

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4979987号
(P4979987)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 L 23/10 (2006.01) C O 8 L 23/10
C O 8 L 93/04 (2006.01) C O 8 L 93/04
C O 8 L 45/00 (2006.01) C O 8 L 45/00
C O 8 L 57/02 (2006.01) C O 8 L 57/02
C O 8 F 10/06 (2006.01) C O 8 F 10/06

請求項の数 10 (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2006-155030 (P2006-155030)
 (22) 出願日 平成18年6月2日(2006.6.2)
 (65) 公開番号 特開2007-321098 (P2007-321098A)
 (43) 公開日 平成19年12月13日(2007.12.13)
 審査請求日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (72) 発明者 岡本 勝彦
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 森 亮二
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体組成物、および該組成物を用いてなる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A) 10~95重量部と、
 プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B) 90~5重量部(ただし、(A)と(B)との合計を100重量部とする)と
 を含んでなり、該重合体(A)が下記要件(a)を充足し、該共重合体(B)が下記要件(b)を充足するプロピレン・エチレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体であるプロピレン系重合体組成物(X)；
 (a)： ^{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%以上でありかつDSCより求められる融点(T_m)が156以上であり、プロピレンから導かれる構成単位を90モル%(ただし、該重合体(A)中の構成単位の全量を100モル%とする。)を超える量で含有する、
 (b)：プロピレンから導かれる構成単位を30~90モル%(ただし、該共重合体(B)中の構成単位の全量を100モル%とする。)の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位とを合計10~70モル%(ただし、プロピレンから導かれる構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位との合計を100モル%とする。)の量で含有し、
 エチレン由来の構成単位の割合を P_E (モル%)、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位の割合を P_{HAO} (モル%)とした場合に、 $P_E / P_{HAO} = 0.01 \sim 0.80$ であり、

10

20

J I S K - 6 7 2 1 に準拠して 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重にて測定した M F R が 0 . 0 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分 の 範 囲 に あ り 、 か つ

下 記 要 件 (b - 1) ま た は (b - 2) の い ず れ か 一 つ 以 上 を 満 た す ;

(b - 1) : ^{13}C -NMR 法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (r r 分率) が 6 0 % 以 上 で あ る 、

(b - 2) : 1 3 5 デカリン中で測定した極限粘度 [] (d L / g) と前記 M F R (g / 1 0 分 、 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重) とが下記の関係式を満たす。

$$1.50 \times MFR^{(-0.20)} [] 2.65 \times MFR^{(-0.20)}$$

【請求項 2】

前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と、前記プロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) との合計 1 0 0 重量部に対し、さらに (C - 1) ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる 1 つ以上の樹脂を 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部含んでなる請求項 1 に記載のプロピレン系重合体組成物 (X) 。

10

【請求項 3】

前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と、プロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) との合計 1 0 0 重量部に対し、さらに、非架橋の、または部分的に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー (C - 2) を 0 . 1 ~ 5 0 0 重量部含んでなる請求項 1 に記載のプロピレン系重合体組成物 (X) 。

【請求項 4】

前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) は、1 3 5 デカリン中で測定した極限粘度 [] が 0 . 1 ~ 1 0 d L / g の範囲にあり、示差走査熱量計 (D S C) 測定により求めた融解熱量 (H) が 4 0 m J / m g 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) 。

20

【請求項 5】

前記プロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) の G P C により求めた分子量分布 (M w / M n 、 M n : 数平均分子量、M w : 重量平均分子量) が 3 . 5 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) 。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) を用いてなる成形体。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) を用いてなるシート。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) を用いてなる未延伸または延伸フィルム。

【請求項 9】

少なくとも 1 層が請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) を含有してなる層である積層体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物 (X) を用いてなる不織布。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系重合体組成物、および該組成物を用いた成形体に関する。

【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

50

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。

【 0 0 0 3 】

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。

【 0 0 0 4 】

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された (J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256: 非特許文献1)。

10

【 0 0 0 5 】

この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。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、上記のJ. A. Ewenらの方法により得られたシンジオタクティックポリプロピレンでは、アイソタクティックポリプロピレンよりもまだ結晶化速度が著しく、また結晶化度も低いため成形加工性に著しく劣るという問題があった。

20

【 0 0 0 7 】

なお、本願出願人は、先に以下のような提案をしている。

特開平3-12439号公報(特許文献1)において、 ^{13}C -NMRにて測定されるメチル基のスペクトルのシンジオタクティックペンタッド結合のピーク強度が全メチル基のピーク強度の0.7以上である実質的にプロピレン単独重合体とエチレンとプロピレンの共重合体からなるシンジオタクティックポリプロピレン樹脂組成物について提案している。該組成物は、高シンジオタクティシティを有し、耐衝撃性、透明性に優れるものであった。

【 0 0 0 8 】

30

また、特開平07-247387号公報(特許文献2)において、シンジオタクティックポリプロピレン50~99重量部およびアイソタクティックポリプロピレン1~50重量部からなる樹脂成分50~99.9重量部ならびに可塑剤0.1~50重量部からなるシンジオタクティックポリプロピレン系樹脂組成物について提案している。該組成物は、優れた成形加工性で透明性、柔軟性に優れた成形体を得られることができ結晶化速度が速く、成形加工性に優れるものであった。

【 0 0 0 9 】

また、特開平8-59916号公報(特許文献3)において、 ^{13}C -NMRによって測定されるシンジオタクティックペンタッド分率が0.7以上のシンジオタクティックポリプロピレン97~99.99重量%およびポリエチレン0.01~3重量%からなるシンジオタクティックポリプロピレン樹脂組成物について提案している。該組成物は結晶化速度が速く、成形加工性に優れるものであった。

40

【 0 0 1 0 】

特開2000-191852号公報(特許文献4)において、シンジオタクティックポリプロピレンと、非晶性プロピレン・ α -オレフィン系共重合体からなる軟質透明性シンジオタクティックポリプロピレン組成物について提案している。該組成物は、透明性、柔軟性、耐傷付き性、耐熱性に優れるものであった。

【 0 0 1 1 】

また特開2000-191858号公報(特許文献5)において、シンジオタクティックポリプロピレンと、実質的にシンジオタクティック構造である、プロピレン・エチレン

50

共重合体とを含む軟質透明性シンジオタクティックポリプロピレン組成物が開示されている。該組成物は、透明性、柔軟性、耐傷つき性、耐熱性に優れることが記載されている。

【0012】

しかしながらこれら、上記の何れの公報に記載の組成物においても、成形性、耐熱性、柔軟性、耐傷付き性、耐摩耗性と制振性等のバランスの点でさらなる改良の余地があった。

【特許文献1】特開平3-12439号公報

【特許文献2】特開平07-247387号公報

【特許文献3】特開平8-59916号公報

【特許文献4】特開2000-191852号公報

10

【特許文献5】特開2000-191858号公報

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、上記のような点を解決することであって、本発明は、成形性、耐熱性に優れたプロピレン系重合体組成物を提供すること、成形性、耐熱性、耐傷付き性、耐摩耗性、制振性に優れたプロピレン系重合体組成物を提供すること、さらに成形性、耐熱性、耐傷付き性、耐摩耗性、制振性に加え、柔軟性に優れたプロピレン系重合体組成物を提供すること、また成形性、耐熱性に加え、耐傷付き性、耐摩耗性、柔軟性、低温耐衝撃性に優れたプロピレン系重合体組成物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明のプロピレン系重合体組成物(X)は

シンジオタクティックプロピレン重合体(A) 10～95重量部と、

プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B) 90～5重量部(ただし、(A)と(B)との合計を100重量部とする)と

を含んでなり、該重合体(A)が下記要件(a)を、該共重合体(B)が下記要件(b)をそれぞれ充足することを特徴とする、

(a): ^{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%以上でありかつDSCより求められる融点(T_m)が145℃以上であり、プロピレンから導かれる構成単位を90モル%(ただし、該重合体(A)中の構成単位の全量を100モル%とする。)を超える量で含有する、

30

(b): プロピレンから導かれる構成単位を30～90モル%(ただし、該共重合体(B)中の構成単位の全量を100モル%とする。)の量で含有し、炭素原子数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～70モル%(ただし、プロピレンから導かれる構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から導かれる構成単位との合計を100モル%とする)の量で含有し、JIS K-6721に準拠して230℃、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件(b-1)または(b-2)のいずれか一つ以上を満たす;

40

(b-1): ^{13}C -NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率(rr分率)が60%以上である、

(b-2): 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL/g)と前記MFR(g/10分 、230℃、2.16kg荷重)とが下記の関係式を満たす。

【0015】

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} [\eta] \geq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

本発明のプロピレン系重合体組成物(X)(以下、単に「組成物(X)」ともいう。)の好ましい態様としては、

前記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と、前記プロピレン・ α -オレフィ

50

ン共重合体 (B) との合計 100 重量部に対し、さらに (C-1) ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる 1 つ以上の樹脂を 0.1 ~ 100 重量部含むプロピレン系重合体組成物 (以後、この組成物を「組成物 (i)」ということがある。) が挙げられる。

【0016】

前記組成物 (X) および組成物 (i) の好ましい形態としては

前記プロピレン・ - オレフィン共重合体 (B) が、

プロピレンから導かれる構成単位を 30 ~ 90 モル% の量で含有し、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数 4 ~ 20 の - オレフィンから導かれる構成単位とを合計 10 ~ 70 モル% (ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数 4 ~ 20 の - オレフィン由来の構成単位との合計は 100 モル% である) の量で含有するプロピレン・エチレン・炭素数 4 ~ 20 の - オレフィン共重合体であり、かつ

エチレン由来の構成単位の割合を P_E (モル%)、炭素数 4 ~ 20 の - オレフィン由来の構成単位の割合を P_{HAO} (モル%) とした場合に、 $P_E \geq P_{HAO}$ であるプロピレン系重合体組成物 (X) が挙げられる。

【0017】

本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) の好ましい態様としては、

前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と、プロピレン・ - オレフィン共重合体 (B) との合計 100 重量部に対し、さらに、非架橋の、または部分的に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー (C-2) を 0.1 ~ 500 重量部含んでなる請求項 1 記載のプロピレン系重合体組成物 (以後、この組成物を「組成物 (ii)」ということがある) が挙げられる。

【0018】

前記組成物 (X) において、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) は、135 °C で測定した極限粘度 [η] が 0.1 ~ 1.0 dL/g の範囲にあり、示差走査熱量計 (DSC) 測定により求めた融解熱量 (ΔH) が 40 J/g 以上であることが好ましい。

【0019】

前記組成物 (X) において、前記プロピレン・ - オレフィン共重合体 (B) の GPC により求めた分子量分布 (Mw/Mn、Mn: 数平均分子量、Mw: 重量平均分子量) は 3.5 以下であることが好ましい。

【0020】

本発明の成形体は前記組成物 (X) を用いてなる。

本発明のシートは前記組成物 (X) を用いてなる。

本発明の未延伸または延伸フィルムは前記組成物 (X) を用いてなる。

本発明の積層体は少なくともその 1 層が前記組成物 (X) を含有してなる層である積層体である。

本発明の不織布は前記組成物 (X) を用いてなる。

【発明の効果】

【0021】

本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) は、成形性、耐熱性に優れている。

さらに本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) は、前記プロピレン・ - オレフィン共重合体 (B) が、エチレン由来の構成単位の割合を P_E (モル%)、炭素数 4 ~ 20 の - オレフィン由来の構成単位の割合を P_{HAO} (モル%) とした場合に、 $P_E \geq P_{HAO}$ を充足すれば、成形性、耐熱性、耐傷付き性、耐摩耗性、制振性に優れている。

【0022】

また本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) は、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる 1 つ以上の樹脂が添加されている場合には、成形性、耐熱性、耐傷付き性、耐摩耗性、制振性、柔軟性に優れている。

【 0 0 2 3 】

また本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) は、熱可塑性エラストマーが添加されている場合には、成形性、耐熱性、耐傷付き性、耐摩耗性柔軟性、低温耐衝撃性に優れている。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 4 】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) は、特定の (A) シンジオタクティックプロピレン重合体と、特定の (B) プロピレン・ α -オレフィン共重合体とを含んでなる。

【 0 0 2 5 】

(A) シンジオタクティックプロピレン重合体

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 (A) は、下記の特性を有していれば、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 α -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-炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン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 α -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 α -オレフィンとの共重合体であり、ホモポリプロピレンが特に耐熱性の点などから好ましい。

【 0 0 2 6 】

ここで、プロピレン以外の炭素原子数 2 ~ 20 の α -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。なお通常、プロピレンから導かれる構成単位は、炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを含む) から導かれる構成単位の合計 100 モル % に対して、90 モル % を超える量、好ましくは 91 mol % 以上含まれている。言い換えると本発明のシンジオタクティックプロピレン重合体 (A A) は、通常プロピレン由来の構成単位を 90 モル % を超えて 100 モル % 以下の量で、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 モル % 以上 10 モル % 未満の量で含有する (ここでプロピレン由来の構成単位と炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) 由来の構成単位との合計を 100 モル % とする) が、特にプロピレン由来の構成単位を 91 モル % 以上、100 モル % 以下の量で、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 モル % 以上 9 モル % 以下の量で含有することが好ましい。

シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) がプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体である場合には、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 . 3 ~ 7 モル % の量で、好ましくは 0 . 3 ~ 6 モル % 、更に好ましくは 0 . 3 ~ 5 モル % の量で含有していることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

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 (A) 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 (r r r r 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 (A) 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。

【 0 0 2 8 】

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

$r r r r$ 分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $P r r r r$ (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 $P w$ (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。

【0029】

$$r r r r \text{ 分率}(\%) = 100 \times P r r r r / P w \quad \dots (1)$$

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。この溶液をガラスフィルター(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。

10

【0030】

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 $[\eta]$ は、0.1~1.0dL/g、好ましくは0.5~1.0dL/gであることが望ましい。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。このような極限粘度 $[\eta]$ 値のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、良好な流動性を示し、他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

20

【0031】

さらに、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)は示差走査熱量計(DSC)測定により得られる融点(T_m)が、145℃以上、好ましくは147℃以上であり、さらに好ましくは150℃以上であり、特に好ましくは155℃以上であり、最も好ましくは156℃以上である。なお T_m の上限は特にはないが、通常は例えば170℃以下である。さらに融解熱量(H)は40mJ/mg以上、好ましくは45mJ/mg以上、さらに好ましくは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。

【0032】

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5.00mg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(T_m)および融解熱量(H)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(T_m)と定義する。

30

【0033】

融点(T_m)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(A)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、融点(T_m)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(A)を製造できる。

40

【0034】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)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、

【0035】

【数1】

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

50

【 0 0 3 6 】

好ましくは、下記式(Eq-2)を満たし、

【 0 0 3 7 】

【数 2】

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

【 0 0 3 8 】

さらに好ましくは下記式(Eq-3)を満たす。

【 0 0 3 9 】

【数 3】

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

【 0 0 4 0 】

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。本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) については上記のようにして $t_{1/2}$ を求めることができるが、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 ($t_{1/2}$) を求める。

【 0 0 4 1 】

上記 (Eq-1) を満たすシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) 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 (A) 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 4 2 】

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、上記 (Eq-1) を充足するシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) を製造できる。

前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) の好ましい態様としては、前記好ましい態様 ($H = 40 \text{ m J / m g}$ を満たすことおよび前記 (Eq-1) を満たすこと) に加えて下記要件 (n - デカン可溶部量) を同時に満たす態様が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) の n - デカン可溶部量は、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 %) 以下であることが望ましい。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 (A) 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量が少ないことを意味する。すなわち、本要件 (n - デカン可溶部量) 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 4 】

したがって、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) の最も好ましい態様の

10

20

30

40

50

1つは、プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超える量で含有し、 ^{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%以上であり、DSCより求められる融点(T_m)が145以上であり、融解熱量(H)が40 mJ/mg以上であり、前記式(Eq-1)を満たし、かつn-デカン可溶部量が1wt%以下である、シンジオタクティックプロピレン重合体である。

【0045】

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(A)の製造にあたっては、

(I) 前記一般式[1]で表される架橋メタロセン化合物と、

(II) (II-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(II-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

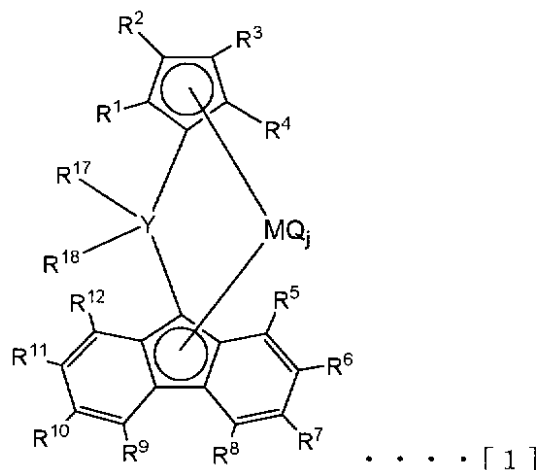
(II-3) 有機アルミニウム化合物

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、生成する重合体がシンジオタクティックプロピレン重合体(A)としての要件を満たす限りは、シンジオタクティックポリプロピレン重合体(A)の製造の際の触媒は該触媒に何ら限定されない。

【0046】

【化1】



【0047】

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、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^{11} 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。

【0048】

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

【0049】

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、および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。

【 0 0 5 0 】

(I) 架橋メタロセン化合物

以下に、前記一般式 [1] で表される架橋メタロセン化合物 (I) (本明細書において「成分 (I) 」ともいう。) の具体例を示す。

【 0 0 5 1 】

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、ジベンジルメチレン(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-ジナフチル-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(4-tert-ブチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジイソブチルメチレン(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、ジイソブチルメチレン(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、ジイソブチルメチレン(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、ジイソブチルメチレン(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、ジイソブチルメチレン(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、ジイソブチルメチレン(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)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-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tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド[他には1,3-ジフェニルイソプロピリデン(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とも言われる。以下については別名省略]、ジベンジルメチレン(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、ジベンジルメチレン(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、ジベンジルメチレン(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、ジベンジルメチレン(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-ジナフチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

ジフェネチルメチレン(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、ジフェネチルメチレン(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(ベンズヒドリル)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(ベンズヒドリル)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(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、ジ(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、ジ(1-フェニル-エチル)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-フェニル-エチル)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(シクロヘキシルメチル)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(シクロヘキシルメチル)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(シクロペンチルメチル)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(シクロペンチルメチル)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(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(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、

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-ジメチル-ブチルフルオレニル)ジルコニ

10

20

30

40

50

rt-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。

10

【0052】

さらには上記記載化合物の「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」、「ジアイオダイド」や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となったメタロセン化合物なども挙げられる。

【0053】

架橋メタロセン化合物(I)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ない。公知の製造方法として例えば、本出願人によるWO2001/27124号およびWO2004/087775号パンフレットに記載された製造方法を挙げることができる。

20

【0054】

上記のような架橋メタロセン化合物(I)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。

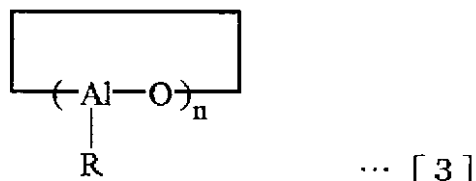
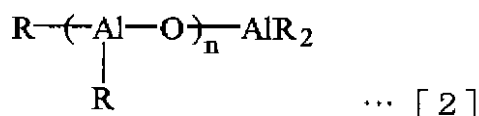
(II-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

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(II-1)有機アルミニウムオキシ化合物(本明細書において「成分(II-1)」ともいう。)としては、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]および/または一般式[3]

30

【0055】

【化2】



40

【0056】

(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。)

(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

50

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。

【0057】

本発明では、特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を使用することができる。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利用できる。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。

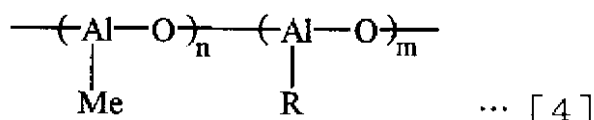
10

【0058】

また、有機アルミニウムオキシ化合物としては下式〔4〕で表されるような修飾メチルアルミノキサン等も挙げられる。

【0059】

【化3】



20

【0060】

(式〔4〕において、Rは炭素原子数1～10の炭化水素基、m, nはそれぞれ独立に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。このような修飾メチルアルミノキサン〔4〕は一般にMMAOと呼ばれている。このようなMMAOはUS4960878およびUS5041584で挙げられている方法で調製することができる。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。

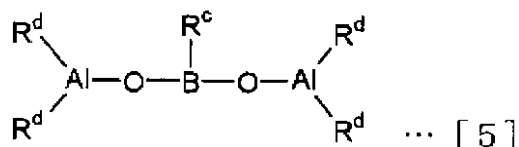
30

【0061】

さらに、有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式〔5〕で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0062】

【化4】



40

【0063】

(式〔5〕中、R^cは炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。R^dは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。)

(11-2) 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

50

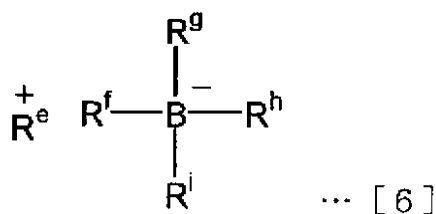
シンジオタクティックプロピレン重合体（Ａ）の製造に用いられる架橋メタロセン化合物（Ｉ）と反応してイオン対を形成する化合物（II-2）（以下、「イオン性化合物」または「成分（II-2）」と称する場合がある。）としては、特開平１-５０１９５０号公報、特開平１-５０２０３６号公報、特開平３-１７９００５号公報、特開平３-１７９００６号公報、特開平３-２０７７０３号公報、特開平３-２０７７０４号公報、USP 5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【００６４】

本発明において好ましく採用されるイオン性化合物は、下記一般式〔６〕で表される化合物である。

【００６５】

【化５】



【００６６】

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。

【００６７】

前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）カルベニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

【００６８】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-プロピル）アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【００６９】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリス（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【００７０】

上記のうち、 R^{e+} としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【００７１】

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

10

20

30

40

50

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。

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

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。

【0075】

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。

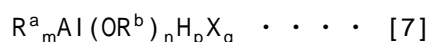
尚、上記のようなイオン性化合物(11-2)は、2種以上混合して用いることができる。

【0076】

(11-3) 有機アルミニウム化合物

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(11-3)有機アルミニウム化合物(本明細書において「成分(11-3)」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、下記一般式[8]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

【0077】



10

20

30

40

50

(式[7]中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、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。)

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；

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 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ 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；

一般式 $Ra_{2.5}Al(O Rb)_{0.5}$ 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；

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。

【0078】



(式[8]中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)

このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

【0079】

また、上記一般式[8]で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例

10

20

30

40

50

例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0080】

(II-3) 有機アルミニウム化合物としては、入手容易性の点から、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、上記各成分は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0081】

(III) 担体

必要に応じて用いられる担体(III)(本明細書において「成分(III)」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。

10

【0082】

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、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。

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、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-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。

20

【0083】

なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

【0084】

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、好ましく用いられる担体は、粒径が $3 \sim 300 \mu m$ 、より好ましくは $10 \sim 300 \mu m$ 、さらに好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 cm^3/g$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000$ 、好ましくは $150 \sim 700$ で焼成して使用される。

30

【0085】

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、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0086】

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、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。

40

【0087】

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。

【0088】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バ

50

ーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $-Zr(HPO_4)_2$ 、 $-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $-Ti(HPO_4)_2$ 、 $-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $-Zr(HPO_4)_2$ 、 $-Ti(HPO_4)_2$ 、 $-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0089】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ボロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴の範囲について測定される。

10

【0090】

半径20以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

前記粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。

【0091】

化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

20

【0092】

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。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄などの陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCCH₃)₆]⁺などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、SiO₂などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、粘土および粘土鉱物が好ましく、モンモリロナイト、パーミキュライト、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。

30

【0093】

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0094】

イオン交換性層状珪酸塩を用いた場合は、担体として機能に加えて、そのイオン交換性の性質及び層状構造を利用することにより、アルキルアルミノキサンのような有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を減らすことも可能である。イオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるが、特に天然産のものに限らず、人口合成物であってもよい。粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、カオリ

50

ナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ベントナイト、スメクタイト、バーミキュライト、テニオライト、合成雲母、合成ヘクトライト等を挙げることができる。

【0095】

有機化合物としては、粒径が3～300 μm、好ましくは10～300 μm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2～14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、もしくは共重合体、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種以上組合わせて用いることができる。

10

【0096】

また、上記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オレフィン重合用触媒は、上記各成分と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(IV)を含むこともできる。

【0097】

(IV)有機化合物成分

本発明において、(IV)有機化合物成分(本明細書において「成分(IV)」ともいう。)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。

20

【0098】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)の製造方法

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。

(1)成分(I)を単独で重合器に添加する方法。

(2)成分(I)をおよび成分(II)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3)成分(I)を担体(III)に担持した触媒成分、成分(II)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4)成分(II)を担体(III)に担持した触媒成分、成分(I)を任意の順序で重合器に添加する方法。

30

(5)成分(I)と成分(II)とを担体(III)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0099】

上記(2)～(5)の各方法においては、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。

成分(II)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(II)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(II)は、同一でも異なってもよい。

【0100】

また、上記の成分(III)に成分(I)が担持された固体触媒成分、成分(III)に成分(I)および成分(II)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。

40

【0101】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数2～20の α -オレフィン(プロピレンを除く)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとを重合または共重合することにより得られる。

【0102】

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

50

できる。液相重合法において用いられる不活性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る。オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0103】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、プロピレンと、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの重合を行うに際して、成分（I）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。

10

【0104】

成分（II-1）は、成分（II-1）と、成分（I）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（II-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（II-2）は、成分（II-2）と、成分（I）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（II-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（II-3）は、成分（II-3）中のアルミニウム原子と、成分（I）中の全遷移金属（M）とのモル比〔（II-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。

20

【0105】

成分（IV）は、成分（II）が成分（II-1）の場合には、モル比〔（IV）/（II-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（II）が成分（II-2）の場合には、モル比〔（IV）/（II-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（II）が成分（II-3）の場合には、モル比〔（IV）/（II-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。

【0106】

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（II）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。

30

【0107】

重合反応に供給されるオレフィンは、プロピレンと、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる1種以上のオレフィンである。炭素原子数4～20の α -オレフィンとしては、炭素原子数が4～20、好ましくは4～10の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、たとえば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-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-エイコセンなどである。

40

【0108】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体（B）

プロピレン・ α -オレフィン共重合体（B）はプロピレンから導かれる構成単位を30～90モル%（ただし、該共重合体（B）中の構成単位の全量を100モル%とする。）の量で含有し、炭素原子数2～20の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる構成単位を10～70モル%の量で含有し、JIS K-6721に準拠して230℃、2.16kg荷重にて測定したMFRが0.01～100g/10分の範囲にあり、かつ下記要件（b-1）または（b-2）のいずれか

50

一つ以上を満たすことを特徴とする。

(b-1): ^{13}C -NMR法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (rr) が60%以上である、

(b-2): 135 デカリン中で測定した極限粘度 [] (dL/g) と JIS K-6721 に準拠して 230 2.16 kgf 荷重にて測定した MFR (g/10分) とが下記の関係式を満たす。

【0109】

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \quad [] \quad 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

本発明においては、諸物性が上記範囲内にあるプロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) が特に制限なく用いられるが、このプロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) としては、

10

プロピレンから導かれる構成単位を30~90モル%の量、好ましくは40~90モル%の量、より好ましくは50~90モル%の量、さらに好ましくは51~90モル%の量で含有し、

エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数4~20の -オレフィンから導かれる構成単位とを合計10~70モル% (ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4~20の -オレフィン由来の構成単位との合計は100モル%である) の量、好ましくは10~60モル%の量、より好ましくは10~50モル%の量、さらに好ましくは10~49モル%の量で含有する

共重合体 (B) が、制振性、耐傷つき性、耐磨耗性の点から好ましい態様の1つである。

20

【0110】

さらにプロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) は、プロピレン・エチレン・炭素数4~20の -オレフィン共重合体であり、かつエチレン由来の構成単位の割合を P_E (モル%)、炭素数4~20の -オレフィン由来の構成単位の割合を P_{HAO} とした場合に、 $P_E = P_{\text{HAO}}$ である共重合体であることがより好ましい。より詳しくは P_E / P_{HAO} が0.01~1.00であり、好ましくは0.05~0.80であり、より好ましくは0.06~0.60であり、さらに好ましくは0.10~0.50であることが望ましい。

【0111】

本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) が、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と、プロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) との合計100重量部に対し、さらに以下に示す炭化水素樹脂 (C-1) を0.1~100重量部含む組成物 (組成物 (i)) である場合には、前記プロピレン・ -オレフィン共重合体 (B) は、

30

プロピレンから導かれる構成単位を30~90モル%の量、好ましくは40~90モル%の量、より好ましくは50~90モル%の量、さらに好ましくは51~90モル%の量で含有し、

エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数4~20の -オレフィンから導かれる構成単位を合計10~70モル% (ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4~20の -オレフィン由来の構成単位の合計は100モル%である) の量、好ましくは10~60モル%の量、より好ましくは10~50モル%の量、さらに好ましくは10~49モル%の量で含有し、かつ

40

エチレン由来の構成単位の割合を P_E (モル%)、炭素数4~20の -オレフィン由来の構成単位の割合を P_{HAO} とした場合に、 $P_E = P_{\text{HAO}}$ である、プロピレン・エチレン・炭素数4~20の -オレフィン共重合体であることが好ましい。

【0112】

より詳しくは、 P_E / P_{HAO} は0.01~1.00であることが好ましく、0.05~0.80であることがより好ましく、0.06~0.60であることがさらに好ましく、0.10~0.50であることが特に好ましい。

本発明のプロピレン系重合体組成物 (X) が、前記シンジオタクティックプロピレン重

50

合体 (A) と、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) との合計 100 重量部に対し、さらに非架橋または架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー (C-2) を 0.1 ~ 500 重量部含む組成物 (「組成物 (ii)」) である場合には、前記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、

プロピレンから導かれる構成単位を 30 ~ 90 モル%の量、好ましくは 50 ~ 90 モル%の量、より好ましくは 55 ~ 90 モル%の量、さらに好ましくは 60 ~ 90 モル%の量で含有し、

エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位とを合計 10 ~ 70 モル% (ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィン由来の構成単位との合計は 100 モル%である) の量、好ましくは 10 ~ 50 モル%の量、より好ましくは 10 ~ 40 モル%の量で含有するものであることがより好ましい。

【0113】

ここで、プロピレンから導かれる構成単位、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の合計は 100 モル%である。ここで、もちろん組成物 (i) と同様に、組成物 (ii) においても、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、エチレン由来の構成単位の割合を P_E (モル%)、炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィン由来の構成単位の割合を P_{HAO} とした場合に、 $P_E = P_{HAO}$ である、プロピレン・エチレン・炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィン共重合体であっても良い。その場合には、好ましい P_E / P_{HAO} の範囲としては、組成物 (i) における好ましい P_E / P_{HAO} の範囲と同じ範囲を挙げることができる。

【0114】

また、炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) としては、エチレン、3-メチル-1-ブテン、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、特にエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましい。

【0115】

本発明で使用するプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の、JIS K-6721 に準拠して 230、2.16 kg 荷重にて測定した MFR は、0.01 ~ 100 g / 10 分の範囲にあることが好ましい。

【0116】

本発明で使用するプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、以下の (b-1) および (b-2) のうち少なくとも 1 つを満たす。

(b-1) NMR 法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (r_r 分率、トライアドシンジオタクティシター) が 60 % 以上である。

(b-2) 135 デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dL / g) と、前記 MFR (g / 10 分、230、2.16 kg 荷重) とが下記の関係式を満たす。

【0117】

$$1.50 \times MFR^{(-0.20)} [\eta] \geq 2.65 \times MFR^{(-0.20)}$$

まず要件 (b-1) について説明する。

(b-1) ^{13}C -NMR 法により測定したシンジオタクティックトライアド分率 (r_r 分率、トライアドシンジオタクティシター) が 60 % 以上、好ましくは 70 % 以上、より好ましくは 75 % 以上であるものであり、 r_r 分率がこの範囲にあるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と相容性が良好で好ましい。

【0118】

(b-1) を満たす重合体は、例えばシンジオタクティックポリプロピレンを製造可能な触媒の存在下でプロピレンと α -オレフィンとを共重合して得ることができ、また例えば後述するような触媒を用いて製造しても良い。

【 0 1 1 9 】

$r r$ 分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける $P r r$ (プロピレン単位が3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2単位目のメチル基に由来する吸収強度) および $P w$ (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 (2) により求められる。

【 0 1 2 0 】

$$r r \text{ 分率 } (\%) = 100 \times P r r / P w \quad \dots (2)$$

ここで、 $m r$ 由来の吸収 (プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクティック結合とアイソタクティック結合の両方から由来する吸収、 $P m r$ (吸収強度) の決定に用いる)、 $r r$ 由来の吸収 (プロピレン単位が3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2単位目のメチル基に由来する吸収、 $P r r$ (吸収強度) の決定に用いる)、または $m m$ 由来の吸収 (プロピレン単位が3単位連続してアイソタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、 $P m m$ (吸収強度) の決定に用いる) と、コモノマーに由来する吸収とが重なる場合には、コモノマー成分の寄与を差し引かずそのまま算出する。

【 0 1 2 1 】

具体的には、特開 2 0 0 2 - 0 9 7 3 2 5 号公報の [0 0 1 8] ~ [0 0 3 1] までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ (S P 値) 」の求め方の記載のうち、[0 0 1 8] ~ [0 0 2 3] までを行い、第1領域、第2領域、第3領域のシグナルの積算強度から上記式 (2) により計算することにより求める。

【 0 1 2 2 】

また本発明では、特に $r r_1$ 値、具体的には特開 2 0 0 2 - 0 9 7 3 2 5 号公報の [0 0 1 8] ~ [0 0 3 1] までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ (S P 値) 」の求め方に従って求めた値が、60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上であるものであることがより好ましい。 $r r_1$ 値は、言い換えると前記 $r r$ 値の計算において、 $m r$ 由来の吸収 (プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクティック結合とアイソタクティック結合の両方から由来する吸収、 $P m r$ (吸収強度) の決定に用いる)、 $r r$ 由来の吸収 (プロピレン単位が3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2単位目のメチル基に由来する吸収、 $P r r$ (吸収強度) の決定に用いる)、または $m m$ 由来の吸収 (プロピレン単位が3単位連続してアイソタクティック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、 $P m m$ (吸収強度) の決定に用いる強度) と、コモノマーに由来する吸収とが重なる場合には、コモノマー成分の寄与を差し引いたものである。

【 0 1 2 3 】

$r r$ 値および $r r_1$ 値の測定において、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 0.35 g をヘキサクロロブタジエン 2.0 ml に加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター (G 2) で濾過した後、重水素化ベンゼン 0.5 ml を加え、内径 10 mm の NMR チューブに装入する。そして日本電子製 G X - 4 0 0 型 NMR 測定装置を用い、120 で ^{13}C -NMR 測定を行う。積算回数は、8,000 回以上とする。

【 0 1 2 4 】

次に要件 (b - 2) について説明する。

(b - 2) : 本発明で使用するプロピレン・ - オレフィン共重合体 (B) は、135 デカリン中で測定した極限粘度 [] と J I S K - 6 7 2 1 に準拠して 230 2.16 kg 荷重にて測定した M F R とが下記の関係式を満たす。

【 0 1 2 5 】

$$1.50 \times M F R^{(-0.20)} [] \quad 2.65 \times M F R^{(-0.20)}$$

より好ましくは

$$1.80 \times M F R^{(-0.20)} [] \quad 2.50 \times M F R^{(-0.19)}$$

この関係式を充足するプロピレン・ - オレフィン共重合体 (B) は、シンジオタクティ

ックプロピレン重合体 (A) と相容性が良好で好ましい。

【0126】

上記式を満たすプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、例えばシンジオタクティックプロピレンを製造可能な触媒でプロピレンと α -オレフィンとを共重合して得ることができ、また例えば後述するような触媒を用いて製造しても良い。このような材料はシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と相容性が良好で好ましい。

【0127】

(b-2) を満たすプロピレン・ α -オレフィン共重合体は、従来のアイソタクティックプロピレン系共重合体に比べて同一[]で大きな MFR を示す。

これは Macromolecules 31, 1335-1340 (1998) にも記載のようにアイソタクティックプロピレンの絡み合い点間分子量 (論文では $M_e = 6900$ (g/mol) と報告されている) と、シンジオタクティックプロピレンの絡み合い点間分子量 (論文では $M_e = 2170$ (g/mol) と報告されている) との違いに起因する。即ち、同一[]ではシンジオ構造を持つことにより、アイソ構造を有する材料に対して絡み合い点が多くなり、MFR が大きくなると考えられる。

【0128】

以上のように (b-1) および (b-2) の内いずれか1つ以上を満たす (B) プロピレン・ α -オレフィン共重合体は、アイソタクティック構造を有するプロピレン・ α -オレフィン共重合体とは異なった立体規則性を有したポリマーであり、シンジオタクティック構造を有するものと考えられる。このためにプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は (A) 成分と相容性が良いものと考えられる。

【0129】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の 135 デカリン中で測定した極限粘度 [] は、0.1 ~ 1.0 dL/g、好ましくは 0.5 ~ 1.0 dL/g、より好ましくは 0.5 ~ 7.0 dL/g であることが望ましい。

【0130】

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、X線回折で測定した結晶化度が好ましくは 20% 以下、より好ましくは 0 ~ 15% である。

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、単一のガラス転移温度を有し、示差走査熱量計 (DSC) 測定により得られるガラス転移温度 (T_g) が、通常は 0 以下であること好ましい。プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、そのガラス転移温度 (T_g) が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

【0131】

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 10.00 mg 程度を専用アルミパンに詰め、セイコーインスツルメント社製 DSC RDC 220 を使い、30 から 200 までを 200 /min で昇温し、200 で 5 分間保持したのち、200 から -100 までを 10 /min で降温し、-100 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前記ガラス転移温度 (T_g) を求める。

【0132】

また、このプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の GPC により測定した分子量分布 (M_w / M_n 、ポリスチレン換算、 M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量) は好ましくは 3.5 以下、より好ましくは 3.0 以下、さらに好ましくは 2.5 以下である。

【0133】

本発明で用いられるプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、
(I') 下記一般式 [9] で表される架橋メタロセン化合物と、
(II) (II-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、
(II-2) 前記架橋メタロセン化合物 (I') と反応してイオン対を形成する化合物、
および

10

20

30

40

50

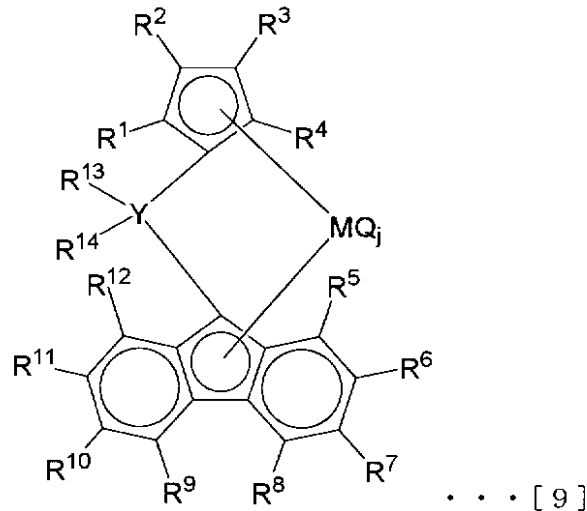
(11-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも１種以上の化合物と

からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数２～２０の α -オレフィン（プロピレンを除く）から選ばれる少なくとも１種オレフィンとを重合することにより製造することができるが、プロピレン・ α -オレフィン共重合体（Ｂ）としての要件を満たす限りは、製造方法はこれに限定されない。

【０１３４】

【化６】



【０１３５】

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 および R^{12} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり各々が同一でも異なってもよく、

R^6 と R^{11} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、

R^7 と R^{10} は、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、

R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} はすべてが同時に水素原子ではなく（すなわち、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} のすべてが同時に水素原子であることはなく）、

R^2 と R^3 とは互いに結合して環を形成しても良く、

$R^5 \sim R^{12}$ のうちの隣接する基同士が互いに結合して環を形成してもよい。

【０１３６】

R^{13} と R^{14} は炭素数６～１８のアリール基、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアルキルアリール基、炭素数６～２０のフルオロアリール基、炭素数７～４０のフルオロアルキルアリール基、炭素数６～２０のクロロアリール基、炭素数７～４０のクロロアルキルアリール基、炭素数６～２０のプロモアリール基、炭素数７～４０のプロモアルキルアリール基、炭素数６～２０のヨードアリール基、炭素数７～４０のヨードアルキルアリール基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、

R^{13} と R^{14} の少なくとも一方は、炭素数７～１８のアリール基、炭素数６～２０のクロロアリール基、炭素数７～４０のクロロアルキルアリール基、炭素数６～２０のプロモアリール基、炭素数７～４０のプロモアルキルアリール基、炭素数６～２０のヨードアリール基、炭素数７～４０のヨードアルキルアリール基および炭素数７～４０のフルオロアルキルアリール基から選ばれ、

MはTi、ZrまたはHfであり、

Yは炭素又はケイ素であり、

Qはハロゲン、炭化水素基、炭素数が１０以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一のまたは異なる組み合わせ

10

20

30

40

50

で選ばれ、

j は 1 ~ 4 の整数である。)。

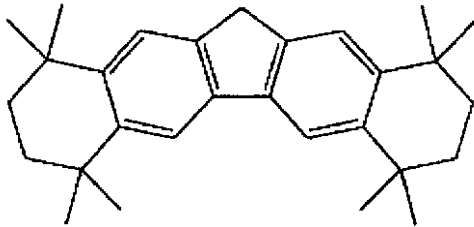
【 0 1 3 7 】

以下に、上記一般式 [9] 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 (I ') 」ともいう。) の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、ここでオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンとは式 [1 0] で示される構造を指し、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレンとは式 [1 1] で示される構造を指し、ジベンゾフルオレンとは式 [1 2] で示される構造を指す。

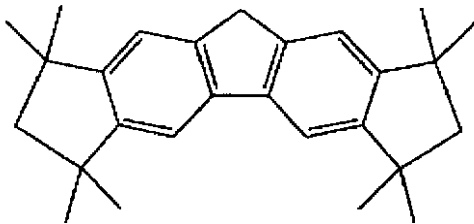
【 0 1 3 8 】

【 化 7 】

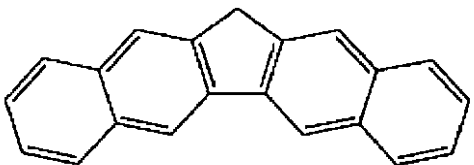
10



… [1 0]



… [1 1]



… [1 2]

30

【 0 1 3 9 】

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)(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)(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(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)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)(ジベンゾフルオレニル)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-(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(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)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

40

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)(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

50

10

20

30

40

ジ(3-クロロナフチル)メチレン(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リド、ジ(3-クロロナフチル)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(3-クロロナフチル)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(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(3-クロロナフチル)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(3-クロロナフチル)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(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(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(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(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(3-クロロナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ

10

20

30

40

50

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、(p-トリル)(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)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(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)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(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、(p-トリル)(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、(p-トリル)(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-(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、(p-トリル)(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、(p-トリル)(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)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等。

【0140】

さらには上記記載化合物の「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」、「ジアイオダイド」や、「ジクロリド」が「ジメチル」や「メチルエチル」となったメタロセン化合物なども同様に一般式[9]で表されるメタロセン化合物である。

【0141】

上記(a)架橋メタロセン化合物は公知の方法を参考にすることによって製造可能である。公知の製造方法として例えば、本出願人によるWO 04/029062号パンフレットに記載の製造方法を挙げることができる。

【0142】

上記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。

プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B)の製造に用いられる(II-1)有機アルミニウムオキシ化合物としては、上記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(II-1)有機アルミニウムオキシ化合物と同じものが用いられる。

【0143】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B)の製造に用いられる(II-2)架橋メタロセン化合物(I')と反応してイオン対を形成する化合物としては、上記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(II-2)架橋メタロセン化合物(I)と反応してイオン対を形成する化合物と同じものが用いられる。

【0144】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B)の製造に用いられる(II-3)有機アルミニウム化合物としては、上記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(II-3)有機アルミニウム化合物と同じものが用いられる。

【0145】

また上記各成分は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。必要に応じて用いられる担体は、上記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担体と同じものが用いられる。

【0146】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B)の製造方法

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。

【0147】

成分(I')および成分(II)を任意の順序で重合器に添加する方法。

上記の方法においては、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。

【 0 1 4 8 】

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 (I ') 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。

【 0 1 4 9 】

成分 (II-1) は、成分 (II-1) と、成分 (I ') 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(II-1)/M]$ が通常 $0.01 \sim 5,000$ 、好ましくは $0.05 \sim 2,000$ となるような量で用いられる。成分 (II-2) は、成分 (II-2) 中のアルミニウム原子と、成分 (I ') 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(II-2)/M]$ が、通常 $1 \sim 1,000$ 、好ましくは $1 \sim 500$ となるような量で用いられる。成分 (II-3) は、成分 (II-3) と、成分 (I ') 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(II-3)/M]$ が、通常 $1 \sim 10,000$ 、好ましくは $1 \sim 5,000$ となるような量で用いられる。

10

【 0 1 5 0 】

プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと、炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。炭化水素媒体として具体的には、上記と同様のものが挙げられる。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【 0 1 5 1 】

20

重合に用いることのできる α -オレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-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。 α -オレフィンは、1 種単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 1 5 2 】

オレフィン重合用触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 $0.00005 \sim 1$ ミリモル、好ましくは $0.0001 \sim 0.50$ ミリモルの量で用いられる。

【 0 1 5 3 】

30

また反応時間 (共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間) は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常 5 分間 ~ 3 時間、好ましくは 10 分間 ~ 1.5 時間である。

【 0 1 5 4 】

上記プロピレンと、炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとは、上述のような特定組成のプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【 0 1 5 5 】

上記のようにしてプロピレンと、炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) から選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンとを共重合させると、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) は通常これを含む重合溶液として得られる。この重合溶液は常法により処理され、プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) が得られる。

40

【 0 1 5 6 】

この共重合反応は、通常、温度が $40 \sim 200$ 、好ましくは $40 \sim 180$ 、さらに好ましくは $50 \sim 150$ の範囲で、圧力が 0 を超えて ~ 10 Mpa、好ましくは $0.5 \sim 10$ Mpa、より好ましくは $0.5 \sim 7$ Mpa の範囲の条件下に行われる。

【 0 1 5 7 】

[(C - 1) ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる 1 つ以上の樹脂]

50

本発明で用いられるロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる１つ以上の樹脂（Ｃ－１）のうち、ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸などで変性した変性ロジン、ロジン誘導体が挙げられる。また、このロジン誘導体としては、前記の天然ロジン、重合ロジンまたは変性ロジンのエステル化物、フェノール変性物およびそのエステル化物などが挙げられる。さらに、これらの水素添加物も挙げることができる。

【０１５８】

また、テルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ジペンテン、テルペンフェノール、テルペンアルコール、テルペンアルデヒドなどからなる樹脂が挙げられ、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ジペンテンなどにスチレンなどの芳香族モノマーを重合させた芳香族変性のテルペン系樹脂なども挙げられる。また、これらの水素添加物も挙げることができる。

10

【０１５９】

また石油樹脂としては、たとえばタールナフサのＣ５留分を主原料とする脂肪族系石油樹脂、Ｃ９留分を主原料とする芳香族系石油樹脂およびそれらの共重合石油樹脂が挙げられる。すなわち、Ｃ５系石油樹脂（ナフサ分解油のＣ５留分を重合した樹脂）、Ｃ９系石油樹脂（ナフサ分解油のＣ９留分を重合した樹脂）、Ｃ５Ｃ９共重合石油樹脂（ナフサ分解油のＣ５留分とＣ９留分とを共重合した樹脂）が挙げられ、タールナフサ留分のスチレン類、インデン類、クマロン、その他ジシクロペンタジエンなどを含有しているクマロンインデン系樹脂、*p*-ターシャリブチルフェノールとアセチレンの縮合物に代表されるアルキルフェノール類樹脂、 α -キシレン、*p*-キシレンまたは*m*-キシレンをホルマリンと反応させてなるキシレン系樹脂なども挙げられる。

20

【０１６０】

また、本発明で使用されることのある、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる１つ以上の樹脂（Ｃ－１）は、耐候性および耐変色性に優れるために水素添加誘導体が好ましい。前記樹脂（Ｃ－１）の環球法による軟化点は、４０～１８０の範囲にあることが好ましい。また、前記樹脂（Ｃ－１）のGPCにより測定される数平均分子量（*M_n*）分子量は１００～１０，０００程度の範囲にあることが好ましい。

【０１６１】

本発明で使用されることのある、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる１つ以上の樹脂（Ｃ－１）として市販品を使用することもできる。

30

〔非架橋の、または部分的に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｃ－２）〕

以下に、本発明で用いられる（Ｃ－２）成分について具体的に説明する。

【０１６２】

本発明で用いられることのある、非架橋の、または部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｃ－２）は、ポリプロピレンと、非共役ジエンを含有したエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とを含有していることが望ましいが、これに限らず、例えばポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体とを含有する、非架橋であるかまたは部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーであってもよく、前記 α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテンが望ましい。

40

【０１６３】

前記非架橋のまたは部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｃ－２）の、２３０、１０ｋｇ荷重で測定されるMFRは、好ましくは０．００１～１００であり、さらに好ましくは０．０１～８０である。

【０１６４】

前記非架橋のまたは部分架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー（Ｃ－２）の、DSCの吸熱曲線から求められる融点（*T_m*）は、好ましくは１２０～１６５であり、さらに好ましくは１３０～１６０の範囲である。前記非架橋のまたは部分架橋されたオ

50

レフィン系熱可塑性エラストマー（Ｃ－２）は、非架橋の熱可塑性エラストマー組成物または部分的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物であり、好ましくは結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）と、－オレフィン系共重合体ゴム（Ｃ－２－２）とから構成されてなる。

【０１６５】

[結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）]

本発明で用いられることのある結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）は、高圧法または低圧法の何れかによる１種または２種以上のモノオレフィンを重合して得られる結晶性の高分子量固体生成物である。このような樹脂としては、たとえばアイソタクチックおよびシンジオタクティックのモノオレフィン重合体樹脂が挙げられるが、これらの代表的な樹脂は商業的に入手できる。

10

【０１６６】

上記結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）の適当な原料オレフィンとしては、具体例には、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、２－メチル－１－プロペン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、５－メチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセンおよびこれらのオレフィンを２種以上混合した混合オレフィンが挙げられる。

【０１６７】

上記結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）としては、特に、プロピレン含量が７０モル％以上、好ましくはプロピレン含量が８０モル％以上のアイソタクチックポリプロピレンが好適に用いられる。

20

【０１６８】

重合様式はランダム型でもブロック型でも、樹脂状物が得られればどのような重合様式を採用しても差支えない。結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）のＭＦＲ（Ａ－１ＳＴＭ Ａ－４ １２３８－６５Ｔ、２３０）は、通常０．０１～１００ｇ／１０分、特に０．０５～５０ｇ／１０分の範囲にあることが好ましい。

【０１６９】

また前記熱可塑性エラストマー（Ｃ－２）に用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）の、ＤＳＣの吸熱曲線から求められる融点（Ｔ_m）が１２０～１６５であることが好ましく、１３０～１６０の範囲にあることが更に好ましい。また結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）は、前述したシンジオタクチックポリプロピレン（Ａ）として挙げられたポリプロピレンであってもよく、前記（Ａ）以外の結晶性ポリオレフィンであってもよい。

30

【０１７０】

上記結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）は、組成物の流動性および耐熱性を向上させる役割を持っている。本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）は、結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）および－オレフィン系共重合体ゴム（Ｃ－２－２）の合計量１００重量部中に、１０～６０重量部、好ましくは２０～５５重量部の割合で用いられる。

【０１７１】

上記のような割合で結晶性ポリオレフィン樹脂（Ｃ－２－１）を用いると、ゴム弾性に優れるとともに、成形加工に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

40

【０１７２】

[－オレフィン系共重合体ゴム（Ｃ－２－２）]

本発明で用いられる－オレフィン系重合体ゴム（Ｃ－２－２）は、炭素原子数２～２０、好ましくは炭素原子数２～１２の－オレフィンと、必要に応じて非共役ポリエン、例えば非共役ジエンとを共重合して得られるゴムである。

【０１７３】

上記－オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－

50

ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘブテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - トリデセン、1 - テトラデセン、1 - ペンタデセン、1 - ヘキサデセン、1 - ヘプタデセン、1 - ノナデセン、1 - エイコセン、9 - メチル - 1 - デセン、11 - メチル - 1 - ドデセン、12 - エチル - 1 - テトラデセンなどが挙げられる。

【0174】

本発明においては、上記のような - オレフィンを1種単独で用いても良く、また2種以上の混合物として用いても良い。4 - メチル - 1 - ペンテンと、他の - オレフィンとを混合物として用いる場合、4 - メチル - 1 - ペンテンと、他の - オレフィンとのモル比（他の - オレフィン / 4 - メチル - 1 - ペンテン）は、10 / 90 ~ 95 / 5の範囲内にあることが好ましい。

10

【0175】

上記 - オレフィンのうち、特にエチレン、プロピレン、1 - ブテンが好ましく用いられる。

前記 - オレフィン系共重合体ゴム（C - 2 - 2）としては、例えばエチレン由来の構成単位と炭素数3以上の - オレフィン由来の構成単位とを含有する共重合体であって、エチレン由来の構成単位と炭素数3以上の - オレフィン由来の構成単位との比率であるエチレン / 炭素数3以上の - オレフィン（モル比）が40 / 60 - 95 / 5であるものが挙げられる。

【0176】

20

また本発明で必要に応じて用いられる非共役ポリエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、4 - エチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘプタジエン、5 - エチル - 1, 4 - ヘプタジエン、5 - メチル - 1, 5 - ヘプタジエン、6 - メチル - 1, 5 - ヘプタジエン、5 - エチル - 1, 5 - ヘプタジエン、4 - メチル - 1, 4 - オクタジエン、5 - メチル - 1, 4 - オクタジエン、4 - エチル - 1, 4 - オクタジエン、5 - エチル - 1, 4 - オクタジエン、5 - メチル - 1, 5 - オクタジエン、6 - メチル - 1, 5 - オクタジエン、5 - エチル - 1, 5 - オクタジエン、6 - エチル - 1, 5 - オクタジエン、6 - メチル - 1, 6 - オクタジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエン、6 - エチル - 1, 6 - オクタジエン、4 - メチル - 1, 4 - ノナジエン、5 - メチル - 1, 4 - ノナジエン、4 - エチル - 1, 4 - ノナジエン、5 - エチル - 1, 4 - ノナジエン、5 - メチル - 1, 5 - ノナジエン、6 - メチル - 1, 5 - ノナジエン、5 - エチル - 1, 5 - ノナジエン、6 - エチル - 1, 5 - ノナジエン、6 - メチル - 1, 6 - ノナジエン、7 - メチル - 1, 6 - ノナジエン、6 - エチル - 1, 6 - ノナジエン、7 - エチル - 1, 6 - ノナジエン、7 - メチル - 1, 7 - ノナジエン、8 - メチル - 1, 7 - ノナジエン、7 - エチル - 1, 7 - ノナジエン、5 - メチル - 1, 4 - デカジエン、5 - エチル - 1, 4 - デカジエン、5 - メチル - 1, 5 - デカジエン、6 - メチル - 1, 5 - デカジエン、5 - エチル - 1, 5 - デカジエン、6 - エチル - 1, 5 - デカジエン、6 - メチル - 1, 6 - デカジエン、7 - メチル - 1, 6 - デカジエン、6 - エチル - 1, 6 - デカジエン、7 - エチル - 1, 6 - デカジエン、7 - メチル - 1, 7 - デカジエン、8 - メチル - 1, 7 - デカジエン、7 - エチル - 1, 7 - デカジエン、8 - エチル - 1, 7 - デカジエン、8 - メチル - 1, 8 - デカジエン、9 - メチル - 1, 8 - デカジエン、8 - エチル - 1, 8 - デカジエン、9 - メチル - 1, 8 - ウンデカジエンなどが挙げられる。中でも、特に5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4, 8 - ジメチル - 1, 4, 8 - デカトリエン（DMDT）、4 - エチリデン - 8 - メチル - 1, 7 - ノナジエン（EMND）が望ましい。

30

40

【0177】

本発明においては、上記のような非共役ポリエン、例えば非共役ジエンを用いる場合には1種単独で用いてもよく、また2種以上の混合物として用いてもよい。さらに、上記の

50

ような非共役ポリエンの他に、他の共重合可能なモノマーを、本発明の目的を損なわない範囲で用いてもよい。

【0178】

前記 - オレフィン系重合体ゴム (C - 2 - 2) において、非共役ポリエンが共重合されている場合には、共重合体中の中の非共役ポリエンに由来する構成単位の含有量は、0.01 ~ 30 モル%、好ましくは0.1 ~ 20 モル%、特に好ましくは0.1 ~ 10 モル%の範囲内 (ただし、該 - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) 中の構成単位の全量を100 モル%とする。) にある。

【0179】

また前記 - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) としては、- オレフィンと非共役ポリエンの共重合体が好ましい。特にエチレン・炭素数3以上の - オレフィン・非共役ポリエン共重合体であって、エチレンと炭素数3以上の - オレフィンとの比率であるエチレン/炭素数3以上の - オレフィン (モル比) が40/60 ~ 95/5であり、かつ非共役ポリエン由来の構成単位を0.01 ~ 30 モル%含有するものが好ましく挙げられる。

【0180】

前記 - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) の135 デカリン溶媒中で測定した極限粘度 [] は、1.0 ~ 10.0 dl/g、好ましくは1.5 ~ 7 dl/gの範囲にある。また、特に制限はないが、前記 - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) のDSCの吸熱曲線から求められる融点 (Tm) は、存在しないかまたは120 未満に存在することが好ましい。

【0181】

本発明においては、- オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (C - 2 - 1) および - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) の合計量100重量部中に、90 ~ 40重量部、好ましくは80 ~ 45重量部の割合で用いられる。

【0182】

上記のような - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) は、以下の方法で製造することができる。前記 - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) は、オレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2 ~ 20の - オレフィンと、必要に応じて非共役ジエンとを共重合させることにより得られる。

【0183】

前記非架橋のまたは部分的に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物 (C - 2) には、結晶性ポリオレフィン樹脂 (C - 2 - 1) および - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) の他に、任意成分として軟化剤 (C - 2 - 3) および/または無機充填剤 (C - 2 - 4) を含めることができる。

【0184】

前記軟化剤 (C - 2 - 3) としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、サブ (ファクチス)、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコールなどが挙げられる。

【0185】

本発明においては、軟化剤 (C - 2 - 3) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (C - 2 - 1) および - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) の合計量100重量部に対し、通

常 200 重量部以下、好ましくは 2 ~ 100 重量部の割合で用いられる。

【0186】

前記無機充填剤 (C - 2 - 4) としては、具体的には、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カリオン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーンなどが挙げられる。

【0187】

本発明においては、無機充填剤 (C - 2 - 4) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (C - 2 - 1) および - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) の合計量 100 重量部に対して、通常 100 重量部以下、好ましくは 2 ~ 50 重量部の割合で用いられる。本発明において、無機充填剤 (C - 2 - 4) の使用量が 100 重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性、成形加工性が低下する傾向にある。

【0188】

また、前記部分的に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、上述した結晶性ポリオレフィン樹脂 (C - 2 - 1) と、 - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) と、必要に応じて配合される軟化剤 (C - 2 - 3) および / または無機充填剤 (C - 2 - 4) と、混合物を、下記のような有機過酸化物の存在下に、動的に熱処理して部分的に架橋することによって得られる。

【0189】

ここに、「動的に熱処理する」とは、熔融状態で混練することをいう。有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパーオキシド、ジ - tert - ブチルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (tert - ブチルパーオキシ) ヘキシノール、1, 3 - ビス (tert - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、n - ブチル - 4, 4 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p - クロロベンゾイルパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシドなどが挙げられる。

【0190】

このような有機過酸化物は、被処理物全体、すなわち結晶性ポリオレフィン樹脂 (C - 2 - 1) および - オレフィン系共重合体ゴム (C - 2 - 2) の合計量 100 重量部に対し 0.02 ~ 3 重量部、好ましくは 0.05 ~ 1 重量部となるような量で用いられる。この配合量が上記範囲よりも少ないと、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が低いため、耐熱性、引張特性、弾性回復および反発弾性等が十分でない。また、この配合量が上記範囲よりも多いと、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が高くなり過ぎて成形性の低下をもたらす場合がある。

【0191】

本発明においては、前記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p - キノンジオキシム、p, p' - ジベンゾイルキノンジオキシム、N - メチル - N, N' - m - フェニレンジマレイミド等のパーオキシ架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラートまたはビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーを配合してもよい。

【0192】

上記のような架橋助剤などの化合物を用いることにより、均一かつ温和な架橋反応が期待できる。このような架橋助剤あるいは多官能性ビニルモノマーなどの化合物は、上記被処理物全体 100 重量部に対し、通常 2 重量部以下、さらに好ましくは 0.3 ~ 1 重量部

10

20

30

40

50

となるような量で用いられる。

【0193】

また有機過酸化物の分解を促進するために、トリエチルアミン、トリブチルアミン、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノ)フェノール等の三級アミンや、アルミニウム、コバルト、バナジウム、銅、カルシウム、ジルコニウム、マンガン、マグネシウム、鉛、水銀等のナフテン酸塩などの分解促進剤を用いてもよい。

【0194】

本発明における動的な熱処理は、非開放型の装置中で行なうことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。その温度は、結晶性ポリオレフィン樹脂(C-2-1)の融点から300の範囲であり、通常150~250、
10
好ましくは170~225である。混練時間は、通常1~20分間、好ましくは1~10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度として10~100, 000 sec⁻¹、好ましくは100~50, 000 sec⁻¹である。

【0195】

混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー(たとえばバンバリーミキサー、ニーダー)、一軸または二軸押出機等を用い得るが、非開放型の装置が好ましい。

【0196】

上述した動的な熱処理によって、結晶性ポリオレフィン樹脂(C-2-1)と-オレフィン系共重合体ゴム(C-2-2)とからなるまたは部分的に架橋されたオレフィン系
20
熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0197】

なお、本発明において、熱可塑性エラストマー組成物が部分的に架橋されたとは、下記の方法で測定したゲル含量が20%以上、好ましくは20~99.5%、特に好ましくは45~98%の範囲内にある場合をいう。ゲル含量の測定は、熱可塑性エラストマー組成物の試料を100mg秤取し、これを0.5mm×0.5mm×0.5mmの細片に裁断したものを、密閉容器中にて30mlのシクロヘキサンに、23で48時間浸漬した後、試料を濾紙上に取出し、室温で72時間以上、恒量となるまで乾燥することにより行うことができる。

【0198】

この乾燥残渣の重量から、ポリマー成分以外のすべてのシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量、およびシクロヘキサン浸漬前の試料中の結晶性ポリオレフィン樹脂(C-2-1)の重量を減じたものを、「補正された最終重量[y]」とする。

【0199】

一方、試料中の-オレフィン系共重合体(C-2-2)の重量を、「補正された初期重量[x]」とする。ここに、ゲル含量は、次の式で求められる。

ゲル含量[w t %] = (補正された最終重量[y] / 補正された初期重量[x]) × 100。

【0200】

プロピレン系重合体組成物(X)

本発明に係るプロピレン系重合体組成物(X)は、

(A) 前記シンジオタクティックプロピレン重合体10~95重量部、好ましくは15~90重量部と、

(B) 前記プロピレン・-オレフィン共重合体90~5重量部、好ましくは85~10重量部とを含有している(ただし(A)と(B)との合計を100重量部とする)。

【0201】

前記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と前記プロピレン・-オレフィン共重合体との配合割合がこの範囲にある組成物(X)は、成形性と耐熱性に優れ、また柔軟性、耐傷付き性、耐磨耗性にも優れるため好ましい。

10

20

30

40

50

【0202】

なお、耐熱性が高く、柔軟性、耐摩耗性、耐傷付き性、制振性、粘着性に優れた材料としては、

(A) 前記シンジオタクティックプロピレン重合体 10 ~ 95 重量部、好ましくは 15 ~ 90 重量部と、

(B) 前記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 90 ~ 5 重量部、好ましくは 85 ~ 10 重量部とを含有し(ただし(A)と(B)の合計を 100 重量部とする)、

さらにロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる 1 つ以上の樹脂(C-1)を合計 0.1 ~ 100 重量部含んでなるプロピレン系重合体組成物(X) (組成物(i))を好ましく挙げることができる。

10

【0203】

ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる 1 つ以上の樹脂(C-1)は、好ましくは 1 ~ 90 重量部、より好ましくは 1 ~ 80 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 70 重量部の量用いられる。(C-1)を上記範囲で含む場合、プロピレン系重合体組成物(X)は、粘着性にも優れる。また、組成物(i)は、透明性に優れた組成物とすることも可能である。

【0204】

また耐熱性が高く、耐摩耗性、耐傷付き性、低温耐衝撃性に優れた材料としては、

(A) 前記シンジオタクティックプロピレン重合体 10 ~ 95 重量部、好ましくは 15 ~ 90 重量部と、

20

(B) 前記プロピレン・ α -オレフィン共重合体 90 ~ 5 重量部、好ましくは 85 ~ 10 重量部とを含有し(ただし(A)と(B)の合計を 100 重量部とする)、

さらに非架橋のまたは架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー(C-2)を 0.1 ~ 500 重量部含んでなるプロピレン系重合体組成物(X)を(組成物(ii))好ましく挙げることができる。前記エラストマー(C-2)の含量は、1 ~ 500 重量部であることがより好ましく、50 ~ 400 重量部であることがさらに好ましい。

【0205】

本発明の組成物は、特に成形性と耐熱性に優れ、さらに柔軟性、耐傷付き性、耐摩耗性に優れた材料とすることもできる。

ここで成形性が優れているとは、射出、インフレーション、ブロー、押出、発泡またはプレス等の成形を行う場合、熔融状態から固化するまでの時間がことを示す。成形性がよい場合は成形サイクル性、形状安定性、長期生産性などが優れる。

30

【0206】

具体的には固化するまでの時間は熱示差熱量計(DSC)による 110 における等温結晶化測定から求められる半結晶化時間($t_{1/2}$)が好ましくは 1000 sec 以下、より好ましくは 500 sec 以下である。なお熱示差熱量計(DSC)による 110 における等温結晶化測定から求められる半結晶化時間($t_{1/2}$)のことを物性(1)ということがある。本発明の組成物は特定の(A)成分および(B)成分を含むことにより $t_{1/2}$ が従来技術に比べて飛躍的に向上しており、例えば通常用いられるアイソタクティックポリプロピレンなどと同様の成形法で困難なく成形できる。

40

【0207】

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DSC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。詳しくは新高分子実験講座8 高分子の物性(共立出版株式会社)などの専門書を参照願いたい。

【0208】

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 5.00 mg 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 から等温結晶化温度 110 までを 320 /min で降温し、110 に温度を保

50

持して得られたDSC曲線から得たものである。ここで半結晶化時間($t_{1/2}$)は110の等温結晶化過程開始時間(200 から110 に到達した時刻) $t = 0$ として求める。上記のようにして本発明の組成物の $t_{1/2}$ を求めることができるが、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($t_{1/2}$)を求める。

【0209】

本発明のプロピレン系重合体組成物(X)は、以下の(1)、(2)のいずれかを満たすことが好ましく、(1)も(2)も、それぞれの好ましい範囲にあることがより好ましい；

(1) 前記半結晶化時間($t_{1/2}$)が、好ましくは1000sec以下、より好ましくは500sec以下である。 10

(2) TMA法により測定した軟化温度が、好ましくは110 以上、より好ましくは120 以上、特に好ましくは130 以上である。

【0210】

また本発明の好ましい態様である組成物(i)は、好ましくは以下の(i-1)~(i-3)のうち少なくともいずれか1つを満たし、より好ましくは(i-1)と(i-3)を満たすか、(i-2)と(i-3)を満たすかのいずれかであり、さらに好ましくは(i-1)~(i-3)をいずれも満たす。

(i-1) 半結晶化時間($t_{1/2}$)が、好ましくは1000sec以下、より好ましくは500sec以下である。 20

(i-2) TMA法により測定した軟化温度が、好ましくは110 以上であり、より好ましくは120 以上であり、特に好ましくは130 以上である。

(i-3) JISK6255に準拠して測定した反発弾性率が、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、さらに好ましくは30%以下である。

【0211】

前記組成物(i)は、より好ましくは、さらに以下の(i-7)を満たす。

(i-7) 内部ヘイズが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下である。

また前記組成物(i)は、特に好ましくは、以下の(i-6)を満たす。

(i-6) 引っ張り弾性率が、1MPa~1000MPa、好ましくは1~800MPa、さらに好ましくは10MPaから500MPaの範囲にある。 30

【0212】

また本発明の好ましい態様である、組成物(ii)は、好ましくは以下の(ii-1)、(ii-2)、(ii-4)、(ii-5)のうちの1つ以上を満たし、より好ましくは(ii-1)と(ii-5)を満たすか、(ii-2)と(ii-5)を満たし、さらに好ましくは(ii-1)と(ii-5)と(ii-4)を満たすか、(ii-2)と(ii-5)と(ii-4)を満たし、より好ましくは(ii-1)、(ii-2)、(ii-4)、(ii-5)の全てを満たす。

(ii-1) 半結晶化時間($t_{1/2}$)が、好ましくは1000sec以下、より好ましくは500sec以下である。

(ii-2) TMA法により測定した軟化温度が、好ましくは145 以上、より好ましくは147 以上である。 40

(ii-4) アイゾット衝撃強度が、好ましくは50J/m以上、より好ましくは100J/mである。

(ii-5) 学振磨耗試験前後のグロス変化率が、好ましくは40(%)以下、さらに好ましくは30(%)以下である。

【0213】

さらに本発明の組成物(ii)は、より好ましくは、以下の(ii-6)を満たす。

(ii-6) 引っ張り弾性率が、好ましくは1MPa~1000MPaの範囲であり、より好ましくは1MPa~500MPaの範囲であり、さらに好ましくは1MPa~200MPaの範囲である。 50

【0214】

TMA法により測定した軟化点（物性（2）、または針侵入温度ということがある）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2Kgf/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、針侵入温度（ ）を求める。

【0215】

また、反発弾性率（物性（3）ということがある）、アイゾット衝撃強度（物性（4）ということがある）、グロス変化率（物性（5）ということがある）、引っ張り弾性率（物性（6）ということがある）、ヘイズ（物性（7）ということがある）の測定方法等を以下に示す。

10

（3）反発弾性率

JIS K 6255に準拠して測定した反発弾性率は、この好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、特に好ましくは30%以下である。

（4）アイゾット衝撃強度

3mm厚プレスシートから12.7mm（幅）×3.2mm（厚さ）×64mm（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、3回の測定の平均値を求める。

（5）グロス変化率

学振磨耗試験前後のグロス変化率は好ましくは40（%）以下、さらに好ましくは30（%）以下である。

20

（6）引っ張り弾性率

1mm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ーンベルにより打ち抜き、評価試料に供した。測定には例えば、インストロン社製引張試験機Inston 1123を用いて、スパン間：30mm、引張り速度30mm/minで23 にて測定し、3回の測定の平均値を求める。

（7）ヘイズ

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、2回の測定の平均値を求める。

30

【0216】

なお上記において、各試験においては、プレス成形機にて200 で5分～10分余熱後、10MPa加圧下で1～2分で成形したのち、20 で10MPaの加圧下で冷却することにより所定の厚みのシートを作製することにより試験片を得る。

【0217】

グラフト変性

本発明のプロピレン系重合体組成物（X）のうち、少なくとも一部または全部は極性モノマーによりグラフト変性されていても良い。

【0218】

例えば（A）成分の一部または全部がグラフト変性されていても良く、（B）成分の一部または全部がグラフト変性されていてもよく、（A）成分、（B）成分のそれぞれについて一部または全部がグラフト変性されていても良い。

40

【0219】

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、カルボジイミド化合物などが挙げられる。

【0220】

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

50

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。

【0221】

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-ビシクロ〔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。

10

【0222】

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、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0223】

変性は、被変性体に、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。被変性体に、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、被変性体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。

20

【0224】

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、被変性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ができる。

【0225】

また被変性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。

30

被変性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、たとえば被変性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。

【0226】

また押出機などを用いて、被変性体と極性モノマーとを反応させて、変性プロピレン系重合体組成物を製造することもできる。この反応は、通常被変性体の融点以上、具体的には(B)成分を変性する場合には例えば120～300、好ましくは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。また(A)成分を含む被変性体を変性する場合には例えば160～300、好ましくは180～250の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。

40

【0227】

このようにして得られる変性体の変性量（極性モノマーのグラフト量）は、変性体を100重量%とした場合に通常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。

【0228】

本発明ではこれらの変性体を用い、さらに必要に応じて(A)成分および(B)成分から選ばれる未変性体の1種以上と混練することで本発明の少なくとも一部がグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物(X)を得ることができる。

50

そして、極性モノマーの、上記方法で得られる少なくとも一部が極性モノマーによりグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物(X)100重量%に対する含有量は、通常0.001~50重量%、好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.001~5重量%であり、さらに好ましくは0.01~3重量%である。極性モノマーの含有量の制御は、例えば、グラフト条件を適宜に選択することにより、容易に行なうことができる。

【0229】

本発明のプロピレン系重合体組成物(X)の少なくとも一部が極性モノマーによりグラフト変性されている場合には、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、またプロピレン系重合体組成物から得られた成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。

10

【0230】

また、組成物の少なくとも一部をグラフト変性したものとすることにより、本発明のプロピレン系重合体組成物(X)の有する低温耐衝撃性、機械物性(剛性または柔軟性)、耐熱性、等の性能を保持しつつ、さらに他の材料との相溶性又は接着性を付加することができる場合もある。

【0231】

また、極性モノマー、例えば不飽和カルボン酸および/またはその誘導体の含有量が上記範囲にあることにより、本発明のポリオレフィン組成物(X)は、極性基含有樹脂(たとえばポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、PMMA、ポリカーボネート等)に対して高い接着強度を示す。

20

【0232】

また、本発明の少なくとも一部がグラフト変性されたプロピレン系重合体組成物(X)には、該変性物の有する特性を損なわない範囲で、他の重合体、例えば熱可塑性樹脂やエラストマー等を配合することができる。それらの配合は、グラフト変性段階でも変性後の混合であってもよい。

【0233】

本発明に係るプロピレン系重合体組成物(X)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、防曇剤、核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

30

【0234】

本発明に係るプロピレン系重合体組成物(X)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。

【0235】

また本発明に係るプロピレン系重合体組成物(X)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ビトール系核剤、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

【0236】

プロピレン系重合体組成物(X)の製造方法

上記のようなプロピレン系重合体組成物(X)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、バンバリ

50

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。

【0237】

〔プロピレン系重合体組成物(X)を用いてなる成形体〕

上記のような本発明に係るプロピレン系重合体組成物(X)は、成形性、耐熱性に優れ、また柔軟性、耐傷付き性、制振性、低温衝撃性にも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、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができるが、特にプロピレン系重合体組成物(X)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。またプロピレン系重合体組成物(X)を用いてなる成形体は、成形体の一部にプロピレン系重合体組成物(X)が含まれていればよく、すなわち成形体の一部にプロピレン系重合体組成物(X)が用いられていれば良く、また成形体の全部にプロピレン系重合体組成物(X)が用いられていても良い。成形体の一部にプロピレン系重合体組成物(X)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層がプロピレン系重合体組成物(X)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。

10

【0238】

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。

20

【0239】

本発明に係る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。

【0240】

プロピレン系重合体組成物(X)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系重合体組成物(X)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。

30

【0241】

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。

【0242】

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5~200 μ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

40

【0243】

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ーダウンを生じにくい。

プロピレン系重合体組成物(X)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。

【0244】

この場合、プロピレン系重合体組成物(X)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、プロピレン系重合体組成物(X)を少なくとも1層含有し

50

ている多層積層体として用いられる。

【0245】

また、フィラメント成形体は、たとえば溶融したプロピレン系重合体組成物(X)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。プロピレン系重合体組成物(X)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。

【0246】

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、プロピレン系重合体組成物(X)を種々の形状に射出成形して製造することができる。前記プロピレン系重合体組成物(X)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。

【0247】

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、プロピレン系重合体組成物(X)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、プロピレン系重合体組成物(X)からなるブロー成形体は多層成形体であっても良く、プロピレン系重合体組成物(X)を少なくとも1層含有している。

【0248】

たとえば押出ブロー成形では、プロピレン系重合体組成物(X)を樹脂温度100～300の溶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で金型に装着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。

【0249】

また、射出ブロー成形では、プロピレン系重合体組成物(X)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で金型に装着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。

【0250】

プロピレン系重合体組成物(X)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。

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)する際の基材をプロピレン系重合体組成物(X)で形成することができる。

【0251】

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。

【0252】

プロピレン系重合体組成物(X)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。

【0253】

プロピレン系重合体組成物(X)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。

プロピレン系重合体組成物(X)は自動車のインストルメントパネル、ドアトリムな

10

20

30

40

50

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。

【0254】

プロピレン系重合体組成物(X)は自動車部品、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。

【0255】

また、本発明に係る成形体としては、プロピレン系重合体組成物(X)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。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物(X)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。

【0256】

上記してきたように、本発明のプロピレン系重合体組成物(X)は、例えば輸液バッグ、医療容器、自動車内外装材、飲料ボトル、衣装ケース、食品容器、食品包装、レトルト容器、PET代替、パイプ、透明基板、シーラント、透明シーラント、多孔フィルム、マスキングフィルム、コンデンサー用フィルム、積層体(ガラス含む)、発泡体、反射フィルム、ダイシングフィルム、電線ケーブル、防音材、制振材、防振材、吸音材、遮音材、発泡材、建材、建材表皮材、自動車表皮材、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、不織布、改質材、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、プロテクトフィルム、接着剤、相容化材(例えばグラフト変性などしてもよい)、シュリンクフィルム、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等の用途に幅広く使用することができる。

【0257】

[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。

【0258】

物性測定法

[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spを測定した。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spを測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返して、濃度(C)を0に外挿した時のsp/Cの値を極限粘度として求めた(下式参照)。

【0259】

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

[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、該重合体を145で30分間加熱溶解した。得られた溶液を約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。

【0260】

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

[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、TSKg

10

20

30

40

50

e l G N H 6 - H T を 2 本 および T S K g e l G N H 6 - H T L を 2 本 であり、カラムサイズはいずれも直径 7.5 mm、長さ 300 mm 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、1.0 ml / 分で移動させ、試料濃度は 15 mg / 10 mL 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。

【0261】

[ポリマー中のエチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量]

10

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-400 型 NMR 測定装置を用いて、下記のように測定した。試料 0.35 g をヘキサクロロブタジエン 2.0 ml に加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン 0.5 ml を加え、内径 10 mm の NMR チューブに装入して、120 °C で ^{13}C -NMR 測定を行う。積算回数は、8,000 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。

【0262】

[(A) 成分の融点 (T_m)、融解熱量 (ΔH)]

20

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 °C まで昇温・10 分間保持した後、10 °C / 分で 30 °C まで冷却した。30 °C で 5 分間保持した後、10 °C / 分で 200 °C まで昇温させた時の結晶熔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。

【0263】

[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 °C から 200 °C までを 320 °C / min で昇温し、200 °C で 5 分間保持したのち、200 °C から等温結晶化温度 110 °C までを 320 °C / 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、半等温結晶化時間 ($t_{1/2}$) 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 °C から等温結晶化温度に到達した時刻) $t = 0$ として求めた。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 °C で結晶化しない場合は、便宜的に 110 °C 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。

30

【0264】

[(B) 成分のガラス点移転 (T_g)、融点 (T_m)]

セイコ・インスツルメンツ社製 DSC を用い、測定用アルミパンに約 5 mg の試料をつめて、100 °C / min で 200 °C まで昇温し、200 °C で 5 分間保持した後、10 °C / min で -150 °C まで降温し、ついで 10 °C / min で 200 °C まで昇温した吸熱曲線より求めた。

40

【0265】

[MFR]

シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) およびプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B) の MFR は、JIS K-6721 に準拠して、230 °C で 2.16 kgf の荷重にて測定した。

【0266】

エチレン・ブテン共重合体 (C) の MFR は、JIS K-6721 に準拠して、190 °C 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 °C 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

50

ト成形した。0.5～3 mm厚のシート（スパーサー形状；240×240×2 mm厚の板に80×80×0.5～3 mm、4個取り）の場合、余熱を5～7分程度し、10 MPaで1～2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。

【0267】

[引張り弾性率]

1 mm厚プレスシートより、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。

10

【0268】

[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）×3.2 mm（厚さ）×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。

【0269】

[TMA測定による軟化温度]

JIS K7196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 Kg/cm²の圧力をかけ、TMA曲線より、軟化温度（）を求めた。

20

【0270】

[内部ヘイズ（％）]

厚さ1 mmの試験片を用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

【0271】

[学振磨耗後のグロス変化率（％）]

東洋精機製、学振磨耗試験機を用いて、厚さ2 mmの試験片を用いて、45 R、SUS製の磨耗圧子470 gの先端を綿帆布#10に覆い、これを23、往復回数100回、往復速度33回/min、ストローク100 mmで試料を磨耗させ、その前後のグロス変化率 Glossを以下のようにして求めた。

30

【0272】

$$\text{Gloss} = (\text{磨耗前のGloss} - \text{磨耗後のGloss}) / \text{磨耗前のGloss} \times 100$$

[反発弾性率（％）]

JIS K6255に記載のデュブケ式（デュブケ法）に準拠して、厚さ15 mm（厚さ3 mmのプレスシートを5枚重ね）の試験片を用いて、（株）上島製作所製反発弾性率装置にて測定した。

【0273】

触媒合成例

[合成例1]

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2004-189666号の合成例3に記載された方法で製造した。

40

【0274】

[合成例2]

ジ(p-クロロフェニル)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の合成

(i) 6,6-ジ(p-クロロフェニル)フルベンの合成

滴下ロートを取りつけた反応容器に、窒素雰囲気下で脱水テトラヒドロフラン40 mlおよびシクロペンタジエン2.15 ml (25.9 mmol)を入れ、この溶液を0 に冷やしな

50

から 1.58 mol/L の n -ブチルリチウムのヘキサン溶液 18.0 mL (28.5 mmol) をゆっくり滴下して攪拌した。その後滴下ロートに、脱水テトラヒドロフラン 30 mL に $4,4'$ -ジクロロベンゾフェノン 5.00 g (19.9 mmol) を溶かした溶液を入れて 0°C に冷やしながらゆっくり滴下し、そのまま室温に戻して一日攪拌した。この反応液をジエチルエーテルで抽出し、有機層を 1 N 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、分取した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。シリカゲルカラムで精製を行い、目的生成物を得た (収量 3.37 g 、収率 57%)。目的物の同定は $^1\text{H-NMR}$ によって行った。

【0275】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (270 MHz , CDCl_3 , TMS) : $6.21\text{--}6.24(\text{m}, 2\text{H})$, $6.60\text{--}6.63(\text{m}, 2\text{H})$, $7.23(\text{d}, 2\text{H}, J=8.1 \text{ Hz})$, $7.37(\text{d}, 2\text{H}, J=8.6 \text{ Hz})$.

(ii) オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンの合成

十分に窒素置換した三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 500 mL の三口フラスコに、フルオレン 9.72 g (58.6 mmol) と $2,5$ -ジメチル- $2,5$ -ヘキサンジオール 19.6 g (134 mmol) を室温で添加した。脱水ジクロロメタン 85 mL を添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで -8°C に冷却した。ここに、粉碎した無水塩化アルミニウム 38.9 g (292 mmol) を 70 分かけて添加した後、 0°C で 2 時間攪拌し、更にアイスバスを外して室温で 19 時間攪拌した。G.C. でフルオレンの消失を確認後、黒褐色溶液を氷水 150 mL 中に注いでクエンチした。ジエチルエーテル 500 mL で可溶分を抽出後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、水洗した。分取した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。残さを桐山ロート上に移してヘキサン $10 \text{ mL} \times 6$ 回で洗浄した後、減圧乾燥すると目的物が得られた (収量 12.0 g 、収率 53%)。目的物の同定は $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS スペクトルによって行った。

【0276】

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz , CDCl_3 , TMS) : δ ppm $1.3(\text{s}, 12\text{H})$, $1.4(\text{s}, 12\text{H})$, $1.7(\text{s}, 8\text{H})$, $3.8(\text{s}, 2\text{H})$, $7.4(\text{s}, 2\text{H})$, $7.6(\text{s}, 2\text{H})$.

MS (FD) : M/z $386(\text{M}^+)$.

(iii) ジ(p-クロロフェニル)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)メタンの合成

滴下ロートを取りつけた反応容器に、窒素雰囲気下で脱水テトラヒドロフラン 40 mL および前記オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.35 g (6.08 mmol) を入れ、この溶液を 0°C に冷やしながら 1.58 mol/L の n -ブチルリチウムのヘキサン溶液 4.62 mL (7.30 mmol) をゆっくり滴下して攪拌した。この溶液に $1,3$ -ジメチル- 2 -イミダゾリジノン 0.86 mL (7.90 mmol) を添加して 30 分攪拌した後、滴下ロートに、脱水テトラヒドロフラン 30 mL に $6,6$ -ジ(p-クロロフェニル)フルベン 2.00 g (6.68 mmol) を溶かした溶液を入れて、 -78°C に冷やしながらゆっくり滴下し、そのままゆっくり室温に戻しながら一日攪拌した。この反応液をジエチルエーテルで抽出し、有機層を 1 N 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、分取した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。シリカゲルカラムで精製したのちにトルエンで再結晶を行って、目的生成物を得た (収量 0.714 g 、収率 17%)。目的物の同定は $^1\text{H-NMR}$ 、FD-MS スペクトルによって行った。

【0277】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (270 MHz , CDCl_3 , TMS) : $0.94(\text{s}, 6\text{H})$, $1.14(\text{s}, 6\text{H})$, $1.27(\text{s}, 12\text{H})$, $1.62(\text{s}, 8\text{H})$, $3.06(\text{b}, 2\text{H})$, $5.30(\text{s}, 1\text{H})$, $6.38\text{--}6.50(\text{b}, 3\text{H})$, $7.00\text{--}7.29(\text{m}, 8\text{H})$

FD-MS スペクトル : m/z $684(\text{M}^+)$.

(iv) ジ(p-クロロフェニル)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の合成

窒素雰囲気下で脱水ジエチルエーテル 15 ml にジ(p-クロロフェニル)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)メタン 428 mg (0.62 mmol) を入れ、この溶液を 0℃ に冷やしながら 1.58 mol/L の n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 0.87 ml (1.37 mmol) をゆっくり滴下して一晩攪拌した。その後、-78℃ に冷やしながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 224 mg (0.59 mmol) を入れて一晩攪拌した。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残渣を脱水ヘキサン 40 ml で洗浄し、洗浄液を濾別した。濾液のヘキサン溶解部を濃縮し、出てきた固体に脱水ヘキサンを入れて再結晶をしたところ、目的生成物を得た(収量 90 mg、収率 18%)。目的物の同定は¹H-NMR, FD-MS スペクトルによって行った。

【0278】

¹H NMR (スペクトル 270 MHz, CDCl₃): 0.87(s, 6H), 0.99(s, 6H), 1.42(s, 6H), 1.49(s, 6H), 1.64-1.71(m, 8H), 5.51-5.53(m, 2H), 6.17(s, 2H), 6.29-6.31(m, 2H), 7.33(dd, 2H, J = 2.16 Hz, 8.37 Hz), 7.46(dd, 2H, J = 1.89 Hz, 8.64 Hz), 7.74(dd, 2H, J = 2.43 Hz, 8.1 Hz), 7.88(dd, 2H, J = 2.16 Hz, 8.37 Hz), 8.08(s, 2H)

FD-MS スペクトル: m/z 844(M⁺).

〔合成例 3〕

ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エ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リドの合成

(i) 1-エチル-3-tert-ブチルシクロペンタジエンの合成

窒素雰囲気下、磁気攪拌子及び三方コックを備えた 300 ml 三口フラスコに脱水ジエチルエーテル 200 ml、3.0 M エチルマグネシウムブロミドのジエチルエーテル溶液 52 ml (154 mmol) を装入した。氷水浴下、3-tert-ブチルシクロペンテノン 17.8 g (129 mmol) を 1 時間かけて滴下した。室温で 20 時間攪拌した後、反応溶液を 2 N 塩酸 100 ml に注いだ。有機層を分離し、水層をエーテル 50 ml で 2 回抽出した。得られた有機層をあわせて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 回洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色透明液体を 20.2 g (GC 純度 75%) 得た。収率は 78% であった。同定は、¹H-NMR スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

【0279】

¹H-NMR スペクトル (270 MHz, CDCl₃, TMS 基準): 6.19+6.05+5.81+5.77(m+m+m+m, 2H), 2.91+2.85(m+m, 2H), 2.48-2.27(m, 2H), 1.15-1.08(s+s+m, 12H)

(ii) 3-tert-ブチル-1-エチル-6,6-ジフェニルフルベンの合成

窒素雰囲気下、磁気攪拌子及び三方コックを備えた 300 ml 三口フラスコに 1-エチル-3-tert-ブチルシクロペンタジエン 5.11 g (23.9 mmol) (GC 純度 75%)、THF 150 ml を装入した。ドライアイス/メタノール浴下で、1.56 M n-ブチルリチウムヘキサン溶液 16 ml (25.2 mmol) をゆっくりと滴下し、その後 20 時間室温で攪拌した。得られた反応液に 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン を 3.1 ml (28.8 mmol) 添加し、続いてベンゾフェノン 5.3 g (28.8 mmol) を装入し、還流下で 48 時間攪拌した。反応溶液を 2 N 塩酸 100 ml に注いだ。有機層を分離し、水層をヘキサン 50 ml で 2 回抽出した。先の有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、橙色固体 4.2 g を得た。収率は 56% であった。同定は¹H-NMR スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

【0280】

¹H-NMR スペクトル (270 MHz, CDCl₃, TMS 基準): 7.2-7.4(m, 10H), 6.3(m, 1H), 5.7(m, 1H), 1.70+1.85(q, 2H), 1.15(s, 9H), 0.85(t, 3H)

(iii) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エ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)の合成

磁気攪拌子及び三方コックを備えた200mlの三口フラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で3.8gの2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン(13.7mmol)を80mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。氷水浴下、この溶液に9.2mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M:14.3mmol)を徐々に滴下した後、室温で100時間攪拌した。この反応溶液に4.5gの3-tert-ブチル-1-エチル-6,6-ジフェニルフルベン(14.3mmol)を加え、還流下で30時間攪拌した。反応溶液を2N塩酸水溶液100mlに氷浴中で注いだ後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、水層をジエチルエーテル50mlで2回抽出した。先の有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。その後カラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体4.2gを得た。収率は53%であった。同定は、FD-質量分析スペクトル(FD-MS)で行った。以下にその測定結果を示す。

【0281】

FD-MS: m/z=592(M⁺)

(iv) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エ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リドの合成

マグネチックスターラーチップおよび三方コックを備えた100mlのシュレンクフラスコを十分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1.0gのジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エ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)(1.68mmol)を、40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.56Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液2.2ml(3.4mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で28時間攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で十分に冷却した後、0.39gの四塩化ジルコニウム(1.68mmol)を添加した。徐々に室温に戻しながら48時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。フィルター上の茶色固体を少量のジクロロメタンで抽出し別した。得られたヘキサン溶液及びジクロロメタン溶液について各々溶媒を減圧留去した。暗橙色固体をそれぞれ少量のペンタン及びジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、橙色固体として140mg(0.186mmol)の目的化合物を得た。同定は、¹H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

【0282】

¹H-NMR スペクトル(270 MHz, CDCl₃, TMS 基準): 7.90-8.07(m, 5H), 7.75(m, 1H), 7.15-7.60(m, 8H), 6.93(m, 1H), 6.15-6.25(m, 2H), 5.6(d, 1H), 2.05+2.25(q, 2H), 0.95-1.15(s+t+s, 30H)

FD-MS: m/z=752(M⁺)

重合例

〔重合例A-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500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250ml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30ml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=1.53mol/l)を5.00mmol、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のトルエン溶液5.0μmol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45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2.38gが得られた。重合活性は0.63kg-PP/mol-Zr・hrであり、得られたポリマーの[]は1.9

10

20

30

40

50

$d l / g$ 、 $T m 1 = 152$ 、 $T m 2 = 158$ であり、 $r r r r = 93.5\%$ であった。
この操作を繰り返して、必要量のポリマーを得て実施例に使用した。

【0283】

(シンジオタクティックプロピレン重合体(A-2))

T o t a l 社製シンジオタクティックポリプロピレン(商品名:Finaplas1471、M F R = 5.0 g / 10分)を実施例で用いた。

[重合例A-3]

(シンジオタクティックプロピレン重合体(A-3)の合成)

重合系にさらに水素を供給した以外は重合例A-1の製造方法に準じて、前記重合体(A-1)と同じTMA軟化温度、 $r r r r$ 分率、 $M w / M n$ を有し、 $[\eta] = 1.4 d l / g$ であるシンジオタクティックプロピレン重合体(A-3)(プロピレンホモポリマー)を用いた。重合体(A-3)の物性を表4に示す。

[重合例A-4]

(シンジオタクティックプロピレン重合体(A-4)の合成)

重合系にさらに水素を供給した以外は重合例A-1の製造方法に準じて、前記重合体(A-1)と同じTMA軟化温度、 $r r r r$ 分率、 $M w / M n$ を有し、 $[\eta] = 1.2 d l / g$ であるプロピレンホモポリマーを用いた。重合体(A-3)の物性を表4に示す。

(シンジオタクティックプロピレン重合体(A-5))

T o t a l 社製シンジオタクティックポリプロピレン(商品名:Finaplas1571、M F R = 9.1 g / 10分)を用いた。物性を表4に示す。

【0284】

[重合例B-1]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)の合成)

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を60℃に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.62MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.002mmolとアルミニウム換算で0.6mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温60℃、系内圧力を0.62MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは、73gであり、135℃デカリン中で測定した $[\eta] = 2.1 (d l / g)$ であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

【0285】

[重合例B-2]

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B-2)の合成)

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を60℃に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.63MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.002mmolとアルミニウム換算で0.6mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温60℃、系内圧力を0.63MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは、97gであり、135℃デカリン中で測定した $[\eta] = 2.3 (d l / g)$ であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

【0286】

〔重合例 B 3〕

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B 3))

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温70、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130、12時間乾燥した。得られたポリマーは、90gであり、135デカリン中で測定した $[\eta] = 2.2$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

10

【0287】

〔重合例 B 4〕

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (B 4)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を50に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温50、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130、12時間乾燥した。得られたポリマーは、78gであり、135デカリン中で測定した $[\eta] = 3.5$ (dL/g)であり、 ^{13}C -NMRにて測定したエチレン含量は18mol%であった。得られたポリマーについて測定した物性を表4に示す。

20

30

【0288】

〔重合例 (BB-1)〕

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (BB 1)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.66MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.36MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温70、系内圧力を1.36MPaにエチレンで保ちながら15分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130、12時間乾燥した。得られたポリマーは、105gであり、MFRが0.7(g/10min)であり、135デカリン中で測定した $[\eta] = 2.5$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表5に示す。また r_1 値は、78%であった。

40

【0289】

〔重合例 (BB-2)〕

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体 (BB 2)の合成)

50

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.64MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.34MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温70、系内圧力を1.34MPaにエチレンで保ちながら15分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130、12時間乾燥した。得られたポリマーは、109gであり、MFRが0.6(g/10min)であり、135デカリン中で測定した $[\eta] = 2.6$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表5に示す。また r_1 値は、76%であった。

10

【0290】

〔重合例(BB-3)〕

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-3)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.67MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.37MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温70、系内圧力を1.37MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130、12時間乾燥した。得られたポリマーは、90gであり、MFRが1.0(g/10min)であり、135デカリン中で測定した $[\eta] = 2.3$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表5に示す。また r_1 値は、75%であった。

20

【0291】

〔重合例(BB-4)〕

(プロピレン・ α -オレフィン共重合体(BB-4)の合成)

十分に窒素置換した4000mlの重合装置に、1834mlの乾燥ヘキサンと1-ブテン20gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.63MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を1.33MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)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0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温70、系内圧力を1.33MPaにエチレンで保ちながら10分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130、12時間乾燥した。得られたポリマーは、102gであり、MFRが1.0(g/10min)であり、135デカリン中で測定した $[\eta] = 2.3$ (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表5に示す。また r_1 値は、75%であった。

30

40

【0292】

他の成分の詳細は以下のとおりである。

炭化水素樹脂(C-1) ヤスハラケミカルズ社製水添テルペン樹脂P150

熱可塑性エラストマー(C-2) 三井化学社製ミラストマー7030B(MFR=25.0g/10min)

50

エチレン・ブテン共重合体 (C - 3) 三井化学社製エチレン・ブテン共重合体 (C)
(商品名: タフマー A 4 0 7 0、M F R = 4.0 g / 10分)

(プロピレン重合体 (D - 1))

プライムポリマー社製 P P (商品名 F 1 0 2 W、M F R = 2.1 g / 10分)

(プロピレン重合体 (D - 2))

プライムポリマー社製 P P (商品名 J 1 0 4 W、M F R = 5.2 g / 10分)

(プロピレン重合体 (D - 3))

プライムポリマー社製 P P (商品名 B 1 0 1、M F R = 0.7 g / 10分)

(プロピレン重合体 (D - 4))

プライムポリマー社製 P P (商品名 J 1 0 6 G、M F R = 15.0 g / 10分)

10

(プロピレン重合体 (D - 5))

プライムポリマー社製 P P (商品名 J 1 0 7 G、M F R = 30.0 g / 10分)

(プロピレン重合体 (D - 6))

プライムポリマー社製 P P (商品名 J 1 0 8 M、M F R = 45.0 g / 10分)

(プロピレン重合体 (D - 7))

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体の合成)

十分に窒素置換した 4 0 0 0 m l の重合装置に、1 8 3 4 m l の乾燥ヘキサン、1 - ブ
テン 1 1 0 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 m m o l) を常温で仕込んだ後、重
合装置内温を 5 5 に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.58 M P a になるように加
圧した後に、エチレンで、系内圧力を 0.75 M P a に調整した。次いで、合成例 3 にて
合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エ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リド 0.001 m m o l とアルミニウム換算
で 0.3 m m o l のメチルアルミノキサン (東ソー・ファインケム社製) を接触させたトル
エン溶液を重合器内に添加し、内温 5 5、系内圧力を 0.75 M P a にエチレンで保
ちながら 25 分間重合し、20 m l のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、4 L
のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130、12 時間乾燥した。
得られたポリマーは、120.2 g であり、M F R が 0.7 (g / 10 m i n) であった。
得られたポリマーについて測定した物性を表 6 に示す。

20

(プロピレン重合体 (D - 8))

重合温度を 40 とした以外は、前記プロピレン重合体 (D - 7) の製造条件に準じて
製造した、前記 (D-7) と同じエチレン含量、ブテン含量を有し、[] = 4.0、M w /
M n = 2.1 を有するポリマーを用いた。

30

【0293】

上記プロピレン重合体 (D - 1) ~ (D - 8) の性質を表 6 に示す。

アイソタクティックプロピレン系重合体 (D - 1) ~ (D - 8) と、本発明の (B - 1)
) ~ (B - 4)、(B B - 1) ~ (B B - 4)、(A - 1) ~ (A - 5) の M F R と []
] とをプロットした図を図 2 に示す。アイソタクティックポリマーと本発明で使用される
ポリマーとは、式 (b - 2) で区別されることがわかる。

【0294】

【表 1】

表 1

		シンジオクテイックプロピレン重合体(A)			プロピレン・ α -オレフィン共重合体(B)			樹脂 (C-3)
		(A-1)	(A-2)		(B-1)	(B-2)	(B-3)	
組成	(a)プロピレン含量 (mol%)	100	100		66	62	82	
	(b)エチレン含量 (mol%)	0	0		5	10	18	85
	(c) α -オレフィン含量 (mol%)	0	0		29	28	0	15
融点(Tm)		152/158	113/125		-	-	-	56
rrrr		94	69		-	-	-	-
[η]		1.9	1.6		2.1	2.3	2.2	-
MFR		2.4	5.0		1.2	0.9	1.1	4.0
密度 (g/cm ³)		0.882	0.877		0.870	0.858	0.852	0.870
ΔH (mJ/mg)		62	33		-	-	-	37
Tg (°C)		-5.7	-6.5		-15.2	-23.7	-26.8	-58.7
Mw/Mn		2.0	2.0		2.0	2.0	2.0	-
t _{1/2} (110°C) (sec)		138	22730					
デカン可溶部量 (%)		<0.5	25					

〔実施例 1〕

〔重合例 (A-1)〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン (A-1) 20 重量部と、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B-1) (MFR (230) = 1.2、 $[\eta]$ = 2.1、エチレン含量 5 mol %、1-ブテン含量 29 mol %) 80 重量部との合計 100 重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル (2 軸バッチ式溶融混練装置) を用い、設定温度 200 で、樹脂仕込み量 40 g (装置バッチ容積 = 60 cm³)、50 rpm、5 分間溶融混練後、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。耐熱性に優れ、さらに透明性、耐磨耗性、反発弾性に優れている。

【0296】

〔実施例 2〕

〔重合例 (A-1)〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン (A-1) 20 重量部と、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B-2) (MFR (230) = 0.9、 $[\eta]$ = 2.3、エチレン含量 10 mol %、1-ブテン含量 28 mol %) 80 重量部との合計 100 重量部に対して、樹脂 (C-1) ヤスハラケミカルズ社製水添テルペン樹脂 P150 を 20 重量部、二次抗酸化剤としてのトリ (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル (2 軸バッチ式溶融混練装置) を用い、設定温度 200 で、樹脂仕込み量 40 g (装置バッチ容積 = 60 cm³)、50 rpm、5 分間溶融混練後、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。耐熱性に優れ、さらに透明性、耐磨耗性に優れ、特に反発弾性がより優れている。

【0297】

〔実施例 3〕

〔重合例 (A-1)〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン (A-1) 60 重量部と、前記プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B-2) 40 重量部との合計 100 重量部に対して、樹脂 (C-1) (ヤスハラケミカルズ社製水添テルペン樹脂 P150) を 20 重量部、二次抗酸化剤としてのトリ (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収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 軸バッチ式溶融混練装置) を用い、実施例 2 と同様にしてシートとし、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。

【0298】

〔比較例 1〕

実施例 1 においてシンジオタクティックポリプロピレン (A-1) 20 重量部の代わりにシンジオタクティックポリプロピレン (A-2) を 20 重量部と、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B-1) 80 重量部の代わりに、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B-3) を 80 重量部用い、(A-2) と (B-3) との合計 100 重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのス

10

20

30

40

50

テアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル（2 軸バッチ式溶融混練装置）を用い、実施例 1 と同様にしてシートとし、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。

【0299】

〔比較例 2〕

実施例 1 においてシンジオタクティックポリプロピレン（A-1）20 重量部の代わりにシンジオタクティックポリプロピレン（A-2）を 20 重量部と、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（B-1）80 重量部の代わりに、エチレン・1-ブテンランダム共重合体（C-3）を 80 重量部用い、（A-2）と（C-3）との合計 100 重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル（2 軸バッチ式溶融混練装置）を用い、実施例 1 と同様にしてシートとし、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。

【0300】

〔実施例 4〕

〔重合例（A-1）〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン（A-1）20 重量部と、プロピレン・エチレンランダム共重合体（B-3）（MFR（230）= 1.1、 $[\eta] = 2.2$ 、エチレン含量 18 mol%）80 重量部との合計 100 重量部に対して、熱可塑性エラストマー（C-2）として三井化学（株）製ミラストマーTM（商品名）7030B を 200 重量部、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル（2 軸バッチ式溶融混練装置）を用い、設定温度 200 で、樹脂仕込み量 40 g（装置バッチ容積 = 60 cm³）、50 rpm、5 分間溶融混練後、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。耐熱性、衝撃強度、耐磨耗性等に優れている。

【0301】

〔実施例 5〕

〔重合例（A-1）〕で得られたシンジオタクティックポリプロピレン（A-1）20 重量部と、重合例（B-2）で得られたプロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（B-2）（MFR = 0.9 g/10 分、 $[\eta] = 2.3$ dL/g、エチレン含量 10 モル%、1-ブテン含量 28 モル%）80 重量部との合計 100 重量部に対して、熱可塑性エラストマー（C-2）として三井化学（株）製ミラストマーTM（商品名）7030B を 100 重量部、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に実施例 4 と同様にしてシートとし、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 3 に示す。耐熱性、衝撃強度、耐磨耗性等に優れている。

【0302】

〔比較例 3〕

熱可塑性エラストマー（C-2）として三井化学（株）製ミラストマーTM（商品名）7030B を 100 重量部、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フ

オスフェートを 0.1 重量部、耐熱安定剤としての n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピネートを 0.1 重量部、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部配合した。しかる後に実施例 4 と同様にしてシートとし、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 3 に示す。

【 0 3 0 3 】

【表 2】

表 2

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
重合体(A)	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2
共重合体(B)	B-1	B-2	B-2	B-3	-
共重合体(C)	-	C-1	C-1	-	C-3
(A)／(B)／(C)組成比(重量部)	20/80/0	20/80/20	60/40/20	20/80/0	20/0/80
軟化温度(TMA)	125	115	155	56	67
曇度(Haze)	4	4	15	4	81
内部Haze	3	1	10	2	77
引張り弾性率	55	33	125	16	70
グロス変化率	22	25	-	56	95
反発弾性率	24	13	-	-	65

【表 3】

表 3

		実施例		比較例
		4	5	
重合体(A)		A-1	A-1	—
共重合体(B)		B-3	B-2	—
共重合体(C)		C-2	C-2	C-2
(A)／(B)／(C)組成比(重量部)		20/80/200	20/80/100	0/0/100
軟化温度(TMA)	(°C)	160	160	160
引張り弾性率	(MPa)	31	21	11
Izod(0°C)	(J/m)	>500	>500	>500
グロス変化率	(%)	41	28	85

【 0 3 0 5 】

10

20

30

【 表 4 】

表4

		シジジオクタテックフプロレン重合体(A)			フプロレン・α-オレフィン共重合体(B)
		(A-3)	(A-4)	(A-5)	
r.r.	(%)	—	—	—	75
MFR	(g/10min)	16.8	20.3	9.1	0.1
[η]	(dL/g)	1.4	1.2	1.3	3.5

【表 5】

		プロピレン- α -オレフィン共重合体				
		(BB-1)	(BB-2)	(BB-3)	(BB-4)	
組成	(a)プロピレン含量	(mol%)	77	72	82	68
	(b)エチレン含量	(mol%)	23	28	18	27
	(c) α -オレフィン含量	(mol%)	0	0	0	5
	融点 (Tm)	(°C)	-	-	-	-
	r.r.r.r.	(%)	-	-	-	-
	r.r.	(%)	82.9	84.6	83.5	82.1
	MFR	(g/10min)	0.7	0.6	1.0	1.0
	[η]	(dL/g)	2.5	2.6	2.3	2.3
	密度	(g/cm ³)	0.852	0.852	0.852	0.853
	ΔH	(mJ/mg)	-	-	-	-
	Tg	(°C)	-30.1	-34.9	-26.8	-35.4
	Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0

表5

【 0 3 0 7 】

10

20

30

40

【表 6】

表6

		7'ピレン重合体(D)							
		(D-1)	(D-2)	(D-3)	(D-4)	(D-5)	(D-6)	(D-7)	(D-8)
MFR	(g/10min)	2.1	5.2	0.7	15.0	30.0	45.0	0.7	0.2
[η]	(dL/g)	2.7	2.4	3.2	1.9	1.7	1.4	2.9	4.0
mmmm	(%)	-	-	-	96	-	96	-	-

【図面の簡単な説明】

【 0 3 0 8 】

10

20

30

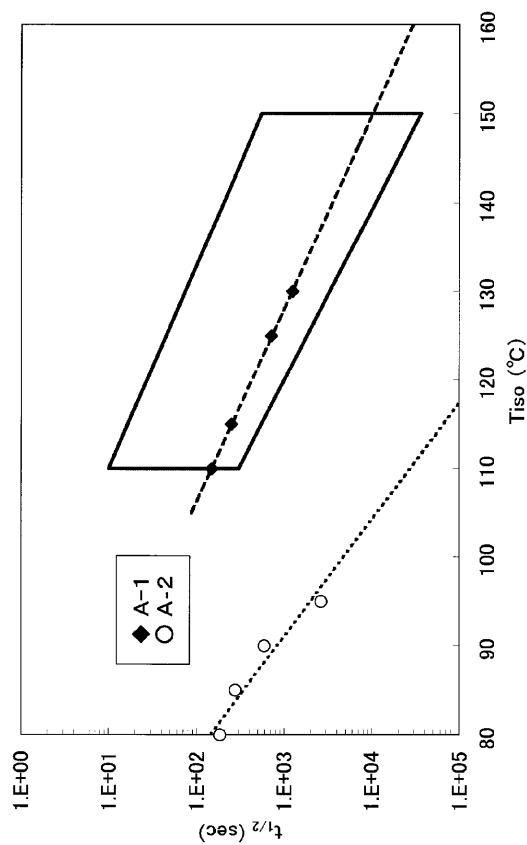
40

50

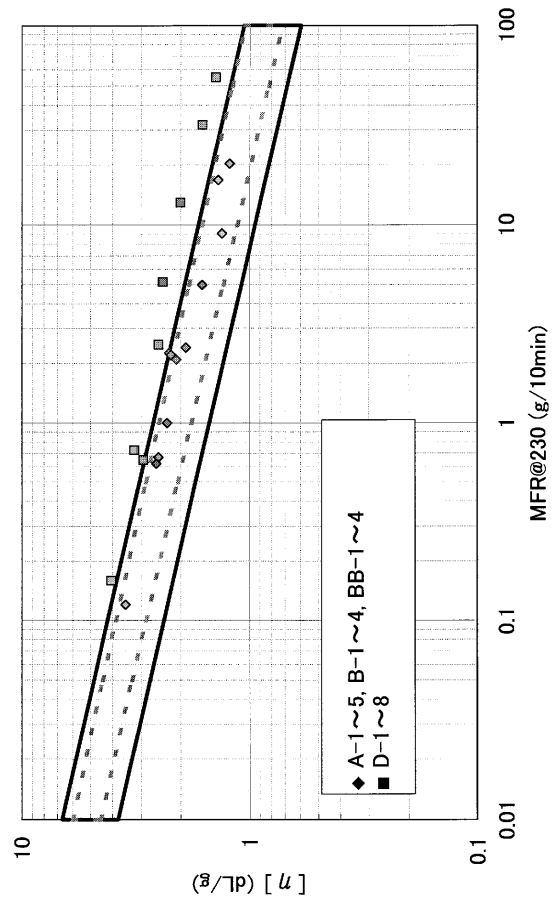
【図 1】本発明の実施例および比較例記載のシンジオタクティックプロピレン重合体について、特定の等温結晶化温度 (T_{iso}) と該温度における半結晶化時間 ($t_{1/2}$) との関係をプロットした図である。なお太線で囲まれた部分は本発明に用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) の好ましい性質である不等式 (Eq-1) の領域を示す。

【図 2】本発明に用いられる (A) 成分または (B) 成分に該当するポリマーと、アイソタクティックプロピレン系重合体について、MFR と $[\eta]$ 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、本発明に用いられる (B) 成分の好ましい性質のうちの 1 つである (b - 2) の領域を示し、破線は (b - 2) の好ましい範囲を示す。

【図 1】



【図 2】



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580-32 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580-32 三井化学株式会社内

審査官 牧野 晃久

- (56)参考文献 特開平05-077309(JP,A)
特開2000-191855(JP,A)
特開2004-285318(JP,A)
国際公開第2004/072174(WO,A1)
特開2000-191858(JP,A)
特開平03-012439(JP,A)
特開平04-258652(JP,A)
特開2007-321100(JP,A)
ポリプロピレンハンドブック,日本,株式会社 工業調査会,2001年 7月20日,初版,
480-483頁
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/16