

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5382982号
(P5382982)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

C O 8 F 10/06 (2006.01)

F I

C O 8 F 10/06

請求項の数 3 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2006-155038 (P2006-155038)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成18年6月2日 (2006.6.2)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2007-308667 (P2007-308667A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成19年11月29日 (2007.11.29)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成21年4月15日 (2009.4.15)		特許業務法人 S S I N P A T
(31) 優先権主張番号	特願2006-47857 (P2006-47857)	(74) 復代理人	100130694
(32) 優先日	平成18年2月24日 (2006.2.24)		弁理士 平栗 宏一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岡本 勝彦
(31) 優先権主張番号	特願2006-116963 (P2006-116963)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
(32) 優先日	平成18年4月20日 (2006.4.20)		学株式会社社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	森 亮二
前置審査			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
			学株式会社社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体、及び該重合体から得られる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレンから導かれる構成単位を90mol%～100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4～20の - オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を0mol%～10mol%とを含み（但し、構成単位の合計量は100mol%である。）、下記の要件[1]～[3]のすべてを満たすプロピレン系重合体。

[1] ¹³C - NMRにより測定されるシンジオタクティックペンタッド分率（rrrr分率）が85%以上である。

[2] 示差走査熱量計（DSC）より求められる融点（T_m）が156～162であり、且つ融解熱量（H）が55mJ/mg以上である。

[3] 示差走査型熱量計で求めた等温結晶化温度をT_{iso}、等温結晶化温度T_{iso}における半結晶化時間をt_{1/2}とした場合、110～150（ ）の範囲において下記式(Eq-2)を満たす。

【数 1】

$$1.67 \times 10^{-4} \exp (0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp (0.12 \times T_{iso}) \quad \text{----- (Eq-2)}$$

【請求項 2】

n-デカン可溶部量が1重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系重合体。

【請求項 3】

下記要件[a]～[d]を同時に満たす請求項1または2に記載のプロピレン系重合体。

[a] 引張り弾性率が500～2000MPaの範囲にある。

[b] 引張破断強度が20MPa以上である。

[c] 厚さ1mmのプレスシートの内部ヘイズ値が50%以下である。

[d] 針侵入温度が145℃以上である。

【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、及び該重合体から得られる成形体に関し、より詳しくはシンジオタクティックプロピレン重合体、及び該重合体から得られる成形体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンには、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン等があり、このうちでアイソタクティックポリプロピレンは、安価であり、剛性、耐熱性さらに表面光沢性に優れているため各種用途に広く使用されている。

【0003】

それに対してシンジオタクティックポリプロピレンは、バナジウム化合物とエーテルおよび有機アルミニウムからなる触媒の存在下に低温重合により得られることが知られている。この方法で得られるポリマーは、そのシンジオタクティシティが低く、本来のシンジオタクティックな性質を表しているとは言い難かった。

20

【0004】

近年、J. A. Ewenらにより非対称な配位子を有する遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒によって、シンジオタクティックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティーの高いポリプロピレンを得られることが初めて発見(J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256 (非特許文献1))されて以来、シンジオタクティックポリプロピレンの関する多くの成果が公開されている。例えば、特開平8-67713号公報(特許文献1)には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム及びバナジウムのrac-2,2-ジメチルプロピリデン(1-⁵-シクロペンタジエニル)(1-⁵-フルオレニル)ジクロロメタロセン及び助触媒からなる触媒を用いる、シンジオタクティックポリプロピレンの製造方法が開示されている。また、本願出願人によって、特定の性状を満たすシンジオタクティックポリプロピレンが1,4-シクロヘキサジイリデンビス[(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド]からなる重合触媒を用いて製造されることが開示されている。(特開平4-802147号公報(特許文献2))

30

シンジオタクティックポリプロピレンは、従来のアイソタクティックポリプロピレンに比べ極めて透明性および表面光沢が高く、また柔軟性にも優れるため、従来のアイソタクティックポリプロピレンの用途として知られているフィルム、シート、繊維、射出成形体およびブロー成形体等の用途の他に、これまでアイソタクティックポリプロピレンでは適用できなかった新たな用途が期待されている。しかしながら、前記の公開公報に記載された方法によって得られるシンジオタクティックポリプロピレンは、アイソタクティックポリプロピレンに比べて結晶化速度が遅い、結晶化温度が低いため成形加工性に劣るという問題があった。例えば、シンジオタクティックポリプロピレンは連続運転中のペレット化段階でも結晶化しづらく、また結晶化温度が低いことも相まって、射出成形品または押出し加工フィルムもしくはシートを冷却するために要求される時間はアイソタクティックポリプロピレンに比べて遥かに長い。この性質が成形体の生産速度を遅延させ、結果としてエネルギーコストの増大をもたらしていたのである。また、成形性のみならず、成形体としての耐熱性、透明性、剛性と強度等のバランスの点でさらなる改良の余地があった。

40

【特許文献1】特開平8-67713号公報

【特許文献2】特開平4-802147号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、上記のような問題点を改善したシンジオタクティックプロピレン共重合体、およびこれから得られる成形体を提供することである。具体的には、結晶化速度および結晶化温度を向上することによって成形性に優れたシンジオタクティックプロピレン重合体の提供であり、また、耐熱性、透明性、機械特性と強度のバランスに優れた、成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のプロピレン系重合体は、プロピレンから導かれる構成単位を90mol%～100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4～20の α -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を0mol%～10mol%とを含み（但し、構成単位の合計量は100mol%である。）、下記の[1]～[3]の要件をすべて満たすシンジオタクティックプロピレン重合体である。（なお以下の説明で、「プロピレン重合体」とはプロピレン単独重合体のみならず、上記した α -オレフィンとの共重合体も包含する用語として使用する場合がある。また、本発明のプロピレン系重合体を「シンジオタクティックプロピレン重合体（A）」と呼ぶ場合がある。）

[1] ^{13}C -NMRにより測定されるシンジオタクティックペンタッド分率（rrrr分率）が85%以上である。

[2] 示差走査熱量計より求められる融点（ T_m ）が145℃以上でかつ融解熱量（ ΔH ）が40mJ/mg以上である。

[3] 示差走査型熱量計で求めた等温結晶化温度を T_{iso} 、等温結晶化温度 T_{iso} における半結晶化時間を $t_{1/2}$ とした場合、 $110 \leq T_{iso} \leq 150$ （℃）の範囲において下記式(Eq-1)を満たす。

【0007】

【数1】

$$1.67 \times 10^4 \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^4 \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{----- (Eq-1)}$$

【0008】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体（A）は上記要件に加えて下記要件[4]を満たすことが好ましい；

[4] n-デカン可溶部量が1重量%（wt%）以下である。

【0009】

なお以下の説明では、要件[1]～[3]に加えて要件[4]をも満たすシンジオタクティックプロピレン重合体を、特にシンジオタクティックプロピレン重合体（A'）と呼ぶ場合がある。

【0010】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体（A）は、前記要件[1]～[4]に加えて、下記要件[a]～[d]を同時に満たすことが好ましい。

[a] 引張り弾性率が500～2000MPaの範囲にある。

【0011】

[b] 引張破断強度が20MPa以上である。

[c] 厚さ1mmのプレスシートの内部ヘイズ値が50%以下である。

[d] 針侵入温度が145℃以上である。

【0012】

なお以下の説明では、要件[1]～[4]に加えて要件[a]～[d]をも満たすシンジオタクティックプロピレン重合体を、特にシンジオタクティックプロピレン重合体（A''）と呼ぶ場合がある。

【0013】

10

20

30

40

50

さらに本発明は、上記したシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、(A')または(A'')から得られる成形体も含む。

本発明は、上記したシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、(A')または(A'')から得られるシートも含む。

本発明は、上記したシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、(A')または(A'')から得られる未延伸または延伸フィルムも含む。

本発明は、少なくとも1層が上記したシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、(A')または(A'')を含有してなる層である積層体も含む。

本発明は、上記したシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、(A')または(A'')から得られる不織布も含む。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明によって、成形性、耐熱性に優れ、特に成形性、耐熱性、透明性、機械特性と強度のバランスに優れたシンジオタクティックプロピレン重合体、該重合体を含んでなる成形体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明に係るシンジオタクティックプロピレン重合体(A)および該プロピレン重合体からなる成形体について、発明を実施するための最良の形態を説明する。具体的には、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)の特徴的な性質、該重合体の代表的な製造方法、該重合体を成形する方法、および、これらについて具体的な実施例を説明する。

20

【0016】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、プロピレンから導かれる構成単位を90mol%~100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4~20の-オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を0mol%~10mol%とを含むプロピレン重合体(但し、合計して100mol%)である。

【0017】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、前記した、要件[1]~[3]、好ましくは要件[1]~[4]を備えたプロピレン系重合体、さらに好ましくは要件[1]~[4]に加えて要件[a]~[d]を満たすプロピレン系重合体である限りは、ホモポリプロピレンであっても、プロピレン・炭素原子数2~20の-オレフィン(プロピレンを除く)ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であってもよいが、好ましくはホモポリプロピレン、あるいはプロピレンと炭素原子数2~20の-オレフィン(プロピレンを除く)ランダム共重合体である。特に好ましいのは、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数4~10の-オレフィンとの共重合体、プロピレンとエチレンと炭素原子数4~10の-オレフィンとの共重合体である。

30

【0018】

ここで、プロピレン以外の炭素原子数2~20の-オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。なお本発明のプロピレン系重合体は通常、プロピレンから導かれる構成単位を90mol%以上100mol%以下と炭素原子数2~20の-オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0mol%以上10mol%以下とを含むプロピレン重合体(但し、構成単位の合計は100mol%である。)であり、好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を91mol%以上100mol%以下と炭素原子数2~20の-オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0mol%以上9mol%以下とを含むプロピレン重合体(但し、構成単位の合計は100mol%)である。

40

50

1%である。)であり、さらに好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を96mol%以上100mol%以下と炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0mol%以上4mol%以下とを含むプロピレン重合体(但し、構成単位の合計は100mol%である。)である。

【0019】

なお、本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体は、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体である場合には、プロピレンから導かれる構成単位を94~99.9mol%、および炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0.1~8mol%の量で、好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を93~99.9mol%、および炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0.1~7mol%、更に好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を94~99.9mol%、および炭素原子数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0.1~6mol%の量で含有していることが好ましい。これらのシンジオタクティックプロピレン重合体のうちでも耐熱性等の点から、ホモポリプロピレンがさらに好ましい。

【0020】

また、本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)の135デカリン中で測定した極限粘度[η]は、通常、0.01~10.00dL/g、好ましくは0.10~9.00dL/g、より好ましくは0.50~8.00dL/g、さらに好ましくは0.95~8.00dL/g、特に好ましくは1.00~8.00、よりさらに好ましくは1.40~8.00dL/gの範囲にあることが望ましく、中でも1.40~5.00dL/gの範囲にあることが好ましい。

【0021】

本発明に係わるシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は下記要件[1]~[3]のすべてを満たすことを特徴としている。

[1] ^{13}C -NMRにより測定されるシンジオタクティックペンタッド分率(rrrr分率)が85%以上である。

[2] 示差走査熱量計より求められる融点(T_m)が145℃以上でかつ融解熱量(ΔH)が40mJ/mg以上である。

[3] 示差走査型熱量計で求めた等温結晶化温度を T_{iso} 、等温結晶化における半結晶化時間を $t_{1/2}$ とした場合、 $110 \leq T_{iso} \leq 150$ (℃)の範囲において下記式(Eq-1)を満たす。

【0022】

【数2】

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{----- (Eq-1)}$$

【0023】

このようなシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、成形性に应用した場合、成形性、耐熱性、透明性、機械特性と強度のバランスに優れる。以下に、要件[1]~[3]について具体的に説明する。

【0024】

要件 [1]

本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体は、NMR法により測定したシンジオタクティックペンタッド分率(rrrr分率、ペンタッドシンジオタクティシター)が85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは94%以上であるものであり、rrrr分率がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は成形性、耐熱性と透明性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。なおrrrr分率の上限は特にはないが100%以下であり、通常は例えば99%以下である。

【0025】

このシンジオタクティックペンタッド分率（rrrr分率）は、以下のようにして測定される。

rrrr分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるPrrrr（プロピレン単位が5単位連続してシンジオタクティック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度）およびPw（プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度）の吸収強度から下記式（1）により求められる。

【0026】

$$\text{rrrr分率}(\%) = 100 \times \text{Prrrr} / \text{Pw} \quad \dots (1)$$

NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

【0027】

rrrr分率がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は成形性、耐熱性と機械特性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、この範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体を製造出来る。

【0028】

要件 [2]

シンジオタクティックプロピレン重合体は示差走査熱量計（DSC）測定により得られる融点（Tm）が、145℃以上、好ましくは150℃以上であり、さらに好ましくは155℃以上であり、特に好ましくは156℃以上である。また融解熱量（H）は40mJ/mg以上、好ましくは50mJ/mg以上、さらに好ましくは52mJ/mg以上、特に好ましくは55mJ/mg以上であることが好ましい。なおTmの上限は特にはないが、通常は例えば170℃以下である。

【0029】

示差走査熱量測定はたとえば次のようにして行われる。試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、パーキンエルマー社製DSCPyris1またはDSC7を用い、30℃から200℃までを320℃/minで昇温し、200℃で5分間保持したのち、200℃から30℃までを10℃/minで降温し、30℃でさらに5分間保持したのち、次いで10℃/minで昇温する際の吸熱曲線より融点（Tm）を求める。なお、DSC測定時に、複数のピークが検出される場合は、最も高温側で検出されるピークを、融点（Tm）と定義する。

【0030】

融点（Tm）がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は成形性、耐熱性と機械特性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、この範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体を製造出来る。

【0031】

要件 [3]

シンジオタクティックプロピレン重合体は示差走査熱量計（DSC）測定で求めた等温結晶化温度を T_{iso} 、等温結晶化温度 T_{iso} における半結晶化時間を $t_{1/2}$ とした場合、 $110 \leq T_{iso} \leq 150$ （℃）の範囲において下記式（Eq-1）を満たし、

【0032】

【数3】

$$1.67 \times 10^4 \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^4 \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{----- (Eq-1)}$$

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

好ましくは、下記式(Eq-2)を満たし、

【 0 0 3 4 】

【数 4】

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{\text{iso}}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{\text{iso}}) \quad \text{----- (Eq-2)}$$

【 0 0 3 5 】

さらに好ましくは下記式(Eq-3)を満たす。

【 0 0 3 6 】

【数 5】

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{\text{iso}}) \leq t_{1/2} \leq 2.23 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{\text{iso}}) \quad \text{----- (Eq-3)}$$

【 0 0 3 7 】

等温結晶化測定により求められる半結晶化時間 ($t_{1/2}$) は等温結晶化過程での D S C 熱量曲線とベースラインとの間の面積を全熱量とした場合、50% 熱量に到達した時間である。〔新高分子実験講座 8 高分子の物性 (共立出版株式会社) 参照〕

半結晶化時間 ($t_{1/2}$) 測定は次のようにして行われる。試料 5 m g 程度を専用アルミパンに詰め、パーキンエルマー社製 D S C P y r i s 1 または D S C 7 を用い、30 から 200 までを 320 / m i n で昇温し、200 で 5 分間保持したのち、該温度 (200) から各等温結晶化温度までを 320 / m i n で降温し、その等温結晶化温度に保持して得られた D S C 曲線から得たものである。ここで半結晶化時間 ($t_{1/2}$) は等温結晶化過程開始時間 (200 から等温結晶化温度に到達した時刻) $t = 0$ として求める。本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体については上記のようにして $t_{1/2}$ を求めることが出来るが、ある等温結晶化温度、例えば 110 で結晶化しない場合は、便宜的に 110 以下の等温結晶化温度で測定を数点実施し、その外挿値より半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を求めた。

【 0 0 3 8 】

要件[3]を満たすシンジオタクティックプロピレン重合体は、既存のものに比べて成形性が格段に優れる。ここで成形性が優れるとは、射出、インフレーション、ブロー、押出またはプレス等の成形を行う場合、溶融状態から固化するまでの時間が短いことを示す。また、このようなシンジオタクティックプロピレン重合体は成形サイクル性、形状安定性、長期生産性などが優れる。

【 0 0 3 9 】

後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、要件[3]を充足するシンジオタクティックプロピレン重合体を製造出来る。

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) は、前記要件[1] ~ [3]に加えて下記要件[4]を同時に満たすことが好ましい。

【 0 0 4 0 】

要件 [4]

シンジオタクティックプロピレン重合体の n-デカン可溶部量が 1 (wt%) 以下、好ましくは 0.8 (wt%) 以下、さらに好ましくは 0.6 (wt%) 以下である。この n-デカン可溶部量はシンジオタクティックプロピレン重合体乃至これから得られる成形体のブロッキング特性に密接した指標であり、通常 n-デカン可溶部量が少ないということは低結晶性成分が少ないことを意味する。すなわち、要件[4]をも満たすシンジオタクティックプロピレン重合体 (A') は極めて良好な耐ブロッキング特性を備える。

【 0 0 4 1 】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体 (A)、好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体 (A') は下記要件[a] ~ [d]をも満たすことが好ましい。

[a] 引張り弾性率が500～2000(MPa)の範囲にある。

【0042】

[b] 引張破断強度が20(MPa)以上である。

[c] 厚さ1mmのプレスシートの内部ヘイズ値が50%以下である。

[d] 針侵入温度が145℃以上である。

【0043】

以下、要件[a]～[d]について詳説する。

要件 [a]

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体(A')の引張り弾性率は500MPa～2000MPaの範囲であり、好ましくは600MPa～1800MPa、より好ましくは600MPa～1500MPaの範囲である。

10

【0044】

具体的には、この引張り弾性率は以下の手順によって測定される値である。まず、1mm厚プレスシートを、JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベル用オーダーンベルにより打ち抜き、評価試料に供する。測定には例えば、インストロン社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間：30mm、引張り速度30mm/minで23℃にて引張り弾性率を測定し、3回の測定の平均値を求める。

【0045】

引張り弾性率がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は機械特性と強度に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、引張り弾性率がこの範囲にある重合体を製造出来る。

20

【0046】

要件 [b]

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体(A')の引張り破断強度は20(MPa)以上であり、好ましくは22(MPa)以上であり、より好ましくは25(MPa)以上であり、さらに好ましくは30(MPa)以上の範囲である。

【0047】

具体的には、この引張り破断強度は以下の手順によって測定される値である。まず、1mm厚プレスシートを、JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベル用オーダーンベルにより打ち抜き、評価試料に供する。測定には例えば、インストロン社製引張試験機Inston1123を用いて、スパン間：30mm、引張り速度30mm/minで23℃にて引張り破断強度を測定し、3回の測定の平均値を求める。

30

【0048】

引張り破断強度がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は機械特性と強度に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、この範囲にある重合体を製造出来る。

40

【0049】

要件 [c]

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体(A')の内部ヘイズは50%以下、好ましくは45%以下、より好ましくは30%以下である。

【0050】

この内部ヘイズの値は、厚さ1mmのプレスシート試験片を用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて内部ヘイズを測定した場合の、2回の測定の平均値である。

【0051】

50

内部ヘイズがこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は透明性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、内部ヘイズがこの範囲にある重合体を製造出来る。

【0052】

要件 [d]

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体(A')の針侵入温度は、145以上であり、より好ましくは150以上の範囲である。

【0053】

針侵入温度(TMA測定により求められる軟化点ということがある)は以下のように測定することができる。

セイコー社製SS-120または、TA Instrument社製Q-400を用いて、厚さ1mmのプレスシート試験片を用いて、昇温速度5/minで1.8mmの平面圧子に2Kg/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、針侵入温度()を求める。

【0054】

針侵入温度がこの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体は耐熱性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましく、さらにシンジオタクティックプロピレンの特徴である透明性を損なわずに、耐熱性、剛性、材料強度など優れるため、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。後述するような触媒系を用い、後述するような重合条件を設定することで、この範囲にある重合体を製造出来る。

【0055】

本発明は、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)、好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体(A')、さらに好ましくはシンジオタクティックプロピレン重合体(A'')を成形して得られる成形体に関する。

【0056】

シンジオタクティックプロピレン重合体の製造方法

本発明のシンジオタクティックポリプロピレン重合体(A)の製造の際の、触媒としては、

(K) 下記一般式[1]で表される架橋メタロセン化合物(本明細書において「成分(K)」ともいう。)、並びに

(B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物および

(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物
とからなる重合用触媒(cat-1)、または該触媒(cat-1)が粒子状担体に担持された重合用触媒(cat-2)が好適に利用されるが、生成する重合体が要件[1]~[3]を満たす性状を示す限りは、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)の製造に用いられる触媒は、該触媒に何ら限定されるものではない。

【0057】

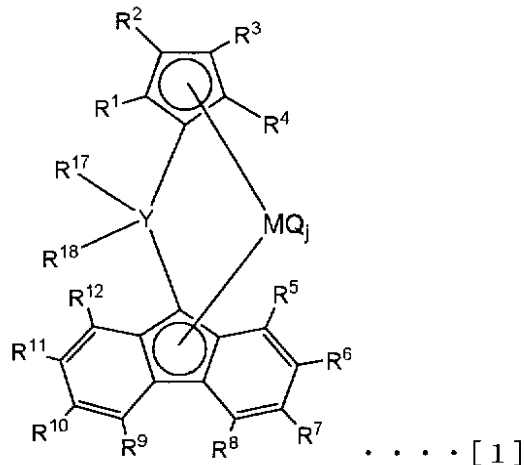
10

20

30

40

【化 1】



【 0 0 5 8 】

前記一般式[1]において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、 R^2 と R^3 とは互いに結合して環を形成していても良く、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} および R^{12} は水素、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、 R^7 および R^{10} の2つの基は水素原子ではなく、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれそれぞれ同一でも異なっているてもよく、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、および R^1 と R^{12} から選ばれる一つ以上の隣接基組み合わせにおいて該隣接基は相互に結合して環を形成していてもよい。

20

【 0 0 5 9 】

R^{17} および R^{18} は、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素原子含有基であり、相互に同一でも異なっているてもよく、置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 6 0 】

MはTi、ZrまたはHfであり、Yは炭素であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組み合わせで選んでもよく、jは1～4の整数である。

30

【 0 0 6 1 】

以下に、この定義を満たす成分(K)の具体例を示す：

シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジペン

40

ンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(3,5-ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-メチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコ

50

エニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ
(ピフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチ
ルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ピフェニルメチル)メチレン(シクロペン
タジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

、
(ベンジル)(n-ブチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(n-ブチル)メチレン(
シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウム
ジクロリド、(ベンジル)(クミル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,
6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)(クミル)メチレ
ン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウ
ムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニ
ル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロ
ブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジ
ルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-
tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタ
ジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シ
クロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレ
ニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチ
ル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シク
ロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジク
ロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチ
ルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(2,
7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-
ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチ
レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジクミル-ブチルフルオレニル)ジルコニ
ウムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジク
ミル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタ
ジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ(トリメチルシリル)-ブチルフルオレニル)ジルコニウ
ムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ(ト
リメチルシリル)-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(
シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジフェニル-ブチルフルオレニル)ジルコニウ
ムジクロリド、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジフェ
ニル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタ
ジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジベンジル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
、ジn-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジベンジル-ブチルフ
ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-
ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジn-ブチルメチ
レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニ
ウムジクロリド、

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオ
レニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフ
ェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレ
ン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウム
ジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert
-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロ
ペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ

10

20

30

40

50

ド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等を例示することができる。

【0062】

上記例示化合物の中では、R⁶、R¹¹がフェニル基、トリル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ビフェニル基などのアリール基または置換アリール基であるものが、高い融点を示すシンジオタクティックプロピレン重合体を与えるので好ましく用いられる。

【0063】

さらには上で例示した化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に変えた化合物や、「ジクロリド」が「ジフロライド」、「ジブロミド」、「ジアイオダイ

10

20

30

40

50

ド」や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となった架橋メタロセン化合物も同様に例示できる。

【 0 0 6 4 】

前記した (K) 架橋メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人による W O 2 0 0 1 / 2 7 1 2 4 号および W O 2 0 0 4 / 0 8 7 7 7 5 号に記載された製造方法を挙げることができる。また、このようなメタロセン化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 6 5 】

前記重合触媒成分 (B) (本明細書において「成分 (B) 」ともいう。) は、(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2) 前記架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および (b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物から構成され、必要に応じて、さらに (C) 粒子状担体から構成される。以下、各成分について具体的に説明する。

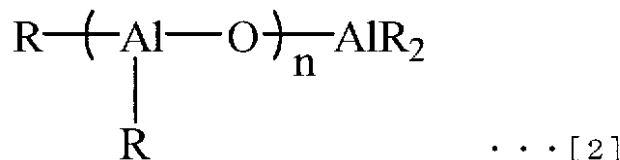
【 0 0 6 6 】

(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物と (本明細書において「成分 (b-1) 」ともいう。) しては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式 [2]

【 0 0 6 7 】

【 化 2 】



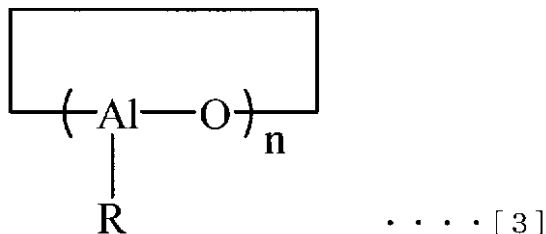
【 0 0 6 8 】

(上記式 [2] において、Rは、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、nは 2 以上の整数を示す。)

および / または一般式 [3]

【 0 0 6 9 】

【 化 3 】



【 0 0 7 0 】

(上記式 [3] において、Rは炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、nは 2 以上の整数を示す。)
で代表される化合物を挙げることができ、特に R がメチル基であるメチルアルミノキサンで n が 3 以上、好ましくは 10 以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。また、特開平 2-167305 号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平 2-24701 号公報、特開平 3-103407 号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に

10

20

30

40

50

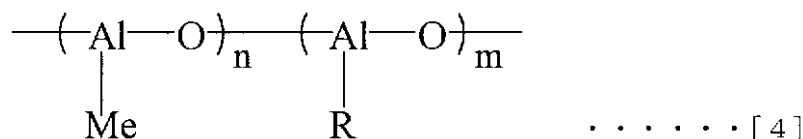
利用できる。

【 0 0 7 1 】

また、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては下記[4]のような修飾メチルアルミノキサン等も挙げられる。

【 0 0 7 2 】

【 化 4 】



10

【 0 0 7 3 】

(上記一般式[4]において、Rは炭素数1～10の炭化水素基、m、nは2以上の整数を示す。)

この修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製されるものである。このような化合物[4]は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOは例えば、US 4 9 6 0 8 7 8等で挙げられている方法で調製してもよいし、市販品をそのまま使用することもできる。また、東ソー・ファインケム社等からも、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを用いて調製した、Rがイソブチル基であるものがMMAOやTMAOといった名称で商業生産されている。このようなMMAOは、各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、具体的には上記式[2]、[3]で表される化合物のようなベンゼンに対して不溶性または難溶性のアルミノキサンとは違い、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解する。なお、「ベンゼン不溶性の」有機アルミニウムオキシ化合物とは、60 のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である有機アルミニウムオキシ化合物をいう。

20

【 0 0 7 4 】

(b-2) 架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物

30

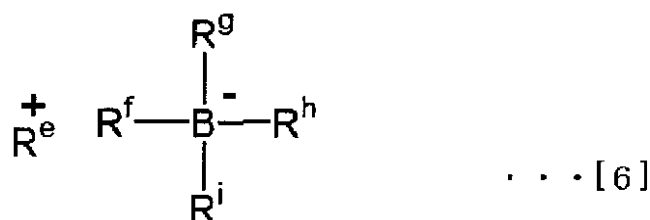
架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)(以下、「イオン性化合物」、または「成分(b-2)」と略称する場合がある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US 5 3 2 1 1 0 6号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【 0 0 7 5 】

本発明において、好ましく採用されるイオン性化合物(b-2)は下記一般式[6]で表される化合物である。

【 0 0 7 6 】

【 化 5 】



40

【 0 0 7 7 】

50

式[6]中、 R^{e+} としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基である。

【0078】

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリス(4-メチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

10

【0079】

アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げることができる。

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

20

30

【0080】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエ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、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタ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)ボレートなどが挙げられる。

40

【0081】

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

【0082】

その他、本出願人によって開示(特開2004-51676号公報)されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

尚、上記のようなイオン性化合物(b-2)は、2種以上混合して用いることができる。

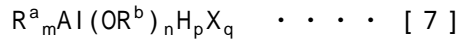
50

【 0 0 8 3 】

(b-3) 有機アルミニウム化合物

オレフィン重合触媒を形成する (b-3) 有機アルミニウム化合物 (本明細書において「成分 (b-3)」ともいう。) としては、例えば下記一般式 [7] で表される有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。

【 0 0 8 4 】



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)

10

このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

20

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

30

一般式 $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

40

エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム

などを挙げることができる。

50

【 0 0 8 5 】

入手容易性の点から、(b-3)有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好んで用いられる。

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、触媒成分は、(K)前記一般式[1]で表される架橋メタロセン化合物、並びに(B)(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)前記架橋メタロセン化合物(K)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とともに、必要に応じて担体(C)を用いることもできる。

【 0 0 8 6 】

(C)担体

前記(C)担体(本明細書において「成分(C)」ともいう。)は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【 0 0 8 7 】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【 0 0 8 8 】

無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【 0 0 8 9 】

前記粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、前記イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【 0 0 9 0 】

前記イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。粘土または粘土鉱物が好ましく、モンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母が特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

有機化合物としては、粒径が $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、またはこれら重合体にアクリル酸、アクリル酸エステル、無水マレイン酸等の極性モノマーを共重合またはグラフト重合させて得られる極性官能基を有する重合体または変成体を例示することができる。これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 9 2 】

また、本発明で用いられる重合用触媒は、必要に応じて有機化合物成分(D)(本明細

10

20

30

40

50

書において「成分(D)」ともいう。)を含むこともできる。

(D)有機化合物成分

本発明において、(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物成分(D)としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0093】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)の製造方法

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)の重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

10

- (1) 成分(K)を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(K)をおよび成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分(K)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(K)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分(K)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0094】

上記(2)～(5)の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

20

成分(B)が担持されている上記(4)、(5)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0095】

また、上記の成分(C)に成分(K)が担持された固体触媒成分、成分(C)に成分(K)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0096】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)の製造においては、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

30

【0097】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(K)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

40

【0098】

成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(K)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)と、成分(K)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)中のアルミニウム原子と、成分(K)中の全遷移金属(M)とのモル比[(b-3)/M]が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

【0099】

50

成分(D)は、成分(B)が成分(b-1)の場合には、モル比 $[(D)/(b-1)]$ が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、成分(B)が成分(b-2)の場合は、モル比 $(D)/(b-2)$ が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、成分(B)が成分(b-3)の場合には、モル比 $[(D)/(b-3)]$ が通常0.01~2、好ましくは0.005~1となるような量で用いられる。

【0100】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200、好ましくは0~170の範囲である。重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

【0101】

上記した重合方法によって得られるシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、その一部が極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル、ビニル基含有有機ケイ素化合物、カルボジイミド化合物などが挙げられる。

【0102】

極性モノマーとしては、特に不飽和カルボン酸またはその誘導体が特に好ましい。不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物、カルボン酸基を有する化合物とアルキルアルコールとのエステル、無水カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物等を挙げることができ、不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。具体的な化合物としては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸〔商標〕(エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)等の不飽和カルボン酸；またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸および/またはその誘導体は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸〔商標〕またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0103】

変性シンジオタクティックプロピレン重合体は、上記のようなシンジオタクティックプロピレン重合体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。シンジオタクティックプロピレン重合体に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、シンジオタクティックプロピレン重合体100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~80重量部の量で使用される。このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。

【0104】

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いることができる。

ラジカル開始剤は、エチレン系重合体および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いること

10

20

30

40

50

ができる。

【0105】

またシンジオタクティックプロピレン重合体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

【0106】

シンジオタクティックプロピレン重合体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、たとえばシンジオタクティックプロピレン重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70～200、好ましくは80～190の温度で、0.5～15時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行うことができる。

10

【0107】

また押出機などを用いて、無溶媒で、シンジオタクティックプロピレン重合体と極性モノマーとを反応させて、シンジオタクティックプロピレン重合体を製造することもできる。この反応は、通常エチレン系重合体の融点以上、具体的には120～250の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。

【0108】

このようにして得られる変性シンジオタクティックプロピレン重合体の変性量（極性モノマーのグラフト量）は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%、さらに好ましくは0.2～10重量%であることが望ましい。

20

【0109】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体に上記の変性シンジオタクティックプロピレン重合体が含まれると、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、また成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。

【0110】

また前記変性シンジオタクティックプロピレン重合体を架橋することによって、架橋電線、架橋パイプにも好適に利用される場合がある。

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体（A）には、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレンまたはスチレン系エラストマーを含んでもよいが、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレンまたはスチレン系エラストマーを含まない場合も一つの態様である。

30

【0111】

また本発明に係るシンジオタクティックプロピレン重合体（A）の成形性をさらに改善させる、すなわち結晶化温度を高め結晶化速度を速めるために、特定の任意成分である核剤を含んでも良い。この場合、例えば核剤はジベンジリデンソルピトール系核剤、リン酸エステル塩系核剤、ロジン系核剤、安息香酸金属塩系核剤、フッ素化ポリエチレン、2,2-メチレンビス（4,6-ジtert-ブチルフェニル）燐酸ナトリウム、ピメリン酸やその塩、2,6-ナフタレン酸ジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド等であり、配合量は特に制限はないが、プロピレン系重合体組成物に対して0.1～1重量部程度があることが好ましい。配合タイミングに特に制限は無く、重合中、重合後、あるいは成形加工時での添加が可能である。

40

【0112】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体（A）には、発明の目的を損なわない範囲で、耐候安定剤、耐熱安定剤、耐電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、発泡剤、結晶化助剤、防曇剤、透明核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、離型剤、衝撃改良剤、抗UV剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0113】

シンジオタクティックプロピレン重合体（A）は、各成分を上記のような範囲で種々の公知の方法、例えば、スラリー相、溶液相または気相により連続式またはバッチ式に多段

50

重合する方法、ヘンシェルミキサー、V - ブレンダー、リボブレンダー、タンブラブレンダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して製造することができる。

【0114】

成形方法および該方法によって得られる成形体

上記の方法で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、その変性体、または該シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と該シンジオタクティックプロピレン重合体(A)とは異なるポリマーとの組成物は、成形性、耐熱性に優れ、また成形性、耐熱性、透明性、機械特性と強度のバランスに優れた成形体を得ることができるため、従来シンジオタクティックポリプロピレンを使用することが実用上は難しかった、ポリオレフィン用途に広く用いることができるが、特にシンジオタクティックプロピレン重合体(A)をたとえばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメント、他の種々形状の成形体に成形して利用することができる。またシンジオタクティックプロピレン重合体(A)を用いてなる成形体は、成形体の一部にシンジオタクティックプロピレン重合体(A)が含まれていればよく、すなわち成形体の一部にシンジオタクティックプロピレン重合体(A)が用いられていれば良く、また成形体の全部にシンジオタクティックプロピレン重合体(A)が用いられていても良い。成形体の一部にシンジオタクティックプロピレン重合体(A)が用いられている例としては、多層積層体が挙げられる。多層積層体として具体的には、少なくともその1層がシンジオタクティックプロピレン重合体(A)を含有してなる層である積層体であって、多層フィルム及びシート、多層容器、多層チューブ、水系塗料の一構成成分として含まれる多層塗膜積層体などがあげられる。

【0115】

本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は押出成形、射出成形、インフレーション成形、押出ラミ成形、キャスト成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形、パウダースラッシュ成形などの公知の熱成形方法により成形することが出来る。さらに繊維、モノフィラメント、不織布などに使用することができる。

【0116】

これらの成形体には、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体(積層体等)が含まれる。なお、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)は成形過程で架橋されたものを用いてもよい。

【0117】

成形体としては具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形、パウダースラッシュ成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。以下に数例挙げて成形体を説明する。

【0118】

本発明の成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム(未延伸)、パイプ、ホース、電線被覆、チューブなどが挙げられ、特にシート(表皮材)、フィルム、チューブ、カテーテル、モノフィラメント(不織布)などが好ましい。

【0119】

上記の方法で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、その変性体、または該シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と該シンジオタクティックプロピレン重合体(A)とは異なるポリマーとの組成物は、透明性、耐衝撃性、耐熱性、柔軟性または剛性、耐摩耗性、表面硬度、収縮性、防音性、制振性、カット性、高破壊電圧、耐放射線性、耐デグラ性、均一発泡性、ゴム弾性、耐キンク性、伸縮性、クリープ特性、粘着性、柔軟改質性、透明化改質性などに優れることから下記用途に好適に使用することができる。

【 0 1 2 0 】

用途としては、一般的には、食品容器、飲料ボトル、パイプ、食品包材、レトルト容器、医療容器、輸液バッグ、衣装ケース、透明基板、透明シーラント、シーラント、自動車内外装材、自動車表皮材、耐磨耗自動車内外装材、モール材、自動車用シール材、建材表皮材、シュリンクフィルム、ラップフィルム、多孔フィルム、積層体、防音材、制振材、防振材、吸音材、遮音材、発泡体、発泡材、クッション材、マスキングフィルム、コンデンサー用フィルム、プロテクトフィルム、反射フィルム、ダイシングフィルム、積層体（ガラス含む）、電線ケーブル、延伸フィルム、形状記憶材料、合わせガラス用フィルム、防弾材、防弾ガラス用フィルム、太陽電池封止材、耐放射線フィルム、耐線フィルム、フローマーク改質材、ウエルド改質材、不織布、伸縮性不織布、改質材、接着材、相容化剤（グラフト変性）、耐チッピング材、耐チッピング性改良材、延伸フィルム、ウエルド改質材、ラップフィルム、キャパシター用フィルムなどが挙げられる。

10

【 0 1 2 1 】

シンジオタクティックプロピレン重合体（A）を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したプロピレン組成物を特定のダイスなどから押出すことにより所望の形状に成形することができる。

【 0 1 2 2 】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

20

【 0 1 2 3 】

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200μm程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【 0 1 2 4 】

また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。インフレーション成形時にはドロウダウンを生じにくい。

シンジオタクティックプロピレン重合体（A）を用いてなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、機械特性、耐熱性、伸縮性、耐衝撃性、耐老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。

30

【 0 1 2 5 】

この場合、シンジオタクティックプロピレン重合体（A）を用いてなるシートおよびフィルム成形体は多層成形体であっても良く、シンジオタクティックプロピレン重合体を少なくとも1層含有している多層積層体として用いられる。

【 0 1 2 6 】

また、フィラメント成形体は、たとえば熔融したシンジオタクティックプロピレン重合体（A）を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。具体的にはスパンボンド法、メルトブロン法が好適に用いられる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行えばよく、通常5～10倍程度の倍率で行うことが望ましい。シンジオタクティックプロピレン重合体（A）からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、柔軟性、耐熱性および耐衝撃性、伸縮性に優れている。

40

【 0 1 2 7 】

射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、シンジオタクティックプロピレン重合体（A）を種々の形状に射出成形して製造することができる。前記プロピレン組成物を用いてなる射出成形体は帯電しにくく、透明性、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

50

【0128】

ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)をブロー成形することにより製造することができる。この場合、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)からなるブロー成形体は多層成形体であっても良く、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)を少なくとも1層含有している。

【0129】

たとえば押出ブロー成形では、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)を樹脂温度100～300の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130～300で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

10

【0130】

また、射出ブロー成形では、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)を樹脂温度100～300でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120～300で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0131】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)を用いてなるブロー成形体は、透明性、剛性または柔軟性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに防湿性にも優れている。

20

プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形(モールドスタンピング成形)する際の基材をシンジオタクティックプロピレン重合体で形成することができる。

【0132】

このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

【0133】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)を用いてなるプレス成形体は帯電しにくく、剛性または柔軟性、耐熱性、透明性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

30

【0134】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)を用いてなる発泡成形体は高発泡倍率で得られ、また良好な射出成形性を有し、高い剛性と材料強度とを有することが挙げられる。

【0135】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)は自動車のインストルメントパネル、ドアトリムなどの内装表皮材などの真空成形体を製造することができる。該成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

40

【0136】

本発明のプロピレン系重合体(A)を成形することによって、自動車部品、家電部品、玩具、雑貨などのパウダースラッシュ成形体を製造することができる。該成形体は帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

【0137】

また、本発明の成形体としては、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)からなる層を少なくとも一層有する積層体を挙げることができる。

本発明のプロピレン系重合体(A)は、特に押出し成形体(フィルム、シートなど)、

50

インフレーション成形体、射出成形体、ブロー成形体、繊維に好適であり、透明性と耐熱性の観点から押出成形体、インフレーション成形体、射出成形体、ブロー成形体に特に好適である。

【0138】

本発明のプロピレン系重合体(A)は、例えば容器または不織布に好適である。前記容器としては、例えば冷凍保存容器、レトルトパウチなどの食品容器、ボトル容器などが挙げられる。また医療容器、輸液バッグなども例示できる。

【0139】

[実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において各物性は以下のように測定した。

【0140】

極限粘度[]

デカリン溶媒を用いて、135 で測定した値である。すなわち重合パウダー、ペレットまたは樹脂塊約20mgをデカリン15mlに溶解し、135 のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求めた(下式参照)。

【0141】

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

n-デカン可溶部量

シンジオタクティックプロピレン重合体のサンプル5gにn-デカン200mlを加え、145 で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20 まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物(n-デカン不溶部)をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中に入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物をアセトンからろ別し、その後乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。n-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

【0142】

$$n\text{-デカン可溶部量 (wt\%)} = [\text{析出物重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

分子量分布(Mw/Mn)

分子量分布(Mw/Mn)は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GNH6-HHTを2本およびTSK gel GNH6-HHTLを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mlとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 < M_w < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0143】

ポリマー中のエチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量

エチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量の定量化は日本電子(株)製JNM-GX-500型NMR測定装置を用いて、下記のように測定した。試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入して、120 で ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。得られた ^{13}C -NMRスペクトルにより、エチレン、プロピレン、 α -オレフィンの組成を定量化した。

【0144】

10

20

30

40

50

融点 (T_m)、融解熱量 (H)

パーキンエルマー社製 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、窒素雰囲気下 (20 ml/min)、約 5 mg の試料を 200 まで昇温、 10 分間保持した後、 10 / 分で 30 まで冷却した。 30 で 5 分間保持した後、 10 / 分で 200 まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から融点、ピークの積算値から融解熱量を算出した。

【 0 1 4 5 】

なお、本願実施例に記載したプロピレン系重合体において、二本のピークが観測された場合、低温側ピークを T_{m1} 、高温側ピークを T_{m2} とした場合に、 T_{m2} を、本願請求項 1 の要件 [2] で定義する T_m であるとする。

【 0 1 4 6 】半等温結晶化時間 ($t_{1/2}$)

試料 5 mg 程度を専用アルミパンに詰め、パーキンエルマー社製 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、 30 から 200 までを 320 / min で昇温し、 200 で 5 分間保持したのち、 200 から等温結晶化温度 110 までを 320 / min で降温し、各等温結晶化温度に保持して得られた DSC 曲線から、半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を得た。ここで半結晶化時間 ($t_{1/2}$) は等温結晶化過程開始時間 (200 から等温結晶化温度に到達した時刻) $t = 0$ として求めた。本発明の組成物は上記のようにして $t_{1/2}$ を求めることが出来るが、例えば、ある等温結晶化温度、例えば 110 で結晶化しない場合は、便宜的に 110 以下の等温結晶化温度で測定を数点実施し、その外挿値より半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を求めた。

【 0 1 4 7 】MFR

JIS K - 6721 に準拠して、 230 で 2.16 kgf の荷重にて測定した。

各種測定用プレスシートの作製法

200 に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、 10 MPa の圧力シート成形した。 $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ 厚のシート (スパーサー形状; $240 \times 240 \times 2 \text{ mm}$ 厚の板に $80 \times 80 \times 0.5 \sim 3 \text{ mm}$ 、4 個取り) の場合、余熱を $5 \sim 7$ 分程度し、 10 MPa で $1 \sim 2$ 分間加圧した後、 20 に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、 10 MPa で圧縮し、 5 分程度冷却して測定用試料を作成した。熱板として 5 mm 厚の真鍮板を用いた。上記方法により作製したサンプルを用いて各種物性評価試料に供した。

【 0 1 4 8 】引張り弾性率

1 mm 厚プレスシートより、JIS K 6301 に準拠して、JIS 3 号ダンベル用オーダダンベルにより打ち抜き、評価試料に供した。試料は、スパン間: 30 mm 、引張り速度 30 mm/min で 23 にて測定した。

【 0 1 4 9 】Izod 衝撃強度

ASTM D - 256 に準拠して、 3 mm 厚プレスシートから 12.7 mm (幅) \times 3.2 mm (厚さ) \times 64 mm (長さ) の試験片を打ち抜き、機械加工のノッチをいれて、 0 で測定した。

【 0 1 5 0 】TMA 測定による軟化温度

JIS K 7196 に準拠し、厚さ 1 mm の試験片を用いて、昇温速度 5 / min で 1.8 mm の平面圧子に 2 kgf/cm^2 の圧力をかけ、TMA 曲線より、軟化温度 () を求めた。

【 0 1 5 1 】内部ヘイズ用測定サンプルの作製方法

1 mm t プレスシートの場合、上記の各種測定用プレスシートの作製法に沿って試験用サンプルを作製した。また、 2 mm t 射出片の場合、東芝 (株) 社製射出成形機 IS - 5

10

20

30

40

50

5を用いて、樹脂温度200、射出圧1000kgf/cm²、金型温度40の条件下で成形した。厚さ2mm×縦120mm×横130mmの角板の試験片を作製した。

【0152】

内部ヘイズ(%)

厚さ1mmプレスシートを試験片として用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

【0153】

射出成形性評価

東芝社製55トン射出成形機を用いて樹脂温度200、金型温度40、却時間は20秒(条件1)ならびに1秒(条件1)の2条件で実施した。成形性は5回射出成形を行い、突き刺しピンによる金型からの剥離があり連続運転可能な場合;、金型からの剥離が1度でもできなかった場合;、金型からの剥離がなく連続運転不可能な場合;×として評点をつけた。

【0154】

[触媒合成例]

ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドは、特開2004-189668号の合成例3に記載された方法で製造した。

【0155】

ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドは以下のようにして製造した。

(i) 2,7-ジブromo-3,6-ジtert-ブチル-フルオレンの合成

窒素雰囲気下、300mLの3口フラスコにBull. Chem. Soc. Jpn., 59, 97 (1986)に記載の方法に従って合成した3,6-ジtert-ブチル-フルオレン15.22g(54.7mmol)とプロピレンカーボネート170mLを加え攪拌した。この溶液にN-ブromoコハク酸イミド20.52g(115mmol)を添加し、80にて5時間加熱攪拌した。その後自然放冷し、反応溶液を水800mLに添加し、室温で15分間攪拌後、析出した固体をろ別した。得られた固体をエタノール10mLで5回洗浄した。その後この固体にn-ヘキサンと少量のジクロロメタンの混合溶液を加え、60に加熱し全て溶解後、20で一晩静置させた。析出した結晶をヘキサン5mLで3回洗浄し、目的物を得た(収量21.16g、収率76%)。目的物の同定は¹H-NMR, FD-MSスペクトルによって行った。

【0156】

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): 1.60 (s, tBu(Flu), 18H), 3.75 (s, Flu-9H, 2H), 7.73 (s, Flu, 2H), 7.81 (s, Flu, 2H).

MS (FD): M/z 436(M⁺).

(ii) 2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチル-フルオレンの合成

窒素雰囲気下、300mLの3口フラスコに2,7-ジブromo-3,6-ジtert-ブチル-フルオレン8.15g(18.7mmol)、Pd(PPh₃)₄ 1.08g(0.93mmol)に脱水1,2-ジメトキシエタン120mLを加え、室温で20分間攪拌した。この溶液にフェニルほう酸5.01g(41.1mmol)のエタノール20mL溶液を添加し、室温で20分間攪拌した後、2.0mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液を37.4mL(74.8mmol)添加した。その後18時間加熱還流し、自然放冷後、氷浴下、希塩酸でクエンチした。エーテルを添加し可溶部を抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で2回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。その後溶媒を留去し、得られた固体をカラムクロマトで分離し目的物を得た(収量4.36g、収率54%)。目的物の同定は¹H-NMR, FD-MSスペクトルによって行った。

【0157】

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): 1.29 (s, tBu(Flu), 18H), 3.78 (s, Flu-9H, 2H), 7.16 (s, Flu, 2H), 7.34 (br, PhFlu, 10H), 7.97 (s, Flu, 2H).

MS (FD): M/z 430(M⁺).

(iii) 6,6-ジベンゾフルベンの合成

窒素雰囲気下で500mLの3口フラスコにシクロペンタジエン8.0g(121mmol)、脱水テトラヒドロフラン100mLを加えて攪拌した。この混合溶液を氷浴で冷却し、濃度1.57mol/Lのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液80mL(125.6mmol)を加えた。その後室温で3時間攪拌し、得られた白色スラリーを氷浴で冷却した後、1、3-ジフェニル-2-プロパノン25.0g(118mmol)を脱水テトラヒドロフラン50mLに溶かした溶液を加えた。その後室温で12時間攪拌し、得られた黄色溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液でクエンチした。n-ヘキサン100mLを加えて可溶分を抽出し、この有機相を水、飽和食塩水で洗浄後に硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残留物をカラムクロマトグラフィーで精製することによって黄色固体の目的物を得た(収量3.7g、収率12%)。目的物の同定は¹H-NMRによって行った。

10

【0158】

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): 3.69 (s, PhCH₂, 4H), 6.60-6.72 (m, Cp, 4H), 7.13-7.32 (m, PhCH₂, 10H).

(iv) ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン)の合成

窒素雰囲気下、2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン1.60 g (3.71 mmol)に脱水テトラヒドロフランmLを加え攪拌を行った。この溶液を氷浴で冷却し、1.56 mol/Lのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液2.65 mL (4.13 mmol)を添加した。室温で2時間攪拌した。得られた赤色溶液をドライアイス-メタノールバスで-78℃に冷却し、6,6-ジベンゾフルベン1.06 g (4.10 mmol)のテトラヒドロフラン20 mL溶液を20分間かけて滴下した。その後徐々に室温まで昇温しながら18時間攪拌した。得られた黒赤色溶液に1 N塩酸を60 mL添加して反応を終了させた。ジエチルエーテル80mLを添加し分液を行い、可溶分を抽出した。この有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、水で2回、飽和食塩水で1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製することにより、白黄色粉末の目的物を得た(収量0.59 g、収率23%)。目的物の同定は¹H-NMR, FD-MSスペクトルによって行った。

20

【0159】

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): 1.25 (s, tBu(Flu), 18H), 2.66 (br, CpH, 1H), 3.22 (br, CH₂Ph, 4H), 4.41 (br, Flu-9H, 1H), 5.85-6.51 (m, Cp, 4H), 6.82-7.40 (m, Ph(Flu) and CH₂Ph and Flu, 22H), 7.67 (s, Flu, 2H).

30

MS (FD): M/z 688(M⁺).

(v) ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mLのシュレンク管にジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレン)0.59 g (0.855 mmol)、脱水ジエチルエーテル40 mLを加えて攪拌した。この混合スラリー溶液を氷浴で冷却し、濃度1.56 mol/Lのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液1.21 mL (1.88 mmol)を加え、徐々に室温まで昇温しながら45時間攪拌した。この赤色反応液をドライアイス/メタノールバスで-78℃

に冷却した後、四塩化ジルコニウム0.200 g (0.858 mmol)を加えた。その後徐々に室温まで昇温しながら42時間攪拌し、赤橙色懸濁液を得た。溶媒を減圧留去した後、窒素下でn-ヘキサンに溶解させ、セライトを詰めたグラスフィルターを通してn-ヘキサンで洗浄し、n-ヘキサンに溶解しなかった橙色粉末をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶解部の溶媒を留去し、ジエチルエーテル/冷n-ペンタンで洗浄した、乾燥させて橙色粉末として目的生成物を得た(収量515 mg、収率71%)。目的物の同定は¹H-NMR, FD-MSスペクトルによって行った。

40

【0160】

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): 1.30 (s, tBu(Flu), 18H), 3.82 (d, J=15.5 Hz, CH₂Ph, 2H), 3.93 (d, J=15.5 Hz, CH₂Ph, 2H), 5.80 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.25 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.97-7.34 (m, Ph(Flu) and CH₂Ph, 20H), 7.37 (s, Flu, 2H), 8.32 (s, Flu, 2H).

50

MS (FD) : M/z 848(M^+).

ジフェニルメチレン (3 - tert - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) 2, 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドは、国際公開 2004/087775 号パンフレットの実施例 3 c 記載の方法により製造した。

【0161】

〔重合例 1〕

(シンジオタクティックプロピレン重合体 (A 1) の合成)

十分に窒素置換した内容量 3 m^3 の反応槽に n-ヘプタン 1000 L を装入し、常温にてメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53\text{ mol/l}$) を 610 mL (0.93 mol) を滴下した。一方、十分に窒素置換した内容量 5 L の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53\text{ mol/l}$) を 610 mL (0.93 mol)、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 1.30 g (1.86 mmol) のトルエン溶液を加え、20 分間攪拌した。この溶液を反応槽に加え、その後水素 3200 NL を $19\text{ Nm}^3/\text{h}$ で 10 分間かけて供給した。その後プロピレンを 65 kg/h 、水素は反応槽内の気相濃度が $53\text{ mol}\%$ になるように供給しながら重合を開始した。水素の反応槽内の気相濃度 $53\text{ mol}\%$ を保ちながら、プロピレンを 65 kg/h の量で連続的に供給し、25 度で 4 時間重合を行った後、少量のジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルを添加し重合を停止した。得られたポリマーをヘプタン 1.8 m^3 で洗浄し、80 で 15 時間減圧乾燥を行った結果、ポリマー 100 kg が得られた。重合活性は $13.4\text{ kg-PP/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 1.90 dl/g 、 $Tm_1 = 152$ 、 $Tm_2 = 159$ であり、 $rrrr$ 分率 = 94% であった。

【0162】

〔重合例 2〕

(シンジオタクティックプロピレン重合体 (A 2) の合成)

十分に窒素置換した内容量 500 mL のガラス製オートクレーブにトルエン 250 mL を装入し、プロピレンを 150 リットル/時間 の量で流通させ、25 で 20 分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量 30 mL の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53\text{ mol/l}$) を 5.00 mmol 、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7 - ジフェニル - 3, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $5.0\text{ }\mu\text{mol}$ を加え、20 分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを 150 リットル/時間 の量で連続的に供給し、常圧下、25 で 10 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80 で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 6.95 g が得られた。重合活性は $7.58\text{ kg-PP/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は 2.54 dl/g 、 $Tm_1 = 157$ 、 $Tm_2 = 162$ であり、 $rrrr$ 分率 = 95% であった。

【0163】

〔重合例 3〕

(シンジオタクティックプロピレン重合体 (A 3) の合成)

十分に乾燥し、窒素置換した、内容量 2.0 L の SUS 製オートクレーブにヘプタン 1.0 L を装入し、続いて攪拌しながらプロピレンガスを 0.3 MPaG まで導入しパージを行った。これを 3 回繰り返した。一方、十分に窒素置換した内容量 50 mL の枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A1 = 1.53\text{ mol/l}$) を 1.80 mmol 、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7 - ジフェニル - 3, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $1.8\text{ }\mu\text{mol}$ を加え、15 分間攪拌した。この溶液を

、プロピレンを流通させておいたSUS製オートクレーブのヘプタン中に加え、重合を開始した。プロピレンガスを内圧0.2MPaGになるように連続的に供給し、25で60分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ヘプタンスラリーから、ろ過操作によりポリマーを回収し、80で6時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー75.4gが得られた。重合活性は42.0kg-PP/mol-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は2.4dl/g、 $T_m = 161$ であり、rrrr分率=97%であった。

【実施例1】

【0164】

〔重合例1〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン重合体100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのTris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphiteを0.1重量部、耐熱安定剤としてのBenzenepropanoic acid,3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-,2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropoxy]methyl]-1,3-propandiol esterを0.1重量部、中和剤としてのステアリン酸カルシウムを0.1重量部配合する。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル(2軸バッチ式熔融混練装置)を用い、設定温度200で、樹脂仕込み量40g(装置バッチ容積=60cm³)、50rpm、5分間熔融混練後、取り出し20設定の冷却プレスでシートとし、これを適当な大きさに切断するなどして測定用試料とした。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。各種物性結果を表2に示す。さらに該重合体に対して上記添加剤を同量配合し、プラボー社製2軸押出機BT-30(30mm、L/D=46、同方向回転、ニーデイングゾーン4カ所)を用い、設定温度230で、樹脂押出量50g/min、200rpmで造粒して射出成形評価テストに用いた。結果を表3に示す。比較例に比べて、成形性と耐熱性に優れ、さらに透明性、機械特性と強度のバランスに優れている。

【実施例2】

【0165】

〔重合例2〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン重合体100重量部に対して、実施例1に記載の添加剤を同量配合する。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル(二軸バッチ式熔融混練装置)を用い、設定温度200で、樹脂仕込み量40g(装置バッチ容積=60cm³)、50rpm、5分間熔融混練後、取り出し20設定の冷却プレスでシートとし、これを適当な大きさに切断するなどして測定用試料とした。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。各種物性結果を表2に示す。比較例に比べて、成形性と耐熱性に優れ、さらに透明性、機械特性と強度のバランスに優れている。

【実施例3】

【0166】

〔重合例3〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン重合体(A-3)100重量部に対して、実施例1に記載の添加剤を同量配合する。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル(二軸バッチ式熔融混練装置)を用い、設定温度200で、樹脂仕込み量40g(装置バッチ容積=60cm³)、50rpm、5分間熔融混練後、取り出し20設定の冷却プレスでシートとし、これを適当な大きさに切断するなどして測定用試料とした。また、該試料を用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。各種物性結果を表2に示す。比較例に比べて、成形性と耐熱性に優れ、さらに透明性、機械特性と強度のバランスに優れている。

【0167】

〔比較例1〕

TOTAL社製ポリプロピレン1471ペレットを用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。各種物性結果を表2に示す。該ペレットを射出成形評価テストに用いた。結果を表3に示す。実施例に比べて、成形性と耐熱性に劣り、機械特性と強度のバランスにも劣る。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 8 】

〔 比較例 2 〕

(株)プライムポリマー社製ポリプロピレンF327ペレットを用いてプレスシートを作成して、物性を測定した。各種物性結果を表2に示す。該ペレットを射出成形評価テストに用いた。結果を表3に示す。実施例に比べて、耐熱性に劣り、透明性、機械特性と強度のバランスにも劣る。

【 0 1 6 9 】

【表1】

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
融点(T _m)	(°C)	152/158	157/162	161	113/125	137/145
結晶化温度(T _c)	(°C)	104	110	111	66	99
ΔH	(mJ/mg)	60	59	68	33	66
t _{1/2} (110°C)	(sec)	138	98	86	22730	299
r.r.r.	(%)	94	95	97	69	—
デカン可溶部量	(%)	<0.5	<0.5	<0.5	25	<0.5
[η]	(dL/g)	1.9	2.9	2.4	1.6	2.2
密度	(g/cm ³)	0.882	0.883	0.881	0.877	0.898
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0	—

10

【 0 1 7 0 】

【表2】

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
引張り弾性率	(MPa)	827	858	822	558	814
引張り破断強度	(MPa)	36	39	36	18	25
伸び	(%)	577	592	512	535	1092
針進入温度	(°C)	155	158	162	121	137
内部Haze _{1mm}	(%)	24	20	20	23	71

20

【 0 1 7 1 】

【表3】

	離型性試験	
	条件1	条件2
実施例1	○	○
実施例2	—	—
比較例1	×	×
比較例2	○	○

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 2 】

本発明のシンジタクティックプロピレン重合体は、既存の重合体に比べて、結晶化速度および結晶化温度が改善された、成形性に優れたシンジオタクティックプロピレンである。また該重合体から得られる成形体は、耐熱性、透明性、剛性と強度等のバランスに優れるので、これまでアイソタクティックポリプロピレンでは適用できなかった様々な新用途が期待される。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 3 】

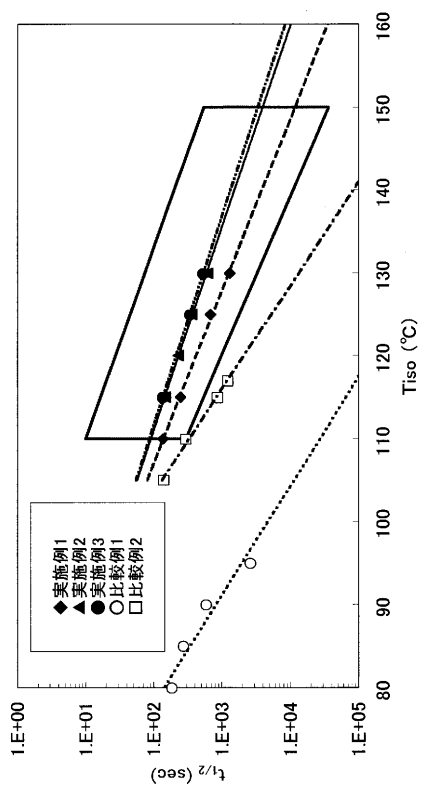
【図1】本発明の実施例および比較例記載のシンジオタクティックプロピレン重合体について、特定の等温結晶化温度(T_{iso})と該温度における半結晶化時間(t_{1/2})との関係をプロットした図である。なお太線で囲まれた部分は本願請求項1の要件[3]で定義された

40

50

パラメーター不等式 (Eq-1) の領域を示す。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 中川 貴
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 土肥 靖
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 山口 智弘
山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 樋口 匡史
大阪府高石市高砂 1 - 6 株式会社ブライムポリマー内
- (72)発明者 一木 康夫
大阪府高石市高砂 1 - 6 株式会社ブライムポリマー内

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 8 9 6 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 8 2 7 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 7 5 7 5 9 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 1 9 5 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 1 4 6 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 3 8 5 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 0 0 4 5 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 1 0 / 0 0 - 1 0 / 1 4
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4