

(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2008-101091

(P2008-101091A)

(43) 公開日 平成20年5月1日(2008.5.1)

(51) Int.Cl.

C08L 53/00 (2006.01)

F 1

C08L 53/00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2006-284147 (P2006-284147)	(71) 出願人	596133485 日本ボリプロ株式会社 東京都港区芝四丁目14番1号
(22) 出願日	平成18年10月18日 (2006.10.18)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	久保 剛 三重県四日市市東邦町1番地 日本ボリプロ株式会社内
		(72) 発明者	石井 泉 三重県四日市市東邦町1番地 日本ボリプロ株式会社内
		(72) 発明者	下鶴瀬 正史 三重県四日市市東邦町1番地 日本ボリプロ株式会社内
		F ターム(参考)	4J002 BB11X BB12X BB15Y BP021 DJ047 EN006 FD017 FD046 GN00

(54) 【発明の名称】プロピレンブロック共重合体組成物及び自動車内装部品

(57) 【要約】

【課題】 延性、寸法安定性、表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止できるプロピレンブロック共重合体組成物であって、自動車内装部品等に好適に用いることができるプロピレンブロック共重合体組成物の提供。

【解決手段】 下記の成分(A)～(D)を、特定の割合で含有するプロピレンブロック共重合体組成物であって、

100 のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量及び分子量分布が特定のものであり、かつ、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量及び分子量が特定のものであることを特徴とするプロピレンブロック共重合体組成物。

成分(A)：特定の成分からなるプロピレンエチレンブロック共重合体

10

成分(B)：特定のプロピレン重合体

成分(C)：特定のエチレン・-オレフィン共重合体ゴム

成分(D)：特定のヒンダードアミン系光安定剤

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分(A)～(D)を、(A)～(C)の合計量基準で(A)が50～70重量%、(B)が5～20重量%、(C)が15～40重量%、(D)が(A)～(C)の合計100重量部に対して0.01～5重量部の割合で含有するプロピレンブロック共重合体組成物であって、

100 のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量が40～80重量%であり、かつ、100 のオルトジクロロベンゼン不溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が2重量%以上、分子量7万以下の成分の割合が5重量%以上であり、

一方、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量が30～70重量%であり、かつ、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が1重量%以上であることを特徴とするプロピレンブロック共重合体組成物。

成分(A)：メルトフローレートが150～400g/10分の結晶性ポリプロピレン
成分(A - 1) 70～90重量%と、エチレン含有量が30～50重量%のプロピレンエチレンランダム共重合体成分(A - 2) 30～10重量%と、からなるプロピレンエチレンブロック共重合体

成分(B)：メルトフローレートが0.3～7.0g/10分のプロピレン重合体

成分(C)：メルトフローレートが0.1～1.2g/10分のエチレン・-オレフィン共重合体ゴム

成分(D)：分子量が700以上のヒンダードアミン系光安定剤

20

【請求項 2】

成分(A)～(D)を、(A)～(C)の合計量基準で(A)が52～68重量%、(B)が7～18重量%、(C)が17～38重量%、(D)が(A)～(C)の合計100重量部に対して0.03～3重量部の割合で含有することを特徴とする請求項1のプロピレンブロック共重合体組成物。

【請求項 3】

成分(A)～(D)を、(A)～(C)の合計量基準で(A)が55～65重量%、(B)が10～15重量%、(C)が20～35重量%、(D)が(A)～(C)の合計100重量部に対して0.05～1重量部の割合で含有することを特徴とする請求項1のプロピレンブロック共重合体組成物。

30

【請求項 4】

成分(D)は、分子量が1,000～4,000の範囲のヒンダードアミン系光安定剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のプロピレンブロック共重合体組成物。

【請求項 5】

さらに、無機充填剤を、(A)～(C)の合計量100重量部に対して30重量部以下の割合で配合することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプロピレンブロック共重合体組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載のプロピレンブロック共重合体組成物を用いて成形してなる自動車内装部品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンブロック共重合体組成物及び自動車内装部品に関し、さらに詳しくは、延性、寸法安定性、表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止できるプロピレンブロック共重合体組成物であって、自動車内装部品等に好適に用いることができるプロピレンブロック共重合体組成物、及びそれを用いてなる自動車内装部品に関する。

50

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン系樹脂組成物は、安価でありながら、優れた軽量性、機械的強度、成形性等を示すことから、多くの樹脂成形品に多用されている。中でも自動車においては、バンパー等の外装部品や、インストルメントパネル、グローブボックス、ドアライナーやピラー等の内装部品等に利用されている。その一方でポリプロピレンは高い結晶性を有することから、温度に対する寸法変化(線膨張係数)が非常に大きい事が知られており、この性質によりポリプロピレン系材料を用いた部品においては部品の合わせ目に隙間が生じたり、部品組みつけ時の建てつけ性が悪化するなど問題があった。

【0003】

また、近年、自動車内装部品、特にシボ入りの製品においては、しっとりした風合いを得るためや、太陽光の反射率を抑えて安全率を高める目的で光沢度の低い材料が求められている。しかしながら、一般的に、ポリプロピレン系材料は光沢度が高いため、光沢度の調節に困難があった。

【0004】

さらに、自動車内装部品には、耐衝撃性等の機械物性の他、成形性や長期耐久性が要求されており、長期耐久性に必須の条件としては、耐候性の向上が重要な要求性能の一つである。このため、一般的にポリプロピレン系材料に対しては、滑剤、酸化防止剤、触媒の中和剤等の他、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系等の光安定剤等の添加剤が添加されている。

【0005】

しかしながら、樹脂組成物にこのような添加剤を用いた場合には、一部の添加剤においては、揮発しやすかったりポリオレフィン樹脂組成物中を移行しやすく、成形中に金型が汚染される結果、製品表面の光沢が悪化したり、経時で添加剤が製品表面に浮き出るブリード現象により製品の外観が悪化したり、塗装性に悪影響を与える等の問題がある。また、例えば、自動車内装部品分野においては、製品中に含まれる揮発性の高い添加剤により、密室車内でガラス等を曇らせるガラス曇り性(フォギング)と言われる現象が発生するため、安全上や揮発性有機化合物(VOC)の発散の観点でも問題がある。

【0006】

上記の問題点の改良技術として、線膨張係数に関する改良としては、例えば、特許文献1及び2に開示されている技術が挙げられ、耐候性に関する改良としては、例えば、特許文献3~5に開示されている技術が挙げられる。

【0007】

すなわち、特許文献1では、上記の線膨張係数に関する問題点を解決するために、フィラーを大量に添加し、線膨張係数を下げる方法がとられている。また、光沢度を下げるために、高分子量のゴムや粒径の粗い無機フィラー成分を添加するなどの方法が取られている。

しかしながら、これらは、結果的に製品重量の増加、コスト増加をもたらすこととなる。

【0008】

また、特許文献2では、上記の線膨張係数に関する問題点に関し、高分子量ゴムや無機フィラーの添加を必要とせず、線膨張係数が小さく、光沢度の低いポリプロピレン系材料として、ホモポリプロピレンとエチレンプロピレン共重合体とエチレンブテン共重合体を連続多段重合して得られるプロピレンプロック共重合体組成物が開示されている。

特許文献2が開示した技術によって、その組成物からなる射出成形品は分散粒子径の比較的大きいゴム成分が流れ方向に引き伸ばされたモルフォロジーをとり、低線膨張係数、低光沢に有利な構造が認められる。

しかしながら、この材料は延性に乏しく、衝撃を受けたときに脆性破壊をする場合があり、適用範囲が限られるといった問題がある。

10

20

30

40

50

【0009】

また、上記の耐候性に関する問題を解決する手段として、例えば、分子量が2000以上のヒンダードアミン系光安定剤を用いる方法（例えば、特許文献3参照。）、3種類のヒンダードアミン系耐候安定剤を使用する方法（例えば、特許文献4参照。）、分子量500以上のフェノール系酸化防止剤と分子量700以上のヒンダードアミン系光安定剤を組み合わせて用いる方法（例えば、特許文献5参照。）のように、光安定剤の分子量を上げ、添加量を制限することにより光安定剤の移行を抑制し、これらの問題を解決する方法が公知である。

【0010】

しかしながら、従来の方法では、光安定剤の分子量はいまだ十分に高いレベルとは言えず、温度条件によっては経時で揮発、またはブリードしやすい問題が残されている。また、特にポリオレフィン樹脂組成物に無機フィラーが配合された場合には、比表面積の大きい無機フィラーに低分子量の光安定剤が吸着しやすいため、期待された性能が得られなかつたり、無機フィラーを起点として耐候劣化しやすく、より多くの光安定剤を添加する必要があるため、耐揮発性、耐ブリード性には好ましくない。更に、製品強度に影響を与えないほど劣化が少ない場合でも、太陽光が直接当たる製品表面にはミクロクラックが生じて光を散乱し、見かけ上白っぽくなる白化現象や、色艶の退色現象が生じる。特に、自動車分野ではカーボンブラックを添加して黒色で使用するケースが多いが、このような色目の製品では白化や退色現象が顕著に現れやすい。この現象を抑制するためには光安定剤をより多く必要とするが、反面添加剤のブリードにより製品表面の外観が損なわれるという問題が解決されない。

10

20

【0011】

したがって、低線膨張係数による寸法安定性と、低光沢といった表面品質とに優れ、しかも延性が良好であるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止できるという、物性、耐候性の両方を同時に満足するポリプロピレン系材料は未だ得られていないのが現状である。

【0012】

30

- 【特許文献1】特開2002-97337号公報
- 【特許文献2】特開2004-217896号公報
- 【特許文献3】特開平6-212033号公報
- 【特許文献4】特開2002-12720号公報
- 【特許文献5】特開平9-059447号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、延性、寸法安定性、表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止できるプロピレンブロック共重合体組成物であって、自動車内装部品等に好適に用いることができるプロピレンブロック共重合体組成物を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討を重ねた結果、特定のメルトフローート（以下、MFRとも略記する。）を有する結晶性プロピレン重合体部分（（A-1）部分）と、特定のエチレン含有量を有するプロピレンエチレンランダム共重合体部分（（A-2）部分）を併せ持ったプロピレンエチレンブロック共重合体（（A）成分）と、特定のMFRを有するプロピレン重合体（（B）成分）と、特定のMFRを有するエチレン・オレフィン共重合体ゴム（（C）成分）と、分子量が700以上のヒンダードアミン系光安定剤（（D）成分）とを特定の割合で含有するとともに、100のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量が40～80重量%であり、かつ、100のオルトジクロロベンゼン不溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が2重量%以上、分子量7万

50

以下の成分の割合が 5 重量 % 以上であり、一方、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量が 30 ~ 70 重量 % であり、かつ、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部のうち、分子量 100 万以上の成分の割合が 1 重量 % 以上であるプロピレンブロック共重合体組成物を調製したところ、上記課題を解決でき、低線膨張係数による寸法安定性と、低光沢といった表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止でき、しかも延性が良好なポリプロピレン系材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、下記の成分 (A) ~ (D) を、(A) ~ (C) の合計量基準で (A) が 50 ~ 70 重量 % 、(B) が 5 ~ 20 重量 % 、(C) が 15 ~ 40 重量 % 、(D) が (A) ~ (C) の合計 100 重量部に対して 0.01 ~ 5 重量部の割合で含有するプロピレンブロック共重合体組成物であって、

100 のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量が 40 ~ 80 重量 % であり、かつ、100 のオルトジクロロベンゼン不溶部のうち、分子量 100 万以上の成分の割合が 2 重量 % 以上、分子量 7 万以下の成分の割合が 5 重量 % 以上であり、

一方、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量が 30 ~ 70 重量 % であり、かつ、40 のオルトジクロロベンゼン可溶部のうち、分子量 100 万以上の成分の割合が 1 重量 % 以上であることを特徴とするプロピレンブロック共重合体組成物が提供される。

成分 (A) : メルトフローレートが 150 ~ 400 g / 10 分の結晶性ポリプロピレン成分 (A - 1) 70 ~ 90 重量 % と、エチレン含有量が 30 ~ 50 重量 % のプロピレンエチレンランダム共重合体成分 (A - 2) 30 ~ 10 重量 % と、からなるプロピレンエチレンブロック共重合体

成分 (B) : メルトフローレートが 0.3 ~ 7.0 g / 10 分のプロピレン重合体

成分 (C) : メルトフローレートが 0.1 ~ 1.2 g / 10 分のエチレン・ - オレフィン共重合体ゴム

成分 (D) : 分子量が 700 以上のヒンダードアミン系光安定剤

【0016】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、成分 (A) ~ (D) を、(A) ~ (C) の合計量基準で (A) が 52 ~ 68 重量 % 、(B) が 7 ~ 18 重量 % 、(C) が 17 ~ 38 重量 % 、(D) が (A) ~ (C) の合計 100 重量部に対して 0.03 ~ 3 重量部の割合で含有するプロピレンブロック共重合体組成物が提供される。

【0017】

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 の発明において、成分 (A) ~ (D) を、(A) ~ (C) の合計量基準で (A) が 55 ~ 65 重量 % 、(B) が 10 ~ 15 重量 % 、(C) が 20 ~ 35 重量 % 、(D) が (A) ~ (C) の合計 100 重量部に対して 0.05 ~ 1 重量部の割合で含有するプロピレンブロック共重合体組成物が提供される。

【0018】

また、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ~ 3 のいずれかの発明において、成分 (D) は、分子量が 1,000 ~ 4,000 の範囲のヒンダードアミン系光安定剤であることを特徴とするプロピレンブロック共重合体組成物が提供される。

【0019】

また、本発明の第 5 の発明によれば、第 1 ~ 4 のいずれかの発明において、さらに、無機充填剤を、(A) ~ (C) の合計量 100 重量部に対して 30 重量部以下の割合で配合することを特徴とするプロピレンブロック共重合体組成物が提供される。

【0020】

また、本発明の第 6 の発明によれば、第 1 ~ 5 のいずれかの発明のプロピレンブロック共重合体組成物を用いて成形してなる自動車内装部品が提供される。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、延性、寸法安定性、表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラ

ス内面に生ずる曇りを防止できるプロピレンブロック共重合体組成物が得られ、自動車内装部品等に好適に用いることができるプロピレンブロック共重合体組成物が得られる。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた成形品は、高度な力学特性を維持したまま線膨張を小さくすることができ、また伸びも良好であるため、安全対応部品として適応させることができる。更に、寸法安定性、建てつけ性に優れた成形品としても提供することができる。また、耐候性等の長期安定性に優れ、特に、ガラス内面に生ずる曇りを防止できる成形品として提供することができる。そのため、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を用いた成形品は、特に自動車内装部品として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

10

本発明は、前述したように、下記の成分(A)～(C)を、(A)～(C)の合計量基準で、(A)が50～70重量%、(B)が5～20重量%、(C)が15～40重量%、(D)が(A)～(C)の合計100重量部に対して0.01～5重量部の割合で含有するプロピレンブロック共重合体組成物であって、加えて、

100 のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量が40～80重量%であるという特性（以下、単に「特性(1)」と略称する場合もある。）と、

100 のオルトジクロロベンゼン不溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が2重量%以上、分子量7万以下の成分の割合が5重量%以上であるという特性（以下、単に「特性(2)」と略称する場合もある。）と、

40 のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量が30～70重量%であるという特性（以下、単に「特性(3)」と略称する場合もある。）と、

40 のオルトジクロロベンゼン可溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が1重量%以上であるという特性（以下、単に「特性(4)」と略称する場合もある。）とを具備するプロピレンブロック共重合体組成物、およびそれを用いてなる自動車内装部品である。

成分(A)：メルトフローレートが150～400g/10分の結晶性ポリプロピレン成分(A-1)70～90重量%と、エチレン含有量が30～50重量%のプロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)30～10重量%と、からなるプロピレンエチレンブロック共重合体

成分(B)：メルトフローレートが0.3～7.0g/10分のプロピレン重合体

成分(C)：メルトフローレートが0.1～1.2g/10分のエチレン・-オレフィン共重合体ゴム

成分(D)：分子量が700以上のヒンダードアミン系光安定剤

さらに、好ましくは、上記特性に加えて、100 のオルトジクロロベンゼン不溶部のMw/Mnが3.5以上であるという特性（以下、単に「特性(5)」と略称する場合もある。）とを具備するプロピレンブロック共重合体組成物、およびそれを用いてなる自動車内装部品である。

以下に、本発明を各項目毎に詳細に説明する。

【0023】

30

1. プロピレンエチレンブロック共重合体(A)

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物で用いるプロピレンエチレンブロック共重合体(A)は、プロピレン重合工程とプロピレンエチレンランダム共重合工程を含む重合方法によって得られる、結晶性ポリプロピレン成分(A-1)とプロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)とを含むブロック共重合体である。

【0024】

40

(1) 結晶性ポリプロピレン成分(A-1)

結晶性ポリプロピレン成分(A-1)は、プロピレンの単独重合体であることが好ましいが、場合によってはプロピレンに少量の他のコモノマーを共重合することによって得られる結晶性の重合体であり、その密度は高いことが好ましい。(A-1)成分の結晶性は、アイソタクチック指数(沸騰n-ヘプタン抽出による不溶分)として、通常90%以上

50

、好ましくは95～100%である。結晶性が小さいとプロピレンブロック共重合体組成物の機械的強度、特に曲げ弾性率に劣るものとなる。

【0025】

上記コモノマーとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル1-ペンテンなどのプロピレン以外の-オレフィン、スチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物等が挙げられる。これらは二種以上共重合されていてもよい。

プロピレンにコモノマーを共重合する際の、コモノマーの量としては、適宜選択できるものであるが、例えば、(A-1)成分の全重量を基準として3重量%以下程度を使用する。こういった、少量のコモノマーを含有する程度であれば、結晶性が著しく損なわれることはない。

【0026】

結晶性ポリプロピレン成分(A-1)のMFRは、150～400g/10分であり、好ましくは200～380g/10分であり、より好ましくは250～360g/10分である。(A-1)成分のMFRが150g/10分未満であると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を用いた成形品の線膨張係数が増加するといった問題が生じるため好ましくない。一方、400g/10分を超えると、耐衝撃性が低下する等の問題が生じるため好ましくない。本発明においては、(A-1)成分のMFRが上記の範囲にあることが必要であり、これにより、低い線膨張係数と機械的物性のバランスに優れた成形品となる本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を得ることができる。

なお、本発明において、メルトフローレート(MFR)は、JIS K7210に準拠して、温度230℃、荷重21.18Nで測定されたものである。

【0027】

(2) プロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)

プロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)は、プロピレンとエチレンとのランダム共重合によって得られるゴム状成分である。場合によっては(A-2)には、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1などの直鎖状-オレフィン、3-メチル1-ブテン、4-メチル1-ペンテンなどの分岐状-オレフィン等の他のモノマーから導かれる構造単位が含まれていてもよい。

【0028】

プロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)のエチレン含有量は、30～50重量%、好ましくは31～46重量%、より好ましくは32～42重量%である。この範囲であると、低光沢を維持しつつ、衝撃及び伸びが良好となる。エチレン含有量が30重量%未満であると光沢が高くなり、50重量%を超えると耐衝撃性及び伸びが悪化するため、好ましくない。

ここで、プロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)中のエチレン含量は、後述する方法にて測定する値である。

【0029】

(3) プロピレンエチレンブロック共重合体(A)の物性

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物で用いるプロピレンエチレンブロック共重合体(A)において、結晶性ポリプロピレン成分(A-1)及びプロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)の割合は、結晶性ポリプロピレン成分(A-1)が70～90重量%、好ましくは72～87重量%、より好ましくは75～85重量%で、プロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)が10～30重量%、好ましくは13～28重量%、より好ましくは15～25重量%である。結晶性ポリプロピレン成分(A-1)の割合が70重量%未満であると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を用いた成形品の線膨張係数が増加するため好ましくなく、一方、結晶性ポリプロピレン成分(A-1)割合が90重量%を超えると、成形品の耐衝撃性不足となるため、好ましくない。本発明においては、(A-1)成分と(A-2)成分の割合が、上記の範囲にあることが必要であり、これにより、低い線膨張係数と機械的物性のバランスに優れた成形品となる

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を得ることができる。

【0030】

また、本発明のプロピレンエチレンブロック共重合体(A)全体のMFRは、好ましくは10~40g/10分、より好ましくは15~30g/10分である。プロピレンエチレンブロック共重合体(A)のMFRが前記範囲未満であると、流動性が不足し、成形性が悪化する場合がある。一方、MFRが前記範囲を超える場合、成形品にバリが発生し成形不良の問題を生じる場合がある。したがって、MFRが上記範囲にあると自動車部品の成形に最適となり好ましい。

【0031】

(4) プロピレンエチレンブロック共重合体(A)の物性の分析法

プロピレンエチレンブロック共重合体(A)のプロピレンエチレンランダム共重合体部分(ゴム成分)の比率(Wc)、及びゴム成分中のエチレン含量の測定は、下記の装置、条件を用い、下記の手順で測定する。

【0032】

(a) 使用する分析装置

(i) クロス分別装置

ダイヤインスツルメンツ社製CFC-T-100(CFCと略す)

(ii) フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル分析

FT-IR、パーキンエルマー社製1760X

CFCの検出器として取り付けられていた波長固定型の赤外分光光度計を取り外して代わりにFT-IRを接続し、このFT-IRを検出器として使用する。CFCから溶出した溶液の出口からFT-IRまでの間のトランスファーラインは1mの長さとし、測定の間を通じて140℃に温度保持する。FT-IRに取り付けたフローセルは光路長1mm、光路幅5mmのものを用い、測定の間を通じて140℃に温度保持する。

(iii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)

CFC後段部分のGPCカラムは、昭和电工社製AD806MSを3本直列に接続して使用する。

【0033】

(b) CFCの測定条件

(i) 溶媒：オルトジクロルベンゼン(ODCB)

(ii) サンプル濃度：4mg/mL

(iii) 注入量：0.4mL

(iv) 結晶化：140℃から40℃まで約40分かけて降温する。

(v) 分別方法：

昇温溶出分別時の分別温度は40、100、140℃とし、全部で3つのフラクションに分別する。なお、40℃以下で溶出する成分(フラクション1)、40~100℃で溶出する成分(フラクション2)、100~140℃で溶出する成分(フラクション3)の溶出割合(単位重量%)を各々W40、W100、W140と定義する。W40+W100+W140=100である。また、分別した各フラクションは、そのままFT-IR分析装置へ自動輸送される。

(vi) 溶出時溶媒流速：1mL/min

【0034】

(c) FT-IRの測定条件

CFC後段のGPCから試料溶液の溶出が開始した後、以下の条件でFT-IR測定を行い、上述した各フラクション1~3について、GPC-IRデータを採取する。

(i) 検出器：MCT

(ii) 分解能： 8 cm^{-1}

(iii) 測定間隔：0.2分(12秒)

(iv) 一測定当たりの積算回数：15回

【0035】

10

20

30

40

50

(d) 測定結果の後処理と解析

各温度で溶出した成分の溶出量と分子量分布は、FT-IRによって得られる2945 cm⁻¹の吸光度をクロマトグラムとして使用して求める。溶出量は各溶出成分の溶出量の合計が100%となるように規格化する。保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。

使用する標準ポリスチレンは何れも東ソー(株)製の以下の銘柄である。

F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000。

各々が0.5mg/mLとなるようにODCB(0.5mg/mLのBHTを含む)に溶解した溶液を0.4mL注入して較正曲線を作成する。較正曲線は最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。分子量への換算は森定雄著「サイズ排除クロマトグラフィー」(共立出版)を参考に汎用較正曲線を用いる。その際使用する粘度式([] = K × M^{1.3})には以下の数値を用いる。

(i) 標準ポリスチレンを使用する較正曲線作成時

$$K = 0.000138, \quad [] = 0.70$$

(ii) プロピレンエチレンブロック共重合体のサンプル測定時

$$K = 0.000103, \quad [] = 0.78$$

各溶出成分のエチレン含有量分布(分子量軸に沿ったエチレン含有量の分布)は、FT-IRによって得られる2956cm⁻¹の吸光度と2927cm⁻¹の吸光度との比を用い、ポリエチレンやポリプロピレンや¹³C-NMR測定等によりエチレン含有量が既知となっているエチレン-プロピレンラバー(EPR)及びそれらの混合物を使用して予め作成しておいた検量線により、エチレン含有量(重量%)に換算して求める。

【0036】

(e) プロピレンエチレンランダム共重合体成分の比率(Wc)

本発明におけるプロピレンエチレンブロック共重合体中のプロピレンエチレンランダム共重合体成分の比率(Wc)は、下記式(I)で理論上は定義され、以下のような手順で求められる。

$$W_c(\text{重量\%}) = W_{40} \times A_{40} / B_{40} + W_{100} \times A_{100} / B_{100} \dots (I)$$

式(I)中、W₄₀、W₁₀₀は、上述した各フラクションでの溶出割合(単位:重量%)であり、A₄₀、A₁₀₀は、W₄₀、W₁₀₀に対応する各フラクションにおける実測定の平均エチレン含有量(単位:重量%)であり、B₄₀、B₁₀₀は、各フラクションに含まれるプロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量(単位:重量%)である。A₄₀、A₁₀₀、B₄₀、B₁₀₀の求め方は後述する。

【0037】

(I)式の意味は以下の通りである。すなわち、(I)式右辺の第一項はフラクション1(40に可溶な部分)に含まれるプロピレンエチレンランダム共重合体成分の量を算出する項である。フラクション1がプロピレンエチレンランダム共重合体成分のみを含み、結晶性ポリプロピレン成分を含まない場合には、W₄₀がそのまま全体の中に占めるフラクション1由来のプロピレンエチレンランダム共重合体成分含有量に寄与するが、フラクション1にはプロピレンエチレンランダム共重合体成分由来の成分のほかに少量の結晶性ポリプロピレン成分由来の成分(極端に分子量の低い成分及びアタクチックポリプロピレン)も含まれるため、その部分を補正する必要がある。そこでW₄₀にA₄₀/B₄₀を乗ずることにより、フラクション1のうち、プロピレンエチレンランダム共重合体成分由来の量を算出する。例えば、フラクション1の平均エチレン含有量(A₄₀)が30重量%であり、フラクション1に含まれるプロピレンエチレンランダム共重合体のエチレン含有量(B₄₀)が40重量%である場合、フラクション1の30/40 = 3/4(即ち75重量%)はプロピレンエチレンランダム共重合体由来、1/4は結晶性ポリプロピレン成分由来ということになる。このように右辺第一項でA₄₀/B₄₀を乗ずる操作は、フラクション1の重量%(W₄₀)からプロピレンエチレンランダム共重合体の寄与を算出することを意味する。右辺第二項も同様であり、各々のフラクションについて、プロピ

10

20

30

40

50

レンエチレンランダム共重合体の寄与を算出して加え合わせたものがプロピレンエチレンランダム共重合体成分含有量となる。

【0038】

(i) 上述したように、CFC測定により得られるフラクション1～2に対応する平均エチレン含有量をそれぞれA40、A100とする(単位はいずれも重量%である)。平均エチレン含有量の求め方は後述する。

【0039】

(ii) フラクション1の微分分子量分布曲線におけるピーク位置に相当するエチレン含有量をB40とする(単位は重量%である)。フラクション2については、ゴム部分が40ですべて溶出してしまうと考えられ、同様の定義で規定することができないので、本発明では実質的に $B100 = 100$ と定義する。B40、B100は各フラクションに含まれるプロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量であるが、この値を分析的に求めることは実質的には不可能である。その理由はフラクションに混在する結晶性ポリプロピレン成分とプロピレンエチレンランダム共重合体を完全に分離・分取する手段がないからである。種々のモデル試料を使用して検討を行った結果、B40はフラクション1の微分分子量分布曲線のピーク位置に相当するエチレン含有量を使用すると、材料物性の改良効果をうまく説明することができることがわかった。また、B100はエチレン連鎖由来の結晶性を持つこと、および、これらのフラクションに含まれるプロピレンエチレンランダム共重合体の量がフラクション1に含まれるプロピレンエチレンランダム共重合体の量に比べて相対的に少ないとこの2点の理由により、100と近似する方が、実態にも近く、計算上も殆ど誤差を生じない。そこで $B100 = 100$ として解析を行うこととしている。

10

20

30

【0040】

(iii) 上記の理由からプロピレンエチレンランダム共重合体成分の比率(W_c)を以下の式に従い、求める。

$$W_c(\text{重量\%}) = W40 \times A40 / B40 + W100 \times A100 / 100 \dots (II)$$

つまり、(II)式右辺の第一項である $W40 \times A40 / B40$ は結晶性を持たないプロピレンエチレンランダム共重合体含有量(重量%)を示し、第二項である $W100 \times A100 / 100$ は結晶性を持つプロピレンエチレンランダム共重合体成分含有量(重量%)を示す。

ここで、B40およびCFC測定により得られる各フラクション1および2の平均エチレン含有量A40、A100は、次のようにして求める。

微分分子量分布曲線のピーク位置に対応するエチレン含有量がB40となる。また、測定時にデータポイントとして取り込まれる、各データポイント毎の重量割合と各データポイント毎のエチレン含有量の積の総和がフラクション1の平均エチレン含有量A40となる。フラクション2の平均エチレン含有量A100も同様に求める。

40

【0041】

なお、上記3種類の分別温度を設定した意義は次の通りである。本発明のCFC分析においては、40とは結晶性を持たないポリマー(例えば、プロピレンエチレンランダム共重合体の大部分、もしくは結晶性ポリプロピレン成分部分の中でも極端に分子量の低い成分およびアタクチックな成分)のみを分別するのに必要十分な温度条件である意義を有する。100とは、40では不溶であるが100では可溶となる成分(例えばプロピレンエチレンランダム共重合体中、エチレン及び/またはプロピレンの連鎖に起因して結晶性を有する成分、および結晶性の低い結晶性ポリプロピレン成分)のみを溶出させるのに必要十分な温度である。140とは、100では不溶であるが140では可溶となる成分(例えば結晶性ポリプロピレン成分中特に結晶性の高い成分、およびプロピレンエチレンランダム共重合体中の極端に分子量が高くかつ極めて高いエチレン結晶性を有する成分)のみを溶出させ、かつ分析に使用するプロピレン系ブロック共重合体の全量を回収するのに必要十分な温度である。なお、W140にはプロピレンエチレンランダム共重合体成分は全く含まれないか、存在しても極めて少量であり実質的には無視できること

50

からプロピレンエチレンランダム共重合体の比率やプロピレンエチレンランダム共重合体のエチレン含有量の計算からは排除する。

【0042】

(f) プロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量

本発明におけるプロピレンエチレンブロック共重合体におけるプロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量は、上述で説明した値を用い、次式から求められる。

$$\text{プロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量 (重量\%)} = (W_{40} \times A_{40} + W_{100} \times A_{100}) / W_c$$

但し、 W_c は先に求めたプロピレンエチレンランダム共重合体成分の比率 (重量%) である。

10

【0043】

(5) プロピレンエチレンブロック共重合体 (A) の製造

本発明のプロピレンエチレンブロック共重合体 (A) は、結晶性ポリプロピレン成分 (A-1) とプロピレンエチレンランダム共重合体成分 (A-2) との反応混合物であるが、結晶性ポリプロピレン成分 (A-1) とプロピレンエチレンランダム共重合体成分 (A-2) 成分に化学結合を有する真のブロック共重合体成分が含まれていてもよい。プロピレンエチレンブロック共重合体 (A) は、結晶性ポリプロピレン成分 (A-1) の重合工程と、プロピレンエチレンランダム共重合体成分 (A-2) の重合工程の製造工程により得られる。結晶性ポリプロピレン成分 (A-1) は、1段又は2段以上 (各段の反応条件は同一又は異なる) の重合工程で製造され、プロピレンエチレンランダム共重合体成分 (A-2) も1段又は2段以上 (各段の反応条件は同一又は異なる) の重合工程で製造される。従って、本発明のプロピレンエチレンブロック共重合体 (A) の全製造工程は、少なくとも2段の逐次の多段重合工程となる。各成分の重合工程の少なくとも1つが2段以上で行われる場合、それらは必ずしも連続でなくてもよく、例えば、結晶性ポリプロピレン成分 (A-1) の重合工程の一部 - プロピレンエチレンランダム共重合体成分 (A-2) 重合工程 - 結晶性ポリプロピレン成分 (A-1) 重合工程の残部、等の順番であってよい。

20

【0044】

上記重合に用いられる触媒としては、特に限定されるものではなく、チーグラー・ナッタ触媒、メタロセン触媒等公知の触媒をいずれも使用できるが、好ましくは、チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子及び電子供与性化合物を必須とする固体成分と有機アルミニウム化合物成分とを組合せた立体規則性ポリプロピレン製造用重合触媒を使用する。

30

【0045】

上記少なくとも2段の逐次の多段重合工程においては、プロピレン重合工程で、プロピレン、必要に応じてコモノマー及び連鎖移動剤として水素を供給して、前記触媒の存在下に温度 50 ~ 150 、好ましくは 50 ~ 70 、プロピレンの分圧 0.5 ~ 4.5 MPa、好ましくは 1.0 ~ 3.0 MPa の条件で、プロピレン重合を行い、結晶性プロピレン重合体成分を製造する。

40

この際、本発明のプロピレン系ブロック共重合体における結晶性プロピレン重合体部分の MFR を調整する必要がある。プロセス、触媒の種類にもよるが、水素等の連鎖移動剤を調整し MFR をコントロールすることができる。

【0046】

プロピレンエチレンランダム共重合工程で、プロピレン及びエチレンと、必要に応じて水素を供給して、前記触媒 (前記第1段目重合工程で使用した当該触媒) の存在下に温度 50 ~ 150 、好ましくは 50 ~ 90 、プロピレン及びエチレンの分圧各 0.3 ~ 4.5 MPa、好ましくは 0.5 ~ 3.5 MPa の条件で、プロピレンとエチレンのランダム共重合を行い、プロピレンエチレンランダム共重合体部分を製造し、最終的な生成物として、プロピレンエチレンブロック共重合体 (A) を得る。

プロピレンエチレンランダム共重合体部分には本発明の効果を損なわない範囲でプロピ

50

レン、エチレン以外の - オレフィンが共重合されていても構わない。

【0047】

この際、本発明においては、プロピレンエチレンブロック共重合体（A）におけるプロピレンエチレンランダム共重合体成分（A-2）中のエチレン含量を特定の範囲内に維持することを特徴とする。そのため、例えば、各モノマーの反応性（反応速度）を勘案して、後段のプロピレン濃度に対するエチレン濃度を調整し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分中のエチレン含量をコントロールする必要がある。

また、プロピレンエチレンブロック共重合体（A）における（A-1）成分と（A-2）成分の割合は、各工程の重合時間等を調整することにより、所望の割合とすることができます。具体的には、（A-1）成分または（A-2）成分のそれぞれの割合を多くしたい場合は、該成分の重合時間を長くすればよい。

10

【0048】

なお、各段の重合様式は、バルク重合、溶液重合、気相重合などいずれであってもよく、回分式、連続式、半回分式のいずれによってもよい。好ましくは、第1段目重合工程の重合は、気相又は液相中、また、第2段目重合工程以降の重合も気相又は液相中、特には気相中で実施する。各段階の滞留時間は、各々0.5～10時間、好ましくは1～5時間が好ましい。

【0049】

さらに、上記少なくとも2段の逐次の多段重合工程により製造されるプロピレンエチレンブロック共重合体（A）の粉体粒子に流動性を付与する目的で、またプロピレンエチレンブロック共重合体（A）を成形した際、プロピレンエチレンランダム共重合体成分（A-2）の分散不良に起因するゲルの発生を防止する目的で、プロピレンエチレンランダム共重合体成分（A-2）を重合する工程での重合開始前又は重合途中に、活性水素含有化合物を、触媒の固体成分中の中心金属原子（チーグラー・ナッタ触媒の場合はチタン原子）に対して100～1000倍モル、かつ、触媒の有機アルミニウム化合物に対して2～5倍モルの範囲で添加することができる。

20

ここで、活性水素含有化合物としては、例えば、水、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、カルボン酸類、酸アミド類、アンモニア、アミン類等が挙げられる。

【0050】

2. プロピレン重合体（B）

30

本発明のプロピレン重合体（B）は、プロピレンブロック共重合体組成物の剛性を高めるために、プロピレンの単独重合体であることが好ましいが、成形性等を改良する目的で、少量のコモノマーとの共重合体とすることができる。少量のコモノマーを含有する程度であれば、剛性が著しく損なわれることはない。具体的には、プロピレン重合体（B）は、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル1-ペンテンなどのプロピレン以外の - オレフィン、スチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物等からなる群から選ばれる1以上のコモノマーに相応するコモノマー単位を3質量%以下単位の含量で含むことができる。これらのコモノマーは、二種以上共重合されてもよい。コモノマーはエチレン及び/又は1-ブテンであるのが望ましく、最も望ましいのはエチレンである。炭素数9以上の - オレフィンをコモノマーに用いると、触媒活性が著しく低下して好ましくない。また、重合体成分（a）中のコモノマー単位の含量が3質量%を越えると剛性が著しく低下して好ましくない。

40

ここで、コモノマー単位の含量は任意の分析手法により求めることができる。具体的な例としては、赤外分光分析法（IR）、核磁気共鳴分析法（NMR）、などを挙げることができる。

【0051】

プロピレン重合体（B）のMFRは、0.3～7g/10分、好ましくは0.3～6g/10分、より好ましくは0.4～5g/10分である。（B）成分のMFRが0.3g/10分未満であると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物全体の流動性が大幅に低

50

下し成形性に問題が生じるため好ましくない。一方、7g / 10分を超えると分子量100万以上の分子量が相対的に低減し、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を用いた成形品の線膨張係数が増加するため、好ましくない。本発明においては、(B)成分のMFRが上記の範囲にあることが必要であり、これにより、低い線膨張係数により優れた成形品が得られ、しかも、組成物の流動性が良好であるといったバランスに優れた本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を得ることができる。

【0052】

本発明で用いるプロピレン重合体(B)の製造方法は、特に限定されるものではなく、チーグラー・ナッタ触媒、メタロセン触媒等の、従来公知のポリプロピレン用の重合触媒を用いた重合方法の中から適宜選択される。本発明においては、好ましくはチタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子及び電子供与性化合物を必須とする固体成分と有機アルミニウム化合物成分とを組み合わせた立体規則性ポリプロピレン製造用重合触媒を用いることができる。具体的には、通常、高立体規則性触媒が用いられる。例えば、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、更に各種の電子供与体及び電子受容体で処理して得られた三塩化チタン組成物と有機アルミニウム化合物及び芳香族カルボン酸エステルを組み合わせた触媒(特開昭56-100806号、特開昭56-120712号、特開昭58-104907号の各号参照)、ハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンと各種の電子供与体を接触させた担持型触媒(特開昭57-63310号、同63-43915号、同63-83116号の各公報参照)等を例示することができる。

【0053】

重合方法としては、上記ポリプロピレン製造用重合触媒の存在下、水素等のMFR調整剤の存在下または非存在下で、気相重合法、液相塊状重合法、スラリー重合法、またはこれらを組み合わせた方法等の製造プロセスを適用して、プロピレンを単独重合またはプロピレンと少量のコモノマーとを共重合することにより、本発明のプロピレン重合体(B)が得られる。重合様式は、バルク重合、溶液重合、気相重合などいずれであってもよいが、スラリー重合法、気相重合法が好ましい。また、単段重合でも同一又は異なる重合条件で逐次に重合する多段重合であってもよい。

【0054】

この際、MFRを調整するために、連鎖移動剤である水素を供給する場合は、水素の重合槽における濃度を調整すればよい。水素濃度を高くすれば主としてプロピレン重合体(B)のMFRが高くなり、逆も又同様である。

【0055】

本発明において、プロピレン重合体(B)が特定のMFRの値を持ち、所望の性状になるようにするためには、前記触媒の存在下に、プロピレン、必要に応じてコモノマー、必要に応じて連鎖移動剤として水素を供給して、例えば、温度50~150、好ましくは50~70、プロピレンの分圧0.5~4.5MPa、好ましくは1.0~3.0MPaの条件で、重合を行うことができる。

【0056】

3. エチレン・ -オレフィン共重合体ゴム(C)

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物で用いるエチレン・ -オレフィン共重合体ゴム(C)は、エチレンと -オレフィンとのランダム共重合体であって、ゴム的な性質を有する重合体である。本発明においては、エチレン・ -オレフィン共重合体ゴム(C)全体の重量を基準として、 -オレフィン含有量を10~60重量%、好ましくは15~50重量%とすることにより、ゴム的な性質が発現し、所望の密度に調整しやすい点で好ましい。

【0057】

本発明のエチレン・ -オレフィン共重合体ゴム(C)は、モノマーである -オレフィンを触媒の存在下重合することにより製造することができる。

触媒としては、ハロゲン化チタンのようなチタン化合物、アルキルアルミニウム -マグネシウム錯体、のような有機アルミニウム -マグネシウム錯体、アルキルアルミニウム、

10

20

30

40

50

又はアルキルアルミニウムクロリド等のいわゆるチーグラー型触媒、WO 91 / 04257号公報等に記載のメタロセン化合物触媒を使用することができる。

また、-オレフィンとしては、具体的には、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、4-メチル1-ペンテンなどが挙げられる。これらは二種以上共重合されていてもよい。

【0058】

重合法としては、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式の方法を採用することができる。具体的には、これらの触媒の存在下でのスラリー法、気相流動床法や溶液法、あるいは圧力が200 kg/cm²以上、重合温度が100℃以上での高压バルク重合法等の製造プロセスを適用して重合することができる。好ましい製造法としては高压バルク重合が挙げられる。10

【0059】

本発明のエチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)の具体例としては、例えば、エチレンプロピレン共重合体(EPR)、エチレンブテン共重合体(EBR)、エチレン・ヘキセン共重合体(EHR)、エチレン・オクテン共重合体(EOR)等が挙げられる。本発明において、これらのエチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)は、1種類に限定されるものではなく、密度、MFRなどの異なる2種類以上の混合物の使用であっても良い。

【0060】

本発明のエチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)として使用できる市販品を例示すれば、ジェイエスアール社製EDシリーズ、三井化学社製タフマーPシリーズ及びタフマーアシリーズ、デュポンダウ社製エンゲージEGシリーズ、旭化成社製タフテックHシリーズなどを挙げることができる。20

【0061】

本発明において、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)のMFRは、0.1~1.2 g/10分、好ましくは0.2~1.1 g/10分、より好ましくは0.3~1.0 g/10分であることが必要である。メルトフローレートが0.1 g/10分未満であると全体の流動性が低減し問題あり、1.2 g/10分を超えると光沢が高くなり問題がある。MFRは、重合に際して水素など分子量調整剤、水素引き抜きの速度制御などにより適宜調整することが可能である。30

本発明においては、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)のMFRが上記の範囲にあることが必要であり、これにより、得られるプロピレンブロック共重合体組成物の流動性が良好となり、成形時の成形性を向上させることができ、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を得ることができる。

【0062】

4. ヒンダードアミン系光安定剤(D)

本発明に用いるヒンダードアミン系光安定剤は、分子量が700以上のものである。また分子量のより好ましい範囲は1,000~4,000である。ヒンダードアミン系光安定剤の分子量が700未満では、その一部が揮発してガラス内面に曇りが生ずるため好ましくない。このようなヒンダードアミン系光安定剤としては、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、ポリ{[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)[2-(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[4-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5トリアジン縮合物等が挙げられる。市販のヒンダードアミン系光安定剤の中では、商品名“Tinuvin 622 LD”、“Chimassorb 944 FL”、“Chimassorb 944 LD”、“Chimassorb 119 FL”(チバ・ガイギー製)等が好ましい。これらは単独で用いても、また2種以上組み合わせて用

10

20

30

40

50

いても良い。

【0063】

5. 無機充填剤及び有機充填剤

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物においては、必要に応じて、無機充填剤及び有機充填剤を配合することができる。

無機充填剤や有機充填剤の形状については特に制限はなく、粒状、板状、棒状、纖維状、ウィスカーラー状など、いずれの形状のものも使用することができる。また、ポリマー用充填剤として市販されているものはいずれも使用できる。

【0064】

無機充填剤としては、例えばシリカ、ケイ藻土、バリウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルンなどの酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムなどの水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド、ドーソナイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウムなどの硫酸塩又は亜硫酸塩、タルク、クレー、マイカ、アスペスト、ガラス纖維、ガラスバルーン、ガラスピーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイトなどのケイ酸塩、カーボンブラック、グラファイト、炭素纖維、炭素中空球などの炭素類や、硫化モリブデン、ボロン纖維、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、マグネシウムオキシサルフェイト、各種金属纖維などを挙げることができる。一方、有機充填剤としては、例えばモミ殻などの殻纖維、木粉、木綿、ジュート、紙細片、セロハン片、芳香族ポリアミド纖維、セルロース纖維、ナイロン纖維、ポリエチル纖維、ポリプロピレン纖維、熱硬化性樹脂粉末などを挙げができる。

【0065】

これらの無機充填剤や有機充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、無機充填剤である、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス纖維が好ましい。本発明においては、特に無機充填剤は、プロピレンブロック共重合体組成物の曲げ弾性率を向上させ、線膨張係数を低下させるために使用する。

これらの無機充填剤の中でも、特に、物性・コスト面のバランスより、タルクが好ましい。タルクは、プロピレンブロック共重合体組成物との接着性或いは分散性を向上させる目的で、各種の有機チタネート系カップリング剤、有機シランカップリング剤、不飽和カルボン酸、又はその無水物をグラフトした変性ポリオレフィン、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル等によって表面処理したものを用いてもよい。

この無機充填剤の大きさとしては、得られる成形体の剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性、ウェルド外観、光沢ムラなどの物性の点から、平均粒径 $1\sim4\mu\text{m}$ で、平均アスペクト比が4以上のものが好適である。特に加工粉碎法により得られたものが、物性、剛性などの点でとりわけ好ましい。

【0066】

該無機充填剤や有機充填剤の配合量は、(A)～(C)合計量100重量部に対して、成形体の外観、剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性などの観点から、30重量部以下の範囲であり、特に10～20重量部の範囲が好適である。

【0067】

6. 任意成分

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物中には、上記成分以外に、さらに、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、他の付加的成分(任意成分)を添加することができる。この様な付加的成分(任意成分)としては、フェノール系及びリン系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の耐候劣化防止剤、有機アルミ化合物、有機リン化合物等の核剤、ステアリン酸の金属塩に代表される分散剤、キナクリドン、ペリレン、フタロシアニン、酸化チタン、カーボンブラック等の着色物質、を例示できる。

【0068】

7. 構成成分の配合比率

10

20

30

40

50

本発明においては、組成物を構成する成分(A)～(D)の配合量は、(A)～(C)の合計量を基準として、プロピレンエチレンブロック共重合体(A)が50～70重量%、プロピレン重合体(B)が5～20重量%、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)が15～40重量%、ヒンダードアミン系光安定剤(D)が(A)～(C)の合計100重量部に対して0.01～5重量部であることが重要である。好ましい態様としては、プロピレンエチレンブロック共重合体(A)を52～68重量%、プロピレン重合体(B)を7～18重量%、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)を17～38重量%、ヒンダードアミン系光安定剤(D)が(A)～(C)の合計100重量部に対して0.03～3重量部含むものが挙げられ、より好ましくはプロピレンエチレンブロック共重合体(A)を55～65重量%、プロピレン重合体(B)を10～15重量%、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)を20～35重量%、ヒンダードアミン系光安定剤(D)を(A)～(C)の合計100重量部に対して0.05～1重量部含むものであることが望ましい。

各成分の配合比率が上記範囲を逸脱した場合には、延性、寸法安定性、光沢、耐候性、ガラス曇り性等の表面品質等に劣った組成物となるため、本発明の目的が達成できない。

【0069】

具体的には、プロピレンエチレンブロック共重合体(A)の割合が50重量%未満であると線膨張係数が悪化し、70重量%を超えると後添加ゴム量が低減して光沢の値が高くなるため、好ましくない。

また、プロピレン重合体(B)の割合が5重量%未満であると分子量100万以上のポリプロピレン成分が相対的に低減し線膨張係数が悪化し、20重量%を超えるとプロピレンエチレンブロック共重合体(A)の量が低減することにより、線膨張係数が悪化するため、好ましくない。

さらに、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)の割合が15重量%未満であると光沢が悪化し、40重量%を超えるとプロピレンエチレンブロック共重合量が低減することによる、分子量7万以下のPP成分が低減し線膨張係数が悪化するため、好ましくない。

また、ヒンダードアミン系光安定剤(D)の割合が、(A)～(C)の合計100重量部に対して0.01重量部未満であると耐候性が劣り、5重量部を超えると成形品に光沢ムラを生じるため、好ましくない。

【0070】

8. プロピレンブロック共重合体組成物の特性

上記の配合比率に加えて、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物は、下記の特性(1)～(4)の条件を同時に満たすことが必要である。

特性(1)：100のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量が40～80重量%

特性(2)：100のオルトジクロロベンゼン不溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が2重量%以上、分子量7万以下の成分の割合が5重量%以上

特性(3)：40のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量が30～70重量%

特性(4)：40のオルトジクロロベンゼン可溶部のうち、分子量100万以上の成分の割合が1重量%以上

上記特性に加えて、さらに、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物は、下記の特性(5)を満たすことが好ましい。

特性(5)：100のオルトジクロロベンゼン不溶部のMw/Mnが3.5以上

【0071】

上記特性(1)のとおり、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物における100のオルトジクロロベンゼン不溶部は、(A)～(C)の合計量を基準として40～80重量%であり、好ましくは42～58重量%であり、より好ましくは45～55重量%であることが必要である。

【0072】

上記特性(1)の技術的意義について説明すると、本発明のプロピレンブロック共重合

10

20

30

40

50

体組成物において、100のオルトジクロロベンゼン不溶部には、主にプロピレンエチレンブロック共重合体(A)における結晶性ポリプロピレン成分(A-1)中の結晶性の高い成分、プロピレン重合体(B)中の結晶性の高い成分及びプロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)中の極端に分子量が高くかつ極めて高いエチレン結晶性を有する成分が含まれると考えられる。そのため、上記100のオルトジクロロベンゼン不溶部の含有量が40重量%未満の場合、線膨張係数の悪化が見られるため、好ましくない。一方、同不溶部の含有量が80重量%を超えると、光沢が上昇するため、好ましくない。

【0073】

次に、上記特性(2)の技術的意義について説明すると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物における100のオルトジクロロベンゼン不溶部において、分子量100万以上の成分の割合がオルトジクロロベンゼン不溶部基準で2重量%以上、かつ、分子量7万以下の成分の割合がオルトジクロロベンゼン不溶部基準で5重量%以上であり、より好ましくは、分子量100万以上の成分の割合が2.3~3.0重量%、かつ、分子量7万以下の成分の割合が18~20重量%であることが望ましい。

10

【0074】

上記したとおり、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物において、100のオルトジクロロベンゼン不溶部には、主にプロピレンエチレンブロック共重合体(A)における結晶性ポリプロピレン成分(A-1)中の結晶性の高い成分、プロピレン重合体(B)中の結晶性の高い成分及びプロピレンエチレンランダム共重合体成分(A-2)中の極端に分子量が高くかつ極めて高いエチレン結晶性を有する成分が含まれると考えられる。

20

本発明者らは、これらの100のオルトジクロロベンゼン不溶部に含まれる分子量100万以上の成分の割合が、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物全体の流動性に影響を及ぼすことを見出した。すなわち、100のオルトジクロロベンゼン不溶部における分子量100万以上の成分の割合が2重量%未満であると、これら分子量100万以上の成分の低減により、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物全体の流動性が大幅に低下し、問題が生じるため好ましくない。分子量100万以上の成分は、主にプロピレン重合体(B)の結晶性が高い成分に含まれると考えられるが、これら(A-1)、(A-2)及び(B)といった成分の割合を調節して、分子量100万以上の成分を所望の割合にするためには、前記したとおり、(A)~(C)の各成分を所定の割合にすることが好ましい。

30

【0075】

一方、本発明者らは、同様に、100のオルトジクロロベンゼン不溶部に含まれる分子量7万以下の成分の割合が本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の線膨張係数に影響を及ぼすことを見出し、上記割合が所定の範囲内であると、得られる成形品におけるゴム成分の配向が認められる層の厚みが大きくなるとなると考えられ、線膨張係数を小さくすることに成功した。すなわち、100のオルトジクロロベンゼン不溶部における分子量7万以下の成分の割合が5重量%未満であると、これら分子量7万以下の成分の低減により、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の線膨張係数が大幅に悪化し、問題が生じるため好ましくない。分子量7万以下の成分は、結晶性ポリプロピレン成分(A-1)成分中に含まれると考えられるが、この(A-1)成分の割合を調節して分子量7万以下の成分を所望の割合にするためには、前記したとおり、(A)~(C)の各成分を所定の割合にすることが好ましい。

40

【0076】

特性(1)及び(2)をそれぞれ上記範囲にするためには、本発明の特定のMFRを持つプロピレンエチレンブロック共重合体(A)と特定のMFRを持つプロピレン重合体(B)との配合割合を、プロピレンエチレンブロック共重合体(A)を50~70重量%、プロピレン重合体(B)5~20重量%、好ましくはプロピレンエチレンブロック共重合体(A)を52~68重量%、プロピレン重合体(B)を7~18重量%、さらに好ましくはプロピレンエチレンブロック共重合体(A)を55~65重量%、プロピレン重合体(B)を10~15重量%とすることにより達成することができる。

50

【0077】

上記特性(3)の技術的意義について説明すると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物における40のオルトジクロロベンゼン可溶部の含有量は、(A)～(C)の合計量を基準として30～70重量%、さらに好ましくは35～50重量%である。上記特性(3)に関して、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の40のオルトジクロロベンゼン可溶部には、主にプロピレンエチレンランダム共重合体(A-2)の大部分、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)の大部分及びプロピレン重合体(B)の極端に分子量の低い成分及びアタクチックな成分が含まれると考えられる。そのため、特性(3)を上記範囲にするためには、エチレン・-オレフィン共重合体ゴム(C)を20～30重量%とすることにより達成できる。

10

【0078】

また、上記特性(4)の技術的意義について説明すると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物における40のオルトジクロロベンゼン可溶部の分子量100万以上の成分の割合がオルトジクロロベンゼン可溶部基準で1重量%以上であり、より好ましくは1.03～1.06重量%である。上記特性(3)及び(4)が上記範囲にあると、線膨張係数が大幅に良好であり好ましい。

【0079】

また、上記特性(5)の技術的意義について説明すると、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物における100のオルトジクロロベンゼン不溶部のMw/Mnは3.5以上であり、好ましくは3.7～6.0であり、より好ましくは4.0～5.5であることが望ましい。Mw/Mnが3.5未満であると線膨張係数が悪化するため好ましくなく、Mw/Mnの上限は特に制限されないが、超低分子量成分増加が線膨張係数を大幅に悪化させる為、6.0以下が好ましい。

20

【0080】

9. プロピレンブロック共重合体組成物の特性分析方法

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物における上記特性は、それぞれ以下の方法で分析した値である。

(1) 100のオルトジクロロベンゼン不溶部含有量及び不溶部のMw/Mn

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の特性(1)又は(2)における、100のオルトジクロロベンゼン不溶部は、次のようにして取得した。

30

すなわち、試料である本発明のプロピレンブロック共重合体組成物20gをオルトジクロロベンゼン300ミリリットルに加え、約150で溶解させたのちろ過し、このろ液をシリカゲルカラム(10cm × 30cm)に注入し、5/時間の速度で30まで降温する。次いで、100まで昇温し、温度が一定になったところでポリマー組成物が完全に析出しなくなるまで溶出させ、5倍量のアセトン中に再沈殿させて回収し、100溶出成分とする。次に、オルトジクロロベンゼンを5ミリリットル/分で流しながら、135まで昇温し、ポリマー組成物を溶出させ、さらに5倍量のアセトン中に再沈殿させてポリマー組成物を回収し、100のオルトジクロロベンゼンに対する不溶部とした。

また、特性(5)における、100のオルトジクロロベンゼン不溶部のMw/Mnは、次のようにして取得した。

40

すなわち、前記で得られた、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の100のオルトジクロロベンゼン不溶部であるポリマー組成物をクロス分別クロマトグラフィーによって分析し、Mw/Mnを測定した。

【0081】

(2) 40のオルトジクロロベンゼン可溶部含有量及び分子量分布

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の特性(3)又は(4)における、40のオルトジクロロベンゼン可溶部含有量及び分子量分布は、クロス分別クロマトグラフ(cross fractionation chromatography、以下「CFC」という。)法で測定して取得した。

50

【0082】

ここで、CFC法とは、温度上昇溶離分別(TREF)法とゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)法を組み合わせたものであり、組成物の結晶性分布と分子量分布を同時に知ることができる。すなわち、本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を溶媒に完全に溶解させた高温の試料溶液を、ガラスビーズ等の不活性担体を充填したカラム内に注入し、カラムの温度を降下させて試料を充填剤表面に付着させた後、該カラム内にオルトジクロルベンゼンを流しながら、カラムの温度を徐々に上昇させ、各温度で溶出してくる本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の濃度を検出し、同時に、各温度で溶出した成分をフラクションごとにオンラインでGPCに送り込み、そこで得られたクロマトグラムから各成分の分子量・分子量分布を計算するという方法である。溶出成分の結晶性が高いほど溶出温度も高くなるので、溶出温度と組成物の溶出量(重量%)との関係を求めることにより本発明のプロピレンブロック共重合体組成物の結晶性の分布を知ることができる。

【0083】

上記の方法において、カラム温度の降下速度は、試料の本発明のプロピレンブロック共重合体組成物に含まれる結晶性成分の各温度における結晶化に必要な速度に、また、カラムの温度の上昇速度は、各温度における溶出成分の溶解が完了し得る速度に調整されることは必要であり、このようなカラム温度の冷却速度及び昇温速度は、予備実験をして決定する。測定条件は次の通りである。

【0084】

- ・装置：三菱化学社製 CFC T150A型
- ・検出器：MIRAN社製 1A 赤外分光光度計(測定波長、3.42 μm)
- ・溶媒：オルトジクロロベンゼン
- ・流速：1 ml/min
- ・測定濃度：3 mg/ml
- ・TREFカラム：不活性担体(0.1 mm径ガラスビーズ)
カラムサイズ 0.46 cm径 × 15 cm
- ・GPCカラム：昭和電工社製 AD806M/S 3本
(カラムの較正は東ソー製単分散ポリスチレン(A500、A2500、F1、F2、F4、F10、F20、F40、F288の各0.5 mg/ml溶液)の測定を行い、溶出体積と分子量の対数値を2次式で近似した。また、試料の分子量はポリスチレンとポリプロピレンの粘度式を用いてポリプロピレンに換算した。ここでポリスチレンの粘度式の係数は = 0.723、log K = -3.967であり、ポリプロピレンは = 0.707、log K = -3.616である。)

【0085】

140 に加熱したカラムに0.4 mlを注入した後、140 / 160 min の速度で0まで冷却して、試料の本発明のプロピレンブロック共重合体組成物を充填剤表面に吸着(析出)させた。この時点において充填剤表面に吸着せず、溶媒に溶解している成分を0以下の可溶分として、オンラインでGPCカラムに送って分子量分別した後に溶出量を赤外検出器で検出した。40以下の可溶分とは、0以下の可溶分を含む40以下の可溶分合計量を意味し、各ステップ昇温毎に得られた結果を該温度まで積算することで求めた。

【0086】

10. プロピレンブロック共重合体組成物の製造

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の製造は、上記の各構成成分を、上記の割合で、混合又は、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンパリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフ、ニーダー等通常の混練機を用いて、設定温度180 ~ 250にて混練することにより製造できる。これらの混練機の中でも、押出機、特に二軸押出機を用いて製造することが好ましい。

各成分の混合は、同時に行なってもよく、また分割して行なってもよい。分割添加の方法として、プロピレンエチレンブロック共重合体(A)及びプロピレン重合体(B)と場

合によっては無機充填剤を混練した後、エチレン・ - オレフィン共重合体ゴム（C）を添加する方法、予めプロピレンエチレンブロック共重合体（A）及びプロピレン重合体（B）と、場合によってはヒンダードアミン系光安定剤（D）や無機充填剤とを、その他酸化防止剤等の添加剤とを高濃度に混練してマスターバッチとし、それを別途プロピレンエチレンブロック共重合体（A）及びプロピレン重合体（B）やエチレン・ - オレフィン共重合体ゴム（C）等で希釈しながら混練する方法や、予めプロピレンエチレンブロック共重合体（A）及びプロピレン重合体（B）と場合によっては無機充填剤、プロピレンエチレンブロック共重合体（A）及びプロピレン重合体（B）とエチレン・ - オレフィン共重合体ゴム（C）とをそれぞれ混練しておき、最後にすべてをあわせて混練する方法等があり、また同様の方法で成形することもできる。

10

【0087】

11. プロピレンブロック共重合体組成物の成形品

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物は、延性、寸法安定性、表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止できる素材であるため、種々所望の成形品に加工することができるが、中でも自動車内装部品に好適である。自動車内装部品としては、インストルメントパネル、グローブボックス、コンソールボックス、ドアトリム、ピラートリム、ステアリングコラムカバー、各種ハウジング材、ケース材等などが挙げられる。

成形加工法は、特に限定されるものではなく、目的に応じて各種の成形方法で成形できる。例えば、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法及び押出成形法などが適用できる。

20

【実施例】

【0088】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約をうけるものではない。なお、実施例および比較例において、物性の評価は次の通りである。

【0089】

1. 測定法

(1) MFR (単位: g / 10 min) : JIS K 7210 条件14に準拠し、230、21.18N荷重で測定した。

30

(2) 100 のオルトジクロロベンゼン (ODCB) 不溶部含有量及び分子量分布: CFCにより、昇温溶出分別した100~140で溶出する成分を測定し、それを昭和電工社製AD806MSのカラムのGPCにより分子量分布を測定する。

(3) 40 のODCB可溶部含有量及び分子量分布: CFCにより、昇温溶出分別した40以下で溶出する成分を測定し、それを昭和電工社製AD806MSのカラムのGPCにより分子量分布を測定する。

(4) 線膨張係数: JIS K 7197に規定された方法に従い、昇温速度2/分、荷重4kPa、測定範囲25~80にて実施した(単位: ×10⁻⁵ cm/cm)。本評価では、線膨張係数が小さいほど、寸法安定性が優れていると言える。

(5) 光沢: 日本電色工業(株)製ハンディーグロスマーター型式PG-1を用い、得られた成型品の底面部外側の光沢を測定した。光沢値が低いほど低光沢であることを示す。

40

(6) 引張破断伸び: JIS K 7113に準拠して測定した。

(7) ガラス曇り性: 得られた成型品から直径80mmの円盤状試験片を打ち抜き、下記の条件で耐ガラス曇り性(フォギング)を評価した。

試験方法: ISO 6452:2000

加熱条件: 90、24時間

ガラス板温度: 20

測定項目: JIS K 7136:2000によるヘーズ

評価方法: ヘーズ値が5%以下であるものをガラス曇り性良好()とし、5%を超えるものを不良(×)とした。

50

(8) 黄変の有無の評価：厚さ 3 mm の平板状射出成形品から 60 × 60 mm の試験片を切り出し耐光性試験に供した。

試験条件：ウエザオメーター、83 ± 3（雨なし）、500 時間

評価方法：色差計を用いて b 値を測定する。b 値が 1 以下を（黄変なし）、1 を超えれば ×（黄変あり）とした。

【0090】

2. 原料

(1) プロピレンエチレンブロック共重合体 (A)

下記の製造例で得られたプロピレンエチレンブロック共重合体 (A) を用いた。

(製造例)

10

(i) 触媒の製造

窒素置換した内容積 50 リットルの攪拌機付槽に脱水及び脱酸素した n - ヘプタン 20 リットルを導入し、次いで、塩化マグネシウム 10 モルとテトラブトキシチタン 20 モルとを導入して 95 度で 2 時間反応させた後、温度を 40 度に下げ、メチルヒドロポリシリコサン（粘度 20 センチストークス）12 リットルを導入して更に 3 時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分を n - ヘプタンで洗浄した。

引き続いて、前記攪拌機付槽を用いて該槽に脱水及び脱酸素した n - ヘプタン 5 リットルを導入し、次いで、上記で合成した固体成分をマグネシウム原子換算で 3 モル導入した。ついで、n - ヘプタン 2.5 リットルに、四塩化珪素 5 モルを混合して 30 度、30 分間かけて導入して、温度を 70 度に上げ、3 時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分を n - ヘプタンで洗浄した。

さらに、引き続いて、前記攪拌機付槽を用いて該槽に脱水及び脱酸素した n - ヘプタン 2.5 リットルを導入し、フタル酸クロライド 0.3 モルを混合して 90 度、30 分間で導入し、95 度で 1 時間反応させた。反応終了後、n - ヘプタンで洗浄した。次いで、室温下四塩化チタン 2 リットルを追加し、100 度に昇温した後 2 時間反応した。反応終了後、n - ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化珪素 0.6 リットル、n - ヘプタン 8 リットルを導入し 90 度で 1 時間反応し、n - ヘプタンで十分洗浄し、固体成分を得た。この固体成分中にはチタンが 1.30 重量 % 含まれていた。

次に、窒素置換した前記攪拌機付槽に n - ヘプタン 8 リットル、上記で得た固体成分を 400 g と、t - ブチル - メチル - ジメトキシシラン 0.27 モル、ビニルトリメチルシリラン 0.27 モルを導入し、30 度で 1 時間接触させた。次いで 15 度に冷却し、n - ヘプタンに希釈したトリエチルアルミニウム 1.5 モルを 1.5 度条件下 30 分かけて導入、導入後 30 度に昇温し 2 時間反応させ、反応液を取り出し、n - ヘプタンで洗浄して固体触媒成分 (a) 390 g を得た。

30

得られた固体触媒成分 (a) 中には、チタンが 1.22 重量 % 含まれていた。

更に、n - ヘプタンを 6 リットル、n - ヘプタンに希釈したトリイソブチルアルミニウム 1 モルを 1.5 度条件下 30 分かけて導入し、次いでプロピレンを 20 kg / 時間に越えないよう制御しつつ約 0.4 kg / 時間で 1 時間導入して予備重合した。その結果、固体 1 g 当たり 0.9 g のプロピレンが重合したポリプロピレン含有の固体触媒成分 (a) が得られた。

40

【0091】

(i i) プロピレンエチレンブロック共重合体の製造

内容積 230 リットルの流動床式反応器を 2 個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第 1 反応器で、重合温度 75 度、プロピレン分圧 18 kg / cm² (絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素 / プロピレンのモル比で 0.080 となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを 5.25 g / hr で、ポリプロピレン含有の固体触媒成分 (a) をポリマー重合速度が 18 kg / hr になるように供給し、プロピレン単独重合体を製造した。第 1 反応器で重合したパウダー（結晶性ポリプロピレン成分）は、反応器内のパウダー保有量を 60 kg となるように連続的に抜き出し、第 2 反応器に連続的に移送した。

50

続いて、第2反応器内が、重合温度80°C、圧力1.5MPaになるように、プロピレンとエチレンをエチレン/プロピレンのモル比で0.43となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素/プロピレンのモル比で0.020となるように連続的に供給すると共に、活性水素化合物としてエチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して2.2倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第2反応器で重合が終了したパウダー（結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体）は、反応器内のパウダー保有量を40kgとなるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させプロピレンエチレンブロック共重合体（A1）を得た。1段重合槽から抜き出したプロピレン単独重合体のMFRは100g/10分、2段目重合槽から抜き出したプロピレンエチレンブロック共重合体のうち、プロピレンエチレンランダム共重合体成分中のエチレン含有量は、プロピレンエチレンランダム共重合体成分の全重量を基準として20重量%であった。

第1反応器において、水素/プロピレンのモル比を変更することにより結晶性ポリプロピレン成分のMFRを調整し、第2反応器において、エチレン/プロピレンのモル比及び水素/プロピレンのモル比をそれぞれ変更することにより、プロピレンエチレンランダム共重合体成分のエチレン含有量及び分子量を調整してプロピレンエチレンブロック共重合体（A2～A6）を作成した。

【0092】

(2) プロピレン重合体(B)

下記の製造例で得られたプロピレン重合体(B)を用いた。

(i) 触媒の製造

n-ヘキサン6リットル、ジエチルアルミニウムモノクロリド(DEAC)5.0モル、ジイソアミルエーテル12.0モルを25°Cで5分間で混合し、5分間同温度で反応させて反応液(I)(ジイソアミルエーテル/DEACのモル比2.4)を得た。窒素置換された反応器に4塩化チタン40モルを入れ35°Cに加熱し、これに上記反応液(I)の全量を180分間で滴下した後、同温度に30分間保ち、75°Cに昇温して更に1時間反応させ、室温まで冷却し上澄液を除き、n-ヘキサン30リットルを加えてデカンテーションで除く操作を4回繰り返して、固体生成物(II)1.9kgを得た。この(II)の全量をn-ヘキサン30リットル中に懸濁させた状態で20°Cでジイソアミルエーテル1.6kgと4塩化チタン3.5kgを室温にて約5分間で加え、60°Cで1時間反応させた。反応終了後、室温(20°C)まで冷却し、上澄液をデカンテーションによって除いた後、30リットルのn-ヘキサンを加え15分間攪拌し、静置して上澄液を除く操作を5回繰り返した後、減圧下で乾燥させ、Ti系固体触媒(A)を得た。

(ii) ポリプロピレン単独重合

内容積400リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブを室温下、プロピレンガスで充分に置換し、重合溶媒として脱水及び脱酸素したn-ヘプタン120リットルを入れた。次に温度65°Cの条件下、ジエチルアルミニウムクロライド86g、水素9リットル（標準状態換算）、安息香酸ブチル13g、および前記Ti系固体触媒(A)20gを加えた。

オートクレーブを内温70°Cに昇温した後、プロピレンを16.1kg/時、水素を7.0L/時の速度で供給し、重合を開始した。280分後プロピレン、水素の導入を停止。圧力は重合開始時0.34kg/cm²G、プロピレン供給中に経時に増加し、供給停止時点まで3.8kg/cm²Gまで上昇した。その後、器内の圧力が2.0kg/cm²Gまで低下するまで残重合を行った後、未反応ガスを0.3kg/cm²まで放出した。この間、重合温度は70±1°Cの範囲に維持した。

得られたスラリーは、次の攪拌機付き槽に移送し、ブタノールを5リットル加え、70°Cで3時間処理し、更に次の攪拌機付き槽に移送し、水酸化ナトリウム100gを溶解した純水100リットルを加え、1時間処理した後、水層を静置後分離、触媒残渣を除去した。スラリーは遠心分離機で処理し、ヘプタンを除去、80°Cの乾燥機で3時間処理しへ

10

20

30

40

50

ブタンを完全に除去、61.6 kg のプロピレン重合体（B1）を得た。得られたプロピレン重合体のMFRは40 g / 10分であり、表1に示すとおりであった。

プロピレンと水素の供給量を調整することにより、MFRを表1及び表2に示すとおりとした、プロピレン重合体（B2～B4）を作成した。

【0093】

(3) エチレン・ - オレフィン共重合体ゴム (C)

市販のエチレン・ブテン-1共重合体ゴム（日本合成ゴム社製、MFR 0.5 g / 10分）及びエチレン・ブテン-1共重合体ゴム（日本合成ゴム社製、MFR 2 g / 10分）を用いて、それぞれC1及びC2とした。

(4) ヒンダードアミン系光安定剤 (D)

以下のものを用いた。

- ・LA52：商品名“アデカスタブルA52”（旭電化工業（株）製、化学名1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)（CAS NO. 91788-83-9）、分子量847）
- ・LS770：商品名“チヌビン770”（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、化学名ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、分子量481）

(5) タルク (E)

平均粒径が2.5 μmのもの（日本タルク社製SG-95）を用いた。

【0094】

3. プロピレンブロック共重合体組成物及び成形体の製造と評価

(実施例1)

上記からなるプロピレンエチレンブロック共重合体（A1）65重量%、プロピレン重合体（B1）10重量%及びエチレン・ - オレフィン共重合体ゴム（C1）25重量%との混合物100重量部及びヒンダードアミン系光安定剤（D）としてLA52を0.2重量部を配合して、ヘンシェルミキサーで5分間混合した後、二軸混練機（神戸製鋼社製：2FCM）にて210の設定温度で混練造粒することによりプロピレンブロック共重合体組成物を得た。得られたプロピレンブロック共重合体組成物について物性評価（100のオルトジクロロベンゼン（ODCB）不溶部含有量及び分子量分布、40のODCB可溶部含有量及び分子量分布）を行った。

その後、型締め圧100トンの射出成形機にて成形温度210で各種試験片を作成し、この成形体について、上記各種測定法に従って測定を行った。評価結果を表1に示す。

【0095】

(実施例2～7、比較例1～9)

前記原料を表1及び表2に示す組成の割合で配合し、実施例1と同様にして、プロピレンブロック共重合体組成物を得た。なお、タルク（E）を配合する場合は、（A）～（D）配合時に同時に配合した。

得られたプロピレンブロック共重合体組成物について実施例1と同様の物性評価を行った。評価結果を表1及び表2に示す。

【0096】

10

20

30

40

【表1】

		実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7					
(A) フロビレチレンプロック共重合体	種類	A1	A1	A2	A1	A1	A1
結晶性ポリフロビレン成分(A-1)	配合量 g/10分	65	60	65	65	65	65
MFR	割合 重量%	300	300	400	300	300	300
フロビレチレンランダム共重合体成分(A-2)	イチレン含有量 重量%	80	80	80	80	80	80
フロビレチレン含有量 重量%	割合	35	35	35	35	35	35
(B) フロビレン単独重合体	種類	B1	B1	B2	B1	B1	B1
配合量 g/10分	重量%	10	15	10	10	10	10
MFR	割合	20	20	20	20	20	20
(C) イチレン・α-オレфин共重合体ゴム	種類	C1	C1	C1	C1	C1	C1
配合量 g/10分	重量%	25	25	25	25	25	25
MFR	割合	1	1	0.5	1	1	1
(D) ベンダートアミン	種類	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52
配合量 g/10分	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(E) バルク	重量部	0	0	0	0	10	20
40°CODCB可溶部	重量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
分子量100万以上の成分	重量%	40	39	40	40	40	40
100°CODCB不溶部	重量%	50	53	50	50	50	50
Mw/Mn	重量%	4.2	4.0	4.3	5.2	4.1	4.1
分子量7万以下の成分	重量%	18.0	18.1	18.1	19.5	18.2	18.2
分子量100万以上の成分	重量%	2.1	2.7	3.0	2.3	2.1	2.1
線膨張係数	10 ⁻⁵ /°C	7.3	6.9	6.8	6.5	4.8	3.5
光沢	%	48	53	55	54	45	35
引張破断伸び	%	500以上	500以上	500以上	500以上	300	200
ガラス量り性 黄変	○	○	○	○	○	○	○

【0097】

【表2】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(A) プロピレンプロック共重合体	種類	A1	A3	A1	A4	A1	A1	A5	A1	A6	A1	A1
	配合量 重量%	65	65	65	65	65	80	65	40	65	65	65
結晶性ポリプロレン成分	MFR g/10分	300	100	300	300	300	300	200	300	500	300	300
	割合 重量%	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
プロピレンチルランダム共重合体成分	エチレン含有量 重量%	35	35	60	35	35	35	35	35	35	35	35
	割合 重量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B) プロピレン単独重合体	種類	B3	B1	B1	-	B1	B4	B1	B1	B1	B1	B1
	配合量 重量%	10	10	10	10	0	10	10	20	20	20	10
(C) エチレン・α-オレфин共重合体ゴム	MFR g/10分	10	1	1	1	-	1	4	1	1	1	1
	種類	C1	C1	C2	C1	C1	C1	C2	C1	-	C1	-
(D) ヒドロ-ト-アミン	配合量 重量%	25	25	25	25	25	10	25	40	0	0	25
	MFR g/10分	0.5	0.5	2	0.5	0.5	0.5	2	0.5	-	-	0.5
(E) タルク	種類	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LA52	LS770
	配合量 重量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
40°CODCB可溶部	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	分子量100万以上の成分	重量%	40	40	40	40	28	40	50	50	15	40
100°CODCB不溶部	重量%	50	50	50	50	40	50	50	41	60	50	50
	Mw/Mn	3.1	2.7	4.2	4.0	2.5	2.7	3.3	3.2	4.8	4.2	4.2
分子量7万以下の成分	重量%	18.0	13.0	18.2	18.2	18.3	18.2	16.0	13.5	18.2	18	18
	分子量100万以上の成分	重量%	1.8	2.2	2.3	2.3	0.9	2.1	1.9	2.6	2.8	2.1
線膨張係数 光沢 引張破断伸び ガラス壊り性 黄変	10 ⁻⁵ /°C	9.5	10.2	7.5	9.0	13.5	7.3	9.2	9.3	5.0	7.3	-
	%	52	53	70	35	50	75	52	35	80	48	-
	500以上	500以上	500以上	50	500以上	500以上	500以上	500以上	200	500以上	500以上	-
	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	-
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-

【0098】

4. 自動車内装部品の製造と評価

実施例1で得られたプロピレンプロック共重合体組成物を調製したのち、射出成形機により、樹脂温度220、金型温度50、成形サイクル100秒の条件で長さ1130

mm、高さ 540 mm、奥行き 30 mm、厚み 3.0 mm のシボ面と鏡面を有する自動車用ドアトリムパネル模型を成形した。成形品の一部をサンプリングして線膨張係数を測定したところ、線膨張係数は 7.4×10^{-5} / であった。光沢を目視で確認したところ、シボ面、鏡面とも低光沢性が確認できた。

【0099】

表 1 及び表 2 の結果から、実施例 1 ~ 4 と比較例 1 ~ 3 及び 7 とを対比すると、本発明の特定事項である、成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C) の各成分の MFR の値が本発明の範囲を満たさない比較例では、製造したプロピレンブロック共重合体組成物からなる成形体における線膨張係数の上昇が見られ、成形体の寸法安定性が不良であるのに比べて、実施例によるプロピレンブロック共重合体組成物からなる成形体は、線膨張係数が低く抑えられ、寸法安定性が良好なプロピレンブロック共重合体組成物が得られている。特に、成分 (C) の MFR の値が本発明の範囲を満たさない比較例 3 では、光沢度が上昇し、低光沢度の材料としては適さないので比べて、実施例によるものは、線膨張係数の数値が低く抑えられ、光沢度が低く抑えられ、同時に引張破断伸びの数値が高く、寸法安定性、表面品質及び延性の全てに優れたプロピレンブロック共重合体組成物が得られている。

10

【0100】

また、実施例 1 ~ 4 と比較例 4 とを対比すると、本発明の特定事項である、成分 (A - 2) 成分のエチレン含有量の値が本発明の範囲を満たさない比較例 4 では、製造したプロピレンブロック共重合体組成物からなる成形体における引張破断伸びが極端に不良であるのに比べて、実施例によるものは、線膨張係数の数値が低く抑えられ、光沢度が低く抑えられ、同時に引張破断伸びの数値が高く、寸法安定性、表面品質及び延性の全てに優れたプロピレンブロック共重合体組成物が得られている。

20

【0101】

また、実施例 1 ~ 4 と比較例 6 及び 8 とを対比すると、本発明の特定事項である、成分 (A) 又は (C) の含有量の値が本発明の範囲を満たさない比較例 6 及び 8 では、製造したプロピレンブロック共重合体組成物からなる成形体における光沢度が不良であったり、引張破断伸びが低いのに比べて、実施例によるものは、線膨張係数の数値が低く抑えられ、光沢度が低く抑えられ、同時に引張破断伸びの数値が高く、寸法安定性、表面品質及び延性の全てに優れたプロピレンブロック共重合体組成物が得られている。

30

【0102】

また、実施例 1 ~ 4 と比較例 5 及び 9 とを対比すると、本発明の特定事項である、成分 (B) 又は成分 (C) を含有せず、本発明の範囲を満たさない比較例 5 及び 9 では、製造したプロピレンブロック共重合体組成物からなる成形体において、それぞれ線膨張係数、光沢度が不良であるのに比べて、成分 (A) ~ (C) を全て配合した実施例によるプロピレンブロック共重合体組成物からなる成形体においては、線膨張係数の数値が低く抑えられ、光沢度が低く抑えられ、同時に引張破断伸びの数値が高く、寸法安定性、表面品質及び延性の全てに優れたプロピレンブロック共重合体組成物が得られている。

【0103】

さらに、タルクを配合した実施例では、引張破断伸びの値は多少低下するものの、線膨張係数と光沢度の数値が低く抑えられ、特に寸法安定性と低光沢度が求められる用途に最適であるプロピレンブロック共重合体組成物が得られている。

40

また、実施例 1 のプロピレンブロック共重合体組成物を用いて自動車用ドアトリムパネル模型を製造したところ、寸法安定性、表面品質に優れた自動車内装部品が得られた。

【0104】

また、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 9 と、比較例 10 とを対比すると、分子量 700 以上のヒンダードアミン系光安定剤を配合した実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 5 では、いずれも特定の組成からなるプロピレンブロック共重合体組成物と特定のヒンダードアミン系光安定剤との組み合わせからなることから、ガラス曇り性は良好であったが、分子量 700 未満のヒンダードアミン系光安定剤を使用した比較例 10 では、ガラスの曇りが発生した。そして、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 9 とを対比すると、本発明の特定事項を満たした

50

、実施例1～7のプロピレンブロック共重合体組成物は、その成形体について、ガラス曇り性が良好な上、上記のとおり、物性も良好であるが、本発明の特定事項を満たさない比較例1～9のものは、その成形体について、ガラス曇り性、線膨張係数、光沢、引張破断伸びのいずれかの物性値が不良であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明のプロピレンブロック共重合体組成物により、延性、寸法安定性、表面品質に優れるとともに、耐候性に優れ、ガラス内面に生ずる曇りを防止できるという、物性、耐候性の両方を同時に満足するプロピレンブロック共重合体組成物を提供できることから、自動車内装部品等に特に好適に用いることができるため、その工業的価値は極めて大きい。 10