

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113442 A1

(51) 国際特許分類: C08L 53/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014309

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 11 日 (11.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-180149 2003 年 6 月 24 日 (24.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 酒井 郁典 (SAKAI, Ikunori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 内藤 匡道 (NAITO, Masamichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高先 泰文 (TAKASAKI, Yasufumi) [JP/JP];

〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 植野 光平 (UENO, Kouhei) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 美濃田 武 (MIN-ODA, Takeshi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 橋本 幹夫 (HASHIMOTO, Mikio) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2 株式会社三井化学分析センター内 Yamaguchi (JP). 板倉 啓太 (ITAKURA, Keita) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, IN, JP, SG, US, ZA.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CZ, DE, FR, GB, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリプロピレン樹脂組成物

(57) Abstract: A polypropylene resin which comprises: (A) 94 to 55 wt % of a crystalline propylene block copolymer having a content of a part soluble in n-decane at room temperature of 15 to 35 wt % and an MFR of 5 to 80 g/10 min, (B) 1 to 20 wt % of an elastomeric polymer, and (C) 5 to 25 wt % of an inorganic filler, wherein the ratio of $(IZ_{250-30}) / (IZ_{230-3})$ satisfies the relationship: $1.0 \geq (IZ_{250-30} / IZ_{230-3}) \geq 0.5$ wherein (IZ_{230-3}) represents a value of Izot impact strength when the composition is held in a injection molding machine at 230°C for 3 minutes and a specimen is molded thereafter and measured for Izot impact strength after 48 hr, and (IZ_{250-30}) represents a value of Izot impact strength when the composition is held in the same injection molding machine as above at 250°C for 30 minutes, and a specimen is molded and measured in the same manner as above.

(57) 要約: (A) 室温 n-デカン可溶部の含有量が 15 ~ 35 重量%、MFR が 5 ~ 80 g/10 分である結晶性プロピレンブロック共重合体 94 ~ 55 重量%と、(B) エラストマー性重合体 1 ~ 20 重量%と、(C) 無機充填剤 5 ~ 25 重量%とを含む組成物であって、射出成形機中 230°C で 3 分間溶融保持した後、試験片を成形し、48 時間後に測定したアイゾット衝撃強度の値 (IZ_{230-3}) と、同一の射出成形機中 250°C で 30 分間溶融保持した後、同様の方法で成形した試験片のアイゾット衝撃強度の値 (IZ_{250-30}) との比が、 $1.0 \geq (IZ_{250-30} / IZ_{230-3}) \geq 0.5$ の関係を満たすポリプロピレン樹脂組成物。

WO 2004/113442 A1

明 細 書

ポリプロピレン樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、機械物性に優れ、かつフローマークやウエルドマークがないなどの外観に優れた成形品が得られるようなポリプロピレン樹脂組成物に関する。

10 背景技術

ポリプロピレン樹脂組成物は、自動車部品、機械部品、電気部品など種々の分野で利用されており、要求される性能に応じて種々の添加物が配合されている。たとえば、自動車部品などの機械的強度が要求される分野においては、結晶性プロピレンブロック共重合体にエラストマー、タルクを配合したポリプロ
15 ピレン組成物が利用されている。特に高い衝撃性を要求される場合には、多量のエラストマー成分を添加することにより機械物性の改善を行っている。

しかしながら、結晶性プロピレンブロック共重合体にエラストマーを配合した組成物では、実際の部品を成形する大型射出成形機にて部品を成形した場合、組成物の滞留時間が増えるにつれて衝撃強度が低下するという現象があること
20 が判明した。

本発明の目的は、機械物性に優れ、かつフローマークやウエルドマークがないなどの外観に優れた成形体を得られるようなポリプロピレン樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記原因を検討した結果、この現象はエラストマー成分とポリプロピレンマトリックスとの相溶性が十分でないため、成形機内での熔融滞留時にエラストマー成分が分離凝集し、その結果として成形品の衝撃強度の低下や外観不具合を招くことを見出した。

5 下や外観不具合を招くことを見出した。

本発明者らは、このエラストマー配合結晶性プロピレンブロック共重合体組成物の、熔融滞留時におけるエラストマーの分離凝集を防止する方法を検討した結果、特定のプロピレンブロック共重合体を用いることで、上記問題が解決でき得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 すなわち本発明の第1の発明によれば、

(A) (d1) 室温n-デカン不溶部と (d2) 室温n-デカン可溶部とからなり、上記 (d2) 室温n-デカン可溶部はその含有割合が15～35重量%の範囲にあり、共重合体のメルトフローレート (MFR、ASTM D 1238 : 230℃、荷重2160gで測定、以下同じ。) が5～80g/10分の範

15 囲にある結晶性プロピレンブロック共重合体 94～55重量%と、

(B) エラストマー性重合体 1～20重量%と、

(C) 無機充填剤 5～25重量%と

を含む組成物であって、

容量10ozの射出成形機中で該組成物を230℃で3分間熔融保持した後、
20 ASTM D 256の方法に準じた試験片を成形し、48時間後に測定したアイゾット衝撃強度の値 (J/m : IZ₂₃₀₋₃) と、同一の射出成形機中で該組成物を250℃で30分間熔融保持した後、同様の方法で試験片を成形し、48時間後に測定したアイゾット衝撃強度の値 (J/m : IZ₂₅₀₋₃₀) との比が、以下の関係

$$1. \quad 0 \leq (I Z_{250-30} / I Z_{230-3}) \leq 0.5$$

を満たすポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、

上記(d1)室温n-デカン不溶部のMFRが10～300 g/10分の範囲
5 内にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法で測定した M_z
/ M_w (M_z : Z平均分子量、 M_w : 重量平均分子量)が3.0以上であるポリ
プロピレン樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第3の発明によれば、第1または第2のいずれかの発明にお
いて、

10 上記(d1)室温n-デカン不溶部が、(a-1) 135℃デカリン中で測定
される極限粘度 $[\eta]$ が6～13 dl/gの高分子量ポリプロピレン部 0.
5～10重量%と、(a-2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$
が6 dl/g未満の低分子量ポリプロピレン部 99.5～90重量%とから
なるポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

15 また、本発明の第4の発明によれば、第1ないし第3のいずれかの発明にお
いて、

上記(d1)室温n-デカン不溶部の ^{13}C -NMRで測定されるアイソタク
チックペンタッド分率(mmmm)が97%以上であるポリプロピレン樹脂組
成物が提供される。

20 また、本発明の第5の発明によれば、第1ないし第4のいずれかの発明にお
いて、

上記(d2)室温n-デカン可溶部が、エチレン含有量が20～50モル%
の範囲にあり、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が1～5 dl
/gの範囲にあるプロピレン・エチレンランダム共重合体であるポリプロピレ

ン樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、

上記(A)結晶性プロピレンブロック共重合体が、(A-1)結晶性プロピレンブロック共重合体 99.5~80重量%と、(A-2)プロピレン単独重合
5 体および/または(A-3)プロピレンランダム共重合体 0.5~20重量%との組成物であるポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、

上記(A-2)プロピレン単独重合体および(A-3)プロピレンランダム共重合体が、

10 (a-1) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6~13 dl/gの範囲にある高分子量ポリプロピレン 10~80重量%と、

(a-2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6 dl/g未満の低分子量ポリプロピレン 90~20重量%と

からなる組成物であるポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

15 また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、

上記(A-2)プロピレン単独重合体および(A-3)プロピレンランダム共重合体が、

(a-1) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6~13 dl/gの範囲にある高分子量ポリプロピレン 10~35重量%と、

20 (a-2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6 dl/g未満の低分子量ポリプロピレン 90~65重量%と

からなる組成物であるポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第9の発明によれば、第6の発明において、

上記(A-1)結晶性プロピレンブロック共重合体が、(d1)室温n-デカ

ン不溶部と（d 2）室温 n-デカン可溶部とからなり、上記（d 2）室温 n-デカン可溶分の含有量が 17～35 重量%の範囲にあり、MFR が 10～100 g/10 分の範囲にあるポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第 10 の発明によれば、第 1 ないし第 9 のいずれかの発明
5 において、

上記エラストマー性重合体（B）が、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るポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第 11 の発明によれば、第 1 ないし第 10 のいずれかの発明
10 において、

上記エラストマー性重合体（B）の MFR が 0.5～30 g/10 分である
ポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第 12 の発明によれば、第 1 ないし第 11 のいずれかの発明
15 において、

無機充填剤（C）がタルクであるポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、

（A）結晶性プロピレンブロック共重合体と、

20 （B）エラストマー性重合体と、

（C）無機充填剤と

を含んでいる。

まず、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物を形成する各成分について説明する。

(A) 結晶性プロピレンブロック共重合体

本発明で用いられる結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) は、プロピレンと、プロピレン以外の他のオレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとから得られるブロック共重合体である。

- 5 他のオレフィン類としては、エチレン、炭素原子数4～20の α -オレフィン、ビニル化合物、ビニルエステル、不飽和有機酸またはその誘導体、共役ジエン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) は、分岐状オレフィン類、たとえば3-メチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-
10 -ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルノルボル
15 ナン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン、アリルベンゼン、アリルトルエン、アリルナフタレン、ビニルナフタレンなどの単独重合体または共重合体を0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下含有していてもよい。これらの中では、特に3-メチル-1-ブテンの単独重合体または共重合体が好ましい。これらの分岐状オレフィン類の単独重合体または共重合体
20 は、予備重合体として含有させることが好ましい。

結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) は、*n*-デカン溶剤分別した場合、室温 *n*-デカンに可溶な成分 (室温 *n*-デカン可溶部 (d2)) と室温 *n*-デカンに不溶な成分 (室温 *n*-デカン不溶部 (d1)) とに分別される。その成分含有量は好ましくは、室温 *n*-デカン可溶部 (d2) が15～35重量%、好ま

しくは20～30重量%であり、室温n-デカン不溶部(d1)が65～85重量%、特に好ましくは70～80重量%である。この室温n-デカン可溶部(d2)および室温n-デカン不溶部(d1)成分は、室温n-デカンに対する溶解性で結晶性ポリプロピレンブロック共重合体(A)中の含有成分を分別
5 した場合の成分である。

結晶性ポリプロピレンブロック共重合体(A)の室温n-デカン不溶部(d1)と室温n-デカン可溶部(d2)との含有割合が上記範囲内にあると、剛性、耐衝撃性などの機械的物性に優れた組成物を得ることができるとともに、大型成形機内での滞留による耐衝撃性の低下が小さい。

10 上記の室温n-デカン溶剤分別は、次のようにして行う。すなわち、結晶性ポリプロピレンブロック共重合体(A)の試料5gを、135℃のn-デカン500mlに添加し、充分攪拌して可溶性の成分(可溶性のポリマー)を完全に溶解する。その後、23℃に降温して24時間放置する。次に、このn-デカン溶液を遠心分離し、分離後の液相を1000mlのアセトン中にデカンテ
15 ーションし、ポリマーを析出させる。この析出物を濾過、洗浄、乾燥し、室温n-デカン可溶部(d2)とする。室温n-デカン可溶部(d2)以外の成分を室温n-デカン不溶部(d1)とする。

結晶性ポリプロピレンブロック共重合体(A)において、室温n-デカン不溶部(d1)は、通常ポリプロピレンから導かれる構造単位のみからなることが好まし
20 いが、少量、たとえば10モル%以下、好ましくは5モル%以下の他のモノマーから導かれる構造単位を含有していてもよい。

他のモノマーとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどのプロピ

レン以外の α -オレフィン；スチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物；酢酸ビニルなどのビニルエステル；無水マレイン酸などの不飽和有機酸またはその誘導体；共役ジエン；ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ポリエン類などが挙げられる。これらの中では、エチレン、炭素原子数4～10の α -オレフィンなどが好ましい。これらは2種以上共重合されていてもよい。

結晶性プロピレンブロック共重合体(A)の室温n-デカン不溶部(d1)のMFRは、10～300 g/10分、好ましくは20～200 g/10分の範囲である。

結晶性プロピレンブロック共重合体(A)の室温n-デカン不溶部(d1)のMFRの値が上記範囲内にあると、流動性および耐衝撃性が良好な組成物を得ることができる。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法で測定した M_z/M_w は3.0以上、好ましくは3.1以上である。さらに、GPC法で測定した M_w/M_n は、好ましくは6～20、特に好ましくは8～20の範囲である。

室温n-デカン不溶部(d1)の M_w/M_n が6～20の範囲にあり、かつ M_z/M_w が3.0以上であるということは、本発明で用いる結晶性プロピレンブロック共重合体(A)の室温n-デカン不溶部(d1)は、通常のポリプロピレンに比べて高分子量側に分布が広いことを示している。

結晶性プロピレンブロック共重合体(A)の室温n-デカン不溶部(d1)は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6～13 dl/g、好ましくは7～12 dl/gの高分子量ポリプロピレン部(a-1)と、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6 dl/g未満の低分子量ポリプロ

ピレン部 (a-2) とからなることが好ましい。高分子量ポリプロピレン部 (a-1) は、室温 n-デカン不溶部 (d1) 全体の 0.5~10 重量%、好ましくは 1.0~5 重量%の範囲にあり、低分子量ポリプロピレン部 (a-2) は、室温 n-デカン不溶部 (d1) 全体の 99.5~90 重量%、好ましくは 99.

5 0~95 重量%の範囲にあることが望ましい。

結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) が上記要件を満たすと、フローマークの発生が少ない成形品を得ることができる。

また結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) の室温 n-デカン不溶部 (d1) の ^{13}C -NMR で測定されるアイソタクチックペンタッド分率 (mmmm)

10 は 97%以上、好ましくは 97.5%以上である。

アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm 分率) は、ポリプロピレンの立体規則性の指標となり、この値が大きいほど立体規則性が高いことを示す。アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm 分率) が 97%以上であるということは、高立体規則性のポリプロピレンである。

15 アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm 分率) は、 ^{13}C -NMR を使用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖であり、プロピレンモノマー単位で 5 個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 ^{13}C -NMR スペクトルにおいて、メチル炭素領域の全吸収ピーク中の mmmm ピーク分率と

20 して求められる値である。

室温 n-デカン可溶部 (d2) は、主としてプロピレン・ α -オレフィン共重合体であるが、高分子量ポリプロピレン部 (a-1) および/または低分子量ポリプロピレン部 (a-2) の一部、またはこれらを製造した際に生じる副生物などが含まれる。135℃ n-デカンに可溶で、かつ 23℃ n-デカンに

不溶な成分（d 1）は、主として高分子量ポリプロピレン部および低分子量ポリプロピレン部であるが、ポリプロピレン・ α -オレフィン共重合体部の一部、またはこれを製造した際に生じる副生物などが含まれる。

室温 n-デカン可溶部（d 2）を形成するポリプロピレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィンとしては、エチレンおよび／または炭素原子数 4～12 の α -オレフィンなどである。具体的なものとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどの α -オレフィンが挙げられる。これらの中では、エチレンが好ましい。

室温 n-デカン可溶分（d 2）は、エチレン含量が 20～50 モル%、好ましくは 25～35 モル%の範囲にあり、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は 1～5 dl/g、特に 1.5～4.0 dl/g であることが好ましい。

室温 n-デカン可溶分（d 2）のエチレン含量および極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、組成物を大型成形機内で熔融滞留した際の耐衝撃性の低下が小さい。

結晶性ポリプロピレンブロック共重合体（A）は、MFR が 5～80 g/10 分、好ましくは 10～70 g/10 分、より好ましくは 20～60 g/10 分の範囲にある。

結晶性ポリプロピレンブロック共重合体（A）の MFR の値が、上記範囲内にあると成形加工性および機械的物性に優れた成形品を得ることができる。

本発明で用いられる（A）結晶性ポリプロピレンブロック共重合体は、次の特定の結晶性ポリプロピレンブロック共重合体（A-1）99.5～80 重量%、好ま

しくは、98～85重量%と、プロピレン単独重合体(A-2)および／またはプロピレンランダム共重合体(A-3) 0.5～20重量%、好ましくは2～15重量%とからなる組成物であってもよい。

5 結晶性プロピレンブロック共重合体(A)が、結晶性プロピレンブロック共重合体(A-1)と、プロピレン単独重合体(A-2)および／またはプロピレンランダム共重合体(A-3)とからなる組成物であると製造が容易である。

10 結晶性プロピレンブロック共重合体(A-1)は、(d1)室温n-デカン不溶部と(d2)室温n-デカン可溶部とからなり、室温n-デカン可溶分(d2)量が17～35重量%、特に好ましくは20～33重量%、ASTM D1238の方法で測定したメルトフローレート(MFR/230℃、荷重2160g)が10～100g/10分、特に好ましくは20～90g/10分である。

結晶性プロピレンブロック共重合体(A-1)が上記要件を満たすと、成形加工性が良好で、かつ剛性や耐衝撃性に優れた組成物を得ることができる。

15 また、プロピレン単独重合体(A-2)およびプロピレンランダム共重合体(A-3)は、室温n-デカン不溶部(d1)が135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6～13dl/g、好ましくは8～11dl/gの高分子量子ポリプロピレン部(a-1) 10～80重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは10～35重量%、特に好ましくは15～30重量%と、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6dl/g未満の低分子量子ポリプロピレン部(a-2) 90～20重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは90～65重量%、特に好ましくは85～70重量%とからなることが好ましい。

20 プロピレン単独重合体(A-2)、プロピレンランダム共重合体(A-3)が

上記要件を満たすと、成形品にフローマークの発生が少ない組成物を得ることができる。

プロピレンランダム共重合体 (A-3) は、プロピレンと、プロピレン以外の他の α -オレフィンとの共重合体である。プロピレン以外の他の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセンなどの α -オレフィンが挙げられる。これらの中では、エチレンが好ましい。プロピレンランダム共重合体 (A-3) において、プロピレン以外の他の α -オレフィンから導かれる構成単位は、5モル%以下、好ましくは3モル%以下である。

(結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) の製造方法)

本発明で用いられる結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) は、たとえば、高立体規則性ポリプロピレン製造用触媒の存在下に、3段以上の多段重合により製造することができる。

すなわち、本発明の結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) は、(i) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、(ii) 有機金属化合物触媒成分と、(iii) 電子供与体成分とから形成される高立体規則性ポリプロピレン製造用の重合用触媒の存在下に、実質的に水素の非存在下でプロピレンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が $6 \sim 13 \text{ dl/g}$ の高分子量ポリプロピレン部 (a-1) を、最終的に得られる結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) 全体の $0.3 \sim 8.5$ 重量%製造する段階と、プロピレンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が 6 dl/g 未満の低分子量ポリプロピレン部 (a-2) を、最終的に得られるプロピレンブロック共重合体 (A) 全体の $56.5 \sim 84.7$ 重量%製造する段階と、プロピレンおよび α -オレフィ

ンを共重合させて、極限粘度 $[\eta]$ 6 dl/g 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体部を、最終的に得られるプロピレンブロック共重合体 (A) 全体の 15 ~ 35 重量% 製造する段階とを含む 3 段以上の多段重合により製造することができる。分子量および極限粘度 $[\eta]$ の調整方法は特に制限されないが、

5 分子量調整剤として水素を使用する方法が好ましい。

製造順序としては、第 1 段目にて、実質的に水素の非存在下で、高分子量ポリプロピレン部 (a-1) を重合した後、第 2 段目以降で低分子量ポリプロピレン部 (a-2) を製造し、第 3 段目以降でプロピレン・ α -オレフィン共重合体部 (ii) を製造することが好ましい。製造順序を変更することもでき、た
10 とえば第 1 段目で低分子量ポリプロピレン部 (a-2) を重合した後、第 2 段目以降で高分子量ポリプロピレン部 (a-1) を重合することもできるが、この場合には、第 1 段目の反応生成物中に含まれる水素などの分子量調整剤を、第 2 段目以降の重合開始前に限りなく除去する必要があるため、重合装置が複雑になり、また第 2 段目以降の極限粘度 $[\eta]$ が上がりにくい。

15 本発明で用いられる結晶性プロピレンブロック共重合体 (A) を製造する他の方法としては、工程の第 1 段でプロピレンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が 6 dl/g 未満の低分子量ポリプロピレン部 (a-2) を製造し、第 2 段でプロピレンおよび α -オレフィンを共重合させて、極限粘度 $[\eta]$ 6 未満のプロピレン・ α -オレフィン共重合体部を製造することによりプロピレンブロック
20 共重合体 (A-1) を製造する第 1 工程と、別の工程であって高立体規則性ポリプロピレン製造用の重合用触媒の存在下にて、第 1 段で実質的に水素の非存在下でプロピレンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が 6 ~ 13 dl/g の高分子量ポリプロピレン部を製造し、第 2 段にて水素共存下でプロピレンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が 6 dl/g 未満の低分子量ポリプロピレン部を製造して、

最終的に得られるプロピレン単独重合体（A-2）を製造する第2工程と、第3工程として、プロピレンブロック共重合体（A-1）とプロピレン単独重合体（A-2）とを熔融混合して結晶性プロピレンブロック共重合体（A）を製造する方法を挙げることができる。上記方法は、簡便で製造が容易であるため

5 好ましい。

各段の重合は連続的に行うこともできるし、バッチ式あるいは半連続式に行うこともできるが、連続的に行うことが好ましい。また重合は気相重合法、あるいは溶液重合、スラリー重合、バルク重合などの液相重合法など、公知の方法で行うことができる。第2段目以降の重合は、前段の重合に引き続いて、連

10 続的に行うのが好ましい。バッチ式で行う場合、1器の重合器を用いて多段重合することもできる。

（触媒）

本発明のポリプロピレンブロック共重合体（A）を製造する際に使用する重合用触媒としては、（i）マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、（ii）有機金属化合物触媒成分と、（iii）電

15 子供与体成分とから形成される高立体規則性ポリプロピレン製造用触媒を使用することが好ましい。

（（i）固体状チタン触媒成分）

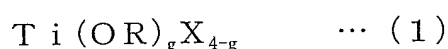
（i）固体状チタン触媒成分は、マグネシウム化合物（i-1）、チタン化合物（i-2）および電子供与体（i-3）を接触させることにより調製することが

20 できる。

マグネシウム化合物（i-1）としては、マグネシウム-炭素結合またはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物のような還元能を有するマグネシウム化合物、およびハロゲン化マグネシウム、アルコキシマグネシウム

ハライド、アリロキシマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩などの還元能を有さないマグネシウム化合物を挙げることができる。

5 固体状チタン触媒成分 (i) の調製の際には、チタン化合物 (i-2) として、たとえば下記式 (1) で示される 4 価のチタン化合物を用いることが好ましい。



(式 (1) 中、R は炭化水素基、X はハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$ である。)

具体的には TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン；
 10 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$
 15 などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

固体状チタン触媒成分 (i) の調製の際に用いられる電子供与体 (i-3) としては、アルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、
 20 有機酸ハライド、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、

オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数 1 ～ 18 のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数 1 ～ 18 のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数 6 ～ 20 のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数 3 ～ 15 のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数 2 ～ 15 のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数 2 ～ 30 の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数 2 ～ 15 の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテルなどが挙げられる。

固体状チタン触媒成分 (i) は、公知の方法を含むあらゆる方法を採用して調製することができるが、下記に数例挙げて簡単に述べる。

(1) 電子供与体 (液状化剤) (i-3) を含むマグネシウム化合物 (i-1) の炭化水素溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物 (i-2) と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物 (i-1) および電子供与体 (i-3) からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物 (i-2) を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物 (i-1) との接触物に、チタン化合物 (i-2) および電子供与体 (i-3) を接触反応させる方法。この際、予め接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) 液状化剤および場合によっては炭化水素溶媒を含むマグネシウム化合物 (i-1) 溶液、電子供与体 (i-3) および担体の混合物から、マグネシウム化合物 (i-1) の担持された担体を得た後、次いでチタン化合物 (i-2) を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物 (i-1)、チタン化合物 (i-2)、電子供与体 (i-3)、場合によってはさらに炭化水素溶媒を含む溶液と、担体とを接触させる方法。

(6) 液状の有機マグネシウム化合物 (i-1) と、ハロゲン含有チタン化合物 (i-2) とを接触させる方法。このとき、電子供与体 (i-3) を少なくとも1回は用いる。

(7) 液状の有機マグネシウム化合物 (i-1) とハロゲン含有化合物とを接触させた後、チタン化合物 (i-2) を接触させる方法。この過程において、

電子供与体 (i-3) を少なくとも1回は用いる。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (i-1) と、ハロゲン含有チタン化合物 (i-2) とを接触させる方法。このとき、電子供与体 (i-3) を少なくとも1回は用いる。

- 5 (9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (i-1) および電子供与体 (i-3) からなる錯体と、チタン化合物 (i-2) とを接触させる方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (i-1) および電子供与体 (i-3) からなる錯体を、有機金属化合物と接触させた後、チタン化合物 (i-2) と接触反応させる方法。

- 10 (11) マグネシウム化合物 (i-1) と、電子供与体 (i-3) と、チタン化合物 (i-2) とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応に先立って、各成分を、電子供与体 (i-3)、有機金属化合物、ハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

- (12) 還元能を有さない液状のマグネシウム化合物 (i-1) と、液状チタン化合物 (i-2) とを、電子供与体 (i-3) の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。
- 15

(13) 上記 (12) で得られた反応生成物に、チタン化合物 (i-2) をさらに反応させる方法。

- (14) 上記 (11) または (12) で得られる反応生成物に、電子供与体 (i-3) およびチタン化合物 (i-2) をさらに反応させる方法。
- 20

(15) マグネシウム化合物 (i-1) と、チタン化合物 (i-2) と、電子供与体 (i-3) とを粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物または芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物 (i-1) のみを、あるいはマグネシウム化合物 (i

ー1)と電子供与体(i-3)とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物(i-1)とチタン化合物(i-2)とを粉碎する工程を含んでいてもよい。また、粉碎後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが用いられる。

(16) マグネシウム化合物(i-1)を粉碎した後、チタン化合物(i-2)を接触させる方法。マグネシウム化合物(i-1)の粉碎時および／または接触時には、電子供与体(i-3)を必要に応じて反応助剤とともに用いる。

(17) 上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18) 金属酸化物、有機マグネシウム(i-1)およびハロゲン含有化合物との接触反応物を、電子供与体(i-3)および好ましくはチタン化合物(i-2)と接触させる方法。

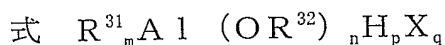
(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物(i-1)を、チタン化合物(i-2)、電子供与体(i-3)、必要に応じてハロゲン含有炭化水素と接触させる方法。

(20) マグネシウム化合物(i-1)とアルコキシチタンとを含む炭化水素溶液と、電子供与体(i-3)および必要に応じてチタン化合物(i-2)と接触させる方法。この際、ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

(21) 還元能を有さない液状のマグネシウム化合物(i-1)と、有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで電子供与体(i-3)およびチタン化合物(i-2)を反応させる方法。

((ii) 有機金属化合物触媒成分)

有機金属化合物触媒成分 (ii) としては、周期表第 1 族～第 3 族から選ばれる金属を含むものが好ましく、具体的には下記に示すような有機アルミニウム化合物、第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、および第 2 族金属
5 の有機金属化合物などを挙げることができる。



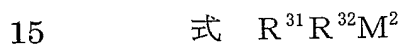
(式中、 R^{31} および R^{32} は炭素原子を通常 1 ～ 15 個、好ましくは 1 ～ 4 個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。X はハロゲン原子を表し、 $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)
10

で示される有機アルミニウム化合物 (ii-1)。



(式中、 M^1 は Li、Na または K であり、 R^{31} は前記と同じである。)

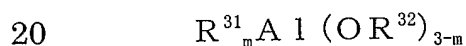
で示される第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物 (ii-2)。



(式中、 R^{31} および R^{32} は上記と同様であり、 M^2 は Mg、Zn または Cd である。)

で示される第 2 族または第 3 族のジアルキル化合物 (ii-3)。

有機アルミニウム化合物 (ii-1) としては、たとえば



(R^{31} および R^{32} は前記と同様であり、 m は好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)

で示される化合物、



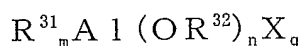
(R^{31} は前記と同様であり、 X はハロゲンであり、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)

で示される化合物、



5 (R^{31} は前記と同様であり、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)

で示される化合物、



(R^{31} および R^{32} は前記と同様であり、 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)

10 で示される化合物などが挙げられる。

((iii) 電子供与体成分)

電子供与体成分 (iii) としては、高立体規則性ポリオレフィンを製造するための電子供与体として公知のものであり、たとえば複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (iii-1)、有機シラン化合物 (iii

15 -2) などが挙げられる。

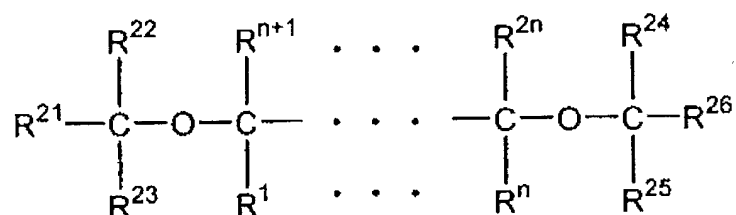
(iii-1) 複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (以下「ポリエーテル化合物」ということもある。) では、これらエーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、硫黄、リン、ホウ素からなる群から選択される 1 種以上であり、原子数は 2 以上である。これらのうちエー

20 テル結合間の原子に比較的嵩高い置換基、具体的には炭素原子数 2 以上であり、好ましくは 3 以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ましくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。

また 2 個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは 3 ~ 20、より好ましくは 3 ~ 10、特に好ましくは 3 ~ 7 の炭素原子が含まれた

化合物が好ましい。このようなポリエーテル化合物としては、たとえば下記式で示される化合物が挙げられる。

化 1



5

式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は、共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。

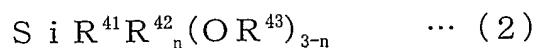
上記のようなポリエーテル化合物としては、具体的に、2- (2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-フェニルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-シクロヘキシルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (ジフェニルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-ナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-フルオロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-デカヒドロナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (p-t-ブチルフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-

- ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメ
トキシプロパン、2, 2-ジエチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジプロピル-1, 3-
ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジブ
チル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、
5 2-メチル-2-ベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1, 3-ジメ
トキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチ
ル-2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジ
メトキシプロパン、2, 2-ビス (p-クロロフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、
2, 2-ビス (2-シクロヘキシルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-
10 イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2- (2-エチルヘキシル) -1, 3-
ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェ
ニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-
ビス (シクロヘキシルメチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル
-1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジブトキシプロパン、2-イ
15 ソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2- (1-メチルブチル) -2-
イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2- (1-メチルブチル) -2-s-ブチル-1, 3-
ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-t-
ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジネオペンチル-1, 3-ジメトキシプロパ
ン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-
20 イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキ
シプロパン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ベンジ
ル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1, 3-ジメト
キシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、
2-シクロペンチル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-

- イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 3-ジフェニル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ジベンジル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ビス (p-メチルフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス (p-クロロフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス (p-フルオロフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 4-ジフェニル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 5-ジフェニル-1, 5-ジメトキシヘキサン、2, 4-ジイソプロピル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 4-ジイソブチル-1, 5-ジメトキシペンタン、2, 4-ジイソアミル-1, 5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1, 3-ジイソブトキシプロパン、1, 2-ジイソブトキシプロパン、1, 2-ジイソブトキシエタン、1, 3-ジイソアミロキシプロパン、1, 3-ジイソネオペンチロキシエタン、1, 3-ジネオペンチロキシプロパン、2, 2-テトラメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ペンタメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ヘキサメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサン、2, 8-ジオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、3, 7-ジオキサビシクロ [3, 3, 1] ノナン、3, 7-ジオキサビシクロ [3, 3, 0] オクタン、3, 3-ジイソブチル-1, 5-オキソノナン、6, 6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1, 1-ビス (ジメトキシメチル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (メトキシメチル) ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、

2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソア
 ミル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル
 -1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメ
 トキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシク
 5 ロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキ
 サン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、
 2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブ
 ロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-
 エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメ
 10 チル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、トリス (p-メトキシフェニル) ホスフィ
 ン、メチルフェニルビス (メトキシメチル) シラン、ジフェニルビス (メトキ
 シメチル) シラン、メチルシクロヘキシルビス (メトキシメチル) シラン、ジ
 -t- ブチルビス (メトキシメチル) シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス (メ
 トキシメチル) シラン、i-プロピル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シランな
 15 どが挙げられる。これらのうち、1, 3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、
 2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル
 -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、
 2, 2-ビス (シクロヘキシルメチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシ
 ル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル
 20 -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シク
 ロペンチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパンが好ましく用いられる。

有機シラン化合物 (iii-2) としては、下記一般式 (2) で表される化合物
 などが挙げられる。



(式(2)中、nは0、1または2、 R^{41} はシクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる基、 R^{42} および R^{43} は炭化水素基を示す。)

式(2)において、 R^{41} の具体的なものとしては、シクロペンチル基、2-
5 メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、3-プロピルシクロペンチル基、3-イソプロピルシクロペンチル基、3-ブチルシクロペンチル基、3-tert-ブチルシクロペンチル基、2,
2-ジメチルシクロペンチル基、2, 3-ジメチルシクロペンチル基、2, 5-
ジメチルシクロペンチル基、2, 2, 5-トリメチルシクロペンチル基、2,
10 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンチル基、2, 2, 5, 5-テトラメチルシクロペンチル基、1-シクロペンチルプロピル基、1-メチル-1-シクロペンチルエチル基などのシクロペンチル基またはその誘導体;シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-3-
15 シクロペンテニル基、2-エチル-3-シクロペンテニル基、2, 2-ジメチル-3-シクロペンテニル基、2, 5-ジメチル-3-シクロペンテニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチル-3-シクロペンテニル基、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-シクロペンテニル基などのシクロペンテニル基またはその誘導体;1, 3-シクロペンタジエニル基、2, 4-シクロペンタジエニル基、
20 1, 4-シクロペンタジエニル基、2-メチル-1, 3-シクロペンタジエニル基、2-メチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、3-メチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、2-エチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、2, 2-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、2, 3-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、2, 5-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、

ル基、2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエニル基などのシクロペンタジエニル基またはその誘導体；さらにシクロペンチル基、シクロペンテニル基またはシクロペンタジエニル基の誘導体としてインデニル基、2-メチルインデニル基、2-エチルインデニル基、2-インデニル基、1-メチル-2-インデニル基、1, 3-ジメチル-2-インデニル基、インダニル基、2-メチルインダニル基、2-インダニル基、1, 3-ジメチル-2-インダニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-インデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-メチル-2-インデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 3-ジメチル-2-インデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

また式(2)において、 R^{42} および R^{43} の炭化水素基の具体的なものとしては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基を挙げることができる。 R^{42} または R^{43} が2個以上存在する場合、 R^{42} 同士または R^{43} 同士は、同一でも異なってもよく、また R^{42} と R^{43} とは同一でも異なってもよい。また式(2)において、 R^{41} と R^{42} とはアルキレン基などで架橋されていてもよい。

式(2)で表される有機ケイ素化合物の中では、 R^{41} がシクロペンチル基であり、 R^{42} がアルキル基またはシクロペンチル基であり、 R^{43} がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物が好ましい。

式(2)で表される有機ケイ素化合物の具体的なものとしては、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 5-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンテニルトリメトキシシラン、3-シクロペンテニルトリメトキシシラン、2,

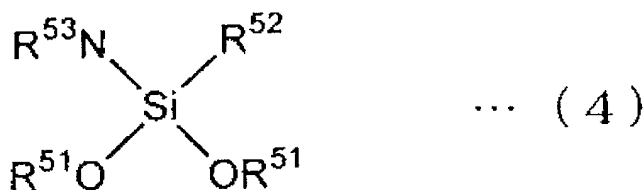
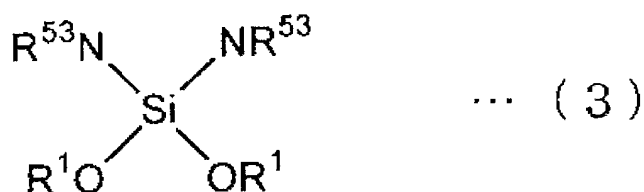
- 4-シクロペンタジエニルトリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、フルオレニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス（2-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（3-tert-ブチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（2，
- 5 3-ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（2，5-ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジ（3-シクロペンテニル）ジメトキシシラン、ビス（2，5-ジメチル-3-シクロペンテニル）ジメトキシシラン、ジ-2，4-シクロペンタジエニルジメトキシシラン、ビス（2，5-ジメチル-2，4-シクロペンタジエニル）ジメトキシシラン、ビス（1-メチル-1-シクロペンチルエチル）ジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンテニルジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジインデニルジメトキシシラン、ビス（1，3-ジメチル-2-インデニル）ジメトキシシラン、シクロペンタジエニルインデニルジメトキシシラン、
- 15 ジフルオレニルジメトキシシラン、シクロペンチルフルオレニルジメトキシシラン、インデニルフルオレニルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンテニルメトキシシラン、トリシクロペンタジエニルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、ビス（2，5-ジメチルシクロペンチル）シクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンテニルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンタジエニルメトキシシラン、ジインデニルシクロ
- 20

ペンチルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン類；その他、エチレンビスシクロペンチルジメトキシシランなどが挙げられる。

本発明において、成分 (iii-2) 有機ケイ素化合物の他の態様としては、下記一般式 (3) または (4) で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。

5

化 2



上記一般式 (3) または (4) において、 R^{51} は炭素原子数 1～8 の炭化水素基を示す。

- 10 炭素原子数 1～8 の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基など炭素原子数 1～8 の飽和脂肪族炭化水素基および炭素原子数 2～8 の不飽和炭化水素基などが挙げられる。これらの
- 15 中で特に好ましくはメチル基である。

R^{52} は炭素原子数 2～24、好ましくは 2～8 の炭化水素基、炭素原子数 2～24、好ましくは 2～8 の炭化水素アミノ基、または炭素原子数 1～24、

好ましくは1～8の炭化水素アルコキシ基である。中でも、炭素原子数2～24の炭化水素基または炭素原子数2～24の炭化水素アミノ基が好ましい。

炭素原子数2～24の炭化水素基として具体的には、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、テキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリイル基などが挙げられる。また、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基が挙げられる。

10 炭素原子数2～24の炭化水素アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルn-プロピルアミノ基、ジn-プロピルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ヘキサメチレンイミノ基などが挙げられる。

15 炭素原子数1～24の炭化水素アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、iso-プロポキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。

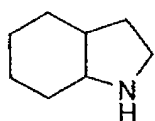
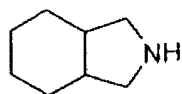
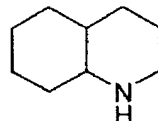
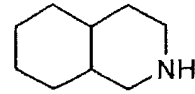
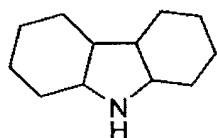
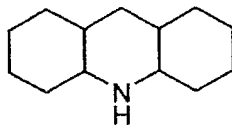
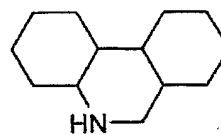
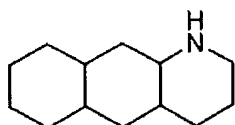
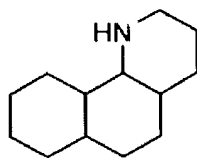
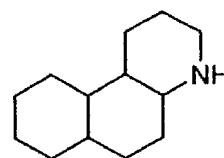
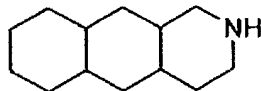
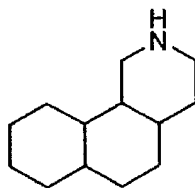
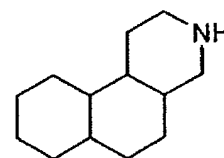
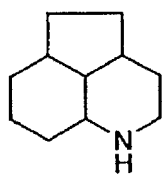
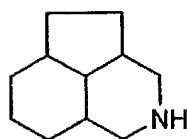
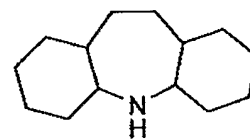
上記の中でも、n-プロピル基、iso-プロピル基などのプロピル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基などのブチル基、シクロペンチル基、ジエチルアミノ基、tert-ブトキシ基などが好適に用いられる。

20 $R^{53}N$ は窒素原子とともに骨格を形成する炭素原子数が7～40の多環式アミノ基である。該多環式アミノ基としては、飽和多環式アミノ基であっても、環の一部または全部が不飽和である多環式アミノ化合物であってもよい。該多環式アミノ基の窒素原子は、有機ケイ素化合物のケイ素原子と直接結合（Si-N結合）する。すなわち、第二級アミンである $R^{53}NH$ の水素原子が外れて

S i とNが化学結合したものである。式（3）において二つのR⁵³N基は同じであつてもよいし、異なつていてもよい。

- R⁵³NHの具体例としては、下記の化学構造式で示すパーヒドロインドール、パーヒドロイソインドール、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン、
- 5 パーヒドロカルバゾール、パーヒドロアクリジン、パーヒドロフェナントリジン、パーヒドロベンゾ（g）キノリン、パーヒドロベンゾ（h）キノリン、パーヒドロベンゾ（f）キノリン、パーヒドロベンゾ（g）イソキノリン、パーヒドロベンゾ（h）イソキノリン、パーヒドロベンゾ（f）イソキノリン、パーヒドロアセキノリン、パーヒドロアセイソキノリン、パーヒドロイミノスチ
- 10 ルベンなどのアミン化合物、およびこれらのアミン化合物において窒素原子以外の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、シクロアルキル基で置換されたアミン化合物が挙げられる。

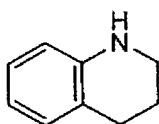
化3

ハ^o-ヒト^oロイソ^oールハ^o-ヒト^oロイツイント^oールハ^o-ヒト^oロキノリンハ^o-ヒト^oロイツキノリンハ^o-ヒト^oロカルバ^oゾールハ^o-ヒト^oロアクリジンハ^o-ヒト^oロフェナントリジンハ^o-ヒト^oロベ^oンゾ^o (g) キノリンハ^o-ヒト^oロベ^oンゾ^o (h) キノリンハ^o-ヒト^oロベ^oンゾ^o (f) キノリンハ^o-ヒト^oロベ^oンゾ^o (g) イソキノリンハ^o-ヒト^oロベ^oンゾ^o (h) イソキノリンハ^o-ヒト^oロベ^oンゾ^o (f) イソキノリンハ^o-ヒト^oロアセキノリンハ^o-ヒト^oロアセイソキノリンハ^o-ヒト^oロミノスチルベン

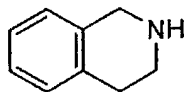
また、R⁵³NHとしては、下記の化学構造式で示すように、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリンなどの環の一部が不飽和である多環状アミノ基、さらには窒素原子以外の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、シクロアルキル基で置換されたアミン化合物

が挙げられる。

化4



1, 2, 3, 4-テトラヒド'ロキノリン

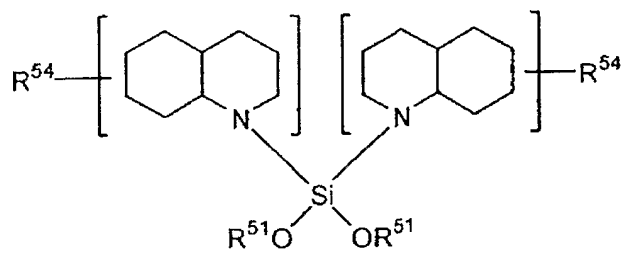


1, 2, 3, 4-テトラヒド'ロイソキノリン

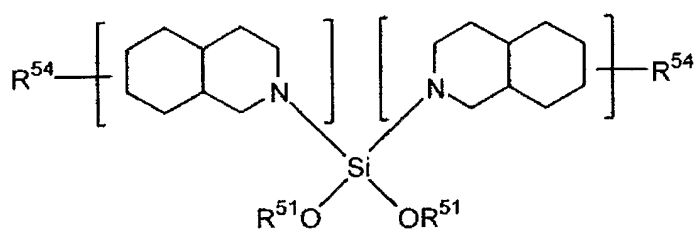
- 5 特に好ましい $R^{53}NH$ としては、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリンおよびそれらの誘導体が挙げられる。

- 式(3)で表される有機ケイ素化合物としては、下記一般式で表されるビスパーヒドロキノリノ化合物、ビスパーヒドロイソキノリノ化合物、(パーヒドロキノリノ)(パーヒドロイソキノリノ)化合物、ビス(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)化合物、ビス(1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ)化合物、(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)(1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ)化合物などが挙げられる。
- 10

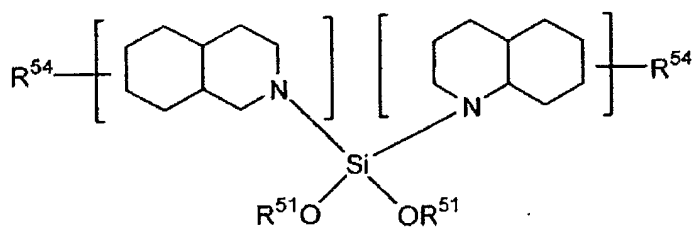
- 15 化5



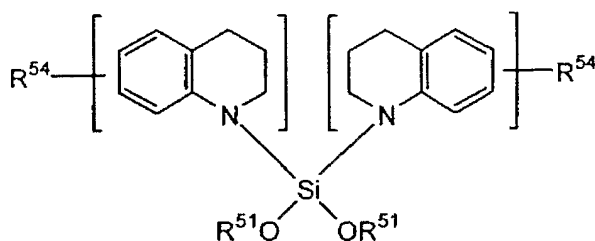
ビスパーヒドロキノリノ化合物



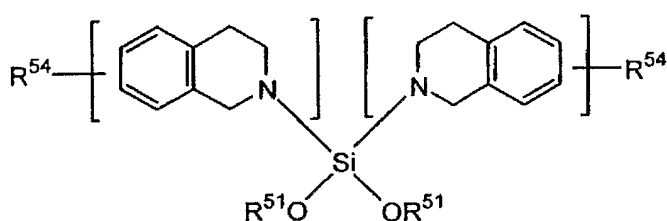
ビスパーヒドロイソキノリノ化合物



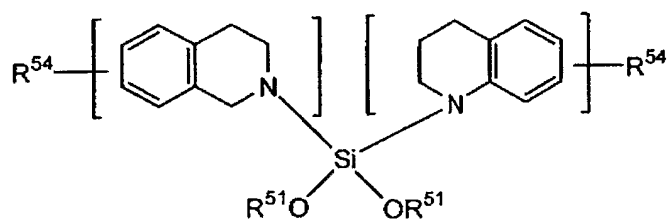
(パーヒドロキノリノ)(パーヒドロイソキノリノ) 化合物



ビス（１，２，３，４－テトラヒドロキノリノ）化合物



ビス（１，２，３，４－テトラヒドロイソキノリノ）化合物



R^{54} は $R^{53}N$ の飽和環上の置換基を表し、水素、または、炭素原子数 1 ～ 24 の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。 R^{54} として好ましいものは、
 5 水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基などが挙げられる。 $R^{53}N$ の飽和環上の炭化水素置換基は 1 以上であってもよい。

ビスパーヒドロキノリノ化合物としては、ビス（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン；

10 ビス（２－メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、ビス（３－メチ

ルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4-メチルパーヒドロキノ
リノ) ジメトキシシラン、ビス (5-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシ
シラン、ビス (6-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7-
5 ーメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (8-メチルパーヒド
ロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (9-メチルパーヒドロキノリノ) ジメ
トキシシラン、ビス (10-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシランな
どのビス (メチル置換パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン;

ビス (2, 3-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2,
4-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 5-ジメチ
10 ルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 6-ジメチルパーヒド
ロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 7-ジメチルパーヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス (2, 8-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシ
シラン、ビス (2, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビ
ス (2, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 4
15 -ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 5-ジメチル
パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 6-ジメチルパーヒド
ロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 7-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジ
メトキシシラン、ビス (3, 8-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシ
ラン、ビス (3, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス
20 (3, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 5
-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 6-ジメチル
パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 7-ジメチルパーヒド
ロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 8-ジメチルパーヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス (4, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシ

ラン、ビス (4, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5, 6-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5, 7-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5, 8-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 7-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 8-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 8-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (8, 9-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (8, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (9, 10-ジメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシランなどのビス (ジメチル置換パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン ;

ビス (2, 3, 4-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 4, 5-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 5, 6-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5, 6, 7-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 7, 8-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 8, 9-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (8, 9, 10-トリメチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシランなどのビス (トリメチル置換パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン化合物 ;

(パーヒドロキノリノ)(2-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、

(パーヒドロキノリノ) (3-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
(パーヒドロキノリノ) (4-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
(パーヒドロキノリノ) (5-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
(パーヒドロキノリノ) (6-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
5 (パーヒドロキノリノ) (7-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
(パーヒドロキノリノ) (8-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
(パーヒドロキノリノ) (9-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
(パーヒドロキノリノ) (10-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン
などが挙げられる。

10 上記の化合物の中でも、ビス (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシランが好適である。

ビスパーヒドロイソキノリノ化合物としては、ビス (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン；

ビス (1-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3-
15 メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (5-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (8-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (9-メ
20 チルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (10-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどのビス (メチル置換パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン化合物；

ビス (1, 3-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (1, 4-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (1,

5-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(1, 6-ジ
メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(1, 7-ジメチル
パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(1, 8-ジメチルパーヒ
ドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(1, 9-ジメチルパーヒドロイ
5 ソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(1, 10-ジメチルパーヒドロイソキ
ノリノ) ジメトキシシラン、ビス(3, 4-ジメチルパーヒドロイソキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス(3, 5-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメト
キシシラン、ビス(3, 6-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシ
ラン、ビス(3, 7-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
10 ビス(3, 8-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(3,
9-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(3, 10-
ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(4, 5-ジメ
チルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(4, 6-ジメチルパー
ヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(4, 7-ジメチルパーヒドロ
15 イソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(4, 8-ジメチルパーヒドロイソキ
ノリノ) ジメトキシシラン、ビス(4, 9-ジメチルパーヒドロイソキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス(4, 10-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメ
トキシシラン、ビス(5, 6-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシ
シラン、ビス(5, 7-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
20 ビス(5, 8-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(5,
9-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(5, 10-
ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(6, 7-ジメチ
ルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(6, 8-ジメチルパー
ヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス(6, 9-ジメチルパーヒドロ

イソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 10-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 8-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 9-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 10-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (8, 9-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
5 ビス (8, 10-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (9, 10-ジメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどの
ビス (ジメチル置換パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン化合物 ;

ビス (1, 3, 4-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
10 ビス (3, 4, 5-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (4, 5, 6-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (5, 6, 7-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (6, 7, 8-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (7, 8, 9-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
15 ビス (8, 9, 10-トリメチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン
などのビス (トリメチル置換パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン化合物 ;

(パーヒドロイソキノリノ) (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (3-メチルパーヒドロイソキノリノ)
20 ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (4-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (5-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (6-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (7-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ)

ノ) (8-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (9-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロイソキノリノ) (10-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどが挙げられる。

- 5 上記の化合物の中でも、ビス (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランが好適である。

(パーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) 化合物としては、(パーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (1-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (3-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (4-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (5-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (6-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (7-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (8-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (9-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(パーヒドロキノリノ) (10-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(2-メチルパーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(3-メチルパーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(4-メチルパーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(5-メチルパーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(6-メチルパーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(7-メチルパーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(8-メチルパーヒドロキノリノ)

ノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(9-メチルパーヒドロキ
 ノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(10-メチルパーヒ
 ドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(2-メチルパー
 ヒドロキノリノ) (1-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
 5 (3-メチルパーヒドロキノリノ) (3-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメ
 トキシシラン、(4-メチルパーヒドロキノリノ) (4-メチルパーヒドロイソ
 キノリノ) ジメトキシシラン、(5-メチルパーヒドロキノリノ) (5-メチル
 パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(6-メチルパーヒドロキノリノ)
 (6-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(7-メチルパーヒ
 10 ドロキノリノ) (7-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、(8
 -メチルパーヒドロキノリノ) (8-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキ
 シシラン、(9-メチルパーヒドロキノリノ) (9-メチルパーヒドロイソキノ
 リノ) ジメトキシシラン、(10-メチルパーヒドロキノリノ) (10-メチル
 パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどが挙げられる。

15 上記の化合物の中でも、(パーヒドロキノリノ) (パーヒドロイソキノリノ)
 ジメトキシシランが好適である。

ビス(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)化合物としては、ビス(1, 2,
 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン；

ビス(2-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシ
 20 ラン、ビス(3-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキ
 シシラン、ビス(4-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメ
 トキシシラン、ビス(6-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)
 ジメトキシシラン、ビス(7-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリ
 ノ) ジメトキシシラン、ビス(8-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキ

ノリノ) ジメトキシシラン、ビス (9-メチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシランなどのビス (メチル置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン化合物;

ビス (2, 3-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメト
5 キシシラン、ビス (2, 4-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリ
ノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 6-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒ
ドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 7-ジメチルー1, 2, 3, 4
-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 8-ジメチルー1,
2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 9-ジメ
10 チルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3,
4-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
ビス (3, 6-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシ
シシラン、ビス (3, 7-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス (3, 8-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロ
15 キノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 9-ジメチルー1, 2, 3, 4-テ
トラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 6-ジメチルー1, 2,
3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 7-ジメチルー
1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 8
-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビ
20 ス (4, 9-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシ
シラン、ビス (6, 7-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス (6, 8-ジメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロ
キノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 9-ジメチルー1, 2, 3, 4-テ
トラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 8-ジメチルー1, 2,

3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (7, 9-ジメチル
-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (8, 9
-ジメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシランなど
のビス (ジメチル置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシ
5 シラン化合物;

ビス (2, 3, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス (2, 3, 6-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラ
ヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 3, 7-トリメチル-1, 2,
3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 3, 8-トリ
10 メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2,
3, 9-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシ
ラン、ビス (3, 4, 6-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリ
ノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 4, 7-トリメチル-1, 2, 3, 4-テ
トラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 4, 8-トリメチル-1,
15 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 4, 9-
トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビ
ス (4, 6, 7-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメ
トキシシラン、ビス (4, 6, 8-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒド
ロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 6, 9-トリメチル-1, 2, 3,
20 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 7, 8-トリメ
チル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6,
7, 9-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシ
ラン、ビス (7, 8, 9-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリ
ノ) ジメトキシシランなどのビス (トリメチル置換-1, 2, 3, 4-テトラ

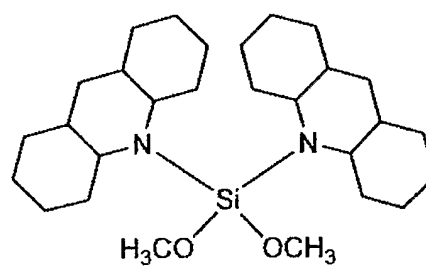
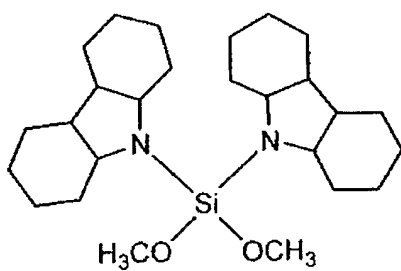
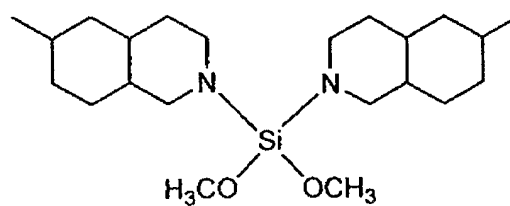
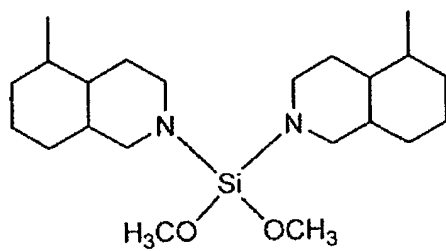
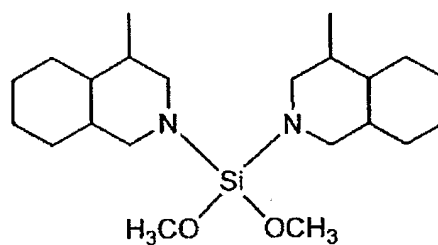
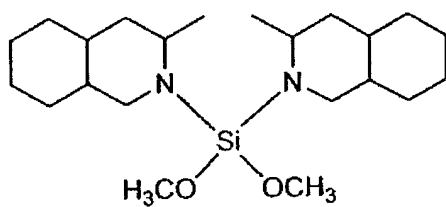
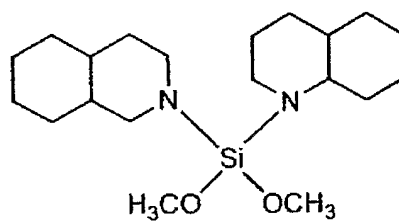
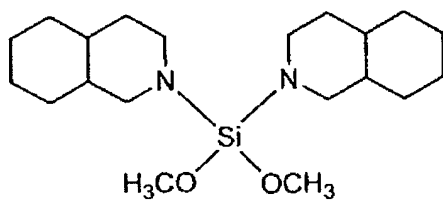
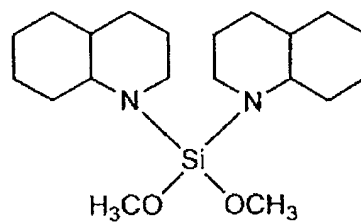
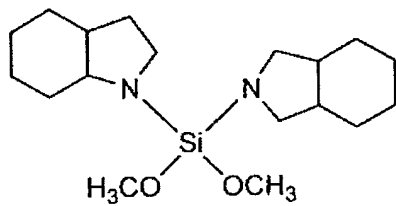
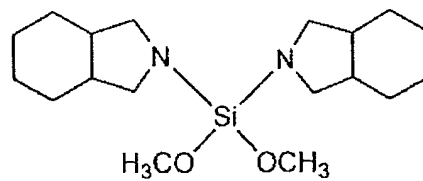
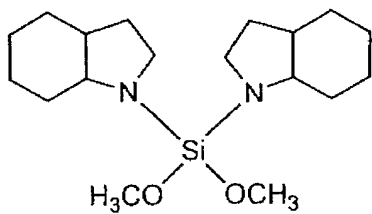
ヒドロキノリノ) ジメトキシシラン化合物;

ビス (2, 3, 4, 6-テトラメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノ
リノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 3, 4, 7-テトラメチルー1, 2, 3,
4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (2, 3, 4, 8-テト
5 ラメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス
(2, 3, 4, 9-テトラメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、ビス (3, 4, 6, 7-テトラメチルー1, 2, 3, 4-
テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3, 4, 6, 8-テトラメ
チルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (3,
10 4, 6, 9-テトラメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメト
キシシラン、ビス (4, 6, 7, 8-テトラメチルー1, 2, 3, 4-テトラ
ヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (4, 6, 7, 9-テトラメチルー
1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ビス (6, 7,
8, 9-テトラメチルー1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジメトキシ
15 シランなどのビス (テトラメチル置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリ
ノ) ジメトキシシランなどが挙げられる。

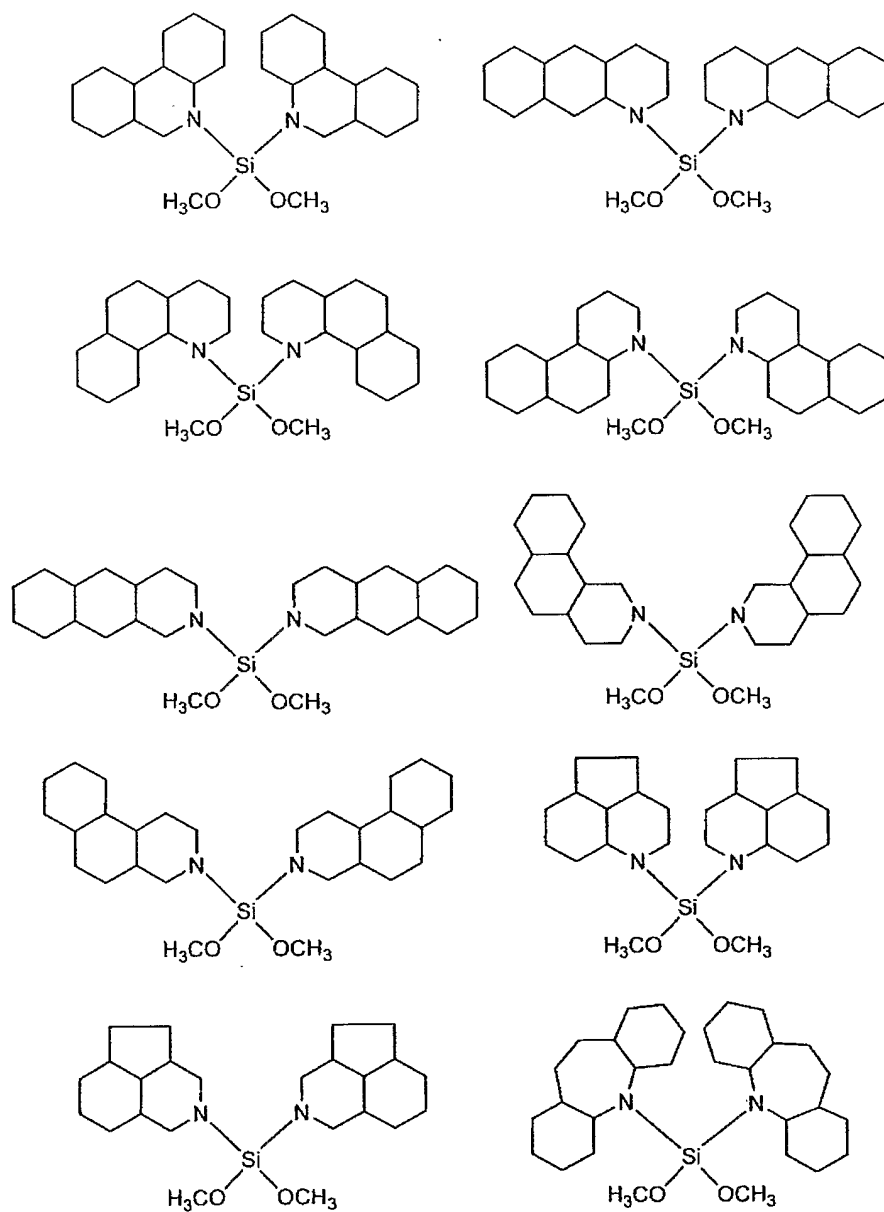
上記の化合物の中でも、ビス (1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ) ジ
メトキシシランが好適である。

式 (3) で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、下記の化学構造式
20 で示される化合物が挙げられる。

化7

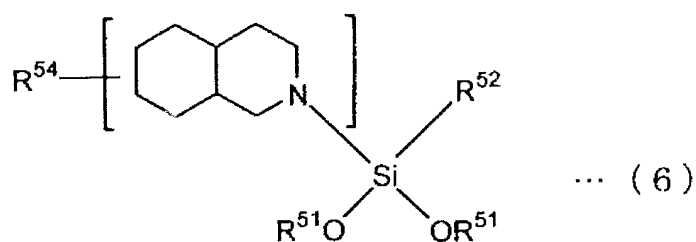
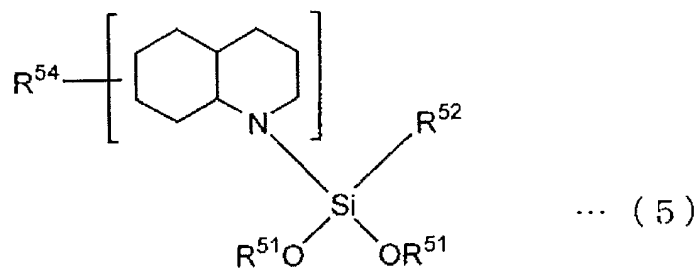


化 8



- 5 式(4)で表される有機ケイ素化合物としては、下記式(5)で表されるパーヒドロキノリノ化合物、下記式(6)で表されるパーヒドロイソキノリノ化合物などが挙げられる。

化 9



5 R^{54} は $R^{53}N$ の飽和環上の置換基を表し、水素原子、炭素原子数 1 ~ 24 の不飽和脂肪族炭化水素基または炭素原子数 2 ~ 24 の不飽和炭化水素基である。

R^{54} として好ましいのは、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基などが挙げられる。また、 $R^{53}N$ の飽和環上の炭化水素置換基は 1 以上であってもよい。

10 式 (5) で表される化合物としては、エチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*n*-プロピル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*iso*-プロピル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*n*-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*iso*-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*tert*-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*sec*-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*n*-ペンチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、*iso*-ペンチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、

15

シクロペンチル（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-ヘキシル（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、シクロヘキシル（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、デキシル（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-オクチル（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、フェニル（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、ピペリジノ（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、ジエチルアミノ（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*iso*-プロポキシ（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*tert*-ブトキシ（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシランなどのパーヒドロキノリノシラン化合物；

エチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-プロピル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*iso*-プロピル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-ブチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*iso*-ブチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*tert*-ブチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*sec*-ブチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-ペンチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*iso*-ペンチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラシクロペンチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-ヘキシル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、シクロヘキシル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、デキシル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-オクチル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、*n*-デシル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、2-デカリノ（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、フェニル（2-メチルパーヒドロキノリノ）ジメトキシシランなどの2-メチルパーヒドロキノリノシラン化合物；

- iso-プロピル (3-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、iso-
プロピル (4-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル
(5-メチルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (6-メ
チルパーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (7-メチルパー
5 ヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (8-メチルパーヒドロキ
ノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (9-メチルパーヒドロキノリノ)
ジメトキシシラン、iso-プロピル (10-メチルパーヒドロキノリノ) ジメト
キシシランなどのメチル置換パーヒドロキノリノシラン化合物などが挙げられ
る。
- 10 上記の化合物の中でも、エチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、
n-プロピル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (パー
ヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、n-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメ
トキシシラン、iso-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、tert
-ブチル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、sec-ブチル (パーヒドロ
15 キノリノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (パーヒドロキノリノ) ジメト
キシシラン、n-ヘキシル (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ピペリ
ジノ (パーヒドロキノリノ) ジメトキシシラン、ジエチルアミノ (パーヒドロ
キノリノ) ジメトキシシラン、tert-ブトキシ (パーヒドロキノリノ) ジメ
トキシシランなどの化合物が好適である。
- 20 式 (6) で表される化合物としては、エチル (パーヒドロイソキノリノ) ジ
メトキシシラン、n-プロピル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、
iso-プロピル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-ブチル (パー
ヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-ブチル (パーヒドロイソキノ
リノ) ジメトキシシラン、tert-ブチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシ

シシラン、sec-ブチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-ペンチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、iso-ペンチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、シクロペンチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-ヘキシル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、シクロヘキシル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、テ
5 キシル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-オクチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-デシル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、2-デカリノ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、フェニル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、ピペリジノ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、ジエチルアミノ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、iso-プロポキシ（パーヒドロイソキノリノ）ジメト
10 キシシラン、tert-ブトキシ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシランなどのパーヒドロイソキノリノシラン化合物；

エチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-プロ
15 ピル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、iso-プロピル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-ブチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、iso-ブチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、tert-ブチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、sec-ブチル（2-メチルパーヒドロ
20 イソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-ペンチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、iso-ペンチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、シクロペンチル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、n-ヘキシル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシシラン、シクロヘキシル（2-メチルパーヒドロイソキノリノ）ジ

メトキシシラン、テキシル（２－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、*n*－オクチル（２－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、フェニル（２－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランなどの２－メチルパーヒドロイソキノリノシラン化合物；

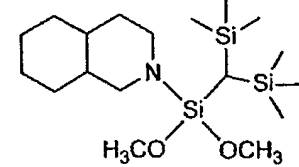
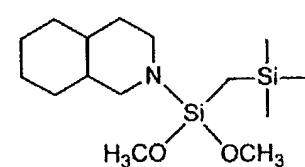
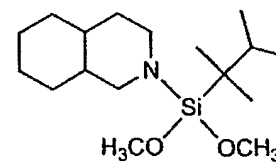
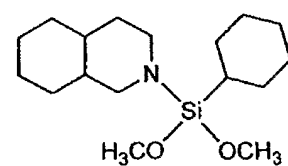
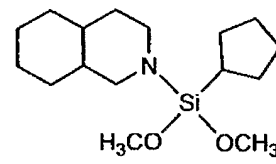
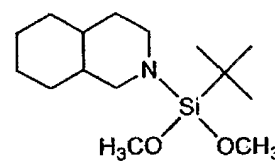
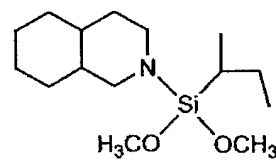
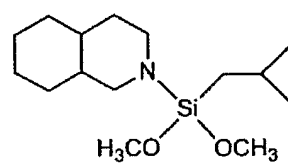
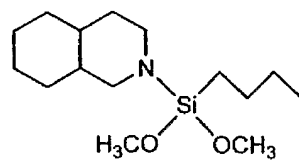
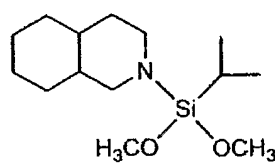
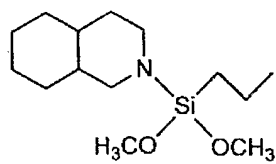
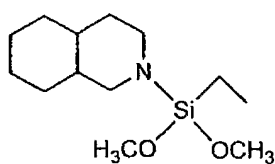
- 5 iso－プロピル（３－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－
プロピル（４－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－
プロピル（５－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－プロピ
ル（６－メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－プロピル（７
10 －メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－プロピル（８－
メチルパーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－プロピル（９－メチル
パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－プロピル（１０－メチルパーヒ
ドロイソキノリノ）ジメトキシシランなどのメチル置換パーヒドロイソキノリ
ノシラン化合物などが挙げられる。

- 上記の中でも、エチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、*n*－
15 プロピル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、iso－プロピル（パー
ヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、*n*－ブチル（パーヒドロイソキノリノ）
ジメトキシシラン、iso－ブチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、
tert－ブチル（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、sec－ブチル（パー
ヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、シクロペンチル（パーヒドロイソ
20 キノリノ）ジメトキシシラン、*n*－ヘキシル（パーヒドロイソキノリノ）ジメ
トキシシラン、ピペリジノ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、tert
－ブトキシ（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランジエチルアミノ（パー
ヒドロイソキノリノ）ジメトキシシランなどの化合物が好適である。

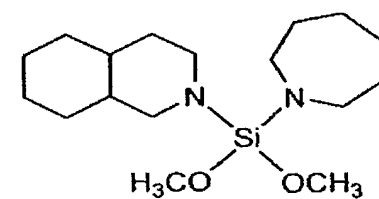
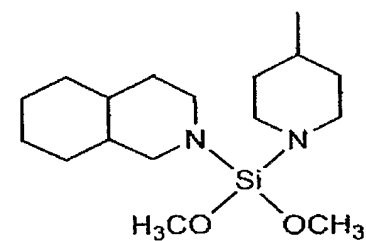
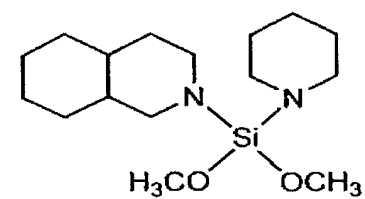
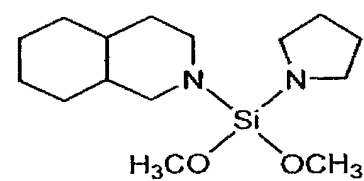
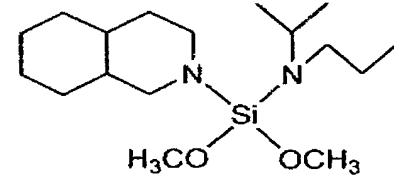
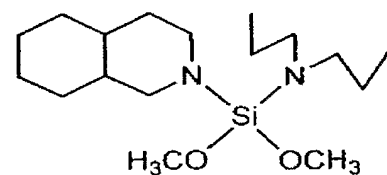
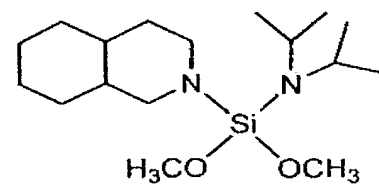
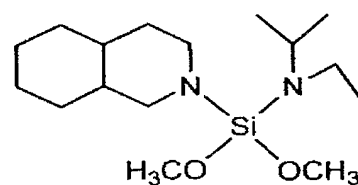
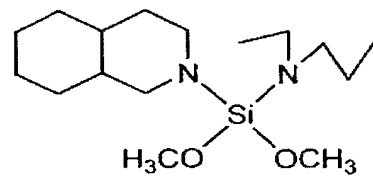
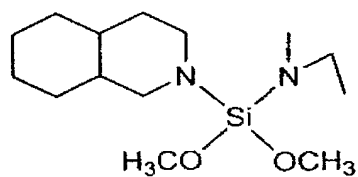
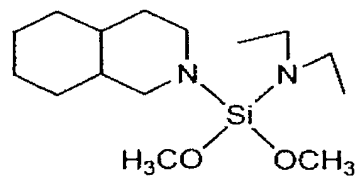
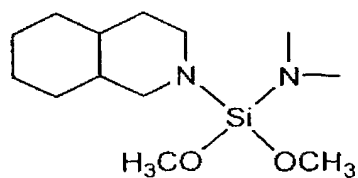
式（６）で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、下記の化学構造式

で示される化合物が挙げられる。

化 10



化 1 1



上記の飽和多環式アミノ基を2個有する有機ケイ素化合物には、飽和多環式

アミノ基の部分に幾何異性体、すなわち、シス体およびトランス体が存在するため、(トランス-多環式アミノ)(トランス-多環式アミノ)ジアルコキシシラン、(シス-多環式アミノ)(シス-多環式アミノ)ジアルコキシシラン、(トランス-多環式アミノ)(シス-多環式アミノ)ジアルコキシシランが存在する。

- 5 具体例として、ビス(トランス-パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(シス-パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(トランス-パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(シス-パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシランなどが挙げられる。

- 10 上記のような固体状チタン触媒成分(i)、有機金属化合物触媒成分(ii)、および電子供与体成分(iii)からなる触媒を用いて結晶性ポリプロピレンブロック共重合体(A)を製造するに際して、予め予備重合を行うこともできる。

予備重合は、固体状チタン触媒成分(i)、有機金属化合物触媒成分(ii)、および必要に応じて電子供与体成分(iii)の存在下に、オレフィンを重合させる。

- 15 予備重合に用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などの分岐構造を有するオレフィンなどを用いることができる。これらは共重合させてもよい。
- 20

予備重合は、固体状チタン触媒成分 (i) 1 g 当たり 0.1 ~ 1000 g 程度、好ましくは 0.3 ~ 500 g 程度の重合体が生成するように行うことが望ましい。予備重合量が多すぎると、本重合における (共) 重合体の生成効率が低下することがある。予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりかなり高濃度で触媒を用いることができる。

本重合の際には、固体状チタン触媒成分 (i) (または予備重合触媒) を重合容積 1 リットル当たりチタン原子に換算して約 0.0001 ~ 50 ミリモル、好ましくは約 0.001 ~ 10 ミリモルの量で用いることが望ましい。有機金属化合物触媒成分 (ii) は、重合系中のチタン原子 1 モルに対する金属原子量で約 1 ~ 2000 モル、好ましくは約 2 ~ 500 モル程度の量で用いることが望ましい。有機ケイ素化合物触媒成分 (iii) は、有機金属化合物触媒成分 (ii) の金属原子 1 モル当たり約 0.001 ~ 50 モル、好ましくは約 0.01 ~ 20 モル程度の量で用いることが望ましい。

重合媒体として、不活性炭化水素類を用いてもよく、また液状のプロピレンを重合媒体としてもよい。また各段の重合条件は、重合温度が約 -50 ~ +200 °C、好ましくは約 20 ~ 100 °C の範囲で、また重合圧力が常圧 ~ 9.8 MPa (ゲージ圧)、好ましくは約 0.2 ~ 4.9 MPa (ゲージ圧) の範囲内で適宜選択される。

(B) エラストマー性重合体

本発明で用いられるエラストマー性重合体 (B) としては、好ましくはオレフィン系エラストマーおよびスチレン系エラストマーが挙げられる。

(オレフィン系エラストマー)

オレフィン系エラストマーとしては炭素原子数 2 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10 の α -オレフィンから選ばれる 2 種以上の α -オレフィンの共重合体を使用

できる。炭素原子数 2 ～ 20 の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどが挙げられる。

- 5 オレフィン系エラストマーとして具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム、エチレン・ヘキセン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム、エチレン・デセン共重合体ゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン・エチレン共重合体などのジエン成分を含まない非晶性または低結
- 10 晶性の α -オレフィン共重合体；エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・1, 4-ヘキサジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・シクロオクタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・メチレンノルボルネン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムなどのエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重
- 15 合体ゴム；エチレン・ブタジエン共重合体ゴムなどが挙げられる。

オレフィン系エラストマーとしては、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が好ましい。エラストマー性重合体 (B) として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を用いると、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れた組成物を得ることができる。

20 (スチレン系エラストマー)

スチレン系エラストマーとは、スチレン単位を 20 % 以上含むエラストマーをいう。

スチレン系エラストマーとして具体的には、SBR (スチレン・ブタジエンランダム共重合体)、SBS (スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合

体)、SEBS (スチレン・エチレン/ブチレン・スチレンブロック共重合体)、ポリスチレンーポリイソプレンブロック共重合体、SIS (スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体) およびSIS水添物 (SEPS) などが挙げられ、たとえば、クレイトン (Kraton: シェル化学 (株) 製)、キャリ
5 フレックスTR (シェル化学 (株) 製)、ソルプレン (フィリップスペトロリアム社製)、ユーロプレンSOLT (アニッチ社製)、タフプレン (旭化成 (株) 製)、ソルプレンーT (日本エラストマー社製)、JSRTR (日本合成ゴム社製)、電化STR (電気化学社製)、クインタック (日本ゼオン社製)、クレイトンG (シェル化学 (株) 製)、タフテック (旭化成 (株) 製) などの商品名で市
10 販されている。

本発明ではスチレン系エラストマーとして、SEBSが好ましく用いられる。

SEBSは、一般的にスチレン・ブタジエンブロック共重合体であるSBS (スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体) の水添物として知られている。

15 SEBSは、ポリスチレンブロック単位とポリエチレン/ブチレンゴムブロック単位とからなる熱可塑性エラストマーである。このようなSEBSでは、ハードセグメントであるポリスチレンブロック単位が物理架橋 (ドメイン) を形成してゴムブロック単位の橋かけ点として存在しており、このポリスチレンブロック単位間に存在するポリエチレン/ブチレンゴムブロック単位はソフト
20 セグメントであってゴム弾性を有している。

本発明のSEBSは、ポリスチレン単位を14~40モル%の量で含有していることが望ましい。なおスチレンから導かれる単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測定される値である。

SEBSのメルトフローレート (MFR; ASTM D1238に準拠して2

30℃、2.16kg 荷重下で測定)は0.01～100g/10分、好ましくは0.1～50g/10分であることが望ましい。

本発明では、SEBSとともにSBSおよび他のスチレン・共役ジエン系共重合体またはこれらの完全もしくは不完全水素化物を用いることができる。

- 5 本発明で用いられる(B)エラストマー性重合体の極限粘度 $[\eta]_e$ は、前記(A)結晶性プロピレンブロック共重合体のn-デカン可溶分の極限粘度 $[\eta]_a$ との間に次の(7)式の関係があることが樹脂組成物滞留時の衝撃強度がより低下しにくいため好ましい。

$$0.5 \leq [\eta]_e / [\eta]_a \leq 3.2 \quad \dots (7)$$

- 10 またエラストマー性重合体(B)は、MFRが0.5～30g/10分、好ましくは2～15g/10分の範囲にあることが好ましい。エラストマー性重合体(B)としてMFRが上記範囲内にあるものを用いると、耐衝撃性が良好で、熔融滞留で低下しにくい。

(C) 無機充填剤

- 15 本発明で用いられる無機充填剤(C)としては、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、マイカ、ケイ酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維などが挙げられる。無機充填剤(C)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で使用することもできる。

- 20 無機充填剤(C)としては、タルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクが好ましい。

タルクは平均粒径が1～5 μ m、好ましくは1～3 μ mのものが望ましい。

組成物

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、結晶性プロピレンブロック共重合体(A)を55～94重量%、好ましくは55～85重量%の割合で、エラ

ストマー性重合体（B）を1～20重量%、好ましくは5～15重量%の割合で、無機充填剤（C）を5～25重量%、好ましくは8～20重量%の割合で含有している。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で
5 あれば必要に応じて上記以外の他のポリマー類および／または添加剤などが配合されている。

上記の他のポリマー類としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレンなどが挙げられる。

また添加剤としては、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、耐光安定剤、
10 老化防止剤、酸化防止剤、脂肪酸金属塩、軟化剤、分散剤、充填剤、着色剤、滑剤、顔料などが挙げられる。

前記酸化防止剤としてはフェノール系、イオウ系またはリン系のいずれの酸化防止剤でも配合することができる。酸化防止剤の配合量は結晶性プロピレンブロック共重合体（A）100重量部に対して0.01～1重量部、好ましくは
15 は0.05～0.3重量部とすることが望ましい。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法としては、プロピレンブロック共重合体（A）、エラストマー性重合体（B）および無機充填剤（C）、必要に応じて耐熱安定剤などを、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダーまたはタンブラブレンダーなどで混合し、得られた組成物を押出機な
20 どを用いて目的とするポリプロピレン樹脂組成物のペレットとして得る方法を挙げることができる。

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、

容量10ozの射出成形機中で該組成物を230℃で3分間溶融保持した後、ASTM D 256の方法に準じた試験片を成形し、48時間後に測定したア

イゾット衝撃強度の値 ($J/m : IZ_{230-3}$) と、同一の射出成形機中で該組成物を $250^{\circ}C$ で 30 分間溶融保持した後、同様の方法で試験片を成形し、48 時間後に測定したアイゾット衝撃強度の値 ($J/m : IZ_{250-30}$) との比が以下の関係

$$5 \quad 1. \quad 0 \leq (IZ_{250-30} / IZ_{230-3}) \leq 0.5$$

好ましくは

$$1. \quad 0 \leq (IZ_{250-30} / IZ_{230-3}) \leq 0.55$$

より好ましくは

$$1. \quad 0 \leq (IZ_{250-30} / IZ_{230-3}) \leq 0.6$$

10 を満たす。

IZ_{250-30} / IZ_{230-3} の値が上記範囲内であると、成形機内などでエラストマー成分が分離することがなく、衝撃強度の低下が少ない。

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、成形時の流動性に優れ、しかも曲げ弾性率、耐衝撃性、硬度および脆化温度などの物性のバランスに優れてい

15 る。

また、エラストマー成分とポリプロピレンマトリックスとの相溶性がよいため、押出機、射出成形機、プランジャー内に溶融樹脂を滞留させても、成形機内などでエラストマー成分が分離することがなく、衝撃強度の低下が少ない。

このため本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、射出成形用の樹脂原料として

20 好適に利用することができる。

従って、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、自動車内外装材、家庭電化製品、たとえばバンパー、インパネ、トリムなど各種の製品を製造するための素材として有用である。

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、本発明における各物性の測定は次の方法に基づいて行った。

メルトフローレート (MFR) :

- 5 ASTM D 1238 に準拠した条件にて測定した。

曲げ弾性率 (FM) :

ASTM D 790 に準拠した条件にて測定した。

極限粘度 $[\eta]$:

ポリプロピレンを 135℃デカリンに溶解して測定した。

- 10 Mw/Mn :

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定した。

GPC 測定条件は次の通りである。

装置 : Waters 社製、GPC 150CV

カラム : ポリマーラボラトリーズ社製、PL カラム (Mixed-B, 35

- 15 0 mm×2)

データ処理装置 : ミレニアム

測定温度 : 135℃

測定溶媒 : オルトジクロロベンゼン

校正曲線 : 既知分子量の単分散ポリスチレンを使用した。

- 20 Mz/Mw :

GPC にて測定した。

アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm 分率) :

^{13}C -NMR にて測定した。

室温 n-デカン不溶部、室温 n-デカン可溶部

上述した方法にて測定した。

アイゾット衝撃強度 (23°C) :

ASTM D 256 に準拠した条件にて測定した。

熱変形温度 (HDT) (荷重 0.45 MPa) :

- 5 アイゾット衝撃強度と同様に得られた射出成形品について、ASTM D 648 に準拠した条件にて測定した。

脆化温度 (BT) :

ASTM D 746 に準拠した条件にて測定した。

(製造例 1)

10 結晶性プロピレンブロック共重合体 (A1-1) の製造

(固体媒成分の調製)

- 窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500 ml の丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム 10 g およびトルエン 500 ml を装入し、懸濁状態とした。この中に、室温の四塩化チタン 500 ml を装入し、攪拌しながら 50°C まで昇温し、次いで、ジ-iso-オクチルフタレート 52 ml を添加後、さらに昇温して 100°C でジエチルフタレート 15 ml を添加し、次いで、系内の温度を 115°C に昇温して、室温での粘度が 100 cSt のジメチルポリシロキサン 40 ml を添加して 2 時間反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、トルエン 800 ml および四塩化チタン 200 ml を用いて 100°C にて 15 分間処理し、さらにトルエン 1000 ml を用いて 100°C にて 3 回洗浄した。その後ステアリン酸ナトリウム 8 g、トルエン 800 ml および四塩化チタン 200 ml を新たに加え、100°C で 2 時間攪拌しながら処理し、その後 40°C の n-ヘプタン 1000 ml にて 8 回洗浄して固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中の Ti 含有量を測定したところ、2.5 重量%

であった。

(前重合触媒の調製)

上記固体触媒成分 60 g、トリエチルアルミニウム 30.8 ml、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシシラン 10.4 ml、ヘプタン 60 リットルを内容量 200 リットルのオートクレーブに装入し、内温 5
5 度に保ちプロピレン 180 g を装入し、60 分間攪拌後、固体成分を沈降させ、ヘプタン 120 リットル追加後、上澄み液を除去した。再びヘプタン 161 リットルを装入した。上澄み液を除去後、ヘプタンを追加し、全ヘプタン量を 60 リットルとし、スラリー状の前重合触媒（触媒スラリー（1））を得た。

10 (重合)

内容量 66 リットルの環状反応器にプロピレンを 30 kg/時間、水素を 20.5 N リットル/時間、触媒スラリー（1）を固体触媒成分として 0.23 g/時間、トリエチルアルミニウム 2.5 ml/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン 1.3 ml/時間の割合で連続的に供給し、気相の存在しない満液
15 の状態にて重合した。環状反応器の温度は 67℃であり、圧力は 3.6 MPa/G であった。

得られたスラリーは、内容量 90 リットルのベッセル重合器へ連続的に送りさらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15 kg/時間、水素を 10.3 N リットル/時間の割合で供給した。重合温度は 64℃、圧力は 3.3 MPa/G で重合を行った。
20

得られたスラリーの分散媒をガス化させ、気固分離を行った後、480 リットルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。エチレン/（エチレン+プロピレン）=0.32（モル比）、水素/（エチレン+プロピレン）=0.077（モ

ル比)、重合温度70℃、圧力0.9MPa/Gで重合を行った。このような操作により結晶性プロピレンブロック共重合体(A1-1)を得た。

(製造例2)

結晶性プロピレンブロック共重合体(A1-2)の製造

- 5 内容量66リットルの環状反応器にプロピレンを30kg/時間、水素を205Nリットル/時間、触媒スラリー(1)を固体触媒成分として0.23g/時間、トリエチルアルミニウム2.5ml/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン1.3ml/時間の割合で連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。環状反応器の温度は67℃であり、圧力は3.6MPa
- 10 /Gであった。

得られたスラリーは、内容量90リットルのベッセル重合器へ連続的に送りさらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を103Nリットル/時間の割合で供給した。重合温度は64℃、圧力は3.3MPa/Gで重合を行った。

- 15 得られたスラリーの分散媒をガス化させ、気固分離を行った後、480リットルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.43(モル比)、水素/(エチレン+プロピレン)=0.095(モル比)、重合温度70℃、圧力0.9MPa/Gで重合を行った。このような操
- 20 作により結晶性プロピレンブロック共重合体(A1-2)を得た。

(製造例3)

結晶性プロピレンブロック共重合体(A1-3)の製造

(前重合触媒の調製)

製造例1で用いたものと同様の固体状触媒成分60g、トリエチルアルミニ

ウム 30.8 ml、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシシラン 20.8 ml、ヘプタン 60リットルを内容量200リットルのオートクレーブに装入し、内温5度に保ちプロピレンを180g装入し、60分間攪拌後、固体成分を沈降させ、ヘプタン 120リットル追加後、上澄み液を除去した。再びヘプタン 161リットルを装入した。上澄み液を除去後、ヘプタンを追加し、全ヘプタン量を 60リットルとし、スラリー状の前重合触媒（触媒スラリー（2））を得た。

（重合）

内容量66リットルの環状反応器にプロピレンを30kg/時間、水素を150Nリットル/時間、触媒スラリー（2）を固体触媒成分として0.23g/時間、トリエチルアルミニウム 2.5ml/時間、エチル（パーヒドロキシイソキノリノ）ジメトキシシラン 1.4ml/時間の割合で連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。環状反応器の温度は67℃であり、圧力は3.6MPa/Gであった。

得られたスラリーは、内容量90リットルのベッセル重合器へ連続的に送りさらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を170Nリットル/時間の割合供給した。重合温度は64℃、圧力は3.3MPa/Gで重合を行った。

得られたスラリーの分散媒をガス化させ、気固分離を行った後、480リットルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。エチレン/（エチレン+プロピレン）=0.31（モル比）、水素/（エチレン+プロピレン）=0.047（モル比）、重合温度70℃、圧力1.2MPa/Gで重合を行った。このような操作により結晶性プロピレンブロック共重合体（A1-3）を得た。

(製造例 4)

結晶性プロピレンブロック共重合体 (A 1-4) の製造

気相重合器での圧力を 0.4 MPa / G (エチレン / (エチレン + プロピレン) = 0.33 (モル比)) としたこと以外は、製造例 1 と同様の方法で重合を行
5 行い、結晶性プロピレンブロック共重合体 (A 1-4) を得た。

(製造例 5)

結晶性プロピレンブロック共重合体 (A 1-5) の製造

内容量 66 リットルの環状反応器にプロピレンを 30 kg / 時間、水素を 2
0.5 N リットル / 時間、触媒スラリー (1) を固体触媒成分として 0.23 g
10 / 時間、トリエチルアルミニウム 2.5 ml / 時間、ジシクロペンチルジメト
キシシラン 1.3 ml / 時間の割合で連続的に供給し、気相の存在しない満液
の状態にて重合した。環状反応器の温度は 67 °C であり、圧力は 3.6 MPa
/ G であった。

得られたスラリーは、内容量 90 リットルのベッセル重合器へ連続的に送り
15 さらに重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15 kg / 時間、水素を 10
3 N リットル / 時間の割合で供給した。重合温度は 64 °C、圧力は 3.3 MPa
/ G で重合を行った。

得られたスラリーの分散媒をガス化させ、気固分離を行った後、480 リッ
トルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エ
20 チレン / プロピレンブロック共重合を行った。エチレン / (エチレン + プロピ
レン) = 0.33 (モル比)、水素 / (エチレン + プロピレン) = 0.077 (モ
ル比)、重合温度 70 °C、圧力 1.2 MPa / G で重合を行った。このような操
作により結晶性プロピレンブロック共重合体 (A 1-5) を得た。

上記製造例および比較製造例で得られた結晶性プロピレンブロック共重合体

の物性を下記表 1 に示す。

表 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	比較 製造例 1	比較 製造例 2
結晶性プロピレンブロック共重合	A 1-1	A 1-2	A 1-3	A 1-4	A 1-5
プロピレン単独重合体部 ペンタッド分率 (mmmm)	98.1	98.1	98.3	98.0	98.1
室温 n-デカン可溶分 可溶分重量 (重量%)	23	22	24	10	37
エチレン含有量 (mol%)	40	48	41	40	40
$[\eta]$ (dl/g)	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5
MFR (g/10分)	29	30	45	40	8

5

(製造例 6)

10 結晶性プロピレン系重合体 (A 2-1) の製造

(前重合触媒の調製)

製造例 1 で用いたものと同様の固体状触媒成分 250 g、トリエチルアルミニウム 32.1 g およびヘプタン 125 リットルを内容量 200 リットルのオートクレーブに装入し、内温 10℃ に保ちプロピレンを 180 g 装入し、3
15 0 分間攪拌後、四塩化チタン 18 g を装入して前重合触媒 (3) を得た。

(重合)

内容量 500 リットルの重合器①にヘプタン 87 リットル/時間、触媒として上記前重合触媒 (3) を 9.6 g/時間、トリエチルアルミニウムを 18.

2 g/時間およびジシクロペンチルジメトキシシランを37.2 g/時間の割合で連続的に供給し、温度60℃で実質的に水素の存在しない条件下で重合器①の内圧を0.69 MPaに保つようにプロピレンを装入した（第1段目の重合）。重合器①のスラリーをサンプリングし、ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ を測定したところ9.1 dl/gであった。

得られたスラリーを内容量500リットルの重合器②へ連続的に送り、さらに重合した。重合器②にはヘプタンを32リットル/時間の割合で装入し、温度70℃で重合器②の内圧を0.69 MPa、気相部の水素濃度を10容量%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給した（第2段目の重合）。

10 重合器②を出たスラリーから未反応のモノマーを除去した後、通常の方法でヘプタンを遠心分離し、その後80℃、9.3 MPaで10時間乾燥し、パウダー状の結晶性プロピレン系重合体（A2-1）を得た。結晶性プロピレン系重合体（A2-1）は80 kg/時間の割合で得られた。この結晶性プロピレン系重合体（A2-1）は、MFRが3.1 g/10分であり、 M_w/M_n が15で

15 あり、 M_z/M_w が5であった。また、物質収支から算出した最終的に得られた結晶性プロピレン系重合体（A2-1）に占める第1段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は20重量%であった。

（製造例7）

結晶性プロピレン系重合体（A2-2）の製造

20 第1段目の重合で重合器①の内圧を0.69 MPaに保つようにエチレン/（エチレン+プロピレン）=0.04（モル比）を装入したことおよび第2段目の重合で気相部の水素濃度を40容量%に保つようにプロピレンおよび水素を連続的に供給したこと以外は、製造例6と同様の方法で重合および乾燥を行い結晶性プロピレン系重合体（A2-2）を得た。重合器①のスラリーをサンプ

リングし、プロピレン・エチレンランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]$ を測定したところ 9.5 dl/g であった。

結晶性プロピレン系重合体 (A 2-2) は、MFR が 2.5 g/10 分 であり、 M_w/M_n が 1.5 であり、 M_z/M_w が 5 であり、エチレン含有量が 1.9 重量% であり、物質収支から算出した第 1 段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は 30 重量% であった。

(製造例 8)

結晶性プロピレン系重合体 (A 2-3) の製造

重合器①および重合器②で重合されるポリマーの重合量配分を変更したこと
10 以外は、製造例 6 と同様の方法で重合および乾燥を行い結晶性プロピレン系重合体 (A 2-3) を得た。

結晶性プロピレン系重合体 (A 2-3) は、MFR が 0.05 g/10 分 であり、 M_w/M_n が 1.3 であり、 M_z/M_w が 6 であった。また、物質収支から算出した最終的に得られた結晶性プロピレン系重合体 (A 2-3) に占める第 1
15 段目の重合で生成したポリプロピレンの割合は 65 重量% であった。

重合器①のスラリーをサンプリングし、ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ を測定したところ 9.0 dl/g であった。

[成分 B]

成分 B (エラストマー性重合体) としては以下のものを用いた。

20 B 1 : エチレン・ブテン-1 系エラストマー (商品名 : タフマー A 4050、三井化学 (株) 製、MFR = 6 g/10 分 、)

B 2 : エチレン・オクテン系エラストマー (商品名 : タフマー H 430、三井化学 (株) 製、MFR = 8 g/10 分 、)

B 3 : エチレン・ヘキセン系エラストマー (商品名 : エボリユー S P 054

0、三井化学（株）製、MFR=8 g/10分)

B4：スチレン系エラストマー（商品名：クレイトン G1657、シェルジ
ヤパン社製、MFR=8 g/10分)

[成分C]

- 5 C1：タルク（商品名：ハイファイラー5000PJ、松村産業製、平均粒径＝
2.2 μm)

実施例および比較例

- 表2および3に示した配合処方 of 結晶性プロピレンブロック共重合体、エラ
ストマー性重合体、タルクおよび下記添加剤、顔料をタンブラーミキサーにて
10 ドライブレンドした後、2軸混練押出機（テクノベル社製、ZSK-30）に
て、210℃で熔融混練してペレット化した。

このペレットを射出成形機にて試験片に成形し、物性試験および外観評価を
行った。ここで用いた添加剤、顔料の種類、組成物100重量部に対する配合
量は下記の通りである。

15 添加剤

Irganox1010（商品名、チバスペシャルティーケミカルズ社製）：0.10重
量部

Irgafos168（商品名、チバスペシャルティーケミカルズ社製）：0.10重量
部

- 20 サノールLS770（商品名、三共株式会社製）：0.15重量部

Chimassorb944（商品名、チバスペシャルティーケミカルズ社製）：0.15
重量部

ステアリン酸カルシウム（日本油脂株式会社製）：0.10重量部

顔料

カーボンブラック：0.30重量部

酸化チタン：0.05重量部

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配合 (重量部)						
(A 1) 成分	A1-1 (72)	A1-1 (72)	A1-1 (68)	A1-1 (72)	A1-2 (72)	A1-3 (62)
(A 2) 成分	A2-1 (4)	A2-1 (4)	A2-1 (4)	A2-1 (4)	A2-1 (4)	A2-2 (8)
(B) 成分	B1 (4)	B2 (4)	B3 (8)	B4 (4)	B1 (4)	B1 (15)
(C) 成分	C1 (20)	C1 (20)	C1 (20)	C1 (20)	C1 (20)	C1 (15)
MFR (g/10 分)	2 5	2 6	2 7	2 7	2 5	2 7
FM (MPa)	2 2 8 0	2 2 6 0	2 3 5 0	2 2 9 0	2 3 1 0	1 5 5 0
I Z ₂₃₀₋₃ (J/m)	3 5 1	3 6 2	3 0 0	4 0 5	3 0 8	5 8 7
I Z ₂₅₀₋₃₀ (J/m)	2 2 7	2 3 2	1 7 7	2 8 8	1 7 2	3 9 9
HDT (°C)	1 2 5	1 2 4	1 2 7	1 2 3	1 2 4	1 1 8
BT (°C)	- 4	- 3	- 1	- 5	- 5	- 2 4
滞留 I Z 保持率 I						
Z ₂₅₀₋₃₀ /I Z ₂₃₀₋₃	0. 6 5	0. 6 4	0. 5 9	0. 7 1	0. 5 6	0. 6 8
フローマーク発生点						
(cm)	○	○	○	○	○	○

表 3

	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合 (重量部)						
(A 1) 成分	A1-3 (62)	A1-1 (77)	A1-4 (72)	A1-4 (62)	A1-1 (76)	A1-5 (75)
(A 2) 成分	A2-1 (8)	A2-3 (1.5)	A2-1 (4)	A2-1 (4)	—	A2-1 (4)
(B) 成分	B2 (15)	B1 (1.5)	B1 (4)	B1 (14)	B1 (4)	B1 (1)
(C) 成分	C1 (15)	C1 (20)	C1 (20)	C1 (20)	C1 (20)	C1 (20)
MFR (g/10 分)	28	22	28	24	29	5
FM (MPa)	1540	2270	2380	2290	2210	1470
IZ ₂₃₀₋₃ (J/m)	612	328	115	370	383	622
IZ ₂₅₀₋₃₀ (J/m)	435	221	56	159	249	441
HDT (°C)	117	124	132	125	122	106
BT (°C)	-25	-2	> 10	-1	-4	-20
滞留 IZ 保持率 I						
IZ ₂₅₀₋₃₀ /IZ ₂₃₀₋₃	0.71	0.67	0.49	0.43	0.65	0.71
フーマーク発生点 (cm)	○	○	○	○	×	×

産業上の利用可能性

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、機械物性に優れ、かつフローマークやウェルドマークがないなどの外観に優れた成形体を得られるので、自動車用部品の原料などとして好ましく使用でき、その工業的価値が高い。

請 求 の 範 囲

1. (A) (d 1) 室温 n-デカン不溶部と (d 2) 室温 n-デカン可溶部と
 からなり、上記 (d 2) 室温 n-デカン可溶部は、その含有割合が 15～35
 重量%の範囲にあり、共重合体のメルトフローレート (ASTM D 1238 :
 5 230℃、荷重 2160 g で測定) が 5～80 g / 10 分の範囲にある結晶性
 プロピレンブロック共重合体 94～55 重量%と、
 (B) エラストマー性重合体 1～20 重量%と、
 (C) 無機充填剤 5～25 重量%と
 を含む組成物であって、
- 10 容量 10 oz の射出成形機中で該組成物を 230℃で3分間溶融保持した後、
 ASTM D 256 の方法に準じた試験片を成形し、48時間後に測定したアイ
 ズット衝撃強度の値 (J / m : I Z₂₃₀₋₃) と、同一の射出成形機中で該組成物
 を 250℃で30分間溶融保持した後、同様の方法で試験片を成形し、48時
 間後に測定したアイズット衝撃強度の値 (J / m : I Z₂₅₀₋₃₀) との比が、以下
 15 の関係

$$1. 0 \geq (I Z_{250-30} / I Z_{230-3}) \geq 0.5$$
 を満たすポリプロピレン樹脂組成物。
 2. 上記 (d 1) 室温 n-デカン不溶部のメルトフローレート (ASTM D
 1238 : 230℃、荷重 2160 g で測定) が 10～300 g / 10 分の範
 20 囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法で測定した Mz
 / Mw (Mz : Z 平均分子量、Mw : 重量平均分子量) が 3.0 以上である請
 求項 1 に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
 3. 上記 (d 1) 室温 n-デカン不溶部が、(a-1) 135℃デカリン中で
 測定される極限粘度 [η] が 6～13 dl / g の高分子量ポリプロピレン部 0.

5～10重量%と、(a-2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6 dl/g未満の低分子量ポリプロピレン部 99.5～90重量%とからなる請求項1または2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

4. 上記(d1) 室温n-デカン不溶部の ^{13}C -NMRで測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm)が97%以上である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

5. 上記(d2) 室温n-デカン可溶部が、エチレン含有量が20～50モル%の範囲にあり、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が1～5 dl/gの範囲にあるプロピレン・エチレンランダム共重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

6. 上記(A) 結晶性プロピレンブロック共重合体が、(A-1) 結晶性プロピレンブロック共重合体 99.5～80重量%と、(A-2) プロピレン単体重合体および/または(A-3) プロピレンランダム共重合体 0.5～20重量%との組成物である請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

7. 上記(A-2) プロピレン単体重合体および(A-3) プロピレンランダム共重合体が、

(a-1) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6～13 dl/gの範囲にある高分子量ポリプロピレン 10～80重量%と、

(a-2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6 dl/g未満の低分子量ポリプロピレン 90～20重量%とからなる組成物である請求項6に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

8. 上記(A-2) プロピレン単体重合体および(A-3) プロピレンランダム共重合体が、

(a-1) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が6～13 dl/g

g の範囲にある高分子量ポリプロピレン 10～35 重量%と、

(a-2) 135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 6 dl/g 未満の低分子量ポリプロピレン 90～65 重量%と

からなる組成物である請求項7に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

- 5 9. 上記(A-1)結晶性プロピレンブロック共重合体が、(d1)室温n-デカン不溶部と(d2)室温n-デカン可溶部とからなり、上記(d2)室温n-デカン可溶分の含有量が17～35重量%の範囲にあり、メルトフローレート(ASTM D 1238: 230℃、荷重2160gで測定)が10～100g/10分の範囲にある請求項6に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
- 10 10. 上記エラストマー性重合体(B)が、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る請求項1～9のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
11. 上記エラストマー性重合体(B)が、メルトフローレート(ASTM D 1238: 230℃、荷重2160gで測定)が0.5～30g/10分である
- 15 請求項1～10のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。
12. 無機充填剤(C)がタルクである請求項1～11のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L53/00

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-41088 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text & WO 02/94933 A1	1-12
A	JP 9-227735 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 02 September, 1997 (02.09.97), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 7-286022 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text (Family: none)	1-12

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

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

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2003 (04.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-155188 A (Japan Polychem Corp.), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-172466 A (Japan Polychem Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-72828 A (Japan Polychem Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2002-249635 A (Japan Polychem Corp.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-181473 A (Japan Polychem Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text & WO 01/48083 A1 & EP 1195406 A1	1-12
A	JP 2001-151978 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text (Family: none)	1-12
P,A	JP 2003-253084 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-41088 A (三井化学株式会社) 2003. 02. 13, 全文献 & WO 02/94933 A1	1-12
A	JP 9-227735 A (三井石油化学工業株式会社) 1997. 09. 02, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 7-286022 A (三井石油化学工業株式会社) 1995. 10. 31, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-155188 A (日本ポリケム株式会社) 2002. 05. 28, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-172466 A (日本ポリケム株式会社) 2001. 06. 26, 全文献 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-72828 A (日本ポリケム株式会社) 2001. 03. 21, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-249635 A (日本ポリケム株式会社) 2002. 09. 06, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-181473 A (日本ポリケム株式会社) 2001. 07. 03, 全文献 & WO 01/48083 A1 & EP 1195406 A1	1-12
A	JP 2001-151978 A (株式会社グランドポリマー) 2001. 06. 05, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
P A	JP 2003-253084 A (三井化学株式会社) 2003. 09. 10, 全文献 (ファミリーなし)	1-12