(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4315809号
(P4315809)

(45)発行日　平成21年8月19日(2009.8.19)　(24)登録日　平成21年5月29日(2009.5.29)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 23/10	(2006.01)	C08L	23/10
C08L 23/08	(2006.01)	C08L	23/08
C08L 23/16	(2006.01)	C08L	23/16
C08F 297/08	(2006.01)	C08F	297/08

請求項の数 5　(全 17 頁)

(21)出願番号	特願2003-552855 (P2003-552855)
(86)(22)出願日	平成14年12月11日 (2002.12.11)
(65)公表番号	特表2005-511884 (P2005-511884A)
(43)公表日	平成17年4月28日 (2005.4.28)
(86)国際出願番号	PCT/EP2002/014068
(87)国際公開番号	WO2003/051984
(87)国際公開日	平成15年6月26日 (2003.6.26)
審査請求日	平成17年11月30日 (2005.11.30)
(31)優先権主張番号	01130179.3
(32)優先日	平成13年12月19日 (2001.12.19)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　506126071
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミータ
イタリア国　２０１２４　ミラノ，ヴィア・ペルゴレシ　２５
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐衝撃性ポリオレフィン組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重量％で

１）エチレンおよび／またはC_4～C_{10}α－オレフィン（類）を１５％まで含む、結晶性プロピレンホモポリマーまたはコポリマー５５～９０％；

２）重量比（ａ）／（ｂ）が１／４～４／１である、１８％～３５％のエチレンと、プロピレンとのコポリマー（コポリマー（ａ））と、

１０～４０％のC_4～C_{10}α－オレフィン（類）を含む１以上のC_4～C_{10}α－オレフィン（類）とエチレンとのコポリマー（コポリマー（ｂ））との混合物１０～４５％

を含む、室温で、キシレンに溶解するポリマーの含量が２３％未満であるポリオレフィン組成物。

【請求項２】

４ｇ／１０分に等しいか、それより高いメルトフローレート値（２３０℃、２．１６ｋｇ）を有する、請求項１のポリオレフィン組成物。

【請求項３】

室温におけるキシレン可溶フラクションの極限粘度が０．８～２．５ｄｌ／ｇの範囲にある、請求項１のポリオレフィン組成物。

【請求項４】

－２５℃に等しいか、それより低い延性／脆性転位温度を有する、請求項１のポリオレフィン組成物。

【請求項５】
請求項１のポリオレフィン組成物を含み、射出成形された物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、プロピレンホモポリマーおよびプロピレン－エチレンおよび／またはその他のα－オレフィンランダムコポリマーから選択される結晶性プロピレンポリマー成分、４０重量％までのエチレンとプロピレンのコポリマー、およびC_4～C_{10}α－オレフィンとエチレンのコポリマーを含む、ポリオレフィン組成物に関する。
【０００２】
本発明の組成物は、加工性、機械特性および光学特性の特異的なバランスを示す。加えて、それらは低／超低ブラッシング、低減されたブルーミングおよび低い含量の有機溶媒抽出可能フラクションを示す。
この組成物は、射出成形によって容易に加工でき、家庭用品および玩具を含む様々な適用、特に食品に接触する用途に使用される。
【背景技術】
【０００３】
ポリプロピレンおよびα－オレフィンとエチレンとのエラストマーコポリマーによって形成されるゴム相を含む組成物は、従来技術ですでに知られており、特にヨーロッパ特許第１７０２２５号、３７３６６０号およびＷＯ０１／１９９１５号に記載されている。この組成物は耐衝撃性を示し、ヨーロッパ特許第３７３６６０号およびＷＯ０１／１９９１５号では、多くの適用に有益な透明度を示すが、物性の全体的なバランスは、市場で望まれる高い水準の観点からは、可能な適用の全範囲ではまだ総合的に満足できるものではない。それゆえ、改善された物性を有するこの種の組成物に対する継続的な要求がある。
【発明の開示】
【０００４】
物性の新規かつ有益なバランスは、本発明のポリオレフィン組成物、すなわち重量％で
１）エチレンおよび／またはC_4～C_{10}α－オレフィン（類）を１５％まで、好ましくは１０％まで含む結晶性プロピレンホモポリマーまたはコポリマー５５～９０％、好ましくは６２～８５％；
２）重量比（ａ）／（ｂ）が１／４～４／１、好ましくは１／２．５～２．５／１、より好ましくは１／２～２／１である、１５％より多く４０％までのエチレン、好ましくは１８～３５％のエチレンとプロピレンのコポリマー（コポリマー（ａ））と、１０％～４０％、好ましくは１０％～３５％のC_4～C_{10}α－オレフィン（類）を含む１以上のC_4～C_{10}α－オレフィン（類）とエチレンのコポリマー（コポリマー（ｂ））の混合物１０～４５％、好ましくは１５～４０％を含むポリオレフィン組成物によって達成された。
【０００５】
上記の定義より、“コポリマー”という用語が、一種類以上のコモノマーを含むポリマー類を包含することは明らかである。
【０００６】
前記のとおり、本発明の組成物は、物性（特に、曲げ弾性率、耐衝撃性、延性／脆性転位温度およびヘイズ）の高いバランスとともに、比較的高いＭＦＲ値を有するので、特に射出成形技法によって、種々の完成品または半完成品に容易に変換され得る。全組成物のＭＦＲ値（２３０℃、２．１６Ｋｇ）が、４ｇ／１０分に等しいかそれより高い、特に５ｇ／１０分に等しいかそれより高い本発明の組成物が好ましい。
【０００７】
本発明の組成物にとって、その他の好ましい特色は：
－成分１）の、室温（２３℃）でのキシレン不溶ポリマーの含量（実質的にアイソタクチックインデックスに等しい）：９０％以上、特にプロピレンコポリマー類について９３％以上、そしてプロピレンホモポリマーについて９６％以上。これらのパーセン

テージは重量％であり、成分１）の重量をいう。
－室温でキシレンに溶解する（全組成物の）フラクションの極限粘度［η］：０．８～２．５ｄｌ／ｇ、より好ましくは、高い透明度が望まれるとき、０．８～１．６、最も好ましくは０．８～１．５ｄｌ／ｇ。

【０００８】
本発明の組成物は、１４５℃～１５０℃より高い温度で、ＤＳＣ（示差走査熱量法）により決定される、少なくとも１つの溶融ピークを示すことが好ましい。

【０００９】
さらに、本発明の組成物は、
－１０～３０重量％のエチレンの総含量；
－８重量％以下、より好ましくは５重量％以下のC_4～C_{10}α－オレフィンの総含量；
－６００～１３００ＭＰａの曲げ弾性率；
－２３℃で少なくとも４ＫＪ／m^2のアイゾッド値；
－降伏点引張応力：１５～３０ＭＰａ；
－破断点伸び：４０％より高い、より好ましくは１００％より高い；
－厚さ１ｍｍのプラックを曲げたときの、白化（ブラシング）は実質的にない；
－室温でのキシレン可溶フラクション；２５重量％未満、より好ましくは２３重量％未満；を有することが好ましい。

【００１０】
延性／脆性転移温度は、一般的に－２５℃以下、下限は表示的に約－６０℃である。
本発明の組成物の成分およびフラクション中にコモノマー類として存在するか、存在してよい上記のC_4～C_{10}α－オレフィンは、式CH_2＝ＣＨＲ（式中、Ｒは直鎖状または分枝鎖状で２～８炭素原子を有するアルキル基またはアリール基（特にフェニル）である）で表される。

【００１１】
このC_4～C_{10}α－オレフィン類の例は、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテンおよび１－オクテンである。特に好ましいのは１－ブテンである。

【００１２】
本発明の組成物は、少なくとも３つの連続工程を含む連続重合によって製造され得る。
その中で、成分１）および２）は別々の後の工程で製造され、第一工程を除く各工程は、先行の工程で形成されたポリマーおよび使用された触媒の存在下に行われる。触媒は第一工程でのみ加えられるが、その活性は全ての後続工程でもなお活性であるようなものである。

【００１３】
特に、成分２）は２つの連続工程を必要とし、１つはコポリマー（ａ）を製造するためであり、もう１つはコポリマー（ｂ）を製造するためである。

【００１４】
成分１）が成分２）より前に製造されることが好ましい。
成分２）を構成するコポリマー（ａ）および（ｂ）が製造される順番は重要ではない。
連続またはバッチであることのできる重合は、公知の技法に従って、不活性稀釈剤の存在下または不存在下に液相で、または気相で、あるいは液体－気体混合技法によって行われる。成分１）が液相で製造され、成分２）が気相で製造されることが好ましい。

【００１５】
２つの工程に関連する反応時間、圧力および温度は限定されないが、温度が２０～１００℃であるのが最もよい。圧力は大気圧であるか、それより高くてもよい。
分子量の調整は、公知の調整剤、特に水素を用いて行われる。

【００１６】
そのような重合は、立体特異性チーグラー－ナッタ触媒の存在下に行うのが好ましい。
この触媒の必須成分は、少なくとも１つのチタン－ハロゲン結合を有するチタン化合物

および電子供与化合物を含む固形触媒成分であり、両者は活性形態にあるマグネシウムハライド上に担持されている。もう一つの必須成分（助触媒）は、アルミニウムアルキル化合物のような、有機アルミニウム化合物である。

外部供与体は任意に加えられる。

【００１７】

本発明の方法で一般的に用いられる触媒は、９０％より大きい、好ましくは９５％より大きいアイソタクティックインデックスをもつポリプロピレンを製造することが可能である。

【００１８】

上記の特性を有する触媒は、特許文献においてよく知られている；特に有利なのは、米国特許第４，３９９，０５４号およびヨーロッパ特許第４５９７７号に記載の触媒である。

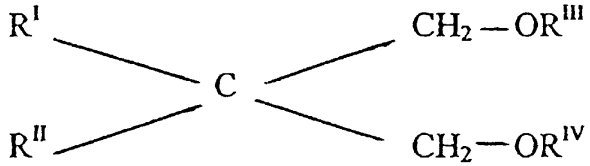
【００１９】

この触媒で用いられる固体触媒成分は、電子供与体（内部供与体）として、エーテル、ケトン、ラクトン、Ｎ、Ｐおよび／またはＳ原子を含む化合物、およびモノ－およびジカルボン酸のエステルからなる群から選択される化合物である。特に好適な電子供与化合物は、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフタレートおよびベンジルブチルフタレートのようなフタル酸エステルである。

【００２０】

特に好適なその他の電子供与体は、式：

【化１】



（式中、R^{I}およびR^{II}は同一または異なって、C_1～C_{18}アルキル、C_3～C_{18}シクロアルキルまたはC_7～C_{18}アリール基であり；R^{III}およびR^{IV}は同一または異なって、C_1～C_4アルキル基であるか、または２位の炭素原子が、５、６または７の炭素原子からなり、２または３の不飽和を含む、単環または多環構造に属する、１，３－ジエーテルである）の１，３－ジエーテル類である。

【００２１】

このタイプのエーテル類は、公開ヨーロッパ特許出願第３６１４９３号および７２８７６９号に記載されている。

このジエーテル類の代表的な例は、２－メチル－２－イソプロピル－１，３－ジメトキシプロパン、２，２－ジイソブチル－１，３－ジメトキシプロパン、２－イソプロピル－２－シクロペンチル－１，３－ジメトキシプロパン、２－イソプロピル－２－イソアミル－１，３－ジメトキシプロパン、９，９－ビス（メトキシメチル）フルオレンである。

【００２２】

上記の触媒成分の製造は、様々な方法によって行われる。

例えば、$MgCl_2$・ｎＲＯＨ付加物（特に球状粒子の形態にある）（ここで、ｎは、一般に１から３であり、ＲＯＨはエタノール、ブタノールまたはイソブタノールである）を、電子供与化合物を含む過剰の$TiCl_4$と反応させる。反応温度は、通常、８０～１２０℃である。次いで、固体を単離し、電子供与化合物の存在下または不在下に、もう一度$TiCl_4$と反応させた後、分離し、全ての塩素イオンが消失するまで炭化水素の一部で洗浄する。

【００２３】

固体触媒成分のうち、Ｔｉとして表されるチタン化合物は、一般的に０．５～１０重量％の量で存在する。固体触媒成分上に固定されて残る電子供与化合物の量は、一般にマグネシウムジハライドに対して５～２０モル％である。

【００２４】
固体触媒成分の製造に用いられるチタン化合物は、チタンのハライドおよびハロゲンアルコラートである。四塩化チタンは好ましい化合物である。
【００２５】
上記の反応は、活性形態にあるマグネシウムハライドの形成をもたらす。
マグネシウムカルボキシレートのような、ハライド以外のマグネシウム化合物から出発して、活性形態にあるマグネシウムハライドの形成をもたらす、他の反応も文献で知られている。
【００２６】
助触媒として用いられるＡｌ－アルキル化合物は、Ａｌ－トリエチル、Ａｌ－トリイソブチル、Ａｌ－トリ－ｎ－ブチルのようなＡｌ－トリアルキル、およびＯもしくはＮ原子、またはSO_4もしくはSO_3基によって互いに結合した、２つ以上のＡｌ原子を含む、鎖状または環状のＡｌ－アルキル化合物を包含する。
Ａｌ－アルキル化合物は、一般に、Ａｌ／Ｔｉ比が１～１０００であるような量で用いられる。
【００２７】
外部供与体として用いられ得る電子供与化合物は、アルキルベンゾエートのような芳香族の酸エステル、および特に少なくとも１つのＳｉ－ＯＲ結合（ここで、Ｒは炭化水素基である）を含むシリコン化合物を包含する。
【００２８】
シリコン化合物の例は、$(ｔｅｒｔ－ブチル)_2Ｓｉ(OCH_3)_2$、（シクロヘキシル）（メチル）$Ｓｉ(OCH_3)_2$、$(フェニル)_2Ｓｉ(OCH_3)_2$および$(シクロペンチル)_2Ｓｉ(OCH_3)_2$である。前記の式を有する１，３－ジエーテルも有効に利用され得る。内部供与体がこれらジエーテル類のうちの１つであれば、外部供与体は省略され得る。
【００２９】
触媒は、少量のオレフィンと予備接触（初期重合）させることができる。
本発明による方法で用いられ得るその他の触媒は、米国特許第５，３２４，８００号およびＥＰ－Ａ－０１２９３６８号に記載されているようなメタロセン型の触媒であり；特に有利なのは、例えば米国特許第５，１４５，８１９号およびＥＰ－Ａ－０４８５８２３号に記載のような、架橋されたビス－インデニルメタロセンである。
【００３０】
もう一の好適な触媒の群は、ＥＰ－Ａ－０４１６８１５号（Ｄｏｗ）、ＥＰ－Ａ－０４２０４３６号（Ｅｘｘｏｎ）、ＥＰ－Ａ－０６７１４０４号，ＥＰ－Ａ－０６４３０６６号およびＷＯ９１／０４２５７号に記載のような、いわゆる拘束幾何学触媒（ｃｏｎｓｔｒａｉｎｅｄ　ｇｅｏｍｅｔｒｙ　ｃａｔａｌｙｓｔ）である。これらのメタロセン化合物は、特にコポリマー（ａ）および（ｂ）を製造するのに用いられ得る。
【００３１】
本発明の組成物は、すでに説明したように（全体的な連続重合方法は行われないだろうが、上記の成分およびフラクションは別々の重合工程で製造されるだろうということを除いて）、同じ触媒を用いて、実質的に同じ重合条件下で操作して、上記の成分１）および２）を、またはコポリマー（ａ）、（ｂ）および成分１）さえをも別々に製造し、次いで、上記の成分およびフラクションを溶融または軟化状態で機械的に混合することによっても得ることができる。
【００３２】
スクリュー押出機、特に二軸スクリュー押出機のような、通常の混合機を使用することができる。
【００３３】
本発明の組成物は、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、成核剤、着色剤および充填剤のような、従来技術で広く採用されている添加剤を含むこともできる。

【００３４】
特に、成核剤の添加は、曲げ弾性率、加熱たわみ温度（ＨＤＴ）、降伏点引張応力および透明度のような、重要な物理的－機械的性質において著しい改善をもたらす。
成核剤の典型的な例は、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゾエートならびに１，３－および２，４－ジベンジリデンソルビトールである。
成核剤は、総重量に対して０．０５～２重量％、より好ましくは０．１～1重量％の範囲の量で、本発明の組成物に加えられるのが好ましい。
【００３５】
タルク、炭酸カルシウムおよび鉱物繊維のような無機充填剤の添加もまた、曲げ弾性率およびＨＤＴのような、いくつかの機械的性質について改善をもたらす。タルクは成核効果をも有し得る。
本発明を制限することなく、説明するために与えられた詳細は、以下の実施例により具体例が示される。
【００３６】
実施例１－１３
以下の実施例において、本発明によるポリオレフィン組成物は、連続重合によって製造される。
重合において用いられた固体触媒成分は、ヨーロッパ公開特許出願第３９５０８３号の実施例１に記載の方法に準じて製造された、約２．５重量％のチタンおよび内部供与体としてのジイソブチルフタレートを含む、マグネシウムクロライド上に担持された、高い立体特異性チーグラー－ナッタ触媒成分である。
【００３７】
触媒システムおよび初期重合処理
重合反応器に導入する前に、上記の固体触媒成分を、アルミニウムトリエチル（ＴＥＡＬ）およびジシクロペンチルジメトキシシラン（ＤＣＰＭＳ）と、ＴＥＡＬ／ＤＣＰＭＳ重量比が約３に等しく、かつＴＥＡＬ／固体触媒成分重量比が約１４に等しくなるような量で、１３℃で２０分間接触させる。
触媒システムは、次いで、第一重合反応器中に導入する前に、液体プロピレン中に２０℃で約５分間懸濁状態で維持することにより、初期重合に付す。
【００３８】
重合
重合の運転は、生成物を一つの反応器からすぐ次の反応器へ移す装置を備えた一連の４つの反応器中で、連続的に行われる。第一および第二反応器は液相反応器であり、第三および第四反応器は気相反応器である。
水素が、分子量調整剤として用いられる。
気相（プロピレン、エチレン、ブテンおよび水素）は、ガスクロマトグラフィーによって連続的に分析される。
運転の終わりに、粉末が排出され、公知の技法に従って安定化され、窒素気流下にオーブン中６０℃で乾燥される。
【００３９】
次いで、ポリマー粒子は回転ドラム中に導入される。そこでポリマー粒子は、０．０１重量％の、Ｉｒｇａｆｏｓ１６８　トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、０．０５重量％のＩｒｇａｎｏｘ１０１０　ペンタエリスリチル－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－フェニル）］プロピオネートおよび０．１８重量％のＭｉｌｌａｄ３９８８　３，４－ジメチルベンジリデンソルビトールと混合される。
【００４０】
次いで、ポリマー粒子は、二軸スクリュー押出機Ｂｅｒｓｔｏｒｆｆ　ＺＥ２５（スクリューの長さ／直径比：３３）に導入され、以下の条件下で窒素気流下に押し出される。
回転速度：　２５０ｒｐｍ；

押出量：　６～２０ｋｇ／時間；
溶融温度：　２００～２５０℃
【００４１】
　表に報告されている最終ポリマー組成物に関するデータは、このようにして押し出されたポリマーに対して行われた測定から得られた。
表に示されているデータは、以下の試験方法を用いて得られた。
【００４２】
供給ガスのモル比
ガスクロマトグラフィーにより決定。
ポリマーのエチレンおよび１－ブテン含量
Ｉ．Ｒ．分光法により決定。
メルトフローレートＭＦＲ
ＡＳＴＭＤ１２３８、条件Ｌにより決定。
【００４３】
キシレン可溶および不溶フラクション
次のようにして決定。
　ポリマー２．５ｇおよびキシレン２５０ｃｍ^{3}を、冷蔵装置および磁気撹拌器の備わったガラスフラスコに導入する。３０分間で溶媒の沸点まで温度を上げる。このようにして得られた清澄な溶液を、次いでさらに３０分間還流撹拌下に維持する。密封したフラスコを、次いで３０分間氷水浴中に維持し、２５℃に温度調節された水浴中に３０分間維持する。
　このようにして形成された固体を、即（ｑｕｉｃｋ）ろ紙上でろ過する。ろ液１００ｃｍ^{3}を、窒素気流下に加熱板上で加熱され、予め秤量されたアルミニウム容器中に注入して、蒸発により溶媒を除去する。次いで、容器を一定重量が得られるまで、真空下にオーブン中８０℃で維持する。次いで、室温で、キシレン中に溶解するポリマーの重量％を計算する。室温でキシレン中に溶解しないポリマーの重量％は、該ポリマーのアイソタクチックインデックスとみなされる。この値は、沸騰しているｎ－ヘプタンでの抽出により決定されるアイソタクチックインデックスに実質的に対応する。それは、定義上、ポリプロピレンのアイソタクチックインデックスを構成する。
【００４４】
極限粘度（Ｉ.Ｖ.）
テトラヒドロナフタレン中１３５℃で決定。
溶融温度（Ｔｍ）
ＤＳＣ（示差走査熱量法）により決定。
曲げ弾性率
ＩＳＯ１７８により決定。
降伏点引張応力
ＩＳＯＲ５２７により決定。
降伏点伸び
ＩＳＯＲ５２７により決定。
破断点引張応力
ＩＳＯＲ５２７により決定。
破断点伸び
ＩＳＯＲ５２７により決定。
アイゾッド衝撃強さ（ノッチ付き）
ＩＳＯ１８０／１Ａにより決定。
延性／脆性転移温度（Ｄ／Ｂ）
請求により入手可能な内部方法ＭＡ１７３２４により決定。
【００４５】
　この方法によれば、耐２軸衝撃性は、自動コンピューター化衝撃ハンマーを用いた衝撃

により決定される。
円い試験片は、円いハンドパンチ（直径３８ｍｍ）でカットすることにより得られる。それらは２３℃、５０ＲＨで少なくとも１２時間状態調整され、その後試験温度で１時間恒温槽に置かれる。
【００４６】
力－時間曲線は、環状支持体上に置かれた円い試験片に対する、衝撃ハンマー（５．３ｋｇ、直径１／２”の半球状パンチ）の衝撃の間中、検出される。使用された機械は、ＣＥＡＳＴ６７５８／０００タイプ、モデルＮｏ．２である。
Ｄ／Ｂ転移温度とは、上記の衝撃試験を受けたとき、サンプルの５０％が脆い破断を受ける温度を意味する。
【００４７】
プラック試験片の製造
１２７×１２７×１．５ｍｍの大きさをもつ、Ｄ／Ｂ測定用プラックを、内部方法ＭＡ１７２８３によって製造する；厚さ１ｍｍまたは１．５ｍｍのヘイズ測定用プラックを、内部方法ＭＡ１７３３５に従って、射出成形により射出時間１秒、温度２３０℃、型温度４０℃で製造する。これら全ての方法の詳細は、請求により入手可能である。
【００４８】
ＭＡ１７２８３法
射出成形機は、９０トンの締付力をもつＮｅｇｒｉ　Ｂｏｓｓｉ型（ＮＢ９０）である。
型は、矩形プラック（１２７×１２７×１．５ｍｍ）である。
主な方法パラメータを以下に報告する：

背圧（ｂａｒ）：	２０
射出時間：	3
最高射出成形圧（ＭＰａ）：	１４
射出成形液圧（ＭＰａ）：	６～３
第一保持液圧（ＭＰａ）：	４±２
第一持続時間（秒）：	3
第二持続液圧（ＭＰａ）：	３±２
第二持続時間（秒）：	7
冷却時間（秒）：	２０
型温度（℃）	６０

溶融温度は２２０℃と２８０℃の間である。
【００４９】
ＭＡ１７３３５法
射出成形機は、５０トンの締付力をもつＢａｔｔｅｎｆｅｌｄ型ＢＡ５００ＣＤである。
インサート成形は2つのプラック（それぞれ５５×６０×１または１．５ｍｍ）の成形をもたらす。
【００５０】
プラック上のヘイズ
請求すれば入手可能な、内部方法ＭＡ１７２７０により決定。
プラックはＲ．Ｈ．５０±５％および２３±１℃で１２～４８時間状態調整される。
使用される器具は、Ｈｕｎｔｅｒ　Ｄ２５Ｐ－９比色計である。測定および計算方式は、ＡＳＴＭ－Ｄ１００３基準に定められている。
その器具は、試験片を用いないで較正され、較正はヘイズ標準でチェックされる。ヘイズ測定は、５つのプラックについて行われる。
【００５１】

【表１】

		実施例１	実施例２	実施例３
第1 L.P.R.				
温 度	℃	70	70	70
MFR "L"	g/10'	26	23	29
C2 含量(ポリマー)	wt%	1.4	1.3	1.3
キシレン不溶	wt%	96.6	96.1	97.1
第2 L.P.R.				
温 度	℃	70	70	70
MFR "L"	g/10'	29	25	25.2
C2 含量 (合計)	wt%	1.4	1.3	1.2
キシレン不溶	wt%	96.6	96.1	97.1
第1 G.P.R.				
温 度	℃	85	85	85
圧 力	MPa	1.6	1.6	1.6
H_2/C2-	mol	0.13	0.2	0.16
C2-/(C2-+C3-)	mol	0.16	0.162	0.16
MFR "L"	g/10'	17.2	18.7	16.7
C2 含量 (ポリマー)	wt%	31	24.6	26.5
キシレン可溶	wt%	15.4	17.1	16.7
Split	wt%	12.5	13	14
第2 G.P.R.				
温 度	℃	85	85	85
圧 力	MPa	1.9	1.9	1.9
H_2/C2-	mol	0.15	0.26	0.31
C4-/(C4-+C2-)	mol	0.35	0.35	0.35
MFR "L"	g/10'	11.6	10	13.2
C2 含量(ポリマー)	wt%	85	85	85
Split	wt%	11.5	17	13

【００５２】

【表１－１】

		実施例１	実施例２	実施例３
最終製品				
キシレン可溶	wt%	15.4	17.6	17.1
X.S. I.V.	dl/g	1.96	1.69	1.65
MFR “L”	g/10’	12	13	14
C2含量（ポリマー）	wt%	15.4	18.7	16
C4含量（ポリマー）	wt%	<2	2.3	<2
23 °C でのアイゾッド	KJ/m^2	14.4	13.1	8.3
曲げ弾性率	MPa	880	900	1030
D/B 転移温度	°C	-47	-37	-32
ヘイズ，1.5 mm プラック	%	89	65	65

【００５３】

【表２】

		実施例４	実施例５	実施例６
第１ L.P.R.				
温　度	℃	67	67	66
MFR “L”	g/10’	33	29	32
C2 含量（ポリマー）	wt%	1.6	1.7	1.5
キシレン不溶	wt%	96.5	96.2	95.7
第２ L.P.R.				
温　度	℃	67	67	67
MFR “L”	g/10’	33	29	32.6
C2 含量（合計）	wt%	1.5	1.4	1.3
キシレン不溶	wt%	96.5	96.2	96
第１ G.P.R.				
温　度	℃	75	80	75
圧　力	MPa	1.6	1.6	1.6
H_2/C2-	mol	0.26	0.3	0.36
C2-/(C2-+C3-)	mol	0.16	0.165	0.16
MFR “L”	g/10’	18	19.1	22.7
C2 含量（ポリマー）	wt%	27	29	28
キシレン可溶	wt%	18	16.8	17.4
Split	wt%	14	12	13
第２ G.P.R.				
温　度	℃	80	80	80
圧　力	MPa	1.9	1.9	1.9
H_2/C2-	mol	0.35	0.34	0.32
C4-/(C4-+C2-)	mol	0.35	0.373	0.37
MFR “L”	g/10’	13.6	15.2	15.2
C2 含量（ポリマー）	wt%	85	85	85
Split	wt%	20	18.6	19

【００５４】

【表２－１】

		実施例４	実施例５	実施例６
最終製品				
キシレン可溶	wt%	17.7	18.9	19.3
X.S. I.V.	dl/g	1.55	1.5	1.48
MFR “L”	g/10’	14	15	15
C2 含量（ポリマー）	wt%	21.5	20.4	21.1
C4 含量（ポリマー）	wt%	<2	2.5	2.5
23 ℃ でのアイゾッド	KJ/m^2	27.6	29.1	27.9
曲げ弾性率	MPa	820	845	810
D/B 転移温度	℃	-38	-37	-38
ヘイズ, 1.5 mm プラック	%	50	47	47

【００５５】

【表３】

		実施例７	実施例８	実施例９
第１L.P.R.				
温　度	℃	66	66	66
MFR “L”	g/10’	26	30	29.3
C2 含量（ポリマー）	wt%	1.4	1.5	1.7
キシレン不溶	wt%	95.7	96.3	96.3
第２L.P.R.				
温　度	℃	67	67	67
MFR “L”	g/10’	25.8	31	31.3
C2 含量（合計）	wt%	1.4	1.5	1.6
キシレン不溶	wt%	96	96	96
第１G.P.R.				
温　度	℃	75	75	75
圧　力	MPa	1.6	1.6	1.6
H_2/C2-	mol	0.375	0.364	0.38
C2-/(C2-+C3-)	mol	0.156	0.157	0.166
MFR “L”	g/10’	18.9	22.4	22
C2 含量（ポリマー）	wt%	25.6	30	27.6
キシレン可溶	wt%	18.7	17.2	17.1
Split	wt%	14	13	13
第２G.P.R.				
温　度	℃	80	80	80
圧　力	MPa	1.9	1.9	1.9
H_2/C2-	mol	0.37	0.409	0.439
C4-/(C4-+C2-)	mol	0.366	0.371	0.364
MFR “L”	g/10’	12.7	17.5	17.7
C2 含量（ポリマー）	wt%	85	85	85
Split	wt%	21	19	17.5

【００５６】

【表３－１】

		実施例７	実施例８	実施例９
最終製品				
キシレン可溶	wt%	20.7	19.2	20.3
X.S. I.V.	dl/g	1.35	1.22	1.39
MFR "L"	g/10'	14	17	19
C2 含量（ポリマー）	wt%	22.6	20.9	19.4
C4 含量（ポリマー）	wt%	2.8	2.7	2.3
23 °C でのアイゾッド	KJ/m^2	34.7	26.5	21.6
曲げ弾性率	MPa	760	830	900
D/B 転移温度	°C	-38	-33	-29
ヘイズ, 1.5 mm プラック	%	45	45	-
ヘイズ, 1 mm プラック	%	-	27	25

【００５７】

【表４】

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
第１L.P.R.					
温　度	℃	65	65	65	65
MFR "L"	g/10'	28.9	32.5	31.4	65
C2含量（ポリマー）	wt%	1.6	1.4	1.6	-
キシレン不溶	wt%	96.1	96.1	95.8	97.5
第２L.P.R.					
温　度	℃	65	65	65	65
MFR "L"	g/10'	30.5	30.6	30	70
C2含量（合計）	wt%	1.2	1.2	1.4	-
キシレン不溶	wt%	96.4	96.4	95.9	97.5
第１G.P.R.					
温　度	℃	75	75	75	75
圧　力	MPa	1.6	1.6	1.6	1.6
H_2/C2-	mol	0.36	0.399	0.393	0.4
C2-/(C2-+C3-)	mol	0.163	0.158	0.206	0.161
MFR "L"	g/10'	22.1	24	21	49
C2含量（ポリマー）	wt%	28	27	31	28
キシレン可溶	wt%	17.6	17.5	18.1	15.5
Split	wt%	13	13	14	12
第２G.P.R.					
温　度	℃	80	80	80	80
圧　力	MPa	1.9	1.9	1.9	1.9
H_2/C2-	mol	0.423	0.422	0.44	0.424
C4-/(C4-+C2-)	mol	0.373	0.366	0.375	0.37
MFR "L"	g/10'	18.1	19.8	21	30.6
C2含量（ポリマー）	wt%	85	85	85	85
Split	wt%	19.5	18	18	18.5

【００５８】

【表４－１】

		実施例 10	実施例11	実施例12	実施例13
最終製品					
キシレン可溶	wt%	20.3	19.9	22.3	18.4
X.S. I.V.	dl/g	1.18	1.19	1.22	1.27
MFR "L"	g/10'	18	18	19	29
C2 含量（ポリマー）	wt%	21.2	19.8	22.8	19.2
C4 含量（ポリマー）	wt%	3.2	3.2	2.9	3.2
23 ℃でのアイゾッド	KJ/m^2	25	30	34	6.9
曲げ弾性率	MPa	880	850	840	1040
降伏点引張応力	MPa	21	20	19	23.5
降伏点伸び	%	17	18	18	14
破断点引張応力	MPa	17.6	17	19.5	16
破断点伸び	%	380	355	440	120
D/B 転移温度	℃	-33	-35	-39	-35
ヘイズ, 1mm プラック	%	22.5	26	28.7	29.3
溶融温度	℃	155.9	156.6	157	164

【００５９】

表の説明

Ｌ．Ｐ．Ｒ．＝液相反応器；Ｓｐｌｉｔ＝特定の反応器中で製造されたポリマーの重量フラクション；Ｇ．Ｐ．Ｒ．＝気相反応器；Ｃ２＝エチレン；Ｃ４＝ブテン；H_2／Ｃ２₋＝供給水素の供給エチレンに対するモル比；Ｃ２₋／（Ｃ２₋＋Ｃ３₋）＝供給エチレンの供給エチレンおよび供給プロピレンに対するモル比；Ｃ４₋／（Ｃ４₋＋Ｃ２₋）＝供給ブテンの供給ブテンおよび供給エチレンに対するモル比；Ｘ．Ｓ．Ｉ．Ｖ＝キシレン可溶フラクションの極限粘度。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
(74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
(74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
(72)発明者 ペッリコニ, アンテオ
イタリア、アイ－４５０３０ エス．エム．マッダレーナ、ヴィア ヴォルタ、２２
(72)発明者 カグナニ, カミッロ
イタリア、アイ－４７０１３ ドヴァドラ、ヴィア マッテオッティ、５

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平０７－０８２４３７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０１／０１９９１５（WO，Ａ１）
特開２０００－０８６７３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５１４９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１０９３１６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０１６９４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２７７３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４０８２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L 23/00