

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77231
(P2010-77231A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 293/00 (2006.01)	CO8F 293/00	4J026
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4J128

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2008-245480 (P2008-245480) 平成20年9月25日 (2008.9.25)	(71) 出願人 596133485 日本ポリプロ株式会社 東京都港区芝四丁目14番1号
		(74) 代理人 100106596 弁理士 河備 健二
		(72) 発明者 岩井 伸浩 千葉県市原市五井海岸5番1号 日本ポリ プロ株式会社内
		(72) 発明者 湯川 潔 千葉県市原市五井海岸5番1号 日本ポリ プロ株式会社内
		Fターム(参考) 4J026 HA03 HA04 HA27 HA35 HA39 HA43 HA48 HA49 HB03 HB04 HB27 HB35 HB39 HB42 HB43 HB48 HE01
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系ブロック共重合体

(57) 【要約】

【課題】射出成型性、発泡特性が向上され、かつ、FEによる後続グレード汚染のないプロピレン系ブロック共重合体を提供する。

【解決手段】o-ジクロロベンゼン溶媒を用いた-15 ~ 140 の温度範囲における、温度昇温溶離分別法(TREF)による温度に対する溶出量(dw t % / d T)のプロットとして得られるTREF曲線が、65 ~ 95 の間に高温側のピークT(A)を示す結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)と、60 以下に低温側のピークT(B)を示すあるいはピークを示さない、低結晶性または非晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(B)とから成り、メタロセン系触媒を用いて得られたプロピレン系ブロック共重合体であって、

MFRが150 g / 10分以上、かつ結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)のMFRが200 g / 10分以上であることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体等。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

o - ジクロロベンゼン溶媒を用いた - 15 ~ 140 の温度範囲における、温度昇温溶離分別法 (TREF) による温度に対する溶出量 (dw t % / d T) のプロットとして得られる TREF 曲線が、65 ~ 95 の間に高温側のピーク T (A) を示す結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) と、60 以下に低温側のピーク T (B) を示すあるいはピークを示さない、低結晶性または非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) とから成り、メタロセン系触媒を用いて得られたプロピレン系ブロック共重合体であって、

MFR (温度 230、荷重 2.16 kg) が 150 g / 10 分以上、かつ結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) の MFR (温度 230、荷重 2.16 kg) が 200 g / 10 分以上であることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体。

【請求項 2】

結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) の割合が 30 ~ 90 質量% であり、低結晶性または非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) の割合が 10 ~ 70 質量% であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

【請求項 3】

結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) を製造した後、結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) の存在下に低結晶性または非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) を引き続いて製造することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

【請求項 4】

気相重合によって製造されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系ブロック共重合体に関し、さらに詳しくは、流動性、射出発泡成形性に優れ、かつフィッシュアイによる汚染のないプロピレン系ブロック共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィン系の熱可塑性エラストマーあるいはプラスチックとしては、エチレン - オレフィン共重合体に代表されるランダムコポリマーなどのポリマー成分のブレンドがよく知られ、適度な柔軟性と強度を持ち、リサイクルや焼却廃棄などの環境問題適応性が高く、また、軽量で成形性や経済性などにも優れていることから、フィルムやシート、繊維、不織布、各種容器、成型品、改質剤などとして幅広い分野で重用されている。

かかる熱可塑性エラストマーのうち、第 1 工程でポリプロピレン成分を、第 2 工程でプロピレン - エチレン共重合体エラストマー成分を製造する、いわゆるブロック共重合体と称されるものは、ランダムコポリマータイプのエラストマーに比べて、耐熱性と生産性に優れるという特徴を有し、また、機械的な混合により製造されるエラストマーに対して、生成物の品質が安定し、製造コストの低減がはかれ、エラストマー組成を広く可変にできるなどの有利な特徴を有することから、経済性が高く、耐熱性および強度などに優れており、最近において非常に汎用されている。

【0003】

また、射出成型等における成型サイクルタイムを短縮して、生産効率を上げることが求められているが、成型サイクルタイムの短縮には、プロピレンブロック共重合体そのものの流動性を高める、すなわち高 MFR であることが必要である。しかし、このようなブロック共重合体の製造については、多段階重合反応においてチーグラ - ナッタ系触媒を用

10

20

30

40

50

いる場合は、活性点の種類が複数あるため、生成したプロピレン・エチレン共重合体の結晶性および分子量分布が広く、低結晶・低分子量成分を多く生成することにより、重合パウダーのベタツキが強く見られ、工業的な製造に対して問題が発生しやすいという欠点を持つ。

【0004】

高MFR化は、有機過酸化物と熔融混練することでも可能である。しかし、有機過酸化物の使用による製造単価の上昇や、変性条件によるMFR変化が大きいという問題がある（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

また、別の高MFR化の方法として、高MFRエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体をブレンドする方法がある。しかし、この方法では、高MFRエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の混合比率を大きくすると、ポリプロピレンの物性が損なわれるため、高MFRポリプロピレンを得ることは困難である（例えば、特許文献2参照。）。

10

【0006】

一方、自動車材料の内、外装材、クッション材、冷蔵庫等の大型生活用品において、軽量化が促進され、発泡成形体が用いられることが多くなってきている。これら大型成形の製造には、射出発泡成形が開発され、多用されてきている。ポリプロピレン樹脂から発泡体を製造する方法として、発泡剤を含有したポリプロピレン樹脂を熔融し、あるいは熔融したポリプロピレン樹脂にガスを注入し、その後、押出成形して発泡シートを成形する押出発泡成形、また、射出成形型内へ射出すると同時に発泡させる射出発泡成形方法が多く行なわれている。

20

【0007】

一般的な熱可塑性エラストマ - の射出発泡成形方法（例えば、特許文献3参照。）は知られているが、非架橋である熱可塑性エラストマ - の発泡性を向上させるためには、成形温度領域でガス圧を保持する必要があるため、粘稠にならざるを得ない。このように、射出発泡成形に要請されるポリプロピレン樹脂の性能としては、流動性、熔融張力、発泡性が必要とされるが、流動性と、熔融張力及び発泡性との性能は、相反することが多い。よって、自動車材料、特にインストルメントパネルやドアトリム等の大型成形に適している射出発泡成形に必要とされるポリプロピレン樹脂の単独重合体は、MFRが高いことが必要であるため、射出発泡成形に必要な粘度、熔融張力が得られない。そのため、十分な発泡性能が得られないという問題があった。

30

【0008】

さらに、これらの方法以外に、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分に、ポリエチレンとポリエン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高熔融張力を有するポリプロピレンを製造する方法（例えば、特許文献4参照。）、および同様の触媒成分を用いて予備重合をエチレンの単独で行って得られる極限粘度が20dl/g以上のポリエチレン含有予備重合触媒を用いて、高熔融張力を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造する方法（例えば、特許文献5参照。）が知られている。

しかし、これらの方法では、第3成分として、ポリエン化合物を新たに準備する必要が生じ、最終的に得られるポリオレフィン組成物への予備重合されたポリエチレン等の分散性が不均一になる結果、フィッシュアイ（以下、FEと称することもある）が生じやすく、ポリオレフィン組成物の品質が不安定になりやすいなどの問題がある。

40

【0009】

この他に、極限粘度が15dl/g以上のポリエチレンを含有するポリエチレン含有予備重合触媒を用いてプロピレンを重合して得られる、高熔融張力を有するオレフィン（共）重合体組成物およびその製造方法も知られている。しかし、この方法でも、ポリエチレンを予備重合された触媒の残留によって、後続グレード生産時にFEが生じやすい。そのため、生産グレード切り替えの際には、多量の移行品が発生し、生産効率が悪化する。（例えば、特許文献6、7参照。）。

50

【 0 0 1 0 】

他に、溶融張力等の溶融粘弾性を向上させる他の方法としては、ポリプロピレンに、これとは極限粘度もしくは分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを含む組成物を、配合或いは多段階重合によって製造する方法が提案されている。たとえば、重合段階に超高分子量ポリプロピレン 2 ~ 3 0 重量部を通常のポリプロピレン 1 0 0 重量部に添加する手法が提案されている。しかしながら、これらの組成物も、十分満足する射出成型性と発泡特性に得られるまでには、至っていない。また、組成物に含む斯かる超高分子量ポリプロピレンを製造するためには、これによって生産性も低下せざるを得なかったのが実状であり、さらに超高分子量ポリプロピレンによる F E も生じやすい（例えば、特許文献 8、9 等参照。）。 10

【 0 0 1 1 】

また、近年ではメタロセン触媒系の技術が進歩している。メタロセン触媒を使用して製造されたポリプロピレンは、結晶性を有しながら、分子量分布が狭く、低結晶・低分子量成分が少ないという特徴を持っている。そのため、チーグラール・ナッタ系触媒で製造された重合パウダーのように高 M F R にした時に、低分子量成分が増加しないため、ベタツキによる生産性の悪化がない。実際、メタロセン触媒を使用した高 M F R ポリプロピレンの製造例が開示されている（特許文献 1 0 参照。）。 20

しかしながら、この例では、プロピレンの 1 段重合品であり、分子量格差がないため、発泡特性が不十分である。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 7 2 8 2 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 1 1 4 9 5 7 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 2 0 7 0 7 4 号公報

【特許文献 4】特許第 3 1 7 6 9 3 2 号公報

【特許文献 5】特開平 5 - 2 2 2 1 2 2 号公報

【特許文献 6】特開平 4 - 5 5 4 1 0 号公報

【特許文献 7】特許第 3 2 7 0 0 5 6 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 1 - 5 9 9 4 9 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 2 - 9 0 3 3 3 号公報

【特許文献 1 0】国際公開 (W O) 第 2 0 0 7 / 0 4 5 6 0 3 号パンフレット

【発明の開示】 30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、上記従来技術に鑑み、射出成型性、発泡特性が向上され、かつ、F E による後続グレード汚染のないプロピレン系ブロック共重合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明者等は、かかる課題を解決すべく種々検討を行った結果、理由は明確にはないが、結晶化速度が速く、均一な結晶構造を有するメタロセン触媒によって得られたプロピレン - エチレンランダム共重合体が発泡特性に優れていることを見出した。さらに、メタロセン触媒の存在下に、多段階重合工程を全て気相重合で行うとともに、第 1 工程で M F R 2 0 0 以上である結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体を製造し、連続して第 2 工程で低 M F R の非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体を製造することにより、射出成型性、発泡特性が向上されたプロピレン系ブロック共重合体が工業的に安定的に製造されることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。 40

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、o - ジクロロベンゼン溶媒を用いた - 1 5 ~ 1 4 0 の温度範囲における、温度昇温溶離分別法 (T R E F) による温度に対する溶出量 (d w t % / d T) のプロットとして得られる T R E F 曲線が、6 5 ~ 9 5 の間に高温側のピーク T (A) を示す結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) と、6 0 以下に低温側のピーク T (B) を示すあるいはピークを示さない、低結晶性ま 50

たは非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) とから成り、メタロセン系触媒を用いて得られたプロピレン系ブロック共重合体であって、MFR (温度 230 、荷重 2.16 kg) が 150 g / 10 分以上、かつ結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) の MFR (温度 230 、荷重 2.16 kg) が 200 g / 10 分以上であることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体が提供される。

【 0015 】

本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) の割合が 30 ~ 90 質量% であり、低結晶性または非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) の割合が 10 ~ 70 質量% であることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体が提供される。

10

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 または第 2 の発明において、結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) を製造した後、結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) の存在下に低結晶性または非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) を引き続いて製造することを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体が提供される。

さらに、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ~ 3 のいずれかの発明において、気相重合によって製造されることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体が提供される。

【 発明の効果 】

【 0016 】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、流動性、射出発泡成形性に優れかつ、グレード切り替え後においてフィッシュアイの発生が少ないという効果を奏する。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0017 】

本発明は、メタロセン系触媒を用いる第 1 工程と第 2 工程を含む多段重合によるプロピレン系ブロック共重合体の製造方法によって得られたプロピレン系ブロック共重合体であって、好ましくは第 1 工程、第 2 工程とも、気相重合法を用い、かつ第 1 工程で、MFR 200 g / 10 分以上である結晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) を、上記プロピレン系ブロック共重合体の好ましくは 30 ~ 90 質量% に相当するように生成させ、第 2 工程で、低結晶性または非晶性プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (B) を、上記プロピレン系ブロック共重合体の好ましくは 10 ~ 70 質量% に相当する

30

以下、その内容について詳細に説明する。

【 0018 】

I . 製造されるプロピレン系ブロック共重合体の特徴

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、メタロセン系触媒を用いる第 1 工程と第 2 工程を含む多段重合によるものであって、MFR (温度 230 、荷重 2.16 kg) 200 g / 10 分以上で、 α -ジクロロベンゼン溶媒を用いた - 15 ~ - 140 の温度範囲における、温度昇温溶離分別法 (TREF) による温度に対する溶出量 (dwt% / dT) のプロットとして得られる TREF 曲線が、65 ~ 88 の間に高温側のピーク T (A) を示す結晶性成分 (A) を、プロピレン系ブロック共重合体の好ましくは 30 ~ 90 質量%、更に好ましくは 40 ~ 60 質量% に相当するように生成させ、第 2 工程で、成分 (A) よりエチレン含量の多く、TREF において 60 以下に低温側のピーク T (B) を示すあるいはピークを示さない、低結晶性または非晶性プロピレン - エチレン共重合体成分 (B) を、プロピレン系ブロック共重合体の好ましくは 10 ~ 70 質量%、更に好ましくは 40 ~ 60 質量% に相当するように生成させることを特徴としている。

40

【 0019 】

第 1 工程で製造されるプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A) のエチレン含量成分は、好ましくは 1 質量% 以上 10 質量% 以下、さらに好ましくは 1 質量% 以上 5 質量% 以下であるが、上記範囲よりもエチレン含量が著しく低いと、プロピレン - エチレンランダム共重合体の反応速度が低下するため、生産性が低下する。また、上記範囲よりも

50

エチレン含量が著しく高いと、工業的に可能な重合温度ではプロピレン系ブロック共重合体自身が一部融解してしまう虞があり、安定運転の維持が困難となる。

その際、第1反応器中のエチレンとプロピレンのガス濃度モル比（エチレン/プロピレン）の値は、上記のエチレン含量が得られるように調整すればよいが、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.01~0.3、特に好ましくは0.02~0.2の範囲である。

成分(A)のMFR（温度230、荷重2.16kg）は、好ましくは200g/10min以上3000g/10min以下である。上記範囲よりもMFRが小さくなると、分子量格差が小さくなり、流動性と発泡性能を両立することが困難となる。また、MFRが上記の範囲よりも大きくなると、パウダー強度が著しく低下し、パウダーの破砕が生じ、多量の微粉が発生するため、工業的な安定運転に支障をきたす。

【0020】

第1工程で生成される成分(A)と第2工程で生成される成分(B)の割合は、質量比で、通常30~90/70~10、好ましくは30~65/70~35、より好ましくは30~60/70~40、最も好ましくは40~60/60~40である。成分(A)の割合が90質量%よりも多いと、柔軟性が不十分となって目的とする物性を持つ本ブロック共重合体を得られにくいし、また、成分(B)の割合が70質量%よりも多いと、本ブロック共重合体の粉体性状が悪化してしまい、工業的な安定運転に支障をきたす虞がある。

【0021】

第2工程で生成される成分(B)中のエチレン含量は、第1工程で生成される成分(A)中のエチレン含量よりも高く設定される。本ブロック共重合体においては、成分(A)に対し成分(B)の結晶性は低い方が、柔軟性改良効果が大きく、それらの結晶性はプロピレン-エチレンランダム共重合体成分中のエチレン含量で制御される。

また、成分(B)中のエチレン含量[E]Bと成分(A)中のエチレン含量[E]Aの差の[E]gap([E]B-[E]A)は、本ブロック共重合体の用途によって、任意に設定することができる。[E]gapが小さい場合、具体的には12質量%未満の場合、本ブロック共重合体は、透明性に優れたものとなる。一方、この差が大きい場合、具体的には12~20質量%の場合、本ブロック共重合体は、耐衝撃性や耐白化性に優れたものとなる。

【0022】

また、成分(B)のMFR（温度230、荷重2.16kg）は、好ましくは0.1g/10min以上10g/10min以下である。上記の範囲以下になると、プロピレン-エチレンランダム共重合体の反応速度が著しく低下するため、生産性が悪化する。また、上記の範囲以上になると、成分(B)がベトツキ成分となりパウダー流動性を著しく悪化させる。

さらに、第2反応器内のエチレンとプロピレンのガス濃度モル比（エチレン/プロピレン）の値は、第1反応器中のエチレンとプロピレンのガス濃度モル比よりも、高く設定されることが好ましい。具体的な値は、本ブロック共重合体のインデックスに合わせて設定されるが、好ましくは0.2~2.0の範囲である。

【0023】

成分(A)と成分(B)の割合、およびそれらのエチレン含量は、以下のように、TREF（温度昇温溶離分別法）を利用して測定される。まず、成分(A)と成分(B)の結晶性の違いを利用し、TREF測定により得られる溶出曲線から、成分(A)と(B)を分割する温度T(C)を決定し、T(C)までに溶出する成分の割合を成分(B)の比率、T(C)以上で溶出する成分の割合を成分(A)の比率とみなす。

なお、プロピレン-エチレンランダム共重合体の結晶性分布をTREF測定により評価する手法は、当業者によく知られるものであり、G. Glokner, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp.; 45, 1-24 (1990)、L. Wild, Adv. Polym. Sci.; 98, 1-47 (1990)、J. B. P

10

20

30

40

50

. Soares, A. E. Hamielec, Polymer; 36, 8, 1639-1654 (1995) 等で詳細な測定法が示されている。

【0024】

本発明においては、具体的には以下のようにして測定する。試料を140℃でo-ジクロロベンゼン(0.5mg/ml BHT入り)に溶解し溶液とする。これを140℃のTREFカラムに導入した後、8℃/分の降温速度で100℃まで冷却し、引き続き4℃/分の降温速度で-15℃まで冷却し、60分間保持する。その後、溶媒であるo-ジクロロベンゼン(0.5mg/ml BHT入り)を1ml/分の流速でカラムに流し、TREFカラム中で-15℃のo-ジクロロベンゼンに溶解している成分を10分間溶出させ、次に、昇温速度100℃/時間にてカラムを140℃までリニアに昇温し、溶出曲線を得る。

10

【0025】

溶出温度が低い成分の結晶性は、低く柔軟性に富み、一方、溶出温度が高い成分の結晶性は、高くなることにより、剛性が増加し耐熱性も向上する。本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体の、TREF測定で得られる溶出曲線(温度に対するdw t % / dT曲線)において、結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)と、低結晶性または非晶性プロピレン-エチレン共重合体成分(B)は、その結晶性の違いから、異なる温度で溶出する成分として観測される。すなわち、成分(A)は、結晶性が高いため高温側に、一方、成分(B)は、低結晶性または非晶性であるため低温側に観測され、あるいは、TREF測定温度内でピークを示さない。各ピーク温度をT(A)、T(B)(ピークを示さない場合には、測定温度下限の-15℃)としたとき、両ピークの間温度T(C)({T(A)+T(B)}/2)において、両成分は、ほぼ分離可能である。

20

【0026】

このとき、TREFにおいてT(C)までに溶出する成分の積算量をW(B)質量%、T(C)以上で溶出する部分の積算量をW(A)質量%と、定義する。W(B)は、結晶性が低いあるいは非晶性の成分(B)の量とほぼ対応しており、W(A)は、結晶性が高い成分(A)の量とほぼ対応している。

【0027】

次に、分取型分別装置を用い昇温カラム分別法により、T(C)可溶成分=成分(B)と、T(C)不溶成分=成分(A)とに、分別する。分別の具体的方法は、TREF測定により求めたT(C)を基に、分取型分別装置を用い昇温カラム分別法により、T(C)可溶成分=成分(B)とT(C)不溶成分=成分(A)とに分別し、NMRにより各成分のエチレン含量を求める。昇温カラム分別法とは、例えば、Macromolecules, 21, 314-319 (1988)に開示されたような測定方法をいう。

30

【0028】

分別条件は、直径50mm、高さ500mmの円筒状カラムにガラスビーズ担体(80~100メッシュ)を充填し、140℃に保持する。次に、140℃で溶解したサンプルのo-ジクロロベンゼン溶液(10mg/ml)200mlを前記カラムに導入する。その後、該カラムの温度を0℃まで10℃/時間の降温速度で冷却する。0℃で1時間保持後、10℃/時間の昇温速度でカラム温度をT(C)まで加熱し、1時間保持する。なお、一連の操作を通じてのカラムの温度制御精度は±1℃とする。

40

次いで、カラム温度をT(C)に保持したまま、T(C)のo-ジクロロベンゼンを20ml/分の流速で800ml流すことにより、カラム内に存在するT(C)で可溶な成分を溶出させ回収する。

次に、10℃/分の昇温速度で当該カラム温度を140℃まで上げ、140℃で1時間静置後、140℃の溶媒のo-ジクロロベンゼンを20ml/分の流速で800ml流すことにより、T(C)で不溶な成分を溶出させ回収する。

分別によって得られたポリマーを含む溶液は、エバポレーターを用いて20mlまで濃縮された後、5倍量のメタノール中に析出される。析出ポリマーを濾過して回収後、真空乾燥器により一晩乾燥する。

50

【0029】

分別された各成分のエチレン含量を、NMRにより求める。具体的方法を以下に示す。

・NMRによるエチレン含量測定：

上記分別により得られた成分(A)と成分(B)のそれぞれについてのエチレン含量は、プロトン完全デカップリング法により、以下の条件に従って測定した¹³C-NMRスペクトルを解析することにより求める。

・機種：日本電子(株)製GSX-400または、同等の装置(炭素核共鳴周波数100MHz以上)

・溶媒：o-ジクロロベンゼン：重ベンゼン=4：1(体積比)

・濃度：100mg/ml

・温度：130

・パルス角：90°

・パルス間隔：15秒

・積算回数：5,000回以上

スペクトルの帰属は、例えばMacromolecules, 17, 1950 (1984)等を参考に行えばよい。上記条件により測定されたスペクトルの帰属は、下の表1の通りである。表中S等の記号はCarmanら(Macromolecules, 10, 536 (1977))の表記法に従い、Pはメチル炭素、Sはメチレン炭素、Tはメチン炭素をそれぞれ表わす。

【0030】

【表1】

化学シフト (ppm)	帰属
45～48	S _{αα}
37.8～37.9	S _{αγ}
37.4～37.5	S _{αδ}
33.1	T _{δδ}
30.9	T _{βδ}
30.6	S _{γγ}
30.2	S _{γδ}
29.8	S _{δδ}
28.7	T _{ββ}
27.4～27.6	S _{βδ}
24.4～24.7	S _{ββ}
19.1～22.0	P

【0031】

以下、「P」を共重合体連鎖中のプロピレン単位、「E」をエチレン単位とすると、連鎖中には、PPP、PPE、EPE、PEP、PEE、およびEEEの6種類のトリアッドが存在し得る。Macromolecules, 15, 1150 (1982)などに記されているように、これらトリアッドの濃度と、スペクトルのピーク強度とは、以下の(1)～(6)の関係式で結び付けられる。

$$[PPP] = k \times I(T) \quad \dots (1)$$

$$[PPE] = k \times I(T) \quad \dots (2)$$

$$[EPE] = k \times I(T) \quad \dots (3)$$

$$[PEP] = k \times I(S) \quad \dots (4)$$

$$[PEE] = k \times I(S) \quad \dots (5)$$

$$[EEE] = k \times \{ I(S) / 2 + I(S) / 4 \} \quad \dots (6)$$

ここで[]は、トリアッドの分率を示し、例えば[PPP]は、全トリアッド中のPPPトリアッドの分率である。したがって、

10

20

30

40

50

$$[P P P] + [P P E] + [E P E] + [P E P] + [P E E] + [E E E] = 1 \quad \dots (7)$$

である。また、kは定数であり、Iはスペクトル強度を示し、例えばI(T)はTに帰属される28.7ppmのピークの強度を意味する。

上記(1)~(7)の関係式を用いることにより、各トリアドの分率が求まり、さらに下式によりエチレン含量が求まる。

$$\text{エチレン含量 (モル\%)} = ([P E P] + [P E E] + [E E E]) \times 100$$

なお、本発明の[プロピレンランダム共重合体成分]には、少量のプロピレン異種結合(2,1-結合及び/または1,3-結合)が含まれ、それにより、以下の微小なピークを生じる。

【0032】

【表2】

化学シフト (ppm)	帰属
42.0	S _{αα}
38.2	T _{αγ}
37.1	S _{αδ}
34.1~35.6	S _{αβ}
33.7	T _{γγ}
33.3	T _{γδ}
30.8~31.2	T _{βγ}
30.5	T _{βδ}
30.3	S _{αβ}
27.3	S _{βγ}

【0033】

正確なエチレン含量を求めるには、これら異種結合に由来するピークも考慮して計算に含める必要があるが、異種結合由来のピークの完全な分離・同定が困難であり、また異種結合量が少量であることから、本発明のエチレン含量は、実質的に異種結合を含まないチーグラ-ナッタ系触媒で製造された共重合体の解析と同じく上記(1)~(7)の関係式を用いて求めることとする。

エチレン含量のモル%から質量%への換算は以下の式を用いて行う。

$$\text{エチレン含量 (質量\%)} = (28 \times X / 100) / [(28 \times X / 100) + 42 \times \{1 - (X / 100)\}] \times 100$$

ここでXは、モル%表示でのエチレン含量である。

【0034】

本ブロック共重合体全体のエチレン含量[E]Wは、上記より測定された成分(A)、(B)それぞれのエチレン含量[E]A、[E]B、及び、TREFより算出される各成分の質量比率W(A)、W(B)[wt%]から、以下の式により算出される。

$$[E] W = [E] A \times W (A) / 100 + [E] B \times W (B) / 100 \quad (\text{wt} \%)$$

【0035】

II. プロピレン系ブロック共重合体の製造

1. 触媒

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造は、メタロセン触媒を用いる必要がある。プロピレン系ブロック共重合体を製造するために必要とされる触媒系は、メタロセン触媒であれば、特に限定されないが、その中でも、好適に使用されるメタロセン触媒系としては、(a)共役五員環配位子を有する周期律表第4族遷移金属化合物からなるメタロセン錯体と、それを活性化させる(b)助触媒、並びに必要に応じて使用される(c)有機アルミニウム化合物から構成されるものを挙げることができる。オレフィン重合プロセス特性によっては、粒子化が必須とされる場合には、上記メタロセン触媒系に、さらに(d)

10

20

30

40

50

)担体を構成要素として加えることができる。以下、(a)~(d)の説明をする。

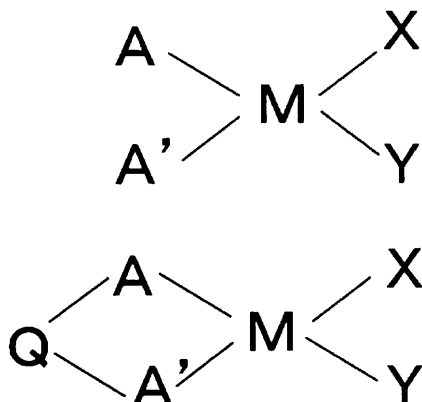
【0036】

(1)メタロセン錯体(a)

本発明において用いられるメタロセン錯体としては、代表的なものとして共役五員環配位子を有する周期律表第4族遷移金属化合物のメタロセン錯体が挙げられ、これらのうち、下記一般式のどちらかで表されるものが好ましい。

【0037】

【化1】



10

20

(式中、AおよびA'は置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基、Qは二つの共役五員環配位子間を任意の位置で架橋する結合性基、Mは周期律表第4族から選ばれる遷移金属、XおよびYは補助配位子である)

【0038】

上記一般式中、シクロペンタジエニル基が置換基を有する場合、その置換基の例としては、炭素数1~30の炭化水素基(ハロゲン、珪素、酸素、硫黄などのヘテロ原子を含有していてもよい)が挙げられ、この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数存在するときその内の2個がそれぞれ他端(-端)で結合してシクロペンタジエニルの一部と共に環を形成していてもよい。この置換基の他の例としては、インデニル基、フルオレニル基、またはアズレニル基等が挙げられ、これらの基は、さらに副環上に置換基を有していてもよく、中でもインデニル基またはアズレニル基が好ましい。

30

Qとして、好ましくはメチレン基、エチレン基、シリレン基、ゲルミレン基、およびこれらに炭化水素基が置換したもの、並びにシラフルオレン基が挙げられる。

Mとして、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。特に、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

XおよびYの補助配位子は、成分(b)と反応してオレフィン重合能を有する活性なメタロセンを生成させるものであり、したがって、この目的が達成される限りX、Yは配位子の種類が制限されるものではなく、各々水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、あるいはヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基が例示できる。これらのうち好ましいものは、炭素数1~10の炭化水素基、あるいはハロゲン原子である。

40

【0039】

(2)助触媒(活性化剤成分)(b)

助触媒は、メタロセン錯体を活性化する成分で、メタロセン錯体の補助配位子と反応して当該錯体を、オレフィン重合能を有する活性種に変換させる化合物であり、具体的には(b-1)アルミニウムオキシ化合物、(b-2)成分(a)と反応して成分(a)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、(b-3)固体酸、(b-4)イオン交換性層状珪酸塩等が挙げられる。

以下、(b-1)~(b-4)の説明をする。

【0040】

50

ネシウム等の金属ハロゲン化合物などが例示される。

なお、上記のルイス酸のある種のもは、成分(a)と反応して成分(a)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物として把握することもできる。上述した非配位性のホウ素化合物を用いたメタロセン触媒は、特開平3-234709号公報、特開平5-247128号公報等に例示されている。

【0044】

(b-3) 固体酸：

固体酸としては、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア等が挙げられる。

【0045】

(b-4) イオン交換性層状化合物：

イオン交換性層状化合物は、粘土鉱物の大部分を占めるものであり、好ましくはイオン交換性層状珪酸塩である。

イオン交換性層状珪酸塩(以下、単に「珪酸塩」と略記する場合がある。)は、イオン結合などによって構成される面が互いに結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、且つ、含有されるイオンが交換可能である珪酸塩化合物をいう。大部分の珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるため、イオン交換性層状珪酸塩以外の夾雑物(石英、クリストパライト等)が含まれることが多いが、それらを含んでいてもよい。珪酸塩は各種公知のものが使用できる。具体的には、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店(1995年)に記載されている次のような層状珪酸塩が挙げられる。

【0046】

(i) 2:1型鉱物類

モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチープンサイト等のスメクタイト族；パーミキュライト等のパーミキュライト族；雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族；パイロフィライト、タルク等のパイロフィライト-タルク族；Mg緑泥石等の緑泥石族等。

【0047】

(ii) 2:1リボン型鉱物類

セピオライト、パリゴルスカイト等。

【0048】

本発明で原料として使用する珪酸塩は、上記の混合層を形成した層状珪酸塩であってもよい。本発明においては、主成分の珪酸塩が2:1型構造を有する珪酸塩であることが好ましく、スメクタイト族であることが更に好ましく、モンモリロナイトが特に好ましい。

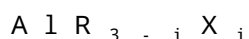
本発明で使用する珪酸塩は、天然品または工業原料として入手したものは、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理を施すことが好ましい。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。これらの処理を互いに組み合わせて用いてもよい。本発明において、これらの処理条件には特に制限はなく、公知の条件が使用できる。

また、これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれるため、不活性ガス流通下で加熱脱水処理するなどして、水分を除去してから使用するのが好ましい。

【0049】

(3) 有機アルミニウム化合物(c)

メタロセン触媒系に、必要に応じて使用される有機アルミニウム化合物としては、本発明においては、ハロゲン含有しないものが使用され、具体的には一般式：



(式中、Rは炭素数1~20の炭化水素基、Xは水素、アルコキシ基、iは0<i<3の数を示す。但し、Xが水素の場合は、iは0<i<3とする。)

で示される化合物が使用される。

【0050】

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブ

10

20

30

40

50

ロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムまたはジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド等のアルコキシ含有アルキルアルミニウムまたはジエチルアルミニウムハライドなどのハライド含有アルキルアルミニウムである。これらのうち特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。より好ましくは、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムである。

【0051】

(4) 担体 (d)

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体は、第2工程で生成される成分(B)の含有量が高いことが特徴であり、このようなポリマーを安定的に生産するためには、触媒担体を用いた担持型触媒を用いることが好ましい。触媒担体としては、公知のものが使用できるが、好ましい担体としては、シリカ、チタニア、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、イオン交換性層状珪酸塩などの無機化合物担体やポリプロピレンパウダー、ポリエチレンパウダーなどのポリマー担体を挙げることができる。

その中でも、ポリマーの粒子の形状を整え、かつ大粒径化するために、使用する触媒としては、粒形および粒径の制御された担持型触媒を用いることが特に好ましい。このような粒形および粒径の制御された担持型触媒の製造法としては、例えば、無機化合物担体を用いた場合、以下のような例を挙げることができる。

【0052】

原料の無機化合物担体の粒子径は、通常、平均粒径が0.01~5 μ mで、かつ、1 μ m未満の粒子分率を10%以上、好ましくは、平均粒子径が0.1~3 μ mで、1 μ m未満の粒子分率を40%以上とするのがよい。このような粒径の無機化合物担体粒子を得る方法としては、乾式の微粒子化方法、例えば、ジェットミル、ボールミル、振動ミル等による微粒子化、あるいは、湿式状態下での粉碎方法、ポリトロン等を使用した強制攪拌による粉碎やダイノミル、パールミル等による方法がある。

【0053】

また、担体を好ましい粒径に造粒して用いても良く、その造粒法としては、例えば、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、流動層造粒法、液中造粒法が挙げられる。好ましい造粒法は、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法または流動造粒法であり、更に好ましくは噴霧造粒法である。粒子強度については後述するが、本造粒工程においてもその制御が可能である。好ましい範囲の圧壊強度を得るためには、前述したような粒径分布の無機化合物担体を使用することが好ましい。

さらに、多段階に分けて造粒する場合の造粒方法を組み合わせても良く、その組合せに制限はないが、好ましくは、噴霧造粒法と噴霧造粒法、噴霧造粒法と転動造粒法、噴霧造粒法と流動造粒法との組合せが挙げられる。

【0054】

2. 触媒成分の使用量

上記触媒成分において、成分(a)と成分(b)の使用量は、それぞれの組み合わせの中で最適な量比で用いられる。

成分(b)が、アルミニウムオキシ化合物の場合は、Al/遷移金属のモル比は、通常10以上10000以下、さらに100以上20000以下、特に100以上10000以下の範囲が適する。一方、成分(b)としてイオン性化合物あるいはルイス酸を用いた場合は、対遷移金属のモル比は、通常0.1~1000、好ましくは0.5~100、更に好ましくは1~50の範囲である。

成分(b)として、固体酸あるいはイオン交換性層状珪酸塩を用いる場合は、成分(b)1gにつき、遷移金属錯体の用量は、通常0.001~10ミリモル、好ましくは0.001~1ミリモルの範囲である。

これらの使用比率は、一般的な割合例を示すものであって、触媒が合目的なものとなっていれば、上に述べた使用比率の範囲に限定されることはない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

本発明で用いる触媒は、遷移金属錯体と助触媒からなるポリオレフィン製造用触媒をオレフィン重合用（本重合）の触媒として使用する前に必要に応じて、担体に担持させた後、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に少量重合する予備重合処理を施してもよい。予備重合方法は公知の方法が使用できる。

【 0 0 5 6 】

3. 重合反応

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法としては、好ましくは105～140の示差走査熱量測定（DSC）による融解ピーク温度 T_m を持つプロピレン-エチレンランダム共重合体成分成分（A）を、本ブロック共重合体の30～90質量%相当量重合する第1工程と、成分（A）のエチレン含量よりも高いエチレン含量を有するプロピレン-エチレン共重合体成分成分（B）を本ブロック共重合体の70～10質量%相当量重合する第2工程とから構成される。

【 0 0 5 7 】

また、それぞれの工程には、気相重合法を使用することが必須である。第1工程を部分不活性溶媒中で重合を行ういわゆるスラリー重合で行うと、成分（A）のような比較的融点の低いポリマーは、溶媒中への溶出成分が多くなってしまいうため、工業的に安定な製造が困難になり、また、溶出成分の分離・回収といった操作も必要となるため、製造コストが上昇し、工業的な生産には適さない。また、第1工程部分を液体プロピレン中で重合を行ういわゆるバルク重合で行うと、低融点ポリマー製造時にはポリマーの溶解が懸念されるため、工業的なレベルまで重合温度を上げることができないという問題点が生じ、さらにバルク重合では活性の制御が難しいため、第1工程での触媒効率が高くなりすぎて、本発明の目的とするような第2工程で生成される成分（B）の割合の高いプロピレン系ブロック共重合体の製造ができなくなってしまう虞もある。このようなことから、本発明では第1工程を気相重合で行う。

【 0 0 5 8 】

一方、第2工程に関しては、一般に、プロピレン系ブロック共重合体を製造する際には、第2工程で生成されるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分がゴム成分であることが多く、溶媒などの液体が存在すると溶出してしまうことから気相重合法が使用され、特に第2工程で生成される成分（B）の割合が多いポリマーを製造するには気相重合法が推奨される。

【 0 0 5 9 】

また、重合形式は、それぞれ前段工程、後段工程とも回分法、および連続法どちらの方式も採用できるが、製造コストなどを考慮した工業的な生産という観点からは、第1工程を行う反応器に連続的あるいは間欠的に触媒を導入し、かつ、第1工程から第2工程に連続的あるいは間欠的にポリマーを移送し、かつ、第2工程から連続的あるいは間欠的にポリマーを抜き出す連続法を採用する方が好ましい。本発明においては、第1工程と第2工程からなる2段重合が行われるが、場合によっては、それぞれの工程を更に分割することができる。特に、第2工程を2段以上に分割して多種類のゴム成分を作る方法も物性改良法の一つである。

【 0 0 6 0 】

(1) 成分（A）の製造

第1工程では、メタロセン触媒、好ましくは前述した成分（a）、（b）、必要に応じて、（c）、（d）からなる触媒を使用してプロピレン-エチレンランダム共重合体成分を製造する。すなわち、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分を一段もしくは多段で、全重合量（プロピレン系ブロック共重合体の全体）の30～90質量%、好ましくは30～65質量%、より好ましくは30～60質量%、最も好ましくは40～60質量%、に相当するように生成させる工程である。第1工程におけるエチレンの含有量は、該工

10

20

30

40

50

程で製造されるプロピレン - エチレンランダム共重合体成分の融点が好ましくは 105 ~ 140 になるように調整される。一般的には、全モノマー（プロピレンとエチレンの合計）に対して 1 ~ 10 質量% の範囲になることが多い。

【0061】

第1工程における重合温度は、90 よりも大きくなると、重合されるプロピレン - エチレンランダム共重合体成分の性状が悪化し、安定な運転ができなくなる。また、50 よりも小さいと、重合温度が低くなり過ぎ、除熱のための冷却水温度を確保することが困難になるなど工業的な生産が許される温度領域を下回ってしまう。このような観点からは、第1工程の重合温度は50 よりも高いことが望ましい。

【0062】

重合圧力は、気相重合における触媒性能から、重合活性を考慮して設定する必要がある。また、一方で、上記重合温度範囲でプロピレンが液化しない範囲で設定しなければならない。このようなことを考慮すると、重合に関与するモノマー、具体的にはプロピレンおよびエチレンの分圧の合計は、通常 0.1 ~ 4.5 MPa、好ましくは 0.5 ~ 4 MPa、より好ましくは 1 ~ 3.5 MPa の範囲で選ぶのがよい。

【0063】

反応器内には、上記のモノマーの他に、反応には直接関与しない窒素、プロパン、n - ブタン、イソブタンなどの、いわゆるイナータガスが存在していてもよい。

また、重合体の流動性が適当なものとなるように分子量調整剤を使用することが好ましく、該調整剤としては水素が好ましい。流動性と発泡成形性を両立する MFR は、200 ~ 3000 g / 10 分、好ましくは 1000 ~ 3000 g / 10 分、より好ましくは 1500 ~ 2500 g / 10 分の範囲で選ばれる。重合反応器の全圧は、上記に挙げたモノマー（プロピレン、エチレン）、イナータガス（窒素、プロパンなど）、および分子量調整剤として水素を用いた場合には水素などの分圧の合計となるため、状況によってその値は変わってくるが、工業的な生産という観点から反応器の耐圧設計を考慮すると、好ましくは 0.5 ~ 6 MPa、より好ましくは 0.5 ~ 5 MPa である。

【0064】

(2) 成分 (B) の製造

本発明の第2工程においては、第1工程で製造されるプロピレン - エチレンランダム共重合体成分中のエチレン含量よりも高いエチレン含量を有するプロピレン - エチレン共重合体成分を、一段もしくは多段で、全重合量（プロピレン系ブロック共重合体の全体）の 70 ~ 10 質量%、好ましくは 70 ~ 35 質量%、より好ましくは 70 ~ 40 質量%、最も好ましくは 60 ~ 40 質量% に相当するように生成させる工程である。

【0065】

第2工程における重合温度は、通常 30 ~ 100、好ましくは 50 ~ 80 程度である。第1工程で製造するプロピレン - エチレンランダム共重合体成分中の融点が低いこと、また第2工程で製造するプロピレン - オレフィン共重合体成分はゴム成分あるいはそれに近い成分であることから、重合温度をあまり高温にすると、粉体性状の悪化により、安定的な生産ができなくなってしまう。第2工程の重合圧力は、通常 0.1 ~ 5 MPa、好ましくは 0.5 ~ 3 MPa である。

第2工程の重合温度は、90 くらいまでの範囲では工業的な観点、例えば除熱のしやすさや触媒活性等の点からできるだけ高い方がよい傾向がみられるが、高く上げすぎるとポリマーの融点との差が小さくなり、例えば局所的なホットスポットなどでポリマーが融解してしまうなど、安定した運転続行がしにくくなる。

【0066】

第2工程の重合時には、活性水素含有化合物または含窒素化合物、含酸素化合物等の電子供与性化合物を存在させてもよい。また、重合体の流動性が適当なものとなるように分子量調整剤を使用することが好ましく、該調整剤としては水素が好ましい。

【0067】

流動性と射出発泡成形性を両立する、第2工程におけるプロピレン - エチレン共重合体

10

20

30

40

50

成分のMFRは、通常0.001~100g/10min、好ましくは0.01~50g/10min、より好ましくは0.1~10g/10minである。本ブロック共重合体の用途にもよるが、第2工程で生成させた重合体MFRを極端に高くすると、べとつきの原因とされる低分子量成分の生成が生じて、運転に支障が生じる。

【0068】

これまで述べてきたように、本発明では、第2工程で生成される成分(B)の割合が非常に高くなり、製造される重合パウダーの性状を確保する目的から、触媒として、大粒径触媒を使用することが好ましい。一方、気相重合プロセスには、大きく分けて、機械的な攪拌を伴うプロセスと、機械的な攪拌を伴わず、反応器下部からのガスの吹き上げによりポリマー相が流動床を形成している状態で重合を進行させるプロセスに分けられる。しかし、後者の場合、製造される重合ポリマーの粒径が大きくなってくると、吹き上げるガスの流量をアップする必要が生じ、ブローアが大型化してしまうため、経済的には不利になる。さらに、パウダー粒径が大きくなると、ガスの流量をいくら上げてても正常な流動状態を形成することができなくなることが知られており、安定運転という観点では好ましくない。このような理由から、本発明で目的としているプロピレン-エチレンランダム共重合体成分を製造するためには、機械的な攪拌を伴う気相重合プロセスを用いる方が好ましい。

機械的な攪拌を伴う気相重合プロセスであれば、反応器の形態に制限はなく、縦型でも横型でも、あるいはその他の形態でも使用することができる。

【実施例】

【0069】

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれらの例によって何ら制約を受けるものではない。

なお、以下の触媒合成工程および重合工程は、すべて精製窒素雰囲気下で行った。また溶媒は、モレキュラーシーブMS-4Aで脱水したものをを用いた。

先ず、各物性値の測定方法と装置、および使用した触媒の製造例を示す。

【0070】

1. 物性値の測定方法および装置

(1) イオン交換性層状珪酸塩粒子の粒径：

レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所社製「LA-920」）を使用して測定した。造粒前のスラリーのイオン交換性層状珪酸塩の測定は、水を分散媒として用い、屈折率1.32、形状係数1.0として粒径分布および平均粒径（メジアン径）を算出した。造粒後のイオン交換性層状珪酸塩の測定は、エタノールを分散媒として使用し、同様に測定した。

【0071】

(2) MFR：

ポリプロピレン系重合体は、JIS K6758により測定したメルトインデックス値を示す。

【0072】

(3) 融点(Tm)：

セイコー社製DSCを用い、試料5.0mgを採り、200で5分間保持した後、40まで10/分の降温速度で結晶化させ、さらに10/分の昇温速度で融解させたときの融解ピーク温度をTmとした（単位：）。

【0073】

(4) 成分(A)と成分(B)の重合比率：

前記した方法に従って測定した。

【0074】

(5) 成分(A)および成分(B)中のエチレン含量：

前記した方法に従って測定した。

【0075】

(6) 発泡倍率：

未発泡品の比重 (d_{c0}) および発泡体の比重 (d_{c1}) を水中置換法によって求め、その値から $[d_{c0}/d_{c1}]$ を算出して、発泡倍率とした。なお、発泡体の比重は、スキン層を含む状態で測定した。

【0076】

(7) セル形状：

発泡体断面の顕微鏡観察 (SEM) を行い、気泡状態を調べた。隣接する気泡同士が互いに独立している状態を「独立」、繋がっている状態を「連通」として評価した。

【0077】

(8) 後続グレードフィッシュアイ測定法：

製造された後続パウダーを採取し、混練および押出しを行って造粒する。造粒したペレットをTダイにより厚さ $25\ \mu\text{m}$ に製膜する。このようにして製膜したフィルムのフィッシュアイを $250\ \text{cm}^3$ あたりのフィルムの外観を目視によって以下の基準で評価した。

なし・・・フィルムにはフィッシュアイが認められず、外観は良好である。

あり・・・フィルムにフィッシュアイが認められる。

【0078】

2. 触媒の製造

珪酸塩の化学処理：10リットルの攪拌翼の付いたガラス製セパラブルフラスコに、蒸留水 3.75リットル、続いて濃硫酸 (96%) 2.5kg をゆっくりと添加した。50で、さらにモンモリロナイト (水澤化学社製ベンクレイSL; 平均粒径 = $50\ \mu\text{m}$) を1kg 分散させ、90に昇温し、6.5時間その温度を維持した。50まで冷却後、このスラリーを減圧濾過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を7リットル加え再スラリー化後、濾過した。この洗浄操作を、洗浄液 (濾液) のpHが、3.5を越えるまで実施した。回収したケーキを窒素雰囲気下110で終夜乾燥した。乾燥後の質量は707gであった。化学処理した珪酸塩をキルン乾燥機で乾燥した。

【0079】

触媒の調製：

内容積3リットルの攪拌翼のついたガラス製反応器に上記で得た乾燥珪酸塩200gを導入し、混合ヘプタン1160ml、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.60M) 840mlを加え、室温で攪拌した。1時間後、混合ヘプタンにて洗浄し、珪酸塩スラリーを2.0リットルに調製した。

次に、調製した珪酸塩スラリーにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.71M/L) 9.6mlを添加し、25で1時間反応させた。並行して、[(r)-ジクロロ口口 [1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}] ジルコニウム (合成は、特開平10-226712号公報実施例に従って実施した) 2180mg (3mmol) と混合ヘプタン870mlに、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.71M) を33.1ml加えて、室温にて1時間反応させた混合物を、珪酸塩スラリーに加え、1時間攪拌した。

【0080】

予備重合：

続いて、窒素で十分置換を行った内容積10リットルの攪拌式オートクレーブに、n-ヘプタン2.1リットルを導入し、40に保持した。そこに先に調製した珪酸塩/メタロセン錯体スラリーを導入した。温度が40に安定したところでプロピレンを100g/時間の速度で供給し、温度を維持した。4時間後プロピレンの供給を停止し、さらに2時間維持した。予備重合終了後、残モノマーをパーズし、攪拌を停止させ約10分間静置後、上澄み約3リットルをデカントした。続いてトリイソブチルアルミニウム (0.71M/L) のヘプタン溶液9.5ml、さらに混合ヘプタンを5.6リットル添加し、40で30分間攪拌し、10分間静置した後に、上澄みを5.6リットル除いた。さらにこの操作を3回繰り返した。最後の上澄み液の成分分析を実施したところ有機アルミニウム成分の濃度は、1.23ミリモル/L、Zr濃度は $8.6 \times 10^{-6}\ \text{g/L}$ であり、仕込

10

20

30

40

50

み量に対する上澄み液中の存在量は0.016%であった。続いて、トリイソブチルアルミニウム(0.71M/L)のヘプタン溶液17.0mlを添加した後に、45で減圧乾燥した。

この操作により、触媒1g当たりポリプロピレン2.1gを含む予備重合触媒が得られた。

【0081】

[実施例1]

(1)第1重合工程

図1は、実施例で用いた重合装置のフローシートである。

攪拌羽根を有する横型重合器8(L/D=3.7、内容積100L)に、あらかじめ35kgのシーズポリマーを導入後、窒素ガスを3時間流通させた。その後、プロピレン、エチレンおよび水素を、所定のモル比および圧力となるように導入しながら昇温し、重合条件が整った時点で、予備重合処理した上記触媒を0.20g/hr、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウムを30mmol/hr一定となるように配管1、2より供給した。エチレン/プロピレン=0.065の混合ガスを反応温度65、反応圧力1.8MPaG、攪拌速度35rpmの条件を維持しながら配管4から連続供給し、更に反応器の気相中の水素濃度を水素/プロピレン=0.0024モル比に維持するように水素ガスを循環配管14より連続的に供給して、生成ポリマーすなわちプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)の分子量(MFR)を調整した。

【0082】

反応熱は、配管12から供給される原料プロピレンの気化熱により除去した。重合器から排出される未反応ガスは、配管10を通して反応器系外で冷却、凝縮させて重合器8に還流した。本重合で得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)は、重合体の保有レベルが反応容積の65容積%となるように配管24を通して重合器8から間欠的に抜き出し、第2重合工程の重合器16に供給した。このとき、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)の生産量は7kg/hrであった。配管24からプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)の一部を抜き出して、MFR、エチレン含量、活性(触媒単位質量当りの重合体収量)を求める試料とした。

【0083】

(2)第2重合工程

攪拌羽根を有する横型重合器16(L/D=3.7、内容積100L)に、第1重合工程からのプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A)及びプロピレンとエチレンの混合ガスを、配管6から間欠的にそれぞれ供給し、プロピレンとエチレンの共重合を行った。反応条件は、攪拌速度18rpm、反応温度70、反応圧力1.7MPaGであり、気相中のガス組成エチレン/プロピレン=0.45、水素/エチレン=0.0001モル比となるように調整した。第2重合工程には、水素のフィードは行わなかった。プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(B)の重合量を調整するための重合活性抑制剤として酸素ガスを配管7より供給した。

【0084】

反応熱は、配管21から供給される原料プロピレンの気化熱により除去した。重合器から排出される未反応ガスは配管18を通して反応器系外で冷却、凝縮させて重合器16に還流した。第2重合工程で生成されたプロピレン系ブロック共重合体は、重合体の保有レベルが反応容積の50容積%となるように配管27を通して重合器16から間欠的に抜き出した。このとき、重合されたプロピレン系ブロック共重合体の一部を抜き出して、MFR、ポリマー嵩密度、ゴム部含有量、ゴム中のエチレン含量、活性(触媒単位質量当りの重合体収量)を求める試料とした。

【0085】

(3)プロピレン系ブロック共重合体の分析結果

分析値は、表3にまとめて示す。

【0086】

得られたプロピレン重合体組成物 100 重量部対し、発泡剤マスターバッチ 3.0 重量部（炭酸水素ナトリウム 25 重量%、クエン酸 25 重量%）を加えてドライブレンドした後、射出発泡成形を行った。発泡成形体の成形条件は次の条件で行った。

スクリー径 50 mm の加熱シリンダーおよび型締め制御機構を有し最大型締め力が 300 トンの射出成形機を用い、加熱シリンダーの各加熱ゾーンの温度を、先端部から後方部へ順に 230、230、230、210、及び 180 と設定し、背圧を 9.8 MPa とし、金型冷却水温度 40 で、平板成形体の移動型と固定型の間隔が 2.0 mm で容積が 160 cm³ であるキャピティー内に、加熱溶融した発泡成形体用材料 145 g を射出充填した。射出完了後 1 秒間一次冷却をし、次いで移動型を 2.0 mm 後退させて、キャピティー容積を 320 cm³ に拡大して発泡させた。その後 60 秒間二次冷却をしてポリプロピレン樹脂発泡成形体を得た。発泡成形体の分析結果を表 3 に示した。

【0087】

[実施例 2]

第 1 重合工程：

実施例 1 と同条件で運転した。

第 2 重合工程：

水素 / エチレン = 0.0019 モル比にしたこと以外は、実施例 1 と同条件で運転を行った。

射出発泡成形の条件：

実施例 1 と同じ条件で行った。

パウダー分析結果、発泡特性、後続グレード FE 検定結果は、表 3 に示す。

【0088】

[比較例 1]

第 1 重合工程：

エチレン / プロピレン = 0.060、水素 / プロピレン = 0.0004 モル比にした以外は、実施例 1 と同条件で運転を行った。

第 2 重合工程：

水素 / エチレン = 0.0020 モル比にしたこと以外は、実施例 1 と同条件で運転を行った。

射出発泡成形の条件：

実施例 1 と同じ条件で行った。

パウダー分析結果、発泡特性、後続グレード FE 検定結果は、表 3 に示す。

【0089】

[比較例 2]

(1) チタン含有固体成分 (I) の調製

攪拌装置を備えた容量 10 L のオートクレーブを十分に窒素で置換し、精製したトルエン 2 L を導入した。ここに、室温で、Mg(OEt)₂ を 200 g、TiCl₄ を 1 L 添加した。温度を 90 に上げて、フタル酸 - n - ブチルを 50 ml 導入した。その後、温度を 110 に上げて 3 hr 反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分に洗浄した。

次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を 2 L に調整した。室温で TiCl₄ を 1 L 添加し、温度を 110 に上げて 2 hr 反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分に洗浄した。更に、精製した n - ヘプタンを用いて、トルエンを n - ヘプタンで置換し、チタン含有固体成分 (I) のスラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングして乾燥した。分析したところ、固体成分 (I) の Ti 含量は 2.7 wt.% であった。また、固体触媒の平均粒径は 33 μm であった。

【0090】

(2) 予備活性化触媒の調製

内容積 30 リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換後、n - ヘキサン 20 リットル、トリエチルアルミニウム 40 ミリモル、および前項で調製したチタン

10

20

30

40

50

含有担持型触媒成分 40 g (チタン原子換算で 40 ミリモル) を添加した後、15 でプロピレン 210 g を 120 分間供給して予備重合を行った。反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換した。別途、同一の条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、2.1 g のポリプロピレンが生成し、このポリプロピレンの極限粘度 [1] は 2.9 dl / g であった。

【0091】

次いで反応器内の温度を -3 に保持しながら、反応器内の圧力を 0.59 MPa に維持するようにエチレンを反応器に連続的に 6 時間供給して、予備活性化を行った。反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換して、予備活性化触媒のスラリーを得た。予備活性化後に生成していた重合体の生成量は、チタン含有固体触媒成分 1 g 当たり 220.9 g であり、かつ、この重合体の極限粘度 [2] は 29.3 dl / g であった。

10

【0092】

エチレンによる予備活性化で生成された、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たりのエチレン重合体 (A) の生成量、その極限粘度 [A] を算出したところエチレン重合体は、218 g、[A] は、29.6 dl / g と算出された。

【0093】

(3) 第一重合工程

重合器 8 内を置換後、500 μm 以下の重合体粒子を除去したポリプロピレン粉末 (平均粒径 1500 μm) を 25 kg 導入し、更に上記で得られた予備活性化触媒を 0.49 g / h (ただし予備重合ポリマー分は除く)、またトリエチルアルミニウムの 15 重量 % n - ヘキサン溶液を触媒成分 (A) 中の Ti 原子 1 モルに対し、モル比が 90、ジイソプロピルジメトキシシランを Ti 原子 1 モルに対し 10 となるように連続的に供給した。また、重合器 8 内のプロピレンに対する水素使用量の割合がモル比で 0.15 となるように水素を、重合器 8 内の圧力が 2.15 MPa、温度が 65 を保つようにプロピレンモノマーをそれぞれ重合器 1 内に供給した。

20

次いで、重合器 1 内で生成したプロピレン重合体の一部を抜き出して測定した結果、[] は 0.92 dl / g であり、予備活性化で生成したエチレン重合体 (A) の含有率は 1.19 重量 % であった。

30

【0094】

(4) 第二重合工程

重合器 16 内に、第 1 重合工程からの重合体、プロピレン、エチレンガスを連続的に供給し、オレフィンランダム共重合体の製造を実施した。反応条件は、攪拌速度 25 rpm、温度 65、圧力 2.0 MPa で行った。水素ガスは供給しなかった。

第 2 重合工程で生成したプロピレン重合体組成物は、重合体の保有レベルが反応容積の 60 容量 % となる様に重合体抜き出し配管 27 を通して重合器 16 から連続的に抜き出した。この時の重合器 16 内の水素濃度は 2 ppm であった。

プロピレン重合体組成物の生産速度は 10.1 kg / hr であった。得られたプロピレン重合体組成物の分析結果は、表 3 に記す。

40

【0095】

射出発泡成形の条件：

実施例 1 と同じ条件で行った。

パウダー分析結果、発泡特性、後続グレード FE 検定結果は、表 3 に示す。

【0096】

【表 3】

	単位	実施例①	実施例②	比較例①	比較例②
触媒		メタロセン	メタロセン	メタロセン	PE予備ZN
MFR1st	g/10min	2000	2000	9	67
MFR2nd	g/10min	0.3	5	5	0.95
TotalMFR	g/10min	150	150	7	27
TREF40°C可溶分量	wt%	40	45	40	7
40°C可溶分に含まれるエチレン含量	wt%	11	11	11	56
FEによる後続グレード汚染		なし	なし	なし	あり
発泡倍率	倍	2.4	2.3	2.1	2.3
セル形状		独立	独立	独立	独立
成型品外観		◎	△	×	○

10

【産業上の利用可能性】

【0097】

流動性、射出発泡成形性に優れ、FEによる後続グレード汚染のないプロピレン系ブロック共重合体を、工業的かつ安定的に供することを可能にし、産業上大いに有用である。

20

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の最良の形態を示した図である。

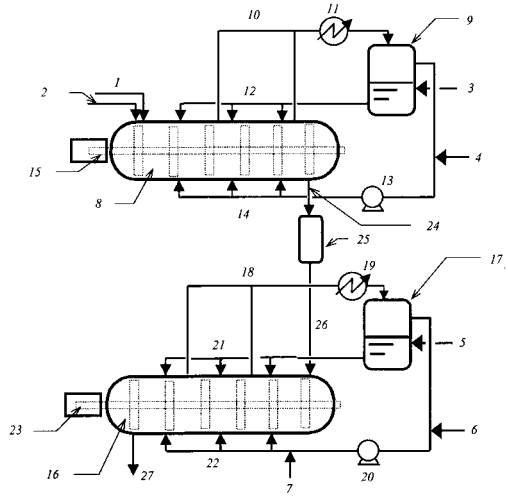
【符号の説明】

【0099】

- 1 および 2 : 触媒成分供給配管
- 3 および 5 : 原料プロピレン補給配管
- 4 および 6 : 原料補給配管 (水素など)
- 7 : 活性抑制剤添加用配管
- 8 : 重合器 (第1重合工程)
- 9 および 17 : 気液分離槽
- 10 および 18 : 未反応ガス抜き配管
- 11 および 19 : 凝縮機
- 13 および 20 : 圧縮機
- 12 および 21 : 原料液化プロピレン補給配管
- 14 および 22 : 原料混合ガス供給配管
- 16 : 重合器 (第2重合工程)
- 25 : 脱ガス槽
- 24 および 27 : 重合体抜き配管
- 26 : 重合体供給配管

30

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J128 AA01 AC01 AC10 AC20 AC28 AD06 BA01A BB01A BC13A BC15A
BC25A CA25A CA28A CA30A CB38A DA01 DA02 DA03 DA04 DA05
DA06 EA02 EB02 EB04 EC02 ED01 ED02 ED09 EF01 EF06
FA04 GA07 GA18