

(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2010-18707

(P2010-18707A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 23/10 (2006.01)	C O 8 L 23/10	4 J O O 2
C O 8 L 23/20 (2006.01)	C O 8 L 23/20	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2008-180246 (P2008-180246)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成20年7月10日 (2008. 7. 10)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(72) 発明者	保谷 裕
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
			社内
		(72) 発明者	松永 幸治
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
			社内
		(72) 発明者	早川 用二
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
			社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および該組成物からなる成形体

(57) 【要約】

【課題】プロピレン系エラストマーの柔軟性、透明性を大きく損なわずに室温～高温での幅広い環境下でベタツキ感が抑制された成形体を提供する。

【解決手段】本発明のプロピレン系樹脂組成物（Y）は、軟質プロピレン重合体（A）60～100重量部と、プロピレン重合体（B）0～40重量部とからなる軟質プロピレン組成物（X）（ただし（A）成分と（B）成分との合計を100重量部とする）と、4－メチルー1－ペンテン系重合体（C）0.1～1.5重量部とを含み、前記軟質プロピレン重合体（A）が、下記（A1）～（A3）

（A1）ショアーA硬度が20～94の範囲にある、

（A2）プロピレン由来の構成単位が51～100モル％である、

（A3）DSCで観測される融点が100℃未満または観測されない、

を満たし、前記プロピレン重合体（B）が、下記（B1）

（B1）DSCで観測される融点が100℃以上175℃未満の範囲にある、

を満たし、かつ前記4－メチルー1－ペンテン系重合体（C）が、下記（C1）

（C1）デリカン溶媒中で135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01dl/g以上0.50dl/g未満の範囲にある、

を満たすことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

軟質プロピレン重合体（A）60～100重量部と、プロピレン重合体（B）0～40重量部とからなる軟質プロピレン組成物（X）（ただし（A）成分と（B）成分との合計を100重量部とする）と、4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）0.1～15重量部とを含み、前記軟質プロピレン重合体（A）が、下記（A1）～（A3）

（A1）ショアーA硬度が20～94の範囲にある、

（A2）プロピレン由来の構成単位が51～100モル％である、

（A3）DSCで観測される融点が100℃未満または観測されない、

を満たし、

前記プロピレン重合体（B）が、下記（B1）

（B1）DSCで観測される融点が100℃以上175℃未満の範囲にある、

を満たし、

かつ前記4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）が、下記（C1）

（C1）デリカン溶媒中で135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01dl/g以上0.50dl/g未満の範囲にある、

を満たすことを特徴とするプロピレン系樹脂組成物（Y）。

【請求項 2】

前記軟質プロピレン重合体（A）が、下記（A4）および（A5）

（A4）プロピレン由来の構成単位を51～90モル％、エチレン由来の構成単位を0～49モル％、炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位を0～49モル％含むプロピレンとエチレンとの共重合体またはプロピレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体またはプロピレンとエチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体（ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位の合計を100モル％とする）、

（A5） ^{13}C -NMRにより算出したアイソタクティックトライアド分率（mm）が85～99.9％である、

を満たし、かつ前記プロピレン重合体（B）が（B2）

（B2） ^{13}C -NMRにより算出したアイソタクティックペンタッド分率（mmmm）が90～99.8％である、

を満たす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（Y）。

【請求項 3】

前記軟質プロピレン重合体（A）が、下記（A6）～（A8）

（A6）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が3.5～1.2である、

（A7）下記に規定するB値が0.8～1.3である、

【数 1】

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

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

（A8）DSCで測定したガラス転移温度（Tg）が-10℃～-50℃の範囲に観測される、

を満たすことを特徴とする請求項1または2に記載のプロピレン系樹脂組成物（Y）。

【請求項 4】

前記軟質プロピレン組成物（X）が下記（X1）および（X2）

(X 1) ショアー A 硬度が 20～94 である、

(X 2) 2 mm t プレスシートの内部ヘイズが 0.1～15% かつ全光線透過率が 80～99.9% である、
を満たすことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物 (Y)。

【請求項 5】

前記 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C) が、下記 (C 2)～(C 5)

(C 2) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位が、50～100 重量%であり、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数が 2～20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種以上のオレフィンから導かれる構成単位の合計が、0～50 重量%である 4-メチル-1-ペンテン系重合体である、

(C 3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.0～5.0 の範囲にある、

(C 4) 示差走査熱量計で測定した融点 (Tm) が 120～245℃ の範囲にある、

(C 5) 臨界表面張力が、22～28 mN/m の範囲にある、
を満たすことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物 (Y)。

【請求項 6】

前記 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C) が、下記 (C 6)

(C 6) 下記式 (I) の関係を満たす、

$$A \leq 0.2 \times [\eta]^{(-1.5)} \quad \dots (I)$$

(上記式 (I) 中、A は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した場合の、上記 4-メチル-1-ペンテン系重合体中のポリスチレン換算の分子量が 1,000 以下となる成分の含有割合 (質量%) であり、 $[\eta]$ は上記 4-メチル-1-ペンテン系重合体のデリカン溶媒中で 135℃ で測定した極限粘度 (dl/g) である。) を満たすことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物 (Y)。

【請求項 7】

前記 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C) が、下記 (C 7)

(C 7) $^1\text{H-NMR}$ により算出した、上記 4-メチル-1-ペンテン系重合体中の末端二重結合量が 1000 炭素あたり 0.001 個以上 0.5 個以下である、
を満たすことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物 (Y)。

【請求項 8】

請求項 1～7 に記載のプロピレン系樹脂組成物 (Y) を溶融状態でせん断および/または一軸、二軸、平面伸張の流動を伴って得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は軟質プロピレン重合体 (A) を主成分とする軟質プロピレン組成物 (X) と 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C) からなる樹脂組成物、さらにはこれからなる成形体に関する。さらに詳しくは、柔軟性、透明性を高いレベルで維持しながら、室温～高温での幅広い環境下でベタツキ感が抑制された成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、柔軟性、耐熱性、透明性に優れるとともに、環境適性、衛生性を有したポリオレフィンからなる軟質材料として、プロピレンを主成分としたプロピレン系エラストマーが知られている (特許文献 1, 2)。このようなプロピレン系エラストマーは従来のオレフィン系エラストマーとは異なり優れた透明性、耐熱性 (高い軟化温度)、耐傷付き性を示

10

20

30

40

50

すため電気・電子機器部品、工業資材、家具、文房具、日用・雑貨用品、容器・包装用品、玩具、レジャー用品及び医療用品など幅広い用途への展開が試みられているが、材料が有するベタツキ感が問題になるケースがあり、適用用途に限られるケースがある。

【0003】

材料のベタツキを抑制するためには従来スリップ剤（滑剤）を添加する方法が知られており、例えば特許文献3ではプロピレン系エラストマーに高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類を添加する技術が具体的に開示されている。

【0004】

しかしながら、このようなスリップ剤（滑剤）は表面へのブリードによって白化するため製品上問題になるケースがある。また上記高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類はアルコールに溶出してしまうため、これと接触する製品へは適用できないことが問題になっている。

【0005】

このような問題を避けるために、低分子量ポリオレフィンからなるワックスを添加する技術が知られている。このようなワックスとしてはポリプロピレン系ワックスやポリエチレン系ワックスが知られているが、このようなワックスをプロピレン系エラストマーに配合する場合、両者の相容性によって得られる効果が大きく異なる。例えば、ポリエチレン系ワックスはプロピレン系エラストマーと相容しないため、これらからなる製品の透明性が大きく低下する場合がある。また、ポリプロピレン系ワックスはプロピレン系エラストマーとの相容性が良好であるために、ワックス成分が効果的に表面近傍へ局在されず十分なベタツキ抑制効果が発現しないことが考えられる。したがって、プロピレン系エラストマーと適度な相容性を有するワックスの探索が求められている。

【特許文献1】特開平09-309982号公報

【特許文献2】WO2004/087775

【特許文献3】特開2005-325194号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

プロピレン系エラストマーの柔軟性、透明性を大きく損なわずに室温～高温での幅広い環境下でベタツキ感が抑制された成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の[I]～[VIII]からなる。

[I] 軟質プロピレン重合体(A) 60～100重量部と、プロピレン重合体(B) 0～40重量部とからなる軟質プロピレン組成物(X)（ただし(A)成分と(B)成分との合計を100重量部とする）と、4-メチル-1-ペンテン系重合体(C) 0.1～15重量部とを含み、前記軟質プロピレン重合体(A)が、下記(A1)～(A3)

(A1) ショアーA硬度が20～94の範囲にある、

(A2) プロピレン由来の構成単位が51～100モル%である、

(A3) DSCで観測される融点が100℃未満または観測されない、

を満たし、

前記プロピレン重合体(B)が、下記(B1)

(B1) DSCで観測される融点が100℃以上175℃未満の範囲にある、

を満たし、

かつ前記4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)が、下記(C1)

(C1) デリカン溶媒中で135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01dl/g以上0.50dl/g未満の範囲にある、

を満たすことを特徴とするプロピレン系樹脂組成物(Y)。

[II] 前記軟質プロピレン重合体(A)が、下記(A4)および(A5)

(A4) プロピレン由来の構成単位を51～90モル%、エチレン由来の構成単位を0

10

20

30

40

50

～49モル%、炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位を0～49モル%含むプロピレンとエチレンとの共重合体またはプロピレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体またはプロピレンとエチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体（ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位の合計を100モル%とする）、

(A5) ^{13}C -NMRにより算出したアイソタクティックトライアド分率(mm)が85～99.9%である、

を満たし、かつ前記プロピレン重合体(B)が(B2)

(B2) ^{13}C -NMRにより算出したアイソタクティックペンタッド分率(mmmm)が90～99.8%である、

を満たすことを特徴とする[I]に記載のプロピレン系樹脂組成物(Y)。

[III] 前記軟質プロピレン重合体(A)が、下記(A6)～(A8)

(A6) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5～1.2である、

(A7) 下記に規定するB値が0.8～1.3である、

【0008】

【数1】

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

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

(A8) DSCで測定したガラス転移温度(Tg)が-10℃～-50℃の範囲に観測される、

を満たすことを特徴とする[I]または[II]に記載のプロピレン系樹脂組成物(Y)。

[IV] 前記軟質プロピレン組成物(X)が下記(X1)および(X2)

(X1) ショアーA硬度が20～94である、

(X2) 2mmtプレスシートの内部ヘイズが0.1～15%かつ全光線透過率が80～99.9%である、

を満たすことを特徴とする[I]～[III]のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物(Y)。

[V] 前記4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)が、下記(C2)～(C5)

(C2) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位が、50～100重量%であり、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数が2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種以上のオレフィンから導かれる構成単位の合計が、0～50重量%である4-メチル-1-ペンテン系重合体である、

(C3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0～5.0の範囲にある、

(C4) 示差走査熱量計で測定した融点(Tm)が120～245℃の範囲にある、

(C5) 臨界表面張力が、22～28mN/mの範囲にある、

を満たすことを特徴とする[I]～[IV]のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物(Y)。

[VI] 前記4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)が、下記(C6)

(C6) 下記式(I)の関係を満たす、

$$A \leq 0.2 \times [\eta]^{(-1.5)} \quad \dots (I)$$

(上記式(I)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し

10

20

30

40

50

た場合の、上記 4-メチル-1-ペンテン系重合体中のポリスチレン換算の分子量が 1,000 以下となる成分の含有割合（質量％）であり、 $[\eta]$ は上記 4-メチル-1-ペンテン系重合体のデリカン溶媒中で 135℃で測定した極限粘度（dl/g）である。）を満たすことを特徴とする [I] ~ [V] のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物（Y）。

[VII] 前記 4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）が、下記（C7）

（C7） $^1\text{H-NMR}$ により算出した、上記 4-メチル-1-ペンテン系重合体中の末端二重結合量が 1000 炭素あたり 0.001 個以上 0.5 個以下である、を満たすことを特徴とする [I] ~ [VI] のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物（Y）。

10

[VIII] [I] ~ [VII] に記載のプロピレン系樹脂組成物（Y）を溶融状態でせん断および／または一軸、二軸、平面伸張の流動を伴って得られる成形体。

【発明の効果】

【0009】

本発明のプロピレン系樹脂組成物（Y）は、柔軟性、透明性を高いレベルで維持しながら、室温～高温での幅広い環境下でベタツキ感が抑制された成形体とすることができる。

これらの成形体はポリプロピレン系エラストマーの特長である優れた透明性、耐傷付き性、耐白化性、耐熱性を有していることに加え、高温で使用してもべた付きが発生しないため、幅広い温度条件で利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0010】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明は、軟質プロピレン重合体（A）60～100重量部と、DSCで観測される融点が 100℃以上 175℃未満の範囲にあるプロピレン重合体（B）を 0～40重量部とからなる軟質プロピレン組成物（X）（ただし（A）成分と（B）成分との合計を 100重量部とする）と、4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）を 0.1～15重量部とを含む。

【0011】

本発明における軟質プロピレン重合体（A）は、以下の（A1）～（A3）を満たすものである。

30

（A1）ショアーA硬度が 20～94の範囲にある。好ましくは 25～90、より好ましくは 25～85の範囲にある。

（A2）プロピレン由来の構成単位が 51～100モル％である。好ましくは 51～90モル％、より好ましくは 60～80モル％である。

（A3）DSCで観測される融点が 100℃未満または観測されない。好ましくは 90℃未満または観測されない、より好ましくは 80℃未満または観測されない。

【0012】

これらの物性であることにより、柔軟性、耐熱性、透明性、低温特性（低いガラス転移温度）に優れた軟質プロピレン組成物（X）を得ることができる。

上記物性範囲にあるものであれば軟質プロピレン重合体（A）の分子構造（立体構造）は特に制限はなく、具体的にはアイソタクチック構造、シンジオタクチック構造、アタクチック構造のどれをも用いることができるが、成形性がよい（固化速度が速い）、機械強度や耐熱性に優れるなどの点において特にアイソタクチック構造のものが好適である。

40

【0013】

一般に、上記（A1）～（A3）の要件を満たすような軟質プロピレン重合体（A）を得るには、（1）触媒の選択等により、軟質プロピレン重合体（A）の分子構造規則性（立体規則性）を下げる、（2）プロピレン以外のモノマーを共重合させるなどの方法があるが、軟質プロピレン重合体（A）がアイソタクチック構造を示す場合には（2）の方法を選択する必要がある。

【0014】

50

本発明の軟質プロピレン重合体（Ａ）としては、プロピレンとエチレンとの共重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体またはプロピレンとエチレンと α -オレフィンとの共重合体が好ましく、具体的には以下の（Ａ４）、（Ａ５）の要件を満たすものが好ましい。

（Ａ４）プロピレン由来の構成単位を５１～９０モル％、エチレン由来の構成単位を０～４９モル％、炭素数４～２０の α -オレフィン由来の構成単位を０～４９モル％含むプロピレン・エチレン共重合体またはプロピレンと炭素数４～２０の α -オレフィンとの共重合体またはプロピレンとエチレンと炭素数４～２０の α -オレフィンとの共重合体（ここでプロピレンとエチレンと炭素数４～２０の α -オレフィンの合計を１００モル％とする）。

好ましくは、プロピレン由来の構成単位を好ましくは５１～９０モル％、より好ましくは６０～８９モル％、更に好ましくは６２～８８モル％、エチレン由来の構成単位を好ましくは７～２４モル％、より好ましくは８～２０モル％、更に好ましくは８～１８モル％、炭素数４～２０の α -オレフィン由来の構成単位を好ましくは３～２５モル％、より好ましくは３～２０モル％、更に好ましくは４～２０モル％の量含んでなるプロピレンとエチレンと炭素数４～２０の α -オレフィンとの共重合体（ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数４～２０の α -オレフィン由来の構成単位の合計を１００モル％とする）。

（Ａ５） ^{13}C -NMRにより算出したアイソタクティックトライアド分率（mm）が８５～９９．９％である。好ましくは８７～９９．８％である。

【００１５】

また本発明の軟質プロピレン重合体（Ａ）は、さらに以下の（Ａ６）～（Ａ８）を満たすものが特に好適である。

（Ａ６）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が、３．５～１．２である。好ましくは３．０～１．４、より好ましくは２．６～１．６である。

【００１６】

上記範囲内の分子量分布を有する軟質プロピレン重合体（Ａ）は、低分子量が少ないためベタツキ感が抑制されるなどの点で好ましい。

（Ａ７）下記に規定するＢ値が０．８～１．３である。好ましくは０．９～１．２、さらに好ましくは０．９～１．１である

【００１７】

【数１】

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

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

Ｂ値が上記範囲にある軟質プロピレン重合体（Ａ）は、後述のプロピレン重合体（Ｂ）との相容性に優れるなどの点において好ましい。Ｂ値が上記範囲より大きい場合、各モノマー（プロピレン、エチレン、炭素原子数４～２０の α -オレフィン）が交互に結合した交互共重合体に近い分子一次構造を有することを意味し、このような軟質プロピレン重合体（Ａ）はプロピレン重合体（Ｂ）との相容性が劣ることになる。またＢ値が上記範囲より小さい場合、各モノマーが密集したブロック共重合体に近い分子一次構造を有することを意味し、この場合も軟質プロピレン重合体（Ａ）とプロピレン重合体（Ｂ）との相容性が劣ることになる。

（Ａ８）DSCで測定したガラス転移温度（Tg）が－１０℃～－５０℃の範囲に観測さ

れる。好ましくは -15°C ～ -40°C の範囲に観測される。

【0018】

ガラス転移温度 (T_g) が上記範囲にある軟質プロピレン重合体 (A) は、立体規則性が高く (インバージョンが少ない)、組成分布が狭く均一な分子構造を有していることを意味しており、また本発明の軟質プロピレン組成物 (X) の低温特性も向上するため非常に好ましい。

また本発明の軟質プロピレン重合体 (A) は、さらに以下の (A9) を満たすものが好適である。

(A9) メルトフローレート (MFR) (ASTMD1238、 230°C 、 2.16 kg 荷重下) は $0.01\sim 200\text{ g}/10\text{ 分}$ であることが好ましく、 $0.05\sim 100\text{ g}/10\text{ 分}$ であることがより好ましく、 $0.1\sim 50\text{ g}/10\text{ 分}$ であることがさらに好ましい。

10

【0019】

MFRがこの範囲にあると、本発明の軟質プロピレン組成物 (X) の強度や耐衝撃性、あるいはこれらに加工する際の成形性が向上するため好ましい。

本発明の軟質プロピレン重合体 (A) の製造方法について特に制限は無く、オレフィンをアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造で立体規則性重合することのできる公知の触媒、例えば固体状チタン成分と有機金属化合物を主成分とする触媒、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒の存在下でプロピレンを重合あるいはプロピレンとエチレンおよび/または他の α -オレフィンを共重合させることによって製造することができるが、特に好ましい形態として示した (A4)～(A8) の要件を満たす軟質プロピレン重合体 (A) は、メタロセン触媒の存在下、プロピレン、エチレンおよび炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることにより得られる。メタロセン触媒としては、例えば国際公開2004-087775の触媒、例えば実施例e1からe5に記載の触媒等を用いることができる。

20

【0020】

上記範囲を満たす軟質プロピレン重合体 (A) は、特定のモノマー組成および高い立体規則性を有するため良好な低温特性 (低いガラス転移温度) や破断強度を示す。またプロピレン重合体 (B) との相容性も向上するため、これを用いた軟質プロピレン組成物 (X) の透明性も向上する。

プロピレン重合体 (B) :

30

本発明におけるプロピレン重合体 (B) としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンと少なくとも1種のプロピレン以外のエチレンを含む炭素原子数が2～20の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられるが、エチレンまたは炭素原子数が4～10の α -オレフィンが好ましい。

【0021】

プロピレン重合体 (B) の具体的な形態としては次のような重合体が挙げられる。耐熱性に優れるホモポリプロピレン (通常、プロピレン以外のエチレンを含む炭素原子数が2～20の α -オレフィンの共重合成分が3mol%未満である公知のもの)、耐熱性と柔軟性のバランスに優れるブロックポリプロピレン (通常3～35wt%のノルマルデカン溶出ゴム成分を有する公知のもの)、さらには柔軟性と透明性のランダムポリプロピレン (通常、プロピレン以外のエチレンを含む炭素原子数が2～20の α -オレフィンの共重合成分が3mol%以上20mol%未満、好ましくは3mol%以上10mol%未満である公知のもの) などを目的に応じて選択することができる。また、必要に応じては複数のプロピレン重合体 (B) を併用することができ、例えば融点や剛性の異なる2種類以上の成分 (たとえばランダムポリプロピレンとホモポリプロピレンなど) を用いることもできる。

40

【0022】

50

本発明におけるプロピレン重合体 (B) は、以下の (B 1) を満たすものである。

(B 1) 本発明におけるプロピレン重合体 (B) は、DSCで観測される融点が100℃以上175℃未満である。好ましくは115℃～170℃、より好ましくは130℃～170℃の範囲にある。

【0023】

本発明のプロピレン重合体 (B) は、以下の (B 2) を満たすものが好ましい。

(B 2) 本発明のプロピレン重合体 (B) には、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造のどちらも用いることができるが、特に好ましいのはアイソタクチック構造のものであり、¹³C-NMRにより算出したアイソタクティックペンタッド分率 (mmmm) が90～99.8%のものである。好ましくは93%～99.7%、より好ましくは95%～99.6%のものである。

10

【0024】

このようなプロピレン重合体 (B) を用いると、前述の軟質プロピレン重合体 (A) における好ましい形態として示した (A 1)～(A 5) または (A 1)～(A 8) の要件を満たすプロピレン・エチレン共重合体またはプロピレン・ α -オレフィン共重合体またはプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体と良好に相容し、軟質プロピレン組成物 (X) の物性が良好になるため好ましい。

【0025】

本発明のプロピレン重合体 (B) は、以下の (B 3) を満たすものが好ましい。

(B 3) 本発明のプロピレン重合体 (B) のメルトフローレート (MFR) (ASTMD 1238、230℃、2.16kg荷重下) については特に制限はないが、好ましくは0.01～1000g/10分、より好ましくは0.05～400g/10分であり、さらに好ましくは0.1～100g/10分である。

20

【0026】

本発明のプロピレン重合体 (B) の製造方法としては特に制限はなく公知の方法で得られるが、例えばマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物および電子供与体からなるチーグラ触媒系、またはメタロセン化合物を触媒の成分として用いたメタロセン触媒系でプロピレンを重合あるいはプロピレンと他の α -オレフィンを用いて共重合することにより製造することができる。

30

【0027】

軟質プロピレン組成物 (X) :

本発明に用いる軟質プロピレン組成物 (X) は、前記軟質プロピレン重合体 (A) 単体または前記軟質プロピレン重合体 (A) と前記プロピレン重合体 (B) との混合物からなる。

【0028】

ここで、軟質プロピレン組成物 (X) は、プロピレン重合体 (B) を含有すると、軟質プロピレン組成物 (X) の機械物性や耐熱性などの物性を向上させる効果があり、耐熱性が要求される用途へ本発明の軟質プロピレン組成物 (X) を適用する際にはプロピレン重合体 (B) を含有することが非常に効果的となるため好ましい。

40

【0029】

軟質プロピレン組成物 (X) は、軟質プロピレン重合体 (A) を60～100重量部、好ましくは70～97重量部、より好ましくは75～95重量部、プロピレン重合体 (B) を0～40重量部、好ましくは3～30重量部、より好ましくは5～25重量部 (ただし (A) 成分と (B) 成分との合計を100重量部とする) 含有する。

【0030】

本発明に用いる軟質プロピレン組成物 (X) を得る方法としては特に制限はないが、軟質プロピレン重合体 (A) およびプロピレン重合体 (B) を同時または逐次に重合して組成物を得る方法、独立に得た軟質プロピレン重合体 (A) およびプロピレン重合体 (B) を、混合して得る方法、さらには軟質プロピレン重合体 (A) またはプロピレン重合体 (

50

B) の一方を先に製造し、他の一方を生産する工程で先に製造したものを投入する方法などが挙げられる。

【0031】

本発明の軟質プロピレン組成物 (X) には、本発明の目的を損なわない範囲内で他の重合体を任意成分として含んでも良い。その場合、配合量には特に制限はないが、例えば本発明の軟質プロピレン組成物 (X) 100重量部に対して0.1～30重量部程度であることが好ましい。

【0032】

このような他の重合体として好ましいのは、エチレンを主成分 (51mol%以上) とするエチレン系重合体または共重合体であり、これらを配合すると軟質プロピレン組成物 (X) の柔軟性や低温特性が向上する。

10

【0033】

また他のエラストマー、他の樹脂を含まないで、重合体成分としては軟質プロピレン重合体 (A) およびプロピレン重合体 (B) のみからなることも1つの態様である。この場合特に透明性に優れる。

【0034】

本発明の軟質プロピレン組成物 (X) には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、銅害防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

20

【0035】

また、本発明の軟質プロピレン組成物 (X) は極性モノマーなどによってグラフト変性されていてもよい。具体的には軟質プロピレン組成物 (X) を構成する軟質プロピレン重合体 (A) とプロピレン重合体 (B) の少なくとも一方または両方が極性モノマーによりグラフト変性されている形態を意味する。

【0036】

本発明の軟質プロピレン組成物 (X) としては、は以下の (X1)、(X2) の物性を有するものが好適である。

(X1) ショアーA硬度が20～94である。好ましくは25～90、より好ましくは25～85である。

30

(X2) 2mmtプレスシートの内部ヘイズが0.1～15%かつ全光線透過率が80～99.9%である。好ましくは内部ヘイズが0.1～10%、全光線透過率が85～99.9%である。

【0037】

本発明の軟質プロピレン組成物 (X) の物性が、(X1)、(X2) を満たす場合、得られる成形体の柔軟性や透明性が優れるため好適である。

本発明に用いる軟質プロピレン組成物 (X) としては、は以下の (X3) の物性を有するものがさらに好適である。

(X3) メルトフローレート (MFR) (ASTMD1238、230℃、2.16kg荷重下) については特に制限はないが、0.01～1000g/10分、好ましくは0.05～400g/10分であり、より好ましくは0.1～100g/10分である。

40

4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C) :

本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、以下の (C1) を満たす。

(C1) デリカン溶媒中で135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.01dl/g以上0.50dl/g未満の範囲にある。好ましくは0.02～0.45dl/g、より好ましくは0.03～0.40dl/gの範囲である。極限粘度 $[\eta]$ がこの範囲にあると、樹脂改質剤として離型効果に優れるとともに、樹脂中への分散性に優れるため力学物性への影響も小さい。

【0038】

本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、以下の (C2) ～ (C5)

50

を満たすものが好適である。

(C2) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位が50~100重量%、好ましくは60~100重量%、より好ましくは70~100重量%であり、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数が2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種以上のオレフィンから導かれる構成単位の合計が0~50重量%、好ましくは0~40重量%、より好ましくは0~30重量%である4-メチル-1-ペンテン系重合体である。

【0039】

本発明における4-メチル-1-ペンテン系重合体に用いられる、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエン、官能化ビニル化合物などが挙げられる。

10

【0040】

本発明における4-メチル-1-ペンテン系重合体に用いられる、直鎖状または分岐状の α -オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、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、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2~20、好ましくは2~10の直鎖状の α -オレフィン；例えば3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセンなどの好ましくは5~20、より好ましくは5~10の分岐状の α -オレフィンが挙げられる。

20

【0041】

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数3~20、好ましくは5~15のものが挙げられる。

【0042】

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、および α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o,p -ジメチルスチレン、 o -エチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

30

【0043】

共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数4~20、好ましくは4~10のものが挙げられる。

【0044】

非共役ポリエンとしては、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン(DMDT)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの炭素原子数5~20、好ましくは5~10のものが挙げられる。

40

【0045】

官能化ビニル化合物としては、水酸基含有オレフィン、ハロゲン化オレフィン、アクリル酸、プロピオン酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7

50

-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸などの不飽和カルボン酸類、アリルアミン、5-ヘキセンアミン、6-ヘプテンアミンなどの不飽和アミン類、(2,7-オクタジエニル)コハク酸無水物、ペンタプロペニルコハク酸無水物および上記不飽和カルボン酸類にある化合物の例示において、カルボン酸基をカルボン酸無水物基に置き換えた化合物などの不飽和酸無水物類、上記不飽和カルボン酸類にある化合物の例示において、カルボン酸基をカルボン酸ハライド基に置き換えた化合物などの不飽和カルボン酸ハライド類、4-エポキシ-1-ブテン、5-エポキシ-1-ペンテン、6-エポキシ-1-ヘキセン、7-エポキシ-1-ヘプテン、8-エポキシ-1-オクテン、9-エポキシ-1-ノネン、10-エポキシ-1-デセン、11-エポキシ-1-ウンデセンなどの不飽和エポキシ化合物類などが挙げられる。

【0046】

上記水酸基含有オレフィンとしては、水酸基含有のオレフィン系化合物であれば特に制限は無いが、例えば末端水酸化オレフィン化合物が挙げられる。末端水酸化オレフィン化合物として具体的には、例えばビニルアルコール、アリルアルコール、水酸化-1-ブテン、水酸化-1-ペンテン、水酸化-1-ヘキセン、水酸化-1-オクテン、水酸化-1-デセン、水酸化-1-ドデセン、水酸化-1-テトラデセン、水酸化-1-ヘキサデセン、水酸化-1-オクタデセン、水酸化-1-エイコセンなどの炭素原子数2~20、好ましくは2~10の直鎖状の水酸化 α -オレフィン；例えば水酸化-3-メチル-1-ブテン、水酸化-4-メチル-1-ペンテン、水酸化-3-メチル-1-ペンテン、水酸化-3-エチル-1-ペンテン、水酸化-4,4-ジメチル-1-ペンテン、水酸化-4-メチル-1-ヘキセン、水酸化-4,4-ジメチル-1-ヘキセン、水酸化-4-エチル-1-ヘキセン、水酸化-3-エチル-1-ヘキセンなどの好ましくは5~20、より好ましくは5~10の分岐状の水酸化 α -オレフィンが挙げられる。

【0047】

上記ハロゲン化オレフィンとして具体的には、塩素、臭素、ヨウ素等周期表第17族原子を有するハロゲン化 α -オレフィン、例えばハロゲン化ビニル、ハロゲン化-1-ブテン、ハロゲン化-1-ペンテン、ハロゲン化-1-ヘキセン、ハロゲン化-1-オクテン、ハロゲン化-1-デセン、ハロゲン化-1-ドデセン、ハロゲン化-1-テトラデセン、ハロゲン化-1-ヘキサデセン、ハロゲン化-1-オクタデセン、ハロゲン化-1-エイコセンなどの炭素原子数2~20、好ましくは2~10の直鎖状のハロゲン化 α -オレフィン；例えばハロゲン化-3-メチル-1-ブテン、ハロゲン化-4-メチル-1-ペンテン、ハロゲン化-3-メチル-1-ペンテン、ハロゲン化-3-エチル-1-ペンテン、ハロゲン化-4,4-ジメチル-1-ペンテン、ハロゲン化-4-メチル-1-ヘキセン、ハロゲン化-4,4-ジメチル-1-ヘキセン、ハロゲン化-4-エチル-1-ヘキセン、ハロゲン化-3-エチル-1-ヘキセンなどの好ましくは5~20、より好ましくは5~10の分岐状のハロゲン化 α -オレフィンが挙げられる。

【0048】

4-メチル-1-ペンテンとともに用いられる上記オレフィン類は、1種類であっても良く、2種類以上の組み合わせで用いることもできる。4-メチル-1-ペンテンとともに用いられる上記オレフィン類として特に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等が好適に用いられる。

(C3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0~5.0である。好ましくは1.0~4.5、より好ましくは1.0~4.0、特に好ましくは1.0~3.5である。Mw/Mnが上記範囲内であると、分子量分布の低分子量領域成分の含有量を少なくでき、樹脂改質剤として用いた場合、成形品のベタつきを抑えることができるとともに、高分子量成分の含有量を少なくできるため、成形品中での分散性にも優れ、力学特

10

20

30

40

50

性への影響が小さくなる。このような分子量分布は、熱分解による製造も可能であるが、好ましくはチーグラ触媒、より好ましくは後述するメタロセン触媒を用い4-メチル-1-ペンテン系重合体を製造することで得られる。

(C4) 示差走査熱量計で測定される融点(T_m)が、120～245℃であり、好ましくは130～240℃、より好ましくは140～235℃である。融点(T_m)がこの範囲にあると、樹脂改質剤として用いた場合の成形加工性と、4-メチル-1-ペンテン系重合体保存時の耐ブロッキング性のバランスに優れる。4-メチル-1-ペンテン系重合体の融点は、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体である場合には、数平均分子量(M_n)に依存する。例えば、4-メチル-1-ペンテン単独重合体の分子量を低くすれば、得られる重合体の融点を低く制御できる。4-メチル-1-ペンテン系重合体が4-メチル-1-ペンテンと4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2～20のオレフィンとの共重合体である場合には、4-メチル-1-ペンテン系重合体の融点は、数平均分子量(M_n)の大きさに依存するとともに、重合時の4-メチル-1-ペンテンに対する4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2～20のオレフィンの使用量、およびその種類により制御できる。例えば、4-メチル-1-ペンテンに対する4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2～20のオレフィンの使用量を増加すると、得られる重合体の融点を低くできる。

(C5) 臨界表面張力が22～28mN/m、好ましくは、23～27.5mN/m、さらに好ましくは24～27.5mN/mである。臨界表面張力がこの範囲にあると、成形品に優れた離型性を付与できる。このような臨界表面張力は、4-メチル-1-ペンテン系重合体における、4-メチル-1-ペンテンの構成単位に依存し、前記好適な臨界表面張力を得るには、4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)中の4-メチル-1-ペンテンの量は、20～100重量%、好ましくは、30～100重量%、より好ましくは50～100重量%である。

【0049】

本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、以下の(C6)を満たすものがさらに好適である。

(C6) 下記式(I)の関係を満たす。

$$A \leq 0.2 \times [\eta]^{(-1.5)} \quad \dots (I)$$

(上記式(I)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合の、上記4-メチル-1-ペンテン系重合体中のポリスチレン換算の分子量が1,000以下となる成分の含有割合(質量%)であり、[η]は上記4-メチル-1-ペンテン系重合体のデリカン溶媒中で135℃で測定した極限粘度(dl/g)である。)上記(I)式の条件を満たす4-メチル-1-ペンテン系重合体を用いた場合には、成形品の離型性を高めることができ、また成形品の力学特性が損なわれることがない。上記(I)式の条件を満たす4-メチル-1-ペンテン系重合体は、好ましくは後述するメタロセン触媒を用いて製造することができる。

【0050】

通常、樹脂改質剤としてプロピレン重合体に対し極限粘度が低い4-メチル-1-ペンテン系重合体を配合し、成形加工を行った場合、分子量がより低い4-メチル-1-ペンテン系重合体は、溶融状態においてスクリュウ、バレル、ダイ等の成形機の内壁面に作用するせん断を減らすために、内壁面近傍に局在すると予測される。ダイ等から成形体が固化する過程においても、局在状態が維持されることにより、結果として、成形品の表層に4-メチル-1-ペンテン系重合体が存在し易くなり、成形品の離型性が高まるものと考えられる。しかしながら、離型性が高まったとしても、4-メチル-1-ペンテン系重合体そのもののブロッキングしたり、成形品の力学物性が損なわれる場合があった。また、得られる成形品の離型効果が十分でない場合もあった。

【0051】

本発明者らが検討した結果、4-メチル-1-ペンテン系重合体のうち、分子量が1,000以下の成分の割合が極限粘度との関係で極めて重要であることが分かった。その詳

細なメカニズムは明らかではないが、4-メチル-1-ペンテン系重合体の中でも特に分子量1,000以下の成分はベタつきを有すると考えられる。したがって、分子量1,000以下の成分を一定割合以下としないと、樹脂改質剤として離型効果が十分に得られないものと推定される。また、4-メチル-1-ペンテン系重合体そのものがブロッキングし易くなるとも考えられる。更には、分子量1,000以下といった特に分子量が低い成分は力学物性の低下も引き起こすと推定される。

【0052】

本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、以下の(C7)を満たすものが特に好適である。

(C7) ^1H -NMRにより算出した、上記4-メチル-1-ペンテン系重合体中の末端二重結合量が、1000炭素あたり0.001個以上100個以下であるが、好ましくは、1000炭素あたり0.001個以上0.5個以下、より好ましくは0.001個以上0.4個以下、特に好ましくは0.001個以上0.3個以下であることが好ましい。このような末端二重結合量は、熱分解による製造も可能であるが、好ましくはチーグラー触媒、より好ましくは後述するメタロセン触媒を用い4-メチル-1-ペンテン系重合体を製造することで得られる。

(C8) 本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、ヨウ素価が0.001g/100g以上180g/100g以下が好ましく、0.001g/100g以上0.9g/100g以下がより好ましく、さらに好ましくは0.001g/100g以上0.7g/100g以下、最も好ましくは0.001g/100g以上0.5g/100g以下である。このようなヨウ素価は、熱分解による製造も可能であるが、好ましくはチーグラー触媒、より好ましくは後述するメタロセン触媒を用い4-メチル-1-ペンテン系重合体を製造することで得られる。

【0053】

なお、4-メチル-1-ペンテン系重合体のヨウ素価は次の方法により測定した。すなわち、2gの4-メチル-1-ペンテン系重合体を100mlのデカリンに150℃で溶解し、50℃になるまで室温放置後、1mmolの一塩化ヨウ素の溶解した20mlの酢酸を添加する。時々攪拌しながら30分暗所に放置後、10%ヨウ化カリウム水溶液を20ml添加し、0.1Nチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。100gの試料に付加したヨウ素のg数を示すヨウ素価を次式で計算した。

【0054】

$$\text{ヨウ素価} = 1.269 (B - A) / C$$

ここで、AとBはそれぞれ試料と空実験で滴定に要したチオ硫酸ナトリウムのml数、Cは試料のg数である。

(C9) 本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、10℃でのn-デカン可溶分量が0.01重量%以上99重量%以下（前記4-メチル-1-ペンテン系重合体を100重量%とする）が好ましい。より好ましくは0.01重量%以上80重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%以上40重量%以下である。このようなn-デカン可溶分量とするためには、熱分解、チーグラー触媒による製造も可能であるが、好ましくは、後述するメタロセン触媒で製造する。なお、n-デカン可溶分量は、4-メチル-1-ペンテン系重合体約3gをn-デカン450mlに加え、145℃で溶解後10℃まで冷却し、濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより測定した。

(C10) 本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、 ^{13}C -NMRにより算出したアイソダイアドタクティシティーが70%~99%が好ましく、より好ましくは80~99%、さらに好ましくは90~99%、特に好ましくは93~99%である。このようなアイソダイアドタクティシティーは、熱分解による製造も可能であるが、好ましくはチーグラー触媒、より好ましくは後述するメタロセン触媒を用い4-メチル-1-ペンテン系重合体を製造することで得られる。アイソダイアドタクティシティーは、以下の方法で測定した。

【0055】

4-メチル-1-ペンテン系重合体のアイソダイアドタクティシティーは、ポリマー鎖中の任意の2個の頭尾結合した4-メチル-1-ペンテン単位連鎖を平面ジグザグ構造で表現した時、そのイソブチル分岐の方向が同一である割合と定義し、 ^{13}C -NMRスペクトルから下記式により求めた。

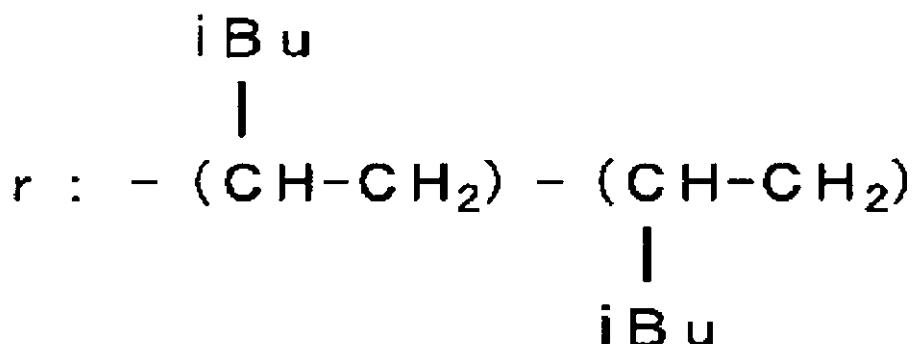
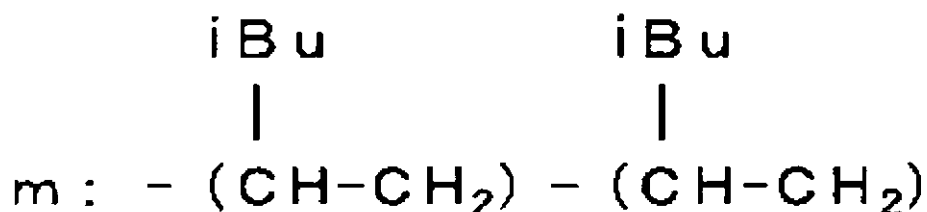
【0056】

アイソダイアドタクティシティー (%) = $[m / (m + r)] \times 100$

式中、 m 、 r は下記式

【0057】

【化1】



で表される頭-尾で結合している4-メチル-1-ペンテン単位の主鎖メチレンに由来する吸収強度を示す。

【0058】

^{13}C -NMRスペクトルは、 ^1H 共鳴周波数400MHzの核磁気共鳴装置を用い、試料をNMRサンプル管(5mmφ)中でヘキサクロロブタジエン、*o*-ジクロロベンゼンまたは1,2,4-トリクロロベンゼン約0.5mlに、ロック溶媒である重水素化ベンゼンを約0.05ml加えた溶媒中で完全に溶解させた後、120℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。測定条件は、フリップアングル45°、パルス間隔5sec以上を選択する。ケミカルシフトは、ベンゼンを127.7ppmとして設定し、他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とした。

【0059】

ピーク領域は、41.5～43.3ppmの領域をピークプロファイルの極小点で区切り、高磁場側を第1領域、低磁場側を第2領域に分類した。第1領域では、(m)で示される4-メチル-1-ペンテン単位2連鎖中の主鎖メチレンが共鳴するが、モノマーに繋がるメチレンのピークも重なるため、上記の第1領域から34.5～35.5ppmのモノマー由来のピーク面積を2倍したものを引いた積算値を「 m 」とした。

【0060】

第2領域では、(r)で示される4-メチル-1-ペンテン単位2連鎖の主鎖メチレンが共鳴し、その積算値を「 r 」とした。

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

10

20

30

40

50

定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

【0061】

本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体の製造方法について説明する。

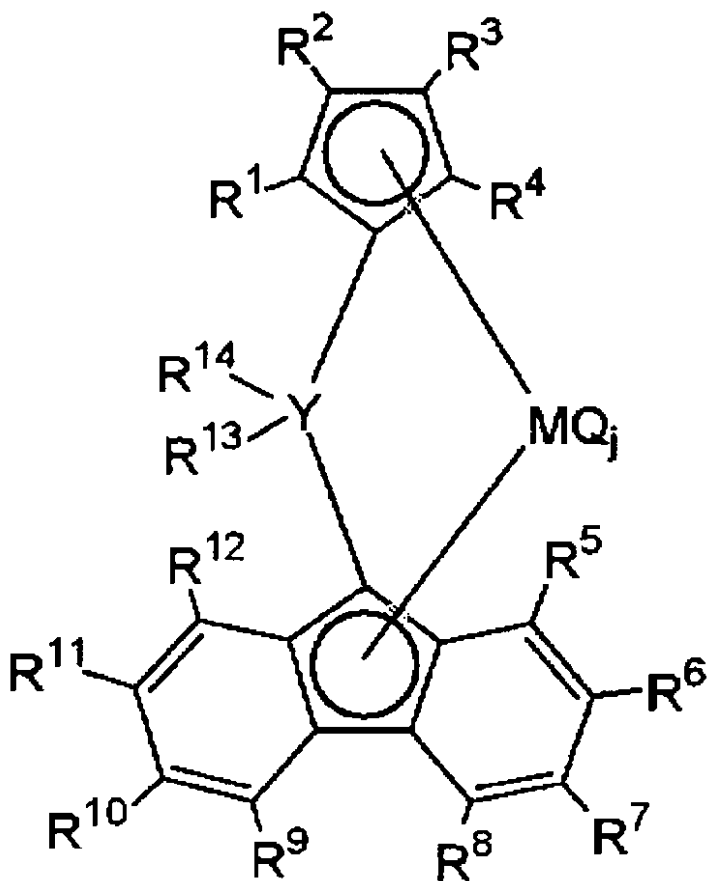
本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体は、オレフィン類を直接重合して得られるものであってもよく、また高分子量の4-メチル-1-ペンテン系重合体を熱分解して得られるものであってもよく、またそれら4-メチル-1-ペンテン系重合体を溶媒に対する溶解度の差で分別する溶媒分別、あるいは沸点の差で分取する分子蒸留などの方法を用いて精製したものであっても良い。

【0062】

本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体の製造には、従来公知の触媒、例えばマグネシウム担持型チタン触媒、国際公開第01/53369号パンフレット、国際公開第01/27124号パンフレット、特開平3-193796号公報あるいは特開平02-41303号公報中に記載のメタロセン触媒などが好適に用いられる。さらに好ましくは、本発明に用いられる4-メチル-1-ペンテン系重合体の製造には、下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を用いたオレフィン重合触媒が好適に用いられる。

【0063】

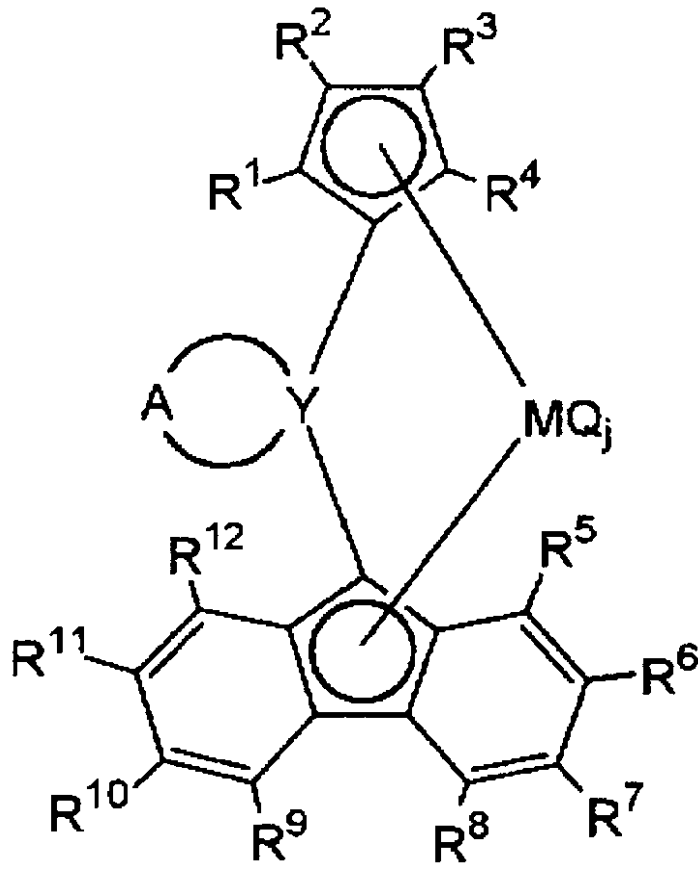
【化2】



(1)

【0064】

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^1 から R^4 までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、Aは一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基であり、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよく、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Yは炭素またはケイ素であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

上記一般式(1)または(2)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0065】

炭化水素基としては、好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、または炭素原子数7～20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでもよい。その具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリル等が挙げられる。

【0066】

ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数 1～4 かつ炭素原子数 3～20 のアルキルシリル基またはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。なお、 R^1 および R^3 は水素であり、かつ R^2 は炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基であることが好ましく、 R^2 は立体的に嵩高い置換基であることがさらに好ましく、 R^2 は炭素原子数 4 以上の置換基であることが特に好ましい。

【0067】

フルオレン環上の R^5 から R^{12} までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基として、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル等を挙げることができる。

10

【0068】

また、フルオレン環上の R^5 から R^{12} の置換基は、合成上の容易さから左右対称、すなわち $R^5=R^{12}$ 、 $R^6=R^{11}$ 、 $R^7=R^{10}$ 、 $R^8=R^9$ であることが好ましく、無置換フルオレン、3,6-二置換フルオレン、2,7-二置換フルオレンまたは2,3,6,7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環上の3位、6位、2位、7位はそれぞれ R^7 、 R^{10} 、 R^6 、 R^{11} に対応する。

【0069】

上記一般式(1)の R^{13} と R^{14} は、水素、炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

20

【0070】

Yは炭素またはケイ素である。一般式(1)の場合は、 R^{13} と R^{14} はYと結合し、架橋部として置換メチレン基または置換シリレン基を構成する。好ましい具体例として、例えば、メチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン等を挙げることができる。

30

【0071】

一般式(2)の場合は、Yは一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数 2～20 の2価の炭化水素基Aと結合し、シクロアルキリデン基またはシクロメチレンシリレン基等を構成する。好ましい具体例として、例えば、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスシクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン等を挙げることができる。

【0072】

40

一般式(1)および(2)のMは、周期表第4族から選ばれる金属であり、Mとしてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

Qはハロゲン、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、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み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒ

50

ドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、Qは同一でも異なった組み合わせでもよいが、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であるのが好ましい。

【0073】

本発明における上記メタロセン化合物の具体例としては、WO 01 / 27124中に例示される化合物が好適に挙げられるが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0074】

本発明における4-メチル-1-ペンテン系重合体の製造が、メタロセン触媒を用いて行われる場合、触媒成分は

(i) 上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、

(ii) (ii-1) 有機金属化合物、

(ii-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(ii-3) メタロセン化合物(i)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、

さらに必要に応じて、

(iii) 微粒子状担体

から構成される、一般に公知の方法で重合触媒として用いることが出来、例えばWO 01 / 27124記載の方法を採用することが出来る。

【0075】

本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法においては、不活性炭化水素溶媒を用いてもよく、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、重合に用いる4-メチル-1-ペンテンを含んだオレフィン類自身を溶媒として用いることもできる。

【0076】

重合を行うに際して、成分(i)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。

成分(ii-1)は、成分(ii-1)と、成分(i)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(ii-1) / M]が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分(ii-2)は、成分(ii-2)中のアルミニウム原子と、成分(i)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(ii-2) / M]が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。成分(ii-3)は、成分(ii-3)と、成分(i)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(ii-3) / 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。

【0077】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～400℃、好ましくは10～300℃、より好ましくは10～250℃の範囲である。重合温度が低すぎると単位触媒あたりの重合活性が低下してしまい、工業的に好ましくない。

【0078】

重合圧力は、通常、常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0079】

重合に際して生成ポリマーの分子量や極限粘度 $[\eta]$ 、重合活性を制御する目的で水を添加することができ、その量はオレフィン1kgあたり0.001～100NL程度が

10

20

30

40

50

適当である。

【0080】

本発明における4-メチル-1-ペンテン系重合体は、例えば、4-メチル-1-ペンテンおよび炭素原子数2～20のオレフィンの仕込量、重合触媒の種類、重合温度、重合時の水素添加量などを調整することにより、融点、立体規則性および分子量、極限粘度 $[\eta]$ 等を制御することで作り分けることができる。

【0081】

本発明における4-メチル-1-ペンテン系重合体は、パウダーでもペレットで用いられ
てもよい。

プロピレン系樹脂組成物(Y)、これからなる成形体：

本発明のプロピレン系樹脂組成物(Y)は、前記軟質プロピレン組成物(X)100重量部に対し、4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)を0.1～15重量部、好ましくは0.5～12重量部、より好ましくは1～10重量部を含むものである。

【0082】

軟質プロピレン組成物(X)と4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)との混合形態については特に制限はないが、好ましい形態として前記の方法で得られる軟質プロピレン組成物(X)と4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)を固体状態(通常ドライブレンドといわれる)で混合した形態、あるいは軟質プロピレン組成物(X)と4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)が溶融混練された形態などが上げられる。なお、後者においては、軟質プロピレン重合体(A)およびプロピレン重合体(B)によって軟質プロピレン組成物(X)を製造する際に4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)を配合することによりプロピレン系樹脂組成物(Y)を軟質プロピレン組成物(X)の製造と同時に得る形態も含む。

【0083】

本発明のプロピレン系樹脂組成物(Y)には、本発明の目的を損なわない範囲内で他の重合体を任意成分として含んでも良い。その場合、配合量には特に制限はないが、例えば本発明のプロピレン系樹脂組成物(Y)中の軟質プロピレン組成物(X)100重量部に対して0.1～30重量部程度であることが好ましい。

【0084】

このような他の重合体として好ましいのは、エチレンを主成分(51モル%以上)とするエチレン系重合体または共重合体であり、これらを配合するとプロピレン系樹脂組成物(Y)の柔軟性や低温特性が向上する。

【0085】

また本発明のプロピレン系樹脂組成物(Y)には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、銅害防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0086】

本発明のプロピレン系樹脂組成物(Y)からなる成形体とは、プロピレン系樹脂組成物(Y)を直接成形する方法、または本発明の軟質プロピレン組成物(X)を成形する際に4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)を添加する方法(例えば、プロピレン系樹脂組成物(Y)を成形機(押出機)にて成形する際、成形機(押出機)の途中から4-メチル-1-ペンテン系重合体(C)をフィードする方法など)で得られた成形体を意味する。また本発明のプロピレン系樹脂組成物(Y)からなる成形体の加工方法として好ましいのは、プロピレン系樹脂組成物(Y)を溶融状態でせん断および/または一軸、二軸、平面伸張の流動を伴って成形する方法であり、公知の方法であれば特に制限はないが、主にせん断流動を伴う成形方法の具体例としては、押出成形、射出成形、メルトブロー成形など公知の成形法が挙げられ、主に一軸、二軸、平面伸張流動を伴う成形方法の具体例としては、Tダイ(フィルム)成形、ブロー成形、延伸など公知の方法が挙げられる。ここで、溶融状態とは、組成物Xの融点以上350℃未満、好ましくは170℃～350℃の範

囲をいう。

【0087】

本発明の軟質プロピレン組成物（X）と4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）は熱力学的には相溶しないため、このようにして得られた成形体の表面に4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）成分が局在すると考えられる。優れた耐熱性、低タック性を有する4-メチル-1-ペンテン系重合体（C）の効果によって得られた成形体は室温～高温での幅広い環境下でベタツキ感が抑制される。

【0088】

本発明のプロピレン系樹脂組成物（Y）からなる成形体の好ましい形態としては、シート、フィルム、パイプもしくはチューブ、ボトル、繊維、テープなどが挙げられ、これらを用いた代表的用途例を以下に挙げるが、特にこれらに限られるものではない。

10

【0089】

キャップライナー、ガスケット、ガラス中間膜、ドア、ドア枠、窓枠、廻縁、巾木、開口枠等、床材、天井材、壁紙等、文具、オフィス用品、滑り止めシート、建材表皮材、パイプ、電線、シース、ワイヤーハーネス、プロテクトフィルム粘着層、ホットメルト粘着材、サニタリー用品、医療バッグ・チューブ、不織布、伸縮材、繊維、靴底、靴のミッドソール、インナーソール、ソール、サンダル、包装用フィルム、シート、食品包装用フィルム（外層、内層、シーラント、単層）、ストレッチフィルム、ラップフィルム、食器、レトルト容器、延伸フィルム、通気性フィルム。

【実施例】

20

【0090】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明および以下の実施例において、重合体または組成物の物性は、以下のように測定した。

[各モノマー組成比]

^{13}C -NMRスペクトルの解析により求めた。

[B値]

特開2007-186664に記載された方法に従って、 ^{13}C -NMRスペクトルの解析により求めた。

30

[立体規則性（mmまたはmmmm）]

^{13}C -NMRスペクトルの解析により求めた。

【0091】

アイソタクティックトライアド分率（mm）は、国際公開2004-087775号パンフレットの21頁7行目から26頁6行目までに記載された方法で求めた。

アイソタクティックペンタッド分率（mmmm）は、先行公報（特開2003-147135号公報）に記載されている方法に基づいて計算した。

[分子量分布]

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

40

[融点、ガラス転移温度]

50

DSCの発熱・吸熱曲線を求め、昇温時の最大融解ピーク位置の温度を T_m 、とした。測定は、試料をアルミパンに詰め、(i) 100℃/分で200℃まで昇温して200℃で5分間保持したのち、(ii) 20℃/分で-50℃まで降温し、次いで(iii) 20℃/分で200℃まで昇温し、得られた吸熱曲線を解析して求めた。

[ショアーA硬度]

190℃に設定した油圧式熱プレス成形機（プレス成形時に離型フィルムとして100μmのルミラー（PETフィルム）を用いて、5分余熱後、10MPa加圧下で2分で成形したのち、20℃で10MPaの加圧下で4分間冷却することにより得た所定の厚みのシート用いて、成形後室温で72時間経過させた後、A型測定器を用い、押針接触後直ちに目盛りを読み取った（ASTM D-2240に準拠）。軟質プロピレン重合体（A）および軟質プロピレン組成物（X）については、厚さ2mmのシートを、プロピレン系樹脂組成物（Y）については、実施例に記載の厚さ1mmのシートを用いた。

[メルトフローレート（MFR）]

ASTM D-1238に準拠し、190℃または230℃、2.16kg荷重におけるMFRを測定した。

[透明性（内部ヘイズ、全ヘイズ、光線透過率）]

軟質プロピレン組成物（X）については、厚さ2mmのシートを、プロピレン系樹脂組成物（Y）については、実施例に記載の厚さ1mmのシートを用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-2000」、C光源を用いてシクロヘキサノール溶液中で拡散透過光量および全透過光量を測定し、下式によりヘイズを計算した。

【0092】

内部ヘイズ = $100 \times (\text{拡散透過光量}) / (\text{全透過光量})$

全ヘイズ = $100 \times (\text{拡散透過光量}) / (\text{全透過光量})$

全光線透過率 = $100 \times (\text{全透過光量}) / (\text{入射光量})$

[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 η_{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 η_{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 η_{sp}/C の値を極限粘度として求めた。

$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0 \text{ [分子量]})$

[臨界表面張力]

画像処理式・固液界面解析システム（協和界面科学社製Dropmaster500）を用いて、23℃、50%RHの雰囲気下で、試験サンプル表面に表面張力の判明している4種類のぬれ張力試験用混合液（エチレングリコールモノエチルエーテル／ホルムアミド、表面張力各31、34、37、40mN/m）を滴下し、接触角を測定した。測定は5枚の試験サンプルについて行い、その平均値を求めた。この接触角 θ から算出される $\cos \theta$ （Y軸）と、試験用混合液の表面張力（X軸）とから得られる点（5個以上）をX-Y座標にプロットし、これらの点の最小二乗法より得られる直線と、 $\cos \theta = 1$ との交点に対応する表面張力（X軸）を臨界表面張力（mN/m）とした。

【0093】

なお、臨界表面張力測定用の試験サンプルの調整は以下の通りとし、それぞれ臨界表面張力を測定した。

4-メチル-1-ペンテン系重合体については、SUSプレート上に4-メチル-1-ペンテン系重合体をキャストした。キャストは、窒素雰囲気下、250℃×5minの条件にて、4-メチル-1-ペンテン系重合体をSUSプレート上に加熱溶解し、その後、常温に戻し固化させる方法とした。本試験サンプルの表面について、臨界表面張力を測定した。

【0094】

フィルムサンプルについては、フィルム成形時のチルロール面側について臨界表面張力を測定を行った。

[末端二重結合]

本発明での4-メチル-1-ペンテン系重合体が有する末端二重結合は、ビニル型、ビニリデン型、2置換内部オレフィン型および3置換内部オレフィン型の二重結合に分類され、その総量は $^1\text{H-NMR}$ により測定される。

【0095】

4-メチル-1-ペンテン系重合体を $^1\text{H-NMR}$ により測定を行うと、ビニル基に由来する3プロトン分のピークのうち、2プロトン分のピーク(H1)が4.8~5.0 ppm付近、残りの1プロトン分(H1')が5.7~5.9 ppm付近に観測される。

【0096】

またビニリデン基に由来する2プロトン分のピーク(H2)が4.7 ppm付近に観測される。

10

さらに2置換内部オレフィンに由来する2プロトン分のピーク(H3)が5.2~5.4 ppm付近に、3置換内部オレフィンに由来する1プロトン分のピーク(H4)が5.0~5.2 ppm付近に観測される。

【0097】

全プロトンの積分値をHaとした場合、末端二重結含量L(個/1000炭素)は、 $L = [2 \times (H1 + H1') + 3 \times (H2 + H3) + 6 \times H4] \times 1000 / 3Ha$ より計算される。

【0098】

$^1\text{H-NMR}$ については、日本電子製JNM-ECX400P型核磁気共鳴装置を用い、試料20mgをNMRサンプル管(5mmφ)中で重水素化o-ジクロロベンゼン約0.5mlに完全に溶解させた後、120℃にて測定した。

20

[タック性]

初めに実施例に記載の方法で成形した押出シート(厚み1mm)を長さ(MD方向)に120mm、幅を12.7mmにカットしてサンプルを得た。このサンプルをそれぞれの同一面同士で重ね合わせた1組の試験体に対し、2.5kgfの荷重を与えて24時間処理(処理温度=23℃、50℃)した。荷重を除去して23℃で1日放置した後、これらの剥離力を測定(Tピール、剥離速度=200mm/min)した。

[合成例1] 軟質プロピレン重合体(a-1)の合成

エチレン16.4mol%、プロピレン77.7mol%、1-ブテン5.9mol%、重合用触媒/助触媒として、特開2007-186664に記載の方法で調整されたジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/メチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製、アルミニウム換算で0.3mmol)を、連続重合設備を用いてヘキサン溶液中で重合することでプロピレン・エチレン・α-オレフィン共重合体である軟質プロピレン重合体(a-1)を得た。表1に物性を示す。

30

[合成例2] 軟質プロピレン重合体(a-2)の合成

エチレン13.7mol%、プロピレン67.0mol%、1-ブテン19.3mol%としたこと以外は、合成例1と同様にしてプロピレン・エチレン・α-オレフィン共重合体である軟質プロピレン重合体(a-2)を得た。表1に物性を示す。

40

[合成例3] 4-メチル-1-ペンテン系重合体(c-1)の合成

[触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにイソプロピル(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1μmolを加え、そこへ助触媒として東ソー・ファインケム社製MMAO(製品名MMAO-3A)のヘキサン溶液をAl原子換算で0.5mmolを添加することにより触媒溶液を得た。

[重合]

攪拌器を備え、十分に窒素置換した内容積1リットルのガラス製オートクレーブにデカン561ml、4-メチル-1-ペンテン180ml、高純度のヘキサデセンとオクタデ

50

センとの混合物である三菱化学社製ダイアレンD168（登録商標）（9ml）を装入し、これに水素（6リットル／時間）を流通させ、30℃で10分間放置した。その後、トリイソブチルアルミニウム0.375mmol、引き続き、上記で調製した触媒溶液を加え重合を開始した。水素（6リットル／時間）を連続的に供給し、常圧下、30℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合液を4リットルのメタノール／アセトン混合液（体積比4／1）に注ぎ込み、濾過により重合体を回収した。得られた重合体は減圧下80℃で10時間乾燥し、37.6gの4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）が得られた。表1に物性を示す。

〔実施例1〕

前記軟質プロピレン重合体（a-1）90重量部、プロピレン重合体（B）としてアイソタクチックホモポリプロピレン（b）（ $T_m=164^\circ\text{C}$ 、 $MFR(230^\circ\text{C})=7.0\text{ g}/10\text{分}$ 、 $mmmm=96.5\%$ 、 $M_w/M_n=4.3$ ）10量部、さらには耐熱安定剤（軟質プロピレン重合体（a-1）およびプロピレン重合体（B）に対してチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社のイルガホス168を500ppm、イルガノックス1076を500ppmを配合したもの）を190℃で溶融混練して軟質プロピレン組成物（x-1）を得た。

更にこの軟質プロピレン組成物（x-1）100重量部に対して4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）を1重量部配合したものを40mmφの単軸押出機（ $L/D=26$ 、フルフライトスクリュウ）で溶融混練（成形温度＝230℃）ながら樹脂組成物（y1）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

〔実施例2〕

軟質プロピレン重合体（a-1）90重量部の代わりに、前記軟質プロピレン重合体（a-2）85重量部、プロピレン重合体（b）を15重量部とした以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物（y2）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

〔比較例1〕

軟質プロピレン組成物（x-1）に対して4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）を配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物（y3）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

〔比較例2〕

軟質プロピレン組成物（x-1）に対して4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）の代わりにポリプロピレンワックス（三井化学（株）製、銘柄名 NP505、融点＝151℃、溶融粘度（180℃）＝650mPa・s）を1重量部配合した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物（y4）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

〔比較例3〕

軟質プロピレン組成物（x-1）に対して4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）の代わりにポリエチレンワックス（三井化学（株）製、銘柄名 420P、融点＝113℃、溶融粘度（180℃）＝650mPa・s）を1重量部配合した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物（y5）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

〔比較例4〕

軟質プロピレン組成物（x-1）に対して4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）の代わりにエルカ酸アミド（日本油脂（株）製、アルフロー P-10）を1500ppm（0.15重量部）配合した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物（y6）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

〔比較例5〕

軟質プロピレン組成物（x-2）に対して4-メチル-1-ペンテン系重合体（c-1）を配合しなかった以外は、実施例2と同様にして、樹脂組成物（y7）の1mmtの押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表1に物性を示す。

[比較例 6]

軟質プロピレン組成物 (x-2) に対して 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (c-1) の代わりにポリプロピレンワックス (三井化学 (株) 製、銘柄名 NP505、融点 = 151℃、溶融粘度 (180℃) = 650 mPa・s) を 1 重量部配合した以外は、実施例 2 と同様にして、樹脂組成物 (y8) の 1 mm t の押出シート成形体を成形し物性を測定した。表 1 に物性を示す。

[比較例 7]

軟質プロピレン組成物 (x-2) に対して 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (c-1) の代わりにポリエチレンワックス (三井化学 (株) 製、銘柄名 420P、融点 = 113℃、溶融粘度 (180℃) = 650 mPa・s) を 1 重量部配合した以外は、実施例 2 と同様にして、樹脂組成物 (y9) の 1 mm t の押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表 1 に物性を示す。

10

[比較例 8]

軟質プロピレン組成物 (x-2) に対して 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (c-1) の代わりにエルカ酸アミド (日本油脂 (株) 製、アルフロー P-10) を 1500 ppm (0.15 重量部) 配合した以外は、実施例 2 と同様にして、樹脂組成物 (y10) の 1 mm t の押出シート成形体を成形し、物性を測定した。表 1 に物性を示す。

【0099】

【表 1】

表 1

実施例1		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例2	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
軟質プロピレン重合体 (A)		a-1	a-1	a-1	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2
軟質プロピレン重合体 (A)	配合量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成
	B値	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成
	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率
	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn
	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm
	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg
	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度
	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)
	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)	プロピレン重合体 (B)
軟質プロピレン組成物 (X)	配合量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成
	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率
	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn
	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm
	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg
	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度
	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)
	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)
	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等
プロピレン系組成物 (Y)	配合量	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成	モノマー組成
	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率	アイソタクティックラジアル分率
	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn
	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm
	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg	Tg
	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度	シヨア-A硬度
	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)	MFR (230℃)
	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)	4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C)
	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等	ワックス等

PP*1: ポリプロピレンワックス
PE*2: ポリエチレンワックス
アミド*3: エルカ酸アミド

4MP1: 4-メチル-1-ペンテン

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明のから軟質プロピレン組成物 (X) および 4-メチル-1-ペンテン系重合体 (C) からなるプロピレン系樹脂組成物 (Y)、柔軟性、透明性を大きく損なわずに室温～高温での幅広い環境下でベタツキ感が抑制された成形体が可能となる。

本発明の技術はさまざまな押出成形品・射出成形品などに適用でき、なかでもフィルムやシート、中空成形体 (チューブ・ホース、ボトル)、繊維などへの適用が好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 水本 邦彦

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

(72)発明者 川辺 邦昭

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB111 BB172