

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672500号
(P3672500)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/14

C O 8 L 23/14

C O 8 F 4/642

C O 8 F 4/642

C O 8 F 210/06

C O 8 F 210/06

C O 8 K 5/00

C O 8 K 5/00

//C O 8 L 23/14

C O 8 L 23/14

請求項の数 10 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-74883 (P2001-74883)
 (22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)
 (65) 公開番号 特開2002-275332 (P2002-275332A)
 (43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)
 審査請求日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(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
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (72) 発明者 川 合 浩 二
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 和 田 功
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会
 社グラントポリマー内

審査官 中島 庸子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン触媒の存在下に、プロピレンと α -オレフィンとをランダム共重合させて得られたポリプロピレン(A)70~98重量%と、

エチレンと炭素原子数4~20の α -オレフィンとを共重合して得られ、かつメルトフローレート(ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重)が0.5~40g/10分であり、密度(ASTM D 1505)が0.86~0.92g/cm³であるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)2~30重量%と

の合計100重量部に対して、造核剤(C)0.05~0.5重量部を含有してなり、

該メタロセン触媒を形成するメタロセン化合物触媒成分が、下記一般式(1)または(2)で表わされ、

該ポリプロピレン(A)は、

(i) メルトフローレート(ASTM D 1238, 230、2.16kg荷重)が5~80g/10分の範囲にあり、

(ii) α -オレフィン含有量が0.5~5重量%であり、

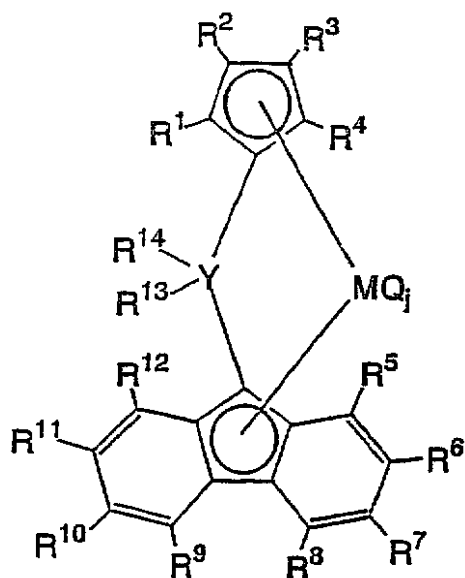
(iii) ¹³C-NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下であり、

(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)が1~3である

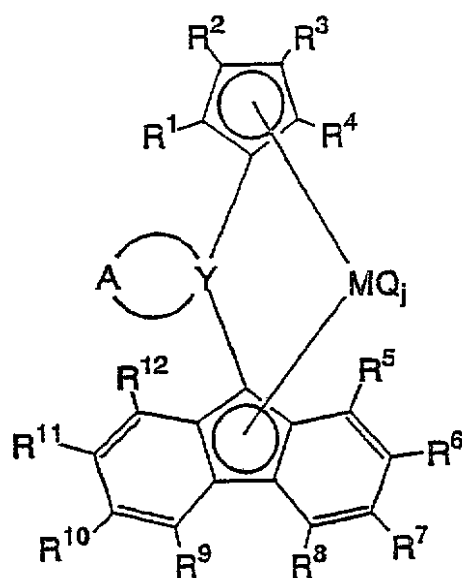
10

20

ことを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物；
【化１】



…(1)



…(2)

(式中、 R^3 は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、
 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} は、
互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基
から選ばれ、

R^1 ないし R^{12} で示される基のうち、隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、
一般式(1)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および R^{12} から選ばれる基と R^{13} または R^{14} が互
いに結合して環を形成してもよく、

Aは、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
価の炭化水素基を示し、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い
てもよく、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、

Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、

jは、1～4の整数であり、

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性
配位子から選ばれ、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。)。

【請求項2】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、エチレン・1-ブテン共重合体、エチ
レン・1-ヘキセン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体であることを特徴とする
請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、メタロセン触媒を用いて調製された
共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】

前記造核剤(C)が、下記の式(1)および/または式(2)で表わされる有機リン酸
エステル系化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレ
ン樹脂組成物；

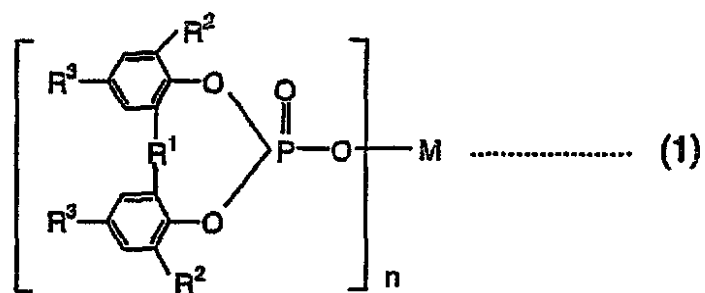
10

20

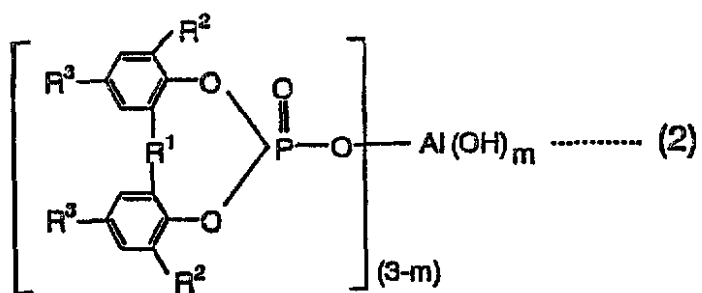
30

40

【化 2】



【化 3】

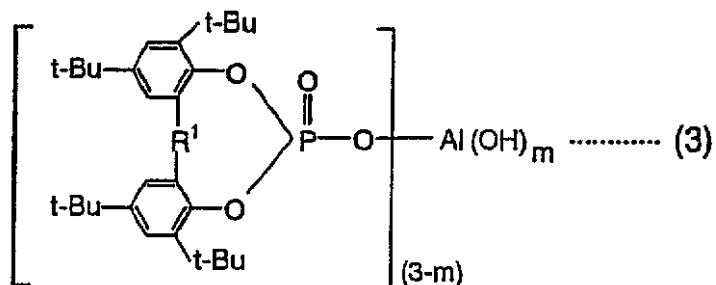


(式中、 R^1 は、炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基であり、
 R^2 および R^3 は、水素または炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基であって、 R^2 と R^3 は同じであっても異なってもよく、
 M は、1 ~ 3 価の金属原子であり、
 n は 1 ~ 3 の整数であり、 m は 1 または 2 である。)。

【請求項 5】

前記造核剤 (C) が、下記式 (3) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 30
 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物；

【化 4】

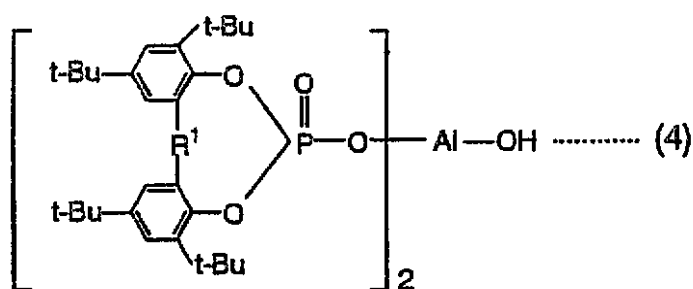


(式中、 R^1 は、炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基であり、 m は 1 または 2 である。)。

【請求項 6】

前記造核剤 (C) が、下記式 (4) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項
 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物；

【化 5】



10

(式中、 R^1 は、メチレン基またはエチリデン基である。)。

【請求項 7】

さらに、ポリプロピレン (A) およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の合計 100 重量部に対して、リン系酸化防止剤 (D) 0.05 ~ 0.3 重量部およびアミン系酸化防止剤 (E) 0.01 ~ 0.3 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物から形成されてなることを特徴とする容器。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物から形成されてなることを特徴とする医療用器具。

【請求項 10】

前記医療用器具が、電子線、 γ 線照射による滅菌を施される医療用器具であることを特徴とする請求項 9 に記載の医療用器具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

30

本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、透明性および耐衝撃性に優れた成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物、ならびにその組成物から形成された容器、医療用器具などの成形品に関する。さらには、 γ 線や電子線による処理にも耐え得る成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物、およびその組成物から製造される容器、とりわけ電子線または γ 線照射処理を施すような医療用器具に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

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、食品容器や医薬品容器を初めとした広範囲の用途に利用されている。

40

しかしながら、ポリプロピレン樹脂それ自体では、透明性や機械的強度特性が必ずしも十分でないため、通常ポリプロピレン樹脂に種々の造核剤を添加して透明性や機械的強度特性を向上させ、またゴム成分を添加して耐衝撃性を向上させる方法が採られている。

【0003】

しかしながら、透明性を向上させるために、ポリプロピレン樹脂に造核剤を添加する方法、耐衝撃性を付与するために、ポリプロピレンに非晶性エチレン・プロピレン共重合体を添加する方法、あるいはポリプロピレン樹脂としてプロピレン・エチレンブロック共重合体を使用する方法では、透明性や剛性、または耐衝撃性のいずれかの性能付与は達成できても、これらの特性のすべてを同時に満足させることは難しい。

50

【 0 0 0 4 】

また、一般によく用いられる医療用器具用ポリプロピレンとしては、高エチレン含有量のエチレン・プロピレンランダム共重合体を用いられるが、このような共重合体を用いてなる医療用器具は、剛性が低くなり、かつ、電子線や γ 線により耐衝撃性が極度に低下し、低温や常温での耐衝撃性が非常に乏しいという問題がある。

【 0 0 0 5 】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、剛性と透明性と耐衝撃性とを同時にバランスよく向上させた成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的としている。

10

また、本発明は、電子線や γ 線により耐衝撃性が低下し難い成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物を提供することをも目的としている。

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明は、そのポリプロピレン樹脂組成物から調製した、優れた性能を有する容器または電子線や γ 線による滅菌処理が可能な医療用器具を提供することを目的としている。

【 0 0 0 7 】

【発明の概要】

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、

メタロセン触媒の存在下に、プロピレンと α -オレフィンとをランダム共重合させて得られたポリプロピレン(A) 70 ~ 98重量%と、

20

エチレンと炭素原子数4 ~ 20の α -オレフィンとを共重合して得られ、かつメルトフローレート(ASTM D 1238, 190、2.16kg荷重)が0.5 ~ 40 g / 10分であり、密度(ASTM D 1505)が0.86 ~ 0.92 g / cm³であるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B) 2 ~ 30重量%と

の合計100重量部に対して、造核剤(C) 0.05 ~ 0.5重量部を含有してなり、

該メタロセン触媒を形成するメタロセン化合物触媒成分が、下記一般式(1)または(2)で表わされ、

該ポリプロピレン(A)は、

(i) メルトフローレート(ASTM D 1238, 230、2.16kg荷重)が5 ~ 80 g / 10分の範囲にあり、

30

(ii) α -オレフィン含有量が0.5 ~ 5重量%であり、

(iii) ¹³C-NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下であり、

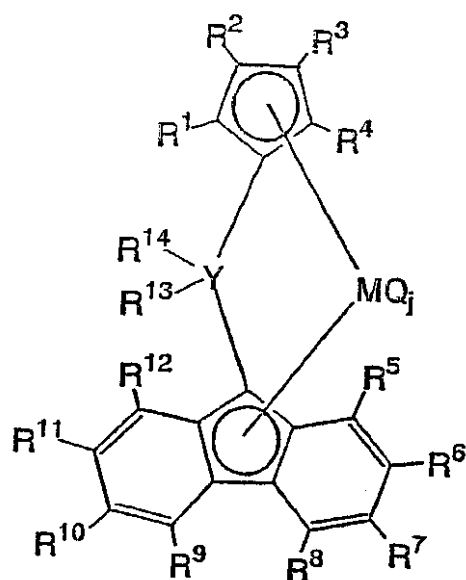
(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)が1 ~ 3である

ことを特徴としている。

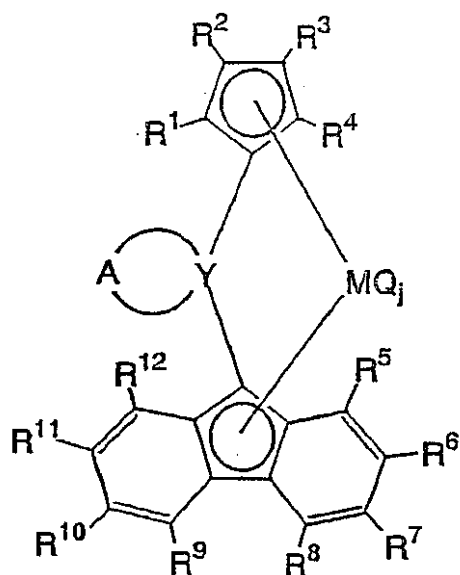
【 0 0 0 9 】

【化6】

40



---(1)



---(2)

【0010】

(式中、 R^3 は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

R^1 ないし R^{12} で示される基のうち、隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および R^{12} から選ばれる基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、

Aは、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価の炭化水素基を示し、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、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、

Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、

jは、1～4の整数であり、

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、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。))

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体のいずれかであることが好ましい。

【0011】

また、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、メタロセン触媒を用いて調製された共重合体であることが好ましい。

前記造核剤(C)は、下記の式(1)および/または(2)で表わされる有機リン酸エステル系化合物であることが好ましい。

【0012】

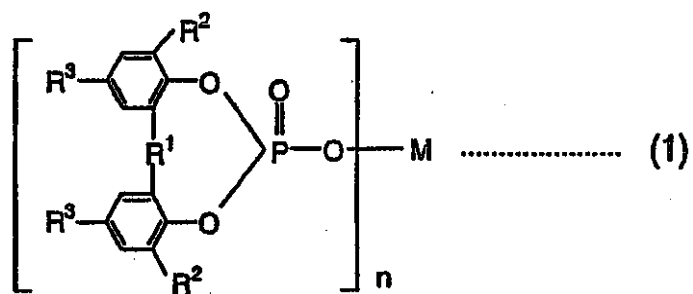
【化7】

10

20

30

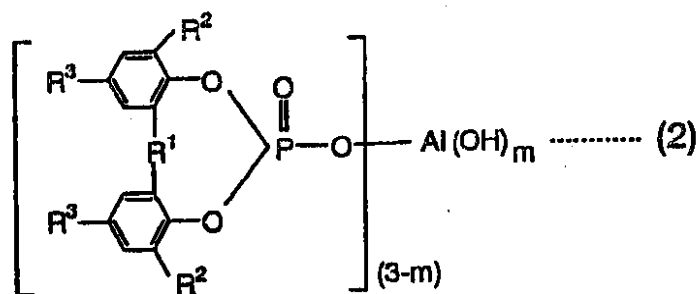
40



10

【 0 0 1 3 】

【 化 8 】



20

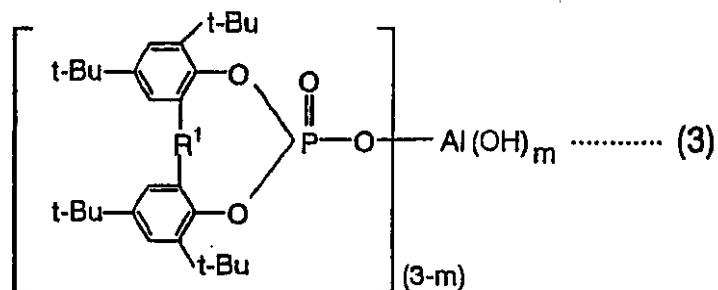
【 0 0 1 4 】

(式中、 R^1 は、炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基であり、
 R^2 および R^3 は、水素または炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基であって、 R^2 と R^3 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 の整数であり、 m は 1 または 2 である。)
 また、前記造核剤 (C) は、下記式 (3) で表わされる化合物、および下記式 (4) で表
 わされる化合物も好ましく用いられる。

30

【 0 0 1 5 】

【 化 9 】



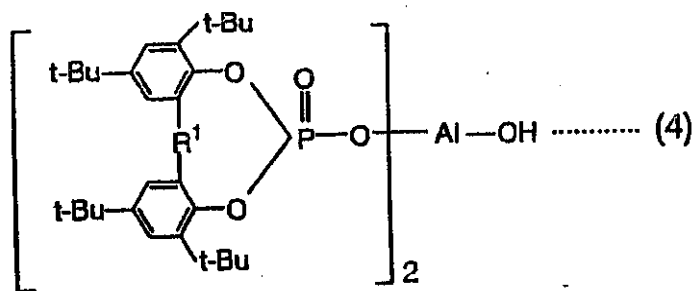
40

【 0 0 1 6 】

(式中、 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。
)

【 0 0 1 7 】

【 化 10 】



【 0 0 1 8 】

10

(式中、 R^1 は、メチレン基またはエチリデン基である。)

また、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、さらに、ポリプロピレン (A) およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の合計 1 0 0 重量部に対して、リン系酸化防止剤 (D) 0 . 0 5 ~ 0 . 3 重量部およびアミン系酸化防止剤 (E) 0 . 0 1 ~ 0 . 3 重量部を含有していてもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る容器および医療用器具は、前記のような、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物から形成されてなることを特徴としている。

また、本発明に係る医療用器具は、電子線、 γ 線照射による滅菌処理を施されるのに好適である。

20

【 0 0 2 0 】

【 発明の具体的説明 】

以下、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物およびその用途について具体的に説明する。

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン (A)、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) および造核剤 (C) を含有している。

【 0 0 2 1 】

ポリプロピレン (A)

本発明で用いられるポリプロピレン (A) は、プロピレン単独重合体であっても、プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体であってもよいが、ランダム共重合体の方が

30

好ましい。このプロピレンと共重合するのに用いられる α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン以外の炭素原子数 2 ~ 1 0 の α -オレフィンを使用することができ、たとえば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどを挙げることができる。中でもエチレンが好ましい。

【 0 0 2 2 】

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体中の α -オレフィン含量は、0 . 5 ~ 5 重量%、特にポリプロピレン樹脂組成物から調製される成形品の機械的強度低下と透明性とのバランスの面から 0 . 1 ~ 3 . 0 重量%の範囲が好ましい。

このポリプロピレン (A) のメルトフローレート (M F R ; ASTM D 1238 , 230 、 2.16kg 荷重) は、5 ~ 8 0 g / 1 0 分、好ましくは 2 0 ~ 6 0 g / 1 0 分、さらに好ましくは 2 0 ~ 4 0 g / 1 0 分の範囲にある。

40

【 0 0 2 3 】

また、ポリプロピレン (A) がプロピレン単独重合体である場合、その ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率 (m m m m) が、9 0 % 以上、好ましくは 9 4 ~ 9 9 % であることが望ましい。このメルトフローレートとアイソタクチックペンタッド分率が上記の範囲内にあると、得られるポリプロピレン樹脂組成物の流動性 (成形性) とその成形品の機械的強度特性とのバランスが良好で、しかも、見映えのよい外観を有する成形品が得られる。

【 0 0 2 4 】

50

このアイソタクチックペンタッド分率 (mmmm) は、 ^{13}C -NMR を使用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖の存在割合を示している。具体的には、プロピレン単位で5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるメチル基に由来する吸収強度 (Pmmm) のプロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度 (Pw) に対する比、すなわち

$$\{ (Pmmm) / (Pw) \} \times 100 (\%)$$

として求められる値である。

【0025】

また、本発明で用いられるポリプロピレン (A) は、 ^{13}C -NMR スペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下、好ましくは0.1%以下、特に0.05%以下である。

10

また、このポリプロピレン (A) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量分布 (M_w / M_n) が1~3、好ましくは1~2.5、より好ましくは1~2.3の範囲にある。

【0026】

また、ポリプロピレン (A) は、n-デカン可溶分量 (プロピレン単独重合体をn-デカンで150、2時間処理した後に室温に戻し、n-デカンに溶解した重量%) が2重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

さらに、ポリプロピレン (A) は、示差走査型熱量計 (DSC) により測定される吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 (T_m) が、通常135~165、好ましくは145~160、より好ましくは148~153の範囲にあることが望ましい。

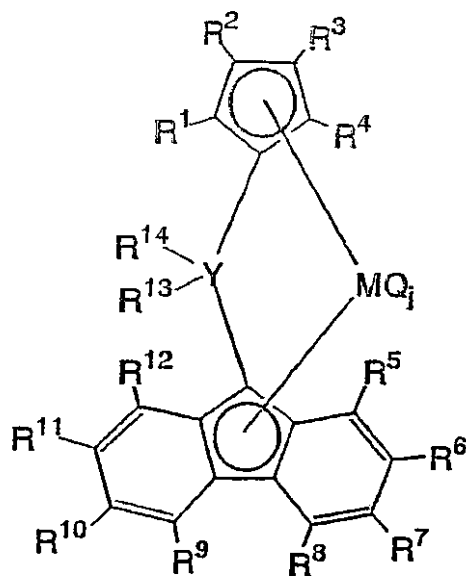
20

【0027】

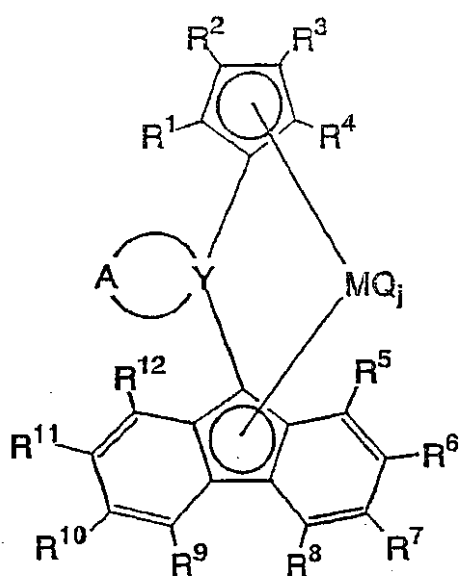
本発明で用いられるポリプロピレン (A) は、たとえば特定のメタロセン触媒を用いて調製される。このようなメタロセン触媒を形成するメタロセン化合物触媒成分は、下記一般式 (1) または (2) で表わされる。

【0028】

【化11】



...(1)



...(2)

30

40

【0029】

(式中、 R^3 は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

50

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

R^1 ないし R^{12} で示される基のうち、隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および R^{12} から選ばれる基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、

Aは、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価の炭化水素基を示し、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いてもよく、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、

Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、

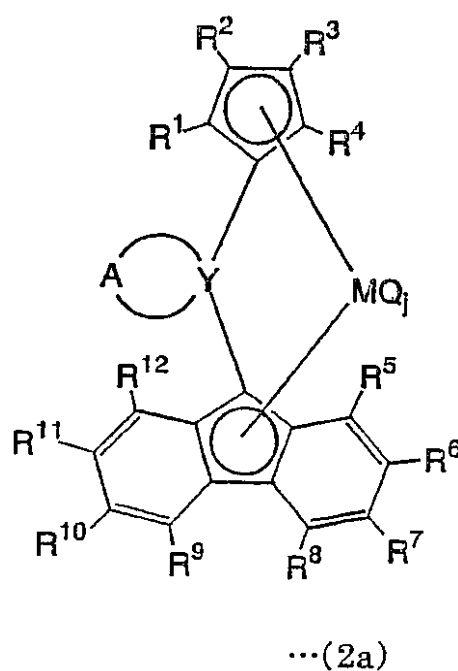
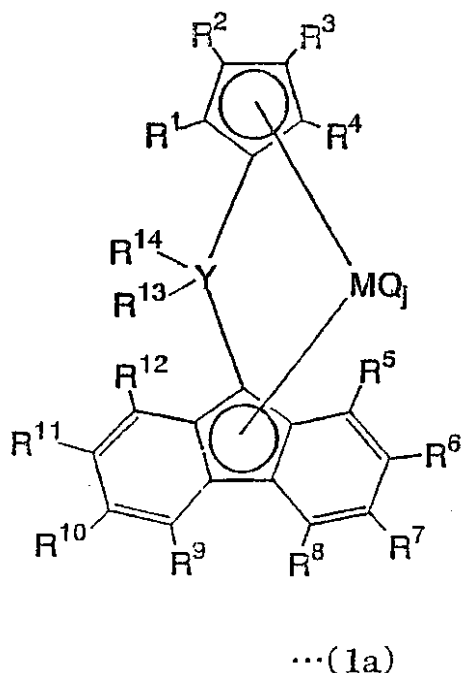
jは、1～4の整数であり、

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、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。))

また、本発明で用いられる他のメタロセン化合物触媒成分としては、下記一般式(1a)または(2a)で表わされるメタロセン化合物が挙げられる。

【0030】

【化12】



【0031】

(式中、 R^3 は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

一般式(1a)で示される化合物であって、 R^3 がtert-ブチル基またはトリメリルシリル基であり、 R^{13} および R^{14} が同時にメチル基またはフェニル基である場合は、 R^6 および R^{11} は同時に水素原子でなく、 R^1 ないし R^{12} で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1a)の場合は R^1 、 R^4 、 R^5 および R^{12} から選ばれる基と R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよく、

Aは、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価の炭化水素基を示し、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いて

もよく、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、

Mは、周期表第4族から選ばれた金属であり、

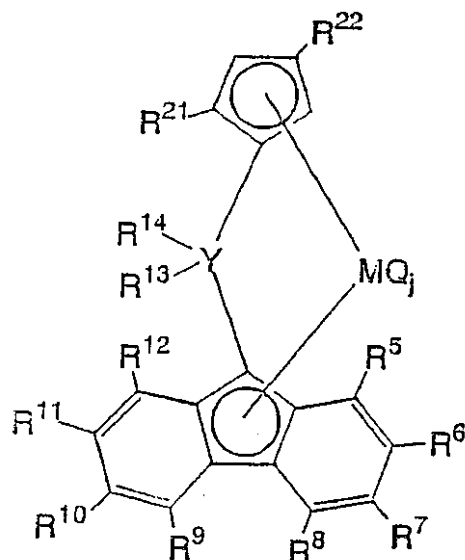
jは、1～4の整数であり、

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、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。）

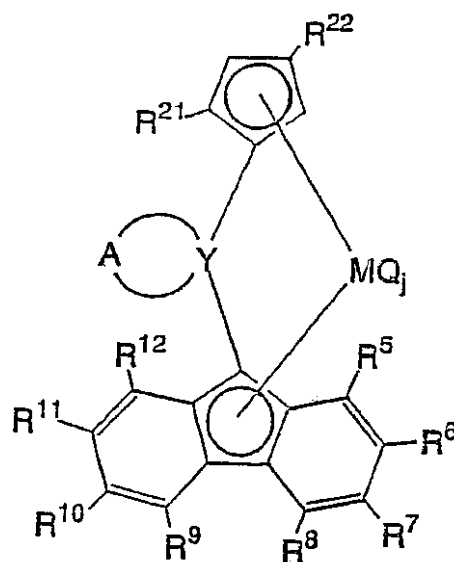
また、上記以外のメタロセン化合物触媒成分として、下記一般式(1b)または(2b)で表わされるメタロセン化合物が挙げられる。

【0032】

【化13】



...(1b)



...(2b)

【0033】

(式中、 R^{21} および R^{22} は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 R^5 ないし R^{12} のうち隣接した基は、互いに結合して環を形成してもよく、

Aは、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価の炭化水素基を示し、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いてもよく、

Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、

jは、1～4の整数であり、

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、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。）

上記炭化水素基の好ましい例としては、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、炭素原子数7～20のアルキルアリール基などが挙げられる。

【0034】

また、 R^3 は、イオウ、酸素などの異原子を含む環状の炭化水素基、たとえばチエニル基

、フリル基などであってもよい。

具体的には、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、トリルなどの炭化水素基が挙げられる。

【0035】

10

上記ケイ素含有炭化水素基の好ましい例としては、ケイ素原子数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が挙げられる。

具体的には、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などの基が挙げられる。

なお、 R^3 は、立体的に嵩高い置換基であることが好ましく、炭素原子数4以上の置換基であることがより好ましい。

【0036】

上記の一般式(1)または(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれる。好ましい炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様の基が挙げられる。

20

【0037】

シクロペンタジエニル環に置換する R^1 ないし R^4 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。そのような置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2,4,4-トリメチルテトラヒドロインデニルなどが挙げられる。

【0038】

また、フルオレン環に置換する R^5 ないし R^{12} 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は、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などが挙げられる。

30

さらに、フルオレン環に置換する R^5 ないし 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 と R^{12} 、 R^6 と R^{11} 、 R^7 と R^{10} 、 R^8 と R^9 が同一の基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。

【0039】

上記一般式(1)または(2)において、Yは、炭素原子またはケイ素原子である。

上記一般式(1)で表わされるメタロセン化合物は、 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は、たとえば、メチレン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチル*tert*-ブチルメチレン、ジ*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などが挙げられる。

40

【0040】

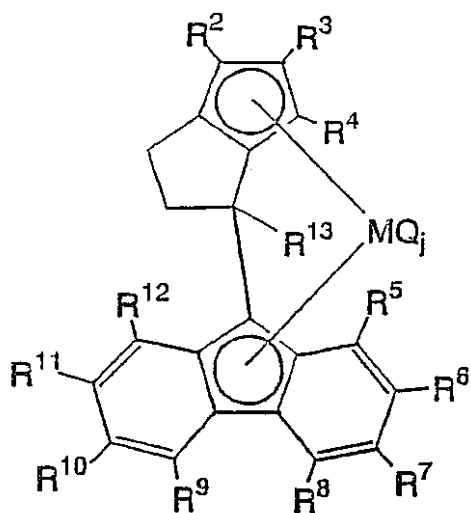
また、上記一般式(1)で表わされるメタロセン化合物は、 R^1 、 R^4 、 R^5 または R^{12} から選ばれる置換基と、架橋部の R^{13} または R^{14} が互いに結合して環を形成してもよい。そ

50

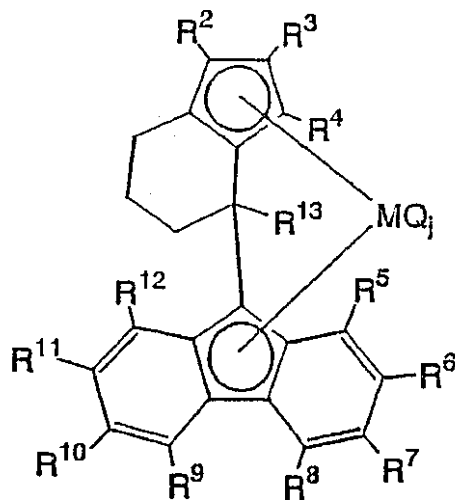
のような構造の一例として、 R^1 と R^{14} が互いに結合して環を形成した場合を下記に例示する。下記一般式(1c)で表わされるメタロセン化合物では、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、テトラヒドロペンタレン骨格を形成し、下記一般式(1d)で表わされるメタロセン化合物では、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、テトラヒドロインデニル骨格を形成している。また同様に、架橋部とフルオレニル基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0041】

【化14】



...(1c)



...(1d)

【0042】

上記一般式(2)で表わされるメタロセン化合物において、Aは、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、Yは、このAと結合し、シクロアルキリデン基、シクロメチレンシリレン基などを構成する。また、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い。

【0043】

好ましい具体例としては、たと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などが挙げられる。

【0044】

上記一般式(1)または(2)において、Mは、周期表第4族から選ばれる金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

上記一般式(1)または(2)において、jは1~4の整数である。

上記一般式(1)または(2)において、Qはハロゲン原子、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選ばれる。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。

【0045】

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基；アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基；メシレート、トシレート等の

10

20

30

40

50

スルホネート基などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

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、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。

Qは、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

以下に、上記一般式(1)または(2)で表わされる、本発明に係るメタロセン化合物の具体例を示す。

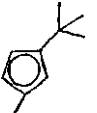
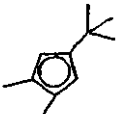
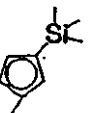
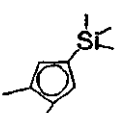
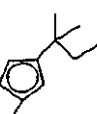
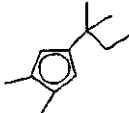
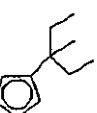
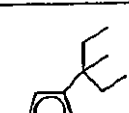
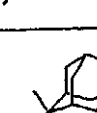
10

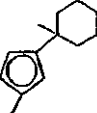
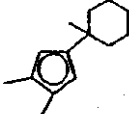
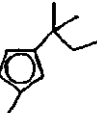
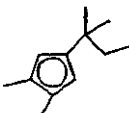
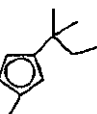
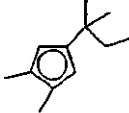
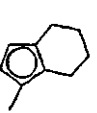
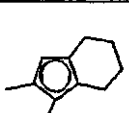
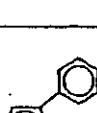
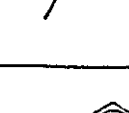
まず、メタロセン化合物の MQ_j （金属部分）を除いたリガンド構造を、表記上、Cp（シクロペンタジエニル環部分）、Bridge（架橋部分）、Flu（フルオレニル環部分）の3つに分け、それぞれの部分構造の具体例、およびそれらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を以下に示す。

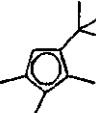
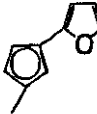
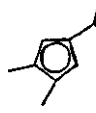
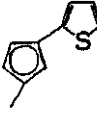
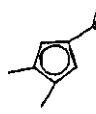
【 0 0 4 8 】

【 化 1 5 】

C_pの具体例

	a1
	a2
	a3
	a4
	a5
	a6
	a7
	a8
	a9
	a10

	a11
	a12
	a13
	a14
	a15
	a16
	a17
	a18
	a19
	a20

	a21
	a22
	a23
	a24
	a25

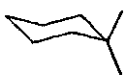
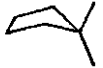
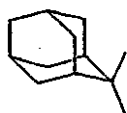
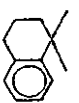
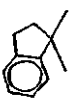
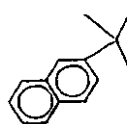
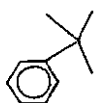
10

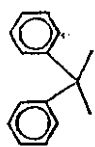
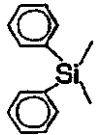
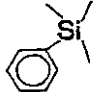
20

30

40

Bridgeの具体例

	b1
	b2
	b3
	b4
	b5
	b6
	b7
	b8

	b9
	b10
	b11
	b12
	b13
	b14
	b15

【 0 0 5 0 】

【 化 1 7 】

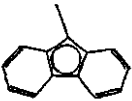
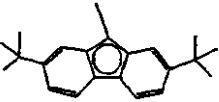
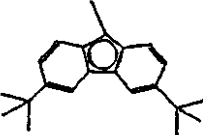
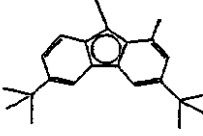
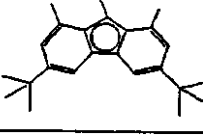
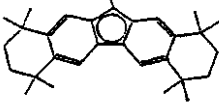
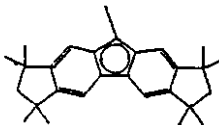
10

20

30

40

Fluの具体例

	c1
	c2
	c3
	c4
	c5
	c6
	c7

10

20

30

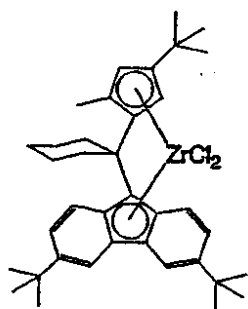
【 0 0 5 1 】

好ましいリガンド構造を有するメタロセン化合物の具体例として下記の化合物を挙げることが
 ができる。

40

【 0 0 5 2 】

【 化 1 8 】



【0053】

10

MQ_jの具体的な例示としては、ZrCl₂、ZrBr₂、ZrMe₂、Zr(OTs)₂、Zr(OMs)₂、Zr(OTf)₂、TiCl₂、TiBr₂、TiMe₂、Ti(OTs)₂、Ti(OMs)₂、Ti(OTf)₂、HfCl₂、HfBr₂、HfMe₂、Hf(OTs)₂、Hf(OMs)₂、Hf(OTf)₂などが挙げられる。ここでTsはp-トルエンスルホニル基、Msはメタンスルホニル基、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基を示す。

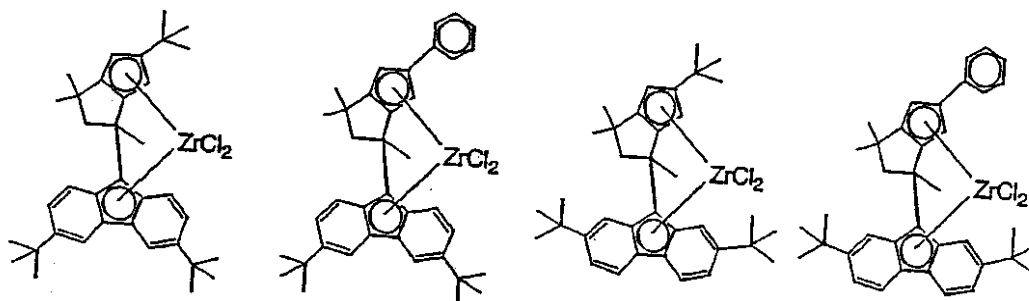
【0054】

さらに、Cp環の置換基と、架橋部の置換基が互いに結合して環を形成したメタロセン化合物として、例えば下記のような化合物が挙げられる。

【0055】

【化19】

20



30

【0056】

上記一般式(1)または(2)で表わされる、本発明に係るメタロセン化合物としては、以下のような化合物などが好ましく例示される。

一般式(1)で、R¹、R¹³、R¹⁴がメチル、R³がtert-ブチル、R²、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹²が水素、R⁶、R¹¹がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0057】

一般式(1)で、R¹³、R¹⁴がメチル、R³が1-メチル-1-シクロヘキシル、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²が水素、R⁷、R¹⁰がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

40

一般式(1)で、R¹³、R¹⁴がメチル、R³がtert-ブチル、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹、R¹²が水素、R⁶とR⁷が互いに結合して環を形成した-(C(CH₃)₂CH₂CH₂C(CH₃)₂)-、R¹⁰とR¹¹が互いに結合して環を形成した-(C(CH₃)₂CH₂CH₂C(CH₃)₂)-、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0058】

一般式(1)で、R¹³、R¹⁴がメチル、R³がトリメチルシリル、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁸、R⁹、R¹²が水素、R⁶とR⁷が互いに結合して環を形成した-(C(CH₃)₂CH₂CH₂C(CH₃)₂)-、R¹⁰とR¹¹が互いに結合して環を形成した-(C(CH₃)₂CH₂CH₂C(CH₃)₂)-、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

50

【 0 0 5 9 】

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1,1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1-エチル-1-メチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【 0 0 6 0 】

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1,1,3-トリメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

10

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 が1,1-ジメチルブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【 0 0 6 1 】

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

一般式(1)で、 R^3 、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

20

【 0 0 6 2 】

一般式(1)で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【 0 0 6 3 】

一般式(1)で、 R^{13} がメチル、 R^{14} がフェニル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

30

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がエチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【 0 0 6 4 】

一般式(2)で、 R^1 がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^1 がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

40

【 0 0 6 5 】

一般式(2)で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} が水素、 R^6 、 R^{11} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

【 0 0 6 6 】

一般式(2)で、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12}

50

が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

一般式(2)で、 R^3 が1,1-ジメチルプロピル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

【0067】

一般式(2)で、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} が水素、 R^6 と R^7 が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 R^{10} と R^{11} が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

10

【0068】

一般式(1)で、 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0069】

一般式(1)で、 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がtert-ブチル、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

20

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がメチル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0070】

一般式(1)で、 R^{13} 、 R^{14} がフェニル、 R^3 がトリメチルシリル、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} が水素、 R^7 、 R^{10} がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

上記のようなメタロセン化合物は、1種単独で、または2種以上組合わせて用いることができる。また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

30

【0071】

このような粒子状担体としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体、ポリエチレン、プロピレン系ブロック共重合体、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、1種単独で、または2種以上組合わせて用いることができる。

【0072】

本発明では上記メタロセン触媒の助触媒の一つとして、アルミノキサンを用いることができる。従来公知のようにアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

40

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

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

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

50

化物を反応させる方法。

【0073】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリアイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリアイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

10

【0074】

また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。

20

【0075】

その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

30

【0076】

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

【0077】

イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを

40

50

挙げることもできる。

【0078】

ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

10

【0079】

上記のようなイオン化イオン性化合物は、1種単独で、または2種以上組合わせて用いることができる。前記有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

また、触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とともに以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

【0080】

有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

20

(R^1)_mAl(O(R^2))_nHpX_q(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3を満たす数であって、しかも、m+n+p+q=3である。)

本発明で用いられるポリプロピレン(A)は、上記したメタロセン触媒の存在下に、常法に従い、プロピレンを単独重合させるか、またはプロピレンと少量のエチレンおよび/または炭素原子数4~20のα-オレフィンとをランダム共重合させることにより調製することができる。

【0081】

ポリプロピレン(A)の重合工程は、通常、約-50~200℃、好ましくは約50~100℃温度で、また通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは約2~50kg/cm²の圧力下で行なわれる。プロピレンの重合は、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。

30

エチレン・α-オレフィン共重合体(B)

本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン共重合体(B)は、エチレンと炭素原子数4~20のα-オレフィンとの共重合体である。

【0082】

エチレンと共重合させる炭素原子数4~20のα-オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。特に1-ヘキセンおよび1-オクテンが好ましい。

40

エチレン・α-オレフィン共重合体(B)における炭素原子数4~20のα-オレフィン含有量は、3~20重量%、好ましくは5~15重量%である。このオレフィン含有量が上記範囲内にあると、エチレン・α-オレフィン共重合体(B)はゴムの性質を示す。

【0083】

この共重合体(B)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重)は、0.5~40g/10分、好ましくは1~30g/10分、さらに好ましくは3~20g/10分の範囲にある。また、この共重合体(B)の密度(ASTM D 1505)は、0.86~0.92g/cm³、好ましくは0.890~0.900g/cm³にあることが好ましい。この密度が上記範囲内にあると、エチレン・α-オレフィン共重合体(B)は、良好なゴム弾性を保持している。

50

【 0 0 8 4 】

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）は、シクロペンタジエン骨格を有する化合物がジルコニウム金属等の遷移金属に配位したメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物等を含むメタロセン系触媒などの立体規則性重合触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとを共重合させて調製することができる。特に、メタロセン触媒を用いて調製したエチレン・ α -オレフィン共重合体（B）は、分子量分布（ M_w / M_n ）および組成分布が狭いこと、高い衝撃強度が得られることから、容器用樹脂組成物の原料として適している。

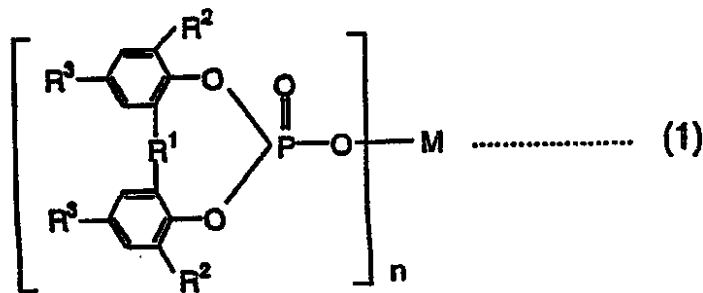
【 0 0 8 5 】

造核剤（C）

本発明で用いられる造核剤（C）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。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（1）および／または（2）で表わされる化合物である。

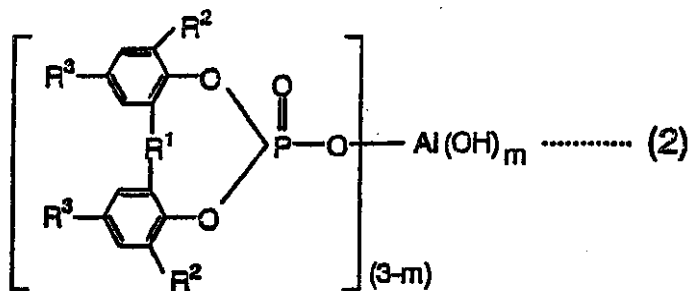
【 0 0 8 6 】

【化20】



【 0 0 8 7 】

【化21】



【 0 0 8 8 】

前記の式（1）、（2）中、 R^1 は、炭素原子数1～10の2価炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は、水素または炭素原子数1～10の炭化水素基であって、 R^2 と R^3 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の整数であり、 m は1または2である。

【 0 0 8 9 】

一般式（1）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-

10

20

30

40

50

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、

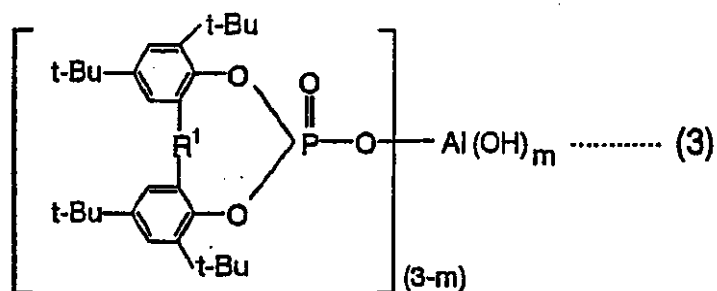
ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-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2種以上の混合物などを挙げることができる。

【0090】

一般式(2)で表わされるヒドロキシアリ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*t*-ブチル基である、一般式(3)で表わされる化合物が好ましい。

【0091】

【化22】



【0092】

式(3)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(4)で表わされる化合物である。

【0093】

【化23】

10

20

30

40

本発明で好ましく用いられるリン系酸化防止剤(D)は、3価の有機リン化合物であり、具体的には、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイトなどが挙げられる。

【0098】

リン系酸化防止剤(D)は、ポリプロピレン(A)とエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との合計100重量部に対して、通常0.05~0.3重量部、好ましくは0.1~0.3重量部、特に好ましくは0.1~0.2重量部の割合で用いられる。

アミン系酸化防止剤(E)

本発明で必要に応じて用いられるリン系酸化防止剤(D)とともに用いることができるアミン系酸化防止剤(E)としては、ピペリジン環を持つ化合物が例示される。具体的には、

コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、

ポリ[[6-[1-[(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ]-s-トリアジン-2,4-ジイル]][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]などが用いられる。

【0099】

アミン系酸化防止剤(E)は、ポリプロピレン(A)とエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との合計100重量部に対して、通常0.01~0.3重量部、好ましくは0.01~0.2重量部、さらに好ましくは0.01~0.1重量部、特に好ましくは0.05~0.1重量部の割合で用いられる。

ポリプロピレン樹脂組成物

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン(A)70~98重量%、好ましくは80~97重量%、特に好ましくは90~95重量%と、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)2~30重量%、好ましくは3~20重量%、特に好ましくは5~10重量%との合計100重量部に対して、造核剤(C)を0.05~0.5重量部、好ましくは0.1~0.3重量部含有している。ここでは、ポリプロピレン(A)とエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との合計量が100重量%になる。上記各成分が上記の配合範囲内にあると、得られるポリプロピレン樹脂組成物は、その組成物から調製される成形品の透明性を高い水準に保った上で、同時に耐衝撃性の向上を図ることができる。

【0100】

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、充填剤などの添加剤を配合することができる。

前記したポリプロピレン(A)、エチレン・ α -オレフィン共重合体(B)、造核剤(C)および必要に応じて他の添加剤たとえばリン系酸化防止剤(D)、アミン系酸化防止剤(E)等を、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどを用いて混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどを用いて熔融混練することによって、上記各成分および添加剤が均一に分散混合された高品質のポリプロピレン樹脂組成物が得られる。

【0101】

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230、2.16kg荷重)は、20~60g/10分の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは20~40g/10分の範囲内にあることが望ましい。

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物から調製される成形品は、剛性と透明性を高い水準に保った上で、同時に耐衝撃性の向上を図った優れた性質を有しているので、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、各種容器として用いることができる。しかも、これに

10

20

30

40

50

加えて、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物からなる成形品は、電子線や γ 線による処理をしても耐衝撃性の低下が少ないという、従来のポリプロピレン樹脂では見られない特徴を有している。

【0102】

したがって、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、電子線または γ 線で処理して使用される用途にも好適に使用することができる。このような電子線や γ 線に対する特徴を活かす用途としては、医療用器具、中でも電子線や γ 線による滅菌処理が施される医療用器具を挙げることができる。

容 器

本発明に係る容器は、上述した、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物からブロー成形等の手段を用いて製造した容器であり、その形状は任意である。 10

【0103】

この容器は、剛性、透明性、耐衝撃性に優れ、食品や医療品等の包装に適している。特に、溶融流動特性(MFR)が前記した範囲にある、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物を用いると、一層透明性に優れた容器を成形することができる。

医療用器具

本発明に係る医療用器具は、上述した、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物から射出成形の手段を用いて製造した医療用器具である。

【0104】

この医療用器具は、剛性、透明性、耐衝撃性に優れ、かつ、電子線や γ 線による滅菌処理をしても耐衝撃性の低下が少ないという、従来のポリプロピレン樹脂では見られない特徴を有する。 20

医療用器具としては、具体的には、注射器の注射筒、アンプル、シャーレ等を挙げることができる。

【0105】

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、特にディスポーサブル注射筒に適している。本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物から製造された医療用器具は厚肉であっても真気泡が形成されにくく、厚肉成形品用に好適である。

【0106】

【発明の効果】

本発明によれば、剛性と透明性と耐衝撃性とを同時にバランスよく向上させた容器等の成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物およびその成形品を提供することができる。 30

また、本発明によれば、電子線や γ 線により耐衝撃性が低下し難い、電子線や γ 線による滅菌処理が可能な医療用器具等の成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物およびその成形品を提供することができる。

【0107】

【実施例】

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。 40

なお、実施例等で使用した原料は以下のとおりである。

(1) プロピレン・エチレンランダム共重合体(A-1)

[メタロセン化合物の合成]

<ジメチルメチレン(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ライドの合成>

(1) 4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルメタンの合成

300ml容量の二口フラスコを十分に窒素置換し、 $AlCl_3$ 38.4g(289mmol)を入れ、 CH_3NO_2 80mlを加えて溶解し、これを溶液(1)とした。滴下ロートと磁気攪拌子を備えた500ml容量の三口フラスコを十分に窒素置換し、これにジフェニルメタン 25.6g(152mmol)と2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール 43 50

． 8 g (1 9 9 m m o l) を入れ、 CH_3NO_2 8 0 m l を加えて溶解した。攪拌しながら氷浴で冷却した。(1) の溶液を 3 5 分かけて滴下した後、反応液を 1 2 で 1 時間攪拌した。反応液を氷水 5 0 0 m l 中に注ぎ、ヘキサン 8 0 0 m l で反応生成物を抽出した。その反応生成物を含む有機層を 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 0 0 m l で洗浄し、続いて MgSO_4 で乾燥した。 MgSO_4 をろ別した後、溶媒をエバポレートして得られたオイルを - 7 8 に冷却して固体を析出させ、それをろ過で回収し、エタノール 3 0 0 m l で洗浄した。減圧下で乾燥して、4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルメタンを得た。その収量は 1 8 . 9 g であった。

(2) 2,2'-ジヨード-4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルメタンの合成

磁気攪拌子を備えた 2 0 0 m l 容量のフラスコに、4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルメタン 1 . 9 5 (6 . 9 6 m m o l) と HIO_4 0 . 7 8 g (3 . 4 8 m m o l) 、 I_2 1 . 5 5 g (6 . 1 2 m m o l) 、 $\text{concH}_2\text{SO}_4$ 0 . 4 8 m l を入れた。これに酢酸 1 7 . 5 m l 、水 3 . 7 5 m l を加え、攪拌しながら 9 0 に加熱し 5 時間反応させた。反応液を氷水 5 0 m l 中に注ぎ、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ で反応生成物を抽出した。その反応生成物を含む有機層を飽和 NaHSO_4 水溶液 1 0 0 m l で洗浄し、続いて Na_2CO_3 を添加し、攪拌後 Na_2CO_3 をろ別した。さらに有機層を水 8 0 0 m l で洗浄後、 Mg_2SO_4 を加えて乾燥した。 Mg_2SO_4 をろ別した後、溶媒を留去して黄色オイルを得た。この黄色オイルをカラムクロマトグラフィーにより精製し、2,2'-ジヨード-4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルメタンを得た。その収量は 3 . 2 1 g であった。

(3) 3,6-ジ-t-ブチルフルオレンの合成

5 0 m l 容量の二口フラスコに、2,2'-ジヨード-4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルメタン 3 . 2 1 g (6 . 0 3 m m o l) 、銅粉 2 . 8 9 g (4 7 . 0 m m o l) を入れ、2 3 0 に加熱し、攪拌しながら 5 時間反応させた。反応生成物をアセトンで抽出し、溶媒を留去し、赤褐色オイルを得た。この赤褐色オイルからカラムクロマトグラフィーにより薄黄色のオイルを得た。未反応原料を含むフラクションは再度カラムにかけて目的物のみ回収した。メタノールで再結晶して白色固体の 3,6-ジ-t-ブチルフルオレンを得た。その収量は 1 . 0 8 g であった。

(4) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの合成

窒素雰囲気下で、濃度 2 . 0 m o l / l の tert-ブチルマグネシウムクロライド / ジエチルエーテル溶液 (4 5 0 m l 、 0 . 9 0 m o l) に脱水ジエチルエーテル (3 5 0 m l) を加えた溶液に、氷冷下で 0 を保ちながら 3-メチルシクロペンテノン (4 3 . 7 g 、 0 . 4 5 m m o l) の脱水ジエチルエーテル (1 5 0 m l) 溶液を滴下し、さらに室温で 1 5 時間攪拌した。反応溶液に塩化アンモニウム (8 0 . 0 g 、 1 . 5 0 m o l) の水 (3 5 0 m l) 溶液を、氷冷下で 0 を保ちながら滴下した。この溶液に水 (2 5 0 0 m l) を加え攪拌した後、反応生成物を含む有機層を分離して水で洗浄した。この有機層に、氷冷下で 0 を保ちながら 1 0 % 塩酸水溶液 (8 2 m l) を加えた後、室温で 6 時間攪拌した。この反応液の有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (乾燥剤) で乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留 (4 5 ~ 4 7 / 1 0 m m H g) することにより 1 4 . 6 g の淡黄色の液体 (1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン) を得た。その分析値を以下に示す。

【 0 1 0 8 】

^1H - NMR (2 7 0 M H z 、 CDCl_3 中、TMS 基準)

δ 6 . 3 1 + 6 . 1 3 + 5 . 9 4 + 5 . 8 7 (s + s + t + d 、 2 H) 、
3 . 0 4 + 2 . 9 5 (s + s 、 2 H) 、 2 . 1 7 + 2 . 0 9 (s + s 、 3 H) 、
1 . 2 7 (d 、 9 H)

(5) 3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベンの合成

窒素雰囲気下で 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン (1 3 . 0 g 、 9 5 . 6 m m o l) の脱水メタノール (1 3 0 m l) 溶液に、氷冷下で 0 を保ちながら脱水アセトン (5 5 . 2 g 、 9 5 0 . 4 m m o l) を滴下し、さらにピロリジン (6 8 . 0 g 、 9 5 6

10

20

30

40

50

． 1 mmol) を滴下した後、室温で 4 日間撹拌した。反応液をジエチルエーテル (400 ml) で希釈した後、水 400 ml を加えた。反応生成物を含む有機層を分離し、0.5 N の塩酸水溶液 (150 ml × 4)、水 (200 ml × 3)、飽和食塩水 (150 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (乾燥剤) で乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留 (70 ~ 80 / 0.1 mmHg) することにより 10.5 g の黄色の液体 (3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン) を得た。その分析値を以下に示す。

【 0 1 0 9 】

¹H - NMR (270 MHz、CDCl₃ 中、TMS 基準)

δ 6.23 (s、1 H)、6.05 (d、1 H)、2.23 (s、3 H)、
2.17 (d、6 H)、1.17 (s、9 H)

10

(6) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) -2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン (0.9 g、3.4 mmol) の THF (30 ml) 溶液に、氷冷下で n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.1 ml、3.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 6 時間撹拌した。さらに、氷冷下で、この赤色溶液に 3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン (0.6 g、3.5 mmol) の THF (15 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で 12 時間撹拌した後に水 30 ml を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した反応生成物を含む有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体を熱メタノールから再結晶して 1.2 g の淡黄色の固体 (2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) -2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン) を得た。その分析値を以下に示す。

20

【 0 1 1 0 】

¹H - NMR (270 MHz、CDCl₃ 中、TMS 基準)

δ 7.72 (d、2 H)、7.18 - 7.05 (m、4 H)、6.18 - 5.99 (s + s、1 H)、4.32 - 4.18 (s + s、1 H)、3.00 - 2.90 (s + s、2 H)、2.13 - 1.98 (t + s、3 H)、1.38 (s、18 H)、1.19 (s、9 H)、1.10 (d、6 H)

(7) ジメチルメチレン (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ライドの合成

30

氷冷下で、2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) -2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン (1.3 g、2.8 mmol) のジエチルエーテル (40 ml) 溶液に n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (3.6 ml、5.8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で 16 時間撹拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去して赤橙色の固体を得た。この固体に - 78 でジクロロメタン 150 ml を加えて撹拌溶解し、次いで、この溶液を - 78 に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2 錯体 (1.0 g、2.7 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 懸濁液に加え、- 78 で 6 時間撹拌し、室温で一昼夜撹拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し、オレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をトルエンで抽出、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ジエチルエーテルから再結晶し 0.18 g のオレンジ色の固体 (ジメチルメチレン (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ライド) を得た。その分析値を以下に示す。

40

【 0 1 1 1 】

¹H - NMR (270 MHz、CDCl₃ 中、TMS 基準)

δ 7.98 (dd、2 H)、7.90 (d、1 H)、7.69 (d、1 H)、7.32 - 7.25 (m、2 H)、6.01 (d、1 H)、5.66 (d、1 H)、2.54 (s、3 H)、2.36 (s、3 H)、2.28 (s、1 H)、1.43 (d、18 H)、1.08 (s、9 H)

< ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド

50

の合成 >

Organometallics, 13,954 (1994) に記載の方法に従って、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドを合成した。

〔シリカ担持メチルアルミノキサンの調製〕

十分に窒素置換した500ml容量の反応器に、シリカ20g(旭硝子(株)製、商品名H-121、窒素下150℃で4時間乾燥したもの)、およびトルエン200mlを仕込み、攪拌しながらメチルアルミノキサン60ml(アルベマール社製、10重量%トルエン溶液)を窒素雰囲気下で滴下した。次いで、この混合物を110℃で4時間反応させた後、反応系を放冷して固体成分を沈澱させ、上澄み溶液をデカンテーションによって取り除いた。続いて、固体成分をトルエンで3回、ヘキサンで3回洗浄し、シリカ担持メチルアルミノキサンを得た。

10

〔共重合体(A-1)の製造とその物性〕

十分に窒素置換した1000ml容量の二口フラスコ中に、シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で20mmol入れ、ヘプタン500mlに懸濁させた。次いで、その懸濁液に、ジメチルメチレン(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ライド54mg(0.088mmol)をトルエン溶液として加えた後、次いで、トリイソブチルアルミニウム(80mmol)を加え、30分攪拌して触媒懸濁液とした。

【0112】

十分に窒素置換した内容積200リットルのオートクレーブに、上記の触媒懸濁液を添加し、50kgの液化プロピレン、150Nリットルのエチレン、および30Nリットルの水素を仕込み、3.0~3.5MPaの圧力下、60℃で60分重合を行なった。重合終了後、メタノールを加えて重合を停止させ、未反応のプロピレンをパージしてプロピレン・エチレンランダム共重合体(A-1)を得た。これを真空下80℃で6時間乾燥した。乾燥後のプロピレン・エチレンランダム共重合体(A-1)の収量は23kgであった。

20

【0113】

上記のようにして得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体(A-1)は、融点(Tm)が149℃であり、MFR(ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重)が30g/10分であり、重量平均分子量(Mw)が147,000であり、数平均分子量(Mn)が71,000であり、Mw/Mnが2.1であり、エチレン含有量が1.3モル%であり、n-デカン可溶成分量が0.3重量%であった。また、この共重合体(A-1)の立体規則性は、mmmm分率が95.0%であり、2,1-挿入の割合が0.02%であり、1,3-挿入の割合が0.09%であった。

30

(2)プロピレン・エチレンランダム共重合体(A-2)

〔共重合体(A-2)の製造と物性〕

メタロセンとして、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライドを70mg用いた以外は、上記プロピレン・エチレンランダム共重合体(A-1)の製造と同様にしてプロピレンとエチレンとの共重合を行なった。

【0114】

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体(A-2)の収量は、16.3kgであった。このプロピレン・エチレンランダム共重合体(A-2)は、融点(Tm)が140℃であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重)が30g/10分であり、Mw/Mnが2.4であり、n-デカン可溶分量は0.8重量%であり、エチレン含量が1.3モル%であった。また、プロピレン・エチレンランダム共重合体(A-2)の立体規則性は、mmmm分率が94.8%であり、2,1-挿入の割合が0.91%であり、1,3-挿入の割合が0.11%であり、2,1-挿入の割合が多かった。

40

(3)プロピレン単独重合体(PP)

チーグラール・ナッタ触媒である塩化マグネシウム担持チタン触媒により得られた、市販のプロピレン単独重合体〔商品名:J700、(株)グランドポリマー製:E-1〕の物性を以下に示す。

50

【 0 1 1 5 】

このプロピレン単独重合体 (P P) は、融点 (T m) が 1 6 1 であり、メルトフローレート (ASTM D 1238 , 230 、 2.16kg荷重) が 1 1 g / 1 0 分であり、 M w / M n が 5 . 2 であり、 n - デカン可溶分量が 2 . 0 重量 % であり、 M w / M n の値が大きい。また、 2, 1-挿入と 1,3-挿入は共に検出されなかった。

(4) エチレン・1-オクテン共重合体 (B - 1)

[メタロセン触媒で製造したエチレン・1-オクテン共重合体]

M F R (ASTM D 1238 , 190 、 2.16kg荷重) = 3 0 g / 1 0 分

密度 (ASTM D 1505) = 0 . 8 7 0 g / c m ³、ダウ社製

(5) 造核剤 (C - 1)

前記の式 (4) で表わされるヒドロキシアリミニウム - 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]

(6) リン系酸化防止剤 (D - 1)

トリス (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) フォスファイト

(7) アミン系酸化防止剤 (E - 1)

コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物

また、実施例等において、物性は次の方法で測定した。

(1) ヘイズ

ヘイズは、 A S T M D 1 0 0 3 に準拠し、 2 mm 厚のシートを用いて測定した。

(2) 曲げ弾性率

A S T M D 7 9 0 に準拠して曲げ試験を行ない、その結果から曲げ弾性率を算出した。

(3) 高速面衝撃試験

3 m / s の速度で先端径 1 / 2 インチのロードセル付き撃芯を 2 mm 厚み角板の試料に衝突させる。試料の裏面には、受け台として先端径 (受け径) 3 インチの台を使用した。値としては、全吸収エネルギーと降伏してから破壊するまでの延性エネルギーをそれぞれ求めた。

(4) 引張降伏点応力および破断点伸び

A S T M D - 6 3 8 に準拠して引張試験を行ない、その結果から引張降伏点応力および破断点伸びを測定した。

(5) メルトフローレート (M F R)

M F R は、 A S T M D - 1 2 3 8 に準拠し、荷重 2 . 1 6 k g で、その都度表示した温度で測定した。たとえば、 1 9 0 で測定した場合、 M F R (1 9 0) と表示した。

【 0 1 1 6 】

【 実施例 1 】

プロピレン・エチレン共重合体 (A - 1) 8 4 . 2 重量部とエチレン・1-オクテン共重合体 (B - 1) 1 5 . 8 重量部とからなる混合物 1 0 0 重量部を、ヘンシェルミキサー中に供給し、さらに、前記造核剤 (C - 1) 0 . 2 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量部およびエルカ酸アミド 0 . 1 重量部を添加し、攪拌混合した。

【 0 1 1 7 】

次いで、得られた混合物を、二軸押出機 (4 0 mm φ) を用いて、樹脂温度 2 0 0 で溶融混練し、その混練物を押出してポリプロピレン樹脂組成物のペレットを得た。

次いで、そのペレットを用いて、射出成形により 2 0 0 、金型温度 4 0 にて厚み 2 mm のシート状試験片、曲げ強度試験用の試験片 (A S T M D 7 9 0 、厚み 3 . 2 mm 、長さ 1 2 7 mm 、幅 1 2 . 7 mm) 、およびアイゾット衝撃試験用の試験片 (A S T M D 2 5 6 、厚み 3 . 2 mm 、長さ 6 3 . 5 mm 、幅 1 2 . 7 mm) をそれぞれ作製した。これら試験片を用いて、ヘイズ、曲げ弾性率、およびアイゾット衝撃強度を測定した。また、引張降伏点応力および破断点伸びを上記方法に従って測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 8 】

【比較例 1】

実施例 1 において、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (A - 1)、エチレン・1-オクテン共重合体 (B - 1) および造核剤 (C - 1) の代わりに、エチレン・プロピレンランダム共重合体 (A - 2) のみを用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。物性測定結果を表 1 に併せて示す。

【0119】

【比較例 2】

比較例 1 において、エチレン・プロピレンランダム共重合体 (A - 2) の代わりに、プロピレン単独重合体 (PP) のみを用いた以外は、比較例 1 と同様に行なった。物性測定結果を表 1 に併せて示す。

【0120】

【表 1】

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
ポリプロピレン樹脂組成物の組成 [重量部] P・E t ランダム共重合体 (A - 1)	84.2	—	—
(A - 2)	—	100	—
プロピレン単独重合体 (PP)	—	—	100
EOR (B - 1)	15.8	—	—
造核剤 (C - 1)	0.2	—	—
ステアリン酸カルシウム	0.1	0.1	0.1
エルカ酸アミド	0.1	0.1	0.1
物 性			
MFR (230℃) [g/10分]	30	38	38
引張降伏点応力 [MPa]	32.9	29.7	34.0
破断点伸び [%]	376	40	300
曲げ弾性率 [MPa]	1670	1560	1450
曲げ強さ [MPa]	46.5	43.5	44.0
高速面衝撃 全/延性エネルギー [J] (γ 線20kGy 照射後)	23℃ 12/4	11/3	10/1
0℃ 12/3	11/3	0.2/0.1	
ヘイズ [%]	40	90	30

(註 1) P・E t ランダム共重合体：プロピレン・エチレンランダム共重合体の略。
(註 2) EOR：エチレン・1-オクテン共重合体の略。

【0121】

【実施例 2】

実施例 1 において、さらに添加剤として、リン系酸化防止剤 (D - 1) [トリス (2,4-ジ

10

20

30

40

50

-t- ブチルフェニル) フォスファイト] 0.1 重量部、アミン系酸化防止剤 (E - 1) コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4- ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン重縮合物 0.1 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。物性測定結果を表 2 に示す。

【0122】

【比較例 3】

比較例 1 において、さらに添加剤として、リン系酸化防止剤 (D - 1) [トリス(2,4-ジ-t- ブチルフェニル) フォスファイト] 0.1 重量部、アミン系酸化防止剤 (E - 1) コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4- ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン重縮合物 0.1 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。物性測定結果

10

【0123】

【比較例 4】

比較例 2 において、さらに添加剤として、リン系酸化防止剤 (D - 1) [トリス(2,4-ジ-t- ブチルフェニル) フォスファイト] 0.1 重量部、アミン系酸化防止剤 (E - 1) コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4- ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン重縮合物 0.1 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。物性測定結果を表 2 に示す。

【0124】

【比較例 5】

比較例 4 において、リン系酸化防止剤 (D - 1) およびアミン系酸化防止剤 (E - 1) の配合量を共に 0.2 重量部に変更した以外は、比較例 4 と同様に行なった。物性測定結果を表 2 に示す。

【0125】

【表 2】

20

表 2

	実施例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリプロピレン樹脂組成物の組成 [重量部] P・Etランダム共重合体 (A-1)	84.2	—	—	—
(A-2)	—	100	—	—
プロピレン単独重合体 (P P)	—	—	100	100
EO R (B-1)	15.8	—	—	—
造核剤 (C-1)	0.2	—	—	—
リン系酸化防止剤 (D-1)	0.1	0.1	0.1	0.2
アミン系酸化防止剤 (E-1)	0.1	0.1	0.1	0.2
ステアリン酸カルシウム	0.1	0.1	0.1	0.1
エルカ酸アミド	0.1	0.1	0.1	0.1
物 性				
MFR (230℃) [g/10分]	33	35	34	32
引張降伏点応力 [MPa]	32.9	33.8	31.5	31.3
破断点伸び [%]	376	330	508	530
曲げ弾性率 [MPa]	1670	1614	1523	1510
曲げ強さ [MPa]	46.5	45.6	41.3	41.0
ヘイズ [%]	40	90	30	30

(註 1) P・Etランダム共重合体：プロピレン・エチレンランダム共重合体の略。

(註 2) EO R：エチレン・1-オクテン共重合体の略。

【 0 1 2 6 】

【 表 3 】

表 2 (続き)

		実施例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
高速面衝撃 全/延性エネルギー (照射前)	23℃	12/4	10/3	11/3	11/3
	0℃	12/3	11/3	3/0.2	3/0.2
高速面衝撃 全/延性エネルギー (電子線照射後)	23℃	12/3	11/3	4/0.1	4/0.1
	0℃	11/2	11/2	0.2/0.0	0.3/0.1
高速面衝撃 全/延性エネルギー (γ 線照射後)	23℃	10/3	10/2	2/0.1	3/0.1
	0℃	8/2	8/2	0.1/0.0	0.2/0.0

【 0 1 2 7 】

表 1 および表 2 に記載した物性測定結果から、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物から得られた成形品が、高い剛性および耐衝撃性を維持したまま高度に優れた透明性を有し、また、これらの物性のバランスが非常によいことが分かる。

また、電子線や γ 線照射後の耐衝撃性の低下も殆ど見られず、従来のポリプロピレン樹脂組成物にはない物性を示しており、非常に有用である。

【 0 1 2 8 】

このように、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、特定のポリプロピレン (A)、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) および造核剤 (C) を含有しているので、優れた剛性、耐衝撃性および透明性を保持した上に、電子線または γ 線照射後も高い耐衝撃性を有しており、また、それらの物性間のバランスに優れた成形品を調製することができ、各種容器ならびに各種医療用器具に適している。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 8 L 23:08) C 0 8 L 23:08

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 1 8 0 9 0 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 0 9 5 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 2 1 9 4 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 1 1 2 7 1 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 1 1 2 7 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)
C08L 23/00