピレン系重合体の製造方法は、

(A) プロピレン系重合体 1 ~ 7 0 重量部と、

(B) プロピレンから導かれる構成単位を 8 9 ~ 5 0 モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を 1 5 ~ 3 0 モル%の量で含有し、さらに炭素原子数 4 ~ 2 0 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 ~ 2 0 モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体 9 9 ~ 3 0 重量部

(ただし (A) と (B) の合計を 1 0 0 重量部とする)

とを含むプロピレン系重合体組成物 (Q) からなるペレットを、さらに必要量の前記 (A) プロピレン系重合体、必要量の (C) エチレンから導かれる構成単位を 5 0 ~ 9 9 モル%の量で含有し、エチレン以外の炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 ~ 5 0 モル%の量で含有する (エチレンと - オレフィンの合計を 1 0 0 モル%とする) エチレン・炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン共重合体、必要に応じて他の重合体 ((A) プロピレン系重合体 (B) プロピレン・エチレン・炭素数 4 ~ 2 0 の - オレフィン共重合体 (C) エチレン・ - オレフィン共重合体を除く) 、必要に応じて添加剤とを混練して、

(A) プロピレン系重合体 4 0 ~ 9 5 重量部と

(B) プロピレンから導かれる構成単位を 8 9 . 0 ~ 5 0 . 0 モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を 1 0 . 0 ~ 3 0 . 0 モル%の量で含有し、さらに炭素原子数 4 ~ 2 0 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 . 0 ~ 2 0 . 0 モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体 6 0 ~ 5 重量部

(ただし (A) と (B) の合計を 1 0 0 重量部とする)

(A) と (B) の合計 1 0 0 重量部に対して、

(C) エチレンから導かれる構成単位を 5 0 ~ 9 9 モル%の量で含有し、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 ~ 5 0 モル%の量で含有する (エチレンと - オレフィンの合計を 1 0 0 モル%とする) エチレン・ - オレフィン共重合体 5 ~ 9 5 重量部

とを含むプロピレン系重合体組成物 (P) を製造するものである。

【 0 0 2 6 】

本発明の製造方法では、前記 (A) プロピレン系重合体が D S C により測定した T m が 1 2 0 以上 1 7 0 以下であるプロピレン系重合体であり、前記 (B) プロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体がプロピレンから導かれる構成単位を 8 4 . 0 ~ 6 0 . 0 モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を 1 5 . 0 ~ 3 0 . 0 モル%の量で含有し、さらに炭素原子数 4 ~ 2 0 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 . 0 ~ 1 0 . 0 モル%の量で含み、かつ B 値が 0 . 9 以上 1 . 5 以下であるプロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の製造方法では、前記 (B) 成分がプロピレンから導かれる構成単位を 8 4 . 0 ~ 6 3 . 0 モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を 1 5 . 0 ~ 3 0 . 0 モル%の量で含有し、さらに炭素原子数 4 ~ 2 0 の - オレフィンから導かれる構成単位を 1 . 0 ~ 7 . 0 モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

また本発明の成形体は前記プロピレン系重合体組成物（P）を用いてなることを特徴としている。

【発明の効果】

【0029】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、透明性、低温耐衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）に優れ、しかも耐熱性に優れている。

本発明の成形体は、透明性、低温耐衝撃性、機械物性に優れ、しかも耐熱性に優れている。

【0030】

本発明のプロピレン系重合体組成物の製造方法は、特定のプロピレン系重合体組成物からなるペレットを用いるため、取り扱い性に優れ、かつ熱可塑性重合体用改質剤として用いた場合に、透明性、低温耐衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）に優れ、しかも耐熱性に優れる樹脂組成物を生産性良く製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下本発明について詳細に説明する。本発明のプロピレン系重合体組成物は、（A）プロピレン系重合体と、特定の（B）プロピレン・エチレン・炭素数4～20の α -オレフィン共重合体と、特定の（C）エチレン・ α -オレフィン共重合体を含んでなることを特徴としている。

【0032】

（A）プロピレン系重合体

本発明で用いられるプロピレン系重合体（A）は、ホモポリプロピレンであっても、プロピレン・炭素数2～20の α -オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であってもよいが、好ましくはホモポリプロピレンあるいはプロピレン-炭素数2～20の α -オレフィンランダム共重合体である。得られる組成物の耐熱性の点からは特にホモポリプロピレンが好ましく、得られる組成物が低温衝撃特性と透明性とに優れる点からは、特にプロピレン-炭素数2～20の α -オレフィンランダム共重合体が好ましい。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数が4～10の α -オレフィンまたはエチレンと炭素数が4～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。なお通常、プロピレン由来の構成単位は、プロピレン由来の構成単位と、プロピレン以外の炭素数が2～20の α -オレフィン由来の構成単位の合計100モル%に対して、90モル%以上含んでいる。

【0033】

本発明で用いられるプロピレン系重合体（A）は、好ましくはアイソタクティックプロピレン系重合体である。

アイソタクティックプロピレン系重合体とは、NMR法により測定したアイソタクティックペンタッド分率が0.9以上、好ましくは0.95以上であるプロピレン系重合体である。前記アイソタクティックプロピレン重合体のアイソタクティックペンタッド分率を百分率で表示すると90%以上、好ましくは95%以上である。本発明では百分率を採用した。

【0034】

アイソタクティックペンタッド分率（mmmm分率）は、 ^{13}C -NMRを使用して測定される分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック連鎖の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 ^{13}C -NMRスペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占めるmmmmピークの分率として算出される値である。なお、このアイソタクティックペンタッド分率（mmmm分率）は、以下のようにして測定される。

【0035】

mmmm分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるP mmm (プロピレン単位が5単位連続してアイソタクティック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度)および P_w (プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式により求められる。

【0036】

$$\text{mmmm分率} = P \text{ mmm} / P_w$$

NMR測定は、例えば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120で ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

10

【0037】

また本発明で用いられるプロピレン系重合体(A)は示差走査熱量計(DSC)測定により得られる融点(T_m)が、 T_m が120以上170以下が好ましい。好ましくは125以上であり168以下であり、さらに同時に得られる融解熱量(H)は50mJ/mg以上であることが好ましい。この範囲のものは成形性、耐熱性と透明性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。

【0038】

融点(T_m)ならび融解熱量(H)はたとえば次のようにして行われる。試料5.00mg程度を専用アルミパンに詰め、パーキンエルマー社製DSC Pyris 1またはDSC 7を用い、30から200までを320/minで昇温し、200で5分間保持したのち、200から30までを10/minで降温し、30でさらに5分間保持したのち、次いで10/minで昇温する際の吸熱曲線より求めた値である。

20

【0039】

プロピレン系重合体(A)のメルトフローレート(MFR; ASTM D1238、230、2.16kg荷重下)は、好ましくは0.01~400g/10分、好ましくは0.1~100g/10分である。例えば後述するように引張り弾性率が700MPa以上のプロピレン系重合体組成物(P)の場合、プロピレン系重合体(A)のMFRは0.1から100g/10分であることが好ましく、0.5~80g/10分であることがより好ましい。また引張り弾性率が50以上700未満であるプロピレン系重合体組成物(P)の場合、プロピレン系重合体(A)のMFRは0.1から50g/10分であることが好ましく、0.5~20g/10分であることがより好ましい。

30

【0040】

このようなMFR値のプロピレン系重合体(A)からは、流動性に優れ、大型品も成形することができるようなプロピレン重合体組成物が得られる。

プロピレン系重合体(A)がプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体である場合に α -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンから選ばれることが好ましく、これを0.1~8モル%、好ましくは0.2~7.5モル%、さらに好ましくは0.3~7モル%の量で含有していることが好ましい。

40

【0041】

また、本発明で用いられるプロピレン系重合体(A)の引張り弾性率は500MPa以上であることが好ましい。引張り弾性率は、JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用いて、スパン間:30mm、引張り速度:30mm/minで23にて測定した値である。

【0042】

上記のような本発明で用いられるプロピレン系重合体(A)、例えばアイソタクティックプロピレン系重合体は、種々の方法により製造することができるが、たとえば立体規則性触媒を用いて製造することができる。具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに必要に応じて電子供与体とから形成される触媒を用いて製造するこ

50

とができる。固体状チタン触媒成分としては、具体的に、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物が、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体（好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル）およびチタンを必須成分とし、これらの必須成分が比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分が挙げられる。またメタロセン触媒で製造することもできる。

【0043】

また有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。なお有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。

10

【0044】

電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができ、好ましくは上記のような原子を有するエステル化合物およびエーテル化合物などが挙げられる。

このような触媒は、さらに共粉碎等の手法により活性化されてもよく、また上記のようなオレフィンが前重合されていてもよい。

【0045】

(B) プロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体

20

プロピレン・エチレン・ - オレフィン共重合体 (B) は、通常ランダム共重合体であり、(B) プロピレンから導かれる構成単位を $89 \sim 50$ モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を $10 \sim 30$ モル%の量で含有し、さらに炭素原子数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位を $1 \sim 20$ モル%の量で含む。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 11 モル% ~ 50 モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 100 モル%である。

【0046】

より好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を $60.0 \sim 84.0$ モル%、エチレンから導かれる構成単位を $15.0 \sim 30.0$ モル%、炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位を $1.0 \sim 10.0$ モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 16.0 モル% ~ 40.0 モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 100 モル%である。

30

【0047】

更に好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を $63.0 \sim 84.0$ モル%、エチレンから導かれる構成単位を $15.0 \sim 30.0$ モル%、炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位を $1.0 \sim 7.0$ モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 16.0 モル% ~ 37.0 モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 100 モル%である。

40

【0048】

より好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を $65.0 \sim 83.5$ モル%、エチレンから導かれる構成単位を $15.5 \sim 28.0$ モル%、炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位を $1.0 \sim 7.0$ モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数 $4 \sim 20$ の - オレフィンから導かれる構成単位との合計は 16.5 モル% ~ 35.0 モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから

50

導かれる構成単位と炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は 100 モル%である。

【0049】

より好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を 68.0 ~ 81.0 モル%エチレンから導かれる構成単位を 16.0 ~ 25.0 モル%、炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 3.0 ~ 7.0 モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は 19.0 モル% ~ 35.0 モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は 100 モル%である。

10

【0050】

炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、特に1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

【0051】

このような量でプロピレンから導かれる構成単位、エチレンから導かれる構成単位、炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位を含有するプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、プロピレン系重合体 (A) との相容性が良好となり、得られるプロピレン系重合体組成物は、十分な透明性、柔軟性、機械強度、耐熱性と耐衝撃性を発揮する傾向がある。

20

【0052】

本発明で用いられる (B) プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体は、以下で規定する B 値が 0.9 以上 1.5 以下であることが好ましい；

【0053】

【数 2】

$$B = \frac{M_{OE}}{2M_D \cdot M_E}$$

30

【0054】

本発明においては特に B 値は 0.9 以上 1.3 以下であることがより好ましく、0.9 以上 1.2 以下であることが更に好ましい。B 値がこの範囲にあると、得られる組成物の低温衝撃強度と透明性のバランスに特に優れる。

【0055】

なお B 値は、値が大きいほどエチレン単位のブロック的連鎖がより短くなり、エチレン単位の分布が一様であることを示している。逆に B が小さいほどエチレン単位の分布が一様ではなく、ブロック的連鎖が長くなることを示している。

【0056】

具体的には、G.J.Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))、J.C.Randall (Macromolecules, 15, 353, (1982))、J.Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275(1973))、K.Kimura (Polymer, 25, 441(1984)) 等の報告に基づいて ^{13}C NMR の測定により、例えばプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体の場合には、以下のように B 値を求める。

40

【0057】

45.0 ~ 48.0 ppm に表れるピークをプロピレン-プロピレン連鎖における α 位のメチレン炭素に帰属させ、PP [() PP] を求めた。

42.0 ~ 44.5 ppm に表れるピークをプロピレン-ブテン連鎖における α 位のメチレン炭素に帰属させ、PB [() PB] を求めた。

【0058】

50

40.0 ~ 41.0 ppmに表れるピークをブテン - ブテン連鎖における 位のメチレン炭素に帰属させ、 $BB[()BB]$ を求めた。

37.5 ~ 39.0 ppmに表れるピークをプロピレン - エチレン連鎖における 位と +位のメチレン炭素に帰属させ、 $PE[(+)PE]$ を求めた。

【0059】

34.0 ~ 34.5 ppmに表れるピークをブテン - エチレン連鎖における 位と +位のメチレン炭素に帰属させ、 $BE[(+)BE]$ を求めた。

26.0 ~ 28.3 ppm、29.5 ~ 30.0 ppm、30.1 ~ 30.5 ppmに表れるピークをそれぞれエチレン - エチレン連鎖における +、 +、 炭素に帰属させ、 $EE[(+ +)/2 + +/4]EE$ を求めた。

10

【0060】

なお +炭素の領域においては、目的以外のピーク（ブテンからなる構成単位に由来するピーク：以下分岐（B）由来にピークということがある）が重なっているため以下のように処理した。

【0061】

$+(P-E, B-E)$ のピークの積分値 = (26.0 ~ 28.3 ppmのピークの積分値) - (分岐（B）由来のピークの積分値)

分岐（B）由来のピークの積分値 = $[CH(EBE) + CH(EBB) + CH(BBB) + B-CH_3] / 2$ として求めた。

【0062】

20

なお $CH(EBE)$ はエチレン - ブテン - エチレン3連鎖のメチン炭素のピークの積分値を表し、39.5 ~ 39.9 ppmのピークの積分値から求められる。

$CH(EBB)$ はエチレン - ブテン - ブテン3連鎖のメチン炭素のピークの積分値を表し、36.5 ~ 37.4 ppmのピークの積分値から求められる。

【0063】

$CH(BBB)$ はブテン - ブテン - ブテン3連鎖のメチン炭素のピークの積分値を表し、33.5 ~ 34.8 ppmのピークの積分値から求められる。

$B-CH_3$ はブテン由来の構成単位のメチル炭素のピークの積分値を表し、9.5 ~ 11.9 ppmのピークの積分値から求められる。

【0064】

30

また上記B値の式中の M_E 、 M_O および M_{OE} は下記式により求めることによって算出される。

$$O = PP + PB + BB + PE / 2 + BE / 2$$

$$E = EE + PE / 2 + BE / 2$$

$$M_o = O / (O + E)$$

$$M_e = E / (O + E)$$

$$M_{OE} = (PE + BE) / (PP + PB + BB + PE + BE + EE)$$

【0065】

<各記号の説明>

上記説明においてPPはプロピレン - プロピレン連鎖の相対的な量を表し、それはプロピレン - プロピレン連鎖における 位のメチレン炭素のピークの積分値である() PPと等しい。

40

【0066】

PBはプロピレン - ブテン連鎖の相対的な量を表し、それはプロピレン - ブテン連鎖における 位のメチレン炭素のピークの積分値である() PBと等しい。

BBはブテン - ブテン連鎖の相対的な量を表し、それはブテン - ブテン連鎖における 位のメチレン炭素のピークの積分値である() BBに等しい。

【0067】

PEはプロピレン - エチレン連鎖の相対的な量を表し、それはプロピレン - エチレン連鎖における 位と +位のメチレン炭素のピークの積分値を合計した値である(+

50

+) P E に等しい。

【 0 0 6 8 】

B E はブテン - エチレン連鎖の相対的な量を表し、それはブテン - エチレン連鎖における CH_2 位と CH 位のメチレン炭素のピークの積分値を合計した値である ($\text{CH}_2 + \text{CH}$) B E に等しい。

【 0 0 6 9 】

E E はエチレン - エチレン連鎖の相対的な量を表し、それはエチレン - エチレン連鎖における CH_2 位と CH 位と CH_2 位のメチレン炭素のピークの積分値を、 $[(\text{CH}_2 + \text{CH}) / 2 + \text{CH}_2 / 4]$ 式に従って演算した値 $[(\text{CH}_2 + \text{CH}) / 2 + \text{CH}_2 / 4]$ E E に等しい。

【 0 0 7 0 】

O はプロピレン単位とブテン単位の合計の相対的な量を表すピーク積分値を意味し、また E はエチレン単位の相対的な量を表すピーク積分値を意味する。

^{13}C NMR の測定操作については実施例の項で後述するような「ポリマー中のエチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量」の測定と同じ方法で行うことができる。

【 0 0 7 1 】

本発明で用いられるプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、実質的にアイソタクティック構造を有することが機械強度などの点から好ましい。

実質的にアイソタクティック構造を有するプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) とは、NMR 法により測定したアイソタクティックトライアド分率 (mm 分率) が 0.85 以上、好ましくは 0.88 以上であるプロピレン系共重合体である。前記プロピレン系共重合体のアイソタクティックトライアド分率を百分率で表示すると、85% 以上、好ましくは 88% 以上となる。

【 0 0 7 2 】

アイソタクティックトライアド分率 (mm 分率) は、 ^{13}C - NMR を使用して測定される分子鎖中のトライアド単位でのアイソタクティック連鎖の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が 3 個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 ^{13}C - NMR スペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占める mm ピークの分率として算出される値である。なお、このアイソタクティックトライアド分率 (mm 分率) は、以下のようにして測定される。

【 0 0 7 3 】

mm 分率は、 ^{13}C - NMR スペクトルにおける P mm (プロピレン単位が 3 単位連続してアイソタクティック結合した部位における第 2 単位目のメチル基に由来する吸収強度) および P_w (プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度) の吸収強度から下記式により求められる。

【 0 0 7 4 】

$$\text{mm 分率} = P \text{ mm} / P_w$$

NMR 測定は、例えば次のようにして行われる。すなわち、試料 0.35 g をヘキサクロロブタジエン 2.0 ml に加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター (G2) で濾過した後、重水素化ベンゼン 0.5 ml を加え、内径 10 mm の NMR チューブに装入する。そして 120 °C で ^{13}C - NMR 測定を行う。積算回数は、10,000 回以上とする。測定装置には特に制限はないが、例えば日本電子製 GX-500 型 NMR 測定装置を用いることができる。

【 0 0 7 5 】

具体的な帰属は、国際公開 2004/087775 号パンフレットの、21 頁 7 行目 ~ 26 頁 6 行目に記載された方法で行うことができる。

このようなプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の MFR (ASTM D1238、230 °C、2.16 kg 荷重下) は特に制限はないが 0.01 ~ 50 であることが好ましく、0.05 ~ 10 であることがより好ましく、0.1 ~ 4 であることがより好ましい。この範囲にあると特に得られる組成物の耐衝撃性が向上する。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

50

またプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の135-デカリン中で測定した極限粘度[η]が、通常0.01~10dl/g、好ましくは0.05~10dl/gの範囲にあることが望ましい。該プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の極限粘度[η]が、前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性、機械強度などの特性に優れたプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体となる。

【0077】

このようなプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、JIS K7105に準拠し、厚さ1mmプレスシートの試験片を用いて測定した内部Haze(%) (媒体：ベンジルアルコール)が5%以下、より好ましくは3%である。該プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)がこのような範囲にある場合、透明性に影響を及ぼす結晶成分がほとんどなく、プロピレン、エチレンと α -オレフィンがランダムに重合しており、柔軟性、透明性、ゴム弾性に優れる。

10

【0078】

なおプレスシートは以下のようにして作製する。200℃に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、4分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

【0079】

このプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、JIS K6301に準拠して、厚み1mmのプレスシートから得られたJIS3号ダンベルを用い、スパン間：30mm、引張り速度：30mm/minで23℃にて測定した100%歪での応力(M_{100})が好ましくは4.0MPa以下、より好ましくは3.0MPa以下、更に好ましくは2.0MPa以下である。また(B)の M_{100} は通常0.1以上である。なおプレスシートは以下のようにして作製する。200℃に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、4分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

20

【0080】

さらにこのプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、JIS K6301に準拠して、厚み1mmのプレスシートから得られたJIS3号ダンベルを用い、スパン間：30mm、引張り速度：30mm/minで23℃にて測定した引張破断点強度(TS)が好ましくは25MPa以下、より好ましくは15MPa以下、さらに好ましくは10MPa以下である。また(B)のTSは通常0.1MPa以上である。該プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)がこのような範囲にあると柔軟性、透明性、ゴム弾性、機械強度に優れ、さらに得られる組成物の柔軟性、透明性、耐衝撃性、機械強度に優れる。

30

【0081】

このプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、X線回折で測定した結晶化度が好ましくは20%以下、より好ましくは0~15%である。またプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度 T_g が、通常0℃以下、好ましくは-10℃以下、より好ましくは-20℃以下の範囲にあることが望ましい。該プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)のガラス転移温度 T_g が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

40

【0082】

また前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、DSCで測定した融点が100℃以下であるかまたは融点が観測されないものであることが好ましい。

【0083】

ここで、融点が観測されないとは、-150~200℃の範囲において、結晶融解熱量

50

が 1 J / g 以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。測定法は後述する実施例の「(B)成分のガラス転移温度(Tg)、融点(Tm)の測定法」と同じである。すなわち測定用アルミパンに約 5 mg の試料をつめて、100 /min で 200 まで昇温し、200 で 5 分間保持した後、10 /min で -150 まで降温し、ついで 10 /min で 200 まで昇温した吸熱曲線より求めることができる。

【0084】

またGPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)は好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

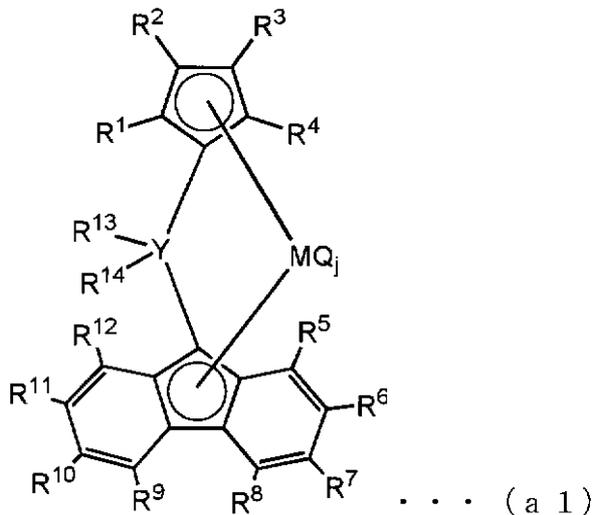
【0085】

プロピレン・エチレン・ - オレフィンランダム共重合体(B)の製造

本発明で用いられるプロピレン・エチレン・ - オレフィンランダム共重合体(B)は下記一般式(a1)

【0086】

【化1】



【0087】

(式中、R³は水素であり、R¹、R²、R⁴は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R⁵からR¹²までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R³とR¹⁴はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、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から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1~4の整数である。)で表される遷移金属化合物(a1)と、(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、および/または(b-2)前記遷移金属化合物(a1)と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により(b-3)有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合触媒存在下に、プロピレンとエチレンおよび - オレフィンを共重合させることにより得られることが好ましい。

【0088】

このような遷移金属化合物としては、例えばWO2004/087775号パンフレットに記載された化合物を例示することができる。

また(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)前記遷移金属化合物(a1)と反応してイオン対を形成する化合物、(b-3)有機アルミニウム化合物、および具体的重合方法についてもWO2004/087775号パンフレットに記載されているものを採用できる。

10

20

30

40

50

また、下記のような

(a 2) 下記一般式 (a 2) で表される架橋メタロセン化合物、並びに

(b) (b - 1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

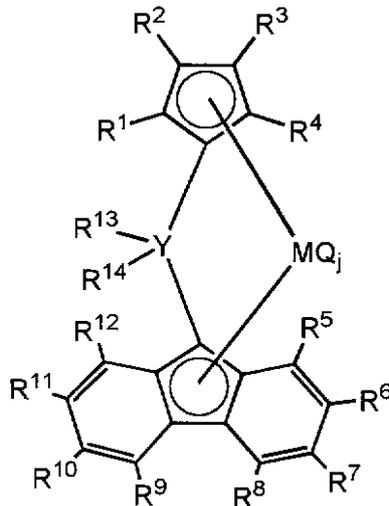
(b - 2) 前記 (a 2) 架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物及び

(b - 3) 有機アルミニウム化合物、

とから選ばれる 1 種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと、エチレンと炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとを重合することが、共重合体の分子量 (MFR など) が高いものが得られる点からより好ましい。

【 0 0 8 9 】

【 化 2 】



... (a 2)

【 0 0 9 0 】

上記一般式 (a 2) 中、 R^1 および R^3 は水素であり、 R^2 と R^4 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基および炭素数 1 ~ 20 のケイ素含有基から選ばれ基である。 R^4 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることが好ましい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は水素、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ各々が同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{13} 、 R^{14} は、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ各々が同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。M は Ti、Zr または Hf である。Y は炭素原子又はケイ素原子であり、Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、j は 1 ~ 4 の整数である。

(2 a) 架橋メタロセン化合物

前記一般式 (a 2) で表わされる (a 2) 架橋メタロセン化合物は、化学構造式上の次の特徴、[m 1] および [m 2] を備える。

[m 1] 二つの配位子の内、一つは置換基を持つシクロペンタジエニル基 (以下、「置換シクロペンタジエニル基」と呼ぶ。) であり、他の一つはフルオレニル基である。

[m 2] メタロセン化合物を構成する遷移金属 (上記一般式 (a 2) における M) がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

以下、(a 2) 架橋メタロセン化合物の化学構造上の特徴である、置換シクロペンタジエニル基、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した後に、これらの化学構造上の特徴を備えた好ましい架橋メタロセン化合物を例示する。

【 0 0 9 1 】

[1] 置換シクロペンタジエニル基

前記一般式 (a 2) で表わされる化学構造式における置換シクロペンタジエニル基部分においては、 R^1 および R^3 は水素原子であり、 R^2 および R^4 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素

10

20

30

40

50

基 (f 1) または炭素数 1 ~ 2 0 のケイ素含有基 (f 2) である。

【 0 0 9 2 】

炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基 (f 1) とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基に加えて、これら基の炭素原子に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたヘテロ原子含有炭化水素基や、隣接する任意の二つの水素原子が脂環族を形成しているものも含む。炭化水素基 (f 1) としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)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-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、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、シクロヘプチル基、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、ピフェニル基、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置換体；ベンジル基、クミル基などの、アリール(aryl)基が置換した飽和炭化水素含有基；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などのヘテロ原子含有炭化水素基を挙げることができる。

10

【 0 0 9 3 】

炭素数 1 ~ 2 0 のケイ素含有基 (f 2) とは、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素がケイ素原子を介して直接共有結合している基であり、具体的にはアルキルシリル基やアリールシリル基である。このようなケイ素含有基 (f 2) としては、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等を例示することができる。

20

【 0 0 9 4 】

R²は炭素数 4 ~ 2 0 の炭化水素基であることが好ましい。炭素数 4 ~ 2 0 の炭化水素基としては、上で例示した炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基 (f 1) からメチル基、エチル基、プロピル基を除いた基を例示することができる。

【 0 0 9 5 】

また、一般式 (a 2) における R⁴は炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基であることが好ましく、生成重合体の分子量を高められるという視点から、R⁴が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、例えばメチル基、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-ブチル基であることが更に好まし、メチル基、エチル基またはn-プロピル基であることが特に好ましい。

30

【 0 0 9 6 】

プロピレン・エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (B) の製造に好ましく用いられる (a 2) 架橋メタロセン化合物の置換シクロペンタジエニル基の最も好ましい形態は、R⁴が炭素数 2 ~ 4 の炭化水素基であると同時に、R²がtert-ブチル基、メチルシクロヘキシル基、メチルアダマンチル基のようにR²に比べて嵩高い置換基であることである。なお、ここでいう「嵩高い」とは、その置換基が占有する体積が大きいことを示す。

40

【 0 0 9 7 】

[2] フルオレニル基

プロピレン・エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (B) の製造に用いることができる好ましい重合方法において、前記一般式 (a 2) で表わされる架橋メタロセン化合物のフルオレニル基部分の、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよい。炭化水素基としては前記炭化水素基 (f 1) を好ましい態様としてあげることができ、またケイ素含有基としては前記ケイ素含有基 (f 2) を好ましい例としてあげることができる。フルオレニル基の、更に好ましい態様はR⁶とR¹¹が同時に水素原子ではないフルオレニル基である。特に好ましい態様は、R⁶とR¹¹が同一の

50

、水素以外の原子または基を備えたフルオレニル基である。

【 0 0 9 8 】

[3] 共有結合架橋部

シクロペンタジエニル基とフルオレニル基を結ぶ結合の主鎖部は、炭素原子またはケイ素原子を一つ含有する2価の共有結合架橋である。重合において重要な点は、前記一般式 (a 2) における共有結合架橋部の架橋原子 Y が、相互に同一でも異なってもよい R¹³、R¹⁴を有することである。R¹³およびR¹⁴は、炭素数1~40の炭化水素基、炭素数1~40のケイ素含有基から選ばれる原子または基であり互いに結合して環を形成していてもよい。炭化水素基およびケイ素含有基としては、前記炭化水素基 (f 1) およびケイ素含有基 (f 2) およびこれら分子中の水素原子がアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基等で置換された基を例示できる。

10

【 0 0 9 9 】

プロピレン・エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (B) の好ましい製造方法においては、R¹³、R¹⁴が相互に同一でも異なってもよいアリール基または置換アリール基であってもよい。[なお本明細書において、「アリール基」とは芳香族環炭素および芳香族水素 (s p 2 型水素) のみから構成される基を示し、「置換アリール基」とはアリール基の芳香族水素 (s p 2 型水素) の少なくとも一つが水素以外の基で置換された基として定義される。] アリール基または置換アリール基を、架橋原子 (Y) に導入することによって、高分子量のオレフィン重合体が効率良く製造できる。アリール基または置換アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、またフェナントリル基のような炭素数6~18の、芳香環炭素および芳香族水素 (s p 2 型水素) のみから構成される基、芳香族水素 (s p 2 型水素) の一つ以上が置換基で置換された置換アリール基、すなわち、トリル (tolyl) 基、キシリル基、メチルナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基等の炭素数7~30のアルキル又はアリール置換アリール基、フルオロフェニル基やジフルオロフェニル基等の炭素数6~20のフルオロアリール基、クロロフェニル基やジクロロフェニル基等の炭素数6~20のクロロアリール基、プロモフェニル基やジプロモフェニル基等の炭素数6~20のプロモアリール基、ヨードフェニル基やジヨードフェニル基等の炭素数6~20のヨードアリール基、(トリクロロメチル)フェニル基、ビス(トリクロロメチル)フェニル基等の炭素数7~40のクロロアルキルアリール基、(トリプロモメチル)フェニル基、ビス(トリプロモメチル)フェニル基等の炭素数7~40の
プロモアルキルアリール基、(トリヨードメチル)フェニル基、ビス(トリヨードメチル)フェニル基等の炭素数7~40のヨードアルキルアリール基、(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)フェニル基等の炭素数7~40のフルオロアルキルアリール基などが挙げられる。置換アリール基においては、置換基がメタ位またはパラ位に位置する置換フェニル基が好ましい。

20

30

【 0 1 0 0 】

R¹³およびR¹⁴は、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基、炭素数6~10の置換フェニル基から選ばれる基であることが好ましく、メチル基、フェニル基、トリル基 (=メチルフェニル基) および(トリフルオロメチル)フェニル基から選ばれる基であることがさらに好ましい。

40

【 0 1 0 1 】

なお、本発明で好ましく用いられるプロピレン・エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (B) の製造方法において、置換シクロペンタジエニル基のR⁴がメチル基の場合、R⁶とR⁷が相互に結合して脂肪族環を形成し、且つR¹⁰とR¹¹が相互に結合して脂肪族環を形成している架橋メタロセン化合物が好んで用いられ、更に高分子量化を達成しようとする場合は、R¹³とR¹⁴が共に置換アリール基である架橋メタロセン化合物が好んで使用される。また、R⁴がエチル基の場合は、高分子量化が達成できるという視点から、R¹³とR¹⁴が共にアリール基又は置換アリール基である架橋メタロセン化合物が好んで使用される。また、一般に架橋メタロセン化合物の製造上の容易性からR¹³とR¹⁴が相互に同一であるものが好んで使用される。

50

【 0 1 0 2 】

〔 4 〕 架橋メタロセン化合物の構造上のその他特徴

前記一般式 (a 2) において、 M は T i 、 Z r または H f であり、好ましくは Z r または H f である。 Q はハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 1 0 の炭化水素基、または炭素数が 1 0 以下の中性、共役または非共役ジエン、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から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が 1 0 以下の中性、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(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。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。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、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。 j は 1 ~ 4 の整数であり、 j が 2 以上の時は、 Q は互いに同一でも異なってもよい。

【 0 1 0 3 】

〔 5 〕 好ましい架橋メタロセン化合物の例示

以下に、上記一般式 (a 2) で表されるメタロセン化合物の具体例を示すが、これによって本発明の範囲が限定されるものではない：

イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチル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ライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチル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ライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ(メシチル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチル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ライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(1,1,3,6,8,8-ヘキサメチル-1H,8H-ジシクロペンタ[b,H]フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-2,7-メシチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチル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ライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル

10

20

30

40

50

プロピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオ
 レニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシク
 ロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロ
 ピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ(メシチル)フルオ
 レニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシク
 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
 ロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(1,1,3
 ,6,8,8-ヘキサメチル-1H,8H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル)ジルコニウムジクロライ
 ド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert
 -ブチル-2,7-メシチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-te
 rt-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)ジ
 ルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタ
 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ライド、(メチ
 ル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(フルオレニ
 ル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロ
 ピル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ライ
 ド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピル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ライド、(メチル)(フェニル)メチレン
 (3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-2,7-ジメチル
 フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-
 5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロラ
 イド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)
 (2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチレン
 (3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ(メシチル)フルオレニル)ジ
 ルコニウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシ
 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
 クロライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジ
 エニル)(1,1,3,6,8,8-ヘキサメチル-1H,8H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル)ジルコニ
 ウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペ
 ンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-2,7-メシチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライ
 ド、(メチル)(フェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2
 ,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(フェニル)メチ
 レン(3-tert-ブチル-5-n-プロピル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ライド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロ
 ピルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチ
 レン(3-tert-ブチル-5-n-プロピル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ライド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシク
 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ライド、ジフ
 ェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチ
 ル-2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(3-tert-
 ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジ
 クロライド、

【 0 1 0 7 】

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニ
 ルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-n-プ
 ロピルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ(メシチル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライ
 ド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-n-プロピル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ライド、ジフェニルメチレ
 ン(3-tert-ブチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル)(1,1,3,6,8,8-ヘキサメチル-1H,8
 H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(3

10

20

30

40

50

ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(p-トリフルオロメチル)メチレン(3-(2-メチル-2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル)(1,1,3,6,8,8-ヘキサメチル-1H,8H-ジシクロペンタ[b,h]フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(p-トリフルオロメチル)メチレン(3-(2-メチル-2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(p-トリフルオロメチル)メチレン(3-(2-メチル-2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(メチル)(p-トリフルオロメチル)メチレン(3-(2-メチル-2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチル-2,7-メシチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、等を例示することができる。(なお、上記例示化合物において、"オクタメチルオクタヒドロフルオレン"は、"1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b,h]フルオレン"の略称である。)

10

【0125】

さらには上記例示化合物のジルコニウムをハフニウムやチタニウムに代えた化合物や、ジクロリドがジフルオリド、ジプロミド、ジアイオダイドや、ジメチル、メチルエチルに代えたメタロセン化合物なども同様に(a2)架橋メタロセン化合物の例示化合物である。

【0126】

上記(a2)架橋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、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人によるWO2001/27124号パンフレットおよびWO2004/087775号パンフレットを挙げる
ことができる。

20

【0127】

上記のような(a2)架橋メタロセン化合物は、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。

なお(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)前記(a2)架橋メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物、(b-3)有機アルミニウム化合物については例えば前述した国際公開2004/087775号パンフレットに記載されたものを用いることができる。

【0128】

プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、前記した(a1)遷移金属化合物または(a2)架橋メタロセン化合物(以下、これらを総称して「成分(a)」という。)を、例えば(b)(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)前記成分(a)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物と共に重合に供することによって製造できる。

30

【0129】

また、このような成分(a)を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200、好ましくは0~200、さらに好ましくは40~180、特に好ましくは40~150の範囲である。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。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン系重合体の分子量は、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も調節することができる。さらに、使用する成分(b)の量により分子量調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

40

【0130】

成分(a)を含む重合方法を、溶液重合の形態で実施する場合の好ましい態様について述べる。溶液重合においては通常は溶媒が用いられる。このような溶液重合において用いられる溶媒は通常、不活性炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が50~200の飽和炭化水素である。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタ

50

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が挙げられる。なおベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類やエチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン炭化水素も「不活性炭化水素溶媒」の範疇に入り、その使用を制限するものではない。

【0131】

溶液重合を行うに際して、成分(a)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(a)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(b-1)/M]$ が通常 $0.01 \sim 5,000$ 、好ましくは $0.05 \sim 2,000$ となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常 $1 \sim 5,000$ 、好ましくは $5 \sim 1,000$ となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(b-3)/M]$ が、通常 $0.01 \sim 10000$ 、好ましくは $0.05 \sim 5000$ となるような量で用いられる。

【0132】

溶液重合においては、通常は前記した炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。溶液重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常 $0.00005 \sim 1$ ミリモル、好ましくは $0.0001 \sim 0.50$ ミリモルの量で用いられる。

【0133】

また反応時間(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5分間 \sim 3時間、好ましくは10分間 \sim 1.5時間程度である。

【0134】

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)としては、エチレンから導かれる構成単位を $50 \sim 99$ モル%の量で含有し、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる構成単位を $1 \sim 50$ モル%の量で含有する(エチレンと α -オレフィンの合計を 100 モル%とする)エチレン・ α -オレフィン共重合体が望ましい。

【0135】

好ましくは、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)は、エチレンから導かれる構成単位を $55 \sim 99$ モル%の量で含有し、エチレン以外の炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる構成単位を $1 \sim 45$ モル%の量で含有し(エチレンと α -オレフィンの合計を 100 モル%とする)、その密度が $850 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ であり、MFR(ASTM D1238、190、2.16 kg荷重下)が $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ である。

【0136】

より好ましくは、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)は、エチレンから導かれる構成単位を $80 \sim 99$ モル%の量で含有し、エチレン以外の炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる構成単位を $1 \sim 20$ モル%の量で含有し(エチレンと α -オレフィンの合計を 100 モル%とする)、その密度が $870 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ であり、MFR(ASTM D1238、190、2.16 kg荷重下)が $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ である。

このような好ましい範囲では、特に透明性と耐衝撃性のバランスに優れる。

【0137】

さらに好ましくは、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)は、エチレンから導かれる構成単位を $80 \sim 95$ モル%の量で含有し、エチレン以外の炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンから導かれる構成単位を $5 \sim 20$ モル%の量で含有し(エチレン

と - オレフィンの合計を 100 モル%とする)、密度が $870 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ であり、MFR (ASTMD 1238、190、2.16 kg 荷重下) が $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ である。

【0138】

特に好ましくは、前記エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (C) は、エチレンから導かれる構成単位を 82 ~ 92 モル%の量で含有し、炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンから導かれる構成単位を 8 ~ 18 モル%の量で含有し (エチレンと - オレフィンの合計を 100 モル%とする)、密度が $875 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ であり、MFR (ASTMD 1238、190、2.16 kg 荷重下) が $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。

【0139】

また別の好ましい態様としては、前記エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (C) はエチレンから導かれる構成単位を 90 モル%を超えて 99 モル%以下、好ましくは 90 モル%を超えて 97 モル%以下、より好ましくは 91 モル%以上 97 モル%以下の量で含有し、その密度が 900 kg/m^3 を超えて 920 kg/m^3 以下、好ましくは 901 kg/m^3 以上 920 kg/m^3 以下であり、MFR (ASTMD 1238、190、2.16 kg 荷重下) が $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。この範囲であれば耐衝撃性と剛性と透明性のバランスに優れる。

【0140】

上記のような好ましい範囲では、特に透明性と耐衝撃性のバランスに優れる。エチレンと共重合させる - オレフィンは、炭素原子数 3 ~ 20 の - オレフィンであり、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-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらの内でも、炭素原子数 3 ~ 10 の - オレフィンが好ましい。炭素原子数 4 ~ 8 の - オレフィンがより好ましい。特にプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。特にこれらの - オレフィンは、単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0141】

また、エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (C) は、これらの単位の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0142】

このような他の重合性モノマーとしては、たとえばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等のビニル化合物類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体；ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等の共役ジエン類；1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペナル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられる。なお非共役ジエン、非共役ポリエンは含まないことも好ましい態様の一つである。

【0143】

エチレン・ - オレフィンランダム共重合体 (C) は、このような他の重合性モノマーから導かれる単位を、エチレンと - オレフィンとの合計 100 モル%に対して、さらに 10 モル%以下、好ましくは 5 モル%以下、より好ましくは 3 モル%以下の量で含有していてもよい。

【0144】

10

20

30

40

50

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらのうちでも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。中でもエチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらの共重合体は、2種以上併用してもよい。

10

【0145】

また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)は、X線回折法により測定される結晶化度が通常40%以下、好ましくは0~39%、さらに好ましくは0~35%である。

【0146】

本発明においては(C)成分を用いることで、特に耐衝撃性と透明性のバランスが向上する。

上記のようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(C)は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

20

【0147】

プロピレン系重合体組成物

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、(A)前記プロピレン系重合体40~95重量部、好ましくは41~95重量部、より好ましくは50~95重量部、さらに好ましくは55~95重量部と

(B)前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体60~5重量部、好ましくは59~5重量部、より好ましくは50~5重量部、さらに好ましくは45~5重量部と、

(A)と(B)の合計100重量部に対して、

(C)エチレンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、エチレン以外の炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体5~95重量部、好ましくは5~90重量部、より好ましくは5~70重量部を含むことを特徴としている。

30

【0148】

この範囲にあると、特に耐熱性、透明性、衝撃強度、機械物性(柔軟性または剛性など)と耐衝撃性に優れ、特に低温耐衝撃性と透明性のバランスに優れたプロピレン系重合体組成物となるため好ましい。

【0149】

なお柔軟性を必要とする場合、好ましくは(A)成分が40~90重量部、より好ましくは41~90重量部、さらに好ましくは55~85重量部、(B)成分が好ましくは10~60重量部、より好ましくは10~59重量部、さらに好ましくは15~45重量部、(C)成分が(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、好ましくは20~90重量部、より好ましくは20~85重量部、さらに好ましくは25~85重量部である。

40

【0150】

また剛性を必要とする場合、好ましくは(A)成分が60~95重量部、より好ましくは70~95重量部、(B)成分が好ましくは5~50重量部、より好ましくは5~40重量部、(C)成分が好ましくは5~50重量部、より好ましくは5~40重量部である。

【0151】

グラフト変性

50

上記のようなプロピレン系重合体組成物（P）のうち、少なくとも一部または全部が極性モノマーによりグラフト変性されていても良い。

例えば（A）成分の一部または全部がグラフト変性されていても良く、（B）成分の一部または全部がグラフト変性されていてもよく、（C）成分の一部または全部がグラフト変性されていても良く、（A）成分、（B）成分のそれぞれについて一部または全部がグラフト変性されていても良く、（B）成分、（C）成分のそれぞれについて一部または全部がグラフト変性されていても良く、（A）成分、（C）成分のそれぞれについて一部または全部がグラフト変性されていても良く、また（A）成分、（B）成分、（C）成分のそれぞれについて一部または全部がグラフト変性されていても良い。

【0152】

この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル、カルボジイミド化合物などが挙げられる。

【0153】

極性モノマーとしては、特に不飽和カルボン酸またはその誘導体が特に好ましい。不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物、カルボン酸基を有する化合物とアルキルアルコールとのエステル、無水カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物等を挙げることができ、不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。

【0154】

具体的な化合物としては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸〔商標〕（エンドシス-ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）等の不飽和カルボン酸；またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられる。

【0155】

これらの不飽和カルボン酸および/またはその誘導体は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0156】

変性は、被変性体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。被変性体に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、被変性体100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～80重量部の量で使用される。このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いることができる。

【0157】

ラジカル開始剤は、被変性体および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができる。

また被変性体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

【0158】

被変性体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえば被変性体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶

10

20

30

40

50

液に加え、70～200、好ましくは80～190の温度で、0.5～15時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行うことができる。

【0159】

また押出機などを用いて、被変性体と極性モノマーとを反応させて、変性プロピレン系重合体組成物を製造することもできる。この反応は、通常被変性体の融点以上、具体的には(B)成分を変性する場合には例えば120～300、好ましくは120～250の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。また(A)成分を含む被変性体を変性する場合には例えば160～300、好ましくは180～250の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。

【0160】

このようにして得られる変性体の変性量(極性モノマーのグラフト量)は、変性体を100重量%とした場合に通常0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%、さらに好ましくは0.2～10重量%であることが望ましい。

【0161】

本発明ではこれらの変性体を用い、さらに必要に応じて(A)成分、(B)成分および(C)成分から選ばれる未変性体の1種以上と混練することで本発明のプロピレン系重合体組成物を得ることが出来る。

例えば、後述する本発明のプロピレン系重合体組成物(Y)またはプロピレン系重合体組成物(Y)のペレットを変性し、この変性体と、さらに必要量の未変性の重合体((A)成分、(B)成分から選ばれる1種以上)とを溶融混練してプロピレン系重合体組成物(P)を製造しても良い。

【0162】

そして、上記方法で得られる少なくとも一部が極性モノマーによりグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物(P)100重量%に対する含有量は、通常0.001～50重量%、好ましくは0.001～10重量%、より好ましくは0.001～5重量%であり、さらに好ましくは0.01～3重量%である。極性モノマーの含有量の制御は、例えば、グラフト条件を適宜に選択することにより、容易に行なうことができる。

【0163】

本発明のプロピレン系重合体組成物(P)の少なくとも一部が極性モノマーによりグラフト変性されている場合には、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、またプロピレン系重合体組成物から得られた成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。

【0164】

また、組成物の少なくとも一部をグラフト変性したものとすることにより、本発明のプロピレン系重合体組成物(P)の有する透明性、低温耐衝撃性、機械物性(剛性または柔軟性)、耐熱性、等の性能を保持しつつ、さらに他の材料との相溶性又は接着性を付加することができる場合もある。

【0165】

また、極性モノマー、例えば不飽和カルボン酸および/またはその誘導体の含有量が上記範囲にあることにより、本発明のポリオレフィン組成物は、極性基含有樹脂(たとえばポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、PMMA、ポリカーボネート等)に対して高い接着強度を示す。

【0166】

また、本発明の少なくとも一部がグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物(P)には、該変性物の有する特性を損なわない範囲で、他の重合体、例えば熱可塑性樹脂やエラストマー等を配合することができる。それらの配合は、グラフト変性段階でも変性後の混合であってもよい。

【0167】

また、本発明の少なくとも一部がグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物(P)には、該変性物の有する特性を損なわない範囲で、公知のプロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、フィラー等を添加することも可能である。これらの成分としては、例えば前

10

20

30

40

50

記任意成分の項で述べたのと同じ成分を例示することができる。本発明においては、特に、粘着性を付与する目的でいわゆる粘着付与剤を配合することが好ましい。粘着性を付与する物質としては、例えば、ロジン誘導体、テルペン樹脂、石油樹脂、およびそれらの水素化物を挙げることができ、これらの中では、水素化テルペン樹脂、水素化石油樹脂が好ましい。粘着付与剤は、少なくとも一部がグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物（P）のうち（A）+（B）の合計を70～95重量%、粘着付与剤を5～30重量%の割合で配合することが好ましい。

【0168】

任意成分

本発明に係るプロピレン系重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で、必要に応じて他の重合体（（A）プロピレン系重合体（B）プロピレン・エチレン・炭素数4～20の α -オレフィン共重合体（C）エチレン・ α -オレフィン共重合体を除く）、を含んでいても良い。

10

【0169】

その場合、配合量には特に制限はないが、例えば本発明で用いる（A）プロピレン系重合体と（B）プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体の合計100重量部に対して0.1～30重量部程度であることが好ましいただし、この場合スチレン系重合体を含まないことが1つの態様である。

【0170】

また他の重合体（（A）プロピレン系重合体（B）プロピレン・エチレン・炭素数4～20の α -オレフィン共重合体（C）エチレン・ α -オレフィン共重合体を除く）を含まないで、重合体成分としては（A）成分と（B）成分と（C）成分のみからなることも1つの態様である。この場合特に透明性に優れる。

20

【0171】

本発明に係るプロピレン系重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、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、核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0172】

また本発明に係るプロピレン系重合体組成物の透明性をさらに付与させる目的には特定の任意成分である核剤（結晶核剤、透明核剤ということもある）を含んでも良い。この場合、例えば核剤はジベンジリデンソルビトール系核剤、リン酸エステル塩系核剤、ロジン系核剤、安息香酸金属塩系核剤等であり、配合量は特に制限はないが、プロピレン系重合体組成物中の（A）成分と（B）成分と（C）成分の合計100重量部に対して0.1～1重量部程度があることが好ましい。

30

【0173】

本発明のプロピレン系重合体組成物が特に透明性、耐衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）に優れ、しかも耐熱性に優れている理由は、一つには（A）成分と（B）成分について、特定の成分を用いているためであることが推測される。特定の成分を用いていると、例えば（A）成分と（B）成分とのみを熔融混練して、混練物をプレス成形した厚さ1mmのシートのコア部分をルテニウム酸にて染色し、透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察した場合、相分離構造が観察されるものである場合がある。この場合通常は（A）成分を含む相と（B）成分を含む相とからなる相分離構造をとっている。もちろん（C）成分が共存する本発明の組成物においては、（B）成分が（A）成分と相分離しているのか、そして（C）成分と良く混じっているのかを見分けることは難しい。しかし（A）成分、（B）成分とが特定のものであると、場合によっては（A）成分（B）成分をブレンドした場合には一相系とならずに相分離するような関係となる組み合わせであることも、前記した透明性、耐衝撃性、機械物性（柔軟性または剛性など）、耐熱性のバランスの向上に寄与しているとも考えられる。

40

【0174】

50

なお相分離しているかどうかの観察にあたってはプレスシートは以下のようにして作製する。(A)成分と(B)成分とを所定の量比で含む組成物を、200に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

【0175】

上記のプレスシートのコア部分から、ミクロトームを用いて約100nm程度の切片を切り出す。該切片をルテニウム染色して、透過型電子顕微鏡(以下はTEM)にて1000~10万倍の間の適切な倍率にて観察を行う。

【0176】

ここで本発明の組成物が相分離構造を有することは、前記観察により、着色が相対的に濃い相と薄い相とに分かれていることを確認することにより行うことができる。

逆に、相分離構造を有していないことは、前記観察により、着色が相対的に濃い相と薄い相との境界線が確認できないことにより確認できる。

【0177】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、透明性、耐衝撃性、機械物性、耐熱性に特に優れている。例えば本発明のプロピレン系重合体組成物の引張り弾性率が700MPa以上(好ましくは2500MPa以下)の場合、内部Haze値が好ましくは70%以下であり、より好ましくは60%以下である。本発明のプロピレン系重合体組成物の内部ヘイズの下限に特に制限はないが、例えば5%以上であり、好ましくは20%以上である。また核剤(結晶核剤、透明核剤ということもある)を用いた場合には、内部ヘイズは50%以下とでき、さらに40%以下であることが好ましい。内部ヘイズの下限は特に制限はないが5%以上、好ましくは10%以上である。

なお引張り弾性率が700MPa以上の場合、内部ヘイズの測定には後述するように射出成形で得た2mm厚の試験片を用いる。

【0178】

また本発明のプロピレン系重合体組成物の引張り弾性率が700MPa以上(好ましくは2500MPa以下)の場合、耐衝撃性の指標である0のアイゾット衝撃強度が好ましくは30J/m以上、より好ましくは35J/m以上であり、さらに好ましくは40J/m以上であり、より好ましくは100J/m以上、よりさらに好ましくは200J/m以上である。アイゾット衝撃強度の上限は特にはないが、「NB(Not Break)」が上限であり、通常900J/m以下、例えば500J/m以下である。また本発明のプロピレン系重合体組成物の引張り弾性率が700MPa以上、好ましくは2500MPa以下の場合、耐熱性の指標である、TMA測定により求められる軟化温度()が好ましくは140以上であり、より好ましくは145以上である。また軟化温度の上限に特に制限はないが、通常は170以下である。

【0179】

さらに本発明のプロピレン系重合体組成物の引張り弾性率が50MPa以上700MPa未満、好ましくは699MPa以下の場合、内部Haze値が好ましくは70%以下であり、より好ましくは60%以下である。本発明のプロピレン系重合体組成物の内部ヘイズの下限に特に制限はないが、通常5%以上であり、例えば20%以上である。また結晶核剤を用いた場合には、内部ヘイズは50%以下とでき、さらに40%以下であることが好ましい。内部ヘイズの下限は特に制限はないが5%以上、好ましくは10%以上である。

【0180】

なお引張り弾性率が50MPa以上700MPa未満の場合は、内部ヘイズの測定には後述するように1mm厚のプレスシートを用いる。また耐衝撃性は0のアイゾット衝撃強度が好ましくは500J/m以上であり、より好ましくは600J/m以上である。アイゾット衝撃強度の上限は特にはないが、通常「NB(Not Break)」が上限である。アイゾット衝撃試験後の試験片が、全く破壊していない場合にNot Break

10

20

30

40

50

と判定する。また耐熱性は、TMA測定により求められる軟化温度()が好ましくは135以上であり、より好ましくは140以上である。また軟化温度の上限に特に制限はないが、通常は170以下である。

【0181】

内部ヘイズの測定は、JIS K7105に準拠し、厚さ1mmプレスシートまたは厚さ2mmの射出成形の試験片を用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。(媒体:ベンジルアルコール)内部ヘイズ用測定サンプルは以下のようにして作製した。

【0182】

まず射出成形シートは、東芝(株)社製射出成形機IS-55を用いて、樹脂温度200、射出圧1000kgf/cm²、金型温度40の条件下で成形した。厚さ2mm×縦120mm×横130mmの角板の試験片を作製した。

【0183】

またプレスシートは以下のようにして作製する。200に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

【0184】

引張り弾性率は1mm厚プレスシートより、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベル用オーダダンベルにより打ち抜き、評価試料に供した。測定には例えば、インストロン社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間:30mm、引張り速度30mm/minで23にて測定、3回の平均を値とした。

【0185】

なおプレスシートは以下のようにして作製する。200に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

【0186】

アイゾット衝撃強度は3mm厚プレスシートから12.7mm(幅)×3.2mm(厚さ)×64mm(長さ)の試験片を打ち抜き、機械加工のノッチをいれて、0で測定、3回の平均を値とした。

【0187】

なおプレスシートは以下のようにして作製する。200に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、7分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

【0188】

耐熱性は、TMA測定により求められる軟化温度はJIS K7196に準拠し、厚さ1mmプレスシートの試験片を用いて、昇温速度5/minで1.8mmの平面圧子に2kgf/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、軟化温度()を求めた。

【0189】

なおプレスシートは以下のようにして作製する。200に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5分余熱後、10MPa加圧下で1分で成形したのち、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。

【0190】

プロピレン系重合体組成物の製造方法

上記のようなプロピレン系重合体組成物は、各成分を上記のような範囲で種々公知の方法、たとえば、多段重合法、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー、ニーダールーダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機

10

20

30

40

50

、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等で溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して製造することができる。

【0191】

プロピレン系重合体組成物を用いてなる成形体

上記のような本発明に係るプロピレン系重合体組成物（以下前記プロピレン系重合体組成物ということがある）は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができるが、特にプロピレン系重合体組成物をたとえばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメント、他の種々形状の成形体に成形して利用することができる。また前記プロピレン系重合体組成物を用いてなる成形体は、成形体の一部に前記プロピレン系重合体組成物が含まれていればよく、すなわち成形体の一部に前記プロピレン系重合体組成物が用いられてい
10
れば良く、また成形体の全部に前記プロピレン系重合体組成物が用いられていても良い。成形体の一部に前記プロピレン系重合体組成物が用いられている例としては、多層積層体が挙げられる。多層積層体として具体的には、少なくともその1層がプロピレン系重合体組成物を含有してなる層である積層体であって、多層フィルム及びシート、多層容器、多層チューブ、水系塗料の一構成成分として含まれる多層塗膜積層体などがあげられる。

【0192】

成形体としては具体的には、押出成形、射出成形、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、パウダースラッシュ成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。以下に数例挙げて成形体を説明する。
20

【0193】

本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム（未延伸）、パイプ、ホース、電線被覆、チューブなどが挙げられ、特にシート（表皮材）、フィルム、チューブ、カテーテル、モノフィラメント、不織布などが好ましい。

【0194】

前記プロピレン系重合体組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融した前記プロピレン系重合体組成物を特定のダイスなどから押出すことにより所望の形状に成形することができる。
30

【0195】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

【0196】

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み1～500μm、好ましくは5～200μm程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0197】

また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。
40
インフレーション成形時にはドロダウンを生じにくい。

前記プロピレン系重合体組成物を用いてなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの剛性、耐熱性、伸縮性、耐衝撃性、耐老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。この場合、前記プロピレン系重合体組成物を用いてなるシートおよびフィルム成形体は多層成形体であっても良く、プロピレン系重合体組成物を少なくとも1層含有している多層積層体として用いられる。

【0198】

また、フィラメント成形体は、たとえば溶融した前記プロピレン系重合体組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラ
50

メントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行えばよく、通常5～10倍程度の倍率で行うことが望ましい。前記プロピレン系重合体組成物からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性、伸縮性に優れている。また不織布は、具体的にはスパンボンド法、メルトブロン法を用いて製造することが出来る。

【0199】

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、前記プロピレン系重合体組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。前記プロピレン組成物を用いてなる射出成形体は帯電しにくく、透明性、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐摩耗性などに優れてり、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

10

【0200】

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、プロピレン系重合体組成物をブロー成形することにより製造することができる。この場合、プロピレン系重合体組成物からなるブロー成形体は多層成形体であっても良く、プロピレン系重合体組成物を少なくとも1層含有している。

【0201】

たとえば押出ブロー成形では、前記プロピレン系重合体組成物を樹脂温度100～300の溶融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130～300で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

20

【0202】

また、射出ブロー成形では、前記プロピレン系重合体組成物を樹脂温度100～300でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120～300で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0203】

前記プロピレン系重合体組成物を用いてなるブロー成形体は、透明性、剛性または柔軟性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに防湿性にも優れている。

30

プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形(モールドスタンピング成形)する際の基材を本発明に係るプロピレン組成物で形成することができる。

【0204】

このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

【0205】

前記プロピレン系重合体組成物を用いてなるプレス成形体は帯電しにくく、剛性または柔軟性、耐熱性、透明性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐摩耗性などに優れている。

40

【0206】

前記プロピレン系重合体組成物を用いてなる発泡成形体は高発泡倍率で得られ、また良好な射出成形性を有し、高い剛性と材料強度とを有することが挙げられる。

前記プロピレン系重合体組成物は自動車のインストルメントパネル、ドアトリムなどの内装表皮材などの真空成形体を製造することができる。該成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐摩耗性などに優れている。

【0207】

前記プロピレン系重合体組成物は自動車部品、家電部品、玩具、雑貨などのパウダース

50

ラッシュ成形体を製造することができる。該成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性に優れている。

【0208】

また、本発明に係る成形体としては、前記プロピレン系重合体組成物からなる層を少なくとも一層有する積層体を挙げることができる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、例えば容器または不織布に好適である。前記容器としては、例えば冷凍保存容器、レトルトパウチなどの食品容器、ボトル容器などが挙げられる。また医療容器、輸液バッグなども例示できる。

上記してきたように、本発明のプロピレン系重合体組成物は輸液バッグ、医療容器、自動車内外装材、飲料ボトル、衣装ケース、食品包材、食品容器、レトルト容器、PET代替、パイプ、透明基板、シーラント、積層体などの用途に幅広く使用することができる。

10

【0209】

(積層体)

本発明の少なくとも一部がグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物は、積層体の接着層として好適に使用される。積層体を構成する熱可塑性樹脂層の樹脂としては、種々の熱可塑性樹脂、例えばポリエステル、ポリアミド、PMMA、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ナイロンなどが使用でき、これらの中では、ポリエステル、エチレン・ビニルアルコール共重合体が好ましく使用される。

【0210】

前記ポリエステルとしては、例えば芳香族ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート共重合体、脂肪族ポリエステルとしてはポリグリコール酸、ポリ乳酸等が挙げられる。

20

【0211】

前記エチレン・ビニルアルコール共重合体としては、エチレンに由来する重合単位を20～50モル%、好ましくは25～48モル%含有する共重合体が望ましい。これらは相当するエチレン・酢酸ビニル共重合体を常法によりケン化して製造することができる。

【0212】

積層体を構成する他の材料としては、紙、木材、金属等が挙げられ、これらの中では、特に金属が好ましく使用される。金属は、そのままでも十分な接着力を有しているが、ウレタン系接着剤等のプライマー処理、化学処理等の表面処理を施されていてもよい。

30

【0213】

本発明の積層体は、公知の種々の方法により製造することができる。例えば、インフレーション成形、キャスト成形、チューブ成形、押出コーティングなどの公知の共押出法により製造することができる。また、単層あるいは複層のフィルム・シート状のものを成形した後に、加熱によりドライラミネーションする方法によって製造することができる。

【0214】

本発明の積層体は、輸液バッグ、医療容器、自動車内外装材、飲料ボトル、衣装ケース、食品包材、食品容器、レトルト容器、パイプ、透明基板、シーラント等の材料として好適に使用できる。

【0215】

40

プロピレン系重合体組成物からなるペレット

本発明のプロピレン系重合体組成物(P)を製造するにあたっては、例えば原料として以下のようなプロピレン系重合体組成物(Q)からなるペレットを用いることもできる。

このプロピレン系重合体組成物(Q)は

(A)プロピレン系重合体1～70重量部と、

(B)プロピレンから導かれる構成単位を89～50モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を10～30モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4～20の-オレフィンから導かれる構成単位を1～20モル%の量で含むプロピレン・エチレン・

-オレフィン共重合体99～30重量部

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)。

50

とを含む。

【0216】

本発明で用いられることがあるプロピレン系重合体組成物(Q)においては前記(A)プロピレン系重合体がDSCにより測定したT_mが120以上170以下であるプロピレン系重合体であり、前記(B)プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体が(B1)プロピレンから導かれる構成単位を84.0~60.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0~30.0モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0~10.0モル%の量で含み、かつ上記のように規定するB値が0.9以上1.5以下であるプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体であることが好ましく、

10

前記(A)プロピレン系重合体がDSCにより測定したT_mが120以上170以下であるプロピレン系重合体であり、前記(B)プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体がプロピレンから導かれる構成単位を84.0~63.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0~30.0モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0~10.0モル%の量で含み、かつ上記のように規定するB値が0.9以上1.5以下であるプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体であることが好ましい；

【0217】

本発明のペレットに用いられる(A)プロピレン系重合体としては、前記プロピレン系重合体組成物(P)で用いられるプロピレン系重合体と同じ物が挙げられる。その結合様式、プロピレンから導かれる構成単位以外の α -オレフィンから導かれる構成単位の種類、存在量、アイソタクティックペンタッド分率、T_m、H、MFR等の好ましい態様、製造方法等もすべて前記プロピレン系重合体組成物(P)で用いられるプロピレン系重合体(A)と同じである。

20

【0218】

本発明のペレットに用いられる(B)プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体としては、前記プロピレン系重合体組成物(P)で用いられるプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)と同じ物が挙げられる。例えば共重合体の構成単位の比率を例にとると、プロピレンから導かれる構成単位を89~50モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を10~30モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1~20モル%の量で含む。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は11モル%~50モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%である。

30

【0219】

より好ましくは(B)成分は、プロピレンから導かれる構成単位を60.0~84.0モル%、エチレンから導かれる構成単位を15.0~30.0モル%、炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0~10.0モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は16.0モル%~40.0モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%である。

40

【0220】

更に好ましくは(B)成分はプロピレンから導かれる構成単位を63.0~84.0モル%、エチレンから導かれる構成単位を15.0~30.0モル%、炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0~7.0モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計は16.0モル%~37.0モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位

50

との合計は100モル%である。

【0221】

より好ましくは(B)成分はプロピレンから導かれる構成単位を65.0~83.5モル%エチレンから導かれる構成単位を15.5~28.0炭素数4~20の-オレフィンから導かれる構成単位を1.0~7.0モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の-オレフィンから導かれる構成単位との合計は16.5モル%~35.0モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の-オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%である。

【0222】

特に好ましくは(B)成分はプロピレンから導かれる構成単位を68.0~81.0モル%エチレンから導かれる構成単位を16.0~25.0炭素数4~20の-オレフィンから導かれる構成単位を3.0~7.0モル%の量含んでいる。ここでエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の-オレフィンから導かれる構成単位との合計は19.0モル%~32.0モル%である。またプロピレンから導かれる構成単位とエチレンから導かれる構成単位と炭素数4~20の-オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%である。

【0223】

本発明においては、共重合体の構成単位の種類、比率、mm値、MFR、[]、内部ヘイズ、M100、引張り破断点強度、結晶化度、融点、Tg、Mw/Mn等の好ましい態様、製造方法等もすべて前記プロピレン系重合体組成物(P)で用いられるプロピレン系重合体(B)と同じである。

【0224】

本発明で用いられることがあるペレットは、(A)成分が1~70重量部、好ましくは1~65重量部、さらに1~65重量部、好ましくは1~40重量部、(B)成分が99~30重量部、好ましくは99~35重量部、さらに好ましくは99~60重量部(ここで(A)と(B)の合計を100重量部とする)であるプロピレン系重合体組成物(Q)からなる。

【0225】

プロピレン系重合体組成物(Q)からなるペレットの形状としては球状、円柱状、レンズ状、立方体状を例示することができる。これらは、既知のペレット化の方法により製造でき、例えば(A)と(B)を均一に熔融混合し押出機にて押出した後、ホットカットやストランドカットすることで球状、円柱状、レンズ状のペレットが得られる。この場合、カットは水中、空気などの気流中いずれで実施してもよい。またストランド外層と内層を別のポリマーで構成することができる装置を持った押出機を使用すれば、外層に(A)、内層に(B)を配する二重構造のストランドをカットすることで、互着性を一層押えることができ効果的である。立方体状のペレットは例えば、均一混合した後ロール等でシート状に成型し、シートベレタイズ機を使用することで得られる。大きさとしては、ペレットの最長部分の長さが3cm以下が好ましい。これを超える大きさのペレットの場合、計量誤差が大きくなる場合がある。

【0226】

前記ペレットは、そのペレットの表面に、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、ステアリン酸及びポリオレフィンパウダーのうち的一种又は二種以上が打粉されているものであっても良い。この場合には、互着をさらに押え、あるいはサイロ等から取出す際のペレットのブリッジ現象の抑制の観点から好ましい。打粉量はペレットのサイズ、形状に応じて必要量添加すればよいが通常樹脂組成物ペレットに対して0.05~3重量部添加する。

【0227】

本発明の目的を損なわない範囲で、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、透明核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防

10

20

30

40

50

止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。本発明に係るプロピレン系重合体組成物(Q)には、本発明の目的を損なわない範囲内で、他の重合体((A)プロピレン系重合体(B)プロピレン・エチレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体を除く)を含んでいても良い。本発明においては、スチレン系重合体を含まないことが1つの態様である。また他の重合体((A)プロピレン系重合体(B)プロピレン・エチレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体を除く)を含まないことも1つの態様である。本発明ではプロピレン系重合体組成物(Q)には(A)成分と(B)成分と以外には、重合体を含まないことが1つの好ましい態様である。この場合特に透明性に優れる。

【0228】

プロピレン系重合体組成物(Q)ペレットを得る好ましい方法として、(A)と(B)を、(A)の示差走査熱量測定法(DSC)における最高ピーク温度(T_m)以上であり、かつ例えば280 以下の温度において混練する方法をあげることができる。

【0229】

本発明のプロピレン系重合体組成物(Q)ペレットは、重合体用改質剤、好ましくはポリオレフィン系重合体用改質剤として用いることができる。

改質される重合体としては特に制限はないが、ポリオレフィン系重合体が好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、ポリプロピレン系重合体、ポリ-4-メチル-ペンテン-1などを例示することができる。好ましくはポリプロピレン系樹脂である。この場合のポリプロピレン系重合体は、結晶性ポリプロピレン系重合体であり、プロピレンの単独重合体あるいはプロピレンと少量の α -オレフィンおよび/またはエチレンとのランダム又はブロック共重合体である。

【0230】

この場合のポリプロピレン系重合体の、DSCにより測定したT_mが120 以上170 以下であることが好ましい。またポリプロピレン系重合体は前記(A)成分と同じ物が挙げられる。その結合様式、プロピレンから導かれる構成単位以外の α -オレフィンから導かれる構成単位の種類、存在量、アイソタクティックペンタッド分率、T_m、H、MFR等の好ましい態様、製造方法等もすべて前記プロピレン系重合体組成物(P)で用いられるプロピレン系重合体(A)と同じである。

本発明のペレットに含まれる(A)成分と、改質される重合体とは同じ性質のものであっても良い。

【0231】

改質された重合体組成物を得るには、改質しようとする重合体、例えばポリオレフィン系重合体と本発明のポリオレフィン系改質剤と必要に応じてプロピレン系重合体組成物(P)の項で述べたような添加剤とを混練すればよい。混練方法としては本発明のペレットと改質しようとする重合体とを熔融混練することが好ましい。改質剤の配合量は3~95重量%、好ましくは10~80重量%、より好ましくは30~70重量%である。該量がこの範囲であれば改質効果が十分であり、流動性もよく、成形加工性、強度にも優れ、耐熱性の優れた、改質された重合体組成物が得られる。

【0232】

本発明のペレットは、耐ブロッキング性に優れるため、生産性よく他の重合体を改質することができるが、そればかりではなく、透明性、低温衝撃性、機械物性(柔軟性または剛性など)に優れ、しかも耐熱性に優れた重合体組成物を得ることが出来るため重合体用改質剤として有用である。前記プロピレン系重合体組成物(P)で用いられる(A)プロピレン系重合体に対する改質効果が特に大きい。

【0233】

よって本発明の組成物(P)を、本発明のペレットと、必要量の(A)成分と、必要量の(C)エチレン・ α -オレフィン共重合体と更に必要に応じて他の重合体((A)プロピレン系重合体(B)プロピレン・エチレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体

10

20

30

40

50

(C) エチレン・ α -オレフィン共重合体を除く)、さらに必要に応じて前述した添加剤を配合し混練することによって得ることも可能である。

【0234】

[実施例]

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0235】

物性測定法

[極限粘度 []]

デカリン溶媒を用いて、135 で測定した値である。すなわち重合パウダー、ペレットまたは樹脂塊約20mgをデカリン15mlに溶解し、135 のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返して、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める(下式参照)。

【0236】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

[分子量分布(Mw/Mn)]

分子量分布(Mw/Mn)は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GNH6-HTを2本およびTSK gel GNH6-HTLを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mlとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がMw < 1000およびMw > 4 × 10⁶については東ソー社製を用い、1000 Mw 4 × 10⁶についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0237】

[ポリマー中のエチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量]

エチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量の定量は日本電子(株)製JNM GX-500型NMR測定装置を用いて、下記のように測定した。試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入して、120 で¹³C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。得られた¹³C-NMRスペクトルにより、エチレン、プロピレン、 α -オレフィンの組成を定量した。

【0238】

[(A)成分の融点(Tm)、融解熱量(H)]

パーキンエルマー社製DSC Pyris1またはDSC7を用い、窒素雰囲気下(20ml/min)、約5mgの試料を200まで昇温・10分間保持した後、10/分で30まで冷却した。30で5分間保持した後、10/分で200まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から融点、ピークの積算値から融解熱量を算出した。

【0239】

[(B)成分のガラス点移転(Tg)、融点(Tm)]

セイコーインスツルメンツ社製DSCを用い、測定用アルミパンに約5mgの試料をつめて、100/minで200まで昇温し、200で5分間保持した後、10/minで-150まで降温し、ついで10/minで200まで昇温した吸熱曲線より求めた。

【0240】

[各種測定用プレスシートの作製法]

200 に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、10MPaの圧力シート成形した。0.5～3mm厚のシート（スペーサー形状；240×240×2mm厚の板に80×80×0.5～3mm、4個取り）の場合、余熱を5～7分程度し、10MPaで1～2分間加圧した後、20 に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、10MPaで圧縮し、5分程度冷却して測定用試料を作成した。熱板は5mm厚の真鍮板を用いた。上記方法により作製したサンプルを用いて各種物性評価試料に供した。

【0241】

[引張り弾性率、M100、TS（破断点強度）、EL（引張り破断伸び）]

1mm厚プレスシートより、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベル用オーダダンベルにより打ち抜き、評価試料に供した。試料は、スパン間：30mm、引張り速度30mm/minで23 にて測定した。

10

【0242】

[Izod衝撃強度]

ASTM D 256に準拠して、3mm厚プレスシートから12.7mm（幅）×3.2mm（厚さ）×64mm（長さ）の試験片を打ち抜き、機械加工のノッチをいれて、0 で測定した。

【0243】

[TMA測定による軟化温度]

JIS K7196に準拠し、厚さ1mmプレスシートの試験片を用いて、昇温速度5/minで1.8mmの平面圧子に2kgf/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、軟化温度（ ）を求めた。

20

【0244】

内部ヘイズ用測定サンプルの作製方法

東芝（株）社製射出成形機IS-55を用いて、樹脂温度200、射出圧1000kg/cm²、金型温度40の条件下で成形した。厚さ2mm×縦120mm×横130mmの角板の試験片を作製した。

【0245】

[内部ヘイズ（%）]

JIS K7105に準拠し、厚さ1mmプレスシートまたは厚さ2mmの射出成形の試験片を用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。なお上記した引っ張り弾性率が700MPa未満の組成物である場合は、内部ヘイズの測定に前記1mmtのプレスシートを用い、引っ張り弾性率700MPa以上の場合は前記2mmtの射出成形による角板を内部ヘイズの測定に用いた。

30

【0246】

[120 アニール後の内部ヘイズ（%）]

内部ヘイズ測定に用いた厚さ1mmプレスシートまたは厚さ2mmの射出成形の試験片を、オープンにて120～30分間アニール後、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-20D」で内部ヘイズを測定した。

【0247】

[アイソタクティックペンダット分率（mmmm）、アイソタクティックトライアド分率（mm）の測定]

40

ヘキサクロロブタジエン溶液（テトラメチルシランを基準）で¹³C-NMRスペクトルを測定し、19.5～21.9ppmに表れるピークの全面積（100%）に対する21.0～21.9ppmに表れるピークの面積の割合（%）を求めた。

【0248】

[ペレットブロッキング用試料作製方法]

プロピレン系重合体（A）と、プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体（B）と二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェートを0.1重量部、耐熱安定剤としてのn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピネートを0.1重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量

50

部配合してプラボー社製2軸押出機BT-30(30mm、L/D=46、同方向回転)を用い、設定温度200で、樹脂押出量60g/min、回転数200rpmで混練してペレットを得た。

【0249】

[ペレットブロッキング試験]

内容量が120mm×85mm×0.04mmのチャック付ポリ袋に上記ペレットを120g充填する。充填したポリ袋のチャックを閉めて50の雰囲気下にて5kgの荷重を掛ける。その状態で3日間放置した後、チャック部を開けてペレットのブロッキングを目視にて確認する。評価基準は次のように行った。

チャック部を開けてポリ袋を傾けた時にペレット同士のブロッキングがなくペレットが出てくる；○。

チャック部を開けてポリ袋を傾けた時に3～10個のペレット同士が粘着してできた塊が出てくる；△。

チャック部を開けてポリ袋を傾けた時にペレット同士がブロッキングしてポリ袋から出てこない；×。

【0250】

[合成例1]

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-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の合成

(1)(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で2.53gの2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン(9.10mmol)を70mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に6.4mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M:9.98mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に3.01gの3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジフェニルフルベン(10.0mmol)を40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で7日間攪拌した。反応混合物を100mlの塩酸水溶液(1N)に添加した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤褐色液体を得た。180gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒:n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去後、メタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、1.65g(2.85mmol)の薄黄色固体として目的化合物を得た(収率:31%)。

【0251】

(2)ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-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の合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた50mlのシュレンクフラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.502gの(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジフェニルメタン(0.868mmol)を30mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.40mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M:2.18mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた橙色固体を脱水ペンタンで洗浄し、減圧乾燥することにより橙色固体を得た。この固体に30mlの脱水ジエチルエーテルを加え、ドライアイス/メタノール浴で十分に冷却した後、0.206gの四塩化ジルコニウム(0.882mmol)を添加した。徐々に室温に戻しながら2日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ヘキサンでリソラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水トルエンで洗浄し、減圧乾燥することにより、140mg(0.189mmol)の桃色固体として目的化合物を得た

(収率：22%)。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

【0252】

¹H-NMRスペクトル(CDCI₃, TMS基準): / ppm 0.99(s, 9H), 1.09(s, 9H), 1.12(s, 9H), 1.91(s, 3H), 5.65(d, 1H), 6.14(d, 1H), 6.23(m, 1H), 7.03(m, 1H), 7.18-7.46(m, 6H), 7.54-7.69(m, 2H), 7.80-7.83(m, 1H), 7.95-8.02(m, 5H)
FD-質量分析スペクトル: M/z = 738 (M⁺)

【0253】

[合成例2]

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチル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の合成

(1) 1-エチル-3-tert-ブチルシクロペンタジエン

窒素雰囲気下、磁気攪拌子及び三方コックを備えた300ml三口フラスコに脱水ジエチルエーテル200ml、3.0Mエチルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液52ml(154mmol)を装入した。氷水浴下、3-tert-ブチルシクロペンテン17.8g(129mmol)を1時間かけて滴下した。室温で20時間攪拌した後、反応溶液を2N塩酸100mlに注いだ。有機層を分離し、水層をエーテル50mlで2回抽出した。得られた有機層をあわせて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で2回洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色透明液体を20.2g(GC純度75%)を得た。収率は78%であった。同定は、¹H-NMRスペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

1H-NMR スペクトル(270 MHz, CDCl₃, TMS 基準): 6.19+6.05+5.81+5.77(m+m+m+m, 2H), 2.91+2.85(m+m, 2H), 2.48-2.27(m, 2H), 1.15-1.08(s+s+m, 12H)

【0254】

(2) 3-tert-ブチル-1-エチル-6,6-ジフェニルフルベンの合成

窒素雰囲気下、磁気攪拌子及び三方コックを備えた300ml三口フラスコに1-エチル-3-tert-ブチルシクロペンタジエン5.11g(23.9mmol)(GC純度75%)、THF150mlを装入した。ドライアイス/メタノール浴下で、1.56Mn-ブチルリチウムヘキサン溶液16ml(25.2mmol)をゆっくりと滴下し、その後20時間室温で攪拌した。得られた反応液に1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンを3.1ml(28.8mmol)添加し、続いてベンゾフェノン5.3g(28.8mmol)を装入し、還流下で48時間攪拌した。反応溶液を2N塩酸100mlに注いだ。有機層を分離し、水層をヘキサン50mlで2回抽出した。先の有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、橙色固体4.2gを得た。収率は56%であった。同定は¹H-NMRスペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

1H-NMR スペクトル(270 MHz, CDCl₃, TMS 基準): 7.2-7.4(m, 10H), 6.3(m, 1H), 5.7(m, 1H), 1.70+1.85(q, 2H), 1.15(s, 9H), 0.85(t, 3H)

【0255】

(3) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)の合成

磁気攪拌子及び三方コックを備えた200mlの三口フラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で3.8gの2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン(13.7mmol)を80mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。氷水浴下、この溶液に9.2mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M:14.3mmol)を徐々に滴下した後、室温で100時間攪拌した。この反応溶液に4.5gの3-tert-ブチル-1-エ

10

20

30

40

50

チル - 6 , 6 - ジフェニルフルベン (14 . 3 mmol) を加え、還流下で 30 時間攪拌した。反応溶液を 2 N 塩酸水溶液 100 ml に氷浴中で注いだ後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテル 50 ml で 2 回抽出した。先の有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体 4 . 2 g を得た。収率は 53 % であった。同定は、FD - 質量分析スペクトル (FD - MS) で行った。以下にその測定結果を示す。

FD-MS: m/z=592(M+)

【 0256 】

(4) ジフェニルメチレン (3 - tert - ブチル - 5 - エチル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の合成

10

マグネチックスタ - ラ - チップおよび三方コックを備えた 100 ml のシュレンクフラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 1 . 0 g のジフェニルメチレン (3 - tert - ブチル - 5 - エチルシクロペンタジエニル) (2 , 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニル) (1 . 68 mmol) を、40 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 1 . 56 M の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 2 . 2 ml (3 . 4 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で 28 時間攪拌した。この反応溶液をドライアイス / メタノール浴で十分に冷却した後、0 . 39 g の四塩化ジルコニウム (1 . 68 mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら 48 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。ヘキサンでリンスリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。フィルター上の茶色固体を少量のジクロロメタンで抽出し別した。得られたヘキサン溶液及びジクロロメタン溶液について各々溶媒を減圧留去した。暗橙色固体をそれぞれ少量のペンタン及びジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、橙色固体として 140 mg (0 . 186 mmol) の目的化合物を得た。同定は、¹H - NMR スペクトルおよび FD - 質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

20

¹H-NMR スペクトル (270 MHz, CDCl₃, TMS 基準): 7.90 - 8.07(m, 5H), 7.75(m, 1H), 7.15 - 7.60(m, 8H), 6.93(m, 1H), 6.15 - 6.25(m, 2H), 5.6(d, 1H), 2.05+2.25(q, 2H), 0.95 - 1.15(s+t+s, 30H)

FD-MS: m/z=752(M+)

【 0257 】

30

〔 重合例 1 〕

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 1) の合成)

十分に窒素置換した 4000 ml の重合装置に、1834 ml の乾燥ヘキサン、1 - ブテン 100 g とトリイソブチルアルミニウム (1 . 0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 55 °C に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0 . 58 MPa になるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を 0 . 75 MPa に調整した。次いで、合成例 2 にて合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチル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 0 . 001 mmol とアルミニウム換算で 0 . 3 mmol のメチルアルミノキサン (東ソー・ファインケム社製) を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 55 °C 、系内圧力を 0 . 75 MPa にエチレンで保ちながら 20 分間重合し、20 ml のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130 °C 、12 時間乾燥した。得られたポリマーは、137 . 7 g であり、MFR が 0 . 6 (g / 10 min) であった。得られたポリマーについて測定した物性を表 1 に示す。

40

この操作を繰り返して、必要な量のポリマーを得、これを溶融混練して後述する実施例に使用した。

【 0258 】

〔 重合例 2 〕

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 2) の合成)

十分に窒素置換した 4000 ml の重合装置に、1834 ml の乾燥ヘキサン、1 - ブ

50

テン 110 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 55 に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.58 MPa になるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を 0.75 MPa に調整した。次いで、合成例 2 にて合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチル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 0.001 mmol とアルミニウム換算で 0.3 mmol のメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 55、系内圧力を 0.75 MPa にエチレンで保ちながら 25 分間重合し、20 ml のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130、12 時間乾燥した。得られたポリマーは、120.2 g であり、MFR が 0.7 (g/10 min) であった。

10

この操作を繰り返して、必要な量のポリマーを得、これを溶融混練して後述する実施例に使用した。

【0259】

〔重合例 3〕

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体(B-3)の合成)

十分に窒素置換した 4000 ml の重合装置に、1834 ml の乾燥ヘキサン、1-ブテン 120 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 55 に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.56 MPa になるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を 0.75 MPa に調整した。次いで、合成例 2 にて合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチル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 0.001 mmol とアルミニウム換算で 0.3 mmol のメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 55、系内圧力を 0.75 MPa にエチレンで保ちながら 20 分間重合し、20 ml のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130、12 時間乾燥した。得られたポリマーは、137.7 g であり、MFR が 0.6 (g/10 min) であった。得られたポリマーについて測定した物性を表 1 に示す。

20

この操作を繰り返して、必要な量のポリマーを得、これを溶融混練して後述する実施例に使用した。

30

【0260】

〔重合例 4〕

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体(B-4)の合成)

十分に窒素置換した 4000 ml の重合装置に、1834 ml の乾燥ヘキサン、1-ブテン 120 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 60 に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.56 MPa になるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を 0.75 MPa に調整した。次いで、合成例 1 にて合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-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 0.001 mmol とアルミニウム換算で 0.3 mmol のメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 60、系内圧力を 0.75 MPa にエチレンで保ちながら 20 分間重合し、20 ml のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130、12 時間乾燥した。得られたポリマーは、102.5 g であり、MFR が 7.1 (g/10 min) であった。得られたポリマーについて測定した物性を表 1 に示す。

40

この操作を繰り返して、必要な量のポリマーを得、これを溶融混練して後述する実施例に使用した。

【0261】

【表 1】

表 1

	プロピレン系重合体(A)				プロピレン・エチレン・ α -オレフィン系重合体(B)				エチレン・ α -オレフィン系重合体		
	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(C-1)	(C-2)	(C-3)
組成											
(a)プロピレン成分 (モル%)	100.0	100.0	95.2	93.4	80.4	74.9	76.4	68.0	0.0	0.0	0.0
(b)エチレン成分 (モル%)	0.0	0.0	3.3	6.6	17.0	18.5	13.0	13.0	90.0	85.5	85.5
(c) α -オレフィン成分 (モル%)	0.0	0.0	1.5	0.0	2.6	6.6	10.6	19.0	10.0	14.5	14.5
B値	-	-	-	-	1.1	1.0	1.1	1.1	-	-	-
m/mm	96.6	98.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mm	-	-	-	-	92.0	91.2	91.8	92.1	-	-	-
MFR (g/10分)	24.9	55.3	7.3	0.5	0.6	0.7	0.6	7.0	3.9	4.0	0.5
Mw/Mn	-	-	-	-	2.1	2.1	2.2	2.1	-	-	-
融点Tm (°C)	161.0	166.0	138.5	137.2	-	-	-	-	71.8	56.1	56.1
Δ H (mJ/mg)	110	128	76	65	-	-	-	-	55	37	37
Tg (°C)	-	-	-	-	-28.8	-30.0	-28.8	-29.0	-46.9	-52.8	-51.8
引張り弾性率 (MPa)	1485	1937	814	770	15	7	20	3	42.1	31.1	28.8
M100 (MPa)	-	-	18.0	15.0	2.2	0.9	2.6	0.8	5.2	4.4	4.5
EL (%)	11	5	910	1091	960	1104	903	1050	1038	1148	983
TS (MPa)	39.0	44.1	25.0	23.5	23.0	7.5	21.4	0.8	32.7	37.5	45.6
内部Haze(1mmt) (%)	89	78	71	67	2	1	2	2	5	5	4

なお、表 1 中のプロピレン系重合体 (A - 1) ~ (A - 4)、エチレン・ α -オレフィ

10

20

30

40

50

ン系重合体 (C - 1) ~ (C - 3) の詳細は以下のとおりである。

- (A - 1) : プライムポリプロ J 1 0 6 ((株) プライムポリマー製)
- (A - 2) : プライムポリプロ J 1 3 9 ((株) プライムポリマー製)
- (A - 3) : プライムポリプロ F 3 2 7 ((株) プライムポリマー製)
- (A - 4) : プライムポリプロ B 2 4 1 ((株) プライムポリマー製)
- (C - 1) : タフマー A 4 0 8 5 (三井化学 (株) 製)
- (C - 2) : タフマー A 4 0 7 0 (三井化学 (株) 製)
- (C - 3) : タフマー A 0 5 8 5 X (三井化学 (株) 製)

【実施例 1】

【0262】

プロピレン系重合体 (A - 1) (MFR = 25 g / 10 分) 88 重量部と、〔重合例 1〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 1) 12 重量部 (計 100 重量部) に対して、二次抗酸化剤としてのトリ (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての n - オクタデシル - 3 - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - t - ブチルフェニル) プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.05 重量部配合する。さらに、エチレン・ブテン共重合体 (C - 1) 18 重量部と該組成物に対して旭電化製リン酸エステル塩系核剤 (アデカスタブ NA - 21) 0.3 重量部を配合して、プラボー社製 2 軸押出機 BT - 30 (30 mm、L/D = 46、同方向回転) を用い、設定温度 200 で、樹脂押出量 60 g / min、回転数 200 rpm で混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。透明性と耐衝撃性と剛性とのバランスに優れる。

【実施例 2】

【0263】

プロピレン系重合体 (A - 2) (MFR = 55 g / 10 分) 88 重量部と、〔重合例 2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 2) 12 重量部 (計 100 重量部) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合した。さらに、エチレン・ブテン共重合体 (C - 1) 18 重量部と該組成物に対して旭電化製リン酸エステル塩系核剤 (アデカスタブ NA - 21) 0.3 重量部を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。透明性と耐衝撃性と剛性とのバランスに優れる。

【実施例 3】

【0264】

プロピレン系重合体 (A - 2) (MFR = 55 g / 10 分) 88 重量部と、〔重合例 2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 2) 12 重量部 (計 100 重量部) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合した。さらに、エチレン・ブテン共重合体 (C - 2) 25 重量部と該組成物に対して旭電化製リン酸エステル塩系核剤 (アデカスタブ NA - 21) 0.3 重量部を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。透明性と耐衝撃性と剛性とのバランスに優れる。

【実施例 4】

【0265】

〔参考例 4〕

プロピレン系重合体 (A - 3) (MFR = 7.3 g / 10 分) 37 重量部と、プロピレン系重合体 (A - 4) (MFR = 0.5 g / 10 分) 37 重量部と、〔重合例 2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 2) 26 重量部 (計 100 重量部)、エチレン・ブテン共重合体 (C - 3) 25 重量部、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。各種物性結果を表 2 に示す。透明性と耐衝撃性と柔軟性とのバランスに優れる。

【実施例 5】

【 0 2 6 6 】

[参考例 5]

プロピレン系重合体 (A - 3) (M F R = 7 . 3 g / 1 0 分) 3 3 重量部と、プロピレン系重合体 (A - 4) (M F R = 0 . 5 g / 1 0 分) 3 3 重量部と、〔重合例 2 〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 2) 2 6 重量部 (計 1 0 0 重量部)、エチレン・ブテン共重合体 (C - 3) 6 7 重量部、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。各種物性結果を表 2 に示す。透明性と耐衝撃性と柔軟性とのバランスに優れる。

【 0 2 6 7 】

[比較例 1]

プロピレン系重合体 (A - 3) (M F R = 7 . 3 g / 1 0 分) の各種物性結果を表 2 に示す。耐衝撃性と透明性に劣る。

【 0 2 6 8 】

[比較例 2]

プロピレン系重合体 (A - 1) (M F R = 2 5 g / 1 0 分) 1 0 0 重量部、エチレン・ブテン共重合体 (C - 1) 2 0 重量部と該組成物に対して旭電化製リン酸エステル塩系核剤 (アデカスタブ N A - 2 1) 0 . 3 重量部を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。透明性に劣る。

【 0 2 6 9 】

[比較例 3]

プロピレン系重合体 (A - 2) (M F R = 5 5 g / 1 0 分) 9 5 重量部と、〔重合例 2 〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 3) 5 重量部 (計 1 0 0 重量部) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合した。さらに、エチレン・ブテン共重合体 (C - 2) 5 重量部と該組成物に対して旭電化製リン酸エステル塩系核剤 (アデカスタブ N A - 2 1) 0 . 3 重量部を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。透明性と耐衝撃性に劣る。

【 0 2 7 0 】

[比較例 4]

プロピレン系重合体 (A - 4) (M F R = 0 . 5 g / 1 0 分) 1 0 0 重量部、エチレン・ブテン共重合体 (C - 3) 6 7 重量部と実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。透明性に劣る。

【 0 2 7 1 】

[比較例 5]

プロピレン系重合体 (A - 4) (M F R = 0 . 5 g / 1 0 分) 7 0 重量部と、〔重合例 4 〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 4) 3 0 重量部 (計 1 0 0 重量部) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して 2 0 0 で 2 軸押出機にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 2 に示す。耐衝撃性に劣る。

【 0 2 7 2 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	実施例			参考例		比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
重合体(A)の種類	(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-3) /(A-4)	(A-3) /(A-4)	(A-3)	(A-2)	(A-2)	(A-4)	(A-4)
共重合体(B)の種類	(B-1)	(B-2)	(B-2)	(B-2)	(B-2)	-	-	(B-3)	-	(B-4)
共重合体(C)の種類	(C-1)	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-3)	-	(C-1)	(C-2)	(C-3)	-
(A)/(B)/(C)組成比(wt%)	88/12/18	88/12/18	88/12/25	(37/37) /26/25	(33/33) /34/67	100/0/0	100/0/20	95/5/5	100/0/67	70/30/0
引張り弾性率 (MPa)	1115	1300	1001	249	142	814	1562	1720	450	370
Izod(0°C) (J/m)	37	45	375	822	N.B.	19	35	22	880	177
内部Haze(1mmt) (%)	-	-	-	37	37	-	-	-	92	59
内部Haze(2mmt) (%)	35	45	48	-	-	73	93	92	-	-
120°Cアニール後の内部Haze (%)	-	-	-	38	38	-	-	-	92	62
120°Cアニール後の内部Haze (%)	38	42	50	-	-	75	93	85	-	-
針進入温度(TMA) (°C)	166	167	167	138	139	135	167	167	141	141
(a)プロピレン成分 (モル%)	78.7	78.2	72.3	67.7	47.4	95.2	74.6	92.7	50.3	83.5
(b)エチレン成分 (モル%)	19.1	19.3	24.5	27.1	44.5	3.3	22.9	5.9	43.0	9.1
(c)α-オレフィン成分 (モル%)	2.2	2.5	3.2	5.2	8.1	1.5	2.5	1.4	6.7	7.4

〔製造例 1〕

プロピレン系重合体 (A-2) (MFR = 55 g / 10分) 20重量部と、〔重合例 2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B-2) 80重量部 (計100重量部) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物ペレット (B-5) を得た。表 3 にペレットブロッキングテスト結果を示す。

【0274】

〔製造例 2〕

プロピレン系重合体 (A-3) (MFR = 7.3 g / 10分) 20重量部と、〔重合例 2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B-2) 80重量部 (計100重量部) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物ペレット (B-6) を得た。表 3 にペレットブロッキングテスト結果を示す。

【0275】

〔比較製造例 1〕

〔重合例 2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B-2) 100重量部に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物ペレットを得た。表 3 にペレットブロッキングテスト結果を示す。

【0276】

【表 3】

	製造例		比較製造例
	1	2	1
重合体(A)の種類	(A-2)	(A-3)	-
共重合体(B)の種類	(B-2)	(B-2)	(B-2)
(A)／(B)or(C)組成比(wt%)	20／80	20／80	0／100
ペレットブロッキング試験	○	○	×
	(B-5)	(B-6)	-

【実施例 6】

【0277】

プロピレン系重合体 (A-2) (MFR = 55 g / 10分) 85重量部と、〔製造例 1〕で得られたプロピレン系重合体組成物ペレット (B-5) 15重量部 (計100重量部)、エチレン・ブテン共重合体 (C-1) に対して、実施例 1 と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合した。さらに、該組成物に対して旭電化製リン酸エステル塩系核剤 (アデカスタブ NA-21) 0.3重量部を配合して実施例 1 と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表 4 に示す。実施例 2 と同等の物性を示す。

【実施例 7】

【0278】

〔参考例 7〕

プロピレン系重合体 (A-3) (MFR = 7.3 g / 10分) 31重量部と、プロピレン系重合体 (A-4) (MFR = 0.5 g / 10分) 38重量部と、〔製造例 2〕で得ら

れたプロピレン系重合体組成物ペレット (B - 6) 31重量部 (計100重量部)、エチレン・ブテン共重合体 (C - 3) 25重量部に対して、実施例1と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例1と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。各種物性結果を表4に示す。参考例4と同等の物性を示す。

【実施例8】

【0279】

[参考例8]

プロピレン系重合体 (A - 3) (MFR = 7.3 g / 10分) 37重量部と、プロピレン系重合体 (A - 4) (MFR = 0.5 g / 10分) 37重量部と、〔重合例2〕で得られたプロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (B - 2) 26重量部 (計100重量部)、エチレン・ブテン共重合体 (C - 4) [エポリユー SP0510 (MFR (190 、 2 kg 荷重) = 1.0 g / 10分、密度 = 905 kg / m³、モノマー成分 = 1-ヘキセン) (株)プライムポリマー製] 25重量部に対して、実施例1と同様に二次抗酸化剤と耐熱安定剤と塩酸吸収剤を配合して実施例1と同条件にて混練してプロピレン系重合体組成物を得た。このプロピレン系重合体組成物の物性値は以下のとおりであった。

【0280】

- 引張り弾性率 = 275 MPa
- Izod (0) = 851 J / m
- 内部Haze = 37%
- アニール後の内部Haze = 38%
- 針侵入温度 (TMA) = 138 。

【0281】

【表4】

表 4

		実施例	参考例	
		6	7	
重合体(A)の種類		(A-2)	(A-3)/(A-4)	
共重合体(B)の種類		(B-5)	(B-6)	
共重合体(C)の種類		(C-1)	(C-3)	
(A)/(B) or (C) 組成比 (wt%)		85/15/18	(31/38)/31/25	
引張り弾性率	(MPa)	128	233	
Izod (0°C)	(J/m)	43	833	
内部Haze (1mmt)	(%)	-	36	
内部Haze (2mmt)	(%)	44	-	
120°Cアニール後の内部Haze	(%)	-	37	
120°Cアニール後の内部Haze	(%)	45	-	
針進入温度 (TMA)	(°C)	166	138	
組成	(a)プロピレン成分	(モル%)	78.2	67.7
	(b)エチレン成分	(モル%)	19.3	27.1
	(c) α-オレフィン成分	(モル%)	2.5	5.2

10

20

30

40

50

【0282】

また、上記実施例（または参考例）1～5と比較例3との比較から、特に

(A) プロピレン系重合体 41～95重量部と

(B) プロピレンから導かれる構成単位を84.0～50.0モル%の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位を15.0～30.0モル%の量で含有し、さらに炭素原子数4～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1.0～10.0モル%の量で含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 59～5重量部

(ただし(A)と(B)の合計を100重量部とする)

と

(A)と(B)の合計100重量部に対して、

(C) エチレンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、エチレン以外の炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する(エチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とする)エチレン・ α -オレフィン共重合体 5～95重量部

を含むプロピレン系重合体組成物(P)が本発明の中でもより好ましいものであることが理解できる。

【産業上の利用可能性】

【0283】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、透明性、低温衝撃性、機械物性(柔軟性または剛性など)に優れ、しかも耐熱性に優れている。本発明の成形体は透明性、低温衝撃性、柔軟性などに優れ、しかも耐熱性にも優れている。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 丸林 博雅
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 池永 成伸
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 土肥 靖
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 長橋 幸治
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内

合議体

- 審判長 小野寺 務
審判官 塩見 篤史
審判官 蔵野 雅昭

- (56)参考文献 特開平11-291279(JP,A)
特開平11-293062(JP,A)
特開2000-230088(JP,A)
国際公開第2004/106430(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L23/00-23/36