

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167120号  
(P5167120)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8F 297/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 297/06	
<b>A61J 1/05</b>	<b>(2006.01)</b>	A61J 1/00	311
<b>A61J 1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	A61J 1/00	331A

請求項の数 18 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2008-509759 (P2008-509759)	(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
(86) (22) 出願日	平成19年3月27日 (2007.3.27)	(73) 特許権者	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
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/056302	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(87) 国際公開番号	W02007/116709	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(87) 国際公開日	平成19年10月18日 (2007.10.18)	(72) 発明者	板倉 啓太 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社 プライムポリマー内
審査請求日	平成21年8月26日 (2009.8.26)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-92184 (P2006-92184)		
(32) 優先日	平成18年3月29日 (2006.3.29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-92185 (P2006-92185)		
(32) 優先日	平成18年3月29日 (2006.3.29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系ランダムブロック共重合体、該共重合体を含む樹脂組成物およびそれからなる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メルトフローレートが  $0.1 \sim 100 \text{ g}/10\text{min}$ 、融点が  $100 \sim 155$  の範囲にあるプロピレン系ブロック共重合体で、室温n-デカンに不溶な部分 ( $D_{insol}$ )  $90 \sim 60$  重量%と室温n-デカンに可溶な部分 ( $D_{sol}$ )  $10 \sim 40$  重量%とから構成され、前記  $D_{insol}$  が要件(1)~(3)を満たし、前記  $D_{sol}$  が要件(4)~(6)を満たすことを特徴とするプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) ;

(1)  $D_{insol}$  のGPCから求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が  $1.0 \sim 3.5$ (2)  $D_{insol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が  $0.7 \sim 10$  モル%(3)  $D_{insol}$  中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量の和が  $0.2$  モル%以下(4)  $D_{sol}$  のGPCから求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が  $1.0 \sim 3.5$ (5)  $D_{sol}$  の  $135$  デカリン中における極限粘度[ ]が  $1.5 \sim 4 \text{ dl/g}$ (6)  $D_{sol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が  $15 \sim 35$  モル%。

【請求項2】

上記プロピレン系ブロック共重合体が、メタロセン触媒系で重合されてなることを特徴とする請求項1記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) 。

【請求項3】

請求項1に記載したプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) と、該プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A)  $100$  重量部に対して、結晶核剤 (D) を  $0.05 \sim 0.5$  重量部の量で含有してなることを特徴とするプロピレン系ランダムブロック共重合体

10

20

(A)。

【請求項4】

請求項1または請求項2に記載したプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)と、エラストマー(B)および/またはポリエチレン樹脂(C)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。

【請求項5】

上記プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)100重量部に対して、エラストマー(B)を0~50重量部の範囲内の量、ポリエチレン樹脂(C)を0~50重量部の範囲内の量で配合することを特徴とする請求項4記載のプロピレン系樹脂組成物(ただし、エラストマー(B)とポリエチレン樹脂(C)とが同時に0重量部となることはない。)

10

【請求項6】

請求項1に記載したプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)100重量部に対して0.05~0.5重量部の量の結晶核剤(D)とを含有してなることを特徴とする請求項4記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項7】

請求項4に記載したプロピレン系樹脂組成物100重量部に、結晶核剤(D)を0.05~0.5重量部の量で含有してなるプロピレン系樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体またはプロピレン系樹脂組成物から得られるシートまたはフィルム。

20

【請求項9】

シートまたはフィルムが、シーラントフィルムであることを特徴とする請求項8記載のシートまたはフィルム。

【請求項10】

シートまたはフィルムが、レトルトフィルム用シーラントフィルムであることを特徴とする請求項8記載のシートまたはフィルム。

【請求項11】

シートまたはフィルムが、粘着フィルムであることを特徴とする請求項8記載のシートまたはフィルム。

30

【請求項12】

シートまたはフィルムが、表面保護フィルムであることを特徴とする請求項8記載のシートまたはフィルム。

【請求項13】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物から得られる射出成形体。

【請求項14】

請求項1~7いずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物から得られる中空成形体。

【請求項15】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物から得られる射出延伸ブロー成形体。

40

【請求項16】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物からなる成形体が、食品容器であることを特徴とする成形体。

【請求項17】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物からなる成形体が、医療用器具であることを特徴とする成形体。

【請求項18】

請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)または

50

プロピレン系樹脂組成物から得られる繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系ランダムブロック共重合体、該共重合体を含むポリプロピレン樹脂組成物、およびそれからなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般にポリプロピレン樹脂は、化学的特性、物理的特性および成形加工性に優れ、しかも安価であることから、広い範囲の用途で使用されている。例えば、チーグラナータタ系触媒を用いてプロピレンとエチレンとを共重合して製造されたプロピレン系ランダム共重合体は透明性、軽量性、柔軟性、耐熱性に優れていることから、食品包装用のヒートシールフィルムおよびシュリンクフィルムなどのフィルムまたはシート、また衣装ケース、食品容器および医療容器等の射出成形用途、住宅用洗剤容器等の中空成形品、飲料容器および調味料容器等の射出延伸成形品等として使用されている。しかし近年、軽量化を背景とした他プラスチック素材からの代替、およびCO<sub>2</sub>排出量低減を背景とした成形プロセス効率化による省エネルギー化、生活スタイルの多様化による快適性の追求が社会的に求められていることから、既存のプロピレン系ランダム共重合体よりも高度な機能を有するポリプロピレン樹脂の開発が必要となってきた。

【0003】

これら開発要請を基に、メタロセン触媒の存在下で製造されたプロピレン系ランダム共重合体に関する発明が開示されている。例えば、特開平02-173016号公報では、低融点のプロピレン系ランダム共重合体を低温ヒートシール剤に応用することが開示されている。同公報に開示された方法によれば、各種包装のヒートシール工程を短縮化することが可能である。しかし、同公報の方法では、フィルム製膜時の固化速度が遅くなる為、フィルム冷却工程を改良する必要があるが、また一部食品包装では更なる低温ヒートシール性が要求される場合があった。特開2002-249167号公報では、低融点のプロピレン系ランダム共重合体を熱収縮性シュリンクラベル用フィルムに応用することが開示されている。同公報に開示された方法によると、熱収縮率は大きくなるが、フィルムの剛性が低下するという問題がある。

【0004】

さらに、特開平06-192332号公報では、メタロセン触媒系プロピレン系ランダム共重合体の射出成形品への応用が開示されている。同公報に開示された方法によると、剛性と透明性とに優れた射出成形品を得ることができるが、耐衝撃性に劣るという問題があった。

【0005】

メタロセン触媒存在下で製造されたプロピレン系ランダム共重合体の欠点を改良する方法として、前記プロピレン系ランダム共重合体にエラストマー成分を添加することが考えられる。ここで、製造工程の簡便化、省エネルギー化を配慮した製造方法として、例えば特表2005-529227号公報および特開2005-132979号公報では、メタロセン触媒の存在下で、第一工程でプロピレンとエチレンとの共重合体を調製し、第二工程で第一工程よりもエチレン含量が多いプロピレンとエチレンとの共重合体エラストマーを製造するプロピレン系ランダムブロック共重合体およびその製造方法が開示されている。しかし、前記公報にて開示されているプロピレン系ランダムブロック共重合体は、各々の触媒性能により第二工程で製造されるプロピレン-エチレン共重合体エラストマーの分子量が低く、剛性が高く、ブロッキング性などの特性に優れるというプロピレン系ランダムブロック共重合体の有する特性を保持した状態で、さらに耐衝撃性、引き裂き強度等の物性を付与することがむずかしかった。

【特許文献1】特開平02-173016号公報

【特許文献2】特開2002-249167号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開平06-192332号公報

【特許文献4】特表2005-529227号公報

【特許文献5】特開2005-132979号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記のような問題点が解決されたプロピレン系ランダムブロック共重合体または該共重合体を含む樹脂組成物に関するものであり、特に食品等の被包装物のシーラント用包装材として好適に用いられるフィルム、シート、積層体を提供すること、および、特に耐熱性、透明性、耐衝撃性が要求とされる食品容器等に好適に使用される射出成形体、中空成形体、射出ブロー成形体、さらには食品容器および医療器具などの成形体、ならびに繊維を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、メルトフローレートが0.1~100g/10min、融点が100~155の範囲にあるプロピレン系ブロック共重合体で、室温n-デカンに不溶な部分(D<sub>insol</sub>)90~60重量%と室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>sol</sub>)10~40重量%とから構成され、前記D<sub>insol</sub>が要件(1)~(3)を満たし、前記D<sub>sol</sub>が要件(4)~(6)を満たすことを特徴としている。

(1) D<sub>insol</sub>のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)が1.0~3.5

20

(2) D<sub>insol</sub>中のエチレンに由来する骨格の含有量が0.7~10モル%

(3) D<sub>insol</sub>中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量の和が0.2モル%以下

(4) D<sub>sol</sub>のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)が1.0~3.5

(5) D<sub>sol</sub>の135デカリン中における極限粘度[η]が1.5~4dl/g

(6) D<sub>sol</sub>中のエチレンに由来する骨格の含有量が15~35モル%。

【0008】

さらに、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、上記プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)を含有してなる。

【0009】

上記プロピレン系ブロック共重合体は、メタロセン触媒系で重合されたものであることが望ましい。

30

【0010】

また、本発明のシート、フィルム、射出成形体、中空成形体、射出ブロー成形体、さらには食品容器および医療用器具などの成形体および繊維は、上記プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物からなる。

【発明の効果】

【0011】

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)、該共重合体を含む樹脂組成物によれば、低温ヒートシール性、低温耐衝撃性、熱収縮性に優れているだけでなく、製膜性にも優れたフィルムあるいはシートを得ることができ、シーラント用フィルム、シュリンクフィルム、シュリンクラベル等に好適に使用することができる。また、耐熱性、透明性、耐衝撃性に優れた射出成形体、射出延伸成形体、中空成形体を得ることができ、食品容器、医療容器等として好適に使用することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体の例である(A-2)を用いて形成されたフィルムのヒートシール温度とヒートシール強度との例を示すグラフである。また、図1には、プロピレン系ランダム共重合体(R-1)を用いて形成されたフィルムおよびプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)を用いて形成されたフィルムのヒートシール温度とヒートシール強度との関係も併せて示されている。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

以下、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)、該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物およびこれらからなる各種成形体について詳細に説明する。

## &lt;プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)&gt;

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、好適にはメタロセン触媒系の存在下で、

第一重合工程にてプロピレンとエチレンとを共重合してプロピレン系ブロック共重合体であるプロピレン・エチレンランダム共重合体を製造し、引き続き第二重合工程でプロピレン・エチレンランダム共重合体ゴムを製造して得られる。プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、メルトフローレートが0.1~100g/10min、融点が100~155の範囲にあり、第一重合工程で製造されるプロピレン・エチレンランダム共重合体を主成分とする室温n-デカンに不溶な部分(D<sub>insol</sub>)90~60重量%と、第二重合工程で製造されるプロピレン・エチレンランダム共重合体ゴムを主成分とする室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>sol</sub>)10~40重量%とから構成される。ここで、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)におけるメルトフローレート、融点、室温n-デカンに不溶な部分(D<sub>insol</sub>)の重量分率、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>sol</sub>)の重量分率は、各種成形体用途に応じて好適に変えることができる。

10

## 【0014】

ここでプロピレン系ブロック共重合体は、メタロセン触媒系で重合して得られたものであることが望ましい。

20

## 【0015】

そして、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)において、前記D<sub>insol</sub>が要件(1)~(3)を満たし、さらに前記D<sub>sol</sub>が要件(4)~(6)を満たす。

(1) D<sub>insol</sub>のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)が1.0~3.5

(2) D<sub>insol</sub>中のエチレンに由来する骨格の含有量が0.5~13モル%

(3) D<sub>insol</sub>中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量の和が0.2モル%以下

(4) D<sub>sol</sub>のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)が1.0~3.5

(5) D<sub>sol</sub>の135デカリン中における極限粘度[η]が1.5~4dl/g

(6) D<sub>sol</sub>中のエチレンに由来する骨格の含有量が15~35モル%。

30

## 【0016】

以下、本発明に係るプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)が備える上記要件(1)~(6)について詳細に説明する。

## 【0017】

## 要件(1)

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに不溶な部分(D<sub>insol</sub>)のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)が1.0~3.5、好ましくは、1.5~3.2、更に好ましくは2.0~3.0である。このように本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)に含有される室温n-デカンに不溶な部分(D<sub>insol</sub>)について、GPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)を上述のように狭くできるのは、触媒としてメタロセン触媒系を用いているからである。そして、Mw/Mnが3.5よりも大きいと、低分子量成分が増える為、フィルムのブリードアウトが発生し、加熱処理後の透明性が低下する。また、Mw/Mnが3.5よりも大きいと、射出成形体、射出延伸成形体、中空成形体等で加熱滅菌処理後に透明性が低下する。

40

## 【0018】

## 要件(2)

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに不溶な部分(D<sub>insol</sub>)中のエチレンに由来する骨格の含有量が0.5~13モル%、好ましくは0.7~10モル%、更に好ましくは1.0~8モル%である。D<sub>insol</sub>中のエチレンに由来する骨格の含有量が0.5モル%未満であると、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)

50

A)の融点( $T_m$ )が高くなり、各種成形体での透明性が低下すると共に、低温ヒートシール性が悪化する。また、 $D_{i_{ns_{o1}}}$ 中のエチレンに由来する骨格の含有量が13モル%よりも多いと、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点が低くなり、フィルム製膜性の低下、各種成形体での高温下での剛性が低下する等の不具合が発生する。

【0019】

要件(3)

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに不溶な部分( $D_{i_{ns_{o1}}}$ )中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量の和が0.2モル%以下、好ましくは0.1モル%以下である。 $D_{i_{ns_{o1}}}$ 中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量の和が0.2モル%よりも多い場合、プロピレンとエチレンとのランダム共重合性が低下し、その結果、室温n-デカンに可溶な部分( $D_{s_{o1}}$ )中のプロピレン-エチレン共重合体ゴムの組成分布が広がる為、各種成形体の耐衝撃性が低下し、さらに、加熱処理後に透明性が低下するなどの不具合が発生する。

10

【0020】

要件(4)

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに可溶な部分( $D_{s_{o1}}$ )のGPCから求めた分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.0~3.5、好ましくは1.2~3.0、更に好ましくは1.5~2.5である。このように本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに可溶な部分( $D_{s_{o1}}$ )について、GPCから求めた分子量分布( $M_w/M_n$ )を上述のように狭くできるのは、触媒としてメタロセン触媒系を用いているからである。そして、 $M_w/M_n$ が3.5よりも大きいと、 $D_{s_{o1}}$ に低分子量プロピレン-エチレンランダム共重合体ゴムが増える為、各種成形体で耐衝撃性の低下、加熱処理後の透明性悪化、成形体保管時のブロッキング等の不具合が生ずる。

20

【0021】

要件(5)

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに可溶な部分( $D_{s_{o1}}$ )の135-デカリン中における極限粘度[ ]が1.5~4dl/g、好ましくは1.5dl/gを超え3.5dl/g以下であり、さらに好ましくは1.8~3.5dl/g、最も好ましくは2.0~3.0dl/gである。こうしたランダムブロック共重合体の製造において、本発明で好適に使用されるメタロセン触媒系以外の触媒を用いたのでは、極限粘度[ ]が1.5dl/gを超えるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)を製造することは極めて困難であり、特に極限粘度[ ]が1.8dl/g以上のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)を製造することはほとんど不可能である。また、 $D_{s_{o1}}$ の135-デカリン中における極限粘度[ ]が4dl/gよりも高いと、第二重合工程でプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴムの製造する際に、超高分子量乃至高エチレン量プロピレン-エチレンランダム共重合体ゴムが微量に副生する。この微量に副生したプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴムは、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)中に不均一に存在する為、各種成形体での耐衝撃性の低下、フィルムおよびシートでフィッシュアイ等が発生するなどの外観不具合が生ずる。

30

【0022】

要件(6)

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の室温n-デカンに可溶な部分( $D_{s_{o1}}$ )中のエチレンに由来する骨格の含有量が15~35モル%、好ましくは18~30モル%、更に好ましくは20~25モル%である。 $D_{s_{o1}}$ 中のエチレンに由来する骨格の含有量が15モル%よりも低いと、プロピレン系ランダムブロック共重合体の耐衝撃性が低下する。また、 $D_{s_{o1}}$ 中におけるエチレンに由来する骨格の含有量が35モル%よりも高いと、フィルムおよびシートでの透明性が低下する。

40

【0023】

なお、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)を用いて食品容器、医療用器具などの射出成形体を製造する場合には、この室温n-デカンに可溶な部分( $D_{s_{o1}}$ )中

50

のエチレンに由来する骨格の含有量を通常は17～28モル%、好ましくは20～25モル%の範囲内にすることにより、射出成形体の透明性が低下しにくくなると共に、射出成形体の耐衝撃性の低下が生じにくくなる。

【0024】

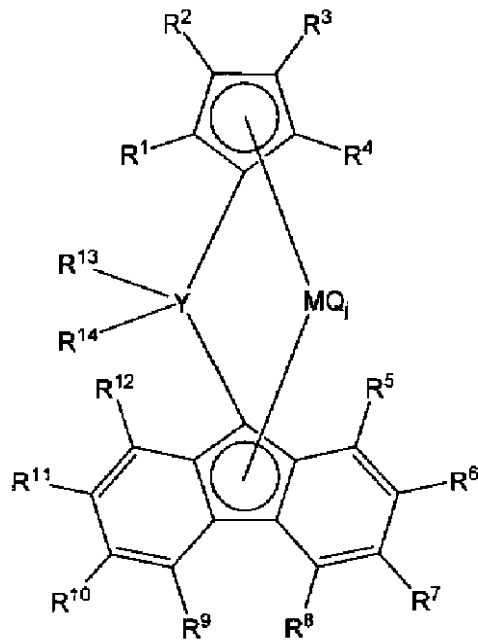
本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、好適にはメタロセン触媒の存在下に、第一重合工程([工程1])でプロピレンと少量のエチレンとからなるプロピレン系ランダム共重合を製造後、第二重合工程([工程2])でプロピレンと第一工程よりも多量のエチレンとを共重合してプロピレン-エチレン共重合体ゴムを製造して得られるプロピレン系ランダムブロック共重合体である。

【0025】

本発明において好適に使用されるメタロセン触媒としては、メタロセン化合物、並びに、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒であり、好ましくはアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造等の立体規則性重合をすることのできるメタロセン触媒を挙げることができる。前記メタロセン化合物の中では、本願出願人による国際出願(WO01/27124号パンフレット)に例示されている以下に示すような架橋性メタロセン化合物が好適に用いられる。

【0026】

【化1】



【0027】

上記一般式[I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は水素原子、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。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル基、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、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、

10

20

30

40

50

1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。

【0028】

また、一般式 [ I ] において、置換基 $R^5 \sim R^{12}$ は隣接する置換基と相互に結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、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基等を挙げることができる。

10

【0029】

前記一般式 [ I ] において、シクロペンタジエニル環に置換する $R^1, R^2, R^3, R^4$ は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは $R^3$ が炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。

【0030】

前記一般式 [ I ] において、フルオレン環に置換する $R^5 \sim R^{12}$ は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前掲の炭化水素基を例示することができる。置換基 $R^5 \sim R^{12}$ は、隣接する置換基が相互に結合して環を形成してもよい。

20

【0031】

前記一般式 [ I ] において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋する Y は周期律表第 14 族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムであり、さらに好ましくは炭素原子である。この Y に置換する $R^{13}, R^{14}$ は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基が好ましい。これらは相互に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。炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前掲の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは $R^{14}$ は炭素数 6 ~ 20 のアリール(aryl)基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 $R^{13}, R^{14}$ 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。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

30

【0032】

また、上記一般式 [ I ] で表されるメタロセン化合物は、 $R^1, R^4, R^5$ または $R^{12}$ から選ばれる置換基と架橋部の $R^{13}$ または $R^{14}$ が互いに結合して環を形成してもよい。

【0033】

前記一般式 [ I ] において、M は好ましくは周期律表第 4 族遷移金属であり、さらに好ましくは Ti、Zr、Hf である。また、Q はハロゲン原子、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ばれる。j は 1 ~ 4 の整数であり、j が 2 以上のときは、Q は互いに同一でも異なってもよい。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前掲と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなど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、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Q は少なくとも 1 つがハロゲン原子またはアルキル

40

50



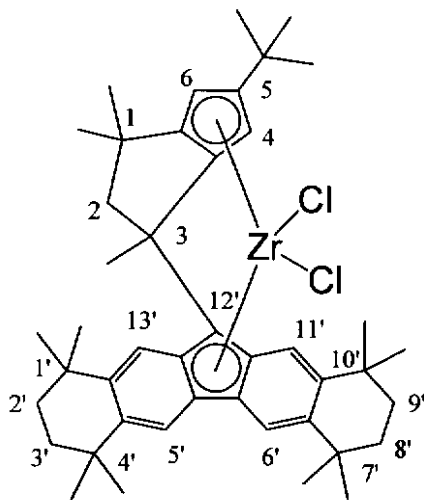
基であることが好ましい。

【0034】

このような架橋メタロセン化合物としては、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)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(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、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)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(メチル)(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)(オクタメチルオクタヒドロベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロリド(下記式[II]参照)などが好ましく挙げられる。

【0035】

【化2】



【0036】

なお、本発明で使用されるメタロセン触媒において、前記一般式[1]で表わされる第4族遷移金属化合物とともに用いられる、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、および遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらには必要に応じて用いられる粒子状担体からなり、これらについては、本出願人による前記公報(WO01/27124号パンフレット)あるいは特開平11-315109号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

【0037】

本発明におけるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、二つ以上の反応装置を直列に連結した重合装置を用い、次の二つの工程([工程1]および[工程2])を連続的に実施することによって得られる。

【0038】

[工程1]は、重合温度0~100、重合圧力常圧~5MPaゲージ圧で、プロピレンとエチレンとを共重合させる。[工程1]では、プロピレンに対してエチレンのフィード量を少量とすることによって、[工程1]で製造されるプロピレン系ランダム共重合体がD<sub>insol</sub>の主成分となるようにする。

【0039】

[工程2]は、重合温度0~100、重合圧力常圧~5MPaゲージ圧で、プロピレンとエチレンとを共重合させる。[工程2]では、プロピレンに対するエチレンのフィード量を[工程1]のときよりも多くすることによって、[工程2]で製造されるプロピレン-エチレン共重合ゴムがD<sub>sol</sub>の主成分となるようにする。

【0040】

このようにすることにより、 $D_{insol}$ に係る要件(1)~(3)は、[工程1]における重合条件の調整によって、 $D_{sol}$ に係る要件(4)~(6)は、[工程2]における重合条件の調整によって、満足させることが可能となる。

【0041】

また、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)が満足すべき物性については、使用するメタロセン触媒の化学構造により決定されることが多い。具体的には、要件(1) $D_{insol}$ のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)、要件(3) $D_{insol}$ 中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量の和、要件(4) $D_{sol}$ のGPCから求めた分子量分布(Mw/Mn)、およびプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点については、主として、[工程1]および[工程2]において用いられるメタロセン触媒を適切に選択することによって、本発明の要件を満足するように調節することができる。本発明において好ましく用いられるメタロセン触媒については前述の通りである。

10

【0042】

さらに、要件(2) $D_{insol}$ 中のエチレンに由来する骨格の含有量については、[工程1]におけるエチレンのフィード量などによって調整することが可能である。要件(5) $D_{sol}$ の135デカリン中における極限粘度[ ]については、[工程2]における水素などの分子量調節剤のフィード量などによって調節することが可能である。要件(6) $D_{sol}$ 中のエチレンに由来する骨格の含有量については、[工程2]におけるエチレンのフィード量などによって調節することが可能である。さらに、[工程1]と[工程2]とで製造する重合体の量比を調整することによって、 $D_{insol}$ と $D_{sol}$ との組成比、およびプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)のメルトフローレートを適切に調節することが可能である。

20

【0043】

また、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、前記方法の[工程1]で製造されるプロピレン-エチレンランダム共重合体と、前記方法の[工程2]で製造されるプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴムを、メタロセン化合物含有触媒の存在下で個別に製造した後に、これら物理的手段を用いてブレンドして製造しても良い。

<エラストマー(B)>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)には、耐衝撃性、ヒートシール性、透明性、寸法安定性、柔軟性等の特性を付与する目的で、エラストマー(B)を添加することができる。

30

【0044】

エラストマー(B)としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B-a)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(B-b)、水素添加ブロック共重合体(B-c)、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B-d)、その他の弾性重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0045】

プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)とエラストマー(B)とを含むプロピレン系樹脂組成物に占めるエラストマー(B)の含有量は、付与される特性により異なるが、通常1~50重量%、好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは5~25重量%である。

40

【0046】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム(B-a)は、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体ゴムである。エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム(B-a)においては、エチレンから誘導される構成単位と $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位とのモル比(エチレンから誘導される構成単位/ $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位)は、通常は95/5~15/85、好ましくは80/20~25/75である。また、このエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B-a)について230、荷重2.16kgで測定したMFRは、通常は0.1g/10分以上、好ましくは0.5~30g/10分の範囲内にある。

50

【 0 0 4 7 】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 ( B - b ) は、エチレンと炭素数 3 ~ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとのランダム共重合体ゴムである。上記炭素数 3 ~ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、前記と同じものが挙げられる。非共役ポリエンとしては、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロピリデン-5-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-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、ノルボルナジエンなどの非環状ジエン;1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状の非共役ジエン;2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネンなどのトリエン等が挙げられる。これらの中では、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましく用いられる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 ( B - b ) は、エチレンから誘導される構成単位が通常は 9 4 . 9 ~ 0 . 1 モル%、好ましくは 8 9 . 5 ~ 4 0 モル%であり、 $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位が通常は 5 ~ 4 5 モル%、好ましくは 1 0 ~ 4 0 モル%であり、非共役ポリエンから誘導される構成単位が通常は 0 . 1 ~ 2 5 モル%、好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 モル%である。ただし、本発明では、エチレンから誘導される構成単位と、 $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位と、非共役ポリエンから誘導される構成単位との合計を 1 0 0 モル%とする。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 ( B - b ) について 2 3 0 、荷重 2 . 1 6 kg で測定した M F R は通常は 0 . 0 5 g / 10 分以上、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 g / 10 分の範囲内にある。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 ( B - b ) の具体例としては、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体 ( E P D M ) などが挙げられる。

10

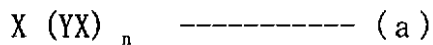
20

【 0 0 4 8 】

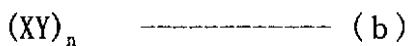
水素添加ブロック共重合体 ( B - c ) は、ブロックの形態が下式 ( a ) または ( b ) で表されるブロック共重合体の水素添加物であり、水素添加率が通常は 9 0 モル%以上、好ましくは 9 5 モル%以上の水素添加ブロック共重合体である。

【 0 0 4 9 】

【 化 3 】



30



【 0 0 5 0 】

上記式 ( a ) または式 ( b ) における X で示される重合ブロックを構成するモノビニル置換芳香族炭化水素の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、低級アルキル置換スチレン、ビニルナフタレン等のスチレンまたはその誘導体などが挙げられる。これらは一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。式 ( a ) または ( b ) の Y で示される重合ブロックを構成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。これらは一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。n は通常は 1 ~ 5 の整数、好ましくは 1 または 2 である。水素添加ブロック共重合体 ( B - c ) の具体的な例としては、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体 ( S E B S )、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体 ( S E P S ) およびスチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体 ( S E P ) 等のスチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。水素添加前のブロック共重合体は、例えば不活性溶媒中で、リチウム触媒またはチーグラ触媒の存在下に、ブロック共重合を行わせる方法により製造することができる。詳細な製造方法は、例えば特公昭 4 0 - 2 3 7 9 8 号公報などに記載されている。水素添加処理は、不活性溶媒中で公知の水素添加触媒の存在下に行うことができる。詳細な方法は、例えば特公昭 4 2 - 8 7 0 4 号公報、同 4 3 - 6 6 3 6 号公報、同 4 6 - 2 0 8 1 4 号公報などに記載されている。共役ジエンモノマーとして

40

50

ブタジエンが用いられる場合、ポリブタジエンブロックにおける1,2-結合量の割合は通常は20～80重量%、好ましくは30～60重量%である。水素添加ブロック共重合体(B-c)としては市販品を使用することもできる。具体的なものとしては、クレイトンG1657(登録商標)(シェル化学(株)製)、セプトン2004(登録商標)((株)クラレ製)、タフテックH1052(登録商標)(旭化成(株)製)などが挙げられる。

【0051】

プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム(B-d)は、プロピレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体ゴムである。プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B-d)においては、プロピレンから誘導される構成単位と $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位とのモル比(プロピレンから誘導される構成単位/ $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位)が通常は95/5～5/95、好ましくは80/15～20/80である。また、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム(B-d)においては、2種以上の $\alpha$ -オレフィンを使用しても良く、その1つはエチレンであっても良い。プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム(B-d)について230、荷重2.16kgで測定したMFRが通常は0.1g/10分以上、好ましくは0.5～3.0g/10分の範囲内にある。

10

【0052】

エラストマー(B)は一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせで使用することもできる。

【0053】

本発明において上記のエラストマー(B)は、プロピレン系ブロックランダム共重合体(A)100重量部に対して、通常は0～50重量部、好ましくは1～50重量部の範囲内の量で使用する。

20

<ポリエチレン樹脂(C)>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)には、耐衝撃性、ヒートシール性、透明性、寸法安定性、高速押出シート成形性付与等の機能を付与する目的で、エラストマー(B)と共に、あるいはエラストマー(B)の代わりにポリエチレン樹脂(C)を添加しても良い。

【0054】

例えば、透明性の低下を抑えながら耐衝撃性を付与させる場合、メタロセン触媒の存在下で、エチレンとC4以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて製造した、密度0.900～0.930kg/m<sup>3</sup>の直鎖状低密度ポリエチレンを添加することが好ましい。

30

【0055】

その他の例として、高速押出成形性を改良する場合、高圧法ポリエチレンを添加することが望ましい。ここで高圧法ポリエチレンとは、100kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力において、パーオキシドの存在下に、エチレンをラジカル重合することにより得られる、長鎖分岐を有するポリエチレンである。高圧法ポリエチレンの好ましいメルトフローレート(ASTM D1238、190、荷重2.16kgで測定)は、通常は0.01～100g/10分、好ましくは0.1～10g/10分の範囲内にある。また密度(ASTM D1505)は、通常は0.900～0.940g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.910～0.930g/cm<sup>3</sup>の範囲内にある。

40

【0056】

プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)とポリエチレン樹脂(C)とを含むプロピレン系樹脂組成物に占めるポリエチレン樹脂(C)の含有量は、付与される特性により異なるが、通常0～50重量%、好ましくは1～50重量%、特に好ましくは3～30重量%、さらに好ましくは5～25重量%の範囲内にある。ポリエチレン樹脂(C)は一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせで使用することもできる。ただし、本発明のプロピレン系樹脂組成物において、上述のエラストマー(B)とこのポリエチレン樹脂(C)とが同時に0重量部とはならない。

【0057】

また、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)とエラストマー(B)とポリエチ

50

レン樹脂 (C) とからなるプロピレン系樹脂組成物の場合、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の量は、付与される特性により異なるが、通常 50 ~ 99 重量%、好ましくは 70 ~ 97 重量%、さらに好ましくは 75 ~ 95 重量% の範囲内にある。また、エラストマー (B) とポリエチレン樹脂 (C) の合計量は、上記プロピレン系樹脂組成物において、通常 1 ~ 50 重量%、好ましくは 3 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 5 ~ 25 重量% である。なお、エラストマーとポリエチレンとの比率は目的に応じて任意に調整することができる。

< 結晶核剤 (D) >

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) あるいはポリプロピレン系には、透明性、耐熱性、成形性改良などのために必要に応じて結晶核剤 (D) を添加しても良い。

【0058】

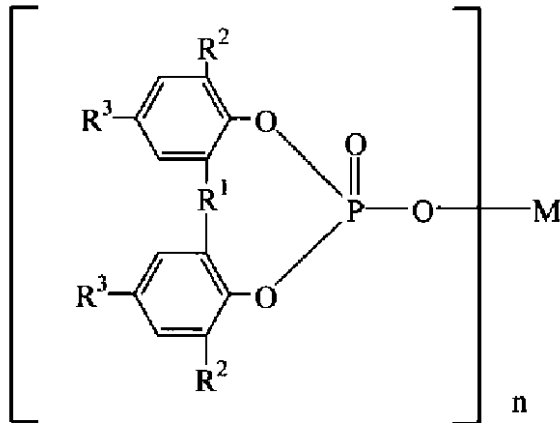
本発明で用いられる結晶核剤 (D) の例としては、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトール化合物、有機リン酸エステル系化合物、ロジン酸塩系化合物、C4 ~ C12 の脂肪族ジカルボン酸およびその金属塩などを挙げることができる。

【0059】

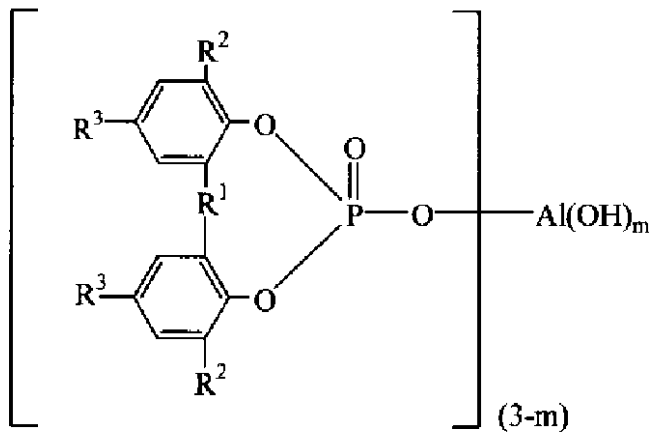
これらのうちでは、有機リン酸エステル系化合物が好ましい。有機リン酸エステル系化合物は、次に示す一般式 [III] および / または [IV] で表わされる化合物である。

【0060】

【化4】



[III]



[IV]

【0061】

前記の式 [III]、[IV] 中、R<sup>1</sup> は、炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基であり、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基であって、R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup> とは同じであっても異なってもよく、M は、1 ~ 3 価の金属原子であり、n は 1 ~ 3 の整数

10

20

30

40

50

であり、 $m$ は1または2である。

【0062】

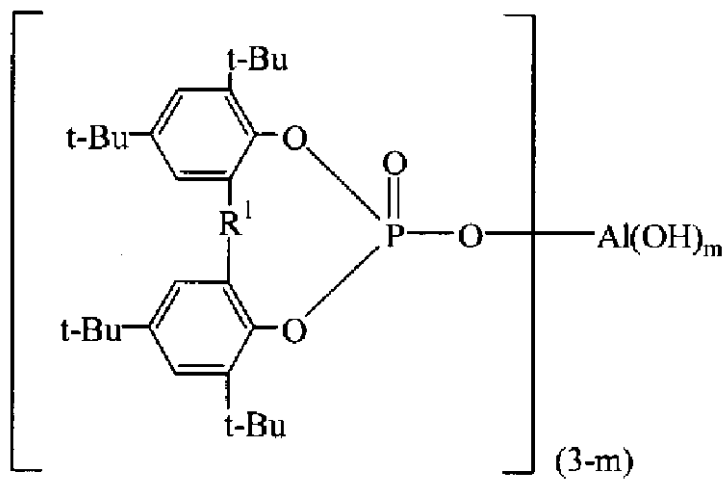
一般式[III]で表わされる有機リン酸エステル系化合物の具体例としては、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、およびこれらの二種以上の混合物などを挙げることができる。

【0063】

一般式[IV]で表わされるヒドロキシアリミニウムフォスフェート化合物も使用可能な有機リン酸エステル系化合物であって、特に $R^2$ および $R^3$ が共に*tert*-ブチル基である、一般式[V]で表わされる化合物が好ましい。

【0064】

【化5】



[V]

【0065】

式[V]において、 $R^1$ は、炭素原子数1~10の2価炭化水素基であり、 $m$ は1または2である。特に好ましい有機リン酸エステル系化合物は、一般式[VI]で表わされる化合物

10

20

30

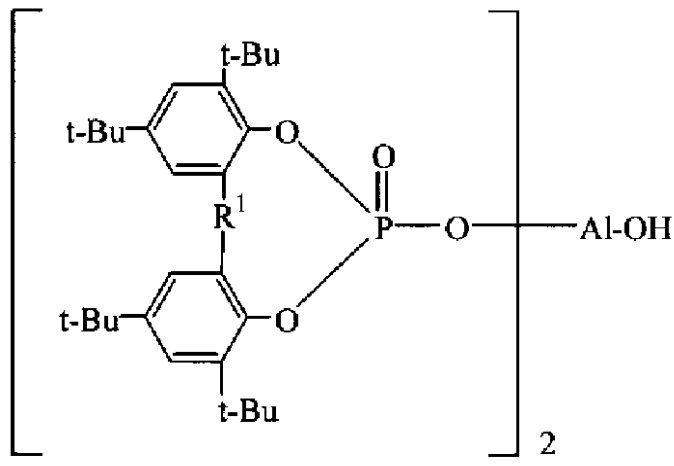
40

50

である。

【 0 0 6 6 】

【 化 6 】



[VI]

【 0 0 6 7 】

式[VI]において、 $R^1$ は、メチレン基またはエチリデン基である。具体的には、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチル)フォスフェート]、またはヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチル)フォスフェート]である。前記ソルビトール系化合物としては、具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*t*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールもしくは1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトール等を挙げることができる。特に、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトールまたは1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトールが好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明で結晶核剤(D)として使用可能なC<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>の脂肪族ジカルボン酸およびその金属塩としては、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、およびこれらのLi塩、Na塩、Mg塩、Ca塩、Ba塩、Al塩などを挙げることができる。また、本発明で結晶核剤(D)として使用可能な芳香族カルボン酸およびその金属塩としては、安息香酸、アリル置換酢酸、芳香族ジカルボン酸およびこれらの周期律表第1~3族金属塩であり、具体的には、安息香酸、*p*-イソプロピル安息香酸、*o*-第3級ブチル安息香酸、*p*-第3級ブチル安息香酸、モノフェニル酢酸、ジフェニル酢酸、フェニルジメチル酢酸、フタル酸、およびこれらのLi塩、Na塩、Mg塩、Ca塩、Ba塩、Al塩などを挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0069】

本発明で用いられる結晶核剤(D)は、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)あるいは該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して、通常は0.05~0.5重量部、好ましくは0.1~0.3重量部の割合で添加される。

## 【0070】

なお必要に応じて、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)あるいは該重合体を含むプロピレン系樹脂組成物に、プロピレン系樹脂(P)を添加しても良い。ここで使用されるプロピレン系樹脂(P)とは、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)とは異なるプロピレンの単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体、シンジオタクチックプロピレン系重合体、アタクチックプロピレン系重合体等を指す。ここで $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数4から炭素数20の $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。

10

## 【0071】

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)あるいは該共重合体を含む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、必要に応じて、ビタミン類、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、石油樹脂、ミネラルオイル等の添加物を含んでいてもよい。

## 【0072】

前記の各成分および必要に応じて各種添加剤を、例えばヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、タンブラーミキサー等の混合機でブレンドした後、一軸乃至二軸の押出機を用いてペレット状とした後、得られたペレットなどを用いて、押出成形、射出成形、射出延伸成形、中空成形等の各種方法により、各種成形体を得られる。以下、本発明の代表的な用途事例について記載する。

20

## 【0073】

## &lt;シーラントフィルム&gt;

従来プロピレン・エチレン共重合体に低温ヒートシール性を付与させる為に、プロピレン・ブテンランダム共重合体ゴム、ブテン・プロピレンランダム共重合体ゴムを添加していたが、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)によりこれらゴム成分の添加量を低減させることができ、シーラントフィルム製品製造コストの低減化が図れる。また、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)はポリエチレンに近い低温ヒートシール性を有すると同時にポリエチレンよりも剛性が高いので、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)により低温シーラントフィルムの薄肉化を図ることができる。

30

## 【0074】

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物により、製膜性が良好で高剛性かつ低温ヒートシール性を有するシーラントフィルムを得ることができる。シーラントフィルム用途では、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは110~150、更に好ましくは115~140である。また、室温n-デカンに可溶性部分(D<sub>s,01</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは20~30重量%である。

40

## 【0075】

## &lt;レトルト用フィルム&gt;

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物により、高透明性かつ耐衝撃性が良好なレトルト用フィルムを得ることができる。レトルト用フィルムでは、加熱処理時の耐熱性が要求される為、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の中でも融点が140~155、好ましくは145~155であるプロピレン系ランダムブロック共重合体を用いる。また、室温n-デカンに可溶性部分(D<sub>s,01</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは20~30重量%である。特に加熱処理温度が高いハイレトルト用途に使用する場合、本発明のプロピレン系ランダ

50



ムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物に融点155以上のポリプロピレン単独重合体を添加することが望ましい。

【0076】

<シュリンクフィルムおよびシュリンクラベル>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物により、高剛性かつ熱収縮性が良好なシュリンクフィルムおよびシュリンクラベルを得ることができる。これら用途では、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは115~140、更に好ましくは120~135である。また、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>50</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは15~30重量%である。ここで、ポリスチレン等の他の素材からなる熱収縮性フィルムの代替を図る場合、剛性および熱収縮性改良を目的として、石油樹脂あるいは融点155以上のポリプロピレン単独重合体を添加しても良い。

10

【0077】

<表面保護用粘着フィルム>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物は、適度に粘着性があり、かつ高温下でのブリード成分が少ないことから、表面保護用フィルム用の基材あるいは自己粘着型表面保護粘着フィルムとして使用することができる。

【0078】

ここで、表面用粘着フィルムの基本的構成は本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物を基材とし、必要に応じてそのフィルムの片面に粘着剤層を設けた構成をとる。本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)あるいは該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物を基材とした表面保護用粘着フィルムは、再剥離用途に使用する上で必要とされる適度な粘着性を有していながら、高温環境下に放置された場合にも粘着力が上昇して再剥離性を損なうことがないので、携帯電話、携帯ゲーム機、ディスプレイパネル等の電子機器、精密機器の表面保護粘着フィルムに好適に使用することができる。表面保護用粘着フィルム用途では、保護する部品に応じて機械特性を制御する必要があるが、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは115~155、更に好ましくは120~155である。また、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>50</sub>)の量は、通常は10~40重量%、好ましくは15~30重量%である。

20

30

【0079】

<その他、フィルム、シート用途>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物は、医療容器、食品包装、雑貨包装等のその他各種フィルム、シート用途に使用することができる。

【0080】

<射出成形体>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物は透明性、耐熱性、剛性および低温耐衝撃性に優れていることから、プレフィールドシリンジ等の医療容器、アイスクリーム容器等の食品容器、衣装ケース等の射出成形体へ好適に使用することができる。これら用途では、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは130~155、更に好ましくは140~155である。また、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>50</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは10~30重量%、更に好ましくは10~20重量%である。特に医療容器等のように加熱滅菌処理が必要な用途では、更に耐熱性を改良させる目的で、融点155以上のポリプロピレン単独重合体を添加しても良い。

40

【0081】

<射出延伸成形体>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピ

50

レン系樹脂組成物は透明性、耐熱性および低温耐衝撃性に優れていることから、飲料容器、調味料容器等の射出延伸成形体に好適に使用することができる。これら用途では、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは110~155、更に好ましくは120~155である。また、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>s.o.l</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは10~30重量%、更に好ましくは10~20重量%である。なお、本用途では剛性を改良する目的で融点155以上のポリプロピレン単独重合体を、また肉厚均一性を改良する為の改質材を必要に応じて添加しても良い。

#### 【0082】

<中空成形体>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物は高光沢、透明性、低温耐衝撃性に優れていることから、住宅洗剤ボトル、化粧製品用ボトル等の中空成形体に好適に使用することができる。これら用途では、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは110~145、更に好ましくは120~140である。また、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>s.o.l</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは10~30重量%である。なお、本用途では中空成形時の耐ドロウダウン性改良を目的して、超高分子量成分含有ポリプロピレン重合体等の改質材を必要に応じて添加しても良い。

#### 【0083】

<繊維>

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)および該共重合体を含むプロピレン系樹脂組成物は、柔軟性が良好なうえ、ベタツキが少ないことから、医療用途、衛生材用途、工業材用途等の不織布用繊維に使用することができる。これら用途では、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は100~155、好ましくは110~140、更に好ましくは115~130である。また、室温n-デカンに可溶な部分(D<sub>s.o.l</sub>)の量は、10~40重量%、好ましくは20~40重量%である。

#### 【0084】

[実施例]

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における物性の測定方法は次の通りである。

#### 【0085】

(m1)MFR(メルトフローレート)

MFRは、ASTM D1238(230、荷重2.16kg)に従って測定した。

#### 【0086】

(m2)融点(Tm)

示差走査熱量計(DSC、パーキンエルマー社製)を用いて測定を行った。ここで測定した第3stepにおける吸熱ピークを融点(Tm)と定義した。

#### 【0087】

(測定条件)

第1step : 10 /minで240 まで昇温し、10min間保持する。

#### 【0088】

第2step : 10 /minで60 まで降温する。

#### 【0089】

第3step : 10 /minで240 まで昇温する。

#### 【0090】

(m3)室温n-デカン可溶部量(D<sub>s.o.l</sub>)

最終生成物(すなわち、本発明のプロピレン系ランダムブロック重合体)のサンプル5gにn-デカン200mlを加え、145 で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20 まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物(以下、n-デカン不溶部:D<sub>i.n.s.o.l</sub>)を濾別した。濾液を約3倍量のアセトン中入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた(析出物(

10

20

30

40

50

A) )。析出物(A)とアセトンを濾別し、析出物を乾燥した。なお、濾液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。

【0091】

N-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

n-デカン可溶部量 (wt%) = [析出物(A)重量 / サンプル重量] × 100。

【0092】

(m4) Mw / Mn測定〔重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)〕

ウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mm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(株))および酸化防止剤としてBHT(和光純薬工業(株))0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%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  $M_w < 1000$  および  $M_w > 4 \times 10^6$  については東ソー(株)製を用い、  $1000 < M_w < 4 \times 10^6$  についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

10

【0093】

(m5) エチレンに由来する骨格の含有量

$D_{insol}$ 、 $D_{sol}$  中のエチレンに由来する骨格濃度を測定するために、サンプル20~30mgを1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(2:1)溶液0.6mlに溶解後、炭素核磁気共鳴分析( $^{13}C$ -NMR)を行った。プロピレン、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの定量はダイアッド連鎖分布より求めた。例えば、プロピレン-エチレン共重合体の場合、

20

【0094】

【数1】

$$PP = S_{\alpha\alpha}, EP = S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\beta}, EE = 1/2(S_{\beta\delta} + S_{\delta\delta}) + 1/4S_{\gamma\delta}$$

【0095】

を用い、以下の計算式(Eq-1)および(Eq-2)により求めた。

【0096】

【数2】

$$\text{プロピレン(mol\%)} = (PP + 1/2EP) \times 100 / [(PP + 1/2EP) + (1/2EP + EE)] \quad \text{--- (Eq-1)}$$

30

$$\text{エチレン(mol\%)} = (1/2EP + EE) \times 100 / [(PP + 1/2EP) + (1/2EP + EE)] \quad \text{--- (Eq-2)}$$

【0097】

(m6) 極限粘度[ ]

デカリン溶媒を用いて、135で測定した。サンプル約20mgをデカリン15mlに溶解し、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溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度  $sp$  を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の  $sp/C$  の値を極限粘度として求めた。

【0098】

$$[ ] = \lim (sp/C) \quad (C \rightarrow 0).$$

40

【0099】

(m7) 2,1-挿入結合量、1,3-挿入結合量の測定

$^{13}C$ -NMRを用いて、特開平7-145212号公報に記載された方法に従って、プロピレンの2,1-挿入結合量、1,3-挿入結合量を測定した。

【0100】

(m8) 半結晶化時間 ( $T_{1/2}$ )

示差走査熱量計(DSC、セイコーインスツル(株)製)を用いて測定を行った。

【0101】

(測定条件)

第1step : 10 /minで220まで昇温し、3min間保持する。

50

## 【 0 1 0 2 】

第2step : 60 /minで110 まで降温する。

## 【 0 1 0 3 】

(m9) フィルムのヒートシール性 (最低ヒートシール温度)

フィルムを5mm巾にサンプリングし、シール時間を1秒、圧力を0.2Mpaに設定してシールした。シールバーの上部温度を変動させ、下部を70 でヒートシールしたフィルムの両端を300mm/minで引張り、剥離する最大強度を測定し、上部温度 - ヒートシール強度の関係をプロットした図を作成した。このプロット図よりヒートシール強度が1 N / 1 5 mmを発現する温度を読み取り、最低ヒートシール温度とした。

## 【 0 1 0 4 】

(m10) フィルムのヤング率

JIS K 6781に準じて延伸フィルムのヤング率の測定を行った。なお、引張速度は200mm/min、チャック間距離は80mmである。

## 【 0 1 0 5 】

(m11) フィルムのインパクト試験

フィルムを5 cm × 5 cmにサンプリングし、所定温度下でインパクトテスター (下から上へハンマーを突きあげる方式) で面衝撃強度を測定した (ハンマーの条件: 先端1インチ、3.0 J)。

## 【 0 1 0 6 】

(m12) フィルムのヘイズ (HAZE)

ASTM D-1003に準拠して測定した。

## 【 0 1 0 7 】

また、80 、4日間加熱処理した後のフィルムについても同様にヘイズ測定をした。

## 【 0 1 0 8 】

(m13) フィルムのブロッキング性

M D方向10 cm × T D方向10 cmのフィルムのチルロール面どうしを重ね合わせ、50の恒温槽に200 g/cm<sup>2</sup>の荷重下で3日間保持する。その後、23 、湿度50%の室内にて24時間以上状態調節した後、引張速度200 mm/minで剥離させたときの剥離強度を測定し、剥離強度を試験片幅で割った値をブロッキング係数とした。ここで、ブロッキング係数が大きいほど、粘着性が大きい。

## 【 0 1 0 9 】

(m14) 射出成形体のIzod衝撃強度

アイゾット衝撃強度 (IZ) は、ASTM D256に準拠して下記の条件で測定した。

## 【 0 1 1 0 】

< 試験条件 >

温度 : 23

試験片 : 12.7 mm (幅) × 6.4 mm (厚さ) × 64 mm (長さ)

ノッチは機械加工により形成した。

## 【 0 1 1 1 】

(m15) 射出成形体の高速面衝撃強度 (H R I T)

高速面衝撃強度は以下の条件にて全破壊エネルギーを測定した。

## 【 0 1 1 2 】

< 試験条件 >

温度 : 0

試験片 : 120 mm (幅) × 130 mm (長さ) × 2.0 mm (厚さ) (角板)

速度 : 3m/s

撃芯 : 1/2インチ

受け台 : 3インチ。

## 【 0 1 1 3 】

(m16) 射出成形体の加熱変形温度

10

20

30

40

50

加熱変形温度は、ASTM D648に従って測定した。

【0114】

<試験条件>

試験片 : 12.7mm(幅) × 127mm(長さ) × 6.4mm(厚さ)

荷重 : 0.45MPa

試験片の厚み : 1/4インチ。

【0115】

(m17)射成形体のHAZE

HAZEは、ASTM D1003に準拠して測定した。

【0116】

<試験条件>

試験片 : 120mm(幅) × 130mm(長さ) × 2.0mm(厚さ)(角板)。

【0117】

[製造例1]

(1)固体触媒担体の製造

容量1リットル枝付フラスコにSiO<sub>2</sub>300gをサンプリングし、トルエン800mlを入れ、スラリー化した。

【0118】

次にスラリーを容量5リットルの4つ口フラスコへ移液し、トルエン260mlを加えた。

【0119】

ここにメチルアルミノキサン(以下、MAO) - トルエン溶液(アルベマール社製10wt%溶液)を2830ml導入し、室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

(2)固体触媒成分の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、容量5リットルの4つ口フラスコにW02004/08775号の記載に従って合成されたジフェニルメチレン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド(M1)を2.0g秤取った。フラスコをグローブボックスの外に出し、トルエン0.46リットルと上記(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルとを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。

【0120】

得られたジフェニルメチレン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

(3)予備重合触媒の製造

前記の(2)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109ml、ヘプタン100リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温15~20に保ち、エチレンを2020g導入し、180分間攪拌しながら反応させた。

【0121】

重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/リットルとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを10g含んでいた。

(4)本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40kg/時間、水素を5Nリットル/時間、上記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.6g/時間、トリエチ

10

20

30

40

50

ルアルミニウム 2 . 2 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3 . 2 MP a / Gであった。この反応における触媒を M 1 系触媒とする。

## 【 0 1 2 2 】

得られたスラリーを内容量 1 0 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 4 5 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1 . 5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0 . 2 mol%になるように供給した。重合温度 7 2 、圧力 3 . 1 MP a / G で重合を行った。

## 【 0 1 2 3 】

得られたスラリーを内容量 5 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 1 0 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1 . 5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0 . 2 mol%になるように供給した。重合温度 7 1 、圧力 3 . 0 MP a / G で重合を行った。

10

## 【 0 1 2 4 】

得られたスラリーを内容量 5 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 1 0 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1 . 5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0 . 2 mol%になるように供給した。重合温度 7 0 、圧力 3 . 0 MP a / G で重合を行った。

## 【 0 1 2 5 】

得られたスラリーを内容量 5 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 1 0 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0 . 1 1 mol%になるように供給した。重合温度 6 1 、圧力 2 . 9 MP a / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

20

## 【 0 1 2 6 】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-1) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-1) を、80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-1) の特性を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 7 】

## [ 製造例 2 ]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

30

## ( 1 ) 本重合

内容量 5 8 リットルの管状重合器にプロピレンを 4 0 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の ( 3 ) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 3 . 6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 2 . 2 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3 . 2 MP a / G であった。この反応における触媒を M 1 系触媒とする。

## 【 0 1 2 8 】

得られたスラリーを内容量 1 0 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 4 5 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1 . 5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0 . 2 mol%になるように供給した。重合温度 7 2 、圧力 3 . 1 MP a / G で重合を行った。

40

## 【 0 1 2 9 】

得られたスラリーを内容量 5 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 1 0 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1 . 5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0 . 2 mol%になるように供給した。重合温度 7 1 、圧力 3 . 0 MP a / G で重合を行った。

## 【 0 1 3 0 】

得られたスラリーを内容量 5 0 0 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 1 0 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度

50

が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol%になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0131】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.1 mol%になるように供給した。重合温度 54、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0132】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-2) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-2) を 80 で真空乾燥した。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-2) の特性を表 1 に示す。

10

【0133】

[製造例 3]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 3.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 2.2 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MPa / G であった。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

20

【0134】

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol%になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MPa / G で重合を行った。

【0135】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol%になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

30

【0136】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol%になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0137】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.1 mol%になるように供給した。重合温度 51、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

40

【0138】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-3) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-3) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-3) の特性を表 1 に示す。

【0139】

[製造例 4]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

50

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 3.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 2.2 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MP a / G であった。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

【0140】

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.6 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MP a / G で重合を行った。

10

【0141】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.6 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MP a / G で重合を行った。

【0142】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.6 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MP a / G で重合を行った。

20

【0143】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.11 mol% になるように供給した。重合温度 63、圧力 2.9 MP a / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0144】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-4) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-4) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-4) の特性を表 1 に示す。

30

【0145】

[製造例 5]

重合方法を以下のように変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 2.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.6 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MP a / G であった。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

【0146】

40

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 3.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.3 mol% になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MP a / G で重合を行った。

【0147】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 3.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.3 mol% になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MP a / G で重合を行った。

【0148】

50



得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 3.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.3 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0149】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.11 mol% になるように供給した。重合温度 61、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0150】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-5) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-5) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-5) の特性を表 1 に示す。

【0151】

[製造例 6]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 3.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 2.2 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MPa / G であった。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

【0152】

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MPa / G で重合を行った。

【0153】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0154】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0155】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.1 mol% になるように供給した。重合温度 48、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0156】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-6) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-6) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-6) の特性を表 1 に示す。

【0157】

[製造例 7]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 2.7 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.6 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MPa / G であった。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

【0158】

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.6 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MPa / G で重合を行った。

10

【0159】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.6 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0160】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 1.6 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

20

【0161】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.2 mol% になるように供給した。重合温度 61、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0162】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-7) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-7) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-7) の特性を表 1 に示す。

30

【0163】

[ 製造例 8 ]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム 952 g、デカン 4420 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 3906 g を、130 で 2 時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸 213 g を添加し、130 にてさらに 1 時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

【0164】

このようにして得られた均一溶液を 23 まで冷却した後、この均一溶液 750 ml を、-20 に保持された四塩化チタン 2000 ml 中に 1 時間にわたって滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を 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) 52.2 g を添加し、これより 2 時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を 2750 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。

40

【0165】

加熱終了後、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を用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

【0166】

50

上記の様にして調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を5.7重量%、マグネシウムを2.1重量%およびDIBPを2.0重量%の量で含有していた。

### (2) 予備重合触媒の製造

遷移金属触媒成分5.6g、トリエチルアルミニウム8.0g、ヘプタン80リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温50℃に保ちプロピレンを560g挿入し、60分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、遷移金属触媒成分濃度で0.7g/リットルとなるよう、ヘプタンを加えて調整した。この予備重合触媒は遷移金属触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

10

### (3) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、エチレン0.4kg/時間、水素を300Nリットル/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として0.4g/時間、トリエチルアルミニウム2.7g/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン1.8g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。環状反応器の温度は65℃であり、圧力は3.6MPa/Gであった。この反応における触媒をZn系触媒とする。

#### 【0167】

20

得られたスラリーを内容量100リットルの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、エチレン0.3kg/時間、水素を気相部の水素濃度が15.0mol%になるように供給した。重合温度63℃、圧力3.4MPa/Gで重合を行った。

#### 【0168】

得られたスラリーを内容量2.4リットルの挟み込み管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、480リットルの気相重合器にプロピレン/エチレン共重合体パウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.30(モル比)、水素/(エチレン+プロピレン)=0.066(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度70℃、圧力1.2MPa/Gで重合を行ってプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-8)を得た。

30

#### 【0169】

得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-8)を80℃で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-8)の特性を表1に示す。

#### 【0170】

##### [製造例9]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

### (1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを57kg/時間、水素を2.5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.3g/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は2.6MPa/Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

40

#### 【0171】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.4mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度60℃、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

#### 【0172】

50

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを11kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.4mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度59、圧力2.4MPa/Gで重合を行った。

【0173】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン-エチレンランダム共重合体(R-1)を得た。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-1)を80で真空乾燥させた。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-1)の特性を表1に示す。

【0174】

[製造例10]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを57kg/時間、水素を2.5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として4.9g/時間、トリエチルアルミニウム2.3g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30であり、圧力は2.7MPa/Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

【0175】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が3.9mol%、水素を気相部の水素濃度が0.28mol%になるように供給した。重合温度60、圧力2.6MPa/Gで重合を行った。

【0176】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを11kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が3.9mol%、水素を気相部の水素濃度が0.28mol%になるように供給した。重合温度59、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

【0177】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)を得た。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)を80で真空乾燥させた。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)の特性を表1に示す。

【0178】

[製造例11]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム952g、n-デカン4420mlおよび2-エチルヘキシルアルコール3906gを、130で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液に無水フタル酸213gを添加し、130に加熱して1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

【0179】

こうして得られた均一溶液を23まで冷却した後、この均一溶媒750mlを-20に保持された四塩化チタン2000ml中に1時間かけて滴下した。滴下後、得られた混合物の温度を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)52.2gを添加し、この温度を維持して2時間攪拌を続けた。

【0180】

次いで、熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750mlの四塩化チタンに再び懸濁させた後、再び110の温度で2時間加熱した。

【0181】

加熱終了後、再び熱時濾過により固体部を採取し、110のデカンおよびヘキサンを

10

20

30

40

50

用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

【0182】

上記の様に調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。

【0183】

固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を5.7重量%、マグネシウムを2.1重量%およびDIBPを2.0重量%の量で含有していた。

(2) 予備重合触媒の製造

遷移金属触媒成分5.6g、トリエチルアルミニウム8.0g、ヘプタン80リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温5 に保ちプロピレンを560g導入し、60分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。

10

【0184】

得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、遷移金属触媒成分濃度で0.7g/リットルとなるよう、ヘプタンを加えて調整した。この重合触媒は遷移金属触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

(3) 本重合

内容量100リットルの攪拌器付きベッセル重合器に触媒スラリーを固体触媒成分として1.1g/時間、トリエチルアルミニウム4.5g/時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン12.5g/時間を連続的に供給し、プロピレンを110kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が、0.8mol%、水素を気相部の水素濃度が0.65mol%になるように供給した。重合温度65、圧力2.7MPa/Gで重合を行った。この反応における触媒をZn系触媒とする。

20

【0185】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを18kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が、3.4mol%、1-ブテンを気相部の1-ブテン濃度が、2.7mol%、水素を気相部の水素濃度が1.8mol%になるように供給した。重合温度65、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

【0186】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体(r-1)を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体(r-1)を、80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダム共重合体(r-1)の特性を表1に示す。

30

【0187】

【 例 1 】

表 1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11
プロピレン系ランダム共重合体	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	R-1	R-2	r-1
触媒系	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	ZN系	M1	M1	ZN系
エチレン量 (mol%)	1.0	1.0	1.0	1.2	8.0	1.0	2.2	6.5	1.0	7.5	C2=5.3,C4=1.8
Mw/Mn	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	2.1	4.4	1.9	1.9	3.5
$D_{insol}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-挿入 (mol%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0
量 (wt%)	20	20	20	20	21	20	20	21	0.5 >	0.5 >	5.3
エチレン量 (mol%)	20	30	35	15	20	40	20	40	—	—	—
$D_{sol}$	2.1	2.2	2.1	2.0	2.1	2.2	0.9	2.2	—	—	—
$[\eta]$ (dl/g)	2.0	2.1	1.9	2.0	2.1	2.0	2.0	4.8	—	—	—
Mw/Mn	5.2	5.5	5.5	5.4	5.3	5.3	18	6	6.7	6	7
MFR (g/10min)	137	137	137	136	115	137	136	138	138	113	136
Tm (°C)											
製品											

【 実施例 1 】

【 0188 】

製造例1で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて溶融混練してペレット状のポリプロピレン樹

10

20

30

40

50

脂組成物を調製し、Tダイ押出機〔品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製〕を用いてキャストフィルムを製膜した。成形品の物性を表2に示す。

【0189】

< 溶融混練条件 >

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 180

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 400rpm

< フィルム成形 >

25mm Tダイ押出機 : 品番GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度 : 230

チルロール温度 : 30

引取速度 : 8.5m/min

フィルム厚さ : 30μm

【実施例2】

【0190】

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例2で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【実施例3】

【0191】

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例3で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-3)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【実施例4】

【0192】

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例4で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-4)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【実施例5】

【0193】

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例5で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-5)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【0194】

[比較例1]

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例6で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-6)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【0195】

[比較例2]

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例7で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-7)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【0196】

[比較例3]

実施例1においてプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-1)100重量部を製造例8で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-8)100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表2に示す。

【0197】

10

20

30

40

50

## [ 比較例 4 ]

実施例 1 においてプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 1 ) 1 0 0 重量部を製造例 9 で製造されたプロピレン - エチレンランダム共重合体 ( R - 1 ) 1 0 0 重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表 2 に示す。

【 0 1 9 8 】

## [ 比較例 5 ]

実施例 1 においてプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 1 ) 1 0 0 重量部を製造例 1 0 で製造されたプロピレン - エチレンランダム共重合体 ( R - 2 ) 1 0 0 重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表 2 に示す。

【 0 1 9 9 】

## [ 比較例 6 ]

実施例 1 においてプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 1 ) 1 0 0 重量部を製造例 1 1 で製造されたプロピレン系エチレン-ブテンランダム共重合体 ( r - 1 ) 1 0 0 重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表 2 に示す。

【 0 2 0 0 】



【 例 2 】

表 2

	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	比較例 5	比較例 6
プロピレン系共重合体	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	R-1	R-2	r-1
MFR(g/10min)	5.2	5.5	5.5	5.4	5.3	5.3	18	6	6.7	6	7
Tm(°C)	137	137	137	136	115	137	136	138	138	113	136
半結晶化時間@110°C(min)	0.44	0.44	0.43	0.56	結晶化せず	0.42	0.70	0.70	0.39	結晶化せず	1.12
ヤング率	510	600	620	520	350	680	450	470	980	500	560
30μm インパクト強度@0°C	7	26	31	5	27	32	3	20	1.6	5	3
キャスト最低ヒートシール温度(°C)	130	125	120	125	115	120	130	125	135	125	135
フィルム HAZE(%)	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	2.5	0.8	10	0.6	0.6	0.3
加熱処理後の HAZE(%)	1.3	2.4	6.4	1.3	1.2	8	8	15	0.8	0.9	2.7
ブロッキング係数(mN/cm)	230	--	--	220	--	--	--	--	42	110	--

【 0 2 0 1 】

[ 比較例 7 ]

製造例 1 で製造されたプロピレン系エチレン - ブテンランダム共重合体 ( r - 1 ) 80 重量部とプロピレン - ブテンランダム共重合体ゴム ( タフマー X M 7 0 7 0 ( 三井化学 ( 株 ) 商標 ) ( B - d - 1 ) 2 0 重量部と合わせて 1 0 0 重量部に対して、熱安定剤 IRGA NOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安定剤 IRGAFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量部をタンブラーにて混合

10

20

30

40

50

後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、Tダイ押出機〔品番：GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製〕にてキャストフィルムを製膜した。成形品の物性を表3に示す。

【0202】

< 熔融混練条件 >

同方向二軸混練機：品番：NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度：180

スクリー回転数：200rpm

フィーダー回転数：400rpm。

【0203】

< フィルム成形 >

25mm Tダイ押出機：品番：GT-25A、(株)プラスチック工学研究所製

押出温度：230

チルロール温度：30

引取速度：8.5m/min

フィルム厚さ：30μm。

【0204】

[ 比較例 8 ]

比較例7において、プロピレン-ブテンランダム共重合体ゴム(B-d-1)20重量部をプロピレン-ブテンランダム共重合体ゴム(タフマーBL2481(三井化学(株)商標)(B-d-2)20重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表3に示す。

【0205】

プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-3)のフィルム物性を、プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体/プロピレン-ブテンランダム共重合体ブレンド物との比較で表3にまとめた。

【0206】

プロピレン系ランダムブロック共重合体は、プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体/プロピレン-ブテンランダム共重合体ブレンド物と比較すると、同等の低温ヒートシール温度を有するうえ、加熱処理時の透明性低下が少なく、かつインパクト強度が良好である。従って、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体により、プロピレン-ブテンランダム共重合体をブレンドすることなく、低温ヒートシール性等の機能を付与できることが分かる。

【0207】

10

20

30

【表 3】

表 3

		実施例 2	実施例 3	比較例 7	比較例 8
プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)(PHR)		100	—	—	—
プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-3)(PHR)		—	100	—	—
プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体(r-1)		—	—	80	80
プロピレン-ブテンランダム共重合体ゴム B-d-1(PHR)		—	—	20	—
プロピレン-ブテンランダム共重合体ゴム B-d-2(PHR)		—	—	—	20
製品 (30 $\mu$ m キャスト フィルム)	MFR	5.5	5.5	7	8
	ヤング率	600	620	470	430
	インパクト強度@0°C	26	31	8	8
	最低ヒートシール温度(°C)	125	120	130	120
	HAZE (%)	1.2	1.0	0.4	0.9
	加熱処理後HAZE (%)	2.4	6.4	9	10

10

20

## 【0208】

プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)(融点138)の各ヒートシール温度でのヒートシール強度を以下に示す表4および図1にまとめた。




## 【0209】

【表 4】

表 4

			実施例2	比較例4	比較例5
プロピレン系共重合体			A-2	R-1	R-2
Tm		°C	137	138	113
半結晶化時間 @110°C		min	0.44	0.39	結晶化せず
ヒートシール強度	シール温度 (°C)	-	-	-	-
	110	N/15mm 幅	0.5	0.1	0.1
	115		0.5	0.2	0.4
	120		0.9	0.4	0.5
	125		2.0	0.6	1.3
	130		6.0	0.9	5.4
	135		7.2	1.4	7.1
	140		7.9	2.2	7.8
	145		7.9	5.5	7.7

## 【0210】

図1には、融点138のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)から得られたフィルムのヒートシール特性をヒートシール温度に対するヒートシール強度との関係で示した(図中では「」で示す)。比較のために融点は138であるがD<sub>so1</sub>が0、5重量%未満であるプロピレン系ランダム共重合体(R-1)から得られたフィルムのヒートシール特性(図中では「」で示す)および融点が113でありD<sub>so1</sub>が0、5重量%未満であるプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)から得られたフィルムのヒートシール特性(図中では「」で示す)を併せて記載する。

## 【0211】

図1に示すように、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)は、融点が138であるにも拘らず融点113のプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)と同等以上の低温ヒートシール性およびヒートシール強度を有している。また、融点138のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)と同等の融点138を示すが、D<sub>so1</sub>が0、5重量%未満であるプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-2)は、D<sub>so1</sub>がほとんど含有されてないために、同融点であるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)と比較してヒートシール特性が著しく劣ることがわかる。

## 【0212】

上記融点113のプロピレン系ランダム共重合体(R-2)は、形成されたフィルムは良好なヒートシール特性を有しているが、この融点113のプロピレン系ランダム共重合体(R-2)は、融点が138のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)と比較すると結晶化速度が遅いために、著しく製膜しにくいとの特性を有している。

## 【0213】

これらの結果から本発明の特性を満足するプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)は、低温ヒートシール性、ヒートシール強度が良好である上に、フィルム製膜性が良好であり、ヒートシール剤として好適に使用できることが判る。

## 【0214】

次に本発明のプロピレン系ランダムブロック重合体と、プロピレン-エチレンランダム

共重合体とのフィルム特性を、プロピレン系ランダムブロック共重合体（A - 1）のフィルム物性、プロピレン - エチレンランダム共重合体（R - 1）のフィルム特性およびプロピレン - エチレンランダム共重合体（R - 2）のフィルム特性を例にして対比する。

【0215】

表5に示すように、プロピレン系ランダムブロック共重合体（A - 1）は、プロピレン系ランダム共重合体と比較するとブロッキング係数が高いが、加熱処理時の透明性が殆ど低下せず、ブリード成分が殆ど無いことが分かる。また、プロピレン系ランダムブロック共重合体（A - 1）の融点は138 と比較的高く、高い耐熱性を有しながら、ブロッキング係数が高い。

【0216】

これらの特性を利用することにより、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体は、自己粘着型の再剥離可能な表面保護フィルム等に好適に使用することが可能である。

【0217】

【表5】

表 5

		実施例1	比較例4	比較例5
プロピレン系重合体		A-1	R-1	R-2
製品 (30 $\mu$ mキャストフィルム)	MFR(g/10min)	5.2	6.7	6
	Tm(°C)	137	138	113
	ヤング率	510	980	500
	HAZE(%)	1.0	0.6	0.6
	加熱処理後 HAZE(%)	1.3	0.8	0.9
	ブロッキング係数(mN/cm)	230	42	110

【0218】

[比較例9]

ポリエチレン樹脂（ミラソン11（（株）プライムポリマー商標）（C - 1））を、Tダイ押出機〔品番：GT - 25A、（株）プラスチック工学研究所製〕にてキャストフィルムを製膜した。成形品の物性を表6に示す。

【0219】

<フィルム成形>

25mm Tダイ押出機：品番：GT - 25A、（株）プラスチック工学研究所製

押出温度：230

チルロール温度：30

引取速度：8.5m/min

フィルム厚さ：30 $\mu$ m。

【0220】

[比較例10]

ポリエチレン樹脂（15100C（株）プライムポリマー商標（C - 2））を、Tダイ押出機〔品番：GT - 25A、（株）プラスチック工学研究所製〕にてキャストフィルムを製膜した。成形品の物性を表6に示す。

【0221】

<フィルム成形>

25mm Tダイ押出機：品番GT - 25A、（株）プラスチック工学研究所製

押出温度：230

チルロール温度：30

引取速度：8.5 m/min

フィルム厚さ：30 μm。

【0222】

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)とポリエチレン樹脂とのフィルム物性を比較した結果を表6にまとめた。

【0223】

プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)は、ポリエチレン樹脂(C-1)と同等の低温ヒートシール性を有しながら、ヤング率が高い。その為、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-2)は、現在使用されているポリエチレン樹脂製シーラントフィルムに対して、フィルムの薄肉化が可能である。

【0224】

【表6】

表 6

		実施例2	比較例9	比較例10
ポリエチレン樹脂		—	C-1	C-2
プロピレン系共重合体		A-2	—	—
製品 (30 μmキャスト フィルム)	MFR(g/10min)	5.5	14	22
	ヤング率	600	180	180
	インパクト強度@0°C	26	18	14
	最低ヒートシール温度(°C)	125	125	115
	HAZE(%)	1.2	2.2	1.0
	加熱処理後 HAZE(%)	2.4	2.4	1.1

【0225】

[製造例12]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40kg/時間、水素を5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として2.6g/時間、トリエチルアルミニウム1.6g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30であり、圧力は3.2MPa/Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

【0226】

得られたスラリーは内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4mol%になるように供給した。重合温度72、圧力3.1MPa/Gで重合を行った。

【0227】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4mol%になるように供給した。重合温度71、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

【0228】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0229】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.11 mol% になるように供給した。重合温度 61、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0230】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-9) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-9) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-9) の特性を表 7 に示す。

【0231】

[製造例 13]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、前記製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 2.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.6 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MPa / G であった。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

【0232】

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MPa / G で重合を行った。

【0233】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0234】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0235】

得られたスラリーは内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.11 mol% になるように供給した。重合温度 61、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0236】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-10) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-10) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-10) の特性を表 7 に示す。

【0237】

[製造例 14]

10

20

30

40

50

## (1) 固体触媒担体の製造

容量1リットル枝付フラスコにSiO<sub>2</sub>300gをサンプリングし、トルエン800mlを入れ、スラリー化した。次にスラリーを容量5リットルの4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mlを加えた。メチルアルミノキサン(以下、MAO)-トルエン溶液(アルベマール社製10wt%溶液)を2830ml導入した。室温のまま、30分間攪拌した。1時間で110℃に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

## (2) 固体触媒成分の製造(担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、容量5リットルの4つ口フラスコにW02006/068308号の記載に従って合成された[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド(M2)を2.0g秤取った。フラスコをグローブボックスから取り出し、トルエン0.46リットルと前記(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素雰囲気下で加え、30分間攪拌し担持を行った。得られた[3-(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]フルオレニル)(1,1,3-トリメチル-5-tert-ブチル-1,2,3,3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

## (3) 予備重合触媒の製造

前記の(2)で調製した固体触媒成分202g、トリエチルアルミニウム109ml、ヘプタン100リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温15~20℃に保ちエチレンを2020g導入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2g/リットルとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを10g含んでいた。

## (4) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40kg/時間、水素を5Nリットル/時間、前記製造例13の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として1.6g/時間、トリエチルアルミニウム1.0g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は3.2MPa/Gであった。この反応における触媒をM2系触媒とする。

## 【0238】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.5mol%になるように供給した。重合温度72℃、圧力3.1MPa/Gで重合を行った。

## 【0239】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.5mol%になるように供給した。重合温度71℃、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

## 【0240】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.5mol%になるように供給した。重合温度70℃、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

## 【0241】

10

20

30

40

50



得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.11 mol% になるように供給した。重合温度 61、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0242】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-11) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-11) は、80 で真空乾燥を行った。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-11) の特性を表 7 に示す。

【0243】

[製造例 15]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 14 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 13 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 1.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.0 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 であり、圧力は 3.2 MPa / G であった。この反応における触媒を M2 系触媒とする。

【0244】

得られたスラリーを内容量 1000 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.5 mol% になるように供給した。重合温度 72、圧力 3.1 MPa / G で重合を行った。

【0245】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.5 mol% になるように供給した。重合温度 71、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0246】

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 0.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.5 mol% になるように供給した。重合温度 70、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。

【0247】

得られたスラリーは内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.11 mol% になるように供給した。重合温度 61、圧力 2.9 MPa / G を保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0248】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-12) を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-12) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-12) の特性を表 7 に示す。

【0249】

[製造例 16]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 40 kg / 時間、水素を 5 N リットル / 時間、製造例 1 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 2.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.6 g / 時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態

10

20

30

40

50

にて重合した。管状反応器の温度は30 であり、圧力は3.2 MP a / Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

【0250】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4 mol%になるように供給した。重合温度72 、圧力3.1 MP a / Gで重合を行った。

【0251】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4 mol%になるように供給した。重合温度71 、圧力3.0 MP a / Gで重合を行った。

10

【0252】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4 mol%になるように供給した。重合温度70 、圧力3.0 MP a / Gで重合を行った。

【0253】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が0.11 mol%になるように供給した。重合温度54 、圧力2.9 MP a / Gを保つようにエチレンを供給し重合を行った。

20

【0254】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-13)を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-13)を80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-13)の特性を表7に示す。

【0255】

[製造例17]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

30

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40 kg / 時間、水素を5 Nリットル / 時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として2.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム1.6 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30 であり、圧力は3.2 MP a / Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

【0256】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.8 mol%になるように供給した。重合温度72 、圧力3.1 MP a / Gで重合を行った。

40

【0257】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.8 mol%になるように供給した。重合温度71 、圧力3.0 MP a / Gで重合を行った。

【0258】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.8 mol%になるように供給した。重合温度7

50

0、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

【0259】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度61、圧力2.9MPa/Gを保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0260】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A-14)を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-14)は、80で真空乾燥を行った。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A-14)の特性を表7に示す。

10

【0261】

[製造例18]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを57kg/時間、水素を2.5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として4.2g/時間、トリエチルアルミニウム2.6g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30であり、圧力は2.6MPa/Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

20

【0262】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4mol%になるように供給した。重合温度60、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

【0263】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを11kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が0.8mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4mol%になるように供給した。重合温度59、圧力2.4MPa/Gで重合を行った。

30

【0264】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン-エチレンランダム共重合体(R-3)を得た。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-3)を80で真空乾燥させた。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-3)の特性を表7に示す。

【0265】

[製造例19]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを57kg/時間、水素を2.5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.1g/時間、トリエチルアルミニウム1.9g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30であり、圧力は2.7MPa/Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

40

【0266】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が2.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.4mol%になるように供給した。重合温度60、圧力2.6MPa/Gで重合を行った。

【0267】

50

得られたスラリーを内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が 2.7 mol%、水素を気相部の水素濃度が 0.4 mol% になるように供給した。重合温度 59、圧力 2.5 MPa / G で重合を行った。

【0268】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン-エチレンランダム共重合体 (R-4) を得た。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体 (R-4) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体 (R-4) の特性を表 7 に示す。

【0269】

[製造例 20]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 8 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 58 リットルの管状重合器にプロピレンを 30 kg / 時間、エチレン 0.2 kg / 時間、水素を 250 N リットル / 時間、触媒スラリーを固体触媒成分として 0.4 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.9 g / 時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン 1.9 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。環状反応器の温度は 65 であり、圧力は 3.6 MPa / G であった。この反応における触媒を ZN 系触媒とする。

【0270】

得られたスラリーを内容量 100 リットルの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15 kg / 時間、エチレン 0.2 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 5.0 mol% になるように供給した。重合温度 63、圧力 3.4 MPa / G で重合を行った。

【0271】

得られたスラリーを内容量 2.4 リットルの挟み込み管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、480 リットルの気相重合器に プロピレン / エチレン共重合体 パウダーを送り、エチレン / プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン / (エチレン + プロピレン) = 0.11 (モル比)、水素 / (エチレン + プロピレン) = 0.024 (モル比) になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度 70、圧力 1.2 MPa / G で重合を行ってプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-15) を得た。

【0272】

得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-15) を 80 で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A-15) の特性を表 7 に示す。

【0273】

[製造例 21]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 8 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量 500 リットルの攪拌機付きベッセル重合器にプロピレンを 130 kg / 時間、気相部の水素濃度が 5 mol% になるように供給した。比較例 5 の (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 1.3 g / 時間、トリエチルアルミニウム 5.9 g / 時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン 5.9 g / 時間を連続的に供給した。重合温度は 65 であり、圧力は 3.0 MPa / G であった。この反応における触媒を ZN 系触媒とする。

【0274】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン-エチレンランダム共重合体ゴム (R-5) を得た。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴム (R-5) は、80 で真空乾燥を行った。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴム (R-5) の物性を表 7 に示す。

【0275】

10

20

30

40

50

## 〔製造例 2 2〕

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例 1 と同様の方法で行った。

## (1) 本重合

十分に窒素置換し、10 にした内容量 30 リットルの SUS 製オートクレーブに液体プロピレン 9 kg を導入し、エチレンを分圧として 0.5 MPa 導入した。十分に攪拌しながら 45 まで加温し、触媒挿入用ポットから、固体触媒成分として 0.6 g / ヘプタン 300 ml とトリエチルアルミニウム 0.5 ml の混合溶液を窒素でオートクレーブに加圧圧入した。この反応における触媒を M1 系触媒とする。

## 【0276】

60 で、20 分間重合を行った後、メタノールを添加し重合を停止した。重合終了後、プロピレンをパージし、充分窒素置換をし、ポリマー (B-a-1) を分別した。80 で真空乾燥を行った。得られたプロピレン系共重合体 (B-a-1) の物性を表 7 に示す。

## 【0277】

## 【 例 7 】

表 7

	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例22
プロピレン系重合体	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	R-3	R-4	A-15	R-5	B-a-1
触媒系	M1	M1	M2	M2	M1	M1	M1	M1	ZN系	ZN系	M1
エチレン量 (mol%)	1.1	1.1	1.8	1.8	1.1	1.0	1.1	5.6	3.7	3.7	---
Mw/Mn	1.9	1.9	2.3	2.3	1.9	2.1	1.9	2	4.4	4.4	---
$D_{insol}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	---
2,1-挿入 (mol%)	0.1	0.1	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	---
1,3-挿入 (mol%)	15	20	15	20	20	20	0.5>	0.5>	15	3.1	100
エチレン量 (mol%)	20	20	21	21	30	21	---	---	22	---	20
$[\eta]$ (dl/g)	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	0.9	---	---	2.2	---	2.0
Mw/Mn	2.0	2.0	2.3	2.3	2.0	2.3	---	---	4.8	---	2.1
MFR (g/10min)	17	15	21	18	15	50	26	21	15	20	---
$T_m$ (°C)	143	143	149	149	143	143	143	125	147	147	---

## 【 例 6 】

## 【 0 2 7 8 】

製造例 1 2 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 9 ) 1 0 0 重量部に対して、結晶核剤アデカスタブNA21 ( 旭電化 ( 株 ) 商標 ) 0 . 3 重量部、熱安定剤IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安定剤IRGAFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量部をタンブラーにて混

10

20

30

40

50

合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、射出成形機にてASTM試験片と角板（HAZE、高速面衝撃測定用）を成形した。成形品の機械物性を表8に示す。

【0279】

< 熔融混練条件 >

同方向二軸混練機 : 品番 NR2 - 36、ナカタニ機械（株）製  
 混練温度 : 190  
 スクリュー回転数 : 200 rpm  
 フィーダー回転数 : 400 rpm。

【0280】

< ASTM試験片射出成形条件 >

射出成形機 : 品番 IS100、東芝機械（株）製  
 シリンダー温度 : 190  
 金型温度 : 40。

【0281】

< 角板射出成形条件 >

射出成形機 : 品番AUTOSHOT Tseries MODEL100D、FANUC（株）製  
 シリンダー温度 : 210  
 金型温度 : 40。

【実施例7】

【0282】

実施例6においてプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-9）100重量部を製造例13で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-10）100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表8に示す。

【実施例8】

【0283】

実施例6においてプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-9）100重量部を製造例14で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-11）100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表8に示す。

【実施例9】

【0284】

実施例6においてプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-9）100重量部を製造例15で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-12）100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表8に示す。

【実施例10】

【0285】

実施例6においてプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-9）100重量部を製造例16で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-13）100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表8に示す。

【0286】

[ 比較例11 ]

実施例6においてプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-9）100重量部を製造例17で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-14）100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表8に示す。

【0287】

[ 比較例12 ]

実施例6においてプロピレン系ランダムブロック共重合体（A-9）100重量部を製造例18で製造されたプロピレン-エチレンランダム共重合体（R-3）100重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表8に示す。

【0288】

10

20

30

40

50

## [ 比較例 1 3 ]

実施例 6 においてプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 9 ) 1 0 0 重量部を製造例 1 9 で製造されたプロピレン - エチレンランダム共重合体 ( R - 4 ) 1 0 0 重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表 8 に示す。

【 0 2 8 9 】

## [ 比較例 1 4 ]

実施例 6 においてプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 9 ) 1 0 0 重量部を製造例 2 0 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 1 5 ) 1 0 0 重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表 8 に示す。

【 0 2 9 0 】

## [ 比較例 1 5 ]

実施例 6 においてプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A - 9 ) 1 0 0 重量部を製造例 2 1 で製造されたプロピレン - エチレンランダム共重合体 ( R - 5 ) 1 0 0 重量部に代えた以外は同様に行った。成形品の物性を表 8 に示す。

【 0 2 9 1 】



【 表 8 】

表 8

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
プロピレン共重合体	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	R-3	R-4	A-15	R-5
ペレット	17	15	21	18	15	50	26	21	15	20
MFR(g/10min)	143	143	149	149	143	143	143	125	147	147
Tm(°C)	65	241	59	244	620	50	26	58	270	46
izod 衝撃強度 23°C(J/m)	0.4	1.2	0.4	7.6	14.0	0.3	0.3	0.3	20	0.3
高速面衝撃強度0°C(J)	100	95	110	103	95	93	116	80	68	95
加熱変形温度(°C)	21	20	25	24	38	21	29	22	21	23
HAZE(%)										

【 実施例 11 】

【 0292 】

製造例 14 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A - 11) 95 重量部とポリエチレン樹脂 (エポリュース P0510 (株) プライムポリマー商標) (C - 3) 5 重量部とを合わせて 100 重量部に対して、結晶核剤アデカスタブ NA21 (旭電化 (株) 商標) 0.3 重量部、熱安定剤 IRGANOX1010 (チバガイギー (株) 商標) 0.1 重量部、熱安定剤 IRGAFOS168 (チバガイギー (株) 商標) 0.1 重量部、ステアリン酸カルシ

10

20

30

40

50

ウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、射出成形機にてASTM試験片と角板(HAZE、高速面衝撃測定用)を成形した。成形品の機械物性を表9に示す。

【0293】

< 熔融混練条件 >

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製  
 混練温度 : 190  
 スクリュー回転数 : 200rpm  
 フィーダー回転数 : 400rpm。

【0294】

< ASTM試験片射出成形条件 >

射出成形機 : 品番 IS100、東芝機械(株)製  
 シリンダー温度 : 190  
 金型温度 : 40。

10

【0295】

< 角板射出成形条件 >

射出成形機 : 品番AUTOSHOT Tseries MODEL100D、FANUC(株)製  
 シリンダー温度 : 210  
 金型温度 : 40。

【実施例12】

【0296】

製造例18で製造されたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R-3)80重量部と製造例21で製造されたプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴム(B-a-1)20重量部とを合わせて100重量部に対して、結晶核剤アデカスタブNA21(旭電化(株)商標)0.3重量部、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、射出成形機にてASTM試験片と角板(HAZE、高速面衝撃測定用)を成形した。成形品の機械物性を表9に示す。

20

【0297】

< 熔融混練条件 >

同方向二軸混練機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製  
 混練温度 : 190  
 スクリュー回転数 : 200rpm  
 フィーダー回転数 : 400rpm。

30

【0298】

< ASTM試験片射出成形条件 >

射出成形機 : 品番 IS100、東芝機械(株)製  
 シリンダー温度 : 190  
 金型温度 : 40。

40

【0299】

< 角板射出成形条件 >

射出成形機 : 品番AUTOSHOT Tseries MODEL100D、FANUC(株)製  
 シリンダー温度 : 210  
 金型温度 : 40。

【0300】

【表 9】

表 9

		実施例 1 1	実施例 1 2
プロピレン-エチレンランダム共重合体 A-11 (PHR)		9 5	—
プロピレン-エチレンランダム共重合体 R-3 (PHR)		—	8 0
プロピレン-エチレンランダム共重合体 B-a-1 (PHR)		—	2 0
ポリエチレン樹脂 (C-3) (PHR)		5	—
ペレット	MFR (g/10 mm)	1 9	1 8
	Tm (°C)	1 4 9	1 4 3
製品	Izod 衝撃強度 (23°C) (J/m)	1 1 0	2 2 0
	高速面衝撃強度 (0°C) (J)	1 9. 1	1. 0
	加熱変形温度 (°C)	1 0 8	9 7
	HAZE (%)	3 2	2 5

10

## 【0301】

プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A - 1 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体ゴム (R - 5) の射出成形品機械物性を比較した結果を表 1 0 に示す。

20

## 【0302】

プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A - 1 1) は、プロピレン - エチレンランダム共重合体ゴム (R - 5) と同等の透明性を有しながら、耐衝撃性、加熱変形温度が高い。これより本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) は、耐熱処理が必要とされ、かつ透明性と耐衝撃性が要求される食品容器、医療容器に好適に使用可能であることが判る。

## 【0303】

## 【表 1 0】

表 1 0

30

		実施例 8	比較例 1 5
プロピレン系共重合体		A - 1 1	R - 5
ペレット	MFR (g/10min)	2 1	2 0
	Tm (°C)	1 4 9	1 4 7
製品	Izod 衝撃強度 (23°C) (J/m)	5 9	4 6
	高速面衝撃強度 (0°C) (J)	0. 4	0. 3
	加熱変形温度 (°C)	1 1 0	9 5
	HAZE (%)	2 5	2 3

40

## 【産業上の利用可能性】

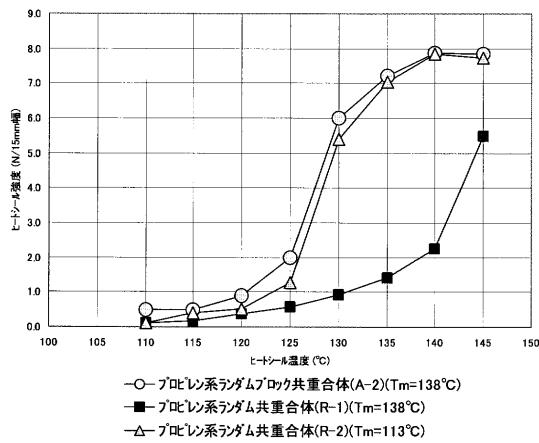
## 【0304】

本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) は、n-デカン不溶分 ( $D_{insol}$ ) が低融点であり、n-デカン可溶分 ( $D_{sol}$ ) が高分子量かつ組成分布が狭いという特性を有

50

しており、このプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはこれを含むプロピレン系樹脂組成物は、フィルム用途では低温ヒートシール性、透明性、耐衝撃性、熱収縮性に優れ、射出成形用途、射出延伸成形用途、中空成形用途では、耐熱性と剛性、耐衝撃性に優れる。従って、本発明のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)またはプロピレン系樹脂組成物は、各種包装用低温シーラント、食品包装用レトルトフィルム、熱収縮性フィルム、熱収縮性ラベル、表面保護用粘着性フィルム、医療用包装フィルム、医療用容器、食品用容器、飲料用容器等、各種成形体用途に好適に使用される。

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 橋詰 聡  
大阪府高石市高砂 1 - 6 株式会社プライムポリマー内
- (72)発明者 武居 邦彦  
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 株式会社プライムポリマー内
- (72)発明者 船谷 宗人  
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 5 1 8 0 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 3 1 4 6 2 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 4 8 1 5 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 297/00-06

A61J 1/05

A61J 1/10