世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 **C08L 53/00, C08K 5/521, C08J 3/12**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO00/60004** (43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01949

(22) 国際出願日 2000年3月29日(29.03.00)

(30) 優先権データ
特願平11/91644 1999年3月31日(31.03.99) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
出光石油化学株式会社
(IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]
〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)
本田技研工業株式会社
(HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]
〒107-0062 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小林 豊(KOBAYASHI, Yutaka)[JP/JP]
田中謙次(TANAKA, Kenji)[JP/JP]
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)
佐伯芳久(SAEKI, Yoshihisa)[JP/JP]
〒351-0113 埼玉県和光市中央一丁目4番1号
株式会社 本田技術研究所内 Saitama, (JP)

(74) 代理人
弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu)
〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号
巴町アネックス2号館4階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER COMPOSITION FOR EXTERIOR AUTOMOTIVE PART

(54)発明の名称 自動車外装部品用プロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物

(57) Abstract

A propylene/ethylene block copolymer composition for exterior automotive parts which has undergone granulation wherein the sodium salt of acid methylenebis(2,4-di-t-butylphenol) phosphate is added as a nucleating agent in an amount of 300 to 2,000 ppm and which satisfies the following: (a) the melt flow rate is 10 to 18 g/10 min, (b) the ordinary-temperature xylene-insoluble components have a content regarding stereoregularity index of 98.9 % or higher, (c) the content of ordinary-temperature xylene-soluble components is 22 to 28 wt.%, and the copolymer contains a single T1 relaxation time component and satisfies the relationship $y \leq 0.0014x^3-0.0897x^2-1.0593x+231.6$ wherein x is the ethylene content (wt.%) and y (msec) is the T1 relaxation time.

(57)要約

造粒時にメチレンビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩の核剤が３００～２０００ｐｐｍ添加され、（ａ）メルトフローレートが１０～１８ｇ／１０分、（ｂ）常温キシレン不溶成分の立体規則性指標分率が９８．９％以上、（ｃ）常温キシレン可溶成分が２２～２８重量％、Ｔ１緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、エチレン含有量をｘ重量％とし、Ｔ１緩和時間ｙ（ミリ秒）が式$y \leqq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$を満たす自動車外装部品用プロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AG アンティグア・バーブーダ
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
DZ アルジェリア
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GR ギリシャ
GW ギニア・ビサオ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
MZ モザンビーク
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
TZ タンザニア
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴースラヴィア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物

技術分野

本発明は、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモール等の自動車外装部品に利用されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物に関し、特に他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造でき、自動車外装部品として使用するのに充分な機械的強度を有するプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物に関するものである。

背景技術

自動車の外装部品、例えばバンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモール等には、従来よりポリプロピレンにゴムやタルク等の他成分を配合したポリプロピレン系複合材料が使用されていた。しかしながら、この複合材料は、ゴムやタルク等の他成分を配合するための生産工程が必要であり、ポリプロピレンに他成分を配合することなく、そのまま単体で自動車外装部品として成形できる組成物の開発が望まれ、数多くの試みがなされてきた。

例えは、岡山千加志氏著、化学経済、８～１５頁（１９９６年１０月号）には、ポリプロピレンブロックコポリマーを製造する際の気相重合プロセスに、特定の触媒を使用し、重合時に固体構造をミクロ制御する技術が記載されている。しかしながら、無機物を添加していない比重０．８９以下の組成物においては曲げ弾性率が７００ＭＰａと低く、また－３０℃Ｉｚｏｄ衝撃強度も１２０ｋＪ／ｍ

^{2} 以下と低く、自動車外装部品として使用するには、剛性や機械的強度が不十分であった。

発明の開示

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造でき、自動車外装部品として使用するのに充分な剛性及び機械的強度を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、プロピレンーエチレンブロックコポリマーの造粒時に特定量のメチレンビス（２，４－ジーｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤を添加し、特定の構造及び性状を有することにより前記目的を達成することを見い出し本発明を完成させた。

すなわち、本発明の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、自動車外装部品用に使用されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物であって、その造粒時にメチレンビス（２，４－ジーｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤が３００～２０００ｐｐｍ添加され、下記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）で示される性状を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物である。

（ａ）メルトフローレート（ＭＦＲ）（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重（２1.２Ｎ））が１０～１８ｇ／１０分、

（ｂ）常温キシレン不溶成分の^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定した立体規則性

指標〔ｍｍｍｍ〕分率が９８．９％以上、

（ｃ）常温キシレン可溶成分が下記（ｃ１）、（ｃ２）及び（ｃ３）である

（ｃ１）２２～２８重量％であり、

（ｃ２）パルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、

（ｃ３）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定したエチレン含有量をｘ重量％とし、パルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間ｙ（ミリ秒）が下記式（Ｉ）を満たす。

$y \leqq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$ ・・・（Ｉ）

本発明のプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物は、（ｄ）曲げ弾性率が１０００～１５００ＭＰａ、（ｅ）－３０℃でのＩｚｏｄ衝撃強度が６～８ｋＪ／ｍ^2 及び（ｆ）引張伸び率が２００％以上の物性を有する。

本発明のプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物は、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモールの自動車外装部品として好適に用いられる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物は、ポリプロピレン部、プロピレン－エチレンコポリマー部及びポリエチレン部からなるブロックコポリマー系組成物であり、（ａ）重合により生成したパウダーを造粒する際に、核剤としてメチレンビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩（ＮＡ１１）が３００～２０００ｐｐｍ添加される。３００ｐｐｍ未満だと成形された自動車外装部品の曲げ弾性率等の剛性

が不足し、２０００ｐｐｍを越えて添加してもそれ以上剛性は向上しない。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、メルトフローレート（ＭＦＲ）（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重（２１．２Ｎ））が１０～１８ｇ／１０分であり、好ましくは１２～１６ｇ／１０分である。１０ｇ／１０分より小さければ、流動性が不足して成形が困難であり、１８ｇ／１０分より大きければ成形品の引張伸び率等の機械的強度が不充分である。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、（ｂ）常温キシレン不溶成分の^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定した立体規則性指標〔ｍｍｍｍ〕分率が９８．９％以上である。

常温キシレン不溶成分は、主にプロピレン単独重合部成分であり、立体規則性指標〔ｍｍｍｍ〕分率はアイソタクチックペンタッド分率とも言われ、ポリプロピレン分子鎖中の全プロピレンモノマー単位において存在する５個連続してメソ結合しているプロピレンモノマー単位の割合である。従って、このアイソタクチックペンタッド分率が高いほど、アイソタクチック構造を有するポリプロピレンで占められる割合が高いことを示す。この立体規則性指標〔ｍｍｍｍ〕分率が９８．９％より小さければ、曲げ弾性率等の剛性が不充分である。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、（ｃ１）常温キシレン可溶成分が２２～２８重量％である。

この常温キシレン可溶成分は、主にエチレンープロピレン共重合部成分であり結晶性ポリエチレンを含まず、該可溶成分の量が２２重量％未満だと低温での耐衝撃性が不足し、２８重量％を越えると曲げ弾性率等の剛性が不足し、表面硬度、耐熱性が劣る。

また、常温キシレン可溶成分について、（ｃ２）パルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間成分が単一の緩和成分からなること、（ｃ３）及び^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定したエチレン含有量をｘ重量％とし、パルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間ｙ（ミリ秒）が次の関係式を満たすことが必要である。

$y \leqq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$ ・・・（Ｉ）

この常温キシレン可溶成分をパルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間の技術的な意味は、所定の周波数の電磁波をパルス照射することにより励起された試料の核磁気モーメントが元の状態に戻るのに必要な時間の大小が試料の分子運動性の高低を示すというものである。Ｔ１が小さいことは、試料の分子運動の周波数領域が低いことに対応する。Ｔ１が小さい試料の耐衝撃性が高いことは、衝撃試験の測定のタイムスケールと上記周波数領域が近いことを示唆する。

また、Ｔ１緩和時間成分が単一成分であるということは、均一な成分に近い性状を有することを意味する。すなわち式（Ｉ）は、エチレン－プロピレン共重合部がエチレン濃度に対し、分子運動の周波数領域が低く、単一成分に近いゴム状弾性体で構成されることを示すものである。

常温キシレン可溶成分をパルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間の測定方法は、以下の通りである。

測定結果を横軸に可変時間τ（１８０°パルスと９０°パルスの照射時間間隔）をとり、縦軸に９０°パルス照射後の信号強度Ｍ（τ）としたときの$\ln\{M(\infty)-M(0)\}$をとってプロットしたとき、Ｔ１がその直線の傾き（右肩下がり）のマイナス逆数値で与えられる。Ｔ１が小さければ緩和時間の傾きが大きく、より短時間で減衰す

る。さらに、上記のプロットした点を結んだ線が幾つもの傾きの異なる直線で構成される場合は複数成分から構成されることから、単一成分であるには単一の直線で構成される必要がある。

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、常温キシレン可溶成分をパルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間成分が単一でなければ、耐衝撃強度が劣る。また、式（Ｉ）を満たさなければ、耐衝撃強度が低下する。

さらに、本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、（ｄ）曲げ弾性率が１０００～１５００ＭＰａ、（ｅ）－３０℃でのＩｚｏｄ衝撃強度が６～８ｋＪ／m^2 及び（ｆ）引張伸び率が２００％以上の物性を有することが必要である。

曲げ弾性率が１０００ＭＰａ未満であると柔らかすぎて、自動車外装部品の製品形状が保持できず、１５００ＭＰａを越えると低温での耐衝撃性が低下する。－３０℃でのＩｚｏｄ衝撃強度が６ｋＪ／m^2 であると耐衝撃性が劣り、衝突時に破壊される、また、８ｋＪ／m^2 を越えると曲げ弾性率が低下する。引張伸び率が２００％未満であると、衝突時に破壊される。

以上のように、メチレンビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩の核剤を特定割合で使用し（ａ）～（ｆ）の性状及び物性を有する本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、曲げ弾性率等の剛性と衝撃強度等の機械的強度が高度のレベルでバランスしているため、他のゴム成分等を添加することなく自動車外装部品として使用できる。

〔プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物の製造方法〕

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は上記の特性を満足すれば、その製造方法に限定されるものではないが

、高い立体規則性を有するプロピレン単独重合体を有し、しかもエチレンとの共重合性にすぐれた重合体を、特にＭＦＲが１２～１６ｇ／１０分程度の高分子量体で得るには、メタロセン系触媒を用いるよりむしろチーグラー型触媒を用いる方が好ましい。具体的には、（Ａ）（ａ）チタン化合物、（ｂ）マグネシウム化合物、（ｃ）電子供与体と、必要に応じて（ｄ）ケイ素化合物とから形成される固体触媒成分と、（Ｂ）有機アルミニウム化合物と、（Ｃ）第３成分としての電子供与性化合物とからなる触媒およびその触媒を用いて重合する方法が挙げられる。特に、本発明に用いる固体触媒成分の調製方法において、マグネシウム化合物とチタン化合物とを、電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下で、１２０～１５０℃にて接触させた後、１００～１５０℃にて不活性溶媒により洗浄するとよい。

本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるプロピレンやエチレンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

これらペレット化の際に、核剤としてメチレンビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩を３００～２０００ｐｐｍ添加する。

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はそれ

らの実施例に限定されるものではない。

得られるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物における構造解析及び物性の各測定方法は、以下の通りである。

（１）メルトフローレート（ＭＦＲ）の測定

ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠し、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重（２１．２Ｎ）で測定する。

（２）常温キシレン可溶成分量及び不溶成分量の測定

常温（２５℃）キシレン可溶成分及び不溶成分は、以下のようにして取得した。

①試料を５±０．０５ｇ精秤して１０００ミリリットルナス型フラスコに入れ、ＢＨＴ（酸化防止剤）１±０．０５ｇを添加したのち、回転子及びパラキシレン７００±１０ミリリットルを投入する。

②ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、１４０±５℃のオイルバスでフラスコを１２０±３０分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。

③１０００ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだのち、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温（２５℃）になるまで放冷（８時間以上）後、析出物を金網でろ取する。

④ろ液を、ろ紙にてろ過したのち、３０００ミリリットルビーカーに収容されたメタノール２０００±１００ミリリットル中に注ぎ、室温（２５℃）にてスターラーで攪拌しながら、２時間以上放置する。

⑤放置後、析出物を金網でろ取したのち、５時間以上風乾後、真空乾燥機にて１００±５℃で２４０～２７０分間乾燥して、２５℃キシレン可溶成分を回収する。

⑥一方、上記③において金網でろ取した析出物を、再度上記①及び

②の方法に準じてパラキシレンに溶解したのち、３０００ミリリットルビーカーに収容されたメタノール２０００±１００ミリリットル中に素早く熱いまま移し、２時間以上スターラーで撹拌後、一晩室温（２５℃）にて放置する。

⑦放置後、析出物を金網でろ取したのち、５時間以上風乾後、真空乾燥機にて１００±５℃で２４０～２７０分間乾燥して、２５℃キシレン不溶成分を回収する。

２５℃キシレンに対する可溶成分の含有量（ｗ）は、試料重量をＡｇ、前記⑤で回収した可溶成分の重量をＣｇとすれば、

ｗ（重量％）＝１００×Ｃ／Ａ

で表され、また不溶成分の含有量は（１００－ｗ）重量％で表される。

（３）常温キシレン可溶成分の^{13}Ｃ－ＮＭＲによるエチレン含有量の測定

ＮＭＲ試料管に試料２２０ｍｇを採取し、１，２，４－トリクロロベンゼン／重ベンゼン混合溶媒（容量比９０／１０）３ミリリットルを加え、キャップをして１３０℃で均一に溶解後、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定を以下に示す条件で行う。

装置　　：日本電子（株）製ＪＮＭ－ＥＸ４００

パルス幅　　：９μｓ（４５°）

パルス繰り返し時間：４秒

スペクトル幅　　：２００００Ｈｚ

測定温度　　：１３０℃

積算回数　　：１０００～１００００回

また、２５℃キシレンに対する可溶成分のエチレン単位含有量（ｚ）及び不溶成分のエチレン単位含有量（ｙ）は、下記の方法によ

り求めた値である。

すなわち、試料の^{13}Ｃ－ＮＭＲを測定し、そのスペクトルにおける３５～２１ｐｐｍ〔テトラメチルシラン（ＴＭＳ）化学シフト基準〕領域の７本のピーク強度から、まずエチレン（Ｅ），プロピレン（Ｐ）のｔｒｉａｄ連鎖分率（モル％）を次式により計算する。

$f_{EPE} = [K(T\delta\delta)/T] \times 100$

$f_{PPE} = [K(T\beta\delta)/T] \times 100$

$f_{EEE} = [K(S\gamma\delta)/4T + K(S\delta\delta)/2T] \times 100$

$f_{PPP} = [K(T\beta\beta)/T] \times 100$

$f_{PEE} = [K(S\beta\delta)/T] \times 100$

$f_{PEP} = [K(S\beta\beta)/T] \times 100$

ただし、$T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma\delta)/4 + K(S\delta\delta)/2 + K(T\beta\beta) + K(S\beta\delta) + K(S\beta\beta)$

ここで例えばf_{EPE}はＥＰＥｔｒｉａｄ連鎖分率（モル％）を、Ｋ（Ｔδδ）はＴδδ炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

次に、エチレン単位含有量（重量％）を上記ｔｒｉａｄ連鎖分率を用いて次式により計算する。

エチレン単位含有量（重量％）$= 28\{3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP}\} \times 100 / [28\{3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP}\} + 42\{3f_{PPP} + 2(f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE} + f_{PEE}\}]$

（４）常温キシレン不溶成分の^{13}Ｃ－ＮＭＲによる立体規則性指標の測定

２５℃キシレンに対する不溶成分の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、メチル炭素のシグナルは、立体規則性の影響により低磁場から高磁場にわたり、ｍｍｍｍ，ｍｍｍｒ，ｒｍｍｒ，ｍｍｒｒ，ｍ

ｍｒｍ＋ｒｒｍｒ，ｒｍｒｍ，ｒｒｒｒ，ｍｒｒｒ，ｍｒｒｍの９本のピークに分裂して観測される。この９本のうち、ピーク強度の強いｍｍｍｍ，ｍｍｍｒ，ｍｍｒｒ，ｍｍｒｍ＋ｒｒｍｒ，ｒｒｒｒ，ｍｒｒｍの６本のピークに着目し、該不溶成分の立体規則性指標を次式により算出する。

立体規則性指標（％）＝L_{mmmm}×１００／（L_{mmmm}＋L_{mmmr}＋L_{mmrr}＋$L_{mmrm+rrmr}$＋L_{rrrr}＋L_{mrrm}）

ここで、L_{mmmm}，L_{mmmr}，L_{mmrr}，$L_{mmrm+rrmr}$，L_{rrrr}及びL_{mrrm}は、それぞれ^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおけるｍｍｍｍ，ｍｍｍｒ，ｍｍｒｒ，ｍｍｒｍ＋ｒｒｍｒ，ｒｒｒｒ及びｍｒｒｍのピークのベースラインからの高さである。ただし、ｍｍｍｍのピークは、化学シフトとピーク高さの異なる複数の離散点から構成されており、またｍｍｍｒのピークはｍｍｍｍの主ピークのテーリング上に乗っているので、これらのピークのベースラインからの高さは、常法に従って補正を行う。

（５）常温キシレン可溶成分のパルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間の測定

Ｔ１は、縦方向の磁化の回復の時定数であり、最も一般的な測定方法は、反転回復法（１８０°－τ－９０°パルス法）である。先ず、ｔ＝０でθ＝１８０°のパルスによって磁化を－ｚ’方向に与え、その後熱平衡値M_0への回復が始まる。τ時間経過後に９０°パルスを与えると磁化はｙ’軸方向に回転し、磁化の大きさに比例したＦＩＤシグナルが観測される。τを連続的に変えれば、信号強度Ｍ（τ）の回復曲線が得られる。ブロッホの方程式に基づいて、Ｍ（０）＝－M_0の初期条件によって、縦方向の磁化の回復は、

$$M = M_0 \{1 - 2\exp(-\tau / T1)\}$$

で表される。さらに、実用的には、ｌｎ｛Ｍ（∞）－Ｍ（τ）｝＝ｌｎ｛２Ｍ（∞）｝－τ／Ｔ１となり、ｌｎ｛Ｍ（∞）－Ｍ（τ）｝～τのプロットから得られる直線の傾きでＴ１を決定することができる。

なお、積算の繰り返し実験も含め、一連の測定を行う場合、磁化が熱平衡状態に戻るまで待つ必要があり、少なくとも５Ｔ１以上の待ち時間（５Ｔ１で９９．３％回復する）を要するので、Ｍ（∞）は、τ＞５Ｔ１を満たすτに対するＭ（τ）値を採用した。

ブルカー社製パルスＮＭＲ装置ＣＸＰ－９０を使用して以下の条件で測定した。

測定核　　：水素原子核

測定周波数：９０ＭＨＺ

測定温度　：３０℃

測定法　　：反転回復法（１８０°－τ－９０°パルス法）

１８０°　：１８０°パルス

９０°　　：９０°パルス

τ：可変時間、９０°パルス幅：２．３～２．４μ秒

（６）曲げ弾性率の測定

ＡＳＴＭ　Ｄ７９０に準拠して、曲げ弾性率を測定する。

（７）Ｉｚｏｄ衝撃強度の測定

ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準拠して、射出成形品の－３０℃での成形ノッチつきＩｚｏｄ衝撃強度を測定する。

（８）引張り伸び率の測定

ＡＳＴＭ　Ｄ６３８に準拠して、引張り伸び率を測定する。

〔重合触媒の調製〕

（１）触媒Ａの調製

（固体触媒成分の調製）

窒素で置換した内容積５リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム１６０ｇを投入し、脱水処理したオクタンを６００ミリリットルを加えた。４０℃に加熱し、四塩化珪素２４ミリリットルを加え、２０分間攪拌し、ジブチルフタレートを１６ミリリットルを加えた。この溶液を８０℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて７７０ミリリットル滴下した。内温を１２５℃として２時間接触させた。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。１００ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら１２５℃まで昇温し、１分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を７回繰り返した。さらに四塩化チタンを１２２０ミリリットル加え、内温を１２５℃とし、２時間接触させた。その後、１２５℃の脱水オクタンによる洗浄を６回繰り返し、固体触媒成分を得た。

（予備重合）

窒素で置換した内容積１リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を４８ｇを投入し、脱水処理したヘプタンを４００ミリリットル加えた後、４０℃に加熱し、トリエチルアルミニウム２．０ミリリットルとジシクロペンチルジメトキシシランを６．３ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ２時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒Ａを得た。

（２）触媒Ｂの調製

（固体触媒成分の調製）

窒素で置換した内容積５リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジ

エトキシマグネシウム１６０ｇを投入し、脱水処理したヘプタンを６００ミリリットルを加えた。４０℃に加熱し、四塩化珪素２４ミリリットルを加え、２０分間攪拌し、ジブチルフタレートを２５ミリリットルを加えた。この溶液を８０℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて７７０ミリリットル滴下した。内温を１１０℃として2時間接触させた。その後、９０℃の脱水ヘプタンを用いて7回洗浄を行った。さらに四塩化チタンを１２２０ミリリットル加え、内温を１１０℃とし、2時間接触させた。その後、６０℃の脱水ヘプタンを用いて6回洗浄を行い固体触媒成分を得た。

（予備重合）

窒素で置換した内容積1リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を４８ｇを投入し、脱水処理したヘプタンを４００ミリリットル加えた後、４０℃に加熱し、トリエチルアルミニウム2．０ミリリットルとジシクロペンチルジメトキシシランを6．３ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒Ｂを得た。

（３）触媒Ｃの調製

（固体触媒成分の調製）

窒素で置換した内容積5リットルの攪拌機付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム１６０ｇを投入し、脱水処理したヘプタンを６００ミリリットルを加えた。４０℃に加熱し、四塩化珪素２４ミリリットルを加え、２０分間攪拌し、ジエチルフタレートを２３ミリリットルを加えた。この溶液を８０℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて７７０ミリリットル滴下した。内温

を１１０℃として２時間接触させた。その後、９０℃の脱水ヘプタンを用いて７回洗浄を行った。さらに四塩化チタンを１２２０ミリリットル加え、内温を１１０℃とし、２時間接触させた。その後、９０℃の脱水ヘプタンを用いて６回洗浄を行い固体触媒成分を得た。

（予備重合）

窒素で置換した内容積１リットルの攪拌機付き三つ口フラスコに固体触媒成分を４８ｇを投入し、脱水処理したヘプタンを４００ミリリットル加えた後、１０℃に保持し、トリエチルアルミニウム２．７ミリリットルとシクロヘキシルメチルジキメトキシランを２ミリリットル加えた。これにプロピレンガスを常圧で流通させ２時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒Ｃを得た。

実施例１

窒素ガスで充分乾燥し、プロピレンガスで置換された内容積５リットルの攪拌装置付きステンレス製オートクレーブを７０℃に保ち、プロピレンガスで０．０５ＭＰａに昇圧した。この状態で水素ガスを０．７ＭＰａ張り込み、さらにプロピレンガスで２．８ＭＰａまで徐々に昇圧した。次いで、窒素ガスで置換された６０ミリリットルの触媒投入管にヘプタン２０ミリリットル、トリエチルアルミニウム４ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン１ミリモル、触媒Ａ０．０２ミリモルをそれぞれ採取後、オートクレーブに投入して、６０分間重合してポリプロピレンホモポリマーを得た。次いで、エチレンガス／プロピレンガスを３．５：６．５のモル比の割合で０．１２ＭＰａ張り込み、７０℃、１ＭＰａに保ち４５分間プロピレンエチレン共重合を行った。その後、外気圧まで脱圧し、

常温まで降温した後、オートクレーブを開放し、生成ポリマーパウダーを回収した。

得られた生成ポリマーパウダーに中和剤として、ステアリン酸カルシウムを１０００ｐｐｍ、ＤＨＴ－４Ａ（協和化学工業（株）製：マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキサイド・カーボネート・ハイドレート）を５００ｐｐｍ、酸化防止剤としてＰ－ＥＰＱ（旭電化工業（株）製：テトラキス（２，４－ジターシャルブチルフェニル４，４－ビスフェニレンジフォスフォナイト））を７５０ｐｐｍ、イルガノックス１０１０（チバスペシャリティケミカルズ社製：フェノール系酸化防止剤）を１５００ｐｐｍ、核剤としてＮＡ１１（旭電化工業（株）製：メチレンビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩を１２００ｐｐｍ加えよく混合させた後、２０ｍｍφ単軸混練押出機で溶融混練造粒し、プロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。ペレットの一部につき、所定の構造解析を行い、残りのペレットを射出成形して各種試験片を作成し物性測定を実施した。それらの結果を表１に示す。

実施例２

実施例１において、プロピレンエチレン共重合を６０分間行い、核剤ＮＡ１１の量を２０００ｐｐｍとした以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表１に示す。

実施例３

実施例１において、エチレンガス／プロピレンガスを４．５：５．５のモル比の割合とした以外は同様にしてプロピレン－エチレン

ブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表１に示す。

実施例４

実施例１において、エチレンガス／プロピレンガスを５．５：４．５のモル比の割合とし、核剤ＮＡ１１の量を８００ｐｐｍとした以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表１に示す。

実施例５

実施例１において、エチレンガス／プロピレンガスの張り込みを０．９ＭＰａとした以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表１に示す。

比較例１

実施例２において、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、触媒Ａに代えて触媒Ｃを使用し、核剤ＮＡ１１を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表２に示す。

比較例２

実施例２において、ジシクロペンチルジメトキシシランに代えてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、触媒Ａに代えて触媒Ｃを使用した以外は同様にしてプロピレン－エチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析

及び物性測定を行い、それらの結果を表２に示す。

比較例３

実施例２において、水素ガスを０．５５ＭＰａ張り込み、触媒Ａに代えて触媒Ｂを使用し、エチレンガス／プロピレンガスを１：２のモル比の割合で０．１ＭＰａ張り込み、核剤ＮＡ１１を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表２に示す。

比較例４

実施例２において、エチレンガス／プロピレンガスの張り込みを０．１５ＭＰａとし、プロピレンエチレン共重合を８０分間行い、核剤ＮＡ１１を添加しなかったこと以外は同様にしてプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物のペレットを作成した。実施例１と同様にして構造解析及び物性測定を行い、それらの結果を表２に示す。

表　1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
核剤の量（ｐｐｍ）	１２００	２０００	１２００	８００	１２００
ＭＦＲ（ｇ／１０分）	１２．７	１２．０	１２．８	１１．４	１０．５
常温キシレン不溶成分の立体規則性指標（％）	９９．１	９９．１	９９．１	９９．０	９９．１
常温キシレン可溶成分量（重量％）	２２．０	２５．１	２２．１	２５．７	２２．０
Ｔ１緩和時間ｙ（ミリ秒）	１４６	１４７	１４０	１３４	１４６
式（Ｉ）右辺の値	149.2	149.5	140.2	136.2	149.2
曲げ弾性率（ＭＰａ）	１１５０	１１５０	１１８０	１０５０	１１８０
－30℃Ｉｚｏｄ衝撃強度（ｋＪ／ｍ^2）	６．５	７．２	６．６	８．０	７．１
引張り伸び率（％）	500以上	２５０	２００	３００	500以上

表　2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
核剤の量（ｐｐｍ）	0	２０００	0	0
ＭＦＲ（ｇ／１０分）	１２．０	１２．０	８．１	１．２
常温キシレン不溶成分の立体規則性指標（％）	９６．３	９８．９	９９．１	９９．０
常温キシレン可溶成分量（重量％）	２５．１	２５．０	１５．４	３４．２
Ｔ１緩和時間ｙ（ミリ秒）	１９３	１９３	１３３	１４３
式（Ｉ）右辺の値	175.2	175.2	132.3	139.9
曲げ弾性率（ＭＰａ）	７６０	１１５０	１１５０	６００
－30℃Ｉｚｏｄ衝撃強度（ｋＪ／ｍ^2）	３．３	３．２	４．８	９１．０
引張り伸び率（％）	500以上	１８０	500以上	500以上

産業上の利用可能性

本発明のプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物は、他のゴム成分等を配合する必要がないため、余分な製造工程が必要でなく、低コストで製造できるのみならず、自動車外装部品として使用するのに充分な曲げ弾性率、Ｉｚｏｄ衝撃強度及び引張り伸び率等の剛性及び機械的強度を有している。

請求の範囲

1．自動車外装部品用に使用されるプロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物であって、その造粒時にメチレンビス（2，4ージーｔーブチルフェノール）アシッドホスフェートナトリウム塩からなる核剤が３００～２０００ｐｐｍ添加され、下記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）で示される性状を有する自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物。

（ａ）メルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重（21.2Ｎ））が１０～１８ｇ／１０分、

（ｂ）常温キシレン不溶成分の^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定した立体規則性指標〔ｍｍｍｍ〕分率が９８．９％以上、

（ｃ）常温キシレン可溶成分が下記（ｃ１）、（ｃ２）及び（ｃ３）である

（ｃ１）２２～２８重量％であり、

（ｃ２）パルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間成分が単一の緩和成分からなり、

（ｃ３）^{13}Ｃ－ＮＭＲで測定したエチレン含有量をｘ重量％とし、パルスＮＭＲで測定したＴ１緩和時間ｙ（ミリ秒）が下記式（Ｉ）を満たす。

$y \leqq 0.0014x^3 - 0.0897x^2 - 1.0593x + 231.6$　　・・・（Ｉ）

2．（ｄ）曲げ弾性率が１０００～１５００ＭＰａ、（ｅ）－３０℃でのＩｚｏｄ衝撃強度が６～８ｋＪ／ｍ^2 及び（ｆ）引張伸び率が２００％以上の物性を有することを特徴とする請求項１に記載の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成

物。

3．前記自動車外装部品が、バンパーフェーシェア、スプラッシュシールド又はサイドモールであることを特徴とする請求項1又は2に記載の自動車外装部品用プロピレンーエチレンブロックコポリマー系組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/01949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08L53/00, C08K5/521, C08J3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Derwent WPIL "C08L53/00", "C08L23/16", "ETHYLENE", "NUCLEATING", "MFR"
In abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-227735, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0051, 0132, 0154, 0174 (Family: none)	1-3
X	JP, 09-183874, A (TONEN CORPORATION), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0014, 0026, 0033 (Family: none)	1-3
X	JP, 09-183873, A (TONEN CORPORATION), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. 0002, 0013, 0024, 0029 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 June, 2000 (13.06.00)	27 June, 2000 (27.06.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP00／01949

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7]　C08L53／00, C08K5／521, C08J3／12

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7]　C08L53／00, C08K5／521, C08J3／12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
Derwent WPIL アブストラクト中の"C08L53/00", "C08L23/16", "ETHYLENE", "NUCLEATING", "MFR"

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP, 09－227735, A（三井石油化学工業株式会社） 2．9月．1997（02．09．97） 特許請求の範囲、段落0002、段落0051、段落0132、段落0154、段落0174 ファミリーなし	1－3
X	JP, 09－183874, A（東燃株式会社） 15．7月．1997（15．07．97） 特許請求の範囲、段落0002、段落0014、段落0026、段落0033	1－3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13．06．00	27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	原田　隆興	4J	9167
	電話番号　03－3581－1101　内線　3495		

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０１９４９

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	ファミリーなし	
Ｘ	ＪＰ，０９－１８３８７３，Ａ（東燃株式会社） １５．７月．１９９７（１５．０７．９７） 特許請求の範囲、段落０００２、段落００１３、段落００２４、段落００２９ ファミリーなし	１－３