

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成27年12月10日 (2015.12.10)

【公開番号】特開2014-91781(P2014-91781A)

【公開日】平成26年5月19日 (2014.5.19)

【年通号数】公開・登録公報2014-026

【出願番号】特願2012-243040(P2012-243040)

【国際特許分類】

C 0 8 L 23/14 (2006.01)

C 0 8 K 5/521 (2006.01)

C 0 8 F 10/06 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 23/14

C 0 8 K 5/521

C 0 8 F 10/06

【手続補正書】

【提出日】平成27年10月23日 (2015.10.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 4】

得られたプロピレン系樹脂に、造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEK A社製NA-18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルクUNI05）を上記プロピレン系樹脂に配合し、押出機を用いて230 で溶融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物100重量部に対し、NA-18が0.2重量部、タルクが1.0重量部となるように配合した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 5】

[実施例 2 ～ 7]

実施例 2 は、前段および後段の重合反応器の水素濃度を表 1 に示す様に変更した以外は、実施例 1 と同様にして表に示すプロピレン系樹脂を得た。

実施例 3 は、前段および後段の重合反応器の水素濃度を表 1 に示す様に変更した以外は、実施例 1 と同様にして表に示すプロピレン系樹脂を得た。

実施例 4 は、前段の重合反応器の水素濃度を表 1 に示すように変更するとともに、後段の重合反応器の滞留時間を前段の重合反応器の滞留時間に比較して相対的に増加させた以外は、実施例 1 と同様にして表に示すプロピレン系樹脂を得た。

実施例 5 は、前段および後段の重合反応器の水素濃度と、後段の重合反応器のエチレン濃度を表 1 に示す様に変更した以外は、実施例 1 と同様にして表に示すプロピレン系樹脂を得た。

実施例 6 は、前段の重合反応器の水素濃度を表 1 に示すように変更するとともに、後段の重合反応器の滞留時間を前段の重合反応器の滞留時間に比較して相対的に増加させ得た以外は、実施例 1 と同様にして表に示すプロピレン系樹脂を得た。そしてその後、さらに

追加の重合体として、高分子量高密度ポリエチレン（HDPE）（商品名：ノバテックHB130R（日本ポリエチレン株式会社製））と水添スチレン系熱可塑性エラストマー（スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、SEBS）（商品名：タフテックH1062（旭化成ケミカルズ株式会社製））とを、各々上記プロピレン系樹脂に対して7重量%および3重量%を配合した。

実施例7は、実施例6のプロピレン系樹脂にさらに追加の重合体として、エチレン・1-ブテン共重合体（EBR）（商品名：エンゲージHM7487（ダウ・ケミカル日本株式会社製））を、各々上記プロピレン系樹脂に対して10重量%を配合した。

得られたプロピレン系樹脂に、実施例1と同様に造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEKA社製NA-18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルクUNI05）を上記プロピレン系樹脂に配合し、押出機を用いて230 で溶融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物100重量部に対し、NA-18が0.2重量部、タルクが1.0重量部となるように配合した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

[比較例1~2]

フタレート系の固体触媒を使用して、実施例1と概ね同様方法により予備重合を行なった。フタレート系の固体触媒の製造方法は、欧州特許第674991号公報に記載された方法により調製した。具体的には以下の通り製造した：無水塩化マグネシウム48g、無水エチルアルコール77gおよび灯油830mLをタービン攪拌機と引抜管とを備えた2リットルのオートクレーブに不活性ガス下に室温で導入した。オートクレーブの内容物を攪拌下に120 に加熱して、このようにして $MgCl_2$ とアルコールとの間の付加物を生成し、この付加物は溶融し且つ灯油に分散したままであった。15気圧の窒素圧力をオートクレーブ内で維持する。オートクレーブ引抜管を加熱ジャケットによって120 に外部的に加熱したが、加熱ジャケットは内径1mmを有し且つ加熱ジャケットの一端から他端まで3mであった。次いで、分散液を管に約7m/秒の速度で流した。管の出口において、分散液を5リットルのフラスコに攪拌下に捕集した（前記フラスコは灯油2.5リットルを含有し且つ-40 の初温に維持されたジャケットで外部的に冷却した）。分散液の最終温度は、0 である。分散液の分散相を構成する球状固体生成物を沈降させ、次いで、濾過し、固体をヘキサンのアリコートで洗浄し、次いで、乾燥することによって分離した。これらの全ての工程は窒素ガス雰囲気中で行った。最大直径50 μm 未満の固形球状粒子の形の $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 付加物130gが得られた。固体付加物を真空下で2時間乾燥し、乾燥完了後に105gであった。固体生成物を窒素流中で約60 の温度に加熱して、アルコールを付加物から部分的に除去し、それによって $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 1C_2H_5OH$ 付加物を得た。次いで、この付加物を使用して、次の通り固体触媒成分を調製する。冷却器、機械的攪拌機および温度計を備えた1リットルのガラスフラスコに $TiCl_4$ 625mL、次いで、 $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 1C_2H_5OH$ 付加物25gを攪拌下に0 で無水窒素雰囲気中で導入した。フラスコの内容物を1時間で100 に昇温した。温度が40 に達する時に、フタル酸ジイソブチル9ミリモルをフラスコに導入した。温度を100 に2時間維持した後、内容物を沈降させ、次いで、液体をサイフォンで移した。 $TiCl_4$ 550mLを加え、120 に1時間加熱した。次いで、内容物を沈降させ、液体をサイフォンで移した。次いで、固体残渣を60 の無水ヘキサン200ccで6回洗浄し、室温で3回洗浄して、固体触媒成分を得た。上記固体触媒と、TEAL及びDCPMSを、固体触媒に対するTEALの重量比が18であり、TEAL/DCPMSの重量比が10となるような量で、室温において5分間接触させた。得られた触媒系を、液体プロピレン中において懸濁状態で20 において5分間保持することによって

予備重合を行った。

得られた予備重合物を、2段の重合反応器を直列に備える重合装置の前段の重合反応器に導入してプロピレン単独重合体を重合させた。該プロピレン系重合体を後段の重合反応器に供給し、後段の重合反応器にて、エチレン・プロピレン共重合体を重合させた。その際、表2に示した各重合反応器へのエチレン供給量および水素供給量（分子量、MFR調整の目的で使用）、また、重合温度、重合圧力、前段と後段の滞留時間を調整することによって、表に示すプロピレン系樹脂を得た。比較例1ならびに2は、エチレン・プロピレン共重合体中のエチレン濃度、キシレン可溶分の極限粘度、キシレン不溶分の分子量分布が本発明の範囲を満たさないものを得た。

得られたプロピレン系樹脂に、造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEKA社製NA-18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルクUNI05）をさらに配合し、押出機を用いて230で溶融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物100重量部に対し、NA-18が0.2重量部、タルクが1.0重量部となるように配合した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

[比較例3～4]

実施例1と同様の固体触媒を用い、実施例1と同様の方法で予備重合を行った。2段の重合反応器を直列に備える重合装置の前段の重合反応器に導入してプロピレン系重合体（プロピレン単独重合体）を重合させた。得られたプロピレン単独重合体を後段の重合反応器に供給し、後段の重合反応器にて、エチレン・プロピレン共重合体を重合させた。その際、表2に示した各重合反応器へのエチレン供給量および水素供給量（分子量、MFR調整の目的で使用）、また、重合温度、重合圧力、前段と後段の滞留時間を調整することによって、表に示すプロピレン系樹脂を得た。

得られたプロピレン系樹脂に、造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEKA社製NA-18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルクUNI05）をさらに配合し、押出機を用いて230で溶融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物100重量部に対し、NA-18が0.2重量部、タルクが1.0重量部となるように配合した。

比較例3は、前段および後段の重合反応器の水素濃度と、後段の重合反応器のエチレン濃度を実施例1から表2に示した様に変更し、さらに後段の重合反応器の滞留時間を前段の重合反応器の滞留時間に比較して相対的に増加させ、エチレン・プロピレン共重合体中のエチレン濃度、エチレン・プロピレン共重合体の含有量、組成物のMFRが、本発明の範囲に入らないものを製造した。比較例4は、重合条件（特に後段の重合反応器の水素濃度）を実施例1から表2に示した様に変更し、プロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度が本発明の範囲に入らないものを製造した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

[比較例7]

実施例1と同様の固体触媒を用い、実施例1と同様の方法で予備重合を行った。2段の重合反応器を直列に備える重合装置の前段の重合反応器にプロピレンとともに0.17mol%のエチレンを導入してプロピレン系重合体（プロピレン・エチレン共重合体）を重

合させた。得られたプロピレン・エチレン共重合体を後段の重合反応器に供給し、後段の重合反応器にて、エチレン・プロピレン共重合体を重合させた。その際、表 2 に示した後段の重合反応器の水素濃度を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表に示すプロピレン系樹脂を得た。

得られたプロピレン系樹脂に、造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEK A 社製 NA - 18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルクUNI05）をさらに配合し、押出機を用いて 230 で熔融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物 100 重量部に対し、NA - 18 が 0.2 重量部、タルクが 1.0 重量部となるように配合した。

比較例 7 は、プロピレン系重合体中のエチレン濃度が本発明の範囲に入らないものを製造した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

[比較例 8 ~ 9]

実施例 1 と同様の固体触媒を用い、実施例 1 と同様の方法で予備重合を行った。2 段の重合反応器を直列に備える重合装置の前段の重合反応器に導入してプロピレン系重合体（プロピレン単独重合体）を重合させた。得られたプロピレン単独重合体を後段の重合反応器に供給し、後段の重合反応器にて、エチレン・プロピレン共重合体を重合させた。その際、表 3 に示した各重合反応器へのエチレン供給量および水素供給量（分子量、MFR 調整の目的で使用）、重合温度、重合圧力を調整することによって、表に示すプロピレン系樹脂を得た。

得られたプロピレン系樹脂に、造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEK A 社製 NA - 18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルクUNI05）をさらに配合し、押出機を用いて 230 で熔融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物 100 重量部に対し、NA - 18 が 0.2 重量部、タルクが 1.0 重量部となるように配合した。

比較例 8 および 9 は、特にそれぞれ後段の重合反応器のエチレンの濃度を実施例 1 から表 3 に示した様に減少および増加させ、エチレン・プロピレン系共重合体中のエチレン濃度が本発明の範囲に入らないものを製造した。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

[比較例 11 ~ 13]

比較例 11 は、まず、実施例 1 の前段の重合反応器の水素濃度を表 3 に示すように変更するとともに、後段の重合反応器の滞留時間を前段の重合反応器の滞留時間に対して増加させてプロピレン系樹脂を得た。そして、さらに追加の重合体として、エチレン・1 - ブテン共重合体（EBR、商品名：エンゲージENG7380（ダウ・ケミカル日本株式会社製）を、上記プロピレン系樹脂に対して 10 重量%を配合した。

比較例 12 は、まず、実施例 1 の前段の重合反応器の水素濃度を表 3 に示すように変更するとともに、後段の重合反応器の滞留時間を前段の重合反応器の滞留時間に対して増加させてプロピレン系樹脂を得た。そして、さらに追加の重合体として、エチレン・1 - オクテン共重合体（EOR、商品名：エンゲージENG8445（ダウ・ケミカル日本株式会社製）を、上記プロピレン系樹脂に対して 10 重量%を配合した。

比較例 13 は、まず、実施例 1 の前段の重合反応器の水素濃度を表 3 に示すように変更するとともに、後段の重合反応器の滞留時間を前段の重合反応器の滞留時間に対して増加させてプロピレン系樹脂を得た。そして、さらに追加の重合体として、高密度ポリエチレン（HDPE、商品名：ノバテック HF 313（日本ポリエチレン株式会社製）を、上記プロピレン系樹脂に対して 10 重量%を配合した。

得られたプロピレン系樹脂に、造核剤として芳香族リン酸エステル系化合物（ADEKA 社製 NA-18）とタルク（ネオライト興産社製ネオタルク UNI 05）をさらに配合し、押出機を用いて 230 で溶融混練して樹脂組成物を得た。造核剤は、樹脂組成物 100 重量部に対して、NA-18 が 0.2 重量部、タルクが 1.0 重量部となるように配合した。

なお、比較例 11～13 は、追加の重合体の 190 での MFR が本発明の範囲に入らないものを製造したものである。

実施例、比較例にて製造したプロピレン系樹脂組成物と、その性能を表 1～3 に記載する。