

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5400794号
(P5400794)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 23/14 (2006.01) CO8L 23/14
CO8F 210/06 (2006.01) CO8F 210/06

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2010-538564 (P2010-538564)	(73) 特許権者	506126071
(86) (22) 出願日	平成20年12月9日 (2008. 12. 9)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2011-506717 (P2011-506717A)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(43) 公表日	平成23年3月3日 (2011. 3. 3)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/067051		イタリア国 20127 ミラノ、ヴィア
(87) 国際公開番号	W02009/080485		・ソベルガ 14A
(87) 国際公開日	平成21年7月2日 (2009. 7. 2)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成23年11月18日 (2011. 11. 18)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	07150111.8	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成19年12月19日 (2007. 12. 19)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	61/008, 475		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成19年12月20日 (2007. 12. 20)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質で可撓性のポリオレフィン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全てのパーセント量が重量基準で、以下の成分：

(A) 6 ~ 10 % のヘキセン - 1 を含み、0.5 ~ 100 g / 10 分のメルトフローレート (ISO - 1133、230 / 2.16 kg にしたがって測定される MFR) を有し、130 ~ 150 の融点を有する、プロピレンとヘキセン - 1 とのコポリマー 15 ~ 40 % ; 及び

(B) 40 % 以下の量のエチレンを含み、70 % より大きい室温におけるキシレン中の溶解度を有する、

エチレンと、プロピレン又は $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ の - オレフィンと (ここで R は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル基である)、場合によっては少量のジエンとのコポリマー、或いは、エチレンとプロピレンと該 - オレフィンと場合によっては少量のジエンとのコポリマー 60 ~ 85 % ;

からなるポリオレフィン組成物。

【請求項 2】

1.5 ~ 6.5 dL / g の固有粘度値を有する、室温においてキシレン中に可溶のフラクションを含む、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 3】

0.4 ~ 30 g / 10 分の MFR 値を有する、請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィン組成物。

10

20

【請求項 4】

コポリマー（Ａ）がマグネシウム二ハロゲン化物上に担持されている立体特異性チーグラー・ナッタ重合触媒を用いることによって製造される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン組成物を含む製造物品。

【請求項 6】

ジオメンブレン又は屋根用膜材の形態の、請求項 5 に記載の製造物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、著しく低い値の曲げ弾性率及びショア硬度、並びに改良された引張特性を有する熱可塑性ポリオレフィン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

良好な熱可塑性挙動を保持しながら高い可撓性を有するポリオレフィン組成物が当該技術において開示されている。これらは、ポリオレフィンに固有の価値のある特性（例えば、化学的不活性、機械特性、及び非毒性）のために、多くの適用分野において用いられている。

【0003】

20

特に、EP - A - 4 7 2 9 4 6 においては、重量部で、

（Ａ）アイソタクチックプロピレンホモポリマー又はコポリマー 10 ～ 50 部；

（Ｂ）室温においてキシレン中に不溶のエチレンコポリマーフラクション 5 ～ 20 部；及び

（Ｃ）40 重量％未満のエチレンを含み、室温においてキシレン中に可溶であり、1.5 ～ 4 dL / g の固有粘度を有するエチレンコポリマーフラクション 40 ～ 80 部；を含み、全ポリオレフィン組成物に対する（Ｂ）及び（Ｃ）フラクションの合計の重量％が 50 ～ 90 ％であり、（Ｂ）／（Ｃ）の重量比が 0.4 より小さい可撓性エラストマーポリオレフィン組成物が記載されている。

【0004】

30

かかる組成物は、150 MPa 未満の曲げ弾性率及び低い値のショア硬度を示す。

WO - 0 3 / 0 1 1 9 6 2 においては、全てのパーセント量が重量基準で、以下の成分：

（Ａ）プロピレンホモポリマー又はコポリマー 8 ～ 25 ％；

（Ｂ）1：5 ～ 5：1 の重量比のプロピレンと 1 種類又は複数の他の - オレフィンとの第 1 及び第 2 のエラストマーコポリマー、ここで該コポリマーは、45 ％以下のかかる 1 種類又は複数の - オレフィンを含み、特定の値の室温におけるキシレン中の溶解度及びキシレン可溶フラクションの固有粘度を有する；を含む軟質ポリオレフィン組成物が記載されている。

【0005】

40

かかる組成物は、EP - A - 4 7 2 9 4 6 において開示されている組成物に対して更に低い値の曲げ弾性率を示す。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 4 7 2 9 4 6 号

【特許文献 2】国際公開第 0 3 / 0 1 1 9 6 2 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

しかしながら、特に破断点引張応力に関するかかる組成物の引張特性は、なお向上させることができるであろう。より高い値の引張特性は、特にジオメンブレン及び屋根用膜材の分野に適用するために望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

ここで、驚くべきことに、プロピレンとヘキセン - 1 との特定の copolymer を、室温におけるキシレン中の高い溶解度を有するエチレン copolymer と組み合わせて用いると、可撓性（低い曲げ弾性率）、柔軟性、及び引張特性の特異な望ましいバランスが得られることが見出された。

【0009】

而して、本発明は、全てのパーセント量が重量基準で、以下の成分：

(A) 2.5 ~ 10 %、好ましくは 6 ~ 10 % のヘキセン - 1 を含み、0.5 ~ 100 g / 10 分、好ましくは 0.5 ~ 70 g / 10 分、より好ましくは 2 ~ 70 g / 10 分、特に 3 ~ 70 g / 10 分のメルトフローレート (ISO - 1133、230 / 2.16 kg にしたがって、則ち 230 において 2.16 kg の負荷を用いて測定される MFR) を有するプロピレンとヘキセン - 1 との copolymer 15 ~ 40 %、好ましくは 21 ~ 35 %、より好ましくは 25 ~ 35 %、特に 26 ~ 35 %；及び

(B) 40 % 以下、好ましくは 15 ~ 40 %、より好ましくは 15 ~ 37 % の量のエチレンを含み、70 % より大きく、好ましくは 80 % より大きく、より好ましくは 85 % より大きい室温におけるキシレン中の溶解度を有する、エチレンと、プロピレン又は $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ の α -オレフィン（ここで R は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル基である）、及び場合によっては少量のジエンとの copolymer、或いはエチレンとプロピレン及び該 α -オレフィン並びに場合によっては少量のジエンとの copolymer 60 ~ 85 %、好ましくは 65 ~ 79 %、より好ましくは 65 ~ 75 %、特に 65 ~ 74 %；

を含むポリオレフィン組成物を提供する。

これに限定されるものではないが、本発明は以下の態様の発明を包含する。

[1] 全てのパーセント量が重量基準で、以下の成分：

(A) 2.5 ~ 10 % のヘキセン - 1 を含み、0.5 ~ 100 g / 10 分のメルトフローレート (ISO - 1133、230 / 2.16 kg にしたがって測定される MFR) を有するプロピレンとヘキセン - 1 との copolymer 15 ~ 40 %；及び

(B) 40 % 以下の量のエチレンを含み、70 % より大きい室温におけるキシレン中の溶解度を有する、

エチレンと、プロピレン又は $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ の α -オレフィンと（ここで R は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル基である）、場合によっては少量のジエンとの copolymer、或いは、エチレンとプロピレンと該 α -オレフィンと場合によっては少量のジエンとの copolymer 60 ~ 85 %；

を含むポリオレフィン組成物。

[2] 1.5 ~ 6.5 dL / g の固有粘度値を有する、室温においてキシレン中に可溶のフラクションを含む、[1] に記載のポリオレフィン組成物。

[3] 0.4 ~ 30 g / 10 分の MFR 値を有する、[1] に記載のポリオレフィン組成物。

[4] copolymer (A) が 125 ~ 150 の融点を有する、[1] に記載のポリオレフィン組成物。

[5] copolymer (A) がマグネシウム二ハロゲン化物上に担持されている立体特異性チーグラ-ナッタ重合触媒を用いることによって製造される、[1] に記載のポリオレフィン組成物。

[6] [1] に記載のポリオレフィン組成物を含む製造物品。

[7] ジオメンブレン又は屋根用膜材の形態の、[6] に記載の製造物品。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(A) 及び (B) の上記の量は、ポリオレフィン組成物のポリマー部分の全重量に対するものである。

本記載においては、室温とは約 25 の温度を指す。

【0011】

好ましくは、室温においてキシレン中に可溶の全組成物のフラクションは、1.5 ~ 6.5 dL/g の固有粘度を有する。

コポリマー (A) には、組成物の最終特性が実質的に悪化しないならば、特にエチレン及び $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ の - オレフィン (ここで R は $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキル基である) (ヘキセン - 1 は排除される) から選択される他のモノマーを含ませることができる。かかる $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ の - オレフィンの例は、ブテン - 1、4 - メチル - 1 - ペンテン、オクテン - 1 である。他のモノマーの中で、エチレンが好ましい。

10

【0012】

コポリマー (B) の場合においては、かかる定義の $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ の - オレフィンの中にヘキセン - 1 も含まれる。ここでもエチレンが好ましいモノマーである。

具体的には、存在する場合にはコポリマー (A) 中のプロピレン及びヘキセン - 1 とは異なる 1 種類又は複数のモノマーの全量は、コポリマーの全重量に対して 0.1 ~ 3 重量% である。

【0013】

上記の定義から、「コポリマー」という用語は、ターポリマーのような 1 種類より多いモノマーを含むポリマーを包含することは明らかである。

20

存在する場合には常に、コポリマー (B) 中のジエンの量は、好ましくはコポリマー (B) の全重量に対して 1 ~ 10 重量% である。ジエンの例は、ブタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 5 - ヘキサジエン、及びエチリデン - 1 - ノルボルネンである。

【0014】

更に、コポリマー (A) は、通常は、結晶性の融点を有し、アイソタクチックタイプの立体規則性を有しているので、半結晶性である。

好ましくは、かかるコポリマーは以下の特徴の少なくとも 1 つを示す。

【0015】

・ 30 重量% より低く、好ましくは 16 重量% より低い室温におけるキシレン中の溶解度；

30

・ 125 ~ 150 、より好ましくは 130 ~ 150 の融点。

【0016】

コポリマー (B) は、好ましくは 0.855 ~ 0.885 g/cm³ の密度を有する。

コポリマー (A) 及び (B) は、二ハロゲン化マグネシウム、特に二塩化マグネシウム上に担持されている立体特異性チーグラ - ナッタ触媒の存在下で行う重合プロセスによって得ることができる。

【0017】

重合プロセスは、連続又はバッチであってよく、公知の技術にしたがって、液相中で操作して、不活性希釈剤の存在下又は不存在下において、或いは気相中において、或いは混合液 - 気法によって行う。

40

【0018】

重合の反応時間、圧力、及び温度は重要ではないが、温度が 20 ~ 100 であると最良である。圧力は大気圧又はそれ以上であってよい。

かかるメルトフローレート値をもたらす分子量の調整は、公知の調整剤、特に水素を用いることによって行う。

【0019】

かかる立体特異性重合触媒は、

(1) マグネシウム二ハロゲン化物 (好ましくは塩化物) 上に担持されているチタン化合物及び電子ドナー化合物 (内部ドナー) を含む固体成分；

(2) アルミニウムアルキル化合物 (共触媒)；及び場合によっては

50

(3) 電子ドナー化合物(外部ドナー) ;
の間の反応の生成物を含む。

【0020】

かかる触媒は、好ましくは、90%より高いアイソタクチックインデックス(室温においてキシレン中に不溶のフラクションの重量量として測定)を有するプロピレンのホモポリマーを製造することができる。

【0021】

固体触媒成分(1)は、電子ドナーとして、一般にエーテル、ケトン、ラクトン、N、P、及び/又はS原子を含む化合物、並びにモノ及びジカルボン酸エステルの中から選択される化合物を含む。

10

【0022】

上記で言及した特徴を有する触媒は特許文献において周知であり、米国特許4,399,054及びヨーロッパ特許45977に記載されている触媒が特に有利である。

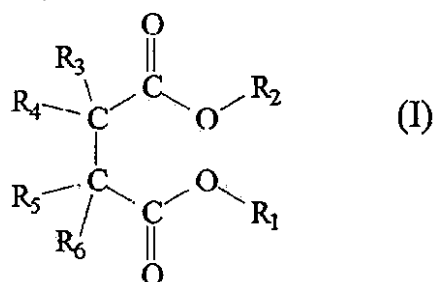
かかる電子ドナー化合物の中で、フタル酸エステル及びコハク酸エステルが特に適している。

【0023】

好適なコハク酸エステルは、式(I)：

【0024】

【化1】



20

【0025】

(式中、基R₁及びR₂は、互いに同一か又は異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、C₁～C₂₀の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基であり；基R₃～R₆は、互いに同一か又は異なり、水素、或いは場合によってはヘテロ原子を含む、C₁～C₂₀の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基であり；同じ炭素原子に結合している基R₃～R₆は一緒に結合して環を形成してもよい)

30

によって表される。

【0026】

R₁及びR₂は、好ましくは、C₁～C₈のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、及びアルキルアリール基である。R₁及びR₂が、第1級アルキル、特に分岐第1級アルキルから選択される化合物が特に好ましい。好適なR₁及びR₂基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルである。エチル、イソブチル、及びネオペンチルが特に好ましい。

40

【0027】

式(I)によって示される化合物の好ましい群の1つは、R₃～R₅が水素であり、R₆が、3～10個の炭素原子を有する、分岐アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、及びアルキルアリール基であるものである。式(I)の範囲内の化合物の他の好ましい群は、R₃～R₆からの少なくとも2つの基が、水素とは異なり、場合によってはヘテロ原子を含む、C₁～C₂₀の線状又は分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリール基から選択されるものである。水素とは異なる2つの基が同じ炭素原子に結合している化合物が特に好ましい。更

50

に、水素とは異なる少なくとも2つの基、則ち R_3 及び R_5 、又は R_4 及び R_6 が異なる炭素原子に結合している化合物も特に好ましい。

【0028】

特に適した他の電子ドナーは、公開ヨーロッパ特許出願EP-A-361493及び728769に示されているような1,3-ジエーテルである。

共触媒(2)としては、A1-トリエチル、A1-トリイソブチル、及びA1-トリ-n-ブチルのようなトリアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられる。

【0029】

外部電子ドナーとして(A1-アルキル化合物に加えて)用いることのできる電子ドナー化合物(3)は、芳香族酸エステル(例えばアルキルベンゾエート)、複素環式化合物(例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン及び2,6-ジイソプロピルピペリジン)、並びに特に少なくとも1つのSi-OR結合(ここで、Rは炭化水素基である)を含むケイ素化合物を含む。

10

【0030】

かかるケイ素化合物の例は、式： $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$ (式中、a及びbは0~2の整数であり、cは1~3の整数であり、(a+b+c)の合計は4であり； R^1 、 R^2 、及び R^3 は、1~18個の炭素原子を有し、場合によってはヘテロ原子を含むアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である)のものである。

【0031】

テキシルトリメトキシシラン(2,3-ジメチル-2-トリメトキシシリル-ブタン)が特に好ましい。

20

特に、テキシルトリメトキシシランはコポリマー(A)を製造するために好ましく用いられる。

【0032】

上述の1,3-ジエーテルも外部ドナーとして用いるのに好適である。内部ドナーがかかる1,3-ジエーテルの1つである場合には、外部ドナーを省くことができる。

用いることのできる他の触媒は、USP-5,324,800及びEP-A-0129368に記載されているようなメタロセンタイプの触媒であり、例えばUSP-5,145,819及びEP-A-0485823に記載されているような橋架ビスインデニルメタロセンが特に有利である。好適な触媒の他の種類は、EP-A-0416815(Dow)、EP-A-0420436(Exxon)、EP-A-0671404、EP-A-0643066、及びWO-91/04257に記載されているようないわゆる拘束幾何形状触媒である。これらのメタロセン化合物は、特にコポリマー(B)を製造するために用いることができる。

30

【0033】

触媒は、少量のオレフィンと予備接触させ(予備重合)、触媒を炭化水素溶媒中に懸濁状態で保持し、室温~60の温度で重合し、これにより触媒の重量の0.5~3倍の量のポリマーを製造することができる。

【0034】

また、運転は液体モノマー中で行うこともでき、この場合には触媒の重量の1000倍以下の量のポリマーが製造される。

40

本発明の組成物は、コポリマー(A)及び(B)を、流体状態で、則ちそれらの軟化点又は融点よりも高い温度において混合することによって、或いは上述した高立体特異性チーグラ-ナッタ触媒及び/又はメタロセンタイプの触媒の存在下での2以上の段階での逐次重合によって製造することができる。

【0035】

本発明の組成物を製造するための上述の逐次重合プロセスは、一般に少なくとも2つの段階を含み、1つ又は複数の第1段階においては、プロピレン及びヘキセン-1を、場合によっては1種類又は複数のモノマーとしてエチレン及び/又はかかる-オレフィンの存在下で重合してコポリマー(A)を形成し、その後の1つ又は複数の段階においては

50

、エチレン／プロピレン及び／又は他の - オレフィン及び場合によってはジエンの混合物を重合してコポリマー（Ｂ）を形成する。逐次重合は、液相中、気相中、又は液／気相中のいずれかで行う。

【 0 0 3 6 】

気相中で重合を行うことが好ましい。

重合の種々の段階における反応温度は同一であっても異なってもよく、一般に、コポリマー（Ａ）に関しては 4 0 ～ 9 0 、好ましくは 5 0 ～ 8 0 、コポリマー（Ｂ）に関しては 4 0 ～ 6 0 の範囲である。

【 0 0 3 7 】

逐次重合プロセスの例は、既に引用した公開ヨーロッパ特許出願 E P - A - 0 4 7 2 9 4 6 に記載されている。

炭化水素溶液中における単一工程重合でのコポリマー（Ｂ）の製造の例は、W O - 2 0 0 7 / 0 5 7 3 6 1 に記載されている。

【 0 0 3 8 】

本発明の組成物の I S O - 1 1 3 3 にしたがって 2 3 0 / 2 . 1 6 k g において測定される M F R 値は、一般に 0 . 4 ～ 3 0 g / 1 0 分、好ましくは 0 . 6 ～ 1 5 g / 1 0 分である。

【 0 0 3 9 】

本発明の組成物に関する所望の M F R 値は、分子量調整剤（例えば水素）を適当に調節することによって上述した重合中に直接得ることができ、或いはかかるポリマー成分又は組成物をビスブレーキングにかけることによって得ることができる。かかるポリマー鎖の切断又はビスブレーキングは、周知の技術を用いることによって行う。これらの 1 つは、ペルオキシドを用い、これを十分な量でポリマー又はポリマー組成物に加えて、一般に押出機内で加熱することによって所望の程度のビスブレーキングを与えることから構成される。

【 0 0 4 0 】

ポリマー又はポリマー組成物のビスブレーキングプロセスにおいて最も好都合に用いられるペルオキシドは、好ましくは 1 5 0 ～ 2 5 0 の範囲の分解温度を有する。かかるペルオキシドの例は、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t e r t - ブチルペルオキシ) ヘキシン、及び Luperox 101 : 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t e r t - ブチルペルオキシ) ヘキサン（これらは全て商業的に入手できる）である。

【 0 0 4 1 】

ビスブレーキングプロセスのために必要なペルオキシドの量は、好ましくはポリマー又はポリマー組成物の 0 . 0 0 1 ～ 1 . 5 重量 % 、より好ましくは 0 . 0 0 2 ～ 0 . 6 % の範囲である。

【 0 0 4 2 】

また、本発明の組成物には、例えば成核剤、エクステンションオイル、無機充填剤、有機及び無機顔料のようなオレフィンポリマーのために通常用いられる添加剤、充填剤、及び顔料を含ませることもできる。

【 0 0 4 3 】

上述したように、その機械特性のために、本発明の組成物は、ジオメンブレン及び屋根用膜材の製造のために特に適している。

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

目的を限定することなく本発明を示すために以下の実施例を与える。

実施例のポリマー材料に関するデータは、下記に報告する方法を用いて測定した。

ヘキセン - 1 含量 :

I R 分光法によって測定した。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

エチレン含量：

I R 分光法によって測定した。

ブテン - 1 含量：

I R 分光法によって測定した。

【 0 0 4 6 】

メルトフローレート：

I S O - 1 1 8 3 にしたがって、2 3 0 、2 . 1 6 k g において測定した (A S T M - D 1 2 3 8 、条件 L と同等である) 。

【 0 0 4 7 】

キシレン中の溶解度：

10

冷却器及び磁気スーターを取り付けたガラスフラスコ内に、2 . 5 g のポリマー及び 2 5 0 m L のキシレンを導入した。温度を、3 0 分間で溶媒の沸点まで昇温した。かくして得られた明澄な溶液を、次に還流下に保持し、更に 3 0 分間攪拌した。次にフラスコを閉止し、氷水浴中に 3 0 分間保持し、更に 2 5 の温度制御水浴中に 3 0 分間保持した。かくして形成された固体を迅速濾紙上で濾過した。1 0 0 m L の濾液を予め秤量したアルミニウム容器内に注ぎ入れ、窒素流下において加熱プレート上で加熱して、蒸発によって溶媒を除去した。次に、容器を、一定重量が得られるまで、真空下、8 0 のオープン内に保持した。次に、室温においてキシレン中に可溶のポリマーの重量 % を算出した。

【 0 0 4 8 】

融点 (I S O - 1 1 3 5 7 - 3) ：

20

示差走査熱量測定 (D S C) によって測定した。6 ± 1 m g の秤量した試料を、窒素流中において、2 0 / 分の速度で 2 0 0 ± 1 に加熱して 2 0 0 ± 1 に 2 分間保持し、その後 2 0 / 分の速度で 4 0 ± 2 に冷却し、この温度に 2 分間保持して試料を結晶化させた。次に、試料を 2 0 0 ± 1 まで 2 0 / 分の温度上昇速度において再び溶融させた。溶融スキャンを記録し、温度記録を得て、これからピークに対応する温度を読み取った。第 2 の溶融中に記録された最も強度の大きい溶融ピークに対応する温度を融点とした。

【 0 0 4 9 】

固有粘度 (I V) ：

テトラヒドロナフタレン中 1 3 5 において測定した。

30

密度：

I S O - 1 1 8 3 にしたがって測定した。

【 0 0 5 0 】

曲げ弾性率：

I S O - 1 7 8 にしたがって測定した。

破断点引張応力：

I S O - 5 2 7 にしたがって測定した。

【 0 0 5 1 】

ショア A 及び D ：

I S O - 8 6 8 にしたがって測定した。

40

実施例 1 ：

以下のようにしてプロピレンコポリマー (A) を調製した。

【 0 0 5 2 】

重合において用いた固体触媒成分は、W O - 0 3 / 0 5 4 0 3 5 に記載されている触媒成分 A を製造するための方法と同様の方法によって製造した、約 2 . 2 重量 % のチタン及び内部ドナーとしてジイソブチルフタレートを含む、塩化マグネシウム上に担持されている高立体特異性チーグラマー・ナッタ触媒成分であった。

【 0 0 5 3 】

触媒系及び予備重合処理：

それを重合反応器中に導入する前に、上記記載の固体触媒成分を、1 5 においてアル

50

ミニウムトリエチル (TEAL) 及びテキシルトリメトキシシランと、約 4 に等しい TEAL / テキシルトリメトキシシランの重量比で、且つ TEAL / 固体触媒成分の重量比が約 5 に等しくなるような量で、9 分間接触させた。

【0054】

次に、それを重合反応器中に導入する前に、それを 20 において液体プロピレン中に約 30 分間懸濁状態で保持することによって触媒系を予備重合にかけた。

重合：

予備重合触媒系、水素 (分子量調整剤として用いた)、気体状態のプロピレン及びヘキセン - 1 を連続の一定流で供給することによって、気相重合反応器内で重合を行った。

【0055】

主要な重合条件は、

- ・温度：75 ；
- ・圧力：1.6 MPa ；
- ・H₂ / C₃ - のモル比：0.0130 ；
- ・C₆ - / (C₆ - + C₃ -) のモル比：0.0650 ；
- ・滞留時間：89 分間。

【0056】

ここで、C₃ - = プロピレン；C₆ - = ヘキセン - 1；である。

固体触媒成分 1 g あたりポリマー 3790 g のポリマー収量が得られた。

反応器から排出されるポリマー粒子を蒸気処理にかけて反応性モノマー及び揮発性物質を除去した後、乾燥した。

【0057】

得られたプロピレンコポリマー (A) は、8.1 重量% のヘキセン - 1 を含んでいた。更に、かかるプロピレンコポリマー (A) は以下の特性を有していた。

- ・MFR：4.7 g / 10 分；
- ・キシレン中に可溶のフラクションの量：13.6 重量% ；
- ・融点：143 。

【0058】

上記記載のコポリマー (A) 30 重量% を、21 重量% のエチレンを含み、以下の特性：

- ・固有粘度：2 dL / g ；
- ・キシレン中に不溶のフラクションの量：5 重量% ；
- ・密度：0.863 g / cm³ ；

を有するプロピレンとエチレンとのコポリマー (B) 70 重量% と熔融ブレンドすることによって、本発明の組成物を調製した。

【0059】

かかるコポリマー (B) は、炭化水素溶液中、二塩化マグネシウム上に担持されている立体特異性チーグラマー・ナッタ触媒の存在下で行う単一工程の重合で調製した。

ブレンド工程は、窒素雰囲気下、二軸押出機内において、250 rpm の回転速度及び 200 ~ 250 の熔融温度において行った。ブレンド工程の前に安定剤の標準配合物をコポリマー (A) 及び (B) に加えて熱分解を防止した。かかる配合物は、0.15% の Irganox 1010 (ペンタエリトリチルテトラキス 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパノエート) 及び Irgafos 168 (トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト) のブレンド 0.15%、及びステアリン酸カルシウム 0.05% から構成されていた。ここで、量は、重量基準であり、組成物の全重量に対するものである。

【0060】

かくして得られた組成物の特性を表 1 に報告する。

比較例 1 及び 2：

実施例 1 と同じように、しかしながら、実施例 1 において用いたコポリマー (A) に代

10

20

30

40

50

えて、比較例 1 においては 30 重量 % のプロピレンとエチレンとのコポリマー、比較例 2 においては 30 重量 % のプロピレンとブテン - 1 とのコポリマーを用いて運転した。

【 0 0 6 1 】

比較例 1 において用いたプロピレンとエチレンとのコポリマーは、3.1 重量 % のエチレンを含み、以下の特性を有していた。

- ・ M F R : 5 . 7 g / 1 0 分 ;
- ・ キシレン中に可溶のフラクションの量 : 5 . 6 重量 % ;
- ・ 融点 : 1 4 5 ;

比較例 1 において用いたプロピレンとブテン - 1 とのコポリマーは、6 重量 % のブテン - 1 を含み、以下の特性を有していた。

10

【 0 0 6 2 】

- ・ M F R : 4 g / 1 0 分 ;
- ・ キシレン中に可溶のフラクションの量 : 1 . 6 重量 % ;
- ・ 融点 : 1 4 8 。

【 0 0 6 3 】

かくして得られた組成物の特性を表 1 に報告する。

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

表 1

特性	実施例		
	1	C1	C2
曲げ弾性率 (MPa)	45	75	84
破断点引張応力 (MPa)	22.1	20.8	24.7
ショア A	83.7	88	>90
ショア D	27	33	33.5

20

注 : C=比較例

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (74)代理人 100129311
弁理士 新井 規之
- (72)発明者 ペレガッティ, ジャンパオロ
イタリア国 44030 ボアーラ, ヴィア・ヴィルジリ 30
- (72)発明者 ゴベルティ, パオロ
イタリア国 44049 フェラーラ, ヴィガラノ・マイナルータ, ヴィア・フォンド・レノ 53

審査官 牧野 晃久

- (56)参考文献 特表2004-536212(JP, A)
特表2005-539119(JP, A)
特表2000-515582(JP, A)
特開平06-025489(JP, A)
特開平06-025367(JP, A)
特開平03-160005(JP, A)
特開平10-259276(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 23/00 - 23/36
C08F 10/00 - 210/18