

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7027988号

(P7027988)

(45)発行日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(24)登録日 令和4年2月21日(2022.2.21)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 23/10 (2006.01)

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/08 (2006.01)

C 0 8 L 23/08

C 0 8 L 15/00 (2006.01)

C 0 8 L 15/00

C 0 8 L 53/00 (2006.01)

C 0 8 L 53/00

C 0 8 K 3/00 (2018.01)

C 0 8 K 3/00

請求項の数 12 (全48頁)

(21)出願番号 特願2018-50549(P2018-50549)
 (22)出願日 平成30年3月19日(2018.3.19)
 (65)公開番号 特開2018-184593(P2018-184593
 A)
 (43)公開日 平成30年11月22日(2018.11.22)
 審査請求日 令和2年9月25日(2020.9.25)
 (31)優先権主張番号 特願2017-88013(P2017-88013)
 (32)優先日 平成29年4月27日(2017.4.27)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (74)代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74)代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72)発明者 井上 和也
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 審査官 松元 洋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレン重合体組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロピレンに由来する構造単位を90重量%以上有するプロピレン重合体(A)(ただし、該プロピレン重合体の全重量を100重量%とする)と、

下記エラストマー重合体(B)と、

下記プロピレンブロック共重合体(C)と

を含有し、

下記要件(1)、要件(2)、要件(3)および要件(4)の全てを満たすプロピレン重合体組成物。

エラストマー重合体(B)：

エチレンに由来する構造単位と炭素数3～10の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン - - オレフィン共重合体(ただし、該エチレン - - オレフィン共重合体の全重量を100重量%とする)、および、水添共役ジエン重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体。

プロピレンブロック共重合体(C)：

プロピレンに由来する構造単位を90重量%以上有するプロピレン重合ブロック(I)(ただし、該プロピレン重合ブロックの全重量を100重量%とする)と、

エチレンに由来する構造単位と炭素数3～10の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン

- オレフィン共重合ブロック（ただし、該エチレン - オレフィン共重合ブロックの全重量を 100 重量%とする）、および、水添共役ジエン重合ブロックからなる群より選ばれる少なくとも一種のエラストマーブロック（II）とからなるプロピレンブロック共重合体。

要件（１）：プロピレン重合体組成物が 100 以上の融点を有すること。

要件（２）：プロピレン重合体組成物の極限粘度が 1.0 dl / g 以上であること。

要件（３）：プロピレン重合体組成物の 25 の p - キシレンに不溶の成分の数平均分子量と、プロピレン重合体組成物の 25 の n - ヘプタンに不溶の成分の数平均分子量の少なくとも一方が 80000 以上であること。

要件（４）：エラストマー重合体（B）のポリスチレン換算の数平均分子量に対する、プロピレン重合体（A）のポリスチレン換算の数平均分子量の比が 1.5 以上 20 以下であること。

10

【請求項 2】

プロピレン重合体組成物の 25 の p - キシレンに不溶の成分に含まれる、前記エラストマー重合体（B）の含有量と前記プロピレンブロック共重合体（C）のエラストマーブロック（II）の含有量との合計が 5 ~ 50 重量%である（ただし、25 の p - キシレンに不溶の成分を 100 重量%とする）、請求項 1 に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 3】

プロピレン重合体組成物の 25 の n - ヘプタンに不溶の成分に含まれる、前記エラストマー重合体（B）の含有量と前記プロピレンブロック共重合体（C）のエラストマーブロック（II）の含有量との合計が 5 ~ 50 重量%である（ただし、25 の n - ヘプタンに不溶の成分を 100 重量%とする）、請求項 1 に記載のプロピレン重合体組成物。

20

【請求項 4】

プロピレン重合体組成物の全重量を 100 重量%として、前記プロピレンブロック共重合体（C）の含有量が 50 重量%以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 5】

前記エラストマー重合体（B）が、エチレン - プロピレン共重合体であり、前記プロピレンブロック共重合体（C）のエラストマーブロック（II）が、エチレン - プロピレン共重合ブロックであり、

30

下記要件（５）を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物。

要件（５）：

プロピレン重合体組成物の 25 の p - キシレンに不溶の成分に含まれる、前記エチレン - プロピレン共重合体の含有量と前記エチレン - プロピレン共重合ブロックの含有量との合計を 100 重量%として、該 p - キシレンに不溶の成分に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量を 重量%、

プロピレン重合体組成物の 25 の n - ヘプタンに不溶の成分に含まれる、前記エチレン - プロピレン共重合体の含有量と前記エチレン - プロピレン共重合ブロックの含有量との合計を 100 重量%として、該 n - ヘプタンに不溶の成分に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量を 重量%、

40

前記エチレン - プロピレン共重合体に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量と、前記エチレン - プロピレン共重合ブロックに含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量の合計（ただし、プロピレン重合体組成物中のエチレン - プロピレン共重合体の含有量とエチレン - プロピレン共重合ブロックの含有量との合計を 100 重量%とする）を 重量%として、

と の差の絶対値と、 と の差の絶対値の少なくとも一方が、 10 重量%以下であること。

【請求項 6】

前記エラストマー重合体（B）が、エチレンに由来する構造単位と炭素数 4 ~ 10 の オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を 10 重量%より

50

多く 99 重量%以下有するエチレン - - オレフィン共重合体（ただし、該エチレン - - オレフィン共重合体の全重量を 100 重量%とする）であり、
 前記プロピレンブロック共重合体（C）のエラストマーブロック（II）が、エチレンに由来する構造単位と炭素数 4 ~ 10 の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を 10 重量%より多く 99 重量%以下有するエチレン - - オレフィン共重合ブロック（ただし、該エチレン - - オレフィン共重合ブロックの全重量を 100 重量%とする）であり、
 該エチレン - - オレフィン共重合体の全炭素数 1000 あたりの短鎖分岐数が、10 ~ 200 であり、
 該エチレン - - オレフィン共重合ブロックの全炭素数 1000 あたりの短鎖分岐数が、10 ~ 200 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物。

10

【請求項 7】

前記エラストマー重合体（B）が、前記水添共役ジエン重合体であり、
 前記プロピレンブロック共重合体（C）のエラストマーブロック（II）が、前記水添共役ジエン重合ブロックであり、
 前記水添共役ジエン重合体の全炭素数 1000 あたりの短鎖分岐数が、10 ~ 200 であり、
 前記水添共役ジエン重合ブロックの全炭素数 1000 あたりの短鎖分岐数が、10 ~ 200 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 8】

20

前記プロピレン重合体組成物のポリスチレン換算の数平均分子量に対する、前記プロピレン重合体組成物のポリスチレン換算の重量平均分子量の比が 1.5 以上 3.0 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 9】

プロピレン重合体（i）とエチレン系共重合体（ii）とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料（D）と、

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物と

の混合物であって、

該混合物に含まれる重合体成分の全重量を 100 重量%として、混合物に含まれる重合体成分中の 25 の p - キシレンに不溶の成分の含有量と、25 の n - ヘプタンに不溶の成分の含有量の少なくとも一方が 50 ~ 95 重量%である混合物。

30

【請求項 10】

さらに、無機フィラーを含有する請求項 9 に記載の混合物であって、

該混合物の全重量を 100 重量%として、無機フィラーの含有量が 1 ~ 40 重量%である混合物。

【請求項 11】

末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と、下記の末端官能基化エラストマー重合体とを混合し、これらの一部を反応させることにより、

末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と末端官能基化エラストマー重合体との反応物である前記プロピレンブロック共重合体（C）と、

40

前記プロピレン重合体（A）である未反応の末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と、前記エラストマー重合体（B）である未反応の末端官能基化エラストマー重合体とを含有するプロピレン重合体組成物を得る工程

を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロピレン重合体組成物の製造方法。

末端官能基化エラストマー重合体：

エチレンに由来する構造単位と炭素数 3 ~ 10 の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を 10 重量%より多く 99 重量%以下有するエチレン - - オレフィン共重合体（ただし、該エチレン - - オレフィン共重合体の全重量を 100 重量%とする）、および、水添共役ジエン重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種のエラストマー重合体の末端に、水酸基またはアミノ基を有する重合体。

50

【請求項 12】

末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と、前記末端官能基化エラストマー重合体との混合を、溶融混練により行う、請求項 11 に記載のプロピレン重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン重合体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、結晶性ポリプロピレンからなる成形体は、自動車材料や家電材料として広く用いられている。

10

成形体の耐衝撃性を改良するために、一般的には、結晶性ポリプロピレンとエラストマー成分とを含有する樹脂組成物が用いられる。該樹脂組成物としては、多段重合によって得られる、プロピレン重合体成分とエラストマー成分とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料（例えば、非特許文献 1 参照）と、エラストマー重合体とを混練機により混練して得られた組成物（例えば、特許文献 1 参照）が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2013 - 151580 号公報

20

【非特許文献】

【0004】

【文献】新版 ポリプロピレンハンドブック，ネロ・パスクイーニ，日刊工業新聞社，2012，p. 379 ~ 383

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記樹脂組成物からなる成形体の剛性は十分ではなかった。かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、耐衝撃性と剛性に優れた成形体を与えることのできるプロピレン重合体組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意検討することにより本発明により上記課題を解決できることを見出した。一つの面において、本発明は、プロピレンに由来する構造単位を 90 重量%以上有するプロピレン重合体（A）（ただし、該プロピレン重合体の全重量を 100 重量%とする）と、下記エラストマー重合体（B）と、

下記プロピレンブロック共重合体（C）と

を含有し、

下記要件（1）、要件（2）、要件（3）および要件（4）の全てを満たすプロピレン重合体組成物に係る。

40

エラストマー重合体（B）：エチレンに由来する構造単位と炭素数 3 ~ 10 の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を 10 重量%より多く 99 重量%以下有するエチレン - - オレフィン共重合体（ただし、該エチレン - - オレフィン共重合体の全重量を 100 重量%とする）、および水添共役ジエン重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体。

プロピレンブロック共重合体（C）：プロピレンに由来する構造単位を 90 重量%以上有するプロピレン重合ブロック（I）（ただし、該プロピレン重合ブロックの全重量を 100 重量%とする）と、

エチレンに由来する構造単位と炭素数 3 ~ 10 の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を 10 重量%より多く 99 重量%以下有するエチレン

50

- オレフィン共重合ブロック（ただし、該エチレン - オレフィン共重合ブロックの全重量を 100 重量%とする）、および水添共役ジエン重合ブロックからなる群より選ばれる少なくとも一種のエラストマーブロック（II）とからなるプロピレンブロック共重合体。

要件（１）：プロピレン重合体組成物が 100 以上の融点を有すること。

要件（２）：プロピレン重合体組成物の極限粘度が 1.0 dl / g 以上であること。

要件（３）：プロピレン重合体組成物の 25 の p - キシレンに不溶の成分の数平均分子量と、プロピレン重合体組成物の 25 の n - ヘプタンに不溶の成分の数平均分子量の少なくとも一方が 80000 以上であること。

要件（４）：エラストマー重合体（B）のポリスチレン換算の数平均分子量に対する、プロピレン重合体（A）のポリスチレン換算の数平均分子量の比が 1.0 以上 2.0 以下であること。

10

また、他の一つの面において本発明は、プロピレン重合体（i）とエチレン系共重合体（ii）とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料（D）と、

前記プロピレン重合体組成物と

の混合物であって、

該混合物に含まれる重合体成分の全重量を 100 重量%として、混合物に含まれる重合体成分中の 25 の p - キシレンに不溶の成分の含有量と、25 の n - ヘプタンに不溶の成分の含有量の少なくとも一方が 50 ~ 95 重量%である混合物に係る。

また、他の一つの面において本発明は、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と、下記の末端官能基化エラストマー重合体とを混合し、これらの一部を反応させることにより、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と末端官能基化エラストマー重合体との反応物である前記プロピレンブロック共重合体（C）と、

20

前記プロピレン重合体（A）である未反応の末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体と、前記エラストマー重合体（B）である未反応の末端官能基化エラストマー重合体とを含有するプロピレン重合体組成物を得る工程

を含む前記プロピレン重合体組成物の製造方法に係る。

末端官能基化エラストマー重合体：エチレンに由来する構造単位と炭素数 3 ~ 10 の - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を 10 重量%より多く 99 重量%以下有するエチレン - - オレフィン共重合体（ただし、該エチレン - - オレフィン共重合体の全重量を 100 重量%とする）、および水添共役ジエン重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種のエラストマー重合体の末端に、水酸基またはアミノ基を有する重合体。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐衝撃性と剛性に優れる成形体を与えることのできるプロピレン重合体組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のプロピレン重合体組成物は、プロピレン重合体（A）と、エラストマー重合体（B）と、プロピレンブロック共重合体（C）とを含有するものである。

40

【0009】

<プロピレン重合体（A）>

プロピレン重合体（A）は、プロピレンに由来する構造単位を 90 重量%以上有するプロピレン重合体（ただし、該プロピレン重合体の全重量を 100 重量%とする）である。

【0010】

プロピレン重合体（A）は、立体規則性の高い構造を有することが好ましい。具体的にはプロピレン重合体（A）は、アイソタクチックポリプロピレン構造またはシンジオタクチックポリプロピレン構造を有することが好ましく、アイソタクチックポリプロピレン構造を有することがより好ましい。

50

本明細書において、アイソタクチックポリプロピレン構造とは、該プロピレン重合体のアイソタクチックペンタッド分率（以下、[m m m m] と称する）が 0 . 8 0 以上である構造である。プロピレン重合体（A）の [m m m m] は、本発明の組成物の剛性や耐熱性の観点から、好ましくは 0 . 9 0 以上、より好ましくは 0 . 9 5 以上である。

本明細書において、シンジオタクチックポリプロピレン構造とは、該プロピレン重合体のシンジオタクチックペンタッド分率（以下、[r r r r r] と称する）が 0 . 7 0 以上である構造である。プロピレン重合体（A）の [r r r r r] は、本発明の組成物の剛性や耐熱性の観点から、好ましくは 0 . 8 0 以上、より好ましくは 0 . 9 0 以上である。

なお、アイソタクチックペンタッド分率ならびにシンジオタクチックペンタッド分率は、Macromolecules 6 巻、925 ~ 926 頁（1973 年）に記載の方法に従って、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル（以下、 ^{13}C - NMR スペクトルと称する）から求められる。アイソタクチックペンタッド分率とは、プロピレン系重合体鎖中の連続したペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、 ^{13}C - NMR スペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中、m m m m ピークの強度分率をもってアイソタクチックペンタッド分率とし、r r r r r ピークの強度分率をもってシンジオタクチックペンタッド分率とする。NMR スペクトルにおけるピークの帰属は、Macromolecules 8 巻、687 頁（1975 年刊）の記載に基づいて行う。

【0011】

プロピレン重合体（A）としては、プロピレン単独重合体、プロピレンに由来する構造単位とエチレンおよび炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンに由来する構造単位とを有するプロピレン - α -オレフィン共重合体が挙げられる。プロピレン重合体（A）は、プロピレン単独重合体が好ましい。

プロピレン重合体（A）は、後述の末端官能基化プロピレン重合体であってもよい。

エチレンおよび炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとしては、エチレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン等が挙げられる。エチレンおよび炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンに由来する構造単位は、エチレンに由来する構造単位が好ましい。前記プロピレン - α -オレフィン共重合体に含まれる α -オレフィンに由来する構造単位の含有量は 10 重量 % 以下であり、好ましくは 5 重量 % 以下、より好ましくは 3 重量 % 以下、さらに好ましくは 2 重量 % 以下、さらに好ましくは 1 重量 % 以下である。

【0012】

プロピレン重合体（A）の融点は、本発明の組成物の剛性や耐熱性の観点から 100 以上が好ましく、より好ましくは 145 以上であり、さらに好ましくは 150 以上であり、さらに好ましくは 155 以上である。プロピレン重合体（A）の融点は、通常、170 以下である。

本明細書において、融点とは、以下の示差走査熱量測定により測定される融解曲線を、JIS K 7121 - 1987 に準拠した方法により解析して得られる融解ピークの頂点の温度であり、融解吸熱量が最大となる温度である。前記融解曲線に JIS K 7121 - 1987 により定義される融解ピークが複数ある場合には、融解吸熱量が最大の融解ピークの頂点の温度を融点とする。

〔示差走査熱量測定方法〕

示差走査熱量計により、窒素雰囲気下で、約 5 mg の試料を封入したアルミニウムパンを、(1) 220 で 5 分間保持し、次に (2) 10 / 分の速度で 220 から - 90 まで降温し、次に (3) 10 / 分の速度で - 90 から 220 まで昇温する。過程 (3) における熱量測定により得られた示差走査熱量測定曲線を融解曲線とする。

【0013】

プロピレン重合体（A）のポリスチレン換算の数平均分子量（以下、 M_n と称する）は、耐衝撃性の観点から、好ましくは 40,000 以上であり、より好ましくは 60,000 以上であり、さらに好ましくは 70,000 以上であり、さらに好ましくは 80,000 以上である。プロピレン重合体（A）の M_n は、通常 500,000 以下である。前記 M

10

20

30

40

50

nおよび後述の重量平均分子量（以下、 M_w と称する）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと称する）によって測定される。

プロピレン重合体（A）の分子量分布は特に制限されないが、通常1.5以上3.5以下である。前記分子量分布は、前記数平均分子量（ M_n ）に対する重量平均分子量（ M_w ）の比、すなわち M_w / M_n で定義される。

【0014】

<エラストマー重合体（B）>

エラストマー重合体（B）は、エチレンに由来する構造単位と炭素数3～10の α -オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン- α -オレフィン共重合体（ただし、該エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量を100重量%とする）、および水添共役ジエン重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体である。

10

【0015】

〔エチレン- α -オレフィン共重合体〕

上記エチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンに由来する構造単位と炭素数3～10の α -オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有する共重合体（ただし、該エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量を100重量%とする）である。

【0016】

炭素数3～10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。上記エチレン- α -オレフィン共重合体が有する α -オレフィンに由来する構造単位は、プロピレンに由来する構造単位、1-ブテンに由来する構造単位、1-ヘキセンに由来する構造単位、1-オクテンに由来する構造単位が好ましく、プロピレンに由来する構造単位、1-ブテンに由来する構造単位がより好ましい。上記エチレン- α -オレフィン共重合体は、炭素数3～10の α -オレフィンに由来する構造単位を1種のみ有していてもよく、2種以上を有していてもよい。

20

【0017】

エチレン- α -オレフィン共重合体が、エチレン-プロピレン共重合体である場合、エチレン-プロピレン共重合体が有する、エチレンに由来する構造単位の含有量は、好ましくは10重量%より多く90重量%以下、より好ましくは15重量%以上80重量%以下、さらに好ましくは20重量%以上70重量%以下である。エチレン-プロピレン共重合体が有する、エチレンに由来する構造単位の含有量は、プロピレン重合体組成物と後述のヘテロファジックプロピレン重合材料との相容性の観点から10重量%より大きいことが好ましく、得られる成形体の耐衝撃性の観点から90重量%以下が好ましい。

30

【0018】

エチレン- α -オレフィン共重合体が、エチレンに由来する構造単位と炭素数4～10の α -オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン- α -オレフィン共重合体（ただし、該エチレン- α -オレフィン共重合体の全重量を100重量%とする）である場合、該エチレン- α -オレフィン共重合体の短鎖分岐数は、該エチレン- α -オレフィン共重合体の全炭素数1000あたり好ましくは10～200であり、より好ましくは20～150であり、さらに好ましくは30～100である。なお、本明細書において、エチレン- α -オレフィン共重合体の「短鎖分岐」は、重合体の主鎖の3級炭素原子に結合した炭素数2～8のアルキル基を意味する。該短鎖分岐数は ^1H -NMRスペクトルから求められる。該エチレン- α -オレフィン共重合体の短鎖分岐数は、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、10以上が好ましく、得られる成形体の剛性および耐熱性の観点から、200以下が好ましい。

40

【0019】

〔水添共役ジエン重合体〕

50

水添共役ジエン重合体は、共役ジエン重合体の完全水素添加物、または部分水素添加物である。共役ジエンとしては、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、1, 3 - ペンタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエン、クロロブレン等が挙げられる。共役ジエンは、1, 3 - ブタジエン、イソプレンが好ましい。水添共役ジエン重合体は、共役ジエンに由来する構造単位を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。水添共役ジエン重合体としては、共役ジエンに由来する構造単位のみからなる単独重合体、共役ジエンに由来する構造単位と、他の単量体に由来する構造単位とを有する共重合体が挙げられる。水添共役ジエン重合体が有する、共役ジエンに由来する構造単位の含有量は好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上であり、さらに好ましくは80重量%以上である。

10

他の単量体としては、例えば、スチレン、 α - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - エチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、1, 1 - ジフェニルエチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクロレイン、無水マレイン酸等の α, β - 不飽和カルボニル化合物、アクリロニトリル等を挙げられる。水添共役ジエン重合体は、これら他の単量体に由来する構造単位を2種以上有していてもよい。

【0020】

水添共役ジエン重合体は、共役ジエン重合体に含まれる炭素 - 炭素二重結合（但し、芳香環中の炭素 - 炭素二重結合を除く）を部分的にあるいは完全に水素添加して得られる。水添率は通常50%以上であり、組成物の熱、酸素および光による劣化や着色を防止し、耐候性を向上させるという観点から、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

20

水素添加の方法は、特に制限はなく、例えば、特開平11 - 71426号公報に記載の方法等が挙げられる。

水添共役ジエン重合体の短鎖分岐数は、該水添共役ジエン重合体の全炭素数1000あたり好ましくは10 ~ 200であり、より好ましくは20 ~ 150であり、さらに好ましくは30 ~ 100である。なお、水添共役ジエン重合体の「短鎖分岐」は、重合体の主鎖の3級炭素原子に結合した炭素数2 ~ 8のアルキル基を意味する。該短鎖分岐数は ^1H - NMRスペクトルから求められる。水添共役ジエン重合体の短鎖分岐数は、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、10以上が好ましく、得られる成形体の剛性および耐熱性の観点から、200以下が好ましい。

30

【0021】

本発明のエラストマー重合体（B）のポリスチレン換算の数平均分子量（以下、 M_n （B）と称する）は、好ましくは15,000以上であり、より好ましくは20,000以上であり、さらに好ましくは22,000以上であり、さらに好ましくは24,000以上である。組成物中におけるプロピレンブロック共重合体（C）の溶融分散性の観点から、前記 M_n （B）は、通常500,000以下である。

エラストマー重合体（B）の分子量分布は特に制限されないが、通常1.0以上3.5以下である。

40

【0022】

エラストマー重合体（B）は、後述の末端官能基化エラストマー重合体であってもよい。

【0023】

<プロピレンブロック共重合体（C）>

プロピレンブロック共重合体（C）は、

プロピレンに由来する構造単位を90重量%以上有するプロピレン重合ブロック（I）（ただし、該プロピレン重合ブロックの全重量を100重量%とする）と、

エチレンに由来する構造単位と炭素数3 ~ 10の α - オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン

- α - オレフィン共重合ブロック（ただし、該エチレン - α - オレフィン共重合ブロック

50

の全重量を100重量%とする)、および水添共役ジエン重合ブロックからなる群より選ばれる少なくとも一種のエラストマーブロック(II)とからなるプロピレンブロック共重合体である。

プロピレンブロック共重合体(C)は、プロピレン重合ブロック(I)の少なくとも一方の末端とエラストマーブロック(II)の少なくとも一方の末端が共有結合しているプロピレンブロック共重合体である。プロピレンブロック共重合体(C)は、1つのプロピレン重合ブロック(I)と1つのエラストマーブロック(II)とからなるジブロック共重合体でもよく、プロピレン重合ブロック(I)および/またはエラストマーブロック(II)を複数含む、ブロック数3以上のマルチブロック共重合体であってもよい。

【0024】

〔プロピレン重合ブロック(I)〕

プロピレン重合ブロック(I)は、プロピレンに由来する構造単位を90重量%以上有するプロピレン重合ブロック(ただし、該プロピレン重合ブロックの全重量を100重量%とする)である。

プロピレン重合ブロック(I)は、該プロピレン重合体組成物に含まれるプロピレン重合体(A)と同じ組成であることが好ましい。すなわち、プロピレン重合ブロック(I)に含まれる構造単位の種類と各構造単位の含有量が、プロピレン重合体(A)に含まれる構造単位の種類と各構造単位の含有量と概ね同じであることが好ましい。

【0025】

プロピレン重合ブロック(I)は、立体規則性の高い構造を有することが好ましい。具体的にはプロピレン重合ブロック(I)は、アイソタクチックポリプロピレン構造またはシンジオタクチックポリプロピレン構造を有することが好ましく、アイソタクチックポリプロピレン構造を有することによりが好ましい。

プロピレン重合ブロック(I)がアイソタクチックポリプロピレン構造の場合、プロピレン重合ブロック(I)の[mmmm]は、本発明の組成物の剛性や耐熱性の観点から、好ましくは0.80以上、より好ましくは0.90以上、さらに好ましくは0.95以上である。プロピレン重合ブロック(I)がシンジオタクチックポリプロピレン構造の場合、プロピレン重合ブロック(I)の[rrrr]は、本発明の組成物の剛性や耐熱性の観点から、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.80以上、さらに好ましくは0.90以上である。

【0026】

プロピレン重合ブロック(I)としては、プロピレン単独重合ブロック、プロピレンに由来する構造単位とエチレンおよび炭素数4~10の-オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の-オレフィンに由来する構造単位とを有するプロピレン-オレフィン共重合ブロックが挙げられる。プロピレン重合ブロック(I)は、プロピレン単独重合ブロックが好ましい。エチレンおよび炭素数4~10の-オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の-オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。エチレンおよび炭素数4~10の-オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の-オレフィンに由来する構造単位は、エチレンに由来する構造単位が好ましい。前記プロピレン-オレフィン共重合ブロックに含まれる-オレフィンに由来する構造単位の含有量は10重量%以下であり、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下である。

プロピレン重合ブロック(I)の融点は、本発明の組成物の剛性や耐熱性の観点から、100以上が好ましく、より好ましくは145以上であり、さらに好ましくは150以上であり、さらに好ましくは155以上である。プロピレン重合ブロック(I)の融点は、通常、170以下である。

【0027】

プロピレン重合ブロック(I)のポリスチレン換算の数平均分子量(以下、 $M_n(I)$ と称する)は、耐衝撃性の観点から、好ましくは40,000以上であり、より好ましくは

10

20

30

40

50

60,000以上であり、さらに好ましくは70,000以上であり、さらに好ましくは80,000以上である。組成物中におけるプロピレンブロック共重合体(C)の溶融分散性の観点から、前記Mn(I)は、通常500,000以下である。

プロピレン重合ブロック(I)の分子量分布は特に制限されないが、通常1.5以上3.5以下である。

【0028】

〔エラストマーブロック(II)〕

エラストマーブロック(II)は、エチレンに由来する構造単位と炭素数3~10の α -オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン- α -オレフィン共重合ブロック(ただし、該エチレン- α -オレフィン共重合ブロックの全重量を100重量%とする)、および水添共役ジエン重合ブロックからなる群より選ばれる少なくとも一種のエラストマーブロックである。エラストマーブロック(II)は、該プロピレン重合体組成物に含まれるエラストマー重合体(B)と同じ組成であることが好ましい。すなわち、エラストマーブロック(II)に含まれる構造単位の種類と各構造単位の含有量が、エラストマー重合体(B)に含まれる構造単位の種類と各構造単位の含有量と概ね同じであることが好ましい。

10

【0029】

〔エチレン- α -オレフィン共重合ブロック〕

上記エチレン- α -オレフィン共重合ブロックは、エチレンに由来する構造単位と炭素数3~10の α -オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有する共重合ブロック(ただし、該エチレン- α -オレフィン共重合ブロックの全重量を100重量%とする)である。

20

【0030】

炭素数3~10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。上記エチレン- α -オレフィン共重合ブロックが有する α -オレフィンに由来する構造単位は、プロピレンに由来する構造単位、1-ブテンに由来する構造単位、1-ヘキセンに由来する構造単位、1-オクテンに由来する構造単位が好ましく、プロピレンに由来する構造単位および1-ブテンに由来する構造単位がより好ましい。上記エチレン- α -オレフィン共重合ブロックは、炭素数3~10の α -オレフィンに由来する構造単位を1種のみ有していてもよく、2種以上を有していてもよい。

30

【0031】

エチレン- α -オレフィン共重合ブロックが、エチレン-プロピレン共重合ブロックである場合、エチレン-プロピレン共重合ブロックが有する、エチレンに由来する構造単位の含有量は、好ましくは10重量%より多く90重量%以下、より好ましくは15重量%以上80重量%以下、さらに好ましくは20重量%以上70重量%以下である。エチレン- α -オレフィン共重合ブロックが有する、エチレンに由来する構造単位の含有量は、プロピレン重合体組成物と後述のヘテロファジックプロピレン重合材料との相容性の観点から10重量%より大きいことが好ましく、得られる成形体の耐衝撃性の観点から90重量%以下が好ましい。

40

【0032】

エチレン- α -オレフィン共重合ブロックが、エチレンに由来する構造単位と炭素数4~10の α -オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン- α -オレフィン共重合ブロック(ただし、該エチレン- α -オレフィン共重合ブロックの全重量を100重量%とする)である場合、該エチレン- α -オレフィン共重合ブロックの短鎖分岐数は、該エチレン- α -オレフィン共重合ブロックの全炭素数1000あたり好ましくは10~200であり、より好ましくは20~150であり、さらに好ましくは30~100である。なお、エチレン- α -オレフィン共重合ブロックの「短鎖分岐」は、重合体の主鎖の3級炭素原子に結合した炭素数2~8のアルキル基を意味する。該短鎖分岐数は ^{13}C -NMRスペクトルから

50

求められる。エチレン - オレフィン共重合ブロックの短鎖分岐数は、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、10以上が好ましく、得られる成形体の剛性および耐熱性の観点から、200以下が好ましい。

【0033】

〔水添共役ジエン重合ブロック〕

水添共役ジエン重合ブロックは、共役ジエン重合ブロックの完全水素添加物、または部分水素添加物である。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等が挙げられる。共役ジエンは、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。水添共役ジエン重合ブロックは、共役ジエンに由来する構造単位を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。水添共役ジエン重合ブロックとしては、共役ジエンに由来する構造単位のみからなる単独重合ブロック、共役ジエンに由来する構造単位と、他の単量体に由来する構造単位とを有する共重合ブロックが挙げられる。水添共役ジエンブロックが有する、共役ジエンに由来する構造単位の含有量は好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上であり、さらに好ましくは80重量%以上である。

10

他の単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクロレイン、無水マレイン酸等の、不飽和カルボニル化合物、アクリロニトリル等を挙げられる。水添共役ジエン重合ブロックは、これら他の単量体に由来する構造単位を2種以上有していてもよい。

20

【0034】

水添共役ジエン重合ブロックは、共役ジエン重合ブロックに含まれる炭素-炭素二重結合（但し、芳香環中の炭素-炭素二重結合を除く）を部分的にあるいは完全に水素添加して得られる。水添率は通常50%以上であり、組成物の熱、酸素および光による劣化や着色を防止し、耐候性を向上させるという観点から、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

水素添加の方法は、特に制限はなく、例えば、特開平11-71426号公報に記載の方法等が挙げられる。

30

水添共役ジエン重合ブロックの短鎖分岐数は、該水添共役ジエン重合ブロックの全炭素数1000あたり好ましくは10~200であり、より好ましくは20~150であり、さらに好ましくは30~100である。なお、水添共役ジエン重合ブロックの「短鎖分岐」は、重合体の主鎖の3級炭素原子に結合した炭素数2~8のアルキル基を意味する。該短鎖分岐数は¹³C-NMRスペクトルから求められる。水添共役ジエン重合ブロックの短鎖分岐数は、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、10以上が好ましく、得られる成形体の剛性および耐熱性の観点から、200以下が好ましい。

【0035】

本発明のエラストマーブロック（II）のポリスチレン換算の数平均分子量（以下、 M_n （II）と称する）は、好ましくは15,000以上であり、より好ましくは20,000以上であり、さらに好ましくは22,000以上であり、さらに好ましくは24,000以上である。組成物中におけるプロピレンブロック共重合体（C）の溶融分散性の観点から、前記 M_n （II）は、通常500,000以下である。

40

エラストマーブロック（II）の分子量分布は特に制限されないが、通常1.0以上3.5以下である。

【0036】

<要件（1）>

本発明のプロピレン重合体組成物は、100以上の融点を有する。

本発明のプロピレン重合体組成物の融点は、好ましくは145以上である。本発明のプロピレン重合体組成物の融点は、通常、170以下である。本発明のプロピレン重合体

50

組成物は、2つ以上の融点を有してもよい。本発明のプロピレン重合体組成物が有する融点のうち、得られる成形体の剛性、耐熱性の観点から、最も高い融点は好ましくは150以上であり、より好ましくは155以上である。

本発明のプロピレン重合体組成物の融点は、通常、プロピレン重合体(A)の融点、エラストマー重合体(B)の融点、およびプロピレンブロック共重合体(C)の融点に基づく。プロピレン重合体(A)の融点、エラストマー重合体(B)の融点、およびプロピレンブロック共重合体(C)の融点のうち、少なくとも一つの融点を100以上とすることにより、前記プロピレン重合体組成物の融点を100以上とすることができる。プロピレン重合体(A)の融点および/またはプロピレンブロック共重合体(C)の融点を100以上とすることが好ましい。

10

プロピレン重合体(A)中のプロピレンに由来する構造単位の含有量を調整することにより、プロピレン重合体(A)の融点を調整することができ、プロピレン重合体(A)中のプロピレンに由来する構造単位の含有量を大きくすれば、プロピレン重合体(A)の融点を高くすることができる。プロピレンブロック共重合体(C)中のプロピレン重合ブロック(I)の含有量を30~95重量%(ただし、プロピレンブロック共重合体(C)の重量を100重量%とする)とし、該プロピレン重合ブロック(I)中のプロピレンに由来する構造単位の含有量を大きくすれば、プロピレンブロック共重合体(C)の融点を高くすることができる。

プロピレンブロック共重合体(C)中のプロピレン重合ブロック(I)がプロピレン重合体(A)に由来するブロックであって、プロピレンブロック共重合体(C)中のプロピレン重合ブロック(I)の含有量が30~95重量%の場合、プロピレンブロック共重合体(C)の融点は、プロピレン重合体(A)の融点と概ね同じであるため、プロピレン重合体(A)の融点を100以上とすることにより、プロピレン重合体組成物の融点を100以上とすることができる。

20

【0037】

<要件(2)>

本発明のプロピレン重合体組成物の極限粘度(以下[]と記載することがある。)は1.0 d l / g 以上であり、好ましくは1.2 d l / g 以上であり、より好ましくは1.4 d l / g 以上である。プロピレン重合体組成物の極限粘度は通常3.0 d l / g 以下である。

30

プロピレン重合体(A)の極限粘度、エラストマー重合体(B)の極限粘度、プロピレンブロック共重合体(C)の極限粘度、および各重合体の含有量を調整することにより、プロピレン重合体組成物の極限粘度を調整することができる。プロピレン重合体(A)の極限粘度、エラストマー重合体(B)の極限粘度、およびプロピレンブロック共重合体(C)の極限粘度のうち、主成分となる重合体の極限粘度を1.0 d l / g 以上とすることが好ましい。例えば、プロピレン重合体組成物を100重量%として、プロピレンブロック共重合体(C)の含有量を50~99.9重量%とし、プロピレンブロック共重合体(C)の極限粘度を1.0 d l / g 以上とすることにより、プロピレン重合体組成物の極限粘度を1.0 d l / g 以上とすることができる。重合体の分子量を大きくすることにより、該重合体の極限粘度を大きくすることができる。

40

本明細書における、極限粘度は、温度135、テトラリン中で測定された値である。

【0038】

以下、本明細書において、本発明のプロピレン重合体組成物の25のp-キシレンに不溶の成分を、C X I S と称する。本発明のプロピレン重合体組成物の25のp-キシレンに可溶の成分を、C X S と称する。本発明のプロピレン重合体組成物の25のn-ヘプタンに不溶の成分を、C H I S と称する。本発明のプロピレン重合体組成物の25のn-ヘプタンに可溶の成分を、C H S と称する。

C X I S およびC X S は、以下の方法により分別する。プロピレン重合体組成物にp-キシレンを加え、加熱して溶解させた後、5まで冷却し、その後25で2時間静置する。静置後、析出した重合体がC X I S である。C X I S をろ別した後のp-キシレン溶液

50

に含まれる重合体がCXSである。

CHISおよびCHSは以下の方法により分別する。プロピレン重合体組成物にn-ヘプタンを加え、25で6時間攪拌させた後の不溶部がCHISである。CHISをろ別した後のn-ヘプタン溶液に含まれる重合体がCHSである。

【0039】

<要件(3)>

本発明のプロピレン重合体組成物のCXSの数平均分子量と、プロピレン重合体組成物のCHISの数平均分子量の少なくとも一方が80,000以上であり、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、好ましくは90,000以上であり、より好ましくは110,000以上であり、さらに好ましくは125,000以上である。該数平均分子量は通常800,000以下である。

10

プロピレン重合体(A)の数平均分子量および/またはプロピレンブロック共重合体(C)の数平均分子量を調整することにより、プロピレン重合体組成物のCXSの数平均分子量を調整することができ、例えば、プロピレン重合体(A)およびプロピレンブロック共重合体(C)の数平均分子量をそれぞれ80,000以上とすることにより、前記プロピレン重合体組成物のCXSの数平均分子量を80,000以上とすることができる。また、例えば、プロピレン重合体組成物を100重量%として、プロピレンブロック共重合体(C)の含有量を50~99.9重量%とし、プロピレンブロック共重合体(C)の数平均分子量を80,000以上とすることにより、プロピレン重合体組成物のCXSの数平均分子量を80,000以上とすることができる。本発明のプロピレン重合体組成物のCHISの数平均分子量についても同様である。

20

本発明のプロピレン重合体組成物のCXSの数平均分子量と、プロピレン重合体組成物のCHISの数平均分子量の両方が、80,000以上であってもよい。

要件(3)における「数平均分子量」は、ポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0040】

<要件(4)>

本発明のプロピレン重合体組成物は、該プロピレン重合体組成物に含まれる、プロピレン重合体(A)のポリスチレン換算の数平均分子量を $M_n(pp)$ 、エラストマー重合体(B)のポリスチレン換算の数平均分子量を $M_n(el)$ として、 $M_n(pp)/M_n(el)$ が1.0以上2.0以下であり、好ましくは1.2以上1.5以下であり、より好ましくは1.5以上2.0以下である。 $M_n(pp)/M_n(el)$ は、得られる成形体の剛性、耐熱性の観点から、1.2以上が好ましく、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、1.5以下が好ましい。要件(4)を満たすように、プロピレン重合体組成物に含まれるプロピレン重合体(A)とエラストマー重合体(B)を選択する。

30

【0041】

プロピレン重合体組成物のCXSに含まれる、前記エラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の含有量との合計は好ましくは5~50重量%であり、より好ましくは6~45重量%であり、さらに好ましくは8~40重量%以下である(ただし、CXSを100重量%とする)。前記エラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の含有量との合計は、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、5重量%以上が好ましく、得られる成形体の剛性、耐熱性の観点から、50重量%以下が好ましい。

40

通常、プロピレン重合体組成物のCXSには、エラストマー重合体(B)よりプロピレンブロック共重合体(C)が多く含まれる。また、プロピレンブロック共重合体(C)の原料がプロピレン重合体(A)とエラストマー重合体(B)であり、プロピレン重合体組成物中の主成分がプロピレンブロック共重合体(C)である場合には、プロピレンブロック共重合体(C)中のエラストマーブロック(II)の含有量は、概ね $M_n(pp)/M_n(el)$ に反比例する。例えば、前記 $M_n(pp)/M_n(el)$ を1.0以上2.0以下、かつ、プロピレン重合体組成物を100重量%として、プロピレンブロック共重合体

50

(C)の含有量を50～99.9重量%とすることにより、プロピレン重合体組成物のCHISに含まれる、前記エラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の含有量との合計を5～50重量%とすることができる。

【0042】

プロピレン重合体組成物のCHISに含まれる、前記エラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の含有量との合計は好ましくは5～50重量%であり、より好ましくは6～45重量%であり、さらに好ましくは8～40重量%以下である(ただし、CHISを100重量%とする)。前記エラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の含有量との合計は、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、5重量%以上が好ましく、得られる成形体の剛性、耐熱性の観点から、50重量%以下が好ましい。

通常、プロピレン重合体組成物のCHISには、エラストマー重合体(B)よりプロピレンブロック共重合体(C)が多く含まれる。また、プロピレンブロック共重合体(C)の原料がプロピレン重合体(A)とエラストマー重合体(B)であり、プロピレン重合体組成物中の主成分がプロピレンブロック共重合体(C)である場合には、プロピレンブロック共重合体(C)中のエラストマーブロック(II)の含有量は、概ね $Mn(pp)/Mn(el)$ に反比例する。例えば、前記 $Mn(pp)/Mn(el)$ を1.0以上2.0以下、かつ、プロピレン重合体組成物を100重量%として、プロピレンブロック共重合体(C)の含有量を50～99.9重量%とすることにより、プロピレン重合体組成物のCHISに含まれる、前記エラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の含有量との合計を5～50重量%とすることができる。

【0043】

本発明のプロピレン重合体組成物に含まれるエラストマー重合体(B)が、エチレン-プロピレン共重合体であり、

前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)が、エチレン-プロピレン共重合ブロックである場合、プロピレン重合体組成物は、下記要件(5)を満たすことが好ましい。

要件(5)：プロピレン重合体組成物の25のp-キシレンに不溶の成分に含まれる、前記エチレン-プロピレン共重合体の含有量と前記エチレン-プロピレン共重合ブロックの含有量との合計を100重量%として、該p-キシレンに不溶の成分に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量を重量%、

プロピレン重合体組成物の25のn-ヘプタンに不溶の成分に含まれる、前記エチレン-プロピレン共重合体の含有量と前記エチレン-プロピレン共重合ブロックの含有量との合計を100重量%として、該n-ヘプタンに不溶の成分に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量を重量%、

前記エチレン-プロピレン共重合体に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量と、前記エチレン-プロピレン共重合ブロックに含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量の合計(ただし、プロピレン重合体組成物中のエチレン-プロピレン共重合体の含有量とエチレン-プロピレン共重合ブロックの含有量との合計を100重量%とする)を重量%として、

と の差の絶対値と、 と の差の絶対値の少なくとも一方が、10重量%以下であること。

前記 と の差の絶対値と、 と の差の絶対値の両方が、10重量%以下であってもよい。

前記 と の差の絶対値と、 と の差の絶対値の少なくとも一方が、8以下であることがより好ましく、7以下であることがさらに好ましい。

【0044】

上記要件(5)は、プロピレン重合体組成物中のエチレン-プロピレン共重合体に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量と、前記エチレン-プロピレン共重合ブロックに含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量の合計と、C X I SあるいはC H I Sに存在するエチレン-プロピレン共重合ブロックとが同質であることを示し、ひいてはC X SあるいはC H Sに存在するエチレン-プロピレン共重合体の構造とも同質であることを示す。これは、本来p-キシレンあるいはn-ヘプタンに可溶であるべきエチレン-プロピレン共重合体成分が、p-キシレンあるいはn-ヘプタンに抽出されずにC X I SあるいはC H I Sに残っていること、すなわち、p-キシレンおよびn-ヘプタンに不溶のプロピレン重合ブロック(I)と、エチレン-プロピレン共重合ブロックとが共有結合していることを表している。

10

この現象は、一般的にヘテロファジックプロピレン重合材料と呼称される、プロピレン重合体(i)とエチレン系共重合体(ii)との間に共有結合が存在しない、単純なブレンドポリマーにおいて、エチレン系共重合体(ii)中に比較的結晶性の高い成分が存在し、p-キシレンあるいはn-ヘプタンに抽出されずに残った場合とは明確に区別される。なぜなら、エチレン系共重合体(ii)中に、p-キシレンあるいはn-ヘプタンに不溶の結晶性の高い成分が存在した場合、当該成分はp-キシレンあるいはn-ヘプタンで抽出される非晶質の成分と比較して、エチレン含量が高いか、あるいはプロピレン含量が高いかのいずれかであり、ヘテロファジックプロピレン重合材料に含まれるエチレン系共重合体(ii)中のエチレン含量と、ヘテロファジックプロピレン重合材料のC X I SあるいはC H I Sに存在するエチレン系共重合体中のエチレン含量には乖離が存在するためである。

20

【0045】

なお、本発明のプロピレン重合体組成物、プロピレン重合体組成物のC X I SあるいはC H I Sに含まれるエラストマー重合体(B)の含有量と前記プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)含有量との合計、エチレンに由来する構造単位の含有量、 α -オレフィンに由来する構造単位の含有量は、 ^{13}C -NMRスペクトルから、Kakugoらの報告(Macromolecules 1982年、第15巻、第1150~1152頁)に基づいて、求められる。また、示差走査熱量測定(DSC)によって得られる結晶融解熱量から算出することもできる。

【0046】

30

本発明のプロピレン重合体組成物に含まれるC X S、C H S成分には、プロピレン重合ブロック(I)と結合していないエチレン- α -オレフィン共重合体あるいは水添共役ジエン重合体が含まれる。得られる成形体の剛性、耐熱性の観点から、C X S成分の含有量、C H S成分の含有量は、それぞれ50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、20重量%以下がさらに好ましい。

【0047】

本発明のプロピレン重合体組成物の全重量を100重量%として、得られる成形体の耐衝撃性の観点から、前記プロピレンブロック共重合体(C)の含有量は50重量%以上が好ましく、より好ましくは60重量%以上であり、さらに好ましくは65重量%以上であり、さらに好ましくは70重量%以上である。通常、前記プロピレンブロック共重合体(C)の含有量は99.9重量%以下である。

40

本発明のプロピレン重合体組成物の全重量を100重量%として、前記プロピレン重合体(A)の含有量と前記エラストマー重合体(B)の含有量の合計は、50重量%以下が好ましく、より好ましくは40重量%以下であり、さらに好ましくは35重量%以下であり、さらに好ましくは30重量%以下である。通常、前記プロピレン重合体(A)の含有量と前記エラストマー重合体(B)の含有量の合計は、0.1重量%以上である。

【0048】

本発明のプロピレン重合体組成物に含まれるエラストマー重合体(B)が、エチレン-プロピレン共重合体であり、プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)が、エチレン-プロ

50

ピレン共重合ブロックであり、

エチレン - プロピレン共重合体とエチレン - プロピレン共重合ブロックの組成が同一であり、

プロピレン重合体 (A) とプロピレンブロック共重合体 (C) のプロピレン重合ブロック (I) の組成が同一である場合、

本発明のプロピレン重合体組成物の全重量を 100 重量%として、前記プロピレンブロック共重合体 (C) の含有量 y (重量%) は、下式 (3) により求めることができる。

$$y = z \times \{ (C2IS - C2PP) / (C2EP - C2PP) \} \times \{ (MnPP + MnEP) / MnEP \} \cdots (3)$$

z は、プロピレン重合体組成物の重量を 100 重量%として、該プロピレン重合体組成物に含まれる $CXIS$ または $CHIS$ の含有量 (重量%) である。

$C2IS$ は、 $CXIS$ または $CHIS$ の重量を 100 重量%として、該 $CXIS$ または $CHIS$ に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量 (重量%) である。

$C2PP$ は、プロピレンブロック共重合体 (C) のプロピレン重合ブロック (I) の重量を 100 重量%として、該プロピレン重合ブロック (I) に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量 (重量%) である。

$C2EP$ は、プロピレンブロック共重合体 (C) のエラストマーブロック (II) の重量を 100 重量%として、該エラストマーブロック (II) に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量 (重量%) である。

$MnPP$ は、プロピレンブロック共重合体 (C) のプロピレン重合ブロック (I) の数平均分子量である。

$MnEP$ は、プロピレンブロック共重合体 (C) のエラストマーブロック (II) の数平均分子量である。

【0049】

本発明のプロピレン重合体組成物に含まれるエラストマー重合体 (B) が、前記エチレン - プロピレン共重合体以外の前記エチレン - オレフィン共重合体であり、プロピレンブロック共重合体 (C) のエラストマーブロック (II) が、前記エチレン - プロピレン共重合ブロック以外の前記エチレン - オレフィン共重合ブロックであり、エチレン - オレフィン共重合体とエチレン - オレフィン共重合ブロックの組成が同一であり、

プロピレン重合体 (A) とプロピレンブロック共重合体 (C) のプロピレン重合ブロック (I) の組成が同一である場合、

および、

本発明のプロピレン重合体組成物に含まれるエラストマー重合体 (B) が、前記水添共役ジエン重合体であり、

プロピレンブロック共重合体 (C) のエラストマーブロック (II) が、前記水添共役ジエン重合ブロックであり、

水添共役ジエン重合体と水添共役ジエン重合ブロックの組成が同一であり、

プロピレン重合体 (A) とプロピレンブロック共重合体 (C) のプロピレン重合ブロック (I) の組成が同一である場合、

本発明のプロピレン重合体組成物の全重量を 100 重量%として、前記プロピレンブロック共重合体 (C) の含有量 y (重量%) は、下式 (4) により求めることができる。

$$y = z \times \{ (SCBIS - SCBPP) / (SCBEL - SCBPP) \} \times \{ (MnPP + MnEL) / MnEL \} \cdots (4)$$

z は、プロピレン重合体組成物の重量を 100 重量%として、該プロピレン重合体組成物に含まれる $CXIS$ または $CHIS$ の含有量 (重量%) である。

$SCBIS$ は、 $CXIS$ または $CHIS$ の炭素数を 1000 として、該 $CXIS$ または $CHIS$ に含まれるメチル基以外の短鎖分岐数である。

$SCBPP$ は、プロピレンブロック共重合体 (C) のプロピレン重合ブロック (I) の炭素数を 1000 として、該プロピレン重合ブロック (I) に含まれるメチル基以外の短鎖

10

20

30

40

50

ことによって得る方法により製造される。例えば、特表 2 0 0 1 - 5 2 5 4 6 1 号公報、特開 2 0 0 9 - 2 9 9 0 4 5 号公報に記載の方法により製造することができる。末端官能基化プロピレン重合体の原料として好適な末端に二重結合を有するプロピレン重合体は、一分子鎖当たりの平均末端二重結合量の範囲は 0 . 1 個以上 2 . 0 個以下であり、好ましくは 0 . 3 個以上 1 . 8 個以下であり、より好ましくは 0 . 5 個以上 1 . 5 個以下であり、さらに好ましくは 0 . 7 個以上 1 . 2 個以下である。触媒の種類、重合温度やモノマー濃度等の重合条件を調整することにより、平均末端二重結合量を調整することができる。前記平均末端二重結合量は、成形体の耐衝撃性の観点から、0 . 1 個以上が好ましく、成形体の機械物性、外観の観点から、2 . 0 個以下が好ましい。

【 0 0 5 6 】

〔末端官能基化プロピレン重合体の製造方法〕

末端官能基化プロピレン重合体の製造方法としては、例えば、末端に二重結合を有するプロピレン重合体と、
- 不飽和カルボン酸またはその無水物とを、溶媒の存在下または非存在下で、加熱混合する工程を含む製造方法が挙げられる。

- 不飽和カルボン酸またはその無水物の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの無水物等が挙げられ、マレイン酸およびマレイン酸無水物が好ましい。前記工程において、末端に二重結合を有するプロピレン重合体と、
- 不飽和カルボン酸またはその無水物との反応を促進させるために、プレステッド酸、ルイス酸等の酸触媒を添加してもよい。

【 0 0 5 7 】

〔末端官能基化エラストマー重合体〕

末端官能基化エラストマー重合体とは、

エチレンに由来する構造単位と炭素数 3 ~ 1 0 の
- オレフィンに由来する構造単位とを有するエチレン -
- オレフィン共重合体および水添共役ジエン重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体の、少なくとも一方の末端の水素原子が、アルキル基以外の官能基により置換されたエラストマー重合体のことである。好ましい末端官能基としては、水酸基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基等を挙げることができる。末端官能基化エラストマー重合体としては、末端水酸基変性エチレン -
- オレフィン共重合体、末端アミノ基変性エチレン -
- オレフィン共重合体、末端水酸基変性水添共役ジエン重合体、末端アミノ基変性水添共役ジエン重合体が挙げられる。

末端官能基化エラストマー重合体の好ましい構造は、エラストマー重合体 (B) の好ましい構造と同様である。

【 0 0 5 8 】

〔末端水酸基変性エチレン -
- オレフィン共重合体〕

末端水酸基変性エチレン -
- オレフィン共重合体の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

(方法 1) 末端に二重結合を有するエチレン -
- オレフィン共重合体と、第 1 3 族元素を含む化合物とを反応させ、末端に第 1 3 族元素を含む官能基を有するエチレン -
- オレフィン共重合体を得る工程と、

末端に第 1 3 族元素を含む官能基を有するエチレン -
- オレフィン共重合体を酸化剤により酸化反応させることにより末端水酸基変性エチレン -
- オレフィン共重合体を得る工程とを含む製造方法。

(方法 2) 末端にカルボキシル基またはカルボン酸無水物基を有するエチレン -
- オレフィン共重合体 (以下、末端酸変性エチレン -
- オレフィン共重合体と称する) と、水酸基を 2 つ以上有する化合物または、水酸基とアミノ基とを有する化合物とを反応させる工程を含む製造方法。

以下、水酸基を 2 つ以上有する化合物、および水酸基とアミノ基とを有する化合物を「リンカー剤 (F) 」と総称することがある。

【 0 0 5 9 】

〔末端に二重結合を有するエチレン -
- オレフィン共重合体〕

末端に二重結合を有するエチレン - - オレフィン共重合体は、エチレンと - オレフィンとを連鎖移動反応を起こす特殊なオレフィン重合触媒の存在下で重合することによって得る方法、または、高分子量エチレン - - オレフィン共重合体を有機過酸化物の存在下で分子切断させることによって得る方法により製造される。本発明の末端官能基化エチレン - - オレフィン共重合体の原料として好適な、末端に二重結合を有するエチレン - - オレフィン共重合体の、一分子鎖当たりの平均末端二重結合量の範囲は好ましくは 0 . 1 個以上 2 . 0 個以下であり、より好ましくは 0 . 3 個以上 1 . 8 個以下であり、さらに好ましくは 0 . 5 個以上 1 . 5 個以下であり、さらに好ましくは 0 . 7 個以上 1 . 2 個以下である。プロピレン重合体組成物中に含まれるプロピレンブロック共重合体 (C) の含有量を多くするという観点から、一分子鎖当たりの平均末端二重結合量は 0 . 1 個以上が好ましい。得られるプロピレン重合体組成物中にゲルの生成を抑制するという観点から、一分子鎖当たりの平均末端二重結合量は 2 . 0 個以下が好ましい。

10

【 0 0 6 0 】

〔第 1 3 族元素を含む化合物〕

第 1 3 族元素を含む化合物としては、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のアルミニウムヒドリド化合物、ボラン、9 - ボラビシクロ [3 . 3 . 1] ノナン等のホウ素ヒドリド化合物等が挙げられる。これらホウ素ヒドリド化合物を用いて得られた、末端にホウ素を含む官能基を有するエチレン - - オレフィン共重合体を酸化するための酸化剤としては、分子状酸素、過酸化水素等が挙げられる。

20

【 0 0 6 1 】

〔末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体〕

末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体は、末端に二重結合を有するエチレン - - オレフィン共重合体を、
、
- 不飽和カルボン酸またはその無水物により変性することにより得ることができる。

【 0 0 6 2 】

末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体の製造方法としては、例えば、末端に二重結合を有するエチレン - - オレフィン共重合体と、
、
- 不飽和カルボン酸またはその無水物とを、溶媒の存在下または非存在下で、加熱混合する工程を含む製造方法が挙げられる。

、
- 不飽和カルボン酸またはその無水物の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの無水物等が挙げられ、マレイン酸およびマレイン酸無水物が好ましい。前記工程において、末端に二重結合を有するエチレン - - オレフィン共重合体と、
、
- 不飽和カルボン酸またはその無水物との反応を促進させるために、ブレンステッド酸、ルイス酸等の酸触媒を添加してもよい。

30

【 0 0 6 3 】

〔リンカー剤 (F) 〕

リンカー剤 (F) は、水酸基とアミノ基とを有する化合物が好ましい。

リンカー剤 (F) としては、例えば、2 - アミノエタノール、3 - アミノプロパン - 1 - オール、1 - アミノプロパン - 2 - オール、4 - アミノブタン - 1 - オール、1 - アミノブタン - 2 - オール、6 - アミノヘキサン - 1 - オール、8 - アミノオクタン - 1 - オール、10 - アミノデカン - 1 - オール、12 - ジアミノドデカン - 1 - オール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、2 - アミノエタノール、3 - アミノプロパン - 1 - オール、4 - アミノブタン - 1 - オール、6 - アミノヘキサン - 1 - オールが好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

前記 (方法 2) において、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、リンカー剤 (F) とを反応させる工程は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。

リンカー剤 (F) の使用量は、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体の官能基に

50

対して、通常 1 当量 ~ 1 0 0 0 当量、好ましくは 2 当量 ~ 5 0 0 当量、より好ましくは 5 当量 ~ 1 0 0 当量である。リンカー剤 (F) を 2 当量以上使用することにより、反応時間を短くすることができる。

前記 (方法 2) において、使用する溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭化水素溶媒、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロブタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。また、リンカー剤 (F) が反応温度で液体である場合には、リンカー剤 (F) を溶媒として使用してもよい。かかる溶媒の使用量は、通常、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体に対し、1 ~ 1 0 0 重量倍である。

【 0 0 6 5 】

前記 (方法 2) において、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、リンカー剤 (F) とを反応させる工程の一態様として、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体とリンカー剤 (F) とを、熔融混練装置を用いて熔融混練して反応させる工程が挙げられる。

かかる熔融混練装置としては、1 軸押出機、2 軸押出機等の連続式混練装置、バンバリーミキサー、ラボプラスミル等のバッチ式混練機、熱ロール等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

反応温度は通常、0 以上 3 0 0 以下、好ましくは 1 0 以上 2 8 0 以下、より好ましくは 2 0 以上 2 5 0 以下である。

末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、リンカー剤 (F) との反応を促進させるために、硫酸、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等のブレンステッド酸触媒、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化鉄、チタンテトライソプロポキシド、ジブチルスズラウレート等のルイス酸触媒、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジアザビスクロウンデセン等のアミン類、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤を添加してもよい。

反応時間は通常、数秒 ~ 2 4 時間である。反応後、得られた末端水酸基変性エチレン - - オレフィン共重合体を、溶剤抽出、再沈殿等の公知の精製法を用いて精製することができる。

【 0 0 6 7 】

〔末端アミノ基変性エチレン - - オレフィン共重合体〕

末端アミノ基変性エチレン - - オレフィン共重合体の製造方法としては、例えば、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、アミノ基を 2 つ有する化合物 (以下、リンカー剤 (G) と称することがある) とを反応させる工程を含む製造方法が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

〔リンカー剤 (G) 〕

リンカー剤 (G) としては、例えば、エチレンジアミン、1 , 2 - ジアミノプロパン、1 , 3 - ジアミノプロパン、1 , 4 - ジアミノブタン、1 , 6 - ジアミノヘキサン、1 , 8 - ジアミノオクタン、1 , 1 0 - ジアミノデカン、1 , 1 2 - ジアミノドデカン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、1 , 3 - フェニレンジアミン、1 , 4 - フェニレンジアミン等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、リンカー剤 (G) とを反応させる工程

は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。

リンカー剤（G）の使用量は、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体の官能基に対して、通常 1 当量 ~ 1 0 0 0 当量、好ましくは 2 当量 ~ 5 0 0 当量、より好ましくは 5 当量 ~ 1 0 0 当量である。リンカー剤（G）を 2 当量以上使用することにより、反応時間を短くすることができる

使用する溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭化水素溶媒、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロブタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。また、リンカー剤（G）が反応温度で液体である場合には、リンカー剤（G）を溶媒として使用してもよい。かかる溶媒の使用量は、通常、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体に対し、1 ~ 1 0 0 重量倍である。

【 0 0 7 0 】

末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、リンカー剤（G）とを反応させる工程の一態様として、末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体とリンカー剤（G）とを、

溶融混練装置を用いて溶融混練して反応させる工程が挙げられる。かかる溶融混練装置としては、1 軸押出機、2 軸押出機等の連続式混練装置、バンバリーミキサー、ラボプラスミル等のバッチ式混練機、熱ロール等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

反応温度は通常、0 以上 3 0 0 以下、好ましくは 1 0 以上 2 8 0 以下、より好ましくは 2 0 以上 2 5 0 以下である。

末端酸変性エチレン - - オレフィン共重合体と、リンカー剤（G）との反応を促進させるために、硫酸、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等のブレンステッド酸触媒、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化鉄、チタントetraisoプロポキシド、ジブチルスズラウレート等のルイス酸触媒、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジアザビスクロウンデセン等のアミン類、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤を添加してもよい。

反応時間は通常、数秒 ~ 2 4 時間である。反応後、得られた末端アミノ基変性エチレン - - オレフィン共重合体を、溶剤抽出、再沈殿等の公知の精製法を用いて精製することができる。

【 0 0 7 2 】

〔末端官能基化水添共役ジエン重合体の製造方法〕

末端官能基化水添共役ジエン重合体の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

（方法 1 1）共役ジエン重合体を水添して水添共役ジエン重合体を得る工程と、水添共役ジエン重合体の末端を変性して末端官能基化水添共役ジエン重合体を得る工程とを含む製造方法。

（方法 1 2）官能基を有する共役ジエン重合体を合成して末端官能基化共役ジエン重合体を得る工程と、末端官能基化共役ジエン重合体を水添して末端官能基化水添共役ジエン重合体を得る工程とを含む製造方法。

好ましい官能基としては、水酸基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

末端水酸基変性水添共役ジエン重合体は、例えば、特開平 7 - 3 3 1 0 2 3 号公報に記載の方法によって得ることができる。

末端に1級アミノ基、2級アミノ基、あるいは3級アミノ基を有する末端アミノ基変性水添共役ジエン重合体は、例えば、Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 1977, Vol. 15, 2401、特開平9-278677号公報、特開平11-71426号公報、特開2003-246817号公報等の記載の方法；

共役ジエンまたは共役ジエン及び他の単量体を重合し、共役ジエン重合体を生成させる工程と、得られた共役ジエン重合体にアミノ基を有する停止剤を加えて重合を停止し、末端アミノ基変性共役ジエン重合体を得る工程と、末端アミノ基変性共役ジエン重合体を水添して末端アミノ基変性水添共役ジエン重合体を得る工程を含む方法；

によって得ることができる。

10

アミノ基を有する停止剤としては、高分子, 47巻, 2月号(1998年), 70-73、Makromolecule Chemie, Rapid Communication, 3, 59-63(1982)等に記載の停止剤が挙げられる。

【0074】

〔カップリング反応工程〕

カップリング反応工程は、末端官能基化プロピレン重合体と、末端官能基化エラストマー重合体とを混合し、これらの一部を反応させることにより、

末端官能基化プロピレン重合体と末端官能基化エラストマー重合体との反応物である前記プロピレンブロック共重合体(C)と、

前記プロピレン重合体(A)である未反応の末端官能基化プロピレン重合体と、前記エラストマー重合体(B)である未反応の末端官能基化エラストマー重合体と

20

を含有するプロピレン重合体組成物を得る工程である。

末端官能基化プロピレン重合体と、末端官能基化エラストマー重合体とを混合し、これらの一部を反応させる工程は、溶媒に末端官能基化プロピレン重合体および末端官能基化エラストマー重合体を溶解または懸濁させ、加熱または非加熱条件下で行うことができる。

【0075】

末端官能基化プロピレン重合体の使用量に対する、末端官能基化エラストマー重合体の使用量の割合は、それぞれの官能基当量比として、0.5以上3.0以下であり、好ましくは0.7以上2.5以下であり、より好ましくは0.8以上2.0以下である。未反応の末端官能基化エラストマー重合体は後述のとおり精製による除去が可能である。

30

【0076】

カップリング反応工程において、使用される溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭化水素溶媒、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロブタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。かかる溶媒の使用量は、通常、カップリング反応工程において用いられる末端官能基化プロピレン重合体と末端官能基化エラストマー重合体の合計量に対し、1~100重量倍である。

40

【0077】

カップリング反応工程における反応温度は通常、0℃以上300℃以下、好ましくは10℃以上280℃以下、より好ましくは20℃以上250℃以下である。

末端官能基化プロピレン重合体と末端官能基化エラストマー重合体との反応を促進させるために、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のブレンステッド酸触媒、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化鉄、チタンテトライソプロポキシド、ジブチルスズラ

50

ウレート等のルイス酸触媒、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジアザビシクロウンデセン等のアミン類、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤を添加してもよい。使用量は特に制限されない。

カップリング反応工程において、ポリマーの劣化を防止するために、酸化防止剤等の安定剤を使用してもよい。かかる安定剤は、1種単独で使用してもよいし、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。かかる安定剤の使用量は、特に制限されるものではないが、通常、カップリング反応工程において用いられる末端官能基化プロピレン重合体と末端官能基化エラストマー重合体の合計量に対し、0.0001～0.01重量倍である。

反応時間は通常、10分～48時間である。

【0078】

カップリング反応工程の一態様として、末端官能基化プロピレン重合体と、末端官能基化エラストマー重合体とを、熔融混練装置を用いて熔融混練して反応させる工程が挙げられる。

かかる熔融混練装置としては、1軸押出機、2軸押出機等の連続式混練装置、バンバリーミキサー、ラボプラストミル等のバッチ式混練機、熱ロール等が挙げられる。

熔融混練する温度は、好ましくは150以上300以下、より好ましくは160以上280以下、さらに好ましくは170以上250以下である。

熔融混練時間は通常、10秒～1時間である。

その他の熔融混練条件については、溶媒を用いてカップリング反応させる場合と同様である。

【0079】

カップリング反応工程の後に、溶剤抽出、再沈殿等の公知の精製法を用いて、カップリング反応工程により得られた組成物から、未反応の末端官能基化エラストマー重合体を分別除去する工程を設けてもよい。

【0080】

プロピレン重合体(A)とエラストマー重合体(B)とプロピレンブロック共重合体(C)とを含有する上記プロピレン重合体組成物は、ヘテロファジックプロピレン重合材料の耐衝撃性および剛性を改良することができる。

【0081】

<ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)>

ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)とは、プロピレンに由来する構造単位を90重量%以上有するプロピレン重合体(i)(ただし、該プロピレン重合体の全重量を100重量%とする)の連続相の中で、下記エチレン系共重合体(ii)が分散した構造を有する混合物である。

エチレン系共重合体(ii):エチレンに由来する構造単位と-オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有する共重合体(ただし、該エチレン-オレフィン共重合体の全重量を100重量%とする)。

通常、ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)は、多段重合によって得られるプロピレン重合体(i)とエチレン系共重合体(ii)とからなるプロピレン重合材料である。

【0082】

〔プロピレン重合体(i)〕

プロピレン重合体(i)は、プロピレンに由来する構造単位を90重量%以上有するプロピレン重合体(ただし、該プロピレン重合体の全重量を100重量%とする)である。

プロピレン重合体(i)としては、プロピレン単独重合体、エチレンおよび炭素数4～10の-オレフィンからなる群より選ばれる1以上のオレフィンに由来する構造単位とプロピレンに由来する構造単位とを有するランダム共重合体が挙げられる。

炭素数4～10の-オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。前記ランダム共重合体は、エチレンおよび炭素数4～10の-オレフィンからなる群より選ばれる1以上のオレフィン

10

20

30

40

50

に由来する構造単位を１種のみ有してもよく、２種以上有してもよい。前記ランダム共重合体は、エチレン-プロピレンランダム共重合体が好ましい。

得られる成形体の剛性および耐熱性の観点から、プロピレン重合体（*i*）は、プロピレン単独重合体が好ましい。

【0083】

プロピレン重合体（*i*）の１３５ テトラリン中で測定される極限粘度〔 〕は、好ましくは０．１～５ ｄｌ／ｇであり、より好ましくは０．３～４ ｄｌ／ｇであり、さらに好ましくは０．５～３ ｄｌ／ｇである。得られる成形体の耐衝撃性や靱性の観点から、プロピレン重合体（*i*）の〔 〕は０．１ ｄｌ／ｇ以上が好ましい。成形性の観点から、プロピレン重合体（*i*）の〔 〕は５ ｄｌ／ｇ以下が好ましい。

10

【0084】

プロピレン重合体（*i*）のアイソタクチックペンタッド分率〔 ｍｍｍｍ 〕は、得られる成形体の剛性や耐熱性の観点から、好ましくは０．９５以上、より好ましくは０．９７以上、さらに好ましくは０．９８以上である。

【0085】

〔エチレン系共重合体（*ii*）〕

エチレン系共重合体（*ii*）は、エチレンに由来する構造単位と α-オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を１０重量％より多く９９重量％以下有する共重合体（ただし、該エチレン-α-オレフィン共重合体の全重量を１００重量％とする）である。エチレン系共重合体（*ii*）は、ランダム共重合体である。

20

炭素数３～１０の α-オレフィンとしては、プロピレン、１-ブテン、１-ヘキセン、４-メチル-１-ペンテン、１-オクテン、１-デセン等が挙げられる。エチレン系共重合体（*ii*）が有する α-オレフィンに由来する構造単位は、プロピレンに由来する構造単位、１-ブテンに由来する構造単位、１-ヘキセンに由来する構造単位、１-オクテンに由来する構造単位が好ましく、プロピレンに由来する構造単位、１-ブテンに由来する構造単位がより好ましい。エチレン-α-オレフィン共重合体は、炭素数３～１０の α-オレフィンに由来する構造単位を１種のみ有してもよく、２種以上有してもよい。

エチレン系共重合体（*ii*）は、好ましくは、エチレン-プロピレン共重合体である。

【0086】

得られる成形体の耐衝撃性の観点から、エチレン系共重合体（*ii*）に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量は、好ましくは１０重量％より多く９０重量％以下であり、より好ましくは１５重量％以上８０重量％以下であり、さらに好ましくは２０重量％以上７５重量％以下である。

30

【0087】

温度２３０℃、荷重２１．１８ Ｎの条件で測定されるヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）のメルトフローレート（以下、*MFR*と称する）は、好ましくは２～１５０ ｇ／１０分であり、より好ましくは１５～１３０ ｇ／１０分である。該*MFR*は、*JIS K 7210*に規定された方法に従い、温度２３０℃、荷重２１．１８ Ｎの条件で測定される値である。

成形加工性の観点から、ヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）の*MFR*は、２ ｇ／１０分以上が好ましい。得られる成形体の耐衝撃性、靱性の観点から、ヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）の*MFR*は１５０ ｇ／１０分以下が好ましい。

40

【0088】

ヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）に含まれる、エチレン系共重合体（*ii*）の含有量は、ヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）の全重量を１００重量％として、好ましくは１～４９重量％であり、より好ましくは５～４５重量％であり、さらに好ましくは１０～４０重量％である。ヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）に含まれる、プロピレン重合体（*i*）の含有量は、ヘテロファジックプロピレン重合材料（*D*）の全重量を１００重量％として、好ましくは５１～４９重量％であり、より好ましくは５～４５重量％であり、さらに好ましくは１０～４０重量％である。

50

【 0 0 8 9 】

ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) の製造方法としては、プロピレン重合触媒の存在下、プロピレンを重合してプロピレン重合体 (i) を得る工程と、プロピレン重合体 (i) の存在下、プロピレンまたは炭素数 4 ~ 1 0 の α -オレフィンと、エチレンとを共重合して、ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) を得る工程とを含む製造方法が挙げられる。該方法は、一般に「多段重合法」と呼ばれる。

プロピレン重合触媒としては、例えば、チーグラ-型触媒系、チーグラ-・ナッタ型触媒系、シクロペンタジエニル環を有する周期表第 4 族の遷移金属化合物とアルキルアルミノキサンからなる触媒系、シクロペンタジエニル環を有する周期表第 4 族の遷移金属化合物とそれと反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒系等が挙げられる。

10

これらの触媒系としては、例えば、特開昭 6 1 - 2 1 8 6 0 6 号公報、特開昭 6 1 - 2 8 7 9 0 4 号公報、特開平 5 - 1 9 4 6 8 5 号公報、特開平 7 - 2 1 6 0 1 7 号公報、特開平 9 - 3 1 6 1 4 7 号公報、特開平 1 0 - 2 1 2 3 1 9 号公報、特開 2 0 0 4 - 1 8 2 9 8 1 号公報、特開 2 0 0 9 - 1 7 3 8 7 0 号公報、特開 2 0 1 3 - 1 4 7 6 0 2 号公報等に記載の触媒系が挙げられる。

また、上記の触媒系の存在下でエチレンや α -オレフィンを予備重合させて調製される予備重合触媒を用いてもよい。

重合方法としては、バルク重合、溶液重合、スラリー重合又は気相重合等が挙げられる。バルク重合とは、重合温度において液状のオレフィンを媒体として重合を行う方法であり、溶液重合及びスラリー重合は共に、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の不活性炭化水素溶媒中で重合を行う方法であり、また、気相重合とは、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中で気体状態の単量体を重合する方法である。これらの重合方法は、バッチ式、連続式のいずれでもよく、また、これらの重合方法を任意に組み合わせてもよい。工業的かつ経済的な観点から、連続式の気相重合法、バルク重合法と気相重合法を連続的に行うバルク-気相重合法による製造方法が好ましい。

20

なお、重合工程における各種条件 (重合温度、重合圧力、モノマー濃度、触媒投入量、重合時間等) は、適宜決定すればよい。

【 0 0 9 0 】

30

< 混合物 >

前記ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) と、前記プロピレン重合体組成物とを混合して、混合物としてもよい。プロピレン重合体 (i) とエチレン系共重合体 (i i) とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) と、前記プロピレン重合体組成物との混合物は、該混合物に含まれる重合体成分の全重量を 1 0 0 重量%として、混合物に含まれる重合体成分中の C X I S の含有量と、C H I S の含有量の少なくとも一方が 5 0 ~ 9 5 重量%である混合物が好ましい。例えば、該混合物に含まれる重合体成分の全重量を 1 0 0 重量%として、ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) 中のエチレン系共重合体 (i i) の含有量と、エラストマー重合体 (B) の含有量の合計を 5 ~ 5 0 重量%とすることにより、混合物に含まれる重合体成分中の C X I S の含有量と、C H I S の含有量の少なくとも一方を 5 0 ~ 9 5 重量%とすることができる。

40

【 0 0 9 1 】

前記ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) と、前記プロピレン重合体組成物との混合物を形成する際、該混合物の全量を 1 0 0 重量%として、前記プロピレン重合体組成物を、通常 0 . 1 ~ 1 0 重量%、好ましくは 0 . 2 ~ 5 重量%、より好ましくは、0 . 3 ~ 3 重量%使用する。混合物からなる成形体の耐衝撃性の観点から、前記プロピレン重合体組成物の使用量は、0 . 1 重量%以上が好ましい。

【 0 0 9 2 】

ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D) と、前記プロピレン重合体組成物との混合物は、さらに、下記プロピレン重合体、エラストマー重合体を含有してもよい。

50

【 0 0 9 3 】

さらに含有してもよいプロピレン重合体としては、プロピレン単独重合体、エチレンおよび炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンからなる群より選ばれる 1 種以上の α -オレフィンに由来する構造単位とプロピレンに由来する構造単位とを有するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が挙げられる。

炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンが挙げられる。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体は、プロピレン-エチレンランダム共重合体が好ましい。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体に含まれるプロピレンに由来する構造単位の含有量は、得られる成形体の剛性、耐熱性の観点から、好ましくは 90 重量%以上であり、より好ましくは 95 重量%以上である（ただし、該プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の全重量を 100 重量%とする）。

ヘテロファジックプロピレン重合材料（D）と、前記プロピレン重合体組成物とを含有する混合物は、さらにプロピレン単独重合体を含有してもよい。

【 0 0 9 4 】

さらに含有してもよいプロピレン重合体の 135-テトラリン中で測定される極限粘度 [] は、好ましくは 0.1 ~ 5 dl/g であり、より好ましくは 0.5 ~ 3 dl/g であり、さらに好ましくは 0.7 ~ 2 dl/g である。

【 0 0 9 5 】

さらに含有してもよいエラストマー重合体としては、オレフィン系エラストマー及びビニル芳香族化合物エラストマーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のエラストマーが挙げられる。

オレフィン系エラストマーは、エチレンに由来する構造単位と炭素数 4 以上 20 以下の α -オレフィンに由来する構造単位を有する共重合体である。オレフィン系エラストマーにおけるエチレンに由来する構造単位の含有量は、好ましくは 50 重量%以上である（但し、エチレンに由来する構造単位の含有量と、炭素数 4 以上 20 以下の α -オレフィンに由来する構造単位の含有量の合計を 100 重量%とする）。

炭素数 4 以上 20 以下の α -オレフィンとしては、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。好ましくは 1-ブテン、1-ヘキセン、または 1-オクテンである

JIS K 7112 に準拠して測定したオレフィン系エラストマーの密度は、前記混合物からなる成形体の耐衝撃性の観点から、0.85 g/cm³ 以上 0.885 g/cm³ 以下であり、好ましくは 0.85 g/cm³ 以上 0.88 g/cm³ 以下であり、より好ましくは 0.855 g/cm³ 以上 0.875 g/cm³ 以下である。

温度 190℃、荷重 21.18 N の条件で測定されるオレフィン系エラストマーのメルトフローレートは、前記混合物からなる成形体の耐衝撃性の観点から、0.05 ~ 200 g/10 分、好ましくは 0.1 ~ 150 g/10 分、より好ましくは 0.2 ~ 100 g/10 分、さらに好ましくは 0.3 ~ 80 g/10 分である。

オレフィン系エラストマーの製造方法としては、重合触媒を用いて製造する方法が挙げられる。重合触媒としては、例えば、バナジウム化合物、有機アルミニウム化合物及びハロゲン化エステル化合物からなるチーグラ-ナツタ触媒や、チタン原子、ジルコニウム原子又はハフニウム原子に少なくとも 1 種のシクロペンタジエニルアニオン骨格を有する基が配位したメタロセン化合物と、アルモキサンあるいはホウ素化合物とを組み合わせた触媒や、メタロセン触媒が挙げられる。

重合方法としては、例えば、炭化水素化合物のような不活性有機溶媒中でエチレンと α -オレフィンを共重合させる方法や、溶媒を用いずにエチレンと α -オレフィンを共重合させる方法等が挙げられる。

10

20

30

40

50

また、市販の該当品を使用してもよい。市販の該当品としては、例えば、ダウ・ケミカル社製 Engage（登録商標）シリーズ、三井化学社製タフマー（登録商標）シリーズ等が挙げられる。

【0096】

ビニル芳香族化合物エラストマーは、ビニル芳香族化合物を重合して得られるエラストマーである。ビニル芳香族化合物エラストマーとしては、ビニル芳香族化合物に由来する構造単位と、共役ジエンに由来する構造単位とを含有するブロック重合体、又は該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が水素添加されているブロック重合体等が挙げられる。ビニル芳香族化合物エラストマーとしては、ビニル芳香族化合物に由来する構造単位と、共役ジエンに由来する構造単位とを含有するブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が水素添加されているブロック重合体が好ましく、ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上水素添加されているブロック重合体がより好ましく、85%以上水素添加されているブロック重合体を用いることがさらに好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

ビニル芳香族化合物エラストマーにおけるビニル芳香族化合物としては、スチレンが挙げられる。ビニル芳香族化合物に由来する構造単位と共役ジエンに由来する構造単位とを含有するブロック重合体としては、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン系エラストマー（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン系エラストマー（SEPS）、スチレン-ブタジエン系エラストマー（SBR）、スチレン-ブタジエン-スチレン系エラストマー（SBSS）、スチレン-イソプレン-スチレン系エラストマー（SIS）等が挙げられる。

20

【0097】

ビニル芳香族化合物エラストマーにおけるビニル芳香族化合物に由来する構造単位の含有量は、好ましくは10重量%以上70重量%以下であり、より好ましくは11重量%以上50重量%以下であり、さらに好ましくは12重量%以上30重量%以下である（ただし、ビニル芳香族化合物エラストマーの全量を100重量%とする）。

JIS K 7112に準拠して測定したビニル芳香族化合物エラストマーの密度は、前記混合物からなる成形体の耐衝撃性の観点から、 0.88 g/cm^3 以上 0.99 g/cm^3 以下であり、好ましくは 0.88 g/cm^3 以上 0.94 g/cm^3 以下であり、より好ましくは 0.89 g/cm^3 以上 0.91 g/cm^3 以下である。

30

【0098】

JIS K 6758に準拠して測定したビニル芳香族化合物エラストマーの温度230、荷重21.18Nの条件で測定されるメルトフローレートは、好ましくは 0.1 g/10分 以上 15 g/10分 以下であり、より好ましくは 1 g/10分 以上 13 g/10分 以下である。ビニル芳香族化合物エラストマーの分子量分布としては、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定される重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）から求められる分子量分布（ M_w/M_n ）として、好ましくは2.5以下であり、より好ましくは2.3以下である。

【0099】

ビニル芳香族化合物エラストマーの製造方法としては、例えば、炭化水素溶媒で、共役ジエンと、ビニル芳香族化合物と、必要に応じてオレフィンを重合する方法が挙げられる。また、市販の該当品を使用してもよい。市販の該当品としては、例えば、クレイトンポリマー社製クレイトン（登録商標）シリーズ、クラレ社製セプトン（登録商標）、JSR社製ダイナロン（登録商標）、旭化成社製タフテック（登録商標）等が挙げられる。

40

【0100】

前記混合物がさらにエラストマー重合体を含有する場合、混合物の全量を100重量%として、エラストマー重合体の含有量は、好ましくは1~40重量%、より好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは5~25重量%である。前記混合物は、前記エラストマー重合体を一種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。

【0101】

50

前記ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)と、前記プロピレン重合体組成物と、前記エラストマー重合体とを含有する混合物の場合、ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)中のエチレン系共重合体(ii)の含有量と、プロピレン重合体組成物中のエラストマー重合体(B)の含有量と、エラストマーブロック(II)の含有量と、エラストマー重合体の含有量との合計は、該混合物の全重量を100重量%として、剛性、耐熱性および耐衝撃性の観点から、好ましくは5~50重量%であり、より好ましくは5~45重量%であり、さらに好ましくは10~40重量%であり、さらに好ましくは、15~35重量%である。

【0102】

<無機フィラー>

ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)と、前記プロピレン重合体組成物との混合物は、さらに、無機フィラーを含有してもよい。

【0103】

前記混合物が、さらに含有してもよい無機フィラーの形状としては、粉末状、フレーク状、顆粒状、繊維状が挙げられる。

粉末状、フレーク状、顆粒状の形状を有する無機フィラーとしては、具体的には、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、クレー、アルミナ、シリカ、硫酸カルシウム、けい砂、カーボンブラック、酸化チタン、水酸化マグネシウム、ゼオライト、モリブデン、けいそう土、セリサイト、シラス、水酸化カルシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸ソーダ、ベントナイト、黒鉛等が挙げられる。

また、繊維状の形状を有する無機フィラーとしては、具体的には、繊維状マグネシウムオキシサルフェート、チタン酸カリウム繊維、水酸化マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、ケイ酸カルシウム繊維、炭酸カルシウム繊維、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維等が挙げられる。

前記混合物は、これら無機フィラーを1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。無機フィラーは、好ましくはタルク、繊維状マグネシウムオキシサルフェートである。

ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)と、前記プロピレン重合体組成物と、無機フィラーとを含有する混合物中の無機フィラーの含有量は、該混合物の全重量を100重量%として、好ましくは1~40重量%、より好ましくは2~35重量%、さらに好ましくは5~30重量%である。

【0104】

ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)と、前記プロピレン重合体組成物とを含有する混合物の、温度230℃、荷重21.18Nの条件で測定されるMFRは、成形加工性や耐衝撃性の観点から、好ましくは1~200g/10分であり、より好ましくは2~150g/10分であり、さらに好ましくは5~100g/分であり、さらに好ましくは10~70g/分である。

【0105】

前記混合物の製造方法は、特に制限はないが、プロピレン重合体組成物およびヘテロファジックプロピレン重合材料(D)および、必要に応じてエラストマー重合体や無機フィラー等を熔融混練装置に供給する工程、ならびに、プロピレン重合体組成物およびヘテロファジックプロピレン重合材料(D)等を前記熔融混練装置により熔融混練する工程を含むことが好ましい。

熔融混練に用いられる熔融混練装置としては、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、熱ロール等が挙げられる。熔融混練の温度は、好ましくは170~250℃であり、熱処理時間は、好ましくは10秒~20分である。また、各成分の熔融混練は、同時に行ってもよく、分割して行ってもよい。例えば、混合物中の各成分を所定量計量し、タンブラー等で均一に予備混合した後に、予備混合物を熔融混練してもよいし、各成分を直接フィーダーで供給して熔融混練してもよい。

【0106】

前記混合物を成形して成形体としてもよい。該成形体の用途としては、例えば、自動車内

10

20

30

40

50

装部品及び外装部品等の自動車部品、二輪車部品、食品パッケージ、家具や電気製品の部品等が挙げられる。該成形体は、自動車部品、及び、食品パッケージに好適に用いることができ、自動車部品により好適に用いることができる。自動車外装部品としては、例えば、バンパー、フェンダー、ホイールカバー等が挙げられ、自動車内装部品としては、例えば、インストルメンタルパネル、トリム、ドアパネル、サイドプロテクター、コンソールボックス、コラムカバー等が挙げられ、二輪車部品としては、例えば、カウリング、マフラーカバー等が挙げられる。

【実施例】

【0107】

以下、本発明について実施例および比較例を用いて説明する。なお、発明の詳細な説明および実施例および比較例における各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

【0108】

<平均分子量[単位：なし]および分子量分布[単位：なし]>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、下記の条件で、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)およびポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)を測定した。分子量分布(Mw/Mn)は、Mnに対するMwの比として求めた。

GPC装置：ミリポアウォーターズ社製 150C型

カラム：TSK-GEL GMH-HT 7.5×600×2本

測定温度：140℃, 152℃

溶媒：オルトジクロロベンゼン、

測定濃度：5mg/5mL

【0109】

<ガラス転移温度(Tg)[単位：℃]、結晶化温度(Tc)[単位：℃]、融解温度(Tm)[単位：℃]、および融解熱量(H)[単位：J/g]>

熱分析装置 示差走査熱量計(TA Instruments社製 Q100)により、窒素雰囲気下で、約5mgの試料を封入したアルミニウムパンを、(1)220℃で5分間保持し、次に(2)10℃/分の速度で220℃から-90℃まで降温し、次に(3)10℃/分の速度で-90℃から220℃まで昇温し、次に(4)10℃/分の速度で220℃から-90℃まで降温し、次に(5)-90℃で5分間保持し、(6)2℃/分の速度で-90℃から60℃まで昇温した(変調振幅±0.16℃、変調周期30秒)。

過程(2)における熱量測定により得られた示差走査熱量測定曲線を、JIS K7121-1987に準拠した方法により解析して得られる結晶化ピークの頂点の温度を、結晶化温度とした。

過程(3)における熱量測定により得られた示差走査熱量測定曲線を、JIS K7121-1987に準拠した方法により解析して得られる融解ピークの頂点の温度を、融点とした。

過程(3)における熱量測定により得られた示差走査熱量測定曲線を、JIS K7122-1987に準拠した方法により解析して得られる融解熱を、融解熱量とした。

過程(6)における熱量測定により得られた示差走査熱量測定曲線を、JIS K7121-1987に準拠した方法により解析して得られる中間点ガラス転移温度を、ガラス転移温度とした。

【0110】

<エチレン-プロピレン共重合体に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量(単位：重量%)、プロピレン重合体組成物に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量(単位：重量%)、プロピレン重合体組成物に含まれるエチレン-プロピレン共重合体の含有量(単位：重量%)、ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量(単位：重量%)、ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)に含まれるエチレン系共重合体(i i)の含有量(単位：重量%)>

核磁気共鳴分光器(NMR)により、以下に示す測定条件にて、炭素核磁気共鳴スペクトル(¹³C-NMRスペクトル)を測定した。¹³C-NMRスペクトルを、Kakug

10

20

30

40

50

らの報告（参考文献：Macromolecules、1982年、15号、1150ページ～1152ページ）に記載の方法に準拠して解析し、各構造単位および各重合体の含有量を求めた。

装置：Bruker社製AVANCE 600、10mmクライオプローブ

測定温度：130

測定方法：プロトンデカップリング法

パルス幅：45度

パルス繰り返し時間：4秒

化学シフト値基準：テトラメチルシラン

【0111】

<水添ポリブタジエンまたはプロピレン重合体組成物に含まれる、メチル基以外の短鎖分岐数（単位：個/1000C）>

前述の方法で測定された ^{13}C -NMRスペクトルについて、5～50ppmに観測されるすべてのピークの積分強度の総和を1000としたときの、10～15ppmに観測されるピーク強度の合計を、メチル基以外の短鎖分岐数とした。

また、プロピレン重合体組成物中のエラストマーブロックの含有量は、以下の計算式にて算出した。

$$(\text{エラストマーブロックの含有量}) = (\text{SCB}_m) / (\text{SCB}_{EL})$$

SCB_m：プロピレン重合体組成物に含まれる、メチル基以外の短鎖分岐数

SCB_{EL}：エラストマーブロックの原料または中間体に含まれる、メチル基以外の短鎖分岐数

【0112】

<アイソタクチックペンタッド分率（[mmmm]）>

前述の方法で測定されたポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルを、A.Zambelliらの報告（Macromolecules、1973年、6号、925項から926項）に記載の方法に従って解析し、[mmmm]を計算した。

【0113】

<末端無水マレイン酸変性ポリマー中の無水コハク酸残基の導入量（単位：mmol/g）>

プロトン核磁気共鳴スペクトル（ ^1H -NMRスペクトル）について、3.15～3.25ppmの領域の、ポリマー末端が無水マレイン酸変性することによって生成する無水コハク酸部位のメチンプロトンのシグナルの積分値を、アルカン領域のプロトンのシグナルの積分値と比較し、末端無水マレイン酸変性ポリマー中の無水コハク酸残基の含有量を算出した。

【0114】

<ポリマー中の水酸基含有量（単位：mmol/g）>

プロトン核磁気共鳴スペクトル（ ^1H -NMRスペクトル）について、3.75～3.70ppmの領域の水酸基に隣接するメチレンプロトンのシグナルの積分値を、アルカン領域のプロトンのシグナルの積分値と比較し、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体中の水酸基含有量を算出した。

【0115】

<ポリマー中のアミノ基含有量（単位：mmol/g）>

末端アミノ基変性エチレン-プロピレン共重合体のアミノ基含有量は、 ^1H -NMRスペクトルについて、2.95～2.80ppmの領域のアミノ基に隣接するメチレンプロトンのシグナルの積分値を、アルカン領域のプロトンのシグナルの積分値と比較することにより算出した。

末端アミノ基変性水添ポリブタジエンのアミノ基含有量は、 ^1H -NMRスペクトルについて、4.10～4.00ppmの領域（開始剤として、4-(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ)メチルフェニルリチウムを用いた場合）のアミノ基に隣接するメチレンプロトンのシグナルの積分値を、アルカン領域のプロトンのシグナルの積分値と比較す

10

20

30

40

50

ることにより算出した。

【0116】

<極限粘度[単位：d l / g]>

ウペローデ型粘度計を用いて、テトラリン溶媒及び温度135 の条件で、濃度0.1、0.2、及び0.5 g / d lの3点について還元粘度を測定した。次に、「高分子溶液、高分子実験学11」(1982年共立出版会社刊)第491頁に記載の計算法に従い、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって極限粘度を求めた。

【0117】

<ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)に含まれるプロピレン重合体(i)の極限粘度：[]_i>

ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)に含まれるプロピレン重合体(i)の極限粘度([]_i)は、ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)の製造時に、第1工程であるプロピレン重合体(i)を得る工程の後に、重合槽内よりプロピレン重合体(i)を取り出し、前記方法により極限粘度を測定した。

【0118】

<ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)に含まれるエチレン系共重合体(i i)の極限粘度：[]_{i i}>

プロピレン重合体(i)の極限粘度([]_i)とヘテロファジックプロピレン重合材料(D)全体の極限粘度([]_M)をそれぞれ測定した。ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)全体に対する、エチレン系共重合体(i i)の重量比率(X)と、[]_iと、[]_Mとを次式に代入し、ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)に含まれるエチレン系共重合体の極限粘度([]_{i i})を求めた。(エチレン系共重合体(i i)の重量比率(X)は前述の方法により求めた。)

[]_{i i} = []_M / X - (1 / X - 1) []_i

[]_i：プロピレン重合体(i)の極限粘度(d l / g)

[]_M：ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)全体の極限粘度(d l / g)

【0119】

<プロピレンブロック共重合体(C)の割合>

本発明のプロピレン重合体組成物に含まれる、プロピレンブロック共重合体(C)の含有量y(重量%)は、以下のようにして求めた。

エラストマーブロック(II)がエチレン-プロピレン共重合体の場合

$$y = z \times \{ (C2IS - C2PP) / (C2EP - C2PP) \} \times \{ (MnPP + MnEP) / MnEP \}$$

z：プロピレン重合体組成物の重量を100重量%として、該プロピレン重合体組成物に含まれるCXISまたはCHISの含有量(重量%)

C2IS：CXISまたはCHISの重量を100重量%として、該CXISまたはCHISに含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量(重量%)

C2PP：プロピレンブロック共重合体(C)のプロピレン重合ブロック(I)の重量を100重量%として、該プロピレン重合ブロック(I)に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量(重量%)

C2EP：プロピレンブロック共重合体(C)のエチレン-プロピレン共重合ブロックの重量を100重量%として、該エチレン-プロピレン共重合ブロックに含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量(重量%)

MnPP：プロピレンブロック共重合体(C)のプロピレン重合ブロック(I)の数平均分子量

MnEP：プロピレンブロック共重合体(C)のエチレン-プロピレン共重合ブロックの数平均分子量

エラストマーブロックがエチレンに由来する構造単位と炭素数4~10の-オレフィンに由来する構造単位とを有し、エチレンに由来する構造単位を10重量%より多く99重量%以下有するエチレン- -オレフィン共重合ブロックの場合、または水添共役ジエン

10

20

30

40

50

ブロックの場合

$$y = z \times \{ (SCB_{IS} - SCB_{PP}) / (SCB_{EL} - SCB_{PP}) \} \times \{ (M_{nPP} + M_{nEL}) / M_{nEL} \}$$

z : プロピレン重合体組成物の重量を100重量%として、該プロピレン重合体組成物に含まれるC X I SまたはC H I Sの含有量(重量%)

SCB_{IS} : C X I SまたはC H I Sの炭素数を1000として、該C X I SまたはC H I Sに含まれるメチル基以外の短鎖分岐数

SCB_{PP} : プロピレンブロック共重合体(C)のプロピレン重合ブロック(I)の炭素数を1000として、該プロピレン重合ブロックに含まれるメチル基以外の短鎖分岐数

SCB_{EL} : プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の炭素数を1000として、該エラストマーブロック(II)に含まれるメチル基以外の短鎖分岐数

M_{nPP} : プロピレンブロック共重合体(C)のプロピレン重合ブロック(I)の数平均分子量

M_{nEL} : プロピレンブロック共重合体(C)のエラストマーブロック(II)の数平均分子量

【0120】

<メルトフローレート(MFR、単位:g/10分)>

J I S K 7 2 1 0に規定された方法に従って、試験温度230、試験荷重21.18 Nの条件で測定した。

【0121】

<物性評価用試験片の成形方法>

東洋機械金属(株)製S I - 3 0 III型射出成形機を用い、成形温度220、金型温度50で射出成形を行い、物性評価用試験片(厚み:4mm)を得た。

【0122】

<曲げ弾性率(FM、単位:MPa)>

上記物性評価用試験片について、J I S K 7 2 0 3に規定された方法に従って、測定温度23、曲げ負荷速度2.0mm/分の条件で測定した。

【0123】

<I z o d衝撃強度(Iz、単位:KJ/m²)>

上記物性評価用試験片をノッチ加工し、ノッチ付の試験片を、J I S K 7 1 1 0に規定された方法に従って、測定温度23の条件で測定した。

【0124】

<荷重たわみ温度(HDT、単位:)>

上記物性評価用試験片について、J I S K 7 1 9 1に規定された方法に従って、荷重0.45MPaの条件で測定した。

【0125】

<ヘテロファジックプロピレン重合材料(D)>

チーグラ-ナッタ型触媒を用いて、プロピレン重合体(i)とエチレン系共重合体(ii)とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料(D)((D-1)~(D-3))を合成した。ヘテロファジックプロピレン重合材料の構造を表1に示す。

表1中、[]_iは、プロピレン重合体(i)の極限粘度を表し、[]_{ii}は、エチレン系共重合体(ii)の極限粘度を表し、[]_Mは、ヘテロファジックプロピレン重合材料の極限粘度を表し、「(ii)含有量」は、ヘテロファジックプロピレン重合材料に含まれるエチレン系共重合体(ii)の含有量を表し、「C_{2M}」は、ヘテロファジックプロピレン重合材料に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量を表し、「C_{2ii}」は、エチレン系共重合体(ii)に含まれるエチレンに由来する構造単位の含有量を表す。

【0126】

10

20

30

40

50

【表 1】

ヘテロファジック プロピレン重合材 料 (D)	$[\eta]_i$ (dL/g)	$[\eta]_{ii}$ (dL/g)	$[\eta]_M$ (dL/g)	(ii)含有 量 (重量%)	C2 _M (重量%)	C2 _{ii} (重量%)
D-1	1.02	2.98	1.46	22.4	9.1	40.4
D-2	1.02	2.69	1.44	25.2	14.5	57.5
D-3	0.9	2.82	1.43	27.6	13.2	47.9

10

【0127】

〔末端に二重結合を有するプロピレン重合体の合成〕

<合成例 1>

特表 2005-510546 号公報の記載に従い、ジメチルシランジイル(2,7-ジメチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-t-ブチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドのシリカ担持触媒(メタロセン触媒(1))を合成した。

3 L オートクレーブを減圧し、濃度が 1.0 mmol/mL であるトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 1.0 mL、メタロセン触媒(1) 64 mg およびヘプタン 20 mL を、オートクレーブ内に投入した。次に、ブタン 400 g およびプロピレン 400 g を導入した後、系内の温度を 65℃ まで昇温して重合を開始した。

20

反応中はオートクレーブ内の温度を一定になるように維持し、90 分間重合を行った。プロピレンをパージして重合を停止した後、回収した白色粉末を減圧下、80℃ で乾燥させることで、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-1) 105 g を得た。Mw = 323,000、Mn = 172,000、 $[\eta] = 1.42 \text{ dL/g}$ 、 $[\text{mmmm}] = 0.981$ であった。

【0128】

<合成例 2>

メタロセン触媒(1)、ブタン、プロピレンの使用量をそれぞれ 63 mg、600 g、200 g に変更し、70℃ で 240 分間重合を行った以外は合成例 1 と同様に実施して、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-2) 68 g を得た。Mw = 222,000、Mn = 101,000、 $[\eta] = 1.02 \text{ dL/g}$ であった。

30

【0129】

<合成例 3>

メタロセン触媒(1)、プロピレンの使用量をそれぞれ 41 mg、800 g に変更し、ブタンを使用せずに、65℃ で 60 分間重合を行った以外は合成例 1 と同様に実施して、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-3) 75 g を得た。Mw = 462,000、Mn = 246,000、 $[\eta] = 1.92 \text{ dL/g}$ であった。

40

【0130】

<合成例 4>

メタロセン触媒(1) 62 mg を用いた以外は合成例 1 と同様に実施して、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-4) 87 g を得た。Mw = 329,000、Mn = 167,000、 $[\eta] = 1.52 \text{ dL/g}$ であった。

【0131】

<合成例 5>

メタロセン触媒(1)、ブタン、プロピレンの使用量をそれぞれ 60 mg、1400 g、100 g に変更し、80℃ で 180 分間重合を行った以外は合成例 1 と同様に実施して、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-5) 20 g を得た。Mw = 131,000

50

00、 $M_n = 44$ ，000、 $[\eta] = 0.56 \text{ dl/g}$ であった。

【0132】

<合成例6>

メタロセン触媒(1)53mgを用い、ブタン400gをヘプタン400gに変更し、65で180分間重合を行った以外は合成例1と同様に実施して、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-6)202gを得た。 $[\eta] = 1.49 \text{ dl/g}$ であった。

【0133】

<合成例7>

チーグラ-ナッタ型触媒で重合した、 $MFR = 0.5 \text{ g/10分}$ のプロピレン単独重合体100重量部、過氧化物(パーカドックス14、化薬アクゾ株式会社製)0.08重量部、酸化防止剤(イルガノックス1010)0.05重量部、酸化防止剤(イルガフォス168)0.05重量部を混合し、二軸押出機(株式会社テクノベル製、KZW-15、スクリー径15mm、 $L/D = 45$ 、温度250、回転数100rpm)にて熔融混練し、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-7)を得た。 $M_w = 245$ ，000、 $M_n = 111$ ，000、 $[\eta] = 1.10 \text{ dl/g}$ であった。

【0134】

<合成例8>

合成例6と同様の操作を複数回行い、各操作で得られたポリマーを全て混合した。混合後の末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-8)の $M_w = 329$ ，000、 $M_n = 157$ ，000であった。

【0135】

〔末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体の合成〕

<合成例9>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-1)100重量部、無水マレイン酸450重量部、酸化防止剤(BHT)0.02重量部、オクチルベンゼン340重量部およびo-ジクロロベンゼン130重量部を加え、攪拌しながら180で24時間反応させた。その後、デカリン1870重量部を加え、さらに70まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを減圧下、70で3時間乾燥させ、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体(AB-1)95重量部を得た。 $M_w = 313$ ，000、 $M_n = 160$ ，000、無水コハク酸残基の含有量は0.007mmol/gであった。

【0136】

<合成例10>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-2)100重量部、無水マレイン酸600重量部、BHT0.02重量部、テトラリン390重量部およびo-ジクロロベンゼン130重量部を加え、攪拌しながら180で24時間反応させた。その後、デカリン1870重量部を加え、さらに70まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを減圧下、70で3時間乾燥させ、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体(AB-2)94重量部を得た。 $M_w = 243$ ，000、 $M_n = 107$ ，000、無水コハク酸残基の含有量は0.008mmol/gであった。

【0137】

<合成例11>

末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-1)100重量部の代わりに末端に二重結合を有するプロピレン重合体(AA-3)100重量部を用いた以外は合成例9と同様に実施して、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体(AB-3)95重量部を得た。 $M_w = 442$ ，000、 $M_n = 214$ ，000、無水コハク酸残基の含有量は0.006mmol/gであった。

【0138】

<合成例12>

10

20

30

40

50

末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 2) 100 重量部の代わりに末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 4) 100 重量部を用い、無水マレイン酸使用量を 420 重量部に変更した以外は合成例 10 と同様に実施して、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 4) 96 重量部を得た。Mw = 337,000、Mn = 168,000、無水コハク酸残基の含有量は 0.008 mmol/g であった。

【0139】

<合成例 13>

末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 2) 100 重量部の代わりに末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 5) 100 重量部を用い、無水マレイン酸使用量を 400 重量部に変更した以外は合成例 10 と同様に実施して、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 5) 90 重量部を得た。Mw = 128,000、Mn = 31,000、無水コハク酸残基の含有量は 0.017 mmol/g であった。

【0140】

<合成例 14>

末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 2) 100 重量部の代わりに末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 6) 100 重量部を用い、無水マレイン酸使用量を 200 重量部に変更した以外は合成例 10 と同様に実施して、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 6) 99 重量部を得た。Mw = 324,000、Mn = 164,000、無水コハク酸残基の含有量は 0.006 mmol/g であった。

【0141】

<合成例 15>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 7) 100 重量部、無水マレイン酸 200 重量部、BHT 0.02 重量部、テトラリン 390 重量部および o - ジクロロベンゼン 130 重量部を加え、撹拌しながら 180 で 22 時間反応させた。その後、デカリン 1340 重量部を加え、さらに 80 まで冷却した。そこへ、メチルエチルケトン 1610 重量部を滴下してポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを減圧下、60 で 4 時間乾燥させ、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 7) 99 重量部を得た。Mw = 223,000、Mn = 106,000、無水コハク酸残基の含有量は 0.012 mmol/g であった。

【0142】

<合成例 16>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するプロピレン重合体 (A A - 8) 100 重量部、無水マレイン酸 200 重量部、BHT 0.02 重量部、テトラリン 390 重量部および o - ジクロロベンゼン 150 重量部を加え、撹拌しながら 180 で 24 時間反応させた。その後、デカリン 1340 重量部を加え、さらに 80 まで冷却した。そこへ、メチルエチルケトン 1610 重量部を滴下してポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを常圧、通風条件下、室温で 28 時間乾燥させ、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 8) 94 重量部を得た。Mw = 340,000、Mn = 181,000、無水コハク酸残基の含有量は 0.006 mmol/g であった。

【0143】

〔末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体の合成〕

<合成例 17>

3 L オートクレープ減圧し、トルエン 867 g を仕込んだ。プロピレン 150 g を導入した後、系内の温度を 60 まで昇温した。エチレンを分圧で 0.2 MPa 加圧し安定させた。次に、濃度が 1.0 mmol/mL であるトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 1.5 mL を仕込んだ。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 (1.0 mmol/L 溶液) 2.5 mL を仕込み、その後、rac - ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド (メタロセン触媒 (2)、Stream 社製) (7.6 μg) をオートクレープ内に投入し重合を開始した。反応中はオートクレープ内の温度を一定になるように維持し、かつオートクレープ内の圧力が一定になるように

10

20

30

40

50

エチレンを添加しつつ、添加量が30 gに達するまで重合を行った。エタノール5 mLで重合を停止させた後、エチレンおよびプロピレンをパージした。重合液を塩酸水溶液で洗浄した後、エタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-1) 62 gを得た。 $M_w = 71,000$ 、 $M_n = 39,000$ 、 $[\eta] = 0.52$ 、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 39.6重量%であった。

【0144】

<合成例18>

特開平9-176222号公報に記載の方法に従い、rac-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リドのシリカ担持触媒(メタロセン触媒(3))を合成した。

3 Lオートクレーブ減圧し、トルエン867 gを仕込んだ。プロピレン150 gを導入した後、系内の温度を60 まで昇温した。エチレンを分圧で0.8 MPa加圧し安定させた。次に、濃度が1.0 mmol/mLであるトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液1.5 mLを仕込んだ。メタロセン触媒(3)(13.7 mg)のヘプタン懸濁液をオートクレーブ内に投入し重合を開始した。反応中はオートクレーブ内の温度を一定になるように維持し、かつオートクレーブ内の圧力が一定になるようにエチレンを添加しつつ、添加量が15 gに達するまで重合を行った。エタノール5 mLで重合を停止させた後、エチレンおよびプロピレンをパージした。重合液を塩酸水溶液で洗浄した後、エタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-2) 27 gを得た。 $M_w = 165,000$ 、 $M_n = 80,000$ 、 $[\eta] = 1.07$ 、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 37.8重量%であった。

【0145】

<合成例19>

メタロセン触媒(3) 21 mg、トルエン867 g、プロピレン150 gを用い、エチレン分圧1.2 MPa、60 でエチレン添加量が20 gに達するまで重合を行った以外は合成例18と同様に実施して、末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-3) 82 gを得た。 $M_w = 167,000$ 、 $M_n = 69,000$ 、 $[\eta] = 1.15$ 、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 50.1重量%であった。

【0146】

<合成例20>

特開平4-300887号公報および特開平9-176222号公報に記載の方法に従い、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドのシリカ担持触媒(メタロセン触媒(4))を合成した。

3 Lオートクレーブ減圧し、トルエン867 gを仕込んだ。プロピレン150 gを導入した後、系内の温度を60 まで昇温した。エチレンを分圧で0.2 MPa加圧し安定させた。次に、濃度が1.0 mmol/mLであるトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液1.5 mLを仕込んだ。メタロセン触媒(4)(27.2 mg)のヘプタン懸濁液をオートクレーブ内に投入し重合を開始した。反応中はオートクレーブ内の温度を一定になるように維持し、かつオートクレーブ内の圧力が一定になるようにエチレンを添加しつつ、添加量が30 gに達するまで重合を行った。エタノール5 mLで重合を停止させた後、エチレンおよびプロピレンをパージした。重合液を塩酸水溶液で洗浄した後、エタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-4) 60 gを得た。 $M_w = 134,000$ 、 $M_n = 69,000$ 、 $[\eta] = 0.96$ 、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 48.2重量%であった。

【0147】

<合成例21>

メタロセン触媒(3) 31 mg、トルエン910 g、プロピレン120 gを用い、エチレ

ン分圧 1.2 MPa、60 でエチレン添加量が 30 g に達するまで重合を行った以外は合成例 18 と同様に実施して、末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 44 g を得た。同じ実験を 5 回行った後、得られた全てのポリマーをキシレンに溶解させて混合後、メタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 (AC - 5) を得た。Mw = 138,000、Mn = 73,000、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 47.6 重量%であった。

【0148】

<合成例 22>

合成例 17 と同じ実験を 5 回行った後、得られた全てのポリマーをトルエンに溶解させて混合後、メタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 (AC - 6) を得た。Mw = 63,000、Mn = 35,000、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 42.3 重量%であった。

【0149】

<合成例 23>

300 L オートクレーブ減圧し、トルエン 214 kg を仕込んだ。濃度 5 重量%であるトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 2.7 kg を仕込み、プロピレンを 23 kg 導入した後、系内の温度を 60 まで昇温した。エチレンを分圧で 0.2 MPa 加圧し安定させた。次に、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 (AB) (0.2 mmol/L) 1.15 L およびメタロセン触媒 (2) (0.1 mmol/L) 0.09 L をオートクレーブ内に投入し重合を実施した。反応中はオートクレーブ内の温度を一定になるように維持し、かつオートクレーブ内の圧力が一定になるようにエチレンを添加しつつ、添加量が 6.6 kg に達するまで重合を行った。エタノール 1.4 L で重合を停止させた後、エチレンおよびプロピレンをパージした。重合液を水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、純水で 3 回洗浄後、トルエンを部分的に留去し、末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 (AC - 7) の 11.4 重量%トルエン溶液 101.1 kg を得た。この一部をエタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、ポリマーを単離した。Mw = 73,000、Mn = 37,000、 $[\eta] = 0.56$ 、エチレンに由来する構造単位の含有量 = 51.0 重量%であった。

【0150】

〔末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体、
末端アミノ基変性エチレン - プロピレン共重合体、
末端アミノ基変性水添ポリブタジエンの合成〕

<合成例 24>

窒素雰囲気下、充分乾燥した 1 L セパラブルフラスコに、末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 (AC - 1) 25 g と、脱水テトラヒドロフラン 1000 mL を加え、室温で攪拌して完全に溶解させた。この溶液に、9 - ポラビシクロ [3.3.1] ノナン (9 - BBN) の 0.5 M テトラヒドロフラン溶液 29 mL を加え、25 で 5 時間反応させた。この溶液に 3 N 水酸化ナトリウム水溶液 15 mL を加え、さらに 30 wt % 過酸化水素水 5.0 mL を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、飽和炭酸カリウム水溶液 35 mL、および、n - ヘキサン 250 mL を加えた。有機層を水で 3 回洗浄した後、有機層をアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを減圧下、80 で 3 時間乾燥させ、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (AD - 1) 19.0 g を得た。Mw = 72,000、Mn = 40,000、水酸基含有量は 0.058 mmol/g であった。

【0151】

<合成例 25>

末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 (AC - 2) 26.4 g、脱水テトラヒドロフラン 1056 mL、9 - BBN の 0.5 M テトラヒドロフラン溶液 15 mL

10

20

30

40

50

、3 N水酸化ナトリウム7.5 mL、30 wt %過酸化水素水2.6 mL、飽和炭酸カリウム水溶液18 mLを使用した以外は合成例24と同様に実施して、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(AD-2) 25.3 gを得た。Mw = 176,000、Mn = 101,000、水酸基含有量は0.034 mmol/gであった。

【0152】

<合成例26>

末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-3) 25.0 g、脱水テトラヒドロフラン1000 mL、9-BBNの0.5 Mテトラヒドロフラン溶液12.2 mL、3 N水酸化ナトリウム6.1 mL、30 wt %過酸化水素水2.1 mL、飽和炭酸カリウム水溶液15 mLを使用した以外は合成例24と同様に実施して、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(AD-3) 24.2 gを得た。Mw = 171,000、Mn = 76,000、水酸基含有量は0.030 mmol/gであった。

【0153】

<合成例27>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-4) 13 g、無水マレイン酸60 g、BHT 3 mgおよびo-ジクロロベンゼン60 gを加え、撹拌しながら180 で24時間反応させた。50 まで冷却後、溶液をアセトンに加えてポリマーを析出させ、減圧下、70 で3時間乾燥させ、末端無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体12.5 gを得た。次に、窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、上記で得られた末端無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体12.3 g、2-アミノ-1-エタノール0.63 g、p-トルエンスルホン酸1水和物144 mg、BHT 25 mgおよびキシレン123 gを加え、撹拌しながら60 で6時間反応させた。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを減圧下、70 で3時間乾燥させ、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(AD-4) 11.4 gを得た。Mw = 123,000、Mn = 65,000、水酸基含有量は0.023 mmol/gであった。

【0154】

<合成例28>

末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-5) 25.1 g、脱水テトラヒドロフラン1000 mL、9-BBNの0.5 Mテトラヒドロフラン溶液14.9 mL、3 N水酸化ナトリウム7.5 mL、30 wt %過酸化水素水2.5 mL、飽和炭酸カリウム水溶液18 mLを使用した以外は合成例24と同様に実施して、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(AD-5) 24.2 gを得た。Mw = 135,000、Mn = 67,000、水酸基含有量は0.030 mmol/gであった。

【0155】

<合成例29>

末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-6) 50 g、脱水テトラヒドロフラン1000 mL、9-BBNの0.5 Mテトラヒドロフラン溶液54 mL、3 N水酸化ナトリウム27 mL、30 wt %過酸化水素水7.8 mL、飽和炭酸カリウム水溶液40 mL、n-ヘキサンの代わりにn-ヘプタン650 mLを使用した以外は合成例24と同様に実施して、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(AD-6) 49.3 gを得た。Mw = 64,000、Mn = 35,000、水酸基含有量は0.065 mmol/gであった。

【0156】

<合成例30>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体(AC-6) 9 g、無水マレイン酸45 g、BHT 1.8 mg、テトラリン17.5 gおよびo-ジクロロベンゼン5.9 gを加え、撹拌しながら180 で24時間反応させた。50 まで冷却後、溶液をアセトンに加えてポリマーを析出させ、減圧下、70 で3時間乾燥させ、末端無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体7.5 g

を得た。次に、窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、上記で得られた末端無水マレイン酸変性エチレン - プロピレン共重合体 7 g、6 - アミノ - 1 - ヘキサノール 0.39 g、BHT 14 mg および o - ジクロロベンゼン 45.5 g を加え、撹拌しながら 60 で 6 時間反応させた。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。これを減圧下、70 で 3 時間乾燥させ、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (AD - 7) 6.6 g を得た。Mw = 66,000, Mn = 37,000、水酸基含有量は 0.041 mmol/g であった。

【0157】

<合成例 31>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端に二重結合を有するエチレン - プロピレン共重合体 (AC - 7) の 11.4 重量%トルエン溶液 100 重量部、o - ジクロロベンゼン 60 重量部および BHT 0.02 重量部を加え、撹拌しながら 170 に加熱し、トルエンおよび o - ジクロロベンゼンからなる留出液 130 重量部を留去した。残溶液を 50 に冷却後、無水マレイン酸 10 重量部を仕込み、撹拌しながら 170 で 16 時間反応させた。次に、o - ジクロロベンゼン 100 重量部を仕込み、180 に加熱して o - ジクロロベンゼンおよび無水マレイン酸からなる留出液約 100 重量部を留去した。この操作を 5 回繰り返した後に溶液を室温まで冷却し、末端無水マレイン酸変性エチレン - プロピレン共重合体の 17.2% o - ジクロロベンゼン溶液 62 重量部を得た。次に、窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、上記で得られた末端無水マレイン酸変性エチレン - プロピレン共重合体の 17.2% o - ジクロロベンゼン溶液 100 重量部、2 - アミノエタノール 7.8 重量部を加え、撹拌しながら 120 で 6 時間反応させた。ここへ、ヘプタン 58 重量部を加えて反応液を希釈した後、希釈液をアセトンに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (AD - 8) 15.2 重量部を得た。Mw = 69,000, Mn = 33,000、水酸基含有量は 0.070 mmol/g であった。

【0158】

<合成例 32>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、合成例 31 で得られた末端無水マレイン酸変性エチレン - プロピレン共重合体の 17.2% o - ジクロロベンゼン溶液 100 重量部、エチレンジアミン 8.0 重量部を加え、撹拌しながら 140 で 6 時間反応させた。反応液をアセトンに加えてポリマーを析出させ、粗ポリマーを得た。この粗ポリマーをキシレン 110 重量部に溶解させ、溶液をアセトンに加えてポリマーを再度析出させ、減圧下、100 で乾燥させることで、末端アミノ基変性エチレン - プロピレン共重合体 (AD - 9) 15.3 重量部を得た。Mw = 82,000, Mn = 41,000、アミノ基含有量は 0.026 mmol/g であった。

【0159】

<合成例 33>

3 L オートクレープを減圧し、ヘプタン 1000 g を仕込んだ。ブタジエン 100 g を導入した後、系内の温度を 65 まで昇温した。テトラヒドロフラン 1.0 mL および、4 - (N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノメチル)フェニルリチウム 5.0 mmol のトルエン溶液を投入して重合を開始し、70 で 1 時間反応させ、エタノール 0.14 mL を投入して重合を停止した。次に、系内の温度を 80 に昇温し、水素を分圧で 1.0 MPa 加圧し安定させ、濃度が 0.5 mmol/mL である μ - クロロビス(シクロペンタジエニル)(ジメチルアルミニウム) - μ - メチレンチタニウムのトルエン溶液(東京化成工業社製) 3.0 mL を投入して水添反応を開始した。反応中はオートクレープ内の圧力が一定になるように水素を添加しつつ、80 で 1 時間反応させた。水素をパージした後、ポリマー溶液をガラス容器に移し、メタンスルホン酸を加えて脱保護反応を実施した後、エタノールに加えてポリマーを析出させ、減圧下、80 で乾燥させることで、末端アミノ基変性水添ポリブタジエン (AD - 10) 98 g を得た。Mw = 66,000、Mn = 25,000、 $[\eta] = 0.62$ 、炭素 - 炭素二重結合の水添率は 98.9% で

10

20

30

40

50

あり、メチル基以外の短鎖分岐数は1000Cあたり58個であり、アミノ基含有量は0.039mmol/gであった。

【0160】

< 想定合成例1 >

3Lオートクレーブを減圧し、該オートクレーブへヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの非極性炭化水素溶媒を加える。所定量のブタジエンを導入した後、系内の温度を-75～80の間に設定する。ルイス塩基性化合物および、非極性炭化水素を溶媒とする有機金属化合物溶液を投入して重合を開始する。ルイス塩基性化合物としては、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなどが使用できる。非極性炭化水素としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどが使用できる。有機金属化合物としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム等が使用できる。-30～100の範囲で10分～12時間反応させ、高分子、47巻、2月号(1998年)、70-73、Makromolecule Chemie, Rapid Communication, 3, 59-63(1982)等に記載の停止剤を投入して重合を停止する。次に、系内の温度を20～100とし、水素をその分圧が0.2～1.0MPaになるよう導入する。続いて、トリアルキルアルミニウムとジクロロピス(シクロペンタジエニル)チタン(トリアルキルアルミニウムに対して0.5モル当量以下)との混合物のトルエン溶液を投入して水添反応を開始する。反応中はオートクレーブ内の圧力が一定になるように水素を連続的に供給しつつ、20～100の範囲で30分～12時間反応させる。アルコールを投入し、水素をパージして水添反応を停止した後、ポリマー溶液をエタノール中に注いでポリマーを析出させる。減圧下、50～150で乾燥させることで、末端アミノ基変性水添ポリブタジエンを得る。

【0161】

〔プロピレン重合体組成物の合成〕

< 実施例1 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体(A B-1)100重量部、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(A D-1)22重量部、p-トルエンスルホン酸1水和物0.2重量部、酸化防止剤(BHT)0.25重量部およびデカヒドロナフタレン760重量部を加え、攪拌しながら100で18時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン3000重量部を加え、さらに70まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、80で3時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物(A-1)を得た。さらに、当該組成物100重量部に対し、n-ヘプタン4500重量部を加え、25で6時間攪拌させた後、不溶部をろ別し、80で3時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物(A-1)のn-ヘプタン不溶部96重量部を得た。構造値を表2に示す。

【0162】

< 実施例2 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体(A B-2)100重量部、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体(A D-2)57重量部、p-トルエンスルホン酸1水和物0.9重量部、酸化防止剤(BHT)0.2重量部およびデカヒドロナフタレン980重量部を加え、攪拌しながら100で24時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン3900重量部を加え、さらに70まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、80で3時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物(A-2)を得た。さらに、当該組成物100重量部に対し、n-ヘプタン4500重量部を加え、25で6時間攪拌させた後、不溶部をろ別し、80で3時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物(A-2)のn-ヘプタン不溶部92重量部を得た。構造値を表2に示す。

【0163】

< 実施例3 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体(A

B - 3) 1 0 0 重量部、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (A D - 3) 2 8 重量部、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 0 . 7 重量部、酸化防止剤 (B H T) 0 . 2 重量部およびデカヒドロナフタレン 8 0 0 重量部を加え、撹拌しながら 1 0 0 で 2 4 時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン 3 2 0 0 重量部を加え、さらに 7 0 まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 3) を得た。さらに、当該組成物 1 0 0 重量部に対し、n - ヘプタン 4 5 重量部を加え、2 5 で 6 時間撹拌させた後、不溶部をろ別し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 3) の n - ヘプタン不溶部 9 8 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【 0 1 6 4 】

< 実施例 4 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 4) 1 0 0 重量部、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (A D - 4) 5 0 重量部、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 2 . 3 重量部、酸化防止剤 (B H T) 0 . 1 重量部およびデカヒドロナフタレン 9 2 0 重量部を加え、撹拌しながら 1 0 0 で 2 4 時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン 3 7 0 0 重量部を加え、さらに 7 0 まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 4) を得た。さらに、当該組成物 1 0 0 重量部に対し、n - ヘプタン 4 5 0 0 重量部を加え、2 5 で 6 時間撹拌させた後、不溶部をろ別し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 4) の n - ヘプタン不溶部 8 5 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【 0 1 6 5 】

< 比較例 1 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 5) 1 0 0 重量部、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (A D - 5) 1 0 5 重量部、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 1 . 3 重量部、酸化防止剤 (B H T) 0 . 2 重量部およびデカヒドロナフタレン 1 2 4 0 重量部を加え、撹拌しながら 1 0 0 で 2 4 時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン 5 0 0 0 重量部を加え、さらに 7 0 まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 5) を得た。さらに、当該組成物 1 0 0 重量部に対し、n - ヘプタン 7 0 重量部を加え、2 5 で 6 時間撹拌させた後、不溶部をろ別し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 5) の n - ヘプタン不溶部 9 6 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【 0 1 6 6 】

< 実施例 6 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 6) 1 0 0 重量部、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (A D - 6) 2 1 重量部、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 0 . 7 重量部、酸化防止剤 (B H T) 0 . 2 重量部およびデカヒドロナフタレン 7 5 0 重量部を加え、撹拌しながら 1 0 0 で 6 時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン 1 4 0 0 重量部を加え、さらに 7 5 まで冷却した。ここに、メチルエチルケトン 1 7 4 0 重量部を加えてポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、プロピレン重合体組成物 (A - 6) を得た。さらに当該組成物 1 0 0 重量部に対し、n - ヘプタン 7 0 0 0 重量部を加え、2 5 で 6 時間撹拌させた後、不溶分をろ別し、8 0 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A - 6) の n - ヘプタン不溶部 9 8 . 5 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【 0 1 6 7 】

< 実施例 7 >

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (A B - 7) 1 0 0 重量部、末端水酸基変性エチレン - プロピレン共重合体 (A D - 6) 3 2 重量部、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 1 . 1 重量部、酸化防止剤 (B H T) 0 . 2 重

10

20

30

40

50

量部およびデカヒドロナフタレン 810 重量部を加え、攪拌しながら 100 で 18 時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン 1500 重量部を加え、さらに 75 まで冷却した。ここに、メチルエチルケトン 1880 重量部を加えてポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、80 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A-7) を得た。さらに当該組成物 100 重量部に対し、n-ヘプタン 7000 重量部を加え、25 で 6 時間攪拌させた後、不溶分をろ別し、80 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A-7) の n-ヘプタン不溶部 96.5 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【0168】

<実施例 8>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (AB-6) 100 重量部、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体 (AD-7) 20 重量部、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 0.6 重量部、酸化防止剤 (BHT) 0.2 重量部およびデカヒドロナフタレン 850 重量部を加え、攪拌しながら 100 で 18 時間反応させた。その後、デカヒドロナフタレン 3400 重量部を加え、さらに 70 まで冷却した。これをアセトン中へ注いでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄し、80 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A-8) を得た。さらに、当該組成物 100 重量部に対し、n-ヘプタン 7000 重量部を加え、25 で 6 時間攪拌させた後、不溶部をろ別し、80 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A-8) の n-ヘプタン不溶部 96 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【0169】

<実施例 9>

窒素雰囲気下、充分乾燥した反応容器に、末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (AB-8) 100 重量部、末端水酸基変性エチレン-プロピレン共重合体 (AD-8) 27 重量部、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 0.8 重量部、酸化防止剤 (BHT) 0.2 重量部およびデカヒドロナフタレン 750 重量部を加え、攪拌しながら 100 で 16 時間反応させた。その後、キシレン 2000 重量部を加え、さらに 80 まで冷却した。ここに、メチルエチルケトン 1350 重量部を加えてポリマーを析出させ、ろ別、洗浄して粗ポリマーを得た。続いて、かかる粗ポリマー全量を n-ヘプタン 3500 重量部に懸濁させ、25 で 6 時間攪拌させた後、不溶部をろ別、洗浄し、80 で 3 時間真空乾燥することで、プロピレン重合体組成物 (A-9) の n-ヘプタン不溶部 101 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【0170】

<実施例 10>

末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (AB-8) 80 重量部、末端アミノ基変性エチレン-プロピレン共重合体 (AD-9) 20 重量部、酸化防止剤 (SUMILIZER GA 80、住友化学社製) を 0.2 重量部、酸化防止剤 (SUMILIZER GP、住友化学社製) を 0.2 重量部を均一に混合し、卓上小型混練機 (DSM 社製 Xpl ore、15 cc 二軸マイクロコンバウンダー) を用いて、窒素雰囲気下、設定温度 210、スクリー回転数 200 rpm で 5 分溶融混練して、プロピレン重合体組成物 (A-10) を得た。この実験を複数回繰り返した。当該組成物 100 重量部に対し、p-キシレン 18000 重量部を加え、加熱して溶解させた後、5 まで冷却し、その後室温で 2 時間静置することでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。その後、減圧下、80 で 3 時間乾燥させ、プロピレン重合体組成物 (A-10) の p-キシレン不溶部 93 重量部を得た。構造値を表 2 に示す。

【0171】

<実施例 11>

末端無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (AB-8) 80 重量部、末端アミノ基変性水添ポリブタジエン (AD-10) 20 重量部、酸化防止剤 (SUMILIZER GA 80、住友化学社製) を 0.2 重量部、酸化防止剤 (SUMILIZER GP、住友化学

10

20

30

40

50

社製)を0.2重量部を均一に混合し、ラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて、窒素雰囲気下、設定温度210℃、スクリー回転数80rpmで5分熔融混練して、プロピレン重合体組成物(A-11)を得た。さらに、当該組成物100重量部に対し、p-キシレン4500重量部を加え、加熱して溶解させた後、5℃まで冷却し、その後室温で2時間静置することでポリマーを析出させ、ろ別、洗浄した。その後、減圧下、80℃で3時間乾燥させ、プロピレン重合体組成物(A-11)のp-キシレン不溶部96重量部を得た。構造値を表2に示す。

【0172】

【表2】

プロピレン 重合体 組成物	CXISあるいはCHISの分析値										
	Mw	Mn	[η]	エチレン含有量	短鎖分岐数	エラストマーブロックの含有量	エラストマーブロックのエチレン含有量	Mn _{PP} /Mn _{EL} 比	エチレン含有量差	Tm	プロピレンブロック共重合体(C)の割合y
	×10 ⁻³	×10 ⁻³	dl/g	重量%	個/1000C	重量%	重量%		重量%	℃	重量%
(A-1)	378	197	1.68	6.6		16.7	39.3	4.0	0.3	156.8	97
(A-2)	344	162	1.44	9.4		22.9	41.2	1.3	3.4	155.4	65
(A-3)	625	281	2.58	10.2		19.2	53	2.8	2.9	156.6	92
(A-4)	329	160	1.79	9.4		20.7	45.5	2.6	2.7	157.7	82
(A-5)	224	108	1.18	23.6		64.2	36.8	0.4	6.2	147.5	84
(A-6)	423	208		5.4		15.1	35.7	5.0	6.6	156.0	77
(A-7)	322	146		8.8		24.9	35.4	3.1	6.9	160.4	98
(A-8)	344	171		5.2		14.4	35.8	4.6	6.5	157.0	80
(A-9)	345	171		4.2		9.3	44.9	5.5	6.1	156.5	65
(A-10)	359	181		7.1		15.4	46.1	4.5	4.9	157.9	92
(A-11)	322	156		-	6.5	12.5	-	7.2	-	157.3	92

【0173】

〔組成物の物性評価〕

<実施例 1 2>

ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D - 1) 100 重量部、プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部 2 重量部、SUMILIZER GA80 (住友化学社製) を 0.1 重量部、SONGNOX 6260 (酸化防止剤、松原産業社製) を 0.1 重量部、および、ステアリン酸カルシウムを 0.05 重量部を均一に混合した後、二軸押出機 (テクノベル社製 KZW - 15TW、L/D = 45、温度 220、回転数 300 rpm) にて熔融混練して、評価用ペレットを得た。得られた評価用ペレットを、前記条件にて射出成形した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0174】

<実施例 1 3>

プロピレン体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物 (A - 2) の n - ヘプタン不溶部 2 重量部を使用した以外は実施例 1 2 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0175】

<実施例 1 4> プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物 (A - 3) の n - ヘプタン不溶部 2 重量部を使用した以外は実施例 1 2 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0176】

<実施例 1 5>

プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物 (A - 4) の n - ヘプタン不溶部 2 重量部を使用した以外は実施例 1 2 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0177】

<比較例 2> プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部を使用しない以外は実施例 1 2 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0178】

<比較例 3>

プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物 (A - 5) の n - ヘプタン不溶部 2 重量部を使用した以外は実施例 1 2 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0179】

<比較例 4>

プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部の代わりにエチレン - オクテン共重合体 (エンゲージ 8842、ダウケミカル社製) 2 重量部を使用した以外は実施例 1 2 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 3 に示した。

【0180】

<実施例 1 6>

ヘテロファジックプロピレン重合材料 (D - 2) 100 重量部、プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部 2 重量部、SUMILIZER GA80 を 0.1 重量部、SONGNOX 6260 を 0.1 重量部、および、ステアリン酸カルシウムを 0.05 重量部を均一に混合した後、二軸押出機 (テクノベル社製 KZW - 15TW、L/D = 45、温度 220、回転数 300 rpm) にて熔融混練して、評価用ペレットを得た。得られた評価用ペレットを、前記条件にて射出成形した。得られた射出成形体の特性を表 4 に示した。

【0181】

<比較例 5>

プロピレン重合体組成物 (A - 1) の n - ヘプタン不溶部を使用しない以外は実施例 1 6 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 4 に示した。

【0182】

<実施例 1 7>

10

20

30

40

50

ヘテロファジックプロピレン重合材料（D - 3）89重量部、チーグラー・ナッタ型触媒で重合した、 $[\eta] = 0.93 \text{ dl/g}$ のプロピレン単独重合体11重量部、プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部2重量部、SUMILIZER GA80を0.1重量部、SONGNOX 6260を0.1重量部、および、ステアリン酸カルシウムを0.05重量部を均一に混合した後、二軸押出機（テクノベル社製KZW - 15TW、L/D = 45、温度220、回転数300rpm）にて熔融混練して、評価用ペレットを得た。得られた評価用ペレットを、前記条件にて射出成形した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0183】

<実施例18>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 6）2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0184】

<実施例19>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 7）のn - ヘプタン不溶部2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0185】

<実施例20>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 8）のn - ヘプタン不溶部2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0186】

<実施例21>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 9）のn - ヘプタン不溶部2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0187】

<実施例22>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 10）のp - キシレン不溶部2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0188】

<実施例23>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 10）2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0189】

<実施例24>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン重合体組成物（A - 11）のp - キシレン不溶部2重量部を使用した以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0190】

<比較例6>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部を使用しない以外は実施例17と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表5に示した。

【0191】

<比較例7>

プロピレン重合体組成物（A - 6）のn - ヘプタン不溶部の代わりにエチレン - オクテン

10

20

30

40

50

共重合体（エンゲージ 8 8 4 2、ダウケミカル社製）2 重量部を使用した以外は実施例 1 7 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 5 に示した。

【 0 1 9 2 】

< 比較例 8 >

プロピレン重合体組成物（A - 6）の n - ヘプタン不溶部の代わりにエチレン - ブテン共重合体（エンゲージ 7 4 6 7、ダウケミカル社製）2 重量部を使用した以外は実施例 1 7 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 5 に示した。

【 0 1 9 3 】

< 比較例 9 >

プロピレン重合体組成物（A - 6）の n - ヘプタン不溶部の代わりにスチレン - エチレン - ブテン - スチレン共重合体（タフテック H 1 0 6 2、旭化成ケミカルズ社製）2 重量部を使用した以外は実施例 1 7 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 5 に示した。

【 0 1 9 4 】

< 比較例 1 0 >

プロピレン重合体組成物（A - 6）の n - ヘプタン不溶部の代わりにプロピレン - エチレン共重合体（ビスタマックス 3 0 0 0、エクソンモービルケミカル社製）2 重量部を使用した以外は実施例 1 7 と同様に実施した。得られた射出成形体の特性を表 5 に示した。

【 0 1 9 5 】

【表 3】

実施例	MFR (g / 10 分)	曲げ弾性率 (MP a)	Izod衝撃強度 (KJ/m ²)	荷重たわみ温度 (°C)
実施例 1 2	23.8	1066	37.2	79
実施例 1 3	20.2	1025	29.6	76
実施例 1 4	20.4	1117	36.0	84
実施例 1 5	20.1	1099	30.1	82
比較例 2	23.3	1033	15.5	76
比較例 3	21.9	985	29.1	81
比較例 4	21.4	969	35.1	74

【 0 1 9 6 】

【表 4】

実施例	MFR (g / 10 分)	曲げ弾性率 (MP a)	Izod衝撃強度 (KJ/m ²)	荷重たわみ温度 (°C)
実施例 1 6	23.1	1071	41.5	78
比較例 5	24.4	1020	13.5	72

【 0 1 9 7 】

【表 5】

実施例	MFR (g / 10 分)	曲げ弾性率 (MP a)	Izod衝撃強度 (KJ/m ²)	荷重たわみ温度 (℃)
実施例 1 7	41.2	1052	40.5	81
実施例 1 8	38.9	1004	38.6	79
実施例 1 9	45.5	968	28.2	76
実施例 2 0	37.9	991	27.7	80
実施例 2 1	43.2	1021	36.8	80
実施例 2 2	46.0	991	30.9	81
実施例 2 3	39.2	962	33.2	78
実施例 2 4	41.2	936	34.0	75
比較例 6	45.9	913	14.8	76
比較例 7	41.1	922	26.7	73
比較例 8	43.7	905	32.7	74
比較例 9	39.3	892	25.2	72
比較例 1 0	43.1	847	23.3	71

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 0 8 8 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 2 6 5 3 3 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 0 6 7 4 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | | | |
|---------|---------|---|-------------|
| C 0 8 L | 1 / 0 0 | - | 1 0 1 / 1 6 |
| C 0 8 K | 3 / 0 0 | | |