

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-122145

(P2020-122145A)

(43) 公開日 令和2年8月13日(2020.8.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10	4J002
CO8L 51/06 (2006.01)	CO8L 51/06	4J026
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J128
CO8L 23/16 (2006.01)	CO8L 23/16	
CO8F 255/02 (2006.01)	CO8F 255/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-13421 (P2020-13421)	(71) 出願人	00005887 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	令和2年1月30日(2020.1.30)	(71) 出願人	505130112 株式会社プライムポリマー 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(31) 優先権主張番号	特願2019-14124 (P2019-14124)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(32) 優先日	平成31年1月30日(2019.1.30)	(72) 発明者	菊地 誠也 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	柳本 泰 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】プロピレン系樹脂()と、特定の要件を満たすオレフィン系樹脂()と、特定の要件を満たすオレフィン系樹脂()とを含有することを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。オレフィン系樹脂()は、エチレン・ -オレフィン共重合体からなる主鎖およびプロピレン重合体からなる側鎖を有するグラフト型オレフィン系重合体[R1]を含む。オレフィン系樹脂()は、エチレン・ -オレフィン共重合体である。

【効果】本発明に係るプロピレン系樹脂組成物は、エチレン系共重合体とプロピレン重合体が結合したブロック重合体の使用量が従来の樹脂組成物よりも低減されているものの、剛性と耐衝撃性のバランスに優れ、自動車部品、食品容器、医療容器などの各種製品に広く好適に使用することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレン系樹脂()と、下記要件(- I) ~ (- V I)を満たすオレフィン系樹脂()と、下記要件(- I) ~ (- I I I)を満たすオレフィン系樹脂()とを含有することを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

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

(- I I)前記オレフィン系樹脂()に含まれるプロピレン重合体の割合を P w t % としたとき、P が 5 ~ 6 0 の範囲にある。

(- I I I)オルトジクロロベンゼンを溶媒としたクロス分別クロマトグラフ (C F C) により測定される微分溶出曲線のピーク値が 6 5 未満である成分の、前記オレフィン系樹脂()に対する割合を E w t % としたとき、下記関係式 (E q - 1) で表される値 a が 1 . 4 以上である。

【数 1】

$$a = (100 - E) / P \quad (E q - 1)$$

(- I V)示差走査熱量分析 (D S C) によって測定された融点 (T m) が 1 2 0 ~ 1 6 5 の範囲にあり、ガラス転移温度 (T g) が - 8 0 ~ - 3 0 の範囲にある。

(- V)熱キシレン不溶解量が 3 w t % 未満である。

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

(- I)前記オレフィン系樹脂()は、エチレン・ - オレフィン共重合体である。

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

(- I I I) 1 3 5 のデカリン中で測定した極限粘度 [] が 0 . 5 ~ 5 . 0 d l / g の範囲にある。

【請求項 2】

プロピレン系樹脂()とオレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()との含有量の合計を 1 0 0 重量部としたとき、プロピレン系樹脂()の含有量が 5 0 ~ 9 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 3】

オレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()との重量比 (() / ()) が 9 5 / 5 ~ 5 / 9 5 の範囲にある請求項 1 または 2 に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

オレフィン系樹脂()が下記 (A) および (B) の工程を含む製造方法によって得られたものである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(A)ジメチルシリルビスインデニル骨格を有する配位子を含む周期表第 4 族の遷移金属化合物 [A] を含むオレフィン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合し、不飽和末端ポリプロピレンを製造する工程

(B) 下記一般式 [B] で表される架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、工程 (A) で製造される不飽和末端ポリプロピレンと、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンとを共重合する工程

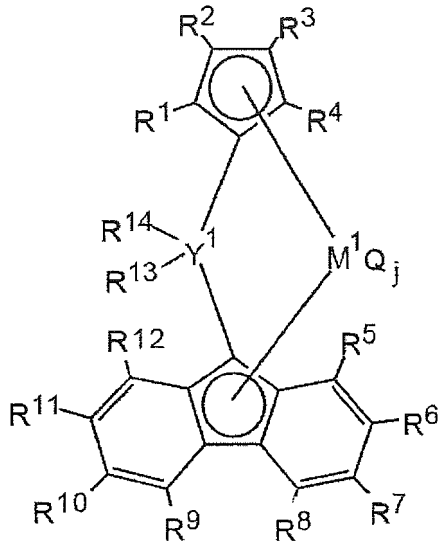
10

20

30

40

【化 1】



10

(式[B]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち相互に隣り合う二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

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

20

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示す。

Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。

M^1 はジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

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

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のオレフィン系樹脂を含むプロピレン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、剛性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体を得られるプロピレン系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

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

40

【0003】

耐衝撃性を改良したポリプロピレンとしてポリプロピレンブロックコポリマーが工業生産され、前述の用途に広く使用されている。このブロックコポリマーは、インパクトコポ

50

リマー、異相共重合体とも呼ばれる。すなわち、多段重合プロセスにおいて、ホモポリマーの重合に続き、後続の反応槽でエチレンが共重合されて、エチレン-プロピレン重合体を含有する組成物が生成される。このポリプロピレンブロックコポリマーの「ブロック」の語は、「ブロックコポリマー」を意味しない。すなわち、ポリプロピレンブロックコポリマーは、ホモポリプロピレン連鎖とエチレン-プロピレン共重合体連鎖が化学的に結合されているわけではなく、2段重合組成物と言える。このようにして製造されるブロックコポリマーは、ホモポリマーの「海」の中にエチレン-プロピレン重合体の「島」が浮かぶ構造（海島構造）を形成しているため、プロピレンホモポリマーに比べ、耐衝撃強度に優れるものの、上述の観点から、さらなる剛性と耐衝撃強度のバランスの改良が望まれていた。

10

【0004】

このような背景から、ポリプロピレン樹脂改質性能に優れる、エチレン系共重合体とプロピレン重合体が実際に結合したブロック重合体（直鎖型や分岐型を含む）の技術開発が進められている（特許文献1～4）。例えば、特許文献4には、主鎖をエチレン・ α -オレフィン系共重合体鎖とし、側鎖をプロピレン系重合体鎖とするグラフト型重合体を改質材としてプロピレン系樹脂に配合することで、飛躍的に耐衝撃性が改良されたプロピレン系樹脂組成物が得られることが示されている。

【0005】

しかしながら、上記のようなエチレン系共重合体とポリプロピレンが結合したブロック重合体は、通常のエチレン系共重合体と比較して生産工程が煩雑になるため高コストとなり、それを用いるプロピレン系樹脂組成物の製造コストも高くなるため、経済的な課題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-102598号公報

【特許文献2】特開2009-227898号公報

【特許文献3】特表2013-529705号公報

【特許文献4】国際公開第2016/093266号

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、剛性と耐衝撃性とのバランスが優れるプロピレン系樹脂組成物を提供することであり、さらに経済合理性の高いプロピレン系樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる主鎖およびプロピレン重合体からなる側鎖を有するグラフト型オレフィン系重合体を含有し、特定の要件を満たすオレフィン系樹脂、と、さらに特定の要件を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体からなるオレフィン系樹脂を含むプロピレン系樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出した。

40

【0009】

すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] プロピレン系樹脂()と、下記要件(- I) ~ (- V I) を満たすオレフィン系樹脂()と、下記要件(- I) ~ (- I I I) を満たすオレフィン系樹脂()とを含有することを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

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

50

(- I I) 前記オレフィン系樹脂 () に含まれるプロピレン重合体の割合を P w t % としたとき、P が 5 ~ 6 0 の範囲にある。

(- I I I) オルトジクロロベンゼンを溶媒としたクロス分別クロマトグラフ (C F C) により測定される微分溶出曲線のピーク値が 6 5 未満である成分の、前記オレフィン系樹脂 () に対する割合を E w t % としたとき、下記関係式 (E q - 1) で表される値 a が 1 . 4 以上である。

【 0 0 1 0 】

【数 1】

$$a = (100 - E) / P \quad (E q - 1)$$

10

(- I V) 示差走査熱量分析 (D S C) によって測定された融点 (T m) が 1 2 0 ~ 1 6 5 の範囲にあり、ガラス転移温度 (T g) が - 8 0 ~ - 3 0 の範囲にある。

(- V) 熱キシレン不溶解量が 3 w t % 未満である。

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

(- I) 前記オレフィン系樹脂 () は、エチレン・ - オレフィン共重合体である。

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

(- I I I) 1 3 5 のデカリン中で測定した極限粘度 [] が 0 . 5 ~ 5 . 0 d l / g の範囲にある。

20

[2] プロピレン系樹脂 () とオレフィン系樹脂 () とオレフィン系樹脂 () との含有量の合計を 1 0 0 重量部としたとき、プロピレン系樹脂 () の含有量が 5 0 ~ 9 0 重量部であることを特徴とする [1] に記載のプロピレン系樹脂組成物。

[3] オレフィン系樹脂 () とオレフィン系樹脂 () との重量比 (() / ()) が 9 5 / 5 ~ 5 / 9 5 の範囲にある [1] または [2] に記載のプロピレン系樹脂組成物。

[4] オレフィン系樹脂 () が 下記 (A) および (B) の工程を含む製造方法によって得られたものである、 [1] ~ [3] のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

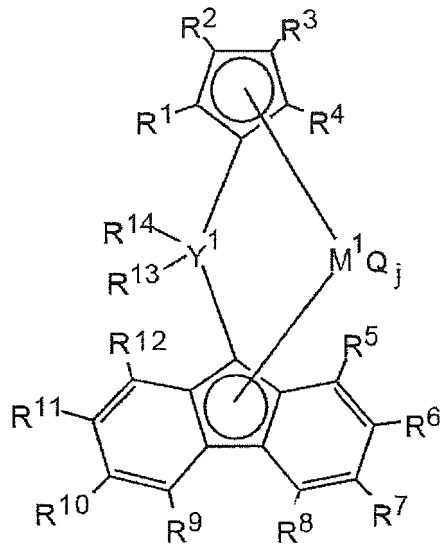
(A) ジメチルシリルビスインデニル骨格を有する配位子を含む周期表第 4 族の遷移金属化合物 [A] を含むオレフィン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合し、不飽和末端ポリプロピレンを製造する工程

30

(B) 下記一般式 [B] で表される架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、工程 (A) で製造される不飽和末端ポリプロピレンと、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンとを共重合する工程

【 0 0 1 1 】

【化 1】



10

(式 [B] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち相互に隣り合う二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

20

【 0 0 1 2】

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

【 0 0 1 3】

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示す。

Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。

M^1 はジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

30

【 0 0 1 4】

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

【 発明の効果】

【 0 0 1 5】

本発明に係るプロピレン系樹脂組成物は、エチレン系共重合体とプロピレン重合体が結合したブロック重合体の使用量が従来の樹脂組成物よりも低減されているものの、剛性と耐衝撃性のバランスに優れる。そのため本発明に係るプロピレン系樹脂組成物は経済合理性が高いため、自動車部品、食品容器、医療容器などの各種製品に広く好適に使用することができる。

40

【 図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6】

【 図 1】 図 1 は、本発明のプロピレン系樹脂組成物の常温での耐衝撃性の改質効果を、実施例と比較例との比較において、引張弾性率と高速衝撃強度とのバランスにより示したグラフである。

【 図 2】 図 2 は、本発明のプロピレン系樹脂組成物の低温での耐衝撃性の改質効果を、実施例と比較例との比較において、 -40 におけるアイゾット衝撃強度と引張弾性率とのバランスにより示したグラフである。

50

【図3】図3は、割合Pと割合Eとa値との相関を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系樹脂()とオレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()とを必須の成分として含有することを特徴とする。以下、プロピレン系樹脂()、オレフィン系樹脂()、オレフィン系樹脂()について説明する。

【0018】

<プロピレン系樹脂()>

プロピレン系重合体()は、プロピレンの単独重合体であるか、または、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20の -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体から構成される。共重合体としては、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても構わない。前述の炭素数4~20の -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘブテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘブテン、メチルエチル-1-ヘブテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等を挙げることができる。この中でも1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンの -オレフィンを好ましく用いることができる。

【0019】

プロピレン系樹脂()は前記重合体のうち単独の重合体から構成されてもよいし、複数の重合体から構成されていてもよい。上記プロピレン樹脂()はチーグラナーナッタ触媒等で重合される。

【0020】

プロピレン系樹脂()としては、市販のプロピレン系樹脂の中から、特に制限なく用いることができる。市販のプロピレン系樹脂の例として、いわゆるホモポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂、ブロックポリプロピレン樹脂、が挙げられ、好ましくはホモポリプロピレン樹脂、ブロックポリプロピレン樹脂、より好ましくはホモポリプロピレン樹脂である。

【0021】

ホモポリプロピレン樹脂は実質プロピレンの単独重合体からなる樹脂であり、一般に安価で製造が容易であり、剛性や表面硬度に優れる反面、耐衝撃性や韌性に劣る。本発明のプロピレン系樹脂組成物に、ホモポリプロピレン樹脂をプロピレン系樹脂()として用いた場合、後述のオレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()により、ホモポリプロピレン樹脂の剛性等優れた特徴を保持しながら、耐衝撃性や韌性を著しく改良することができる。

【0022】

以下、プロピレン系樹脂()の好ましい態様について説明する。プロピレン系樹脂()は、ASTM D1238に準拠して230、荷重2.16kgで測定されたメルトフローレート(MFR)が、0.1~500g/10分であることが好ましく、MFRの下限値は好ましくは0.2g/10分、より好ましくは0.3g/10分であり、上限値は好ましくは300g/10分、より好ましくは100g/10分、特に好ましくは50g/10分である。プロピレン系樹脂()のMFRが0.1g/10分より小さい場合、流動性が低く成形性に問題が生じる場合がある。プロピレン系樹脂()のMFRが500g/10分より大きい場合、プロピレン系樹脂()自体の強度が低く、得られる樹脂組成物の機械的強度が低くなる場合がある。

10

20

30

40

50

【0023】

MFRはプロピレン系樹脂()の分子量の指標となるが、プロピレン系樹脂()はさらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められるポリプロピレン換算の重量平均分子量が好ましくは8万~90万、より好ましくは10万~70万、特に好ましくは15万~70万の範囲にある。

【0024】

さらにプロピレン系樹脂()は、引張弾性率が500~3000MPaであることが好ましく、より好ましくは600~2500MPa、さらにより好ましくは650~2200MPaである。引張弾性率は、JIS K7113-2に準拠し、2mm厚みのプレスシートを23 で測定した値である。プロピレン系重合体()が上記範囲の引張弾性率であることで、プロピレン系重合体()を含むプロピレン系樹脂組成物は、高い剛性および高い硬度を有する。

10

【0025】

プロピレン系樹脂()は、後述するオレフィン系樹脂()に含まれるプロピレン重合体とは異なる。実質的にプロピレン系樹脂()の末端構造は飽和炭化水素であり、具体的にはプロピレン系樹脂()における不飽和末端の割合は1000炭素原子あたり通常0.1未満である。

【0026】

<オレフィン系樹脂()>

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

20

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

(- II)前記オレフィン系樹脂()に含まれるプロピレン重合体の割合をPwt%としたとき、Pが5~60の範囲にある。

(- III)オルトジクロロベンゼンを溶媒としたクロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定される微分溶出曲線のピーク温度が65 未満である成分の前記オレフィン系樹脂()に対する割合をEwt%としたとき、該Eと前記Pにおいて、下記関係式(Eq-1)で表される値aが1.4以上である。

30

【0027】

【数2】

$$a = (100 - E) / P \quad (Eq - 1)$$

(- IV)示差走査熱量分析(DSC)によって測定された融点(Tm)が120~165 の範囲にあり、ガラス転移温度(Tg)が-80~-30 の範囲にある。

(- V)熱キシレン不溶解量が3wt%未満である。

(- VI)135 のデカリン中で測定した極限粘度[]が0.5~5.0dl/gの範囲にある。

40

【0028】

以下、これらの要件(- I)~(- VI)について具体的に説明する。

【要件(- I)】

オレフィン系樹脂()は、前記グラフト型オレフィン系重合体[R1]を必須の構成成分として含む。該グラフト型オレフィン系重合体[R1]は、エチレン・ - オレフィン共重合体からなる主鎖およびプロピレン重合体からなる側鎖を有するグラフト共重合体である。

なお、本発明において「グラフト共重合体」という語は、主鎖に対し側鎖が1本以上結合したポリマーである。

【0029】

50

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] は、非晶性または低結晶性のエチレン・ - オレフィン共重合体からなる主鎖にプロピレン重合体からなる側鎖が化学的に結合した構造であるので、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] を含むオレフィン系樹脂 () は、エチレン・ - オレフィン共重合体プロピレン系樹脂に比べて高い相溶性を示す。このため、オレフィン系樹脂 () を含むプロピレン系樹脂組成物は極めて優れた物性バランスを発現することができる。

【 0 0 3 0 】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] は、上述のとおり、主鎖および側鎖を有するグラフト共重合体である。本発明において、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖および側鎖は、下記 (i) ~ (i v) の要件を満たすことが好ましい。

10

(i) 主鎖が、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位とからなり、前記 - オレフィンから導かれる単位の割合が、主鎖に含まれる全繰り返し単位に対し 1 0 ~ 5 0 m o l % の範囲である。

(i i) 主鎖が、重量平均分子量が 1 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 であるエチレン・ - オレフィン共重合体に由来する。

(i i i) 側鎖が、実質的にプロピレンから導かれる繰り返し単位からなる。

(i v) 側鎖が、重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 であるプロピレン重合体に由来する。

以下、これらの要件 (i) ~ (i v) について具体的に説明する。

20

【 0 0 3 1 】

〔要件 (i) 〕

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖はエチレン・ - オレフィン共重合体からなり、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] において、柔軟性や、改質材として要求される低温特性などの特性を担う部位となる。そのような特性を担保するために、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖は、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位とからなる。

【 0 0 3 2 】

ここでエチレン・ - オレフィン共重合体においてエチレンと共重合している炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンの具体例としてはプロピレン、1 - ブテン、2 - メチル - 1 - プロペン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、2 - エチル - 1 - ブテン、2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 , 3 - ジメチル - 1 - ブテン、1 - ヘプテン、メチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ペンテン、トリメチル - 1 - ブテン、メチルエチル - 1 - ブテン、1 - オクテン、メチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ヘキセン、プロピル - 1 - ヘプテン、メチルエチル - 1 - ヘプテン、トリメチル - 1 - ペンテン、プロピル - 1 - ペンテン、ジエチル - 1 - ブテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン等を挙げることができる。

30

40

【 0 0 3 3 】

より好ましくは、炭素原子数 3 ~ 1 0 の - オレフィンであり、さらより好ましくは炭素原子数 3 ~ 8 の - オレフィンである。具体的には、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセンなどの直鎖状オレフィン、および 4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン等の分岐状オレフィンを挙げることができ、中でもプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが好ましく、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが更に好ましい。エチレンと共重合する炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとして 1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、または 1 - オクテンを用いることで、最も物性バランスが良好なプロピレン系樹脂組成物が得られる。

50

【0034】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖中のエチレンから導かれる繰返し単位の割合は、主鎖に含まれる全繰返し単位に対し 50 ~ 90 mol %、好ましくは 60 ~ 90 mol %、さらに好ましくは 70 ~ 90 mol %、さらにより好ましくは 75 ~ 85 mol % の範囲である。また、 α -オレフィンから導かれる繰返し単位の割合は主鎖に含まれる全繰返し単位に対し 10 ~ 50 mol %、好ましくは 10 ~ 40 mol %、さらに好ましくは 10 ~ 30 mol %、さらにより好ましくは 15 ~ 25 mol % の範囲である。

【0035】

用いる α -オレフィンの種類によって上記エチレンおよび β -オレフィンから導かれる繰返し単位の割合とガラス転移温度 (T g) の関係は異なるが、前記要件 (α -I V) に記載のガラス転移温度 (T g) の範囲を達成するうえで、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖中のエチレンおよび β -オレフィンの繰返し単位の割合は上記範囲にあることが好ましい。

10

【0036】

主鎖中のエチレンおよび β -オレフィンから導かれる繰返し単位の割合が上記範囲にあることで、オレフィン系樹脂 () は柔軟性に優れた性質となり、さらに後述するオレフィン樹脂 () との相溶性が良く、分散状態を改良できるので、プロピレン系樹脂組成物は耐衝撃性と伸び物性に優れる。

20

【0037】

一方、 β -オレフィンから導かれる繰返し単位が 10 mol % より少ないと、得られるオレフィン系樹脂が柔軟性に劣る樹脂となるため、該樹脂を含むプロピレン系樹脂組成物は耐衝撃性や伸び物性に劣る場合がある。

【0038】

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

【0039】

なお、主鎖に含まれる β -オレフィンから導かれる繰返し単位のモル比 (mol %) 、すなわち主鎖中の β -オレフィン組成は、例えば、後述する末端不飽和ポリプロピレンを含まない条件下で得られるエチレン・ β -オレフィン共重合体の β -オレフィン組成を常法により求めることや、オレフィン系樹脂 () の β -オレフィン組成から末端不飽和ポリプロピレンや側鎖に由来する影響を差し引くことから求められる。

30

【0040】

[要件 (i i)]

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖を構成する前記エチレン・ β -オレフィン共重合体の重量平均分子量が 50000 ~ 200000 の範囲にある。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物において、機械強度を保持しながら樹脂の成型性 (流動性) を向上させるためには、前記の重量平均分子量が 100000 ~ 200000 の範囲であることが好ましい。

40

【0041】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖を構成するエチレン・ β -オレフィン共重合体の重量平均分子量が上記範囲にあると、オレフィン系樹脂 () を含むプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性、剛性および靱性のバランスがより良好になる傾向がある。一方、前記重量平均分子量が 50000 より小さいと、耐衝撃性や靱性が低下し、200000 より大きいと、プロピレン系樹脂への分散不良が所望の物性バランスを得ることが困難になる場合がある。

【0042】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖を構成するエチレン・ β -オレフィン共重合体の重量平均分子量は、後述する製造工程において、重合系中のエチレン濃度を制御

50

することで調整できる。エチレン濃度の制御方法としては、エチレン分圧調整や重合温度の調整が挙げられる。主鎖を構成するエチレン・ α -オレフィン共重合体の重量平均分子量の調整は重合系中に水素を供給することでも可能である。

【0043】

前記重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求められるポリエチレン換算の重量平均分子量である。主鎖を構成するエチレン・ α -オレフィン共重合体の重量平均分子量は、例えば、後述する末端不飽和ポリプロピレンを含まない条件下で製造した場合のエチレン・ α -オレフィン共重合体を分析することや、オレフィン系樹脂（ ）を分析し末端不飽和ポリプロピレンや側鎖に由来する影響を差し引くことから求められる。

【0044】

〔要件（iii）〕

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖は、実質的にプロピレンから導かれる繰り返し単位からなる。グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖は、実質的にプロピレンから導かれる繰り返し単位からなるアイソタクチック規則性を有するプロピレン重合体である。

【0045】

実質的にプロピレンから導かれる繰り返し単位からなるプロピレン重合体とは、好ましくはプロピレンから導かれる繰り返し単位のモル比が、該プロピレン重合体に含まれる全繰り返し単位に対し99.5～100mol%からなる重合体を示す。すなわち、その役割と特徴を損なわない範囲でエチレンおよびプロピレン以外の α -オレフィンが少量共重合されてもよい。

【0046】

さらに好ましくは、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖は、アイソタクチックペンタッド分率（mmmm）が85%以上、より好ましくは90%以上のプロピレン系重合体鎖である。

【0047】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖が上記特徴を有することにより、側鎖は結晶性を示し、融点を持つ。グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖が高融点のアイソタクチックポリプロピレン重合体であることが、オレフィン系樹脂（ ）のプロピレン樹脂への相溶性を高めることになる。このため、得られるプロピレン系樹脂組成物は、良好に耐衝撃性を発現しながら、剛性および硬度を良好に保持する。

【0048】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] は、後述するオレフィン系樹脂（ ）の製造工程（B）において、工程（A）で生成する末端不飽和ポリプロピレンとエチレンおよび α -オレフィンとを共重合することにより得ることができる。すなわち、末端不飽和ポリプロピレンの組成および立体規則性が、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖の組成および立体規則性に相当する。従って工程（A）で生成する末端不飽和ポリプロピレンの組成および立体規則性を公知の方法を用いて算出し、その組成および立体規則性をグラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖の組成および立体規則性と定義できる。

【0049】

〔要件（iv）〕

側鎖が、重量平均分子量が5000～100000であるプロピレン重合体に由来する。すなわち、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] は、重量平均分子量が5000～100000であるプロピレン重合体であるマクロモノマーがエチレン・ α -オレフィン共重合体に結合してなる構造を有し、プロピレン重合体部位が側鎖となる。前記重量平均分子量は、好ましくは5000～60000、さらに好ましくは5000～25000、さらにより好ましくは10000～25000の範囲である。

【0050】

グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均

10

20

30

40

50

分子量が上記範囲にあることで、プロピレン重合体とオレフィン系樹脂()との相溶性が高まり、プロピレン系樹脂とオレフィン系樹脂()とを含むプロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性や伸び物性が良好に発現され、さらに射出成形時の流動性も良好になる。

【0051】

グラフト型オレフィン系重合体[R1]の側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量が5000より小さいと、プロピレン系樹脂との界面強度が弱くなり、プロピレン系樹脂組成物の伸びや耐衝撃性が低下する場合がある。

【0052】

グラフト型オレフィン系重合体[R1]の側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量が10000より大きいと、オレフィン系樹脂()を含む樹脂組成物の成形時における流動性が悪くなり、加工性の悪化の原因となる場合がある。また、プロピレン系樹脂とオレフィン系樹脂()との相溶性が低下して、プロピレン系樹脂とオレフィン系樹脂()とを含むプロピレン系樹脂組成物の引張伸びや耐衝撃性が低下したり、プロピレン系樹脂組成物から得られる成形体の表面硬度が低下する場合がある。

10

【0053】

なお、側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量は上述した「要件(iii)」の記載と同様に、工程(A)で生成する末端不飽和ポリプロピレンの重量平均分子量を常法にて測定することで求めることができる。例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる前記末端不飽和ポリプロピレンのポリプロピレン換算の重量平均分子量を、側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量として用いることが出来る。

20

側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量の調整方法としては、後述する製造工程(A)において、重合温度や重合圧力を調整する方法が挙げられる。

【0054】

〔要件(-II)〕

前記オレフィン系樹脂()に含まれるプロピレン重合体の割合(以下、割合Pともいう)をPwt%としたとき、Pが5~60%の範囲にある。ここで、オレフィン系樹脂()に含まれるプロピレン重合体とは、後述する重合工程(B)において主鎖に取り込まれたポリプロピレン側鎖と主鎖に取り込まれなかったポリプロピレン直鎖状ポリマーとの総和を示す。

30

【0055】

割合Pは好ましくは8~50wt%、より好ましくは8~40wt%、さらに好ましくは15~40wt%、さらにより好ましくは20~35wt%である。

割合Pが上記範囲にあると、プロピレン重合体とオレフィン系樹脂()との相溶性が高まり、プロピレン系重合体とオレフィン系樹脂()とを含むプロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性や破断伸びが良好に発現される。割合Pが5より小さいと、プロピレン重合体との相溶性が低く、得られるプロピレン系樹脂組成物は耐衝撃性や破断伸びにおいて良好な物性を発現しない場合がある。割合Pが60より大きいと、相対的なエチレン・オレフィン共重合体の含量が少ないことにより、得られるプロピレン系樹脂組成物が耐衝撃性や破断伸びにおいて良好な物性を発現しない場合がある。

40

【0056】

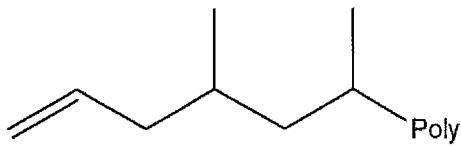
割合Pは、たとえば後述する重合工程(B)に用いる末端不飽和ポリプロピレンの重量と、得られたオレフィン系樹脂()の重量の比率から求められる。

また、末端不飽和ポリプロピレンとは、下記末端構造(I)~(IV)で表される不飽和末端をもつポリプロピレンを意味する。末端構造(I)~(IV)における「Poly」は、末端構造と、該末端構造以外のプロピレン重合体分子鎖との結合位置を示す。

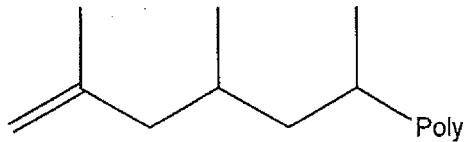
【0057】

【化 2】

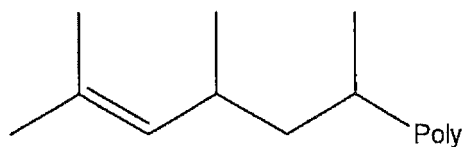
末端構造 (I)



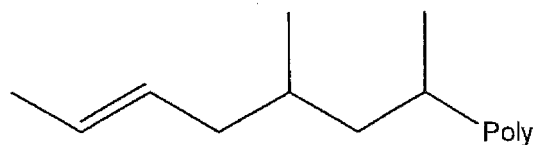
末端構造 (II)



末端構造 (III)



末端構造 (IV)



10

20

【0058】

前記末端不飽和ポリプロピレンにおける不飽和末端の割合は1000炭素原子あたり通常0.1~1.0であるが、より好ましくは0.4~5.0である。さらに、一般的に末端ビニルと呼ばれる末端構造(I)で表される不飽和末端割合は炭素原子1000個あたり、通常0.1~2.0個であるが、好ましくは、0.4~2.0個の範囲にある。

30

【0059】

前記不飽和末端の定量は、末端不飽和ポリプロピレンの末端構造を¹H-NMRで決定することにより求められる。¹H-NMRは常法に従って測定すればよい。末端構造の帰属は、Macromolecular Rapid Communications 2000, 1103等に記載の方法に従って行うことができる。

【0060】

例えば、末端構造(I)の場合、4.9~5.1(2H)の積分値A、プロピレン重合体に由来する全積分値をBとすると、1000炭素原子あたりの末端構造(I)の割合は $1000 \times (A/2) / (B/2)$ の式で求められる。他の末端構造の割合を求める場合も、水素の比に注意しながら各構造に帰属されるピークの積分値に置き換えればよい。

40

【0061】

〔要件(-III)〕

オレフィン系樹脂()は、オルトジクロロベンゼンを溶媒としたクロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定される微分溶出曲線のピーク温度が65未満である成分の割合(以下、割合Eともいう)をEwt%としたとき、下記関係式(Eq-1)で表される値a(以下、a値ともいう)が1.4以上であり、好ましくは1.6以上、さらに好ましくは2.2以上である。

【0062】

【数3】

$$a = (100 - E) / P \quad (Eq-1)$$

【0063】

前記微分溶出曲線は、溶出温度が - 20 ~ 140 の範囲において、得られる累積溶出曲線を微分して得られるものである。さらに前記微分溶出曲線において現れる各溶出ピークを正規分布曲線にピーク分離することで、各溶出ピークの成分比を求めることができる。ここで、- 20 未満での可溶成分割合（CFC測定 of 冷却工程において - 20 においても温度上昇溶離分別（TREF）カラム内にコーティングされない成分の割合）を $E_{(<-20)}$ wt %、- 20 以上 65 未満にピークを持つ溶出成分の割合の和を $E_{(<65)}$ wt %、65 以上 140 以下にピークを持つ溶出成分の割合の和を $E_{(65)}$ wt %、140 で溶解しない成分割合を $E_{(>140)}$ wt % とし、 $E_{(<-20)} + E_{(<65)} + E_{(65)} + E_{(>140)} = 100$ とした場合、 $E = E_{(<-20)} + E_{(<65)}$ 、と定義される。

【0064】

通常、オレフィン樹脂（ ）は 140 のオルトジクロロベンゼンに対して全量可溶であり、65 以上にピーク分離が容易である明瞭なピークを検出できることから、 $E_{(>140)} = 0$ の場合、 $E = 100 - E_{(65)}$ と定義される。

【0065】

前記CFC測定における検出計としては、赤外分光高度計（検出波長 3.42 μm）を用いることが好ましい。

なお、前述のオレフィン系樹脂（ ）全量に対する割合Eと割合Pにおいて、全量というのは後述する重合工程を経て得られた樹脂のみに対するものであり、別途加えられた樹脂、添加剤等は前述の全量には含まれない。

【0066】

前記a値が前記範囲にあることは、オレフィン系樹脂（ ）が、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1]、すなわちプロピレン重合体部位を側鎖として有すエチレン・ - オレフィン共重合体を相当量含むことを示している。

【0067】

割合E（wt %）と割合P（wt %）とa値との関係について示した図が図3である。図3において、 $a = 1$ の関係を示す点線は、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] を含まない場合、すなわちエチレン・ - オレフィン系共重合体とプロピレン重合体の混合物の場合を示す。一方、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の生成効率が高まるにつれ、割合Pに対する割合Eの値は小さくなる。図3に示すように、a値が大きな値をとることは、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の生成効率が高いことを示す。本発明のオレフィン系樹脂（ ）は、a値が 1.4 以上であることを特徴とする。

【0068】

通常、ポリプロピレン樹脂改質材等に使用される市販のオレフィン系エラストマーは、エチレン・ - オレフィン共重合体（例えば、エチレン/ブテン共重合体やエチレン/オクテン共重合体）からなり、エチレンの組成が 90 mol % ~ 50 mol % 程度に調整されたポリマーである。従って、通常のエチレン・ - オレフィン共重合体の溶出成分割合Eは実質的に 100 % となる。

【0069】

エチレン・ - オレフィン共重合体からなるオレフィン系エラストマーをとプロピレン系樹脂に配合した場合、オレフィン系エラストマーは、プロピレン系樹脂中に分散し、耐衝撃性の向上を付与する役割を担う。オレフィン系エラストマーの配合量を増加させると耐衝撃性が向上する反面、プロピレン系樹脂本来の剛性や機械強度を低下させる。このため、一般的に、ポリプロピレン樹脂組成物において、衝撃強度と剛性とは相反物性となる。

【0070】

オレフィン系樹脂()は、エチレン・ - オレフィン共重合体に結晶性のプロピレン重合体が化学的に結合しているグラフト型オレフィン系重合体 [R 1] を高含量含むので、エチレン・ - オレフィン共重合体の含量に対してEが小さいという特徴がある。

【 0 0 7 1 】

このようなオレフィン系樹脂()と後述するオレフィン系樹脂()をプロピレン系樹脂に配合した場合、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] のポリプロピレン側鎖がプロピレン系樹脂と良好に親和するので、結果的にプロピレン系樹脂の中にエチレン・ オレフィン共重合体が微細に分散した相分離構造を形成できると考えられる。このとき、相互に非相溶的な関係にあるエチレン・ - オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂との界面において、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] のポリプロピレン側鎖がプロピレン系樹脂の結晶に入り込み、該界面の強度を高める効果を発揮すると考えられる。このため、グラフト型オレフィン系重合体 [R 1] を高含量で含むオレフィン系樹脂()が配合されたプロピレン系組成物は、剛性と耐衝撃性と伸び物性にも優れ、得られる成形体の各物性バランスも著しく向上する。

10

【 0 0 7 2 】

〔要件(- I V)〕

オレフィン系樹脂()は、示差走査熱量分析(D S C)によって測定された融点(T m)が120 ~ 165 の範囲にあり、ガラス転移温度(T g)が - 80 ~ - 30 の範囲にある。

20

【 0 0 7 3 】

オレフィン系樹脂()前記融点は、好ましくは130 ~ 160 、より好ましくは140 ~ 160 である。すなわち、オレフィン系樹脂()は、示差走査熱量分析(D C)により測定される融解ピークを120 ~ 165 、好ましくは130 ~ 160 、より好ましくは140 ~ 160 の範囲に有する。

【 0 0 7 4 】

上記融解ピークが現れる温度、すなわち融点(T m)および後述する融解熱量(H)は、試料をD S Cにより一度昇温工程により融解させた後、30 までの冷却工程により結晶化させ、2度目の昇温工程(昇温速度10 /分)で現れる吸熱ピークを解析したものである。

30

【 0 0 7 5 】

上記範囲に観測される融点(T m)および融解熱量(H)は、主にオレフィン系樹脂()を構成するグラフト型オレフィン系重合体 [R 1] のポリプロピレン側鎖に起因している。融点(T m)が上記範囲にあり、さらに好ましくは融解熱量(H)が後述する範囲にあることで、オレフィン系樹脂()はプロピレン系樹脂との相溶性が高く、その結果、オレフィン系樹脂()を含むプロピレン系樹脂組成物は、剛性、耐熱性および靱性等のバランスが良好となる。上記範囲の融点(T m)に調整する方法として、後述する製造工程(A)において、重合温度や重合圧力を調整する方法が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

オレフィン系樹脂()の前記ガラス転移温度(T g)は、好ましくは - 80 ~ - 40 、より好ましくは - 70 ~ - 50 である。

40

ガラス転移温度(T g)は、主にグラフト型オレフィン系重合体 [R 1] の主鎖のエチレン・ - オレフィン共重合体の性質に起因する。ガラス転移温度(T g)が、 - 80 ~ - 30 の範囲にあることにより、オレフィン系樹脂()を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性を良好に発現する。

前記範囲のガラス転移温度(T g)は、エチレン・ - オレフィン共重合体の - オレフィンの種類や組成を制御することで得ることができる。

【 0 0 7 7 】

〔要件(- V)〕

オレフィン系樹脂()は、熱キシレン不溶解量が3 . 0 w t %未満、好ましくは2 . 5 w t %未満、より好ましくは2 . 0 w t %未満である。

50

【0078】

熱キシレン不溶解量は、次の方法で算出される値である。

試料を熱プレス（180℃、加熱5分間、冷却1分間）により厚み0.4mmのシート状にし、細かく裁断する。それを約100mg秤量し、325メッシュのスクリーンに包んで、密閉容器中にて30mlのp-キシレンに140℃で3時間浸漬する。次に、そのスクリーンを取り出し、80℃にて2時間以上、恒量になるまで乾燥する。熱キシレン不溶解量（wt%）は、次式で表わされる。

$$\text{熱キシレン不溶解量 (wt\%)} = 100 \times (W3 - W2) / (W1 - W2)$$

W1：試験前のスクリーンおよびサンプルの合計の質量、W2：スクリーン質量、W3：試験後のスクリーンおよびサンプルの合計の質量

10

【0079】

オレフィン系樹脂（ ）は、上記の通り、熱キシレン不溶解量を全く含まないか、含んでも少量であるので、プロピレン重合体に良好に分散することができ、その結果、所望の効果を発現する。一方、熱キシレン不溶部量が3wt%以上であると、プロピレン系樹脂組成物から得られた成形体においてブツと呼ばれる外観不良が生じる場合がある。

【0080】

後述する製造方法に示した通り、重合工程から直接グラフト型オレフィン系重合体を得る方法を採用することで、熱キシレン不溶解成分が上記範囲のオレフィン系樹脂（ ）を得ることができる。

20

【0081】

〔要件（ -VI ）〕

オレフィン系樹脂（ ）は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5~5.0dl/gの範囲にある。前記極限粘度[η]は、好ましくは1.0~4.0dl/g、さらに好ましくは1.0~3.0dl/gである。前記極限粘度[η]が前記範囲にあることにより、オレフィン系樹脂（ ）を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性に加え、良好な剛性や機械強度を有し、さらに良好な成形加工性も有する。

オレフィン系樹脂（ ）は、上記要件（ -I ）~（ -VI ）に加え、下記要件（ -VII ）~（ -XI ）のうち1つ以上を満たすことが好ましい。

【0082】

〔要件（ -VII ）〕

オレフィン系樹脂（ ）全体の中におけるエチレンから導かれる繰返し単位の割合が、オレフィン系樹脂（ ）に含まれる全繰返し単位に対し20~80mol%であることが好ましく、より好ましくは30~80mol%、さらに好ましくは40~80mol%、特に好ましくは40~75mol%である。エチレンから導かれる繰返し単位が上記範囲にあると、オレフィン系樹脂（ ）はエチレン・ -オレフィン共重合体をより多く含んだ態様であることになり、オレフィン系樹脂（ ）を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性や破断伸びが良好になる。

30

【0083】

〔要件（ -VIII ）〕

要件（ -VIII ）は、弾性率が200MPa以下であることである。弾性率は、より好ましくは100MPa以下、さらに好ましくは50MPa以下である。

40

オレフィン系樹脂（ ）は、グラフト型オレフィン系重合体[R1]を含み、その主鎖であるエチレン・ -オレフィン共重合体部位を豊富に含むので、当該共重合体部位に起因する柔軟性を有している。オレフィン系樹脂（ ）の弾性率が上記範囲にあることにより、オレフィン系樹脂（ ）を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性を良好に発現する。なお、弾性率はASTM D638に準拠した引張弾性率である。

【0084】

〔要件（ -IX ）〕

要件（ -IX ）は、非晶性成分を示す海相と結晶性成分を示す島相とからなる相分離構造を有し、透過型電子顕微鏡像における島相の平均径が、50nm~500nmの範囲

50

にあることである。前記島相の平均径は、より好ましくは50nm～300nmである。

【0085】

前述の相構造を有しているかどうかの観察は、例えば以下のように行う。

まず、オレフィン系樹脂を混練成形評価装置に投入し、200、60rpmで5分間溶融混練する。このオレフィン系樹脂を170に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5分間余熱後、10MPa加圧下、1分間かけて成形したのち、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プレスシートを作製する。

【0086】

上記のプレスシートを0.5mm角の小片とし、ルテニウム酸(RuO_4)によって染色する。さらにダイヤモンドナイフを備えたウルトラミクロトームで前記小片を約100nmの膜厚の超薄切片とする。この超薄切片にカーボン蒸着させて、透過型電子顕微鏡(加速電圧100kV)で観察する。島相の平均粒径は、得られた観察像を、市販の画像解析ソフトを用いて、画像処理および画像解析をすることにより、島相の平均長径として得ることができる。

10

【0087】

このような観察方法によると、プロピレン系重合体成分は、該成分が形成するラメラ構造の結晶間非晶部位が選択的にオスニウム酸に染色にされるため、より高いコントラストとして観察される。

【0088】

オレフィン系樹脂()の相分離構造において、海相は、非晶性または低結晶性であるエチレン・ -オレフィン共重合体から形成され、島相は結晶性であるプロピレン重合体から形成されたものである。

20

【0089】

エチレン・ -オレフィン共重合体が海相となることは、該重合体成分が主成分として存在していることを示している。このことにより、プロピレン系樹脂組成物に耐衝撃性を付与することができる。さらに、オレフィン系樹脂()が上記のような非常に微細なミクロ相分離構造を形成することは、オレフィン系樹脂()に、非晶成分または低結晶性成分と結晶成分との相溶効果を高めるグラフト型オレフィン系重合体[R1]が高含量に含まれていることを示している。このことにより、オレフィン系樹脂()を含むプロピレン系樹脂組成物の物性バランスは著しく優れる。

30

【0090】

一方、エチレン・ -オレフィン共重合体を主成分として十分に含まない樹脂は、結晶成分に起因する相が明瞭な島相とならず、連続相が形成される場合がある。このような樹脂を用いた場合、耐衝撃性の著しく劣る樹脂組成物が得られる。また、エチレン・ -オレフィン共重合体とプロピレン系重合体との単なるポリマーブレンドやグラフト型オレフィン系重合体[R1]を十分に含まない樹脂の場合は、上記のような微細な相分離構造は形成されず、粗大な島相が観測される。このような樹脂を用いた場合、得られるプロピレン系樹脂組成物は良好な物性バランスを発現しない。

【0091】

〔要件(- X)〕

要件(- X)は、示差走査熱量分析(DSC)により測定される融解ピーク(T_m)における融解熱量Hが5～50J/gの範囲にあることである。前記融解熱量Hは、好ましくは5～40J/g、より好ましくは10～30J/gの範囲にある。

40

【0092】

上記範囲に観測される前記融解ピーク(T_m)は、グラフト型オレフィン系重合体[R1]のプロピレン重合体からなる側鎖と、オレフィン系樹脂()に含まれる不飽和末端を持つプロピレン重合体と、に由来しており、前記融解熱量(H)が上記範囲に観測されるということは、オレフィン系樹脂()に含まれるグラフト型オレフィン系重合体[R1]の側鎖部位を相当量含んでいることを示している。

【0093】

50

〔要件 (- X I) 〕

要件 (- X I) は、本発明のオレフィン系樹脂 () は、クロス分別クロマトグラフ (C F C) により測定した 5 0 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合が 5 0 w t % 以下であることである。前記割合は、好ましくは 4 0 w t % 以下である。

前述の要件 (I I I) に加え、要件 (X) を満たすことで、前述のグラフト型オレフィン系重合体 [R 1] を含むことによる効果がより高くなる。

【 0 0 9 4 】

オレフィン系樹脂 () は、さらに、着色、異臭および最終製品の汚染などの原因になる物質を含まないことが好ましい。

前記着色、異臭および最終製品の汚染などの原因になる物質としては、具体的には、ヘテロ原子含有化合物が挙げられ、前記ヘテロ原子含有化合物としては、塩素原子、臭素原子などハロゲン原子を含有する化合物、酸原子、硫黄原子などのカルコゲン原子を含有する化合物、窒素原子やリン原子などのプニクトゲン化合物を含有する化合物などが挙げられる。前記酸素原子を含有する化合物としては、具体的には、無水マレイン酸や無水マレイン酸反応物が挙げられる。

10

【 0 0 9 5 】

また、前記着色、異臭および最終製品の汚染などの原因になる物質としては、金属原子含有化合物も挙げられ、具体的にはナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属含有化合物、マグネシウムやカルシウムのようなアルカリ土類金属含有化合物が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

オレフィン系樹脂 () は、前記ヘテロ原子含有化合物の含有量が 1 0 0 0 p p m 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 p p m 以下、さらにより好ましくは 1 0 p p m 以下である。また、オレフィン系樹脂 () は、前記金属原子含有化合物の含有量が 1 0 0 0 p p m 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 p p m 以下、さらに好ましくは 1 0 p p m 以下である。

20

【 0 0 9 7 】

< オレフィン系樹脂 () の製造方法 >

オレフィン系樹脂 () は、たとえば下記 (A) 、 (B) の各工程を含む製造方法により製造されることが好ましい。

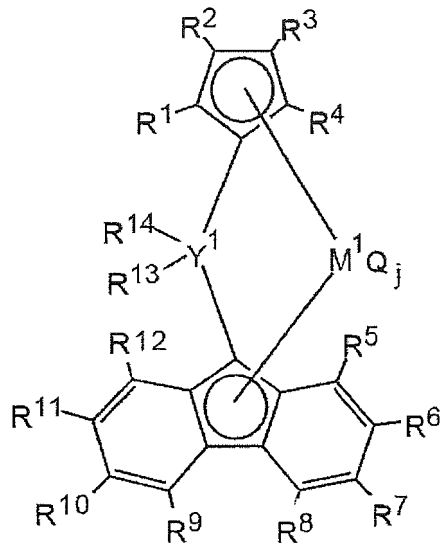
(A) ジメチルシリルビスインデニル骨格を有する配位子を含む周期表第 4 族の遷移金属化合物 [A] を含むオレフィン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合し、末端不飽和ポリプロピレンを製造する工程

30

(B) 下記一般式 [B] で表される架橋メタロセン化合物 [B] を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、工程 (A) で製造される末端不飽和ポリプロピレンと、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンとを共重合する工程

【 0 0 9 8 】

【化3】



10

(式[B]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち相互に隣り合う二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

20

【0099】

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

【0100】

R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立にアリール基を示す。
 M^1 はジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。
 Y^1 は炭素原子またはケイ素原子を示す。

30

【0101】

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

以下、(A)、(B)の工程について順に説明する。

【0102】

〔工程(A)〕

工程(A)は、グラフト型オレフィン系重合体[R1]のポリプロピレン側鎖の原料となる末端不飽和ポリプロピレンを製造する工程である。

40

本工程は、ジメチルシリルビスインデニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物[A]の存在下で、プロピレンを重合し末端不飽和ポリプロピレンを製造する工程である。

【0103】

前記末端不飽和ポリプロピレンの不飽和末端とは前述の末端構造(I)~(IV)を意味する。前記不飽和末端のうち末端構造(I)の占める割合は通常、30%以上であり、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上である。なお、前述の不飽和末端のうち末端構造(I)の占める割合は、末端不飽和ポリプロピレンに含まれる1000炭素原子あたりに存在する前述の末端構造(I)~(IV)のそれぞれの個数の和に対する、1000炭素原子あたりに存在する末端構造(I)の個数の比を百分率で表したものである。

50

【0104】

遷移金属化合物 [A] は後述する化合物 [C] と組み合わせて末端不飽和ポリプロピレンを製造する重合触媒として機能する。

末端不飽和ポリプロピレンを製造するオレフィン重合用触媒としては、Resconi, L. JACS 1992, 114, 1025-1032などで古くから知られているが、オレフィン系共重合体 [R 1] の側鎖としては、アイソタクチック又はシンジオタクチックな末端不飽和ポリプロピレン、より好ましくはアイソタクチックな末端不飽和ポリプロピレンが好適である。

【0105】

このような高立体規則性であり、かつ、末端構造 (I) を持つ末端不飽和ポリプロピレン含量の高いポリプロピレンを製造するのに用いられるオレフィン重合用触媒に含まれる遷移金属化合物 [A] としては、特開平 6 - 100579、特表 2001 - 525461、特開 2005 - 336091、特開 2009 - 299046、特開平 11 - 130807、特開 2008 - 285443 等により開示されている化合物を好適に用いることができる。

10

【0106】

上記遷移金属化合物 [A] としてより具体的には、架橋ビス (インデニル) ジルコノセン類又はハフノセン類からなる群から選択される化合物を好適な例として挙げる事ができる。より好ましくは、ジメチルシリル架橋ビス (インデニル) ジルコノセン又はハフノセンである。さらに好ましくは、ジメチルシリル架橋ビス (インデニル) ジルコノセンであり、ジルコノセンを選択することで、末端不飽和ポリプロピレンの挿入反応により生じる長鎖分岐ポリマーの生成が抑制され、オレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物は、所望の物性を発現する。一方、工程 (A) において前記長鎖分岐ポリマーが多く生成される場合、オレフィン系樹脂 () を含んだプロピレン系樹脂組成物は、剛性等の物性を損なう恐れがある。

20

【0107】

より具体的には、ジメチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジメチルを好適な化合物として用いることができる。

【0108】

工程 (A) は、気相重合、スラリー重合、バルク重合、溶液 (溶解) 重合のいずれの方法においても実施可能であり、特に重合形態は限定されない。

30

工程 (A) が、溶液重合で実施される場合、重合溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられる。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられ、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。なお、これらのうち、後処理工程の負荷低減の観点から、ヘキサンが好ましい。

40

【0109】

また、工程 (A) の重合温度は、通常 50 ~ 200、好ましくは 80 ~ 150 の範囲、より好ましくは、80 ~ 130 の範囲であり、重合温度を適切にコントロールすることで、所望の分子量及び立体規則性の末端不飽和ポリプロピレンを得ることが可能となる。

【0110】

工程 (A) の重合圧力は、通常常圧 ~ 10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧 ~ 5 MPa 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。本発明ではこのうち、モノマーを連続して反応器に供給して共重合を行う方法を採用することが好ましい。

50

【0111】

反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常0.5分間～5時間、好ましくは5分間～3時間である。

【0112】

工程（A）における、ポリマー濃度は、定常運転時は、5～50wt%であり、好ましくは、10～40wt%である。重合能力における粘度制限、後処理工程（脱溶媒）の負荷及び生産性の観点から、15～50wt%であることが好ましい。

【0113】

工程（A）にて製造される末端不飽和ポリプロピレンの重量平均分子量は、5000～100000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは5000～60000、さらにより好ましくは5000～25000の範囲である。前記範囲の重量平均分子量を有する末端不飽和ポリプロピレンであることにより、後述する工程（B）において、末端不飽和ポリプロピレンのモル濃度をエチレンあるいは α -オレフィンに対して相対的に高めることができ、主鎖への導入効率が高くなる。一方、上記範囲を上回る場合、末端不飽和ポリプロピレンのモル濃度が相対的に低くなり、主鎖への導入効率が低くなる。また、上記範囲を下回る場合、融点が低下など実用上の問題がある。

10

【0114】

工程（A）にて製造される末端不飽和ポリプロピレンの分子量分布（ M_w/M_n ）は、1.5～3.0、典型的には1.7～2.5程度である。場合によっては、異なる分子量を有する側鎖の混合物を用いてもよい。

20

【0115】

工程（A）において製造される末端不飽和ポリプロピレンの ^1H-NMR にて測定する不飽和末端の割合は、1000炭素原子あたり通常0.1～10個であるが、より好ましくは0.4～5.0個である。さらに末端構造（I）を持つ不飽和末端の割合、いわゆる末端ビニル量は、炭素原子1000個あたり、通常0.1～2.0個であるが、好ましくは、0.4～2.0個の範囲にある。末端ビニル量が少ない場合、後工程（B）における当該末端不飽和ポリプロピレンの主鎖への導入量が低くなり、グラフト型オレフィンポリマーの生成量が少なくなるため所望の効果が得られない場合がある。

【0116】

^1H-NMR 測定による不飽和末端の量および各末端構造の割合の算出は、前述したとおり、例えばMacromolecular Rapid Communications 2000, 1103に記載の方法に従って行うことができる。

30

【0117】

〔工程（B）〕

工程（B）は、上記式〔B〕で表わされる架橋メタロセン化合物〔B〕を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、工程（A）で製造される末端不飽和ポリプロピレンと、エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとを共重合する工程である。

【0118】

工程（B）において、高温にて十分な活性を発現し、高共重合性であり、かつ高分子量化が可能な触媒の選定が重要となる。末端ビニルポリプロピレン（前記末端構造（I））は、4位にメチル分岐を有し、立体的に嵩高い構造を有するので、直鎖状のビニルモノマーに比べ重合が難しい。また、末端ビニルポリプロピレンは、ポリマーが析出してくる低温条件では、共重合されにくい。このため、触媒には、好ましくは、90以上の重合温度にて十分な活性を発現し、主鎖を所望の分子量にする性能が求められる。

40

【0119】

このような観点から、本発明に係る高含量のポリプロピレンを含有したオレフィン系樹脂（ ）に得るには、工程（B）において、架橋メタロセン化合物〔B〕が好適に用いられる。

50

【0120】

架橋メタロセン化合物 [B] は、後述する化合物 [C] と組み合わせて工程 (A) で製造される末端不飽和ポリプロピレンと、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとを共重合するオレフィン重合用触媒として機能する。

【0121】

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

架橋メタロセン化合物 [B] は、構造上、次の特徴 [m 1] および [m 2] を備える。

【0122】

[m 1] 二つの配位子のうち、一つは置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基であり、他の一つは置換基を有するフルオレニル基（以下「置換フルオレニル基」ともいう。）である。

【0123】

[m 2] 二つの配位子が、アリール (aryl) 基を有する炭素原子またはケイ素原子からなるアリール基含有共有結合架橋部（以下「架橋部」ともいう。）によって結合されている。

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

【0124】

（置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基）

式 [B] 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示すものであり、末端ビニルポリプロピレンを良好に取り込む構造として、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は全て水素原子であるか、または R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか一つ以上がメチル基である構造が特に好ましい。

【0125】

（置換フルオレニル基）

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

【0126】

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

【0127】

$R^5 \sim R^{12}$ における炭化水素基の例示および好ましい基としては、例えば、炭化水素基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、以下「炭化水素基 (f 1) 」として参照することがある。）またはケイ素含有基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 のケイ素含有基、以下「ケイ素含有基 (f 2) 」として参照することがある。）が挙げられる。その他、

10

20

30

40

50

置換シクロペンタジエニル基における置換基としては、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基などのヘテロ原子含有基（ケイ素含有基（ f_2 ）を除く）を挙げることもできる。炭化水素基（ f_1 ）としては、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基、アリル（allyl）基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、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アルキル置換体；ベンジル基、クミル基などの、飽和炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子がアリール基で置換された基が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ におけるケイ素含有基（ f_2 ）としては、好ましくは炭素原子数1~20のケイ素含有基であり、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素にケイ素原子が直接共有結合している基が挙げられ、具体的には、アルキルシリル基（例：トリメチルシリル基）、アリールシリル基（例：トリフェニルシリル基）が挙げられる。

10

【0128】

ヘテロ原子含有基（ケイ素含有基（ f_2 ）を除く）としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、 N -メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

20

【0129】

炭化水素基（ f_1 ）の中でも、炭素原子数1~20の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基などが好適な例として挙げられる。

【0130】

R^6 および R^7 （ R^{10} および R^{11} ）が互いに結合して脂環または芳香環を形成した場合の置換フルオレニル基としては、後述する一般式[II]~[VI]で表される化合物に由来する基が好適な例として挙げられる。

30

【0131】

（架橋部）

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

【0132】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基およびこれらが有する芳香族水素（ sp^2 型水素）の一つ以上が置換基で置換された基が挙げられる。置換基としては、上記炭化水素基（ f_1 ）およびケイ素含有基（ f_2 ）や、ハロゲン原子およびハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

40

【0133】

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピフェニル基などの炭素原子数6~14、好ましくは6~10の非置換アリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、 n -ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基などのアルキル基置換アリール基；シクロヘキシルフェニル基などのシクロアルキル基置換アリール基；クロロフェニル基、プロモフェニル基、ジクロロフェニル基、ジプロモフェニル基などのハロゲン化アリール基；（トリフルオロメチル）フェニル基、ビス（

50

トリフルオロメチル)フェニル基などのハロゲン化アルキル基置換アリール基が挙げられる。置換基の位置は、メタ位および/またはパラ位が好ましい。これらの中でも、置換基がメタ位および/またはパラ位に位置する置換フェニル基がさらに好ましい。

【0134】

(架橋型メタロセン化合物のその他の特徴)

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

【0135】

Qにおける炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~10の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素原子数3~10の脂環族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1,2,2-テトラメチルプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1,3-トリメチルブチル基、ネオペンチル基が挙げられる。脂環族炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が挙げられる。

【0136】

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

式[B]中、M¹はジルコニウム原子またはハフニウム原子を示し、ハフニウム原子が末端不飽和ポリプロピレンを高効率で共重合し、また高分子量に制御出来る点でも好ましい。末端不飽和ポリプロピレンを高効率で共重合し、また高分子量に制御出来る性能を備えた触媒を用いることは、高い生産性を確保するために重要である。なぜなら、高い生産性を確保するために高温条件下で反応を行うことが望ましいが、高温条件下では生成分子量の低下が起こる傾向となるためである。

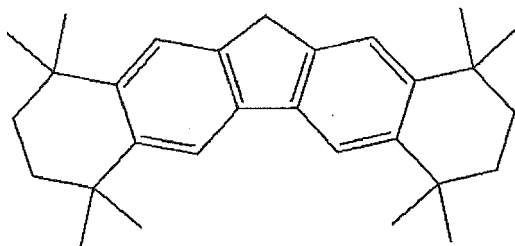
【0137】

(好ましい架橋型メタロセン化合物[B]の例示)

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

【0138】

【化4】



----- [III]

【0139】

10

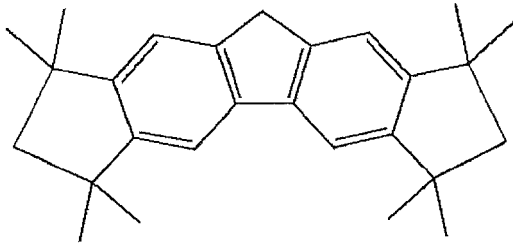
20

30

40

50

【化5】

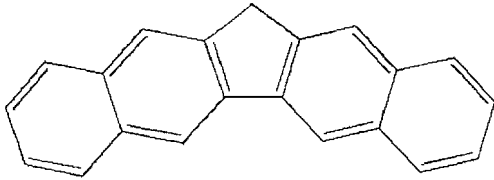


-----【III】

【0140】

10

【化6】

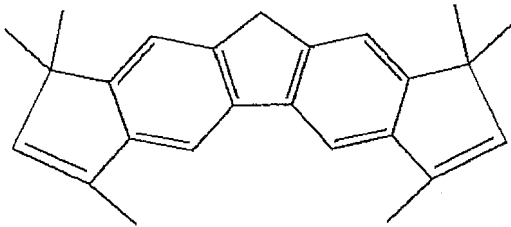


-----【IV】

【0141】

20

【化7】

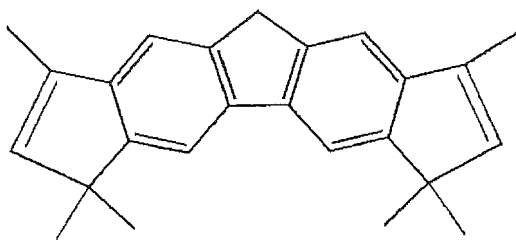


-----【V】

【0142】

30

【化8】



-----【VI】

【0143】

架橋メタロセン化合物 [B] としては、例えば、

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

40

50

エニル) (2, 7 - ジ tert - ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジ (p - イソプロピルフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジ tert - ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、

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

【0144】

架橋メタロセン化合物 [B] としては、上記例示の化合物の「ジクロリド」を「ジフロライド」、「ジプロミド」、「ジアイオダイド」、「ジメチル」または「メチルエチル」などに代えた化合物、「シクロペンタジエニル」を「3 - tert - ブチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル」、「3, 5 - ジメチル - シクロペンタジエニル」、「3 - tert - ブチル - シクロペンタジエニル」または「3 - メチル - シクロペンタジエニル」などに替えた化合物を挙げることができる。

【0145】

以上の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、特に製造方法が限定されるわけではない。公知の方法としては、例えば、本出願人による国際公開第 01 / 27124 号パンフレット、国際公開第 04 / 029062 号パンフレットに記載の方法が挙げられる。

【0146】

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

工程 (B) は、溶液 (溶解) 重合において実施可能であり、重合条件については、オレフィン系ポリマーを製造する溶液重合プロセスを用いれば、特に限定されないが、下記重合反応液を得る工程を有することが好ましい。

【0147】

重合反応液を得る工程とは、脂肪族炭化水素を重合溶媒として用いて、架橋メタロセン化合物 [B]、好ましくは、前記一般式 [B] における Y¹ に結合している R¹³、R¹⁴ がフェニル基、あるいは、アルキル基またはハロゲン基により置換されたフェニル基であり、R⁷、R¹⁰ がアルキル置換基を有する遷移金属化合物を含むメタロセン触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンと、工程 (A) にて製造される末端不飽和ポリプロピレンとの共重合体の重合反応液を得る工程である。

【0148】

工程 (B) では、工程 (A) にて製造される末端不飽和ポリプロピレンが溶液状またはスラリー状にて工程 (B) における反応器にフィードされる。フィード方法は、特段限定

10

20

30

40

50

されるものではなく、工程（A）にて得られた重合液を連続的に工程（B）の反応器にフィードしても、工程（A）の重合液を一旦バッファータンクに溜めたのちに、工程（B）にフィードしても良い。

【0149】

工程（B）の重合溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられる。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられ、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。また、工程（B）の重合溶媒は、工程（A）の重合溶媒と同一でも異なってもよい。なお、これらのうち、工業的観点からはヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素が好ましく、さらにオレフィン系樹脂（ ）との分離、精製の観点から、ヘキサンが好ましい。

10

【0150】

また、工程（B）の重合温度は、90 ~ 200 の範囲が好ましく、より好ましくは、100 ~ 200 の範囲である。このような温度が好ましいのは、上述の重合溶媒として工業的に好ましく用いられるヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素中で、不飽和末端ポリプロピレンが良好に溶解する温度が90 以上であるためである。より高温であることがポリプロピレン側鎖の導入量を向上させる上で好ましい。さらに生産性向上の観点からもより高温であることが好ましい。

20

【0151】

工程（B）の重合圧力は、通常常圧 ~ 10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧 ~ 5 MPa 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2段以上に分けて行うことも可能である。本発明ではこのうち、モノマーを連続して反応器に供給して共重合を行う方法を採用することが好ましい。

【0152】

工程（B）の反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常0.5分間 ~ 5時間、好ましくは5分間 ~ 3時間である。

30

【0153】

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

【0154】

得られる共重合体の分子量は、重合系内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、後述の化合物 [C1] の使用量により調節することもできる。化合物 [C1] としては、具体的には、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサンのジエチル亜鉛等が挙げられる。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

【0155】

[化合物 [C]]

本発明にかかるオレフィン系樹脂（ ）の製造方法では、上述した工程（A）、（B）においてオレフィン重合用触媒として用いられる遷移金属化合物 [A] および架橋メタロセン化合物 [B] と共に、後述する化合物 [C] を用いることが好ましい。

【0156】

化合物 [C] は、遷移金属化合物 [A] および架橋メタロセン化合物 [B] と反応して、オレフィン重合用触媒として機能するものであり、具体的には、[C1] 有機金属化合物、[C2] 有機アルミニウムオキシ化合物、および、[C3] 遷移金属化合物 [A] または架橋メタロセン化合物 [B] と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれるも

50

のである。以下、[C 1] ~ [C 3] の化合物について順次説明する。

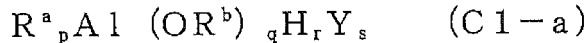
【 0 1 5 7 】

([C 1] 有機金属化合物)

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

【 0 1 5 8 】

【 化 9 】



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

【 0 1 5 9 】

【 化 1 0 】



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

【 0 1 6 0 】

【 化 1 1 】



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

【 0 1 6 1 】

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

【 0 1 6 2 】

【 化 1 2 】



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 p は好ましくは $1 \leq p \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

【 0 1 6 3 】

【 化 1 3 】



(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 Y はハロゲン原子を示し、 p は好ましくは $0 < p < 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

【 0 1 6 4 】

【 化 1 4 】



10

20

30

40

50

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 p は好ましくは2 $p < 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

【0165】

【化15】



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 Y はハロゲン原子を示し、 p は $0 < p < 3$ 、 q は $0 < q < 3$ 、 s は $0 < s < 3$ の数であり、かつ $p + q + s = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0166】

一般式(C1-a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

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

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

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

ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのジアルキルアルミニウムヒドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリスプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

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

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a_{2.5}} Al (OR^b)_{0.5}$ で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す)；

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

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハラド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハラド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハラドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

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

10

20

30

40

50

ニウムヒドリド；

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

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0167】

また(C1-a)に類似する化合物も本発明に使用することができ、そのような化合物として例えば、窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

10

【0168】

前記一般式(C1-b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

前記一般式(C1-c)に属する化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウムなどを挙げることができる。

20

【0169】

またその他にも、[C1]有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリドなどを使用することもできる。

【0170】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを、前記[C1]有機金属化合物として使用することもできる。

30

上記のような[C1]有機金属化合物は、1種類単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0171】

([C2]有機アルミニウムオキシ化合物)

本発明で用いられる[C2]有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。[C2]有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

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

40

【0172】

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

【0173】

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

50

させる方法。

【0174】

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

【0175】

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

【0176】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式(C1-a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0177】

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

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

【0178】

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

【0179】

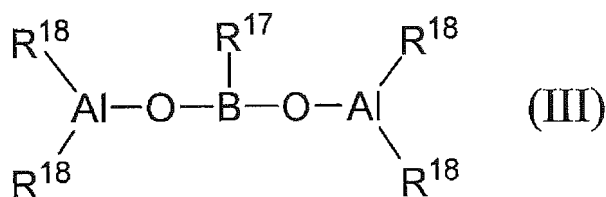
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることが好ましい。

【0180】

本発明で用いられる[C2]有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0181】

【化16】



(一般式(III)中、R¹⁷は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、4つのR¹⁸は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。)

【0182】

前記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性

10

20

30

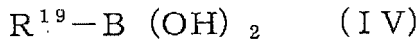
40

50

ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80 \sim$ 室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0183】

【化17】



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

【0184】

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

10

【0185】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式(C1-a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

20

【0186】

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

上記のような[C2]有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0187】

([C3]遷移金属化合物[A]または架橋メタロセン化合物[B]と反応してイオン対を形成する化合物)

30

本発明で用いられる、遷移金属化合物[A]または架橋メタロセン化合物[B]と反応してイオン対を形成する化合物[C3](以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0188】

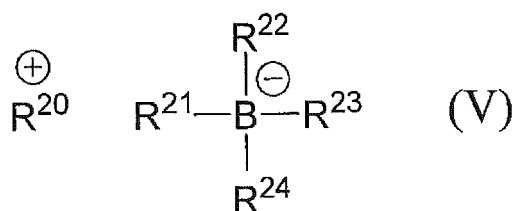
具体的には、前記ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどである。

40

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

【0189】

【化 1 8】



(一般式(V)中、R²⁰はH⁺、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、R²¹~R²⁴は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。)

10

【0190】

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

【0191】

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

20

【0192】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0193】

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

30

【0194】

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

【0195】

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

40

【0196】

前記N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)

50

) ホウ素、N, N, 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0197】

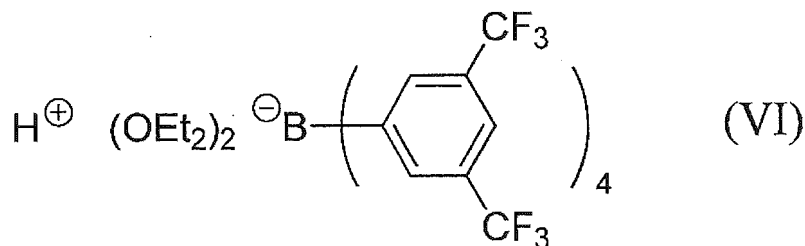
前記ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0198】

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

【0199】

【化19】



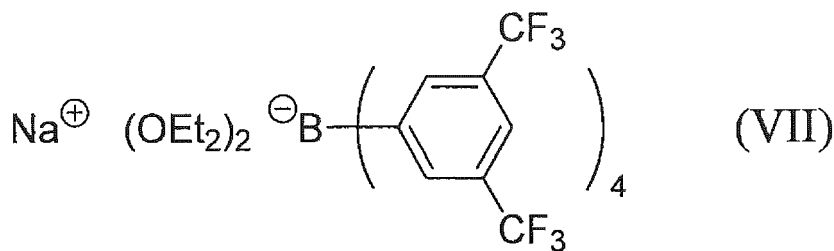
10

20

(式(VI)中、Etはエチル基を示す。)

【0200】

【化20】



30

(式(VII)中、Etはエチル基を示す。)

【0201】

イオン化イオン性化合物(化合物[C3])の例であるボラン化合物として具体的には、例えば、デカボラン;

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

40

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

【0202】

イオン化イオン性化合物の例であるカルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカヒドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカヒドライド-1-メ

50

チル - 1, 3 - ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジカルバノナボラン、7, 8 - ジカルバウンデカボラン、2, 7 - ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジメチル - 7, 8 - ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド - 11 - メチル - 2, 7 - ジカルバウンデカボラン、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - カルバデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - カルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - カルバドデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 1 - トリメチルシリル - 1 - カルバデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムプロモ - 1 - カルバドデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 6 - カルバデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 6 - カルウンバデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 7 - カルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 7, 8 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウム 2, 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムドデカハイドライド - 8 - メチル - 7, 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド - 8 - エチル - 7, 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド - 8 - ブチル - 7, 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド - 8 - アリル - 7, 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド - 9 - トリメチルシリル - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート、トリ (n - ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド - 4, 6 - ジプロモ - 7 - カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド - 1, 3 - ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド - 7, 8 - ジメチル - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド - 7, 8 - ジメチル - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0203】

イオン化イオン性化合物の例であるヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる 1 種または 2 種以上の原子とを含む化合物である。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸

の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

【0204】

イオン化イオン性化合物の例であるイソポリ化合物は、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種の原子の金属イオンから構成される化合物であり、金属酸化物の分子状イオン種であるとみなすことができる。具体的には、バナジン酸、ニオブ酸、モリブデン酸、タングステン酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の例えば周期表第1族または第2族の金属、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

10

【0205】

上記のようなイオン化イオン性化合物（〔C3〕遷移金属化合物〔A〕、架橋メタロセン化合物〔B〕と反応してイオン対を形成する化合物）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0206】

遷移金属化合物〔A〕、架橋メタロセン化合物〔B〕に加えて、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの〔C2〕有機アルミニウムオキシ化合物を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

20

【0207】

上記のような〔C3〕イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

有機金属化合物〔C1〕は、有機金属化合物〔C1〕と、工程（A）においては遷移金属化合物〔A〕中の遷移金属原子（M）とのモル比（C1/M）が、工程（B）においては架橋メタロセン化合物〔B〕中の遷移金属原子（M）とのモル比（C1/M）が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。

30

【0208】

有機アルミニウムオキシ化合物〔C2〕は、有機アルミニウムオキシ化合物〔C2〕中のアルミニウム原子と、工程（A）においては遷移金属化合物〔A〕中の遷移金属原子（M）とのモル比（C2/M）が、工程（B）においては架橋メタロセン化合物〔B〕中の遷移金属原子（M）とのモル比（C2/M）が、通常10～500000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。

【0209】

イオン化イオン性化合物〔C3〕は、イオン化イオン性化合物〔C3〕と、工程（A）においては遷移金属化合物〔A〕中の遷移金属原子（M）とのモル比（C3/M）が、工程（B）においては架橋ハフノセン化合物〔B〕中の遷移金属原子（M）（ハフニウム原子）とのモル比（C2/M）が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

40

【0210】

〔工程（C）〕

オレフィン系樹脂（ ）の製造方法は、工程（A）および（B）に加え、必要に応じて、工程（B）で生成する重合体を回収する工程（C）を含んでも良い。本工程は、工程（A）および（B）において用いられる有機溶剤を分離してポリマーを取り出し製品形態に変換する工程であり、溶媒濃縮、押し出し脱気、ペレタイズ等の既存のポリオレフィン樹脂を製造する過程であれば特段制限はない。

【0211】

<オレフィン系樹脂（ ）>

50

発明のプロピレン系樹脂組成物は、前述のプロピレン系樹脂()とオレフィン系樹脂()に加え、オレフィン系樹脂()を必須の成分として含有することを特徴とする。本発明に係るオレフィン系樹脂()は、一種類のオレフィン系重合体のみで構成されていてもよいし、二種以上のオレフィン系重合体から構成されていてもよいが、必ず下記要件(- I) ~ (- I I I) を全て満たすことを特徴としている。

(- I) 前記オレフィン系樹脂()は、エチレン・ - オレフィン共重合体である。
 (- I I) 示差走査熱量分析(D S C)によって測定されたガラス転移温度(T g)が - 8 0 ~ - 3 0 の範囲にある。
 (- I I I) 1 3 5 のデカリン中で測定した極限粘度[]が 0 . 5 ~ 5 . 0 d l / 以下、これらの要件(- I) ~ (- I I I) について具体的に説明する。

10

【 0 2 1 2 】

〔要件(- I)〕

オレフィン系樹脂()は、エチレン・ - オレフィン共重合体であり、好ましくはエチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも1種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位とからなる。ここでエチレン・ - オレフィン共重合体においてエチレンと共重合している炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンの具体例としては、プロピレン、1 - ブテン、2 - メチル - 1 - プロペン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、2 - エチル - 1 - ブテン、2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 , 3 - ジメチル - 1 - ブテン、1 - ヘプテン、メチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ペンテン、トリメチル - 1 - ブテン、メチルエチル - 1 - ブテン、1 - オクテン、メチル - 1 - ペンテン、エチル - 1 - ヘキセン、ジメチル - 1 - ヘキセン、プロピル - 1 - ヘプテン、メチルエチル - 1 - ヘプテン、トリメチル - 1 - ペンテン、プロピル - 1 - ペンテン、ジエチル - 1 - ブテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン等を挙げることができる。

20

【 0 2 1 3 】

より好ましくは、炭素原子数 3 ~ 1 0 の - オレフィンであり、さらより好ましくは炭素原子数 3 ~ 8 の - オレフィンである。具体的には、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセンなどの直鎖状オレフィン、および 4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン等の分岐状オレフィンを挙げることができ、中でもプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが好ましく、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンが更に好ましい。エチレンと共重合する炭素原子数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとして 1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、または 1 - オクテンを用いることで、最も物性バランスが良好なプロピレン系樹脂組成物が得られる。

30

【 0 2 1 4 】

エチレンから導かれる繰り返し単位の割合は、全繰り返し単位に対し 5 0 ~ 9 0 m o l %、好ましくは 6 0 ~ 9 0 m o l %、さらに好ましくは 7 0 ~ 9 0 m o l %、さらにより好ましくは 7 5 ~ 8 5 m o l % の範囲である。また、 - オレフィンから導かれる繰り返し単位の割合は全繰り返し単位に対し 1 0 ~ 5 0 m o l %、好ましくは 1 0 ~ 4 0 m o l %、さらに好ましくは 1 0 ~ 3 0 m o l %、さらにより好ましくは 1 5 ~ 2 5 m o l % の範囲である。

40

【 0 2 1 5 】

用いる - オレフィンの種類によって上記エチレンおよび - オレフィンから導かれる繰り返し単位の割合とガラス転移温度(T g)の関係は異なるが、要件(- I I)に記載のガラス転移温度(T g)の範囲を達成するうえで、エチレンおよび - オレフィンの繰り返し単位の割合は上記範囲にあることが好ましい。

【 0 2 1 6 】

主鎖中のエチレンおよび - オレフィンから導かれる繰り返し単位の割合が上記範囲にあることで、オレフィン系樹脂()は柔軟性に優れた性質となり、オレフィン樹脂()

50

を含むプロピレン系樹脂組成物は耐衝撃性に優れる。

【0217】

〔要件（ - I I ）〕

オレフィン系樹脂（ ）のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-80 \sim -30$ の範囲にあり、好ましくは $-80 \sim -40$ 、より好ましくは $-70 \sim -50$ である。

ガラス転移温度（ T_g ）は、ガラス転移温度（ T_g ）が、前記範囲にあることにより、オレフィン系樹脂（ ）を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性を良好に発現する。前記範囲のガラス転移温度（ T_g ）は、前述の通りエチレン・ - オレフィン共重合体の - オレフィンの種類や組成を制御することで得ることができる。

【0218】

〔要件（ - I I I ）〕

オレフィン系樹脂（ ）は、135 のデカリン中で測定した極限粘度 [] が $0.5 \sim 5.0 \text{ dl/g}$ の範囲にある。前記極限粘度 [] は、好ましくは $1.0 \sim 4.0 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ である。前記極限粘度 [] が前記範囲にあることにより、オレフィン系樹脂（ ）を含んだプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性に加え、良好な剛性や機械強度を有し、さらに良好な成形加工性も有する。

【0219】

オレフィン系樹脂（ ）の MFR は特に限定されないが、オレフィン系樹脂（ ）の MFR が $0.01 \sim 0.3 \text{ g/10分}$ であると、耐衝撃性の観点で好ましい。

上記要件を満たすオレフィン系樹脂として市販品のエラストマーを用いてもよく、市販品のエラストマーとして具体的にはタフマー A（三井化学社製）、エンゲージ（ダウケミカル社）が挙げられるが、以下の製造方法により、製造したものをを用いてもよい。

【0220】

< オレフィン系樹脂（ ）の製造方法 >

オレフィン系樹脂（ ）は、たとえば下記（ - A ）の工程を含む製造方法により製造される。

（ - A ）周期表第 4 族の遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンと、炭素原子数 $3 \sim 20$ の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンとを共重合する工程。

【0221】

前記、周期表第 4 族の遷移金属化合物は、前述の工程 [B] に記載した化合物 [C] と組み合わせてエチレンと、炭素原子数 $3 \sim 20$ の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンとを共重合するオレフィン重合用触媒として機能するものであり、特に制約はないが、高いオレフィン重合活性を示し、高い分子量の重合体を生成するものが好ましい。

【0222】

なお、周期表第 4 族の遷移金属化合物は、前記架橋メタロセン化合物 [B] の上位概念であり、実際に本工程において、架橋メタロセン化合物 [B] を用いてもよい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）とを必須の成分として含有することを特徴とする。

【0223】

プロピレン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）との含有割合に特段の制限はないが、プロピレン系樹脂本来の剛性や硬度などの物性を良好に保持しながら、耐衝撃性が改良される含有割合として、プロピレン系樹脂（ ）は $50 \sim 90$ 重量部であることが好ましく、より好ましくは $60 \sim 90$ 重量部、さらに好ましくは $70 \sim 80$ 重量部である。また、オレフィン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）の合計の含有量は $10 \sim 50$ 重量部が好ましく、より好ましくは $10 \sim 40$ 重量部、さらに好ましくは $20 \sim 30$ 重量部である。ただし、プロピレン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）とオレフィン系樹脂（ ）との含有割合の合計は 100 重量部である。

【0224】

10

20

30

40

50

また、オレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()との含有割合に特段の制限はないが、オレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()の重量比(() / ())は95/5~5/95が好ましく、より好ましくは90/10~10/90、さらに好ましくは85/15~15/85である。

【0225】

プロピレン系樹脂()とオレフィン系樹脂()とオレフィン系樹脂()の含有割合が上記範囲にあることにより、本発明のプロピレン系樹脂組成物はプロピレン系樹脂本来の剛性や硬度などの物性を良好に保持しながら、耐衝撃性や靱性が改良され、さらに各種成形品の製造に好適に使用することができる。

【0226】

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

【0227】

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

【0228】

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

【0229】

<成形体>

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

【0230】

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

【0231】

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

10

20

30

40

50

、洗剤容器、化粧品容器、香水容器、トナー容器などが挙げられる。

【0232】

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

【0233】

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

その他の用途としては、例えば、家電製品の筐体、ホース、チューブ、電線被覆材、高圧電線用碍子、化粧品・香水スプレー用チューブ、医療用チューブ、輸液チューブ、パイプ、ワイヤーハーネス、自動二輪・鉄道車両・航空機・船舶等の内装材、インストルメントパネル表皮、ドアトリム表皮、リアパッケージトリム表皮、天井表皮、リアピラー表皮、シートバックガーニッシュ、コンソールボックス、アームレスト、エアバックケースリッド、シフトノブ、アシストグリップ、サイドステップマット、リクライニングカバー、トランク内シート、シートベルトバックル、インナー・アウターモール、ルーフモール、ベルトモールなどのモール材、ドアシール、ボディシールなどの自動車用シール材、ガラスランチャンネル、泥よけ、キッキングプレート、ステップマット、ナンバープレートハウジング、自動車用ホース部材、エアダクトホース、エアダクトカバー、エアインタークパイプ、エアダムスカート、タイミングベルトカバーシール、ボンネットクッション、ドアクッションなどの自動車内外装材、制振タイヤ、静動タイヤ、カーレースタイヤ、ラジコンタイヤなどの特殊タイヤ、パッキン、自動車ダストカバー、ランプシール、自動車用ブーツ材、ラックアンドピニオンブーツ、タイミングベルト、ワイヤーハーネス、グロメット、エンブレム、エアフィルタパッキン、家具・履物・衣料・袋物・建材等の表皮材、建築用シール材、防水シート、建材シート、建材ガasket、建材用ウインドウフィルム、鉄芯保護部材、ガasket、ドア、ドア枠、窓枠、廻縁、巾木、開口枠等、床材、天井材、壁紙、健康用品（例：滑り止めマット・シート、転倒防止フィルム・マット・シート）、健康器具部材、衝撃吸収パッド、プロテクター・保護具（例：ヘルメット、ガード）、スポーツ用品（例：スポーツ用グリップ、プロテクター）、スポーツ用防具、ラケット、マウスガード、ボール、ゴルフボール、運搬用具（例：運搬用衝撃吸収グリップ、衝撃吸収シート）、制振パレット、衝撃吸収ダンパー、インシュレーター、履物用衝撃吸収材、衝撃吸収発泡体、衝撃吸収フィルムなどの衝撃吸収材、グリップ材、雑貨、玩具、靴底、靴底ソール、靴のミッドソール・インナーソール、ソール、サンダル、吸盤、歯ブラシ、床材、体操用マット、電動工具部材、農機具部材、放熱材、透明基板、防音材、クッション材、電線ケーブル、形状記憶材料、医療用ガasket、医療用キャップ、薬栓、ガasket、ベビーフード・酪農製品・医薬品・滅菌水等を瓶に充填後、煮沸処理、高圧蒸気滅菌等高温処理される用途のパッキング材、工業用シール材、工業用ミシンテーブル、ナンバープレートハウジング、ペットボトルキャップライナーなどのキャップライナー、文房具、オフィス用品、OAプリンタ脚、FAX脚、ミシン脚、モータ支持マット、オーディオ防振材などの精密機器・OA機器支持部材、OA用耐熱パッキン、アニマルケージ、ピーカー、メスシリンダー等の理化学実験機器、光学測定用セル、衣装ケース、クリアーケース、クリアーファイル、クリアーシート、デスクマット、繊維としての用途として、例えば、不織布、伸縮性不織布、繊維、防水布、通気性の織物や布、紙おむつ、生理用品、衛生用品、フィルター、バグフィルター、集塵用フィルター、エアクリナー、中空糸フィルター、浄水フィルター、ガス分離膜、などが挙げられる。

【0234】

10

20

30

40

50

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

【実施例】

【0235】

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

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

10

【0236】

(プロピレン系樹脂()の物性測定方法)

(1)メルトフローレート(MFR: [g/10分])

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

(2)アイソタクチックペンタッド分率(mmm: [%])

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

20

【0237】

(オレフィン系樹脂()、オレフィン系樹脂()および末端不飽和ポリプロピレンの物性測定方法)

(3)融点(T_m)および融解熱量 Hの測定

融点(T_m)および融解熱量 Hの測定は、以下の条件でDSC測定を行って求めた。

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

30

【0238】

(4)ガラス転移温度(T_g)の測定

ガラス転移温度(T_g)の測定は、以下の条件でDSC測定を行って求めた。

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

40

【0239】

(5)オレフィン系樹脂に含まれるプロピレン重合体のオレフィン系樹脂()に対する割合Pの測定

前述したとおり、工程(B)に用いる末端不飽和ポリプロピレンの重量と、得られたオレフィン系樹脂()の重量との比率から算出した。

【0240】

(6)クロス分別クロマトグラフ(CFC)測定

50

オルトジクロロベンゼンを溶媒としたクロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定される微分溶出曲線のピーク値が65未満である成分のオレフィン系樹脂に対する割合Eおよび50以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合(wt%)の算出方法については、要件(III)および要件(XI)の項に記載したが、実施例および比較例において具体的には、以下のとおりである。

装置：クロス分別クロマトグラフCFC2(Polymer CHAR)、検出器(内蔵)：赤外分光光度計IR⁴(Polymer CHAR)、検出波長：3.42 μm(2,920 cm⁻¹)；固定、試料濃度：120 mg / 30 mL、注入量：0.5 mL、降温時間：1.0 / min、溶出区分：4.0 間隔(-20 ~ 140)、GPCカラム：Shodex HT-806 M×3本(昭和電工社)、GPCカラム温度：140、GPCカラム較正：単分散ポリスチレン(東ソー社)、分子量較正法：汎用較正法(ポリスチレン換算)、移動相：o-ジクロロベンゼン(BHT添加)、流量：1.0 mL / min。

【0241】

ピーク温度が65未満である成分のオレフィン系樹脂に対する割合Eの算出においては、前記CFC測定による微分溶出曲線を正規分布曲線によりピーク分離し、65以上にピーク温度を持つ溶出成分の割合(wt%)の和E(_{>65})を求め、E = 100 - E(_{>65})として求めた。

50以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合(wt%)は、前記CFC測定による累積溶出曲線の50における累積溶出量(-20可溶成分を含む)である。

【0242】

(7) 極限粘度測定

極限粘度測定[]は135のデカリン中で測定した。

具体的には、約20 mgの樹脂をデカリン25 mlに溶解させた後、ウペローデ粘度計を用い、135のオイルバス中で比粘度spを測定した。このデカリン溶液にデカリンを5 ml加えて希釈した後、前記と同様にして比粘度spを測定した。

この希釈操作を更に2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時のsp / Cの値を極限粘度[](単位：dl / g)として求めた(下記の式1参照)。

【0243】

【数4】

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0) \cdots \text{式1}$$

【0244】

(8) メルトフローレート(MFR [g / 10 min])

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

【0245】

(9) ¹³C - NMR測定

ポリマーのエチレンおよびオレフィンの組成比分析を目的に、次の条件で¹³C - NMR測定を実施した。装置：ブルカーバイオスピン社製AVANCE I I I 500 Cryo Probe Prodigy型核磁気共鳴装置、測定核：¹³C(125 MHz)、測定モード：シングルパルスプロトンブロードバンドデカップリング、パルス幅：45°(5.00 μ秒)、ポイント数：64 k、測定範囲：250 ppm(-55 ~ 195 ppm)、繰り返し時間：5.5秒、積算回数：512回、測定溶媒：オルトジクロロベンゼン/ベンゼン-d₆(4/1 v/v)、試料濃度：ca. 60 mg / 0.6 mL、測定温度：120、ウィンドウ関数：exponential(BF：1.0 Hz)、ケミカルシフト基準：ベンゼン-d₆(128.0 ppm)。

【0246】

(10) ¹H - NMR測定

末端不飽和ポリプロピレンの末端構造の分析のため、次の条件で¹H - NMR測定を実

10

20

30

40

50

施した。装置：日本電子製 ECX 400 P 型核磁気共鳴装置、測定核： ^{13}H (400 MHz)、測定モード：シングルパルス、パルス幅：45° (5.25 μ 秒)、ポイント数：32k、測定範囲：20 ppm (-4 ~ 16 ppm)、繰り返し時間：5.5秒、積算回数：64回、測定溶媒：1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン-d₂、試料濃度：ca. 60 mg / 0.6 mL、測定温度：120、ウインドウ関数：exponential (BF：0.12 Hz)、ケミカルシフト基準：1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン (5.91 ppm)。

【0247】

(11) GPC 測定

ポリマーの分子量分析のために、次の条件で GPC 分析を実施した。装置：Waters 社製 Alliance GPC 2000 型、カラム：TSK gel GMH6-HT x 2 TSK gel GMH6-HTL x 2 (いずれも東ソー社製、内径 7.5 mm x 長さ 30 cm)、カラム温度：140、移動相：オルトジクロロベンゼン (0.025% ジブチルヒドロキシルエン含有)、検出器：示差屈折計、流量：1.0 mL / 分、試料濃度：0.15% (w/v)、注入量：0.5 mL、サンプリング時間間隔：1 秒、カラム校正：単分散ポリスチレン (東ソー社製)。

(プロピレン系樹脂組成物の物性測定方法)

プロピレン系樹脂組成物の物性測定方法を以下に示す。

【0248】

(12) 引張試験

引張試験は下記の条件で行った。

<測定条件>

試験片： JIS K7162 - BA ダンベル
5 mm (幅) x 2 mm (厚さ) x 75 mm (長さ)

引張速度： 500 mm / 分

スパン間距離： 58 mm

温度： 23

【0249】

(13) アイゾット衝撃試験

アイゾット衝撃試験は、ASTM D256 に従って、下記の条件で行った。

<試験条件>

ハンマー容量： 3.92 J

空振り角度： 149.0

ノッチは機械加工である

温度： -40

【0250】

(14) 高速面衝撃試験

高速面衝撃試験は、厚さ 3mm 厚角板を用いて、高速衝撃試験機にて下記の条件で行った。

<試験条件>

ストライカ径： 1/2 インチ

支持台径： 1 インチ

試験速度： 5 m / s

温度： 23

【0251】

[実施例 1]

(プロピレン系樹脂 (-1) の製造)

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム 95.2 g、デカン 442 ml および 2 - エチルヘキシルアルコール 390.6 g を 130 で 2 時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に

10

20

30

40

50

無水フタル酸 21.3 g を添加し、さらに 130 にて 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。

【0252】

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

【0253】

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

10

【0254】

ここで、この遊離チタン化合物の検出は次の方法で確認した。上記固体触媒成分の洗浄液 10 ml を注射器で採取して、予め窒素置換した 100 ml の枝付きシュレンクに入れた。次に、窒素気流にてヘキサンを乾燥し、さらに 30 分間真空乾燥した。これに、イオン交換水 40 ml、(1+1) 硫酸 10 ml を入れ、30 分間攪拌した。この水溶液をろ紙に通して 100 ml メスフラスコに移し、続いて鉄 (II) イオンのマスキング剤として濃 H_3PO_4 1 ml とチタンの発色試薬として 3% H_2O_2 5 ml を加え、イオン交換水で 100 ml にメスアップした。このメスフラスコを振り混ぜ、20 分後に、UV 測定器を用い、420 nm の吸光度を観測した。この吸光が観測されなくなるまで遊離チタンの洗浄除去を行った。

20

【0255】

上記のように調製された固体状チタン触媒成分 (A) は、デカンスラリーとして保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 (A) の組成は、チタン 2.3 重量%、塩素 6.1 重量%、マグネシウム 1.9 重量%、DIBP 12.5 重量%であった。

【0256】

(2) 前重合触媒の製造

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

30

【0257】

(3) 本重合

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

【0258】

40

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

【0259】

得られたプロピレン系単独重合体樹脂 (-1) は、80 で真空乾燥を行った。プロピレン系単独重合体樹脂 (-1) の物性は、メルトフローレート (MFR) が 30 g / 10 分、アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm) が 97.8% であった。

【0260】

(オレフィン樹脂 (-1) の製造)

50

工程 (A) : 末端不飽和ポリプロピレン (M - 1) の製造

触媒として使用したジメチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドは特許第 3 7 3 7 1 3 4 号に開示されている方法に従って合成した。

【 0 2 6 1 】

十分に窒素置換した内容積 2 L のガラス製反応器に、トルエン 1 . 5 L を入れたのち、85 に昇温した。そこに 6 0 0 r p m で重合器内部を攪拌しながらプロピレンを 2 4 0 リットル / h r で連続的に供給し、液相および気相を飽和させた。引き続きプロピレンを連続的に供給した状態で、メチルアルミノキサンの (D M A O とも記す) のトルエン溶液 (1 . 5 m o l / L) を 5 . 0 m L (7 . 5 m m o l) 、ついでジメチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フィニルインデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (0 . 0 0 2 0 m o l / L) を 6 . 0 m L (0 . 0 1 2 m m o l) 加え、常圧下、85 で 3 0 分間重合を行った。重合の停止は少量のイソブタノールを添加することにより行った。得られた重合反応液を、少量の塩酸を含む 5 L のメタノール中に加え、重合体を析出させた。析出物をメタノールで洗浄後、80 にて 1 0 時間減圧乾燥し、プロピレン重合体 (末端不飽和ポリプロピレン (M - 1)) 6 3 . 4 g を得た。得られた重合体の分析したところ、不飽和末端量は 1 0 0 0 炭素原子当たり 0 . 8 8 個、末端ビニル量は 1 0 0 0 炭素原子当たり 0 . 6 9 個であった。重量平均分子量はポリプロピレン換算で、2 2 0 0 0 であった。

10

【 0 2 6 2 】

工程 (B) : オレフィン系樹脂 (- 1) の製造

触媒として使用した下記式で示される化合物 (1) は公知の方法によって合成した。

20

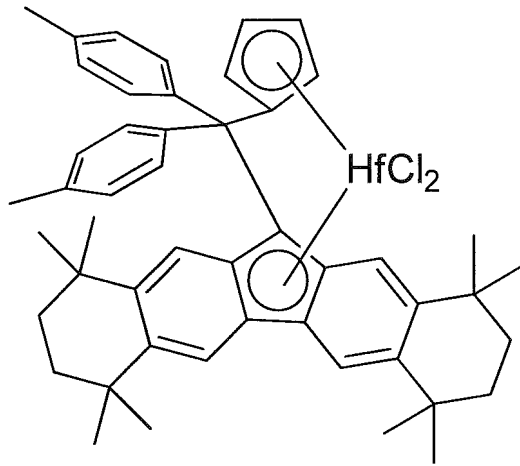
十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製反応器に、末端不飽和ポリプロピレン (M - 1) 1 0 g とキシレン 5 0 0 m l を入れたのち、97 に昇温し末端不飽和ポリプロピレン (M - 1) を溶解させた。そこに、6 0 0 r p m で重合器内部を攪拌しながら、エチレンおよび 1 - ブテンをそれぞれ 1 2 0 リットル / h r および 1 5 . 6 リットル / h r で連続的に供給し、液相および気相を飽和させた。引き続きエチレンおよび 1 - ブテンを連続的に供給した状態で、トリイソブチルアルミニウム (i B u ₃ A l とも記す) のデカン溶液 (1 . 0 m o l / L) を 1 . 0 m L (1 . 0 0 m m o l) 、前記化合物 (1) のトルエン溶液 (0 . 0 0 2 0 m o l / L) を 5 . 0 m L (0 . 0 1 m m o l) 、ついでトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (P h ₃ C B (C ₆ F ₅) ₄ とも記す) のトルエン溶液 (4 . 0 m m o l / L) を 6 . 2 5 m L (0 . 0 2 5 m m o l) 加え、常圧下、97 で 4 0 分間重合を行った。重合の停止は少量のイソブタノールを添加することにより行った。得られた重合反応液を、少量の塩酸を含む 1 . 5 リットルのメタノール中に加え、重合体を析出させた。析出物をメタノールで洗浄後、80 にて 1 0 時間減圧乾燥し、3 2 . 9 g のオレフィン系樹脂 (- 1) を得た。得られた樹脂を分析したところ、割合 P は 3 0 . 4 w t % , 割合 E は 1 9 . 5 w t % , a 値は 2 . 6 、1 2 0 以上に融解ピーク T m は 1 3 0 . 6 、該融解熱量 H は 2 5 . 1 J / g 、ガラス転移温度 T g は - 6 8 . 0 、極限粘度 [] は 2 . 1 d l / g 、エチレンから導かれる繰り返し単位の割合は 5 9 . 8 m o l % 、5 0 度以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分は 2 2 . 7 w t % であった。さらに、前記オレフィン樹脂 (- 1) の製造において末端不飽和ポリプロピレン (M - 1) を添加しない以外は同様に重合して得られた樹脂を既述の方法で分析したところ、1 - ブテンの割合は 1 9 . 4 m o l % 、重量平均分子量は 1 4 0 0 0 0 g / m o l 、極限粘度 [] は 2 . 2 d l / g であり、これをオレフィン系樹脂 (- 1) の主鎖を構成する共重合体であるとした。

30

40

【 0 2 6 3 】

【化 2 1】



化合物 (1)

10

【0264】

(オレフィン樹脂 (- 1) の製造)

十分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製反応器に、キシレン 500 ml を入れたのち、97 に昇温した。そこに、600 rpm で重合器内部を攪拌しながら、エチレンおよび 1 - ブテンをそれぞれ 120 リットル / hr および 15.6 リットル / hr で連続的に供給し、液相および気相を飽和させた。引き続きエチレンおよび 1 - ブテンを連続的に供給した状態で、トリイソブチルアルミニウム ($i\text{Bu}_3\text{Al}$ とも記す) のデカン溶液 (1.0 mol / L) を 1.0 mL (1.00 mmol)、前記化合物 (1) のトルエン溶液 (0.0020 mol / L) を 5.0 mL (0.01 mmol)、ついでトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ とも記す) のトルエン溶液 (4.0 mmol / L) を 6.25 mL (0.025 mmol) 加え、常圧下、97 で 40 分間重合を行った。重合の停止は少量のイソブタノールを添加することにより行った。得られた重合反応液を、少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノール中に加え、重合体を析出させた。析出物をメタノールで洗浄後、80 にて 10 時間減圧乾燥し、23.0 g のオレフィン系樹脂 (- 1) を得た。得られた樹脂を分析したところ、ガラス転移温度 T_g は -68.0 、極限粘度 [] は 2.2 dl / g 、MFR は 0.01 g / 10 min 、1 - ブテンの割合が 19.4 mol % のエチレンと 1 - ブテンの共重合体であった。

20

30

【0265】

(オレフィン樹脂 (- 2) の製造)

攪拌羽根を備えた内容積 100 L のステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 250 rpm、内温 110、重合圧力 1.0 MPa · G) に、脱水生成したヘキサンを 23 L / hr、化合物 (2) を 0.0053 mmol / hr、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 0.021 mmol / hr、トリイソブチルアルミニウムを 2.2 mmol / hr の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン / エチレンとして 0.23 (モル比)、水素 / エチレンとして 0.017 (モル比) になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量 28 L を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて 180 に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを 80 mL で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン樹脂 (- 2) を 2.1 kg / hr の生産速度で得た。得られた樹脂を分析したところ、ガラス転移温度 T_g は -65.2 、極限粘度 [] は 2.6 dl / g 、MFR は 0.2 g / 10 min 、1 - ブテンの割合が 19.0 mol % のエチレンと 1 - ブテンの共重合体であった。

40

【0266】

50

(プロピレン系樹脂組成物の製造)

表 1 に示す実施例 1 の配合の記載の通り、プロピレン系樹脂(- 1) 7 0 重量部と、オレフィン系樹脂(- 1) 2 4 重量部と、オレフィン系樹脂(- 1) 6 重量部と、耐熱安定剤 I R G A N O X 1 0 1 0 (チバガイギー(株)商標) 0 . 1 重量部、耐熱安定剤 I R G A F O S 1 6 8 (チバガイギー(株)商標) 0 . 1 重量部 とを以下の条件にて熔融混練し、2 1 0 に設定した油圧式熱プレス機を用い、9 分間の余熱後、1 0 M P a 加圧下で3 分間成形した後、2 0 で1 0 M P a の加圧下で3 分間の冷却をすることによりプロピレン系樹脂組成物であるプレスシートを作成した。得られたプレスシートの物性を既述の方法で測定した。結果は表 1 に示す。

< 熔融混練条件 >

混練機：東洋精機社製ラボプラストミル(2 軸バッチ式熔融混練装置)

混練温度：1 9 0

スクリー回転数：5 0 r p m

混練時間：5 分間

樹脂量：5 0 g

【0 2 6 7】

[実施例 2]

表 1 に示す実施例 2 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 6 8】

[実施例 3]

表 1 に示す実施例 3 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 6 9】

[実施例 4]

表 1 に示す実施例 4 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 2) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 7 0】

[実施例 5]

表 1 に示す実施例 5 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 2) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 7 1】

[比較例 1]

表 1 に示す比較例 1 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 7 2】

[比較例 2]

表 1 に示す比較例 2 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 7 3】

[比較例 3]

表 1 に示す比較例 3 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系樹脂(- 1) を熔融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0 2 7 4】

[比較例 4]

表 1 に示す比較例 4 の配合にしたがって、プロピレン系樹脂(- 1) と、オレフィン系

10

20

30

40

50

樹脂（ - 1 ）を溶融混練した以外は、実施例 1 と同様に実施した。
【 0 2 7 5 】

【 表 1 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	プロピレン系樹脂(α)	70	75	80	70	80	70	80	70	75
	オレフィン系樹脂(β)	24	12.5	10	15	10	30	20		
	オレフィン系樹脂(γ)	6	12.5	10					30	25
					15	10				
物性	引張弾性率	723	824	929	621	887	717	939	730	824
	高速面衝撃強度(J)	13.2	15.0	15.4	15.21	14.46	13.1	8.4	0.9	0.6
	-40°Cアイゾット衝撃強度(J/m)	64.9	50.9	33.5	73.11	35.9	59.2	33.4	19.6	22.5

【 0 2 7 6 】

10

20

30

40

50

(実施例と比較例の対比)

図1において、常温での耐衝撃性の改質効果を引張弾性率と高速衝撃強度とのバランスで比較した。実施例1～5はオレフィン樹脂()の配合量が比較例1～2よりも少ないにもかかわらず、同等以上の剛性と耐衝撃性のバランスを示す。また、実施例1～5は、オレフィン樹脂 を含まない比較例3～4と比較して、十分に優れた耐衝撃性改質性能を示す。

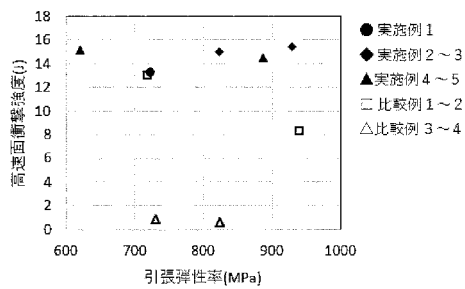
【0277】

図2において、低温での耐衝撃性の改質効果を-40℃におけるアイゾット衝撃強度と引張弾性率とのバランスで比較した。

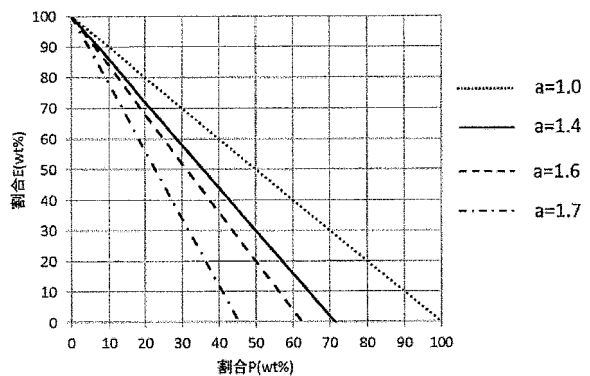
実施例1～5はオレフィン樹脂()の配合量が比較例1～2よりも少ないにもかかわらず、同等の剛性と耐衝撃性のバランスを示す。また、実施例1～5は、オレフィン樹脂 を含まない比較例3～4と比較して、十分に優れた耐衝撃性改質性能を示す。

10

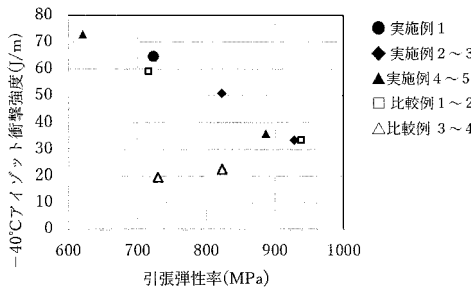
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 F 4/6592 (2006.01) C 0 8 F 4/6592

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

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

Fターム(参考) 4J002 BB052 BB053 BB121 BB141 BB152 BB153 BN062 BN063 GB00 GF00
GG01 GG02 GN00 GP00 GQ00
4J026 AA12 AA14 BA03 DA02 DA08 DA17 DB02 DB17 FA08 GA09
4J128 AA01 AA02 AB00 AC01 AC28 AD01 AD06 AD08 AD11 AD13
BA00A BA01B BA02B BB00A BB01B BC12B BC15B BC25B EA01 EA02
EB04 EC01 ED01 ED03 ED04 ED09 EF01 EF02 FA02 GA01
GA05 GA16 GA18 GA19 GA23 GA26