



(10) 授权公告号 CN 113574105 B

(45) 授权公告日 2023.04.25

(21) 申请号 202080021555.8

(22) 申请日 2020.03.17

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113574105 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(30) 优先权数据  
2019-051001 2019.03.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.09.15

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/011692 2020.03.17

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/189676 JA 2020.09.24

(73) 专利权人 三井化学株式会社  
地址 日本东京都  
专利权人 普瑞曼聚合物株式会社

(72) 发明人 板仓启太 小池胜彦 广井辽子  
福岛博之 鹤来交 柴原敦  
西埜文晃 田中康平 甲斐康宽  
野田直哉 道上宪司 古田贵宪

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322  
专利代理师 龙淳 程采

(51) Int.Cl.  
C08K 7/04 (2006.01)  
C08L 23/10 (2006.01)  
C08K 3/013 (2006.01)

(56) 对比文件  
Weiqing Weng, et al.. Synthesis of vinyl-terminated isotactic poly(propylene).《Macromol. Rapid Commun.》.2000,正文第1103-1107页.

审查员 王垚

权利要求书2页 说明书31页

(54) 发明名称

丙烯系树脂组合物、成型体和丙烯聚合物

(57) 摘要

本发明提供一种含有满足下述条件(1)~(3)的丙烯聚合物(A)的丙烯系树脂组合物:(1)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的数均分子量(Mn)为5000~22000;(2)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5;(3)在升温洗脱分级测定法(TREF)中以-20℃以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下。

1. 一种丙烯系树脂组合物,其特征在于:

含有满足下述条件(1)~(3)的丙烯聚合物(A)1~99质量%和满足下述条件(4)或下述条件(5)的丙烯聚合物(B)1~99质量%,

所述丙烯聚合物(A)的利用 $^{13}\text{C}$ -NMR求得的全部丙烯单元中的因2,1-插入和1,3-插入而产生的异种结合的合计比例为0.3摩尔%以下,

(1) 利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的数均分子量(Mn)为5000~22000;

(2) 利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5;

(3) 在升温洗脱分级测定法(TREF)中以 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下;

(4) 利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5,并且数均分子量(Mn)超过22000;

(5) 利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)超过3.5。

2. 如权利要求1所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:

所述丙烯聚合物(A)的利用 $^{13}\text{C}$ -NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为90.0~100%。

3. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:

所述丙烯聚合物(A)的利用差示扫描量热计(DSC)测得的熔点(Tm)为 $140^{\circ}\text{C}$ 以上。

4. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:

所述丙烯聚合物(A)中的来自丙烯的结构单元的含有比例为98.0摩尔%以上。

5. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:

所述丙烯聚合物(A)是体积密度为 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的丙烯聚合物(A)颗粒。

6. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:

所述丙烯聚合物(A)是利用以下的方法(i)测得的微粉量为3.0质量%以下的丙烯聚合物(A)颗粒,

方法(i):

使聚合物颗粒在网眼 $100\mu\text{m}$ 的筛上振动5分钟,测定残留于筛上的聚合物颗粒和通过筛的聚合物颗粒的质量,由以下的计算式算出微粉量,

微粉量(质量%) =  $W1 / (W1 + W2) \times 100$ ,

W1: 通过网眼 $100\mu\text{m}$ 的筛的聚合物颗粒的质量(g),

W2: 残留于网眼 $100\mu\text{m}$ 的筛上的聚合物颗粒的质量(g)。

7. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:

所述丙烯聚合物(B)为由丙烯均聚物部(B1)50~99质量%和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部(B2)1~50质量%构成的丙烯系嵌段共聚物,

所述丙烯均聚物部(B1)由利用 $^{13}\text{C}$ -NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为90.0~100%的丙烯均聚物构成,

所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部(B2)含有来自丙烯的结构单元40.0~90.0摩尔%和来自丙烯以外的碳原子数2~20的 $\alpha$ -烯烃的结构单元10.0~60.0摩尔%。

8. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:  
所述丙烯聚合物(B)的利用 $^{13}\text{C}$ -NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为98.0~100%。
9. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:  
以0.01~70质量%的范围含有无机填充剂。
10. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:  
以0.5~70质量%的范围含有无机纤维。
11. 如权利要求1或2所述的丙烯系树脂组合物,其特征在于:  
以0.01~1质量%的范围含有成核剂。
12. 一种至少使用权利要求1~11中任一项所述的丙烯系树脂组合物而形成的成型体。
13. 如权利要求12所述的成型体,其特征在于:  
其为汽车用部件。

## 丙烯系树脂组合物、成型体和丙烯聚合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯系树脂组合物、成型体和丙烯聚合物。

### 背景技术

[0002] 通过将丙烯系树脂组合物注射成型而得到的成型体,其机械物性和成型性优异,与其他材料相比,性价比相对有利,因此在汽车用部件和家电用部件等各种领域中的应用逐步进展(例如参照专利文献1~3)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2014-214202号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2016-084387号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2007-224179号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 近年来,在汽车业界环保节油型车得到积极的开发,在汽车材料的领域中也以轻质化为目的,要求材料的树脂化和进一步薄壁化。因此,非常期待作为以保险杠材料为代表的汽车材料卓有成效的丙烯系材料的改进,以主要用于替代金属材料为目的,需求具有更高刚性的丙烯聚合物和丙烯系树脂组合物的开发。

[0010] 鉴于上述那样的现有技术,本发明所要解决的技术问题在于提供能够制造刚性优异的成型体的丙烯聚合物和丙烯系树脂组合物、以及上述成型体。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明的发明人进行了研究,结果发现利用具有以下所记载的组成的丙烯聚合物和丙烯系树脂组合物,能够解决上述技术问题,从而完成了本发明。

[0013] 本发明例如涉及以下的[1]~[23]。

[0014] [1]一种丙烯系树脂组合物,其含有满足下述条件(1)~(3)的丙烯聚合物(A),

[0015] (1)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的数均分子量(Mn)为5000~22000;

[0016] (2)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5;

[0017] (3)在升温洗脱分级测定法(TREF)中以-20℃以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下。

[0018] [2]如上述[1]所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(A)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为90.0~100%。

[0019] [3]如上述[1]或[2]所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(A)的利用差示扫描量热计(DSC)测得的熔点(Tm)为140℃以上。

[0020] [4]如上述[1]~[3]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(A)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全部丙烯单元中的因2,1-插入和1,3-插入而产生的异种结合的合计比例为0.3摩尔%以下。

[0021] [5]如上述[1]~[4]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(A)中的来自丙烯的结构单元的含有比例为98.0摩尔%以上。

[0022] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(A)是体积密度为0.20(g/cm<sup>3</sup>)以上的丙烯聚合物(A)颗粒。

[0023] [7]如上述[1]~[6]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(A)是利用以下的方法(i)测得的微粉量为3.0质量%以下的丙烯聚合物(A)颗粒。

[0024] (方法(i))

[0025] 使聚合物颗粒在网眼100μm的筛上振动5分钟,测定残留于筛上的聚合物颗粒和通过筛的聚合物颗粒的质量,由以下的计算式算出微粉量。

[0026] 微粉量(质量%) =  $W1 / (W1 + W2) \times 100$

[0027] W1:通过网眼100μm的筛的聚合物颗粒的质量(g),

[0028] W2:残留于网眼100μm的筛上的聚合物颗粒的质量(g)。

[0029] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,含有上述丙烯聚合物(A)1~99质量%和满足下述条件(4)的丙烯聚合物(B)1~99质量%。

[0030] (4)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5,并且数均分子量(Mn)超过22000。

[0031] [9]如上述[1]~[7]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,含有上述丙烯聚合物(A)1~99质量%和满足下述条件(5)的丙烯聚合物(B)1~99质量%。

[0032] (5)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)超过3.5。

[0033] [10]如上述[8]或[9]所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(B)是由丙烯均聚物部(B1)50~99质量%和丙烯-α-烯烃共聚物部(B2)1~50质量%构成的丙烯系嵌段共聚物,上述丙烯均聚物部(B1)由利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为90.0~100%的丙烯均聚物构成,上述丙烯-α-烯烃共聚物部(B2)含有来自丙烯的结构单元40.0~90.0摩尔%和来自丙烯以外的碳原子数2~20的α-烯烃的结构单元10.0~60.0摩尔%。

[0034] [11]如上述[8]~[10]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,上述丙烯聚合物(B)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为98.0~100%。

[0035] [12]如上述[1]~[11]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,以0.01~70质量%的范围含有无机填充剂。

[0036] [13]如上述[1]~[12]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,以0.5~70质量%的范围含有无机纤维。

[0037] [14]如上述[1]~[13]中任一项所述的丙烯系树脂组合物,其中,以0.01~1质量%的范围含有成核剂。

[0038] [15]一种至少使用上述[1]~[14]中任一项所述的丙烯系树脂组合物而形成的成型体。

- [0039] [16]如上述[15]所述的成型体,其为汽车用部件。
- [0040] [17]一种丙烯聚合物(A),其满足下述条件(1)~(3):
- [0041] (1)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的数均分子量(Mn)为5000~22000;
- [0042] (2)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5;
- [0043] (3)在升温洗脱分级测定法(TREF)中以-20℃以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下。
- [0044] [18]如上述[17]所述的丙烯聚合物(A),其中,利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)为90.0~100%。
- [0045] [19]如上述[17]或[18]所述的丙烯聚合物(A),其中,利用差示扫描量热计(DSC)测得的熔点(Tm)为140℃以上。
- [0046] [20]如上述[17]~[19]中任一项所述的丙烯聚合物(A),其中,利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全部丙烯单元中的因2,1-插入和1,3-插入而产生的异种结合的合计比例为0.3摩尔%以下。
- [0047] [21]如上述[17]~[20]中任一项所述的丙烯聚合物(A),其中,来自丙烯的结构单元的含有比例为98.0摩尔%以上。
- [0048] [22]如上述[17]~[21]中任一项所述的丙烯聚合物(A),其是体积密度为0.20(g/cm<sup>3</sup>)以上的丙烯聚合物(A)颗粒。
- [0049] [23]如上述[17]~[22]中任一项所述的丙烯聚合物(A),其是利用以下的方法(i)测得的微粉量为3.0质量%以下的丙烯聚合物(A)颗粒。
- [0050] (方法(i))
- [0051] 使聚合物颗粒在网眼100μm的筛上振动5分钟,测定残留于筛上的聚合物颗粒和通过筛的聚合物颗粒的质量,由以下的计算式算出微粉量。
- [0052] 微粉量(质量%) =  $W1 / (W1 + W2) \times 100$
- [0053] W1:通过网眼100μm的筛的聚合物颗粒的质量(g),
- [0054] W2:残留于网眼100μm的筛上的聚合物颗粒的质量(g)。
- [0055] 发明效果
- [0056] 根据本发明,可以提供能够制造刚性优异的成型体的丙烯聚合物和丙烯系树脂组合物、以及上述成型体。

## 具体实施方式

- [0057] 以下,对本发明的具体实施方式进行说明。
- [0058] 在本说明书中,“丙烯聚合物”可以为丙烯的均聚物,也可以为丙烯与其他的单体的共聚物。另外,“聚合”包括均聚和共聚。
- [0059] 以下所说明的各物性的测定条件的详细内容记载于实施例栏中。另外,只要没有特别提及,以下所说明的各成分可以分别使用1种,也可以使用2种以上。
- [0060] [丙烯系树脂组合物]
- [0061] 本发明的丙烯系树脂组合物(以下也称为“本发明的组合物”)含有以下所说明的丙烯聚合物(A)。在以下的记载中,本发明的丙烯聚合物(A)也一并说明。本发明的组合物优

选还含有以下所说明的丙烯聚合物(B)。

[0062] <丙烯聚合物(A)>

[0063] 丙烯聚合物(A)的特征在于:

[0064] (1) 利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的数均分子量(Mn)为5000~22000;

[0065] (2) 利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5;

[0066] (3) 在升温洗脱分级测定法(TREF)中以-20℃以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下。

[0067] 丙烯聚合物(A)的利用GPC测得的数均分子量(Mn)为5000~22000,优选为6000~21000,更优选为7000~20000。从保持丙烯系树脂组合物的高刚性、机械强度的观点考虑,优选Mn处于上述范围内。Mn小于5000时,具有所得到的成型体的机械强度下降的倾向。

[0068] 丙烯聚合物(A)的利用GPC测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5,优选为1.2~3.2,更优选为1.2~3.0。从超低分子量成分(推测在成型体中作为渗出成分起作用)少这样的观点考虑,优选Mw/Mn处于上述范围内。

[0069] 丙烯聚合物(A)的在升温洗脱分级测定法(TREF)中以-20℃以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下,优选为3.2质量%以下,更优选为3.0质量%以下。其中,将TREF中在测定温度-20~130℃洗脱的全部分量设为100质量%。上述洗脱成分的比例处于上述范围内时,具有丙烯聚合物(A)的耐热性以及在此所得到的成型体中作为刚性的指标的弯曲弹性模量等机械性质提高的倾向。

[0070] 丙烯聚合物(A)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)优选为90.0~100%,更优选为96.0~100%,进一步优选为97.0~100%。mmmm的上限值在一个实施方式中可以为99.9%、99.5%或99.0%。从耐热性的观点考虑,优选mmmm为上述下限值以上。

[0071] 全同立构五单元组分率表示分子链中的五单元组等规结构的存在比例,是存在于5个丙烯单元连续且具有全同立构结构的链的中心的丙烯单元的分率。

[0072] 丙烯聚合物(A)的利用差示扫描量热计(DSC)测得的熔点(Tm)优选为140℃以上,更优选为143~170℃,进一步优选为150~160℃。从耐热性的观点考虑,优选Tm为上述下限值以上。

[0073] 丙烯聚合物(A)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全部丙烯单元中的因丙烯单体的2,1-插入和1,3-插入而产生的异种结合的合计比例优选为0.3摩尔%以下,更优选为0.1摩尔%以下。从低结晶性、超低分子量成分(推测妨碍刚性提高效果)少这样的观点考虑,优选异种结合的合计比例处于上述范围内。

[0074] 在丙烯聚合物(A)中,来自丙烯的结构单元的含有比例在全部重复结构单元100摩尔%中优选为98.0摩尔%以上,更优选为99.0摩尔%以上。上述含有比例例如可以利用碳核磁共振分析(<sup>13</sup>C-NMR)进行测定。

[0075] 丙烯聚合物(A)可以为丙烯的均聚物,也可以为丙烯与其他的单体的共聚物。作为其他的单体,例如可以列举丙烯以外的碳原子数2~20的 $\alpha$ -烯烃,例如可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0076] 这些聚合物中,优选丙烯均聚物、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-1-己烯共聚物、丙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯-1-辛烯共聚物、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物、丙烯-乙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物。

[0077] 丙烯聚合物(A)可以使用1种,也可以并用2种以上。

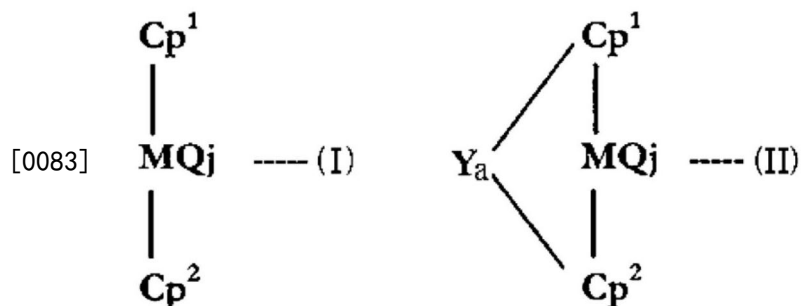
[0078] 本发明的组合物中的丙烯聚合物(A)的含有比例通常为1~99质量%,优选为1~97质量%,更优选为1~50质量%,进一步优选为1~25质量%。

[0079] 《丙烯聚合物(A)的制造方法》

[0080] 丙烯聚合物(A)优选为通过在茂金属催化剂的存在下使丙烯均聚、或者使丙烯与其他的单体共聚而制得的聚合物。

[0081] 〈茂金属化合物〉

[0082] 茂金属催化剂通常是包含分子内具有环戊二烯骨架等配体的茂金属化合物的聚合催化剂。作为上述茂金属化合物,例如可以列举式(I)所示的茂金属化合物(I)和式(II)所示的桥联型茂金属化合物(II),优选为桥联型茂金属化合物(II)。



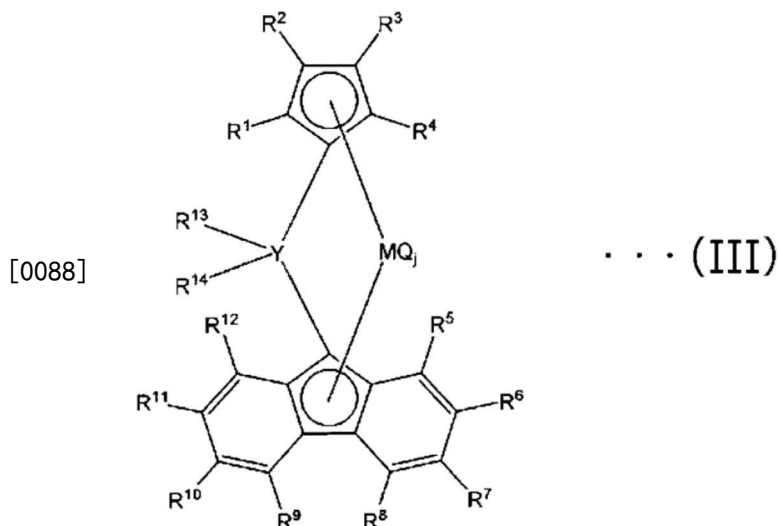
[0084] 在式(I)和(II)中,M为元素周期表第4族过渡金属,优选为钛、锆或钪,更优选为锆;Q为卤原子、烃基、碳原子数10以下的中性的共轭或非共轭二烯、阴离子配体、或者能够以孤对电子配位的中性配体;j为1~4的整数;Cp<sup>1</sup>和Cp<sup>2</sup>为形成夹着M的夹心结构的环戊二烯基或取代环戊二烯基,彼此可以相同也可以不同。

[0085] 作为取代环戊二烯基,例如可以列举茛基、苈基、萹基以及在这些基团或环戊二烯基上取代有1个以上的卤原子、烃基、含硅基和卤代烃基等取代基的基团,取代环戊二烯基为茛基、苈基和萹基时,与环戊二烯基缩合的不饱和环的双键的一部分可以被氢化。

[0086] 在式(II)中,Ya为碳原子数1~20的2价的烃基、碳原子数1~20的2价的卤代烃基、2价的含硅基、-Ge-、2价的含锆基、-Sn-、2价的含锡基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>a</sup>-、-P(R<sup>a</sup>)-、-P(O)(R<sup>a</sup>)-、-BR<sup>a</sup>-或-AlR<sup>a</sup>-。R<sup>a</sup>为氢原子、碳原子数1~20的烃基、卤原子、碳原子数1~20的卤代烃基或结合有1个或2个碳原子数1~20的烃基的氨基。另外,Ya的一部分也可以与Cp<sup>1</sup>和/或Cp<sup>2</sup>结合而形成环。

[0087] 作为上述茂金属化合物,优选式(III)所示的桥联型茂金属化合物(III)。





[0089] 在式(III)中, $R^1 \sim R^{14}$ 分别独立地为氢原子、卤原子、烃基、含硅基或卤代烃基,优选为氢原子或烃基。 $Y$ 为第14族元素,优选为碳、硅或锗,更优选为碳。 $M$ 为元素周期表第4族过渡金属,优选为钛、锆或钪,更优选为锆。 $Q$ 为卤原子、烃基、碳原子数10以下的中性的共轭或非共轭二烯、阴离子配体或者能够以孤对电子配位的中性配体。 $j$ 为1~4的整数,优选为2, $j$ 为2以上时, $Q$ 可以相同也可以不同。

[0090]  $R^1 \sim R^{14}$ 中的各原子和基团的具体例如下所述。

[0091] 作为上述卤原子,例如可以列举氟、氯、溴、碘。

[0092] 作为上述烃基,例如可以列举:烷基、烯基等直链状或支链状烃基;环烷基、多环式饱和和烃基等环状饱和烃基;芳基、环烯基、多环式不饱和烃基等环状不饱和烃基;芳基取代烷基等被环状不饱和烃基取代的饱和烃基。烃基的碳原子数通常为1~20,优选为1~15,更优选为1~10。

[0093] 作为上述含硅基,例如可以列举式 $-\text{SiR}_3$ (上述式中,多个 $R$ 分别独立地为碳原子数1~15、优选碳原子数1~3的烷基或苯基)所示的基团。

[0094] 作为上述卤代烃基,例如可以列举卤代烷基等的上述烃基所具有的1个或2个以上的氢原子被取代为卤原子而成的基团。

[0095]  $R^5 \sim R^{12}$ 的相邻的取代基可以彼此结合而形成环,具体可以形成苯并芴基、二苯并芴基、八氢二苯并芴基、八甲基八氢二苯并芴基和八甲基四氢二环戊二烯并芴基等。其中,特别优选形成 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 不同时为氢原子的芴环。

[0096]  $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 也可以彼此结合而形成环,并且还可以与 $R^5 \sim R^{12}$ 的相邻的基团或 $R^1 \sim R^4$ 的相邻的基团彼此结合而形成环。

[0097] 在 $Q$ 中,作为卤原子,例如可以列举氟、氯、溴、碘;作为烃基,例如可以列举碳原子数1~10、优选碳原子数1~5的烷基、或碳原子数3~10、优选碳原子数5~8的环烷基。

[0098] 作为碳原子数10以下的中性的共轭或非共轭二烯,例如可以列举 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -1,3-丁二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -1,4-二苯基-1,3-丁二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -3-甲基-1,3-戊二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -1,4-二苯基-1,3-丁二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -2,4-己二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -1,3-戊二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、 $s$ -顺式-或 $s$ -反式- $\eta^4$ -1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯。

[0099] 作为阴离子配体,例如可以列举:甲氧基、叔丁氧基等烷氧基;苯氧基等芳氧基;乙

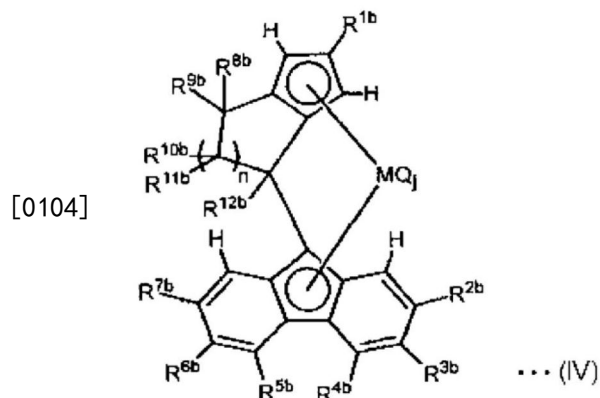
酸酯、苯甲酸酯等羧酸酯基；甲磺酸酯、甲苯磺酸酯等磺酸酯基。

[0100] 作为能够以孤对电子配位的中性配体，例如可以列举：三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦等有机磷化合物；四氢呋喃、二乙醚、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚类。

[0101] Q优选为卤原子或碳原子数1~5的烷基。

[0102] 作为茂金属化合物的具体例，可以列举国际公开第2001/27124号、国际公开第2005/121192号、国际公开第2006/025540号、国际公开第2014/050817号、国际公开第2014/123212号、国际公开第2017/150265号等所记载的化合物。

[0103] 作为上述茂金属化合物，更优选国际公开第2014/050817号等所记载的式(IV)所示的桥联型茂金属化合物(IV)。



[0105] 在式(IV)中， $R^{1b}$ 为烃基、含硅基或卤代烃基。 $R^{2b} \sim R^{12b}$ 选自氢原子、卤原子、烃基、含硅基和卤代烃基，各自可以相同也可以不同，各个取代基可以彼此结合而形成环。 $n$ 为1~3的整数。 $M$ 为元素周期表第4族过渡金属。 $Q$ 为卤原子、烃基、碳原子数10以下的中性的共轭或非共轭二烯、阴离子配体或能够以孤对电子配位的中性配体。 $j$ 为1~4的整数，优选为2， $j$ 为2以上时， $Q$ 可以相同也可以不同。

[0106] 关于式(IV)中的上述的卤原子、烃基、含硅基、卤代烃基、元素周期表第4族过渡金属、 $Q$ 中的卤原子、烃基、碳原子数10以下的中性的共轭或非共轭二烯、阴离子配体、能够以孤对电子配位的中性配体，分别可以列举式(III)的说明中所列举的具体例。

[0107] 在 $R^{2b}$ 至 $R^{12b}$ 的取代基中，2个取代基可以彼此结合而形成环，上述环的形成可以在分子中存在2个部位以上。作为2个取代基彼此结合而形成的环(螺环、加成环)，例如可以列举脂环、芳香环。具体可以列举环己烷环、苯环、氢化苯环、环戊烯环，优选为环己烷环、苯环和氢化苯环。另外，这样的环结构可以在环上进一步具有烷基等取代基。

[0108] 从有规立构性的观点考虑， $R^{1b}$ 优选为烃基，更优选为碳原子数1~20的烃基，进一步优选为直链状烃基、支链状烃基或环状饱和烃基，特别优选为具有自由价的碳(与环戊二烯环结合的碳)为叔碳的取代基。

[0109] 作为 $R^{1b}$ ，具体可以列举甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基(tert-pentyl)、叔戊基(tert-amyl)、1-甲基环己基、1-金刚烷基，更优选为叔丁基、叔戊基(tert-pentyl)、1-甲基环己基、1-金刚烷基等具有自由价的碳为叔碳的取代基，特别优选为叔丁基、1-金刚烷基。

[0110]  $R^{4b}$ 和 $R^{5b}$ 优选为氢原子。

[0111]  $R^{2b}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{6b}$ 和 $R^{7b}$ 优选为氢原子或烃基，更优选为烃基，进一步优选为碳原子数1~

20的烃基。另外,可以 $R^{2b}$ 和 $R^{3b}$ 彼此结合而形成环、并且 $R^{6b}$ 和 $R^{7b}$ 彼此结合而形成环。作为这样的取代苄基,例如可以列举苯并苄基、二苯并苄基、八氢二苯并苄基、1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-2,3,4,7,8,9,10,12-八氢-1H-二苯并[b,h]苄基、1,1,3,3,6,6,8,8-八甲基-2,3,6,7,8,10-六氢-1H-二环戊二烯并[b,h]苄基、1',1',3',6',8',8'-六甲基-1'H,8'H-二环戊二烯并[b,h]苄基,特别优选为1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-2,3,4,7,8,9,10,12-八氢-1H-二苯并[b,h]苄基。

[0112]  $R^{8b}$  优选为氢原子。

[0113]  $R^{9b}$  优选为烃基,更优选为碳原子数2以上的烷基、环烷基或环烯基,进一步优选为碳原子数2以上的烷基。

[0114] 另外,从合成上的观点考虑, $R^{10b}$ 和 $R^{11b}$ 也优选为氢原子。

[0115] 或者,在 $n=1$ 时,更优选 $R^{9b}$ 和 $R^{10b}$ 彼此结合而形成环,特别优选该环为环己烷环等六元环。此时, $R^{11b}$ 优选为氢原子。

[0116] 或者, $R^{8b}$ 和 $R^{9b}$ 也可以分别为烃基。

[0117]  $R^{12b}$  优选为烃基,更优选为烷基。

[0118]  $n$ 为1~3的整数,优选为1或2,更优选为1。

[0119] 作为式(IV)所示的茂金属化合物,例如特别优选(8-八甲基苄-12'-基-(2-(金刚烷-1-基)-8-甲基-3,3b,4,5,6,7,7a,8-八氢环戊二烯并[a]茚))二氯化锆、[3-(2',7'-二叔丁基苄基)(1,1,3-三甲基-5-(1-金刚烷基)-1,2,3,3a-四氢并环戊二烯)]二氯化锆或(8-(2,3,6,7-四甲基苄)-12'-基-(2-(金刚烷-1-基)-8-甲基-3,3b,4,5,6,7,7a,8-八氢环戊二烯并[a]茚))二氯化锆。其中,上述八甲基苄为1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-2,3,4,7,8,9,10,12-八氢-1H-二苯并[b,h]苄。

[0120] 〈助催化剂〉

[0121] 茂金属催化剂优选进一步包含选自有机金属化合物、有机铝氧化合物和与茂金属化合物反应而形成离子对的化合物中的至少1种化合物(助催化剂)。

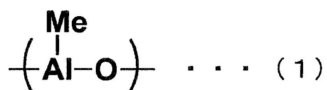
[0122] 作为有机金属化合物(其中不包括有机铝氧化合物),例如可以列举有机铝化合物,具体可以列举通式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$ (式中, $R^a$ 和 $R^b$ 彼此可以相同也可以不同,为碳原子数1~15、优选1~4的烃基; $X$ 为卤原子; $m$ 为 $0 < m \leq 3$ 的数, $n$ 为 $0 \leq n < 3$ 的数, $p$ 为 $0 \leq p < 3$ 的数, $q$ 为 $0 \leq q < 3$ 的数,并且 $m+n+p+q=3$ )所示的有机铝化合物。具体可以列举三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝等三烷基铝、二异丁基氢化铝等二烷基氢化铝、三环己基铝等三环烷基铝。

[0123] 有机铝氧化合物可以为目前公知的铝氧烷,另外,也可以为日本特开平2-78687号公报所例示的那样的苯不溶性的有机铝氧化合物。具体可以列举甲基铝氧烷。

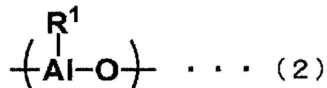
[0124] 作为铝氧烷,适合使用作为固体助催化剂成分的固态铝氧烷,例如特别适合使用国际公开第2010/055652号、国际公开第2013/146337号或国际公开第2014/123212号所公开的固态铝氧烷。

[0125] “固态”是指在使用固态铝氧烷的反应环境下,该铝氧烷实质上维持固体状态。进一步具体而言,表示使例如构成茂金属催化剂的各成分接触而制备固体催化剂成分时,在反应中所使用的己烷或甲苯等非活性烃介质中,在特定的温度和压力环境下,上述铝氧烷为固体状态。

[0126] 固态铝氧烷优选含有具有选自式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元中的至少1种结构单元的铝氧烷,更优选含有具有式(1)所示的结构单元的铝氧烷,进一步优选含有只由式(1)所示的结构单元构成的聚甲基铝氧烷。



[0127]



[0128] 式(1)中,Me为甲基。

[0129] 式(2)中,R<sup>1</sup>为碳原子数2~20的烃基,优选为碳原子数2~15的烃基,更优选为碳原子数2~10的烃基。作为烃基,例如可以列举:乙基、丙基、正丁基、戊基、己基、辛基、癸基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基己基、3-甲基己基、2-乙基己基等烷基;环己基、环辛基等环烷基;苯基、甲苯基等芳基。

[0130] 固态铝氧烷的结构尚不明确,通常推断具有式(1)和/或式(2)所示的结构单元重复2~50个左右而成的结构,但并不限于该结构。另外,其结构单元的结合方式各种各样,例如为线状、环状或簇状,通常推断铝氧烷由这些中的1种构成、或者是它们的混合物。另外,铝氧烷也可以只由式(1)或式(2)所示的结构单元构成。

[0131] 作为固态铝氧烷,优选固态聚甲基铝氧烷,更优选只由式(1)所示的结构单元构成的固态聚甲基铝氧烷。

[0132] 固态铝氧烷通常为颗粒状,体积基准的中值粒径(D50)优选为1~500μm,更优选为2~200μm,进一步优选为5~50μm。D50例如可以利用Microtrac公司制造的Microtrac MT3300EX II,通过激光衍射散射法求出。

[0133] 固态铝氧烷的后述实施例栏所记载的均匀性指数通常为0.40以下,优选为0.30以下,更优选为0.27以下。均匀性指数的下限没有特别限定,例如可以为0.15。均匀性指数越大,表示粒度分布越宽。

[0134] 固态铝氧烷的比表面积优选为100~1000m<sup>2</sup>/g,更优选为300~800m<sup>2</sup>/g。比表面积可以使用BET吸附等温式,利用固体表面的气体的吸附和脱附现象而求出。

[0135] 固态铝氧烷例如可以利用国际公开第2010/055652号和国际公开第2014/123212号所记载的方法进行制备。

[0136] 作为与茂金属化合物反应而形成离子对的化合物,例如可以列举日本特表平1-501950号公报、日本特表平1-502036号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、US5321106号公报等所记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物。还可以列举杂多化合物和同多化合物。

[0137] 〈载体〉

[0138] 茂金属催化剂可以进一步包含载体。载体优选为颗粒状,通过使茂金属化合物固定于其表面和/或内部,形成上述茂金属催化剂。这样形态的催化剂通常被称为茂金属载持催化剂。

[0139] 其中,上述的固态铝氧烷作为载体发挥功能。因此,在使用固态铝氧烷时,可以不使用例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氯化镁等固态无机载体或聚苯乙烯珠等固态有机载体作为载体。

[0140] 载体例如由无机或有机的化合物构成。作为固态无机载体,例如可以列举由多孔氧化物、无机卤化物、粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物等无机化合物构成的载体。作为固态有机载体,例如可以列举聚苯乙烯珠等载体。

[0141] 作为多孔氧化物,例如可以列举 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等氧化物或者包含它们的复合物或混合物。例如可以列举天然或合成沸石、 $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$ 。

[0142] 作为无机卤化物,例如可以列举 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 。无机卤化物可以直接使用,也可以利用球磨机、振动磨粉碎后使用。另外,还可以使用在将无机卤化物溶解于醇等溶剂之后,利用析出剂使其以微粒状析出而得到的物质。

[0143] 粘土通常以粘土矿物为主要成分而构成。离子交换性层状化合物是具有由离子键等构成的面彼此之间利用弱的结合力平行重叠而成的结晶结构的化合物,所含有的离子能够交换。大部分的粘土矿物是离子交换性层状化合物。作为粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,例如可以列举粘土、粘土矿物或六方最密堆积型、铈型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型等具有层状结晶结构的离子结晶性化合物。

[0144] 也优选对粘土、粘土矿物实施化学处理。作为化学处理,除去附着于表面的杂质的表面处理、对粘土的结晶结构产生影响的处理等都可以使用。作为化学处理,具体可以列举酸处理、碱处理、盐类处理、有机物处理。

[0145] 载体的体积基准的中值粒径(D50)优选为 $1\sim 500\mu\text{m}$ ,更优选为 $2\sim 200\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 。体积基准的D50例如可以利用Microtrac公司制造的Microtrac MT3300EX II、通过激光衍射散射法求出。

[0146] 〈有机化合物成分〉

[0147] 茂金属催化剂还可以根据需要含有有机化合物成分。有机化合物成分根据需要为了提高聚合性能和所生成的聚合物的物性的目的而使用。作为有机化合物成分,例如可以列举醇类、酚性化合物、羧酸、磷化合物、酰胺、聚醚和磺酸盐。

[0148] 〈聚合条件〉

[0149] 在固体助催化剂成分等载体上载持有茂金属化合物的固体催化剂成分中,可以使 $\alpha$ -烯烃等烯烃预聚合(预聚合催化剂成分),也可以在预聚合后的固体催化剂成分上进一步载持催化剂成分。

[0150] 丙烯聚合时,茂金属催化剂中的各成分的使用方法、添加顺序可以任意选择。使用茂金属催化剂进行丙烯聚合时,能够构成上述催化剂的各成分的使用量如下所述。

[0151] 相对于每1L反应容积,茂金属化合物通常以 $10^{-10}\sim 10^{-2}$ 摩尔、优选 $10^{-9}\sim 10^{-3}$ 摩尔的量使用。

[0152] 作为助催化剂的有机金属化合物可以以该化合物与茂金属化合物中的过渡金属原子(M,即元素周期表第4族过渡金属)的摩尔比[有机金属化合物/M]通常为 $10\sim 10000$ 、优选 $30\sim 2000$ 、更优选 $50\sim 500$ 的量使用。

[0153] 作为助催化剂的有机铝氧化合物可以以该化合物中的铝原子(Al)与茂金属化合

物中的过渡金属原子(M)的摩尔比[A1/M]通常为10~10000、优选30~2000、更优选50~500的量使用。

[0154] 作为助催化剂的与茂金属化合物反应而形成离子对的化合物(离子对形成化合物)可以以该化合物与茂金属化合物中的过渡金属原子(M)的摩尔比[离子对形成化合物/M]通常为1~10000、优选2~2000、更优选10~500的量使用。

[0155] 丙烯聚合物(A)可以通过在上述的茂金属催化剂的存在下至少使丙烯聚合而得到。

[0156] 聚合可以以溶液聚合、悬浮聚合等液相聚合法或气相聚合法的任意方法实施。在液相聚合法中,作为聚合溶剂,例如可以使用丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃;脂环族烃;芳香族烃;卤代烃等非活性有机溶剂。另外,还可以将丙烯等烯烃自身用作聚合介质。

[0157] 为了调整聚合物的分子量,可以向聚合体系内添加氢分子。在向体系内添加氢气时,其量相对于每1摩尔烯烃为0.00001~100NL左右是适当的。体系内的氢气浓度除了可以通过调整氢气的供给量来调整以外,还可以通过在体系内进行生成氢气或消耗氢气的反应的方法、或者利用膜将氢气分离的方法、将含有氢气的一部分气体排出到体系外来进行调整。

[0158] 另外,为了弥补聚合体系内的聚合催化剂中毒物质的目的,也可以添加前述的有机金属化合物(但不包括有机铝氧化合物)。向体系内添加有机金属化合物时,相对于每1L反应容积,通常以 $10^{-6}$ ~0.1摩尔、优选 $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$ 摩尔的量使用。

[0159] 还可以向聚合体系内添加抗静电剂。作为抗静电剂,优选聚丙二醇、聚丙二醇二硬脂酸酯、乙二胺-聚乙二醇(PEG)-聚丙二醇(PPG)-嵌段共聚物、硬脂基二乙醇胺、月桂基二乙醇胺、烷基二乙醇酰胺、聚氧化烯(例如聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇嵌段共聚物(PEG-PPG-PEG))等,特别优选聚氧化烯(PEG-PPG-PEG)。这些抗静电剂可以以相对于茂金属化合物中的过渡金属原子(M)1摩尔的质量(g)之比(g/mol)通常为100~100,000、优选100~10,000的量使用。

[0160] 聚合例如以20~150℃、优选50~100℃的温度并在常压~10MPa/G、优选常压~5MPa/G的压力下进行。聚合以间歇式、半连续式、连续式的任意方法都可以进行。还可以改变反应条件,将聚合分成2段以上进行。

[0161] <丙烯聚合物(A)颗粒>

[0162] 本发明的丙烯聚合物(A)优选为颗粒,以下也称为“丙烯聚合物(A)颗粒”。

[0163] 丙烯聚合物(A)颗粒的利用GPC测得的数均分子量(Mn)为5000~22000。上述Mn优选为6000以上,更优选为7000以上。上述Mn优选为21000以下,更优选为20000以下。从保持丙烯系树脂组合物的高刚性、机械强度的观点考虑,优选Mn处于上述范围内。Mn小于5000时,具有所得到的成型体的机械强度下降的倾向。

[0164] 丙烯聚合物(A)颗粒的利用GPC测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5,优选为1.2~3.2,更优选为1.2~3.0。从超低分子量成分(推测在成型体中作为渗出成分起作用)少这样的观点考虑,优选Mw/Mn处于上述范围内。

[0165] 丙烯聚合物(A)颗粒的在升温洗脱分级测定法(TREF)中以-20℃以下的温度洗脱的成分的比例为3.5质量%以下,优选为3.2质量%以下,更优选为3.0质量%以下。其中,将

TREF中在测定温度 $-20\sim 130^{\circ}\text{C}$ 洗脱的全部成分量设为100质量%。上述洗脱成分的比例处于上述范围内时,具有丙烯聚合物(A)的耐热性以及在此得到的成型体中作为刚性的指标的弯曲弹性模量等机械性质提高的倾向。

[0166] 丙烯聚合物(A)颗粒的利用 $^{13}\text{C}$ -NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)优选为90.0~100%,更优选为96.0~100%,进一步优选为97.0~100%。mmm的上限值在一个实施方式中可以为99.9%、99.5%或99.0%。从耐热性的观点考虑,优选mmm处于上述下限值以上。

[0167] 全同立构五单元组分率表示分子链中的五单元组等规结构的存在比例,是存在于5个丙烯单元连续且具有全同立构结构的链的中心的丙烯单元的分率。

[0168] 丙烯聚合物(A)颗粒的利用差示扫描量热计(DSC)测得的熔点( $T_m$ )优选为 $140^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $143\sim 170^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。从耐热性的观点考虑,优选 $T_m$ 处于上述下限值以上。

[0169] 丙烯聚合物(A)的利用 $^{13}\text{C}$ -NMR求得的全部丙烯单元中的因丙烯单体的2,1-插入和1,3-插入而产生的异种结合的合计比例优选为0.3摩尔%以下,更优选为0.1摩尔%以下。从低结晶性、超低分子量成分(推测妨碍刚性提高效果)少这样的观点考虑,优选异种结合的合计比例处于上述范围内。

[0170] 在丙烯聚合物(A)颗粒中,来自丙烯的结构单元的含有比例在全部重复结构单元100摩尔%中优选为98.0摩尔%以上,更优选为99.0摩尔%以上。上述含有比例例如可以利用碳核磁共振分析( $^{13}\text{C}$ -NMR)进行测定。

[0171] 丙烯聚合物(A)颗粒可以为丙烯的均聚物,也可以为丙烯与其他的单体的共聚物。作为其他的单体,例如可以列举丙烯以外的碳原子数2~20的 $\alpha$ -烯烃,例如可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0172] 本发明的丙烯聚合物(A)颗粒例如可以使用在固体助催化剂成分等载体上载持有茂金属化合物的固体催化剂成分进行制造,具有颗粒性状优异的特征。作为颗粒性状的指标,已知体积密度、微粉量。一般而言,如果在制造聚合物时生成体积密度低的聚合物颗粒,就会生成大量的粗大聚合物,引起聚合物排出口或聚合物输送管道堵塞等,因此有时工业制造变得困难。另外,聚合物颗粒的微粉量增多时,由于静电所导致的聚合物颗粒的电附着而产生污染,有时工业生产变得困难。另一方面,体积密度高且微粉量少的颗粒性状优异的聚合物颗粒不会发生制造时的反应器或配管内的聚合物附着或堵塞等,能够高效地实现聚合物的制造,因此在工业上制造聚合物时,生成体积密度高且微粉量少的颗粒性状优异的聚合物颗粒是非常重要的。另外,颗粒性状优异的聚合物颗粒还具有制造后的填充作业和处理作业时的作业性良好的优点。

[0173] 丙烯聚合物(A)颗粒的体积密度优选为 $0.20(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上,更优选为 $0.25(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上,进一步优选为 $0.28(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上,最优选为 $0.30(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上。体积密度的上限没有特别限定,例如为 $0.55(\text{g}/\text{cm}^3)$ ,优选为 $0.52(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

[0174] 使丙烯聚合物(A)颗粒在网眼 $100\mu\text{m}$ 的筛上振动,作为通过筛的聚合物颗粒的质量%的微粉量优选为3.0质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.5质量%以

下,最优选为1.0质量%以下。

[0175] <丙烯聚合物(B)>

[0176] 丙烯聚合物(B)的特征在于满足下述条件(4)或(5)。(4)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.2~3.5,并且数均分子量(Mn)超过22000。

[0177] 在条件(4)中,上述Mw/Mn优选为1.5~3.5,更优选为2.0~3.5。从丙烯系树脂组合物兼备耐冲击性和成型性的观点考虑,优选Mw/Mn处于上述范围内。在条件(4)中,上述Mn优选为30000~170000,更优选为32000~150000。从丙烯系树脂组合物兼备耐冲击性和成型性的观点考虑,优选Mn处于上述范围内。

[0178] (5)利用凝胶渗透色谱(GPC)测得的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)超过3.5。

[0179] 在条件(5)中,上述Mw/Mn优选为4.0~20,更优选为4.2~15,进一步优选为4.4~10。从提高丙烯系树脂组合物的刚性与耐冲击性的平衡的观点考虑,优选Mw/Mn处于上述范围内。

[0180] 丙烯聚合物(B)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)优选为98.0~100%。mmm的上限值在一个实施方式中可以为99.9%或99.5%。从耐热性的观点考虑,优选mmm为上述下限值以上。丙烯聚合物(B)的mmm还可以为90.0%以上。

[0181] 丙烯聚合物(B)的MFR(ASTM D1238、测定温度230℃、负荷2.16kg)优选为0.5~1000g/10分钟、更优选为1.0~800g/10分钟、进一步优选为1.5~500g/10分钟。MFR处于上述范围内时,上述树脂组合物的成型性与机械强度的平衡优异。

[0182] 丙烯聚合物(B)可以为丙烯的均聚物,也可以为无规共聚物或嵌段共聚物等丙烯与其他的单体的共聚物。为丙烯与其他的单体的共聚物时,来自丙烯的结构单元的含有比例在全部重复结构单元100摩尔%中优选为90摩尔%以上且小于100摩尔%。上述含有比例例如可以利用碳核磁共振分析(<sup>13</sup>C-NMR)进行测定。

[0183] 作为其他的单体,例如可以列举丙烯以外的碳原子数2~20的 $\alpha$ -烯烃,例如可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯,优选乙烯。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0184] 丙烯聚合物(B)在一个实施方式中为丙烯均聚物。

[0185] 丙烯聚合物(B)在一个实施方式中为无规共聚物,例如为丙烯- $\alpha$ -烯烃无规共聚物。为无规共聚物时,来自丙烯的结构单元的含有比例在全部重复结构单元100摩尔%中优选为91摩尔%以上且小于100摩尔%,更优选为93~99摩尔%。上述含有比例例如可以利用碳核磁共振分析(<sup>13</sup>C-NMR)进行测定。

[0186] 丙烯聚合物(B)在一个实施方式中为嵌段共聚物,例如为由丙烯均聚物部(B1)和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部(B2)构成的丙烯系嵌段共聚物。

[0187] 上述均聚物部(B1)的利用<sup>13</sup>C-NMR求得的全同立构五单元组分率(mmmm)通常为90.0~100%,优选为95.0~100%,进一步优选为97.0~100%。mmm的上限值在一个实施方式中可以为99.9%或99.5%。从耐热性的观点考虑,优选mmm为上述下限值以上。

[0188] 上述共聚物部(B2)由丙烯和丙烯以外的碳原子数2~20的 $\alpha$ -烯烃的共聚物构成。



上述 $\alpha$ -烯烃的具体例如上所述,优选乙烯。

[0189] 上述共聚物部(B2)以40.0~90.0摩尔%、优选50.0~90.0摩尔%、更优选55.0~85.0摩尔%的范围具有来自丙烯的结构单元,以10.0~60.0摩尔%、优选10.0~50.0摩尔%、更优选15.0~45.0摩尔%的范围具有来自丙烯以外的碳原子数2~20的 $\alpha$ -烯烃的结构单元。其中,将来自丙烯的结构单元和来自上述 $\alpha$ -烯烃的结构单元的合计设为100摩尔%。上述含有比例例如可以利用碳核磁共振分析( $^{13}\text{C}$ -NMR)进行测定。

[0190] 上述丙烯系嵌段共聚物以优选50~99质量%、更优选60~99质量%、进一步优选70~95质量%的范围含有丙烯均聚物部(B1),以优选1~50质量%、更优选1~40质量%、进一步优选5~30质量%的范围含有丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部(B2)。其中,将上述(B1)和上述(B2)的合计设为100质量%。丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部(B2)通常相当于上述丙烯系嵌段共聚物的23℃正癸烷可溶成分。

[0191] 上述丙烯系嵌段共聚物的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部(B2)的在135℃的十氢化萘中测得的特性粘度 $[\eta]$ 通常为1.0~12dL/g,优选为1.5~11dL/g,更优选为2.0~10dL/g。

[0192] 通过使用上述丙烯系嵌段共聚物,能够形成耐热性和刚性与耐冲击性的平衡优异的成型体。

[0193] 丙烯聚合物(B)可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0194] 本发明的组合物中的丙烯聚合物(B)的含有比例通常为1~99质量%,优选为50~99质量%,更优选为75~99质量%。丙烯聚合物(B)的含有比例在一个实施方式中可以为97质量%以下。

[0195] 《丙烯聚合物(B)的制造方法》

[0196] 丙烯聚合物(B)的制造方法没有特别限定,例如可以通过在齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂的存在下使丙烯均聚、或者使丙烯与其他的单体共聚而制造。作为上述催化剂,例如可以列举日本特开2014-214202号公报、日本特开2016-084387号公报、国际公开第2019/004418号、日本特开2007-224179号公报等所记载的催化剂。关于丙烯聚合物(B)的制造条件,也可以参照这些公报,例如日本特开2014-214202号公报的[0053]~[0077]段、日本特开2016-084387号公报的[0052]~[0075]段、国际公开第2019/004418号的[0100]~[0110]段。

[0197] 《其他的成分》

[0198] 在不损害本发明的目的的范围内,除了上述的成分以外,本发明的组合物还可以含有树脂、橡胶、无机填充剂、成核剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、防滑剂、防粘连剂、防雾剂、润滑剂、颜料、染料、增塑剂、抗老化剂、盐酸吸收剂、抗氧化剂等其他的成分。

[0199] 《其他的树脂和橡胶》

[0200] 作为其他的树脂和橡胶,例如可以列举乙烯与碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃的无规共聚物(以下也称为“乙烯系无规共聚物(C)”)。乙烯系无规共聚物(C)在全部重复结构单元100摩尔%中,在通常50~95摩尔%、优选55~90摩尔%的范围内具有来自乙烯的结构单元,以通常5~50摩尔%、优选10~45摩尔%的范围具有上述来自 $\alpha$ -烯烃的结构单元。上述结构单元的含有比例例如可以利用碳核磁共振分析( $^{13}\text{C}$ -NMR)进行测定。通过使用乙烯系无规共聚物(C),能够进一步提高所得到的成型体的耐冲击性。

[0201] 作为碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃,例如可以列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁

烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。这些之中,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯,更优选1-丁烯和1-辛烯。

[0202] 乙烯系无规共聚物(C)的MFR(ASTM D1238E、测定温度190℃、负荷2.16kg)优选为0.1~50g/10分钟,更优选为0.3~20g/10分钟,进一步优选为0.5~10g/10分钟。乙烯系无规共聚物(C)的密度优选为850~920kg/m<sup>3</sup>,更优选为855~900kg/m<sup>3</sup>。

[0203] 无规共聚物(C)可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0204] 本发明的组合物中的乙烯系无规共聚物(C)的含有比例在一个实施方式中优选为1~40质量%,更优选为3~30质量%,进一步优选为5~25质量%。

[0205] 《无机填充剂》

[0206] 作为无机填充剂,例如可以列举:滑石、粘土、云母、碳酸钙、氢氧化镁、磷酸铵盐、硅酸盐类、碳酸盐类、炭黑;硫酸镁纤维、玻璃纤维、碳纤维等无机纤维。

[0207] 无机填充剂可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0208] 本发明的组合物中的无机填充剂的含有比例在一个实施方式中优选为0.01~70质量%,更优选为0.5~70质量%,进一步优选为1~40质量%,特别优选为3~30质量%。

[0209] 《成核剂》

[0210] 作为成核剂,例如可以列举:磷酸盐系成核剂(有机磷酸金属盐)、山梨糖醇系成核剂、芳香族羧酸的金属盐、脂肪族羧酸的金属盐、松香系化合物等有机系成核剂;无机化合物等无机系成核剂。

[0211] 作为成核剂的市售品,例如可以列举磷酸盐系成核剂“ADK STAB NA-11”(ADEKA CORPORATION制造)、山梨糖醇系成核剂“Millad NX8000”(Milliken公司制造)、由脂肪族羧酸的金属盐构成的成核剂“Hyper Form HPN-20E”(Milliken公司制造)、由松香系化合物构成的成核剂“PINECRYSTAL KM1610”(荒川化学株式会社制造)。

[0212] 成核剂可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0213] 本发明的组合物中的成核剂的含有比例在一个实施方式中优选为0.01~1质量%,更优选为0.02~0.8质量%,进一步优选为0.03~0.5质量%。

[0214] 《丙烯系树脂组合物的制造方法》

[0215] 本发明的丙烯系树脂组合物可以通过配合上述的各成分而制造。各成分可以以任意的顺序逐次配合,也可以同时混合。另外,还可以采用将部分成分混合后再混合其他的成分那样的多阶段的混合方法。

[0216] 作为各成分的配合方法,例如可以列举使用班伯里混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、高速双螺杆挤出机等混合装置,将各成分同时或逐次混合或熔融混炼的方法。

[0217] 本发明的组合物的MFR(ASTM D1238、测定温度230℃、负荷2.16kg)优选为1~200g/10分钟,更优选为3~160g/10分钟,进一步优选为5~120g/10分钟。MFR处于上述范围内时,上述树脂组合物的成型性与机械强度的平衡优异。上述组合物的MFR在一个实施方式中可以为1~300g/10分钟。

[0218] 《成型体》

[0219] 本发明的成型体至少使用上述的本发明的组合物形成。

[0220] 本发明的成型体能够适用于例如汽车用部件、家电用部件、食品容器、医疗容器等

各种领域,特别适合作为汽车用部件。作为上述汽车用部件,例如可以列举:保险杠、立柱、仪表盘等汽车内外装饰部件;发动机风扇、风扇罩等汽车功能部件;顶棚、门嵌板、挡泥板等外板材。

[0221] 作为本发明的成型体的成型方法,没有特别限定,可以采用作为树脂组合物的成型方法公知的各种方法,特别优选注射成型和压制成型。

[0222] 实施例

[0223] 以下,基于实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限定于这些实施例。在以下的记载中,只要没有特别提及,“质量份”简记为“份”。

[0224] [各种物性的测定法]

[0225] 特性粘度 ( $[\eta]$ )

[0226] 使用RIG0 C0.,LTD.制造的自动运动粘度测定装置VMR-053PC和改良乌伯娄德型毛细管粘度计,求出十氢化萘、135℃时的比粘度 $\eta_{sp}$ ,由下述式算出特性粘度 ( $[\eta]$ )。

[0227]  $[\eta] = \eta_{sp} / \{C(1 + K \cdot \eta_{sp})\}$

[0228] (C:溶液浓度[g/dL],K:常数)

[0229] 凝胶渗透色谱(GPC)

[0230] 通过凝胶渗透色谱(GPC)法,利用下述的装置和条件进行测定,并利用公知的方法对所得到的色谱图进行解析,从而算出 $M_w$ 值、 $M_n$ 值和 $M_w/M_n$ 值。

[0231] (GPC测定装置)

[0232] 液相色谱仪:东曹株式会社制造、HLC-8321GPC/HT

[0233] 检测器:RI

[0234] 柱:将东曹株式会社制造的TOSOH GMHHR-H(S)HT×2根串联连接

[0235] (测定条件)

[0236] 流动相介质:1,2,4-三氯苯

[0237] 流速:1.0ml/分钟

[0238] 测定温度:145℃

[0239] 校正曲线的制作方法:使用标准聚苯乙烯样品制作校正曲线。

[0240] 分子量换算:利用普适标定法,由PS(聚苯乙烯)变换为PP(聚丙烯)换算分子量

[0241] 样品浓度:5mg/10ml

[0242] 样品溶液量:300 $\mu$ l

[0243] 升温洗脱分级测定法(TREF)

[0244] 升温洗脱分级法(TREF)在下述测定条件下进行,算出-20℃以下洗脱成分的比例。

[0245] 装置:Polymer Char制造的CFC2型交叉分级色谱仪

[0246] 检测器:Polymer Char制造的IR4型红外分光光度计(内置)

[0247] 流动相:邻二氯苯,添加BHT

[0248] 流速:1.0mL/min

[0249] 试样浓度:90mg/30mL

[0250] 注入量:0.5mL

[0251] 溶解条件:145℃、30min

[0252] 稳定化条件:135℃、30min

[0253] 降温速度:1.0℃/min

[0254] 洗脱段:−20℃~0℃ 每10℃;0℃~80℃ 每5℃;

[0255] 80℃~104℃ 每3℃;104~130℃ 每2℃

[0256] 洗脱时间:3min

[0257] 全同立构五单元组分率(mmmm)

[0258] 在丙烯聚合物中,由基于Macromolecules 8,687(1975)归属的<sup>13</sup>C-NMR谱的峰强度比算出作为聚合物的有规立构性的指标之一的、研究其微观规整性的五单元组分率(mmmm,%)。<sup>13</sup>C-NMR谱使用日本电子株式会社制造的EX-400的装置,以TMS为基准,使用温度130℃、邻二氯苯溶剂进行测定。

[0259] 聚合物组成(异种结合)

[0260] 利用<sup>13</sup>C-NMR,按照日本特开平7-145212号公报所记载的方法,测定2,1-插入结合量和1,3-插入结合量。

[0261] 丙烯-乙烯共聚物中的乙烯含量

[0262] 为了测定来自乙烯的骨架浓度,将样品20~30mg溶解于1,2,4-三氯苯/氘代苯(2:1)溶液0.6ml中后,进行碳核磁共振分析(<sup>13</sup>C-NMR)。丙烯、乙烯的定量由二单元组链分布求出。在丙烯-乙烯共聚物的情况下,使用 $PP=S_{\alpha\alpha}$ 、 $EP=S_{\alpha\gamma}+S_{\alpha\beta}$ 、 $EE=1/2(S_{\beta\delta}+S_{\delta\delta})+1/4S_{\gamma\delta}$ ,由以下的计算式求出。

[0263] 丙烯(mol%) =  $(PP+1/2EP) \times 100 / [(PP+1/2EP) + (1/2EP+EE)]$

[0264] 乙烯(mol%) =  $(1/2EP+EE) \times 100 / [(PP+1/2EP) + (1/2EP+EE)]$

[0265] 熔点(Tm)

[0266] 丙烯聚合物的Tm使用差示扫描量热计(DSC、PerkinElmer公司制造)进行测定。其中,将第三步的吸热峰定义为熔点(Tm)。

[0267] (测定条件)

[0268] 第一步:以10℃/min升温至230℃,保持10min。

[0269] 第二步:以10℃/min降温至30℃。

[0270] 第三步:以10℃/min升温至230℃。

[0271] 癸烷可溶成分量

[0272] 向玻璃制的测定容器中装入丙烯系嵌段共聚物约3g(测定至10<sup>-4</sup>g的单位,另外,在下式中将该重量表示为b(g))、正癸烷500ml和少量可溶于正癸烷的耐热稳定剂,在氮气氛下,一边利用搅拌器进行搅拌,一边用2小时升温至150℃,使丙烯系嵌段共聚物溶解,以150℃保持2小时后,用8小时缓慢冷却至23℃。利用磐田玻璃株式会社制造的25G-4标准的玻璃过滤器,对所得到的含有丙烯系嵌段共聚物的析出物的液体进行减压过滤。取出滤液的100ml,将其减压干燥,得到癸烷可溶成分的一部分,测定其重量至10<sup>-4</sup>g的单位(在下式中将该重量表示为a(g))。该操作之后,利用下述式确定癸烷可溶成分量。

[0273] 23℃时的癸烷可溶成分(Dsol)含有率 =  $100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

[0274] 熔体流动速率(MFR)

[0275] 基于ASTM D1238,设定为测定温度230℃、负荷2.16kg。

[0276] 体积密度

[0277] 基于ASTM D 1895—96A法进行测定。

[0278] 微粉量

[0279] 使聚合物颗粒在网眼100 $\mu\text{m}$ 的筛上振动5分钟,测定残留于筛上的聚合物颗粒和通过筛的聚合物颗粒的质量,由以下的计算式算出微粉量。

[0280] 微粉量(质量%) =  $W1 / (W1+W2) \times 100$

[0281] W1:通过网眼100 $\mu\text{m}$ 的筛的聚合物颗粒的质量(g),

[0282] W2:残留于网眼100 $\mu\text{m}$ 的筛上的聚合物颗粒的质量(g)。

[0283] 预聚合催化剂成分中的锆含量

[0284] 预聚合催化剂成分中的锆含量使用岛津制作所株式会社制造的ICP发光分光分析装置(ICPS—8100型)进行测定。利用硫酸和硝酸使样品湿式分解后,进行定容(根据需要包括过滤和稀释),将所得到的溶液作为检测液,由使用浓度已知的标准试样制成的标准曲线进行定量。

[0285] 固体助催化剂成分的体积基准的中值粒径(D50)、粒度分布和均匀性

[0286] 固体助催化剂成分的体积基准的中值粒径(median diameter、D50)和粒度分布利用Microtrac公司制造的Microtrac MT3300EX II、通过激光衍射散射法求出。在测定粒度分布时,使用预先使固体助催化剂成分在氮流通下、湿润干燥器中失活了的样品。分散介质主要使用甲醇。

[0287] 由下述式所示的均匀性指数评价固体助催化剂成分颗粒的均匀性。

[0288] 均匀性指数 =  $\sum Xi |D50 - Di| / D50 \sum Xi$

[0289] 式中,Xi表示粒度分布测定中的颗粒i的直方图值,D50表示体积基准的中值粒径,Di表示颗粒i的体积基准直径。固体助催化剂成分颗粒的Xi、D50和Di通过上述激光衍射散射法求出。

[0290] 只要没有特别说明,全部的实施例均在干燥氮气氛下使用干燥溶剂进行。

[0291] [合成例1]过渡金属配合物(茂金属化合物(M))的合成

[0292] 按照国际公开第2014/050817号的合成例4,合成(8-八甲基芴-12'-基-(2-(金刚烷-1-基)-8-甲基-3,3b,4,5,6,7,7a,8-八氢环戊二烯并[a]茚))二氯化锆(茂金属化合物(M-1))。

[0293] [固体助催化剂成分的制备1]

[0294] 所使用的作为固体助催化剂成分的固态聚铝氧烷组合物基于公知的方法(国际公开第2014/123212号)制备。具体而言,向带搅拌器的1L玻璃制高压釜中添加甲苯40mL、Albemarle公司制造的聚甲基铝氧烷的20质量%甲苯溶液(Al浓度=2.95mmol/mL、166mL、490mmol),之后,一边搅拌一边升温至45 $^{\circ}\text{C}$ 。接着,用80分钟添加正辛苯酮(n-Octanophenone)(14.7g、71.8mmol)的甲苯溶液(20.5mL)。添加后,以45 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌30分钟,以0.80 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度升温至115 $^{\circ}\text{C}$ ,以115 $^{\circ}\text{C}$ 反应30分钟。之后,以0.58 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度升温至150 $^{\circ}\text{C}$ ,以150 $^{\circ}\text{C}$ 反应150分钟。反应后,冷却至室温,利用过滤器过滤所得到的浆料,用脱水甲苯清洗过滤器上的粉体3次。之后,添加脱水甲苯,得到作为固体助催化剂成分的固态聚铝氧烷组合物的甲苯浆料。

[0295] 测定所得到的固态聚铝氧烷组合物的粒度分布。体积基准的中值粒径(D50)为9.8 $\mu\text{m}$ ,均匀性指数为0.237。

[0296] [固体催化剂成分(茂金属催化剂)的制备1]

[0297] 在氮气流下向充分氮置换后的安装有搅拌器的200mL三口烧瓶中装入精制己烷17.8mL和预先合成的固体助催化剂成分的甲苯浆料20.5mL(以固态聚铝氧烷组合物(固体助催化剂成分)的固体成分计为2.00g),形成悬浊液。之后,一边搅拌一边升温至35℃。接着,一边搅拌一边添加预先合成的茂金属化合物(M-1)80.0mg(以10mg/mL的甲苯溶液计为8.0mL)。反应60分钟后,添加三异丁基铝的甲苯溶液(以铝原子换算计为1mol/L)3.75mL,反应60分钟。降温至室温并停止搅拌后,利用倾析除去上清液(17mL)。在室温下用己烷(75mL)将所得到的固体催化剂成分清洗3次,之后,添加己烷将总量调整为50mL。

[0298] [预聚合催化剂成分(BPP)的制备]

[0299] 在氮气流下向如上所述地制备的固体催化剂成分的浆料中添加三异丁基铝的甲苯溶液(以铝原子换算计为1mol/L)2.0mL。之后,冷却至20℃,用6小时装入乙烯(6.3g)。装入乙烯结束后,停止搅拌,在室温下利用己烷进行倾析清洗(清洗效率98%),得到50mL的己烷浆料。利用过滤器过滤所得到的浆料10mL,用脱水己烷10mL将过滤器上的粉体清洗2次。将清洗后的粉体减压干燥2小时,以粉体的形式得到预聚合催化剂成分(BPP-1)。将其与矿物油混合,得到预聚合催化剂成分浓度为9.98质量%的矿物油浆料。测定所得到的预聚合催化剂成分(BPP-1)中的钨含量,结果为0.087质量%。

[0300] [丙烯聚合]

[0301] [聚合例A-1]

[0302] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的预聚合催化剂成分(BPP-1)的矿物油浆料159.6mg与三乙基铝的癸烷溶液(A1=0.5M)1.5mL的混合物。接着,装入液体丙烯750g、氢气8.1L,一边充分搅拌一边以70℃进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80℃进行10小时减压干燥,得到166.6g丙烯聚合物(A-1)。

[0303] [聚合例A-2]

[0304] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的预聚合催化剂成分(BPP-1)的矿物油浆料165.7mg与三乙基铝的癸烷溶液(A1=0.5M)1.5mL的混合物。接着,装入液体丙烯750g、氢气10.6L,一边充分搅拌一边以70℃进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80℃进行10小时减压干燥,得到180.9g丙烯聚合物(A-2)。

[0305] [固体助催化剂成分的制备2]

[0306] 所使用的作为固体助催化剂成分的固态聚铝氧烷组合物基于公知的方法(国际公开第2014/123212号)制备。具体而言,向带搅拌器的1L玻璃制高压釜中添加甲苯55mL、Albemarle公司制造的聚甲基铝氧烷的20质量%甲苯溶液(A1浓度=2.97mmol/mL、192mL、570.2mmol)后,一边搅拌一边升温至70℃。接着,用80分钟添加苯甲醛(9.10g、85.8mmol)的甲苯溶液(24.5mL)。添加后,以70℃搅拌10分钟后,以1.0℃/分钟的升温速度升温至140℃,以140℃反应4小时。降温至80℃后,利用倾析除去上清液(125mL)。使用甲苯(400mL)将所析出的固态聚铝氧烷以80℃清洗2次后,添加甲苯将总量调整为300mL,得到固态聚铝氧烷组合物的甲苯浆料。

[0307] 测定所得到的固态聚铝氧烷组合物的粒度分布。体积基准的中值粒径(D50)为22.7μm,均匀性指数为0.278。

[0308] [固体催化剂成分(茂金属催化剂)的制备2]

[0309] 向反应器中取入如上所述地制备的固态聚铝氧烷组合物的甲苯浆料 (Al浓度 = 1.65mmol/mL、2.45mL、4.05mmol) 和甲苯16.0mL。向其中添加含有合成例1中得到的茂金属化合物 (M-1) 10.0mg的甲苯溶液1.00mL, 在室温下搅拌1小时。利用过滤器过滤所得到的浆料, 用脱水甲苯5mL将过滤器上的粉体清洗2次, 接着用脱水己烷5mL清洗2次。将清洗后的粉体减压干燥2小时, 得到0.246g的由粉体构成的载持催化剂。将其与矿物油混合, 得到固体催化剂成分浓度为5.00质量%的固体催化剂成分 (茂金属催化剂-1) 的矿物油浆料。

[0310] [聚合例A-3]

[0311] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的固体催化剂成分 (茂金属催化剂-1) 的矿物油浆料153.5mg与三乙基铝的癸烷溶液 (Al=0.5M) 1.5mL的混合物。接着, 装入液体丙烯600g、氢气6.5L, 一边充分搅拌一边以60°C进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80°C进行10小时减压干燥, 得到156.5g丙烯聚合物 (A-3)。

[0312] [合成例2]过渡金属配合物 (茂金属化合物 (M)) 的合成

[0313] 按照国际公开第2014/142111号的合成例2, 合成[3-(2',7'-二叔丁基芴基)(1,1,3-三甲基-5-(1-金刚烷基)-1,2,3,3a-四氢并环戊二烯)]二氯化锆 (茂金属化合物 (M-2))。

[0314] [固体催化剂成分 (茂金属催化剂) 的制备3]

[0315] 向反应器中取入[固体助催化剂成分的制备2]中得到的固态聚铝氧烷组合物的甲苯浆料 (Al浓度 = 1.65mmol/mL、2.45mL、4.05mmol) 和甲苯16.5mL。向其中添加含有合成例2中得到的茂金属化合物 (M-2) 10.0mg的甲苯溶液1.00mL, 在室温下搅拌1小时。利用过滤器过滤所得到的浆料, 用脱水甲苯5mL将过滤器上的粉体清洗2次, 接着用脱水己烷5mL清洗2次。将清洗后的粉体减压干燥2小时, 得到0.235g的由粉体构成的载持催化剂。将其与矿物油混合, 得到固体催化剂成分浓度为5.00质量%的固体催化剂成分 (茂金属催化剂-2) 的矿物油浆料。

[0316] [聚合例A-4]

[0317] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的固体催化剂成分 (茂金属催化剂-2) 的矿物油浆料321.2mg与三乙基铝的癸烷溶液 (Al=0.5M) 1.5mL的混合物。接着, 装入液体丙烯600g、氢气3.0L, 一边充分搅拌一边以70°C进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80°C进行10小时减压干燥, 得到102.1g丙烯聚合物 (A-4)。

[0318] [合成例3]过渡金属配合物 (茂金属化合物 (M)) 的合成

[0319] 按照国际公开第2006/025540号的合成例4, 合成二苯基亚甲基 (3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基) (2,7-二叔丁基芴基) 二氯化锆 (茂金属化合物 (M-3))。

[0320] [固体助催化剂成分的制备3]

[0321] 所使用的作为固体助催化剂成分的固态聚铝氧烷组合物基于公知的方法 (国际公开第2014/123212号) 制备。具体而言, 向带搅拌器的1L玻璃制高压釜中添加甲苯83mL、Albemarle公司制造的20wt%聚甲基铝氧烷甲苯溶液 (Al浓度 = 3.01mmol/mL、167mL、502.7mmol) 后, 一边搅拌一边升温至70°C。接着, 用80分钟添加2-苯基-2-丙醇 (10.2g、75.3mmol) 的甲苯溶液 (21.5mL)。添加后, 以70°C搅拌10分钟后, 以1.0°C/分钟的升温速度升温至140°C, 以140°C反应4小时。降温至80°C后, 利用倾析除去上清液 (125mL)。用甲苯 (400mL) 将所析出的固态聚铝氧烷以80°C清洗2次后, 添加甲苯将总量调整为300mL, 得到固

态聚铝氧烷组合物的甲苯浆料。

[0322] 测定所得到的固态聚铝氧烷组合物的粒度分布。体积基准的中值粒径(D50)为26.9 $\mu\text{m}$ ,均匀性指数为0.229。

[0323] [固体催化剂成分(茂金属催化剂)的制备4]

[0324] 向反应器中取入如上所述地制备的固态聚甲基铝氧烷组合物的甲苯浆料(A1浓度=1.77mmol/mL、4.65mL、8.23mmol)和甲苯13.4mL。向其中添加含有合成例3中得到的茂金属化合物(M-3)20.0mg的甲苯溶液2.00mL,在室温下搅拌1小时。利用过滤器过滤所得到的浆料,用脱水甲苯5mL将过滤器上的粉体清洗2次,接着用脱水己烷5mL清洗2次。将清洗后的粉体减压干燥2小时,得到0.409g的由粉体构成的载持催化剂。将其与矿物油混合,得到固体催化剂成分浓度为5.00质量%的固体催化剂成分(茂金属催化剂-3)的矿物油浆料。

[0325] [聚合例A-5]

[0326] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的固体催化剂成分(茂金属催化剂-3)的矿物油浆料824.1mg与三乙基铝的癸烷溶液(A1=0.5M)1.5mL的混合物。接着,装入液体丙烯600g、氢气0.7L,一边充分搅拌一边以50 $^{\circ}\text{C}$ 进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80 $^{\circ}\text{C}$ 进行10小时减压干燥,得到78.4g丙烯聚合物(A-5)。

[0327] [聚合例a-1]

[0328] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的预聚合催化剂成分(BPP-1)的矿物油浆料226.5mg与三乙基铝的癸烷溶液(A1=0.5M)1.5mL的混合物。接着,装入液体丙烯600g、氢气15.0L,一边充分搅拌一边以60 $^{\circ}\text{C}$ 进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80 $^{\circ}\text{C}$ 进行10小时减压干燥,得到135.4g丙烯聚合物(a-1)。

[0329] [聚合例B-1]

[0330] <预聚合催化剂(b-1)的制备>

[0331] 与国际公开第2019/004418号的[实施例1]([0157]~[0161])同样操作,得到含有钛1.3重量%、镁20重量%、邻苯二甲酸二异丁酯13.8重量%、邻苯二甲酸二乙酯0.8重量%的固态钛催化剂成分(i-1)。其中,本发明的发明人推测,固态钛催化剂成分(i-1)中检测出的邻苯二甲酸二乙酯可能是在固态钛催化剂成分的制造过程中伴随邻苯二甲酸二异丁酯与用于制造固态钛的乙醇的酯交换而产生的。

[0332] 将上述固态钛催化剂成分(i-1)90.0g、三乙基铝66.7mL、异丙基吡咯烷基二甲氧基硅烷15.6mL、庚烷10L加入内容量20L的带搅拌器的高压釜内,保持内温15~20 $^{\circ}\text{C}$ 并加入丙烯900g,一边进行100分钟搅拌一边进行反应。聚合结束后,使固体成分沉降,进行2次上清液的除去和利用庚烷的清洗。使所得到的固体成分重新悬浮于精制庚烷中,利用庚烷进行调整,使得以固体催化剂成分浓度计达到1.0g/L,得到预聚合催化剂(b-1)。

[0333] <丙烯聚合物的制造>

[0334] 向内容积500L的带搅拌器的聚合槽中装入液化丙烯300L,一边保持该液位,一边连续供给液化丙烯100kg/h、预聚合催化剂(b-1)1.0g/h、三乙基铝8.9mL/h、异丙基吡咯烷基二甲氧基硅烷2.8mL/h,以温度70 $^{\circ}\text{C}$ 进行聚合。另外,以聚合槽内的气相部的氢气浓度达到6.9mol%的方式连续供给氢气。所得到的浆料失活后,使丙烯蒸发,得到粉末状的丙烯聚合物(B-1)。所得到的丙烯聚合物(B-1)的MFR为29g/10分钟。

[0335] [聚合例B-2]



[0336] 向内容积500L的带搅拌器的聚合槽中装入液化丙烯300L,一边保持该液位,一边连续供给液化丙烯100kg/h、预聚合催化剂(b-1) 1.0g/h、三乙基铝8.9mL/h、异丙基吡咯烷基二甲氧基硅烷2.8mL/h,以温度60℃进行聚合。另外,以聚合槽内的气相部的氢气浓度达到20.1mol%的方式连续供给氢气。所得到的浆料失活后,使丙烯蒸发,得到粉末状的丙烯聚合物(B-2)。所得到的丙烯聚合物(B-2)的MFR为245g/10分钟。

[0337] [聚合例B-3]

[0338] <预聚合催化剂(b-2)的制备>

[0339] 将上述固态钛催化剂成分(i-1) 120.0g、三乙基铝88.9mL、二乙基氨基三乙氧基硅烷25.3mL、庚烷10L加入内容积20L的带搅拌器的高压釜内,保持内温15~20℃并加入丙烯720g,一边进行100分钟搅拌一边进行反应。聚合结束后,使固体成分沉降,进行2次上清液的除去和利用庚烷的清洗。使所得到的固体成分重新悬浮于精制庚烷中,利用庚烷进行调整,使得以固体催化剂成分浓度计达到1.0g/L,得到预聚合催化剂(b-2)。

[0340] <丙烯聚合物的制造>

[0341] 向内容积500L的带搅拌器的聚合槽中装入液化丙烯300L,一边保持该液位,一边连续供给液化丙烯130kg/h、预聚合催化剂(b-2) 1.8g/h、三乙基铝17.7mL/h、二乙基氨基三乙氧基硅烷6.5mL/h,以温度70℃进行聚合。另外,以聚合槽内的气相部的氢气浓度达到2.5mol%的方式连续供给氢气。所得到的浆料失活后,使丙烯蒸发,得到粉末状的丙烯聚合物(B-3)。所得到的丙烯聚合物(B-3)的MFR为31g/10分钟。

[0342] [聚合例B-4]

[0343] 向内容积58L的管状聚合器连续供给丙烯45kg/h、氢气450NL/h、预聚合催化剂(b-2) 0.60g/h、三乙基铝3.3mL/h、二乙基氨基三乙氧基硅烷2.5mL/h,在不存在气相的满液的状态下进行聚合。管状聚合器的温度为70℃,压力为3.5MPa/G。

[0344] 将所得到的浆料送往内容积70L的带搅拌器的管式聚合器,进一步进行聚合。向聚合器连续供给丙烯43kg/h,并以气相部的氢气浓度达到8.9mol%的方式连续供给氢气。以聚合温度66.5℃、压力3.2MPa/G进行聚合。

[0345] 所得到的浆料失活后,使丙烯蒸发,得到粉末状的丙烯聚合物(B-4)。所得到的丙烯聚合物(B-4)的MFR为230g/10分钟。

[0346] [丙烯-乙烯嵌段共聚物的制造]

[0347] [聚合例B-5]

[0348] 向内容积58L的管状聚合器连续供给丙烯45kg/h、氢450NL/h、预聚合催化剂(b-2) 0.60g/h、三乙基铝3.3mL/h、二乙基氨基三乙氧基硅烷2.5mL/h,在不存在气相的满液的状态下进行聚合。管状聚合器的温度为70℃,压力为3.5MPa/G。

[0349] 将所得到的浆料送往内容积70L的带搅拌器的管式聚合器,进一步进行聚合。向聚合器以43kg/h连续供给丙烯,并以气相部的氢气浓度达到8.9mol%的方式连续供给氢气。以聚合温度66.5℃、压力3.2MPa/G进行聚合。

[0350] 将所得到的浆料移送至内容积2.4L的移液管内,使该浆料气化而进行气固分离后,向内容积480L的气相聚合器内送入聚丙烯均聚物粉末,进行乙烯-丙烯嵌段共聚。以气相聚合器内的气体组成成为乙烯/(乙烯+丙烯)=0.239(摩尔比)、氢气/乙烯=0.0043(摩尔比)的方式连续供给丙烯、乙烯、氢气。以聚合温度70℃、压力0.7MPa/G进行聚合。

[0351] 所得到的浆料失活、气化后,进行气固分离,以80℃进行真空干燥。由此,得到具有聚丙烯部和乙烯-丙烯共聚物部的丙烯-乙烯嵌段共聚物(B-5)。所得到的嵌段共聚物(B-5)(丙烯聚合物(B-5))的特性如下所述。

[0352] MFR(230℃、2.16kg) = 85g/10分钟

[0353]  $M_n = 22000$

[0354]  $M_w/M_n = 5.4$

[0355] 均聚PP部的全同立构五单元组分率(mmmm) = 97.8%

[0356] 23℃正癸烷可溶成分的比例 = 11质量%

[0357] 23℃正癸烷可溶成分的乙烯量 = 40mol%

[0358] 23℃正癸烷可溶成分的特性粘度 $[\eta] = 7.8\text{dL/g}$

[0359] 将以上的聚合例所得到的物性与三井化学株式会社制造的Hi-WAX(注册商标)NP055和NP805一并记载于以下的表中。

[0360] <聚丙烯聚合物的制造>

[0361] [聚合例B-6]

[0362] 向充分氮置换后的内容量3.4L的SUS制高压釜中装入如上所述地制备的预聚合催化剂成分(BPP-1)的矿物油浆料557.1mg与三乙基铝的癸烷溶液(A1=0.5M)1.5mL的混合物。接着,装入液体丙烯600g、氢气0.6L,一边充分搅拌一边以70℃进行40分钟聚合。对所得到的聚合物以80℃进行10小时减压干燥,得到305.2g丙烯聚合物(B-6)。

[0363]

[表 1]

	聚合例 A-1	聚合例 A-2	聚合例 A-3	聚合例 A-4	聚合例 A-5	聚合例 a-1	Hi-WAX
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	a-1	NP055 NP805
丙烯聚合物							
Mw ( $\times 10^4$ )	3.2	2.7	1.6	2.6	3.6	0.98	0.80 3.3
Mn ( $\times 10^4$ )	1.3	1.1	0.59	0.96	1.5	0.41	0.36 1.5
Mw/Mn	2.6	2.5	2.8	2.8	2.4	2.4	2.2 2.2
mmmm	98.0	97.8	97.5	90.5	92.2	97.2	94.0 95.0
Tm	159	157	153	145	149	151	140 148
TRFF-20°C以下洗脱分量	0.6	0.9	2.9	1.6	1.5	4.2	11.4 4.7
异种结合	0.0*	0.0*	0.0*	0.1	0.0*	0.0*	0.0* 0.0*
体积密度	0.47	0.43	0.32	0.33	0.35	0.33	0.49 0.49
微粉量	0.0*	0.0*	0.33	0.25	0.0*	0.14	3.6 6.6

[0364]

[表2]

\*四舍五入的结果为0.0或者未检测出。

		聚合例 B-1	聚合例 B-2	聚合例 B-3	聚合例 B-4	聚合例 B-6
丙烯聚合物		B-1	B-2	B-3	B-4	B-6
[0365] MFR	g/10 min	29	245	31	230	33
mmmm	%	98.3	98.3	98.1	97.8	98.3
Mn ( $\times 10^4$ )		3.2	1.7	4.8	2.3	7.0
Mw/Mn		6.6	7.3	4.4	5.0	2.4

## [0366] [实施例1]

[0367] 将丙烯聚合物(B-1)76份、丙烯聚合物(A-1)4份、滑石(浅田制粉株式会社制造的“JM-209”)20份、耐热稳定剂“IRGANOX1010”(BSF公司)0.1份、耐热稳定剂“IRGAFOS168”(BSF公司)0.1份和硬脂酸钙0.1份在转鼓中混合。接着,利用双螺杆混炼挤出机在下述的条件下进行熔融混炼,得到粒料状的丙烯系树脂组合物。

[0368] (熔融混炼条件)

[0369] 同向双螺杆混炼挤出机:TECHNOVEL CORPORATION制造的“KZW-15”;

[0370] 混炼温度:190℃;

[0371] 螺杆转速:500rpm;

[0372] 加料器转速:50rpm。

## [0373] [实施例2~20、比较例1~20]

[0374] 如表3~12所记载的那样改变耐热稳定剂和硬脂酸钙以外的配合组成,除此以外,与实施例1同样进行,得到粒料状的丙烯系树脂组合物。

[0375] 各表中所使用的成分如下所述。

[0376] NP055:聚丙烯“Hi-WAX NP055”(三井化学株式会社制造)

[0377] NP805:聚丙烯“Hi-WAX NP805”(三井化学株式会社制造)

[0378] 丙烯-乙烯共聚物橡胶:“Vistamaxx6102”(Exxon Mobil Japan公司制造)

[0379] 乙烯-丁烯共聚物橡胶:“TAFMER A-1050S”(三井化学株式会社制造)

[0380] 乙烯-辛烯共聚物橡胶:“ENGAGE 8842”(Dow Chemical Japan公司制造)

[0381] 滑石-1:“JM-209”(浅田制粉株式会社制造)

[0382] 滑石-2:“HAR W92”(IMERYS Minerals Japan K.K.制造)

[0383] MOS HIGE:“MOS HIGE”(碱性硫酸镁无机纤维、Ube Material Industries,Ltd.制造)

[0384] 成核剂:磷酸盐系成核剂“ADK STAB NA-11”(ADEKA CORPORATION制造)

[0385] 使用实施例和比较例中所得到的丙烯系树脂组合物,利用注射成型机,在下述条件下制作具有后述的形狀的各试验片。

[0386] (JIS小型试验片、小型方板/注射成型条件)

[0387] 注射成型机:东芝机械株式会社制造的“EC40”;

[0388] 料筒温度:190℃;

[0389] 模具温度:40℃;

[0390] 注射时间-保压时间:13秒(一次填充时间:1秒);

- [0391] 冷却时间:15秒。
- [0392] <弯曲弹性模量(FM)、弯曲强度(FS)>
- [0393] 弯曲弹性模量FM(MPa)和弯曲强度(FS)(MPa)按照JIS K7171在下述条件下测定。
- [0394] 试验片:10mm(宽度)×80mm(长度)×4mm(厚度);
- [0395] 弯曲速度:2mm/分钟;
- [0396] 弯曲跨距:64mm。
- [0397] <夏比冲击值>
- [0398] 夏比冲击值(kJ/m<sup>2</sup>)按照JIS K7111在温度:23℃或-30℃、试验片:10mm(宽度)×80mm(长度)×4mm(厚度)、缺口:机械加工的条件下测定。
- [0399] <热变形温度(HDT)>
- [0400] 热变形温度基于JIS K7191-1进行测定。即,将试验片的两端支在加热浴槽中,在该加热浴槽的下部利用中央的负荷棒对试验片施加规定的弯曲应力(0.45MPa的恒定负荷),并且以2℃/分钟的速度使加热介质的温度升高,试验片的形变达到规定的量时,将此时的加热介质的温度作为热变形温度。
- [0401] <线膨胀系数(平均)>
- [0402] 线膨胀系数(10<sup>-5</sup>/℃)基于JIS Z7197利用TMA法(测定范围:-30~80℃)评价。从小型方板(30mm(宽度)×30mm(长度)×2mm(厚度))的中央部附近开始,在MD方向和TD方向上分别切出约10mm×5mm×2mm厚的形状的试验片。对所切出的试验片实施120℃、2小时的退火操作后,对于MD方向上所切出的试验片和TD方向上所切出的试验片分别测定线膨胀系数,求出两者的平均值。

[0403]

[表 3]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 7
丙烯聚合物 (B-1)	76	72	68	64	78	76	76	76	80		76	72	68	76	72
丙烯聚合物 (B-2)										80					
丙烯聚合物 (A-1)	4	8	12	16											
丙烯聚合物 (A-2)					2	4									
丙烯聚合物 (A-3)							4								
丙烯聚合物 (A-4)								4							
NP055											4	8	12		
NP805														4	8
滑石-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
MFR	39	48	59	76	37	40	41	40	32	201	41	53	68	39	48
FS	65	65	63	62	65	65	65	65	64	46	64	59	58	65	63
FM	4060	4070	4070	4080	4070	4100	4130	4020	3890	4110	3940	3870	3770	3910	3780

[0404]

[表 4]

		实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 8	
[0405]	丙烯聚合物 (B-3)	phr	79	78	76	80
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	1	2	4	
	滑石-1	phr	20	20	20	20
	MFR	g/10 min	35	37	39	34
	FM	MPa	3780	3820	3830	3710

[0406] [表5]

		实施例 12	比较例 9	比较例 10	
[0407]	丙烯聚合物 (B-5)	phr	56	56	59
	丙烯聚合物 (B-4)	phr		4	4
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	4		
	乙烯-丁烯共聚物橡胶	phr	20	20	17
	滑石-2	phr	20	20	20
	MFR	g/10 min	34	28	31
	FM	MPa	2380	2270	2360
	夏比冲击值(23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	7.8	13.5	6.3
	HDT 0.45 MPa	°C	125	118	121
	线膨胀系数 (平均)		4.9	5.1	5.2

[0408] [表6]

		实施例 13	实施例 14	比较例 11	比较例 12	
[0409]	丙烯聚合物 (B-3)	phr	95	95	100	100
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	5	5		
	成核剂(NA-11)	phr		0.1		0.1
	MFR	g/10 min	37	37	30	33
	HDT 0.45 MPa	°C	98	130	90	123

[0410] [表7]

		实施例 15	比较例 13	比较例 14	比较例 15	
[0411]	丙烯聚合物 (B-5)	phr	52	52	50	52
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	8			
	NP055	phr		8	8	
	NP805	phr				8
	乙烯-丁烯共聚物橡胶	phr	20	20	22	20
	滑石-1	phr	10	10	10	10
	MOS HIGE	phr	10	10	10	10
	MFR	g/10 min	53	56	48	51
	FM	MPa	2930	2780	2640	2720
	夏比冲击值(-30°C)	kJ/m <sup>2</sup>	2.3	1.7	1.9	2.2

[0412] [表8]

		实施例 16	比较例 16	
[0413]	丙烯聚合物 (B-6)	phr	76	80
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	4	
	滑石-1	phr	20	20
	MFR	g/10 min	42	35
	FM	MPa	3650	3560
	夏比冲击值(-30°C)	kJ/m <sup>2</sup>	2.4	2.3

[0414] [表9]



		实施例 17	比较例 17	比较例 18
[0415]	丙烯聚合物 (B-6)	phr	46	46
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	8	
	丙烯聚合物 (a-1)	phr		8
	丙烯-乙烯共聚物橡胶	phr	6	6
	乙烯-辛烯共聚物橡胶	phr	20	20
	滑石-1	phr	20	20
	MFR	g/10 min	26	27
	FM	MPa	1850	1870
	夏比冲击值 (23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	50.7	44.4
	夏比冲击值 (-30°C)	kJ/m <sup>2</sup>	3.6	3.0

[0416] [表10]

		实施例 18	比较例 19
[0417]	丙烯聚合物 (B-4)	phr	75
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	5
	滑石-2	phr	20
	MFR	g/10 min	230
	FM	MPa	4330
	夏比冲击值 (23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	1.5

[0418] [表11]

		实施例 19	比较例 20
[0419]	丙烯聚合物 (B-3)	phr	40
	丙烯聚合物 (A-1)	phr	15
	丙烯-乙烯共聚物橡胶	phr	15
	滑石-2	phr	30
	MFR	g/10 min	147
	FM	MPa	3650
	HDT (0.45 MPa)	°C	139

[0420] [表12]

[0421]

		实施例 20	比较例 8
丙烯聚合物 (B-3)	phr	76	80
丙烯聚合物 (A-5)	phr	4	
滑石-1	phr	20	20
MFR	g/10 min	42	34
FM	MPa	3770	3710

[0422] 根据表3、表4、表8、表10、表11和表12的结果可知,通过使用丙烯聚合物(A),能够得到刚性优异的成型体。另外,根据表5~表7和表9的结果可知,通过使用丙烯聚合物(A),能够得到刚性和耐冲击性的平衡优异、并且耐热性也优异的成型体。