

(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2009-149755

(P2009-149755A)

(43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 53/00 (2006.01)		C O 8 L 53/00	4 F 0 7 4
C O 8 L 23/04 (2006.01)		C O 8 L 23/04	4 J 0 0 2
C O 8 F 297/08 (2006.01)		C O 8 F 297/08	4 J 0 2 6
C O 8 J 9/04 (2006.01)		C O 8 J 9/04 C E S	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2007-328411 (P2007-328411)	(71) 出願人	596133485
(22) 出願日	平成19年12月20日 (2007.12.20)		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	小林 美孝
			千葉県市原市五井海岸5-1 日本ポリプロ株式会社内
		(72) 発明者	大野 勝彦
			千葉県市原市五井海岸5-1 日本ポリプロ株式会社内
		Fターム(参考)	4F074 AA17 AA24B BA03 BA20 BA24 CA26 DA02 DA08 DA12 DA35
			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樹脂組成物、その製造方法及び発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】発泡成形に好適な溶融特性、発泡成形時の機械強度が高いプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を提供する。

【解決手段】30～95重量%のプロピレン重合体(B-1)と5～70重量%のオレフィンランダム共重合体(B-2)からなるプロピレン系ブロック共重合体(B)100重量部に対して、135℃のテトラリン中で測定した極限粘度([η])が15～100 dl/gであるエチレン重合体(A)0.01～5.0重量部を含む樹脂組成物であって、GPCで測定した重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Q値:Mw/Mn)が10～20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樹脂組成物、その製造方法及び発泡成形体などを提供した。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

30～95重量%の下記プロピレン重合体（B-1）と5～70重量%のオレフィンランダム共重合体（B-2）からなるプロピレン系ブロック共重合体（B）100重量部に対して、135℃のテトラリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が15～100dl/gであるエチレン重合体（A）0.01～5.0重量部を含む樹脂組成物であって、

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量（ M_w ）の数平均分子量（ M_n ）に対する比（Q値： M_w/M_n ）が10～20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樹脂組成物。

プロピレン重合体（B-1）：135℃のo-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が6dl/g未満である低分子量プロピレン重合体（B-1-1）50～95重量%と、極限粘度が6～15dl/gである高分子量プロピレン重合体（B-1-2）5～50重量%からなるプロピレン重合体。

【請求項 2】

前記オレフィンランダム共重合体（B-2）は、エチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンとを重合して、135℃のo-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が8～25dl/g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樹脂組成物。

【請求項 3】

前記プロピレン重合体（B-1）のMFR（230℃、2.16kg荷重）が50～1000g/10分であ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樹脂組成物。

【請求項 4】

前記プロピレン重合体（B-1）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量（ M_w ）の数平均分子量（ M_n ）に対する比（Q値： M_w/M_n ）が5～18であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物。

【請求項 5】

発泡成形に好適な溶融特性を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物。

【請求項 6】

エチレン重合体（A）と、プロピレン重合体部（B-1）およびオレフィンランダム共重合体部（B-2）を有するプロピレン系ブロック共重合体（B）とを含むプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を製造する方法において、

プロピレン系ブロック共重合体（B）は、（I）チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分と（II）有機アルミニウム化合物と（III）電子供与体とから形成されてなるオレフィン重合用触媒の存在下で、下記の工程（b-1-1）及び（b-1-2）より成る工程（b-1）並びに工程（b-2）を行って製造されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法。

工程（b-1-1）：水素の存在下にプロピレンを重合して、135℃のo-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度が6dl/g未満である低分子量プロピレン重合体（B-1-1）を製造する工程。

工程（b-1-2）：実質的に水素の非存在下にプロピレンを重合して、135℃の135℃のo-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度が6～15dl/gの高分子量プロピレン重合体（B-1-2）を製造する工程。

工程（b-2）：実質的に水素の非存在下でエチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンとを重合して、135℃のo-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が8～25dl/gのオレフィンランダム共重合体（B-2）を製造する工程。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

前記工程 (b-1-1)、(b-1-2) 及び (b-2) は、2～3 槽から成る連続槽による連続重合工程であることを特徴とする請求項 6 に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

前記エチレン重合体 (A) は、前記工程 (b-1) に先立って、下記の工程 (a-2) を行って製造されることを特徴とする請求項 6 に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法。

工程 (a-2)：オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレン単独、またはエチレンと炭素数 3～12 の α -オレフィンからなる群から選ばれる 1 以上のモノマーを重合して、オレフィン重合用触媒中の金属原子 1 g に対して、0.01～500 g のエチレン重合体 (A) を製造する予備活性化工程。

【請求項 9】

前記工程 (a-2) に先立って、下記の工程 (a-1) を行うことを特徴とする請求項 8 に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法。

工程 (a-1)：オレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンを重合して、(I) チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分 1 g に対して、0.01～100 g のポリプロピレンを製造し担持させる予備重合工程。

【請求項 10】

(II) 有機アルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウム及び／又はトリイソブチルアルミニウムであることを特徴とする請求項 6～9 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】

(III) 電子供与体は、有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項 6～10 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を用いることを特徴とする発泡成形体。

【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樹脂組成物、その製造方法及びそのプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を用いる発泡成形体に関し、更に詳しくは、エチレン重合体 (A) と、プロピレン重合体部 (B-1) およびオレフィンランダム共重合体部 (B-2) を有するプロピレン系ブロック共重合体 (B) とを含む、発泡成形に好適な溶融特性を有するプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物、その製造方法及びそのプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を用いる発泡成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン樹脂は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため、各成形分野に広く用いられている。しかしながら、ポリプロピレン樹脂は、結晶性であるために溶融時の粘度及び溶融張力が小さいために、中空成形、押出成形、押出發泡成形、射出發泡成形等の発泡性、成形性が十分満足できるものではないのが実状である。

【0003】

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溶融し、あるいは溶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發泡成形、また、射出成形型内へ射出すると同時に発泡させる射出發泡成形方法が多く行なわれている。

【0004】

特に近年は、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。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なポリプロピレン樹脂の単独重合体の分子量は、メルトフローレート（以下、MFRともいう）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、溶融張力が得られないために、十分な発泡性能が得られないという問題があった。

【0005】

同様に、射出成形用途として用いられるポリプロピレン系ブロック共重合体においても、射出成形工程の生産性を向上させるために、ポリプロピレン系ブロック共重合体のMFRを高くすることが望まれている。

10

【0006】

ポリプロピレン系ブロック共重合体の高い品質を維持した上でブロック共重合体のMFRを高める為に、ポリプロピレン系ブロック共重合体の成分、重合体成分中のポリプロピレンからなる重合体成分、ポリプロピレンとその他のモノマーとのランダム共重合体成分から成る成分、主としてポリプロピレンからなる重合体成分のMFRを一層高くすることが望まれる。

そのため、ポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂を射出発泡成形用途に用いた場合も同様にMFRが高くなることから、射出発泡成形に必要な溶融張力が得られないために、十分な発泡性能が得られないという問題があった。

【0007】

20

熱可塑性エラストマーの射出発泡成形方法（例えば、特許文献1参照。）が開示されているが、一般に非架橋である熱可塑性エラストマー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、溶融張力、発泡性が必要とされるが、流動性と、溶融張力及び発泡性との性能は、相反するものである。

【0008】

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2～30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加する手法が提案されている。

30

しかしながら、これらの組成物は、所望とされる溶融張力を十分満足するには至っていない。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、十分な溶融特性を得られていないことを発明者等は見出している（例えば、特許文献2、3参照。）。

【0009】

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、高溶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 20 dl/g 以上のポリエチレン含有予備重合触媒を用いて高溶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。

40

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、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った。

【0010】

この他に、極限粘度が 15 dl/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、高溶融張力を有するオレフィン（共

50

）重合体組成物およびその製造方法も知られているが、射出発泡成形に適した組成物、製造方法について何ら記載がない（例えば、特許文献 6、7 参照。）。

【0011】

このように、ポリプロピレン樹脂の射出発泡性能という意味では、従来の組成物、特に高 MFR であるポリプロピレンにおいては、射出発泡成形体の外観が損なわれる、また、発泡成形時に発泡はするものの、成形時に破泡してしまい発泡体としての性能が低下することがあった。このような発泡成形体は、機械的強度が低下し、自動車材料等の強度が要求される分野では不利となる。溶融特性に優れ、且つ発泡性能を併せ持つ、発泡成形体の強度が十分な性能を示すポリプロピレン成形体はなく、更なる改良技術の開発が望まれている。

10

【特許文献 1】特開平 8-207074 号公報

【特許文献 2】特開 2001-59949 号公報

【特許文献 3】特開 2002-90333 号公報

【特許文献 4】特許第 3176932 号公報

【特許文献 5】特開平 5-222122 号公報

【特許文献 6】特開平 4-55410 号公報

【特許文献 7】特許第 3270056 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

20

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、エチレン重合体（A）と、プロピレン重合体部（B-1）およびオレフィンランダム共重合体部（B-2）を有するプロピレン系ブロック共重合体（B）とを含み、発泡成形に好適な溶融特性、発泡成形時の機械強度が高いプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、プロピレン系ブロック共重合体（B）と、エチレン重合体（A）とを含む樹脂組成物であって、

プロピレン系ブロック共重合体（B）は、135℃の o-ジクロロベンゼン（以下 ODCB と略す）中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が 6 dl/g 未満である低分子量プロピレン部（B-1-1）50～95 重量%、135℃の ODCB で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）6～15 dl/g の高分子量プロピレン部（B-1-2）5～50 重量%から成るプロピレン重合体（B-1）と、オレフィンランダム共重合体（B-2）からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量（ M_w ）の数平均分子量（ M_n ）に対する比（Q 値： M_w/M_n ）が 10～20 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樹脂組成物を得ることにより、流動性及び溶融特性に優れ射出発泡成形に適したプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を見出し、本発明に到達した。

30

【0014】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、30～95 重量%の下記プロピレン重合体（B-1）と 5～70 重量%のオレフィンランダム共重合体（B-2）からなるプロピレン系ブロック共重合体（B）100 重量部に対して、135℃のテトラリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が 15～100 dl/g であるエチレン重合体（A）0.01～5.0 重量部を含む樹脂組成物であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量（ M_w ）の数平均分子量（ M_n ）に対する比（Q 値： M_w/M_n ）が 10～20 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樹脂組成物が提供される。

40

プロピレン重合体（B-1）：135℃の o-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が 6 dl/g 未満である低分子量プロピレン重合体（B-1-1）50～95 重量%と、極限粘度が 6～15 dl/g である高分子量プロピレン重合体（B-1-2）5～50 重量%からなるプロピレン重合体。

50

【0015】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記オレフィンランダム共重合体（B-2）は、エチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンとを重合して、135℃の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が8～25 dl/g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樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、前記プロピレン重合体（B-1）のMFR（230℃、2.16 kg荷重）が50～1000 g/10分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樹脂組成物が提供される。

【0016】

また、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、前記プロピレン重合体（B-1）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量（Mw）の数平均分子量（Mn）に対する比（Q値：Mw/Mn）が5～18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樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、発泡成形に好適な溶融特性を有することを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物が提供される。

【0017】

一方、本発明の第6の発明によれば、エチレン重合体（A）と、プロピレン重合体部（B-1）およびオレフィンランダム共重合体部（B-2）を有するプロピレン系ブロック共重合体（B）とを含むプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を製造する方法において、

プロピレン系ブロック共重合体（B）は、（I）チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分と（II）有機アルミニウム化合物と（III）電子供与体とから形成されてなるオレフィン重合用触媒の存在下で、下記の工程（b-1-1）及び（b-1-2）より成る工程（b-1）並びに工程（b-2）を行って製造されることを特徴とする第1～5のいずれかの発明に係るプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法が提供される。

工程（b-1-1）：水素の存在下にプロピレンを重合して、135℃の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度が6 dl/g未満である低分子量プロピレン重合体（B-1-1）を製造する工程。

工程（b-1-2）：実質的に水素の非存在下にプロピレンを重合して、135℃の135℃の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度が6～15 dl/gの高分子量プロピレン重合体（B-1-2）を製造する工程。

工程（b-2）：実質的に水素の非存在下でエチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンとを重合して、135℃の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）が8～25 dl/gのオレフィンランダム共重合体（B-2）を製造する工程。

【0018】

また、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、前記工程（b-1-1）、（b-1-2）及び（b-2）は、2～3槽から成る連続槽による連続重合工程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樹脂組成物の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第8の発明によれば、第6の発明において、前記エチレン重合体（A）は、前記工程（b-1）に先立って、下記の工程（a-2）を行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樹脂組成物の製造方法が提供される。

工程（a-2）：オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレン単独、またはエチレンと炭素数3～12の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーを重合して、オレフィン重合用触媒中の金属原子1gに対して、0.01～500gのエチレン重合体（A）を製造する予備活性化工程。

【0019】

本発明の第 9 の発明によれば、第 8 の発明において、前記工程（a-2）に先立って、下記の工程（a-1）を行うことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法が提供される。

工程（a-1）：オレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンを重合して、（I）チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分 1 g に対して、0.01～100 g のポリプロピレンを製造し担持させる予備重合工程。

また、本発明の第 10 の発明によれば、第 6～9 のいずれかの発明において、（II）有機アルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウム及び／又はトリイソブチルアルミニウム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樹脂組成物の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第 11 の発明によれば、第 6～10 のいずれかの発明において、（III）電子供与体は、有機ケイ素化合物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樹脂組成物の製造方法が提供される。

【0020】

また、本発明の第 12 の発明によれば、第 1～5 のいずれかの発明に係るプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を用いることを特徴とする発泡成形体が提供される。

【発明の効果】

【0021】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、溶融特性及び発泡性能に優れたプロピレン系ブロック共重合体を用いる用途に好適である。

また、本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、中空成形、押出発泡成形等に用いられるが、特に、自動車部品や家電部品に代表される射出発泡成形用途に好適に用いることができる。また、本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、自由末端鎖分岐を有しないため、リサイクル性に優れる。

さらに、本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を用いてなる発泡成形体は、プロピレン系ブロック共重合体の高い品質を維持しており、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体に好適なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下に、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物、その製造方法およびこのプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物から形成した発泡成形体について、具体的かつ詳細に説明する。

【0023】

1. プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物

（1）重合体樹脂組成物成分

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物（以下、「プロピレン重合体樹脂組成物」ともいう。）は、以下の各重合体樹脂組成物成分からなるものである。以下、重合体樹脂組成物成分について、詳細に説明する。

【0024】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、特定の極限粘度を持つ高分子量ポリエチレン（A）及びプロピレン系ブロック共重合体（B）よりなる樹脂組成物である。

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、溶融特性と発泡特性に優れたものであるため、特に、射出発泡成形等の流動性及び発泡特性が同時に必要とされる成形に優位である。

【0025】

本発明における Mn、Mw、Mz の測定方法は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）を Waters 社製、GPC150-C 型機、ポリマーラボラトリーズ社製カラム Plmixed B を用いて測定した。ポリスチレンを標準物質として、測定温度 135℃、溶媒 o-ジクロロベンゼン中（以下、ODCB と略す）で測定したものである。

【0026】

10

20

30

40

50

GPCによって得られる情報としては、以下のものが挙げられる。

(i) M_n ：数平均分子量：ポリマーの分子数に直接関係する物性値を測定することによって求められる最も基本的な平均分子量で、分子の総数に依存する。

(ii) M_w ：重量平均分子量：測定される物性値がポリマーの重量に直接関係するとき求められる平均分子量であって、分子量の2乗平均であり、 M_n より高重合度分子に依存する。

(iii) M_z ：Z平均分子量：最も高次の平均分子量で、分子量の3乗平均である。

(iv) M_w/M_n ：一般的に分子量分布の広狭を強く受けるパラメーター

(v) M_z/M_w ：超高分子量成分の影響を受けるパラメーター

【0027】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、GPCで測定した M_w （重量平均分子量）の M_n （数平均分子量）に対する比、すなわち M_w/M_n の値が10以上20以下、好ましくは11以上18以下、更に好ましくは12以上16以下であり、また、 M_z （Z平均分子量）の M_w （重量平均分子量）に対する比、すなわち M_z/M_w の値が10以上20以下、好ましくは11以上18以下、更に好ましくは12以上16以下であることが望ましい。本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、 M_w/M_n 、 M_z/M_w が高い値を示すことから、分子量分布が広く、特に超高分子量成分の分布が多いことを意味する。 M_w/M_n 、 M_z/M_w のいずれの値も10以下であると、発泡時に十分な溶融張力が得られないことから、独立気泡率の低下、発泡性能の低下を起し、一方、20以上であると、分子量格差の問題から、生じる成形体の形状、外観形状が悪化する。

【0028】

従来、ポリプロピレンの分子量分布を広げることで、溶融張力向上による成形性向上、発泡性能向上が図られてきたことは、当該事業者には周知の事実である。一方で、他成分添加によるポリプロピレン組成物の過剰の分子量拡幅化は、成形体中にゲルが発生し、外観を損ねる。

本発明の製造方法によるプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物においては、ブロック共重合体のオレフィンランダム共重合体部を高分子量成分化することにより、ブロック共重合体の分子量分布が広く、分子量分布の指標である M_w/M_n 、 M_z/M_w の値が高いプロピレン系ブロック共重合体（B）が得られる。一方、成形体及び発泡成形におけるゲルの発生は、皆無であることが特徴である。

また、高分子量成分であるエチレン重合体（A）は、WO97/14725号公報に見られるように、平均粒子直径が1～1000 μm 、さらに好ましくは10～500 μm の範囲でポリプロピレン中に微分散していることが特徴であり、成形体にゲルが発生しないことは確認されている。

【0029】

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の分子量分布カーブは、一山形状の分布カーブを有し、 M_w/M_n 、 M_z/M_w の値が高く、特に高分子側に裾野が広い、単調減少カーブ形状である。

一方、電子線照射等の分岐型構造を有する場合は、二山型の分子量分布カーブを示す。このようなポリプロピレンは、熱やせん断に非常に劣化しやすいために、リサイクル性が悪い。

ところが、本発明で得られたプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、直鎖状を示し、熱やせん断に強いため、リサイクルして使用することができる。

【0030】

本発明における、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物においては、ODCBを溶媒として用いた、温度0～140℃の間の温度上昇分離分別における、0～100℃の溶出分に対する40～100℃の溶出分の比率が50～70%であり、かつ、40～100℃の溶出分の M_w が $5.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7$ である。

【0031】

温度 0～40℃のODCBに可溶な成分は、主にオレフィンランダム共重合体部（B-2）の低分子量オレフィンランダム共重合体部（B-2-1）より成るが、プロピレン重合体（B-1）、あるいはこれらを製造した時に生じる副生成物等が含まれる。温度 40～100℃、ODCBに可溶な成分は、主に中～高分子量オレフィンランダム共重合体部（B-2-2）、エチレン重合体（A）より成るが、プロピレン重合体（B-1）の一部が含まれる。

【0032】

前記樹脂組成物における 40～100℃の溶出分が前記範囲未満、及び Mw が前記範囲以下であると、溶融特性の低下、発泡性能の低下が起こり、一方、40～100℃の溶出分が前記範囲超過、及び Mw が前記範囲超過であると、発泡成形時にタイガーストライプ、シルバーストリークの発生等が生じ、外観が著しく悪化して好ましくない。

10

【0033】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の MFR は、10～200 g/10 分であり、好ましくは 20～100 g/10 分、更に好ましくは 30～80 g/10 分である。MFR が低すぎると、流動特性などが劣り、一方、高すぎると、溶融張力などの物性に悪影響を与え、発泡性能が悪化する。

【0034】

本発明に関する、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の構成成分、及びそれを原料にして製造した発泡成形体について、詳細に説明する。

（I）エチレン重合体（A）

20

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の構成成分であるエチレン重合体（A）は、135℃のテトラリン中で測定した極限粘度が 15～100 dl/g の範囲の値を有する。

エチレン重合体（A）の極限粘度が 15 dl/g 未満であると、プロピレン系ブロック重合体樹脂組成物又は該重合体樹脂組成物成分の混合物を溶融混練して得られるプロピレン重合体樹脂組成物の溶融張力の向上効果が不十分となるおそれがある。

エチレン重合体（A）の極限粘度の上限については、特に限定されないが、プロピレン系ブロック共重合体（B）との極限粘度の差が大きすぎると、得られる樹脂組成物は、プロピレン系ブロック共重合体（B）とエチレン重合体（A）の均一分散性が低下したものとなり、その結果、安定した高溶融張力を有するポリプロピレン重合体樹脂組成物が得られにくくなる恐れがある。また、高い極限粘度のエチレン重合体（A）を得ようとすればするほど、その重合温度を、より低温に設定しなければならない点を考慮すれば、エチレン重合体（A）の生産性の点からも、そのエチレン重合体（A）の極限粘度の上限は、100 dl/g 程度とするのがよい。エチレン重合体（A）の極限粘度は、好ましくは 17 以上 80 dl/g 以下、更に好ましくは 17 以上 50 dl/g 以下の範囲である。

30

【0035】

また、エチレン重合体（A）は、その極限粘度を 15 dl/g 以上とする必要があるため、高分子量化の効率上の理由から、エチレン単独重合体であるか、もしくは、共重合体の重量基準で、ポリエチレン単位を 50 重量%以上含有するポリエチレンと炭素数 3～12 のオレフィンとのエチレン/オレフィン共重合体であるのが好ましい。さらに好ましいのは、エチレン単独重合体、もしくは、共重合体の重量基準で、エチレン単位を 70 重量%以上含有するエチレンと炭素数 3～12 のオレフィンとのエチレン/オレフィン共重合体である。また、特に好ましいのは、エチレン単独重合体、もしくは、共重合体の重量基準でエチレン単位を 90 重量%以上含有するエチレンと炭素数 3～12 のオレフィンとのエチレン/オレフィン共重合体である。

40

【0036】

エチレン重合体（A）がエチレン/オレフィン共重合体である場合、エチレンと共重合させる炭素数 3～12 のオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンを 2 種以上使用してもよい。

50

【0037】

また、エチレン重合体（A）中には、モノマーとして、少量の炭素数4～12ジエン成分を使用してもよい。その例として、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等を挙げることができる。これらジエン成分から導かれる構成単位は、エチレン重合体（A）中に2モル%以下、好ましくは1%モル以下の割合に調整されていることが望ましい。

10

【0038】

本発明において、エチレン重合体（A）は、プロピレン系ブロック共重合体（B）100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.02～3重量部、さらに好ましくは0.05～2.0重量部含むのが好ましい。

エチレン重合体（A）の含まれる量が、プロピレン系ブロック共重合体（B）100重量部に対して0.01重量部未満であると、発泡成形時の気泡の抑制効果が働かず、発泡時に破泡する恐れや得られるプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の溶融張力の向上効果が少なくなる恐れがあり、また一方、5.0重量部を超えると、発泡性能の面で発泡成形時に気泡が膨らみ難くなる恐れや樹脂全体の粘度が低くなり、流動特性が低下する恐れや、エチレン重合体（A）を含有する効果が飽和する恐れがあるほか、エチレン重合体（A）とプロピレン系ブロック共重合体（B）の均一分散性が損なわれる恐れがある。

20

【0039】

斯かるエチレン重合体（A）は、その1種のみを、プロピレン系ブロック共重合体（B）と混合しても良く、また、その組成の異なる2種以上をプロピレン系ブロック共重合体（B）と混合しても良い。

製造方法としては、エチレン重合体（A）及びプロピレン系ブロック共重合体（B）をブレンダー等で物理混合する方法、また、溶融混練する方法、エチレン重合体（A）を予備活性化後、引き続きプロピレン系ブロック共重合体（B）を連続して製造する方法をとり、化学的に混合する方法等がある。樹脂組成物の高溶融張力の付与、発泡性能、発泡体が高い独立気泡率を有するという点から、連続して製造する方法、すなわちエチレン重合体（A）を予備活性化した後に、製造する方法が望ましい。

30

【0040】

エチレン重合体（A）をプロピレン系ブロック共重合体（B）と連続して製造し、化学的に混合せずに物理混合する場合、エチレン重合体（A）の製造方法は、上記の物性を満足するものであれば、特に制限されず、ラジカル重合法、触媒重合法等が挙げられる。触媒重合の場合、重合触媒としては、チタン系触媒、バナジウム系触媒、クロム系触媒、メタロセン系触媒、フェノキシイミン系触媒のいずれを用いても、製造することができる。

40

【0041】

該エチレン重合体（A）としては、市販品を用いても良く、例えば、日本ポリエチレン（株）製カーネル、三井化学（株）製タフマーPシリーズやタフマーAシリーズ、JSR（株）製EPシリーズやEBMシリーズが例示できるほか、直鎖状低密度ポリエチレンも、この範疇にはいる。

また、該エチレン重合体（A）としてのエチレン系共重合体は、2種類以上のエチレン系共重合体の混合物からなってもよい。

【0042】

エチレン重合体（A）をプロピレン系ブロック共重合体（B）と連続して製造する場合のエチレン重合体（A）のプロピレン系ブロック共重合体（B）及びプロピレン重合体（

50

B-1) の分析方法は、任意の公知の方法により求めることができる。

具体的には、プロピレン重合体 (B-1) とエチレン重合体 (A) の結晶性の差を利用して、TREF (昇温溶出分別法)、赤外分光分析法 (IR) により、また、プロピレン系ブロック共重合体 (B) 中の分析方法としては、製造量比と、赤外分光分析法 (IR) 等により分析することができる。

【0043】

(II) プロピレン系ブロック共重合体 (B)

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を構成する成分の一つであるプロピレン系ブロック共重合体 (B) は、プロピレン重合体 (B-1) 30~95重量%と、オレフィンランダム重合体 (B-2) 5~70重量%より成る。

プロピレン系ブロック共重合体 (B) のMFRは、10~200 g/10分であり、好ましくは20~100 g/10分、更に好ましくは25~80 g/10分である。MFRが低すぎると、流動特性などが劣り、一方、高すぎると、溶融張力などの物性に悪影響を与え、発泡性能が悪化する。

プロピレン系ブロック共重合体 (B) のMFRは、主としてプロピレンからなる重合体成分 (B-1) のMFR、プロピレンとその他のモノマーとのオレフィンランダム重合体 (B-2) のMFR、成分 (B-1) と成分 (B-2) の量比、の3つの因子により一義的に決まる。従って、ブロック共重合体のMFRは、この3つの因子を調整することにより制御することができる。

【0044】

(II-1) プロピレン重合体 (B-1) :

本発明におけるプロピレン重合体 (B-1) の含有量は、プロピレン系ブロック共重合体 (B) の重量基準で30~95重量%であることが好ましく、より好ましくは50~93重量%、更に好ましくは70~90重量%である。30重量%以下であると、機械強度の低下が起こり、一方、95重量%以上であると、耐衝撃強度が低下することにより、成形性が劣る。

プロピレン重合体 (B-1) は、135℃のODCB溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ B-1-1 が6 dl/g未満である低分子量プロピレン重合体 (B-1-1)、135℃のODCB溶媒中で測定した極限粘度が6~15 dl/gである高分子量プロピレン重合体 (B-1-2) より構成されており、低分子量プロピレン重合体 (B-1-1) 50~95重量%と高分子量ポリプロピレン重合体 (B-1-2) 5~50重量%から構成されている。高分子量プロピレン重合体 (B-1-2) の含有量は、プロピレン重合体 (B-1) の5~50重量%であることが好ましく、より好ましくは7~45重量%、更に好ましくは10~40重量%である。5重量%未満であると、発泡成形時において気泡成長の抑制効果および機械強度の低下を起こし、一方、50重量%を超えると、気泡の成長の阻害及び流動特性悪化により成形性が低下する。

【0045】

本発明において、流動特性と溶融特性とのバランスを良くするには、このうち成分 (B-1) のMFRを調整することにより、プロピレン系ブロック共重合体 (B) のMFRを調整することが望ましい。

本発明の主旨に逸脱しない、成分 (B-1) と成分 (B-2) の極限粘度 $[\eta]$ (詳細は後述) の範囲において、成分 (B-1) のMFRは、MFRが50 g/10分以上であることが好ましく、より好ましくはMFRが50 g/10分以上1,000 g/10分以下、更に好ましくは60 g/10分以上800 g/10分以下、最も好ましくは100 g/10分以上500 g/10分以下である。成分 (B-1) のMFRが1,000 g/10分以上であると、ポリプロピレン系ブロック共重合体 (B) のMFRが高くなり、流動特性は上がるが、溶融張力の低下により、独立気泡率の低下を引き起こす。一方、MFRが50 g/10分以下であると、ポリプロピレン系ブロック共重合体 (B) のMFRが低くなり、溶融張力は上がるが、流動特性悪化により成形性が低下する。

【0046】

本発明のプロピレン重合体（B-1）の製造方法としては、低分子量プロピレン重合体部（B-1-1）及び高分子量ポリプロピレン重合体部（B-1-2）をブレンダー等で物理混合する方法、また、溶融混練する方法、連続して多段重合で製造する方法、或いは化学的に混合する方法等がある。樹脂組成物の高溶融張力の付与、機械強度の改善効果が高まることから、連続して多段重合で製造する方法が望ましい。

【0047】

本発明に係るプロピレン系重合体（B-1）を、連続重合方法で製造する際、第2段目で製造した成分（B-1-1またはB-1-2）の極限粘度は、直接測定できない。そこで、1段目重合体（B-1-1またはB-1-2）成分、プロピレン重合体（B-1）成分から得られる極限粘度 $[\eta]$ 1段目、 $[\eta]$ B-1より、以下の式を用い、極限粘度 $[\eta]$ 2段目を算出する。極限粘度は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）をWaters社製、GPC150-C型機、ポリマーラボラトリーズ社製カラムPlmixed Bを用いて測定した。ポリスチレンを標準物質として、測定温度135℃、ODCB中で測定する。

$$[\eta] \text{ 2段目} = ([\eta] \text{ B-1} \times 100 - [\eta] \text{ 1段目} \times W \text{ 1段目}) \div W \text{ 2段目} \quad (\text{式1})$$

W 1段目：プロピレン重合体、2段目重合体成分の含有量

W 2段目：プロピレン重合体、2段目重合体成分の含有量

【0048】

また、高分子量プロピレン重合体成分（B-1-2）の極限粘度 $[\eta]$ B-1-2は、6～15 dl/g、好ましくは6以上14 dl/g以下、更に好ましくは7以上14 dl/g以下である。6以下では、分子量が低く、得られる発泡体の衝撃強度、発泡性の改良効果に十分な効果が得られない。一方、15以上においては、工業上の生産が困難であるばかりでなく、生産性の観点から好ましくない。また、低分子量プロピレン重合体成分（B-1-1）の極限粘度 $[\eta]$ B-1-1は、6 dl/g未満である。

【0049】

また、プロピレン重合体成分（B-1）の100℃のODCBに不溶、かつ140℃のODCBに可溶性成分のプロピレン含有量は、99.5重量%以上である。

ODCBは、ポリオレフィンの良溶媒であり、沸点が181℃と高いことから、低温～高温という幅広い温度領域で溶媒分別に使用される。100℃のODCBに不溶であることは、ブロック共重合体を構成する成分の中でも結晶性の高いポリプロピレン成分であることを意味し、プロピレン系ブロック共重合体から結晶性に乏しい成分を除去して残った高結晶性成分のみを取り出すという意義を有する。当該成分のプロピレン含有量が99.5重量%以上であることは、その成分がホモポリプロピレンであるか、またはプロピレンと α -オレフィンの共重合体であったとしても、0.5重量%以下の極めて少量の α -オレフィンしか含まないことを意味する。従って、100℃のODCB不溶成分は、結晶性が高く、プロピレン系ブロック共重合体の剛性を高める効果を有することを意味する。

【0050】

また、プロピレン重合体（B-1）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量（Mw）の数平均分子量（Mn）に対する比（Q値：Mw/Mn）が5～18、好ましくは5.5～17、より好ましくは6～16である。先述したようMw/Mn値は、分子量分布を表す値であり、プロピレン重合体分子の分子量分布がこの範囲であると、発泡成形体の強度、発泡性能の向上を付与することが可能である。

【0051】

上述の極限粘度、ODCB不溶成分の範囲であるプロピレン重合体成分（B-1）からなるポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の発泡成形体は、剛性が高く、耐衝撃性とのバランスにも優れる。ポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の剛性を高める為には、主としてプロピレンからなる重合体成分（B-1）は、プロピレン単独重合体であることが望ましいが、ただし、発泡成形体の外観向上を目的として、本発明の主旨に逸脱しない範囲で、少量のコモノマーとの共重合体とすることができる。

具体的には、成分（B-1）は、エチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーを5wt%以下の含量で含むことができる。好ましくは、プロピレン以外のモノマーは、エチレン及び／又は1-ブテンであることが望ましく、最も望ましいのはエチレンである。炭素数9以上の α -オレフィンでは、触媒活性が著しく低下して好ましくない。また、成分（B-1）中のプロピレン以外のモノマー含量が5wt%を超えると、溶融張力及び発泡性能が著しく低下して、好ましくない。

ここで、その他のモノマーの含量は、任意の分析手法により求めることができる。具体的な例としては、赤外分光分析法（IR）、核磁気共鳴分析法（NMR）、などを挙げる
ことができる。

【0052】

（II-2）オレフィンランダム共重合体（B-2）：

本発明において、オレフィンランダム重合体（B-2）の含有量は、ポリプロピレン系ブロック共重合体（B）の重量基準で5～70重量%であることが好ましく、より好ましくは7～50重量%、更に好ましくは10～30重量%である。5重量%以下であると、発泡成形時において気泡成長の抑制効果が低下し、一方、70重量%以上であると、気泡の成長の阻害、機械強度の低下及び流動特性悪化により、成形性が低下する。

【0053】

本発明におけるプロピレンとその他のモノマーとのオレフィンランダム共重合体（B-2）は、エチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体である。好ましくは、プロピレン以外のモノマーは、エチレン及び／又は1-ブテンであることが望ましく、最も望ましいのはエチレンである。炭素数9以上の α -オレフィンでは、触媒活性が著しく低下して、好ましくない。例えば、炭素数4から8の α -オレフィンとして、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

成分（B-2）中のプロピレンの含量は、10重量%以上70重量%以下である。プロピレンの含量がこの範囲を外れると、ランダム共重合体成分が溶融張力、発泡性能が低下して好ましくない。より好ましくは、プロピレンの含量が15重量%以上65重量%以下であり、特に好ましくは20重量%以上60重量%以下であることが望ましい。最も好ましくは、プロピレン単位の含量が30重量%以上55重量%以下である。

【0054】

オレフィンランダム共重合体（B-2）の、135℃の σ -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）は、8以上25dl/g以下である。好ましくは9dl/g以上22dl/g以下、さらに好ましくは10dl/g以上20dl/g以下である。成分（B-2）の極限粘度が上記の範囲より低すぎると、ブロック共重合体（B）の溶融張力が低下し、好ましくない。成分（B-2）の極限粘度が上記の範囲より高いと、分散が悪くなる為にゲルが増加し、ブロック共重合体（B）を成形した際の外觀が悪化して好ましくない。

【0055】

本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体（B）のオレフィンランダム重合体（B-2）成分の極限粘度 $[\eta_{B-2}]$ は、直接測定できない。そこで、プロピレン系ブロック共重合体（B）、プロピレン重合体（B-1）成分から得られる極限粘度 $[\eta_B]$ 、 $[\eta_{B-1}]$ より、以下の式を用い、極限粘度 $[\eta_{B-2}]$ を算出する。

$$[\eta_{B-2}] = ([\eta_B] \times 100 - [\eta_{B-1}] \times WB-1) \div WB-2 \quad (\text{式2})$$

WB-1：プロピレン重合体（B-1）成分の含有量

WB-2：オレフィンランダム重合体（B-2）成分の含有量

【0056】

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法としては、エチレン重合体（A）とプロピレン系ブロック共重合体（B）の物理混合による製造よりも、化

学的な混合、すなわち、チタン含有固体触媒成分（I）にエチレン重合体（A）が担持された触媒成分を用い、引き続きプロピレン系ブロック共重合体（B）を連続して製造する方法をとる製造方法の方が、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の高溶融張力の付与、発泡性能、発泡体がより高い独立気泡率を有するという点から好ましい。

以下にチタン含有固体触媒成分（I）にエチレン重合体（A）が担持された触媒成分を用い連続重合において得られるプロピレン重合体（B-1）、オレフィンランダム重合体（B-2）、プロピレン系ブロック共重合体（B）の極限粘度の分析方法を具体的に説明する。

【0057】

〔 η A〕：重合工程（a）で得られるエチレン重合体（A）の極限粘度を135℃のテトラリン中で測定。

〔 η B-1〕：重合工程（b-1）で得られる、プロピレン重合体（B-1）成分（エチレン重合体（A）を含む）を溶媒としてODCB溶媒を用い、温度0～140℃の間の温度上昇分離分別において、80～100℃の溶出部を除く溶出成分をGPCで、前述の条件にて測定。

〔 η B〕：重合工程（b-2）で得られる、プロピレン系ブロック共重合体（B）成分を前述の条件にてGPCで測定。

〔 η B-2〕：下記式3より算出する。

$$[\eta B-2] = ([\eta B] \times 100 - [\eta A] \times WA - [\eta B-1] \times WB-1) \div WB-2 \quad (\text{式3})$$

WA：プロピレン重合体（A）成分の含有量

WB-1：プロピレン重合体（B-1）成分の含有量

WB-2：オレフィンランダム重合体（B-2）成分の含有量

【0058】

オレフィンランダム重合体（B-2）も、エチレン重合体（A）と同様に、発泡成形時の発泡気泡の成長を抑制する効果を有する。すなわち、連立気泡率を低下させるためのものであるとともに、樹脂全体の耐衝撃性、粘度調整、容器成形時の延展性などを確保するために必要である。

オレフィンランダム重合体（B-2）の含有量は、ポリプロピレン系ブロック共重合体（B）の重量基準で5～70重量%であることが好ましく、より好ましくは7～50重量%、更に好ましくは10～30重量%である。5重量%以下であると、発泡成形時において気泡成長の抑制効果が低下し、一方、70重量%以上であると、気泡の成長の阻害、及び流動特性悪化により成形性が低下する。

【0059】

プロピレン重合体（B-1）とオレフィンランダム重合体（B-2）の重量比は、任意の公知の方法により、求めることができる。具体的には、第一重合工程と第二重合工程の生産量の割合から求めることができる。また、プロピレン重合体（B-1）とオレフィンランダム重合体（B-2）の結晶性の差を利用して、TREF（昇温溶出分別法）、CFC（クロス分別法）、モノマー単位含有量を測定する赤外分光分析法（IR）により分析することもできる。

【0060】

2. プロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の製造方法

以下に、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法、この製造方法により得られるポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物およびこのポリプロピレン系ブロック共重合体組成物から形成した発泡成形体について、具体的かつ詳細に説明する。

【0061】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法は、エチレン重合体（A）と、プロピレン重合体部（B-1）およびオレフィンランダム共重合体部（B-2）を有するプロピレン系ブロック共重合体（B）を含むプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を製造する方法であって、プロピレン系ブロック共重合体（B）は、（I）チタン、

10

20

30

40

50

マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分と、(I I)有機アルミニウム化合物と、(I I I)電子供与体とから形成されてなるオレフィン重合用触媒の存在下で、水素の存在下にプロピレンを重合して、プロピレン重合体(B-1)を製造する工程(工程(b-1))および実質的に水素の非存在下でエチレン及び炭素数4~8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンとを重合して極限粘度($[\eta]$)が8~25 dl/gのオレフィンランダム共重合体(B-2)を製造する工程(工程(b-2))を行って製造されるプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法である。

以下、本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の各製造工程について、具体的に例示する。

【0062】

(1) オレフィン重合用触媒

本発明において使用されるオレフィン重合用触媒は、(I)チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分と、(I I)有機アルミニウム化合物と、(I I I)電子供与体とから形成されてなるものである。このオレフィン重合用触媒を形成する各成分について、以下に詳説する。

【0063】

(I) チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分：

本発明において、(I)チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分(以下、「チタン含有固体成分」ともいう。)としては、チタン(I-1)、マグネシウム(I-2)、ハロゲン(I-3)を必須成分として含有し、任意成分として電子供与体(I-4)を用いることができる。ここで、「必須成分として含有する」ということは、挙示の三成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の成分を任意の形態で含んでも良いということを示すものである。チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分として含有する固体成分自体は、公知のものであり、以下に詳述する。

【0064】

(I-1) チタン：

チタン源となるチタン化合物としては、任意のものを用いることができる。代表的な例としては、特開平3-234707号公報に開示されている化合物を挙げることができる。

チタンの価数に関しては、4価、3価、2価、0価の任意の価数を持つチタン化合物を用いることができるが、好ましくは4価および3価のチタン化合物、更に好ましくは4価のチタン化合物を用いることが望ましい。

【0065】

4価のチタン化合物の具体例としては、四塩化チタンに代表されるハロゲン化チタン化合物類、テトラブトキシチタンに代表されるアルコキシチタン化合物類、テトラブトキシチタンダイマー($\text{BuO})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{OBu})_3$ に代表される $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合を有するアルコキシチタンの縮合化合物類、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライドに代表される有機金属チタン化合物類、などを挙げることができる。

【0066】

好ましい4価のチタン化合物としては、一般式： $\text{Ti}(\text{OR})_{4-p}\text{X}_p$ (ここで、Rは炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。中でもハロゲンを含む4価のチタン化合物がより好ましい。

【0067】

ハロゲンを含む4価のチタン化合物の具体例としては、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0068】

また、 TiX'_4 （ここで、 X' はハロゲンを示す。）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ などが挙げられる。

これらの中で、四塩化チタンとテトラブトキシチタンが特に好ましい。

【0069】

3価のチタン化合物の具体例としては、三塩化チタンに代表されるハロゲン化チタン化合物類を挙げることができる。三塩化チタンは、水素還元型、金属アルミニウム還元型、金属チタン還元型、有機アルミニウム還元型、など、公知の任意の方法で製造された化合物を用いることができる。

上記のチタン化合物類は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することも可能である。

【0070】

(I-2) マグネシウム：

マグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、任意のものを用いることができる。代表的な例としては、特開平3-234707号公報に開示されている化合物を挙げることができる。

一般的には、塩化マグネシウムに代表されるハロゲン化マグネシウム化合物類、ジエトキシマグネシウムに代表されるアルコキシマグネシウム化合物類、金属マグネシウム、酸化マグネシウムに代表されるオキシマグネシウム化合物類、水酸化マグネシウムに代表されるヒドロキシマグネシウム化合物類、ブチルマグネシウムクロライドに代表されるグリニャール化合物類、ブチルエチルマグネシウムに代表される有機金属マグネシウム化合物類、炭酸マグネシウムやステアリン酸マグネシウムに代表される無機酸及び有機酸のマグネシウム塩化合物類、及びそれらの混合物や平均組成式がそれらの混合された式となる化合物（例えば、 $Mg(OEt)_mCl_{2-m}$ ； $0 < m < 2$ などの化合物）、などを用いることができる。この中で特に好ましいのは、塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウム、金属マグネシウム、ブチルマグネシウムクロライドである。

【0071】

(I-3) ハロゲン：

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素、及びそれらの混合物を用いることができる。この中で塩素が特に好ましい。

ハロゲンは、上記のチタン化合物類及び／又はマグネシウム化合物から供給されるのが一般的であるが、その他の化合物より供給することもできる。代表的な例としては、四塩化ケイ素に代表されるハロゲン化ケイ素化合物類、塩化アルミニウムに代表されるハロゲン化アルミニウム化合物類、1, 2-ジクロロエタンやベンジルクロライドに代表されるハロゲン化有機化合物類、トリクロロボランに代表されるハロゲン化ボラン化合物類、五塩化リンに代表されるハロゲン化リン化合物類、六塩化タングステンに代表されるハロゲン化タングステン化合物類、五塩化モリブデンに代表されるハロゲン化モリブデン化合物類、などを挙げることができる。これらの化合物は、単独で用いるだけでなく、併用することも可能である。この中で、四塩化ケイ素が特に好ましい。

【0072】

(I-4) 電子供与体：

本発明の固体成分(I)には、上記のチタン、マグネシウム、ハロゲンの他、触媒の性能を妨げない範囲で、必要に応じて、電子供与体を含むことができる。後述するが、本発明で任意成分として用いられる化合物(I-4)が電子供与体(III)と同一であっても異なっても良い。

電子供与体の代表的な例としては、特開2004-124090号公報に開示されてい

10

20

30

40

50

る化合物を挙げることができる。一般的には、有機酸及び無機酸並びにそれらの誘導体（エステル、酸無水物、酸ハライド、アミド）化合物類、エーテル化合物類、ケトン化合物類、アルデヒド化合物類、アルコール化合物類、アミン化合物類、などを用いることが望ましい。

【0073】

電子供与体として用いることのできる有機酸化合物としては、フタル酸に代表される芳香族多価カルボン酸化合物類、安息香酸に代表される芳香族カルボン酸化合物類、2-n-ブチルマロン酸の様な2位に一つ又は二つの置換基を有するマロン酸や2-n-ブチルコハク酸の様な2位に一つ又は二つの置換基若しくは2位と3位にそれぞれ一つ以上の置換基を有するコハク酸に代表される脂肪族多価カルボン酸化合物類、プロピオン酸に代表される脂肪族カルボン酸化合物類、ベンゼンスルホン酸やメタンスルホン酸に代表される芳香族及び脂肪族のスルホン酸化合物類、などを例示することができる。これらのカルボン酸化合物類及びスルホン酸化合物類は、芳香族・脂肪族に関わらず、マレイン酸の様に分子中の任意の場所に任意の数だけ不飽和結合を有しても良い。

10

【0074】

電子供与体として用いることのできる有機酸の誘導体化合物としては、上記有機酸のエステル、酸無水物、酸ハライド、アミド、などを例示することができる。

エステルの構成要素であるアルコールとしては、脂肪族及び芳香族アルコールを用いることができる。これらのアルコールの中でも、エチル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、等の炭素数1から20の脂肪族の遊離基からなるアルコールが好ましい。更に好ましくは炭素数2～12の脂肪族の遊離基からなるアルコールが望ましい。また、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、等の脂環式の遊離基からなるアルコールを用いることもできる。

20

【0075】

酸ハライドの構成要素であるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素、等を用いることができる。中でも、塩素が最も好ましい。多価有機酸のポリハライドの場合は複数のハロゲンが同一であっても異なっても良い。

アミドの構成要素であるアミンとしては、脂肪族及び芳香族アミンを用いることができる。これらのアミンの中でも、アンモニア、エチルアミンやジブチルアミンに代表される脂肪族アミン、アニリンやベンジルアミンに代表される芳香族の遊離基を分子内に有するアミン、などを好ましい化合物として例示することができる。

30

【0076】

電子供与体として用いることのできる無機酸化合物としては、炭酸、リン酸、ケイ酸、硫酸、硝酸、などを例示することができる。これらの無機酸の誘導体化合物としては、エステルを用いることが望ましい。テトラエトキシシラン（ケイ酸エチル）、テトラブトキシシラン（ケイ酸ブチル）、などを具体例として挙げることができる。

【0077】

電子供与体として用いることのできるエーテル化合物としては、ジブチルエーテルに代表される脂肪族エーテル化合物類、ジフェニルエーテルに代表される芳香族エーテル化合物類、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパンや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の様な2位に一つ又は二つの置換基を有する1, 3-ジメトキシプロパンに代表される脂肪族多価エーテル化合物類、9, 9-ビス（メトキシメチル）フルオレン、に代表される芳香族の遊離基を分子内に有する多価エーテル化合物類などを例示することができる。多価エーテル化合物類の好ましい例は、本明細書中の少なくとも二つのエーテル結合を有する化合物の例示から選ぶことができる。

40

【0078】

電子供与体として用いることのできるケトン化合物としては、メチルエチルケトンに代表される脂肪族ケトン化合物類、アセトフェノンに代表される芳香族ケトン化合物類、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチル-3, 5-ヘプタンジオンに代表される多価ケトン化合

50

物類、などを例示することができる。

電子供与体として用いることのできるアルデヒド化合物としては、プロピオンアルデヒドに代表される脂肪族アルデヒド化合物類、ベンズアルデヒドに代表される芳香族アルデヒド化合物類、などを例示することができる。

【0079】

電子供与体として用いることのできるアルコール化合物としては、ブタノールや2-エチルヘキサノールに代表される脂肪族アルコール化合物類、フェノール、クレゾールに代表されるフェノール誘導体化合物類、グリセリンや1, 1'-ビ-2-ナフトールに代表される脂肪族若しくは芳香族の多価アルコール化合物類、などを例示することができる。

【0080】

電子供与体として用いることのできるアミン化合物としては、ジエチルアミンに代表される脂肪族アミン化合物類、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジンに代表される窒素含有脂環式化合物類、アニリンに代表される芳香族アミン化合物類、ピリジンに代表される窒素原子含有芳香族化合物類、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロパンに代表される多価アミン化合物類、などを例示することができる。

【0081】

また、電子供与体として用いることのできる化合物として、上記の複数の官能基を同一分子内に含有する化合物を用いることもできる。その様な化合物の例として、酢酸-(2-エトキシエチル)や3-エトキシ-2-ト-ブチルプロピオン酸エチルに代表されるアルコシ基を分子内に有するエステル化合物類、2-ベンゾイル-安息香酸エチルに代表されるケトエステル化合物類、(1-ト-ブチル-2-メトキシエチル)メチルケトンに代表されるケトエーテル化合物類、N, N-ジメチル-2, 2-ジメチル-3-メトキシプロピルアミンに代表されるアミノエーテル化合物類、エポキシクロロプロパンに代表されるハロゲノエーテル化合物類、などを挙げるることができる。

【0082】

これらの電子供与体は、単独で用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。これらの中で好ましいのは、フタル酸ジブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘブチルに代表されるフタル酸エステル化合物類、フタロイルジクロライドに代表されるフタル酸ハライド化合物類、2-n-ブチル-マロン酸ジエチルの様な2位に一つ又は二つの置換基を有するマロン酸エステル化合物類、2-n-ブチル-コハク酸ジエチルの様な2位に一つ又は二つの置換基若しくは2位と3位にそれぞれ一つ以上の置換基を有するコハク酸エステル化合物類、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパンや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の様な2位に一つ又は二つの置換基を有する1, 3-ジメトキシプロパンに代表される脂肪族多価エーテル化合物類、9, 9-ビス(メトキシメチル)フルオレンに代表される芳香族の遊離基を分子内に有する多価エーテル化合物類、などである。

【0083】

本発明における固体成分(I)を構成する各成分の使用量の量比は、本発明の効果を損なわない範囲で任意のものであり得るが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

チタン化合物類の使用量は、使用するマグネシウム化合物類の使用量に対してモル比(チタン化合物のモル数/マグネシウム化合物のモル数)で、好ましくは0.0001~1, 000の範囲内であり、特に好ましくは0.01~10の範囲内が望ましい。

ハロゲンの使用量は、マグネシウム化合物類及びチタン化合物類の各々がハロゲンを含むか含まないに関わらず、使用するマグネシウム化合物類の使用量に対してモル比(ハロゲン源となる化合物のモル数/マグネシウム化合物のモル数)で、好ましくは0.01~1, 000の範囲内であり、特に好ましくは0.1~100の範囲内が望ましい。

電子供与体を用いる場合の使用量は、使用するマグネシウム化合物の量に対してモル比(電子供与体のモル数/マグネシウム化合物のモル数)で、好ましくは0.001~10の範囲内であり、特に好ましくは0.01~5の範囲内が望ましい。

【0084】

本発明における固体成分（I）は、上記の構成する各成分を上記の量比で接触して得られる。各成分の接触条件は、酸素を存在させないことが必要であるものの、本発明の効果を損なわない範囲で任意の条件を用いることができる。一般的には、次の条件が好ましい。

接触温度は、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。接触方法としては、回転ボールミルや振動ミルなどによる機械的な方法、並びに、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法、などを例示することができる。

【0085】

固体成分（I）の調製の際には、中間及び／又は最後に不活性溶媒で洗浄を行っても良い。好ましい溶媒種としては、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素化合物、トルエンなどの芳香族炭化水素化合物、及び、1, 2-ジクロロエチレンやクロロベンゼンなどのハロゲン含有炭化水素化合物、などを例示することができる。

【0086】

（II）有機アルミニウム化合物：

得られたチタン含有固体成分（I）は、更に有機アルミニウム化合物（II）及び電子供与体（III）と組み合わせて、オレフィン重合用触媒として使用することができる。

有機アルミニウム化合物（II）としては、特開2004-124090号公報に開示された化合物等を用いることができる。一般的には、下記一般式（1）にて表される化合物を用いることが望ましい。



（一般式（1）中、 R^1 は、炭化水素基を表す。Xは、ハロゲン若しくは水素を表す。 R^2 は、炭化水素基若しくはAlによる架橋基を表す。 $a \geq 1$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $a + b + c = 3$ である。）

【0087】

一般式（1）中、 R^1 は、炭化水素基であり、好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～8、特に好ましくは炭素数1～6のものを用いることが望ましい。 R^1 の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、などを挙げることができる。この中で、メチル基、エチル基、イソブチル基が最も好ましい。

一般式（1）中、Xは、ハロゲン若しくは水素である。Xとして用いることのできるハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、沃素、などを例示することができる。この中で、塩素が特に好ましい。

一般式（1）中、 R^2 は、炭化水素基若しくはAlによる架橋基である。また、有機アルミニウム化合物としてメチルアルモキサンに代表されるアルモキサン化合物類を用いることも可能である。

【0088】

有機アルミニウム化合物（II）として用いることのできる化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、メチルアルモキサン、などを挙げることができる。中でも、トリエチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

有機アルミニウム化合物（II）は、単独の化合物を用いるだけでなく、複数の化合物を併用することもできる。

【0089】

（III）電子供与体：

電子供与体（III）として用いることのできる化合物の例としては、たとえば、エーテル類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、硫化水素およびチオエーテル類、ネオアルコール類、シラノール類などの分子中に酸素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を有する有

10

20

30

40

50

機化合物および分子中に S i - O - C 結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。

【0090】

エーテル類の具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-i-アミルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジ-i-ヘキシルエーテル、ジ-n-オクチルエーテル、ジ-i-オクチルエーテル、ジ-n-ドデシルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、アルコール類としては、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、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられ、また、フェノール類として、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

10

【0091】

エステル類の具体例としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-n-ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、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-2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸-2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル類、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸モノ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-i-ブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、i-フタル酸ジエチル、i-フタル酸ジプロピル、i-フタル酸ジブチル、i-フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、ナフタレンジカルボン酸ジ-i-ブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

20

【0092】

アルデヒド類の具体例としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が、カルボン酸類として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、コハク酸、アクリル酸、マレイン酸、吉草酸、安息香酸などのモノカルボン酸類および無水安息香酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸などの酸無水物が、ケトン類として、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、ベンゾフェノン等が例示される。

30

【0093】

窒素含有化合物の具体例としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、β(N, N-ジメチルアミノ)エタノール、ピリジン、キノリン、α-ピコリン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2, 2, 5, 6-テトラメチルピペリジン、2, 2, 5, 5, テトラメチルピロリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N, N, N', N', N"-ペンタメチル-N'-β-ジメチルアミノメチルリン酸トリアミド、オクタメチルピロホスホルアミド等のアミド類、N, N, N', N'-テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

40

【0094】

燐含有化合物の具体例としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等の

50

ホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-*n*-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。

【0095】

硫黄含有化合物の具体例としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオアルコール、*n*-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオアルコール類が挙げられる。

【0096】

本発明で用いられる有機ケイ素化合物としては、下記一般式にて表される化合物を用いることが望ましい。



(式中、 R^2 は、2級の炭素原子を有する鎖状炭化水素基であり、 R^3 は、 R^2 と同一もしくは異なる脂肪族炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^4 は、炭化水素基である。)

【0097】

一般式(2)中、 R^2 は、2級の炭素原子を有する鎖状炭化水素基を表す。 R^2 として用いることのできる2級の炭素原子を有する炭化水素基は、一般に炭素数1~20、好ましくは炭素数3~10のものであり、具体的な例としては、とりわけ、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*i*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基などを用いることが望ましい。

【0098】

一般式(2)中、 R^3 は、炭化水素基若しくはヘテロ原子含有炭化水素基を表す。 R^3 として用いることのできる炭化水素基は、一般に炭素数1~20、好ましくは炭素数3~10のものである。 R^3 として用いることのできる炭化水素基の具体的な例としては、*n*-プロピル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、*i*-プロピル基や*t*-ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、シクロペンチル基やシクロヘキシル基に代表される脂環式炭化水素基、フェニル基に代表される芳香族炭化水素基、などを挙げることができる。より好ましくは、 R^3 として分岐状脂肪族炭化水素基若しくは脂環式炭化水素基を用いることが望ましく、とりわけ、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、テキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、などを用いることが望ましい。

R^3 がヘテロ原子含有炭化水素基である場合は、ヘテロ原子が、窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素から選ばれることが望ましく、とりわけ、窒素又は酸素であることが望ましい。 R^3 のヘテロ原子含有炭化水素基の骨格構造としては、 R^3 が炭化水素基である場合の例示から選ぶことが望ましい。とりわけ、N、N-ジエチルアミノ基、キノリノ基、イソキノリノ基、などが好ましい。

【0099】

一般式(2)中、 R^4 は、炭化水素基を表す。 R^4 として用いることのできる炭化水素基は、一般に炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~5のものである。 R^4 として用いることのできる炭化水素基の具体的な例としては、メチル基やエチル基に代表される直鎖状脂肪族炭化水素基、*i*-プロピル基や*t*-ブチル基に代表される分岐状脂肪族炭化水素基、などを挙げることができる。中でも、メチル基とエチル基が最も好ましい。

【0100】

本発明で用いられる有機ケイ素化合物の好ましい具体例としては、*i*-Pr₂Si(OMe)₂、*i*-Bu₂Si(OMe)₂、*sec*-Bu₂Si(OMe)₂、*i*-Pen₂Si(OMe)₂、*i*-Pr(*i*-Bu)Si(OMe)₂、*i*-Pen(*i*-Bu)Si(OMe)₂、*i*-Pr(Me)Si(OMe)₂、*i*-Bu(Me)Si(OEt)₂、*sec*-BuMeSi(OMe)₂、*i*-Pr(Et₂N)Si(OMe)₂、*i*-Bu(Et₂N)Si(OEt)₂、などを挙げることができる。

【0101】

(2) オレフィン重合用触媒の予備重合及び予備活性化

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法において、エチレン重合体(A)は、前記工程(b-1)に先立って、オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレン単独またはそれと炭素数3~12の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーを重合して、オレフィン重合用触媒中の金属原子1gに対して0.01~500gのエチレン重合体(A)を製造する予備活性化工程(工程(a-2))を行って製造されることが好ましい。

さらに、前記工程(a-2)に先立って、オレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンを重合して(I)チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体成分1gに対して0.01~100gのポリプロピレンを製造し担持させる予備重合工程(工程(a-1))を行って製造されるのが好ましい。

10

【0102】

製造法としては、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の高溶融張力の付与、発泡性能、発泡体がより高い独立気泡率を有するという点から、連続して製造する方法が好ましく、すなわち、エチレン重合体(A)の予備活性化を、プロピレン系ブロック共重合体(B)の製造に先立って、行う方法が望ましい。

【0103】

予備重合工程の重合条件は、本重合のそれよりも温和であるのが普通である。予備重合モノマーとしては、 α -オレフィンが使用でき、好ましくはエチレンまたはプロピレンである。また予備重合触媒を使用して重合を行う場合には、追加の成分を使用することもできる。上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、チタニア等の無機酸化物の固体を共存させるか、または、接触させてもよい。

20

【0104】

本発明の製造方法における予備重合工程の具体的な工程としては、チタン含有固体触媒成分(I)1gに対して0.01~100gのポリプロピレンを製造し担持させる工程(工程(a-1))が好ましく、例えば、チタン含有固体触媒成分(I)中のチタン原子1モルに対して有機アルミニウム化合物(II)を0.01~100モル、好ましくは0.1~50モル、およびチタン原子1モルに対して有機ケイ素化合物(III)を0~50モル、好ましくは0~20モル組み合わせてなるオレフィン重合用触媒に、極限粘度が15dl/gより小さいポリプロピレンを、チタン含有固体触媒成分(I)1g当たり0.01~100g担持させることによって行う。

30

この予備重合を行わないと、パウダーBD(嵩密度)及び粉体特性が低下する場合がある。

【0105】

また、予備活性化工程(工程(a-2))は、エチレン重合体(A)を製造し、これをチタン含有固体成分(I)に担持させる工程である。この予備活性化工程について具体的に例示する。

予備活性化触媒は、エチレン重合体(A)を、チタン含有固体成分(I)に担持したものである。チタン含有固体成分(I)1g当たり0.01~2,000g、好ましくは0.05~1,000g、さらに好ましくは0.1~500gの割合で生成するような条件で行う限り、特に制限はないが、通常、-40~40℃、好ましくは-40~30℃、さらに好ましくは-40~20℃程度の比較的低温度下において、0.1~5MPa、好ましくは0.2~5MPa、特に好ましくは0.3~5MPaの圧力で、1分~24時間、好ましくは5分~18時間、特に10分~12時間に渡って実施されることが好ましい。予備活性化は、水素の存在下で実施してもよいが、極限粘度が15~100dl/gのエチレン重合体(A)を得るためには、水素を用いないほうが望ましい。

40

モノマーの供給方法は、モノマーを反応槽に定速的にあるいは定圧状態若しくは一定濃度になるように維持する供給方法やその組み合わせ、段階的な変化をさせるなど、任意の

50

方法が可能である。

【0106】

予備重合および予備活性化において、有機アルミニウム化合物（II）の使用量が少なすぎると、重合反応速度が遅くなりすぎる恐れがある。また、その使用量が多すぎると、重合反応速度の改善効果が頭打ちとなるほか、また、最終的に得られるプロピレン系ブロック共重合体中に有機アルミニウム化合物（II）の残渣が多くなる恐れがある。また、電子供与体（II）の使用量が多すぎると、重合反応速度が低下する恐れがある。

【0107】

予備重合および予備活性化は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行うことができ、また溶媒を用いずに気相中に行うことも可能である。溶媒使用量が多すぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な重合反応速度の制御および維持が困難となる。また、予備重合後にヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄を行うこともできる。予備重合を終了した後に、触媒の使用形態に応じ、そのまま使用することが可能であるが、必要ならば乾燥を行ってもよい。

さらに、上記各成分の接触の際、もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの重合体やシリカ、チタニアなどの無機酸化物固体を共存させることも可能である。

【0108】

得られた予備活性化触媒は、必要に応じて、新たに有機アルミニウム化合物（II'）および電子供与体（III'）と組み合わせ、オレフィン重合体の生成速度および／または立体規則性を制御することを目的として、これをプロピレン系ブロック共重合体の製造に使用することもできる。新たに加える有機アルミニウム化合物（II'）および電子供与体である例えば有機ケイ素化合物（III'）は、既述の有機アルミニウム化合物（II）および有機ケイ素化合物（III）と同様のものを使用することができ、これらの化合物を単独であるいは2種以上を混合して用いることもできる。新たに加える有機アルミニウム化合物（II'）および電子供与体である例えば有機ケイ素化合物（III'）は、それぞれ独立に、予備活性化に用いた有機アルミニウム化合物（II）および有機ケイ素化合物（III）と同一のものであってもよい。

【0109】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の製造方法は、ポリプロピレンによる予備重合に付されたオレフィン重合用触媒に、エチレン重合体（A）を担持させることで予備活性化して得られた予備活性化触媒の存在下で、オレフィン多段重合体であるプロピレン系ブロック共重合体（B）を製造することで、より溶融特性に優れ、発泡性能に好適なプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物を得ることができるものである。

【0110】

（3）プロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の製造方法

（I）重合法：

本発明のプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の製造方法において、重合法としては、スラリー重合法、バルク重合法、気相重合法、液相重合法及びこれらを組み合わせた方法等の公知のオレフィン重合プロセスが使用可能である。

具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの重合を実施するスラリー重合法、オレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの重合を気相中で実施する気相重合法、さらに重合して生成するポリオレフィンが液状である液相重合法、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを

使用することができる。

【0111】

スラリー重合では、重合温度が20～120℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは40～100℃の温度下で、重合圧力が0.1～5MPa、好ましくは0.3～5MPaの圧力下で、連続式、半連続式、若しくはバッチ式で、重合時間が5分間～12時間の条件で実施される。

【0112】

気相重合では、重合温度が20～100℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは40～90℃の温度下で、重合圧力が1.2～5MPa、好ましくは1.6～4.2MPaの圧力下が好ましい。気相重合においては連続式、半連続式で、重合時間が5分間～12時間の条件で実施される。

10

【0113】

バルク重合では、重合温度が20～100℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは40～90℃の温度下で、重合圧力が1.5～5.0MPa、好ましくは1.8～4.0MPaの圧力下が好ましい。バルク重合においては連続式、半連続式で、重合時間が5分間～12時間の条件で実施される。

【0114】

本発明の製造方法においては、低いコストで製造できることから、連続的に一つの重合装置を用いる重合が好ましい。

本発明の重合工程は、(b-1-1)、(b-1-2)、(b-2)の3工程よりなるため、2～3槽から成る連続槽による連続重合工程より製造することが好ましい。具体的には、プロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の製造の全体にわたり、気相重合法で行うことで、連続的に一つの重合装置を用いて製造することができるため、好ましい。

20

【0115】

本発明における、プロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の製造は、プロピレン重合体(B-1)を製造する工程(b-1)では、プロピレンと水素等の分子量調整剤を入れて低分子量プロピレン重合体(B-1-1)を製造する工程(b-1-1)と、実質的に水素等の分子量調整剤は入れないで重合を行い、高分子量プロピレン重合体を製造する工程(b-1-2)、所定のプロピレン、オレフィンガスを導入し、重合を行うオレフィン重合体を得る工程(b-2)よりなる。以下に各重合方法について簡略に述べる。

30

【0116】

(I I) 重合工程：

本発明の製造方法は、前述したオレフィン重合用触媒のもとで、第1工程(b-1-1)で、分子量調整剤となる水素等を導入し、低分子量プロピレン重合体(B-1-1)を製造し、第2工程(b-1-2)では、実質的に水素の非存在下で高分子量プロピレン重合体(B-1-2)を製造し、第3工程(b-2)での重合は、所定のプロピレン、オレフィンガスを導入し、第2工程同様に、実質的に水素の非存在下で重合を行うことで、本発明の樹脂組成物が得られる。第1、第2工程の順序は、特に限定されるものではないが、気相重合、バルク重合、スラリー重合いずれの場合でも、分子量調整剤となる水素等を十分に除去を行わないと、工程(b-1-2)、工程(b-2)で本発明が必要とする極限粘度に到達しない恐れがある。

40

【0117】

(i) (b-1) 工程：

(b-2) 工程に先立って行われる(b-1)の工程は、工程(b-1-1)で分子量調整剤となる水素等を導入し、低分子量プロピレン重合体(B-1-1)を製造し、工程(b-1-2)では、実質的に水素の非存在下で高分子量プロピレン重合体(B-1-2)を製造する2工程よりなる。

【0118】

(i-1) (b-1-1) 工程：

本発明の製造方法で得られるプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物は、公知のオレフ

50

イン重合方法と同様に、重合時に水素等を用いることにより、得られるプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の分子量を調整することができ、オレフィン重合用触媒の存在下、前述した重合法において、低分子量プロピレン重合体（B-1-1）を製造する、（b-1-1）工程では、所定条件下、プロピレン使用量に対する水素使用量のモル比： H_2/C_3 （モル比）＝0.01～10で行う。好ましくは $H_2/C_3 = 0.1 \sim 10$ のプロピレン使用量に対する水素使用量のモル比で原材料をフィードするのが好ましい。さらに好ましくは $H_2/C_3 = 0.1 \sim 8$ でフィードするのが好ましい。バルク重合及びスラリー重合などの重合溶媒を用いる重合方法においては、使用原料の重合溶媒中への溶解量は本発明においては使用量に含まないものとする。

【0119】

（i-2）（b-1-2）工程：

（b-1-1）工程に引き続き行われる（b-1-2）の工程は、実質的に水素の非存在下でプロピレンを重合して、極限粘度（ $[\eta]$ ）が6～15 dl/gのプロピレン重合体（B-1-2）を製造する工程である。

（b-1-2）工程においても、重合時に水素等を用いることにより、得られるプロピレン重合体の分子量を調整することができる。オレフィン重合用触媒の存在下、前述した重合法において、（b-1-2）工程では重合は所定のプロピレンを導入し、実質的に水素は入れないで重合を行う。

【0120】

前記原材料の調整、フィードの方法としては、事前に調整槽にて目的とする混合原材料を調整し、反応容器中にフィードする方法、プロピレンモノマー、水素ガス、それぞれの配管から反応容器へ目的とする量を調整し、フィードする方法、プロピレンモノマー供給配管中に水素ガス供給配管を連結させ、各原材料のフィード量を調整し、目的とする混合原材料を反応容器にフィードする方法等が挙げられる。反応容器中での原材料の分散性、プロセスの単純化等から、プロピレンモノマーを供給する配管中に水素ガス配管を連結させる方法が好ましい。また、前記原材料を一定の速さでフィードする連続フィード方法、定期的にフィードをオンオフする間歇フィード方法等が挙げられる。本発明に逸脱しない範囲で、意図的に組成を変化させない限りにおいては、反応容器中のガス組成を一定に保ち、得られるプロピレン重合体（b-1-1）、（b-1-2）の組成を一定に保つという理由から連続フィード方法で行うことが好ましい。

【0121】

（ii）（b-2）工程：

（b-1）工程に引き続き行われる（b-2）の工程は、実質的に水素の非存在下でエチレン及び炭素数4～8の α -オレフィンからなる群から選ばれる1以上のモノマーとプロピレンを重合して、極限粘度（ $[\eta]$ ）が8～25 dl/gのオレフィンランダム共重合体（B-2）を製造する工程である。

（b-2）工程においても、公知のオレフィン重合方法と同様に、重合時に水素等を用いることにより、得られるプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物の分子量を調整することができる。オレフィン重合用触媒の存在下、前述した重合法において、第2工程である（b-2）工程では、重合は所定のプロピレン、オレフィンガスを導入し、実質的に水素は入れないで重合を行う。

本発明においては、いずれの重合法を採用したとしても、（b-1-2）および（b-2）工程での重合槽における水素濃度は、5 ppm以下の条件で実施することが必要である。水素濃度が5 ppm以上であると、オレフィンランダム共重合体（B-2）の極限粘度が低下し、プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物の発泡性能の低下に起因するため、好ましくない。

【0122】

連続式重合を利用したスラリー重合法、バルク重合法、気相重合法、液相重合法、また、それらを組み合わせた重合方法いずれの重合方法においても、各工程へ、移送された重合媒体中に含まれる水素を除去乃至分離するために、各重合装置との間に、脱ガス槽（滯

10

20

30

40

50

留室)を設けることが望ましい。バッチ重合を利用した場合においては、重合媒体を置換することにより水素を除去することが可能であるため、設備的な制限はない。

【0123】

脱ガス槽とは、工程(b-1-1)に使用される重合装置から滞留室に移送された重合媒体の少なくとも一部を、脂肪族炭化水素等の不活性溶媒、不活性ガスまたは重合原料等による置換を行うための装置、または、温度変更による重合媒体中に溶解した H_2 を減じるための装置を備えたものであり、工程(b-1-2)ないしは(b-2)に使用される重合装置に移送される重合媒体中に実質的に水素が含有されない働きを行うものである。

【0124】

本発明において工程(b-1-1)、(b-1-2)と工程(b-2)とが、いずれも気相重合法により行われる際、脱ガス槽(滞留室)において、第1の重合装置から滞留室に移送された気体の少なくとも一部を、不活性ガスまたは重合原料ガスにより置換することにより行われることで、脱ガス槽から次の重合装置に移送されるガス中に実質的に水素が含有されない。

【0125】

工程(b-1-2)、(b-2)に使用される重合装置においては、重合装置内から重合に使用する重合媒体、プロピレンモノマー(重合モノマー)、 α -オレフィン中に含まれる微量水素成分の排除を目的として以下の操作を行う。

重合装置内の気相部の一部を周期的ないし連続的に上部配管からコンデンサーへと抜き出し、コンデンサーにて凝縮する。凝縮した液体は、各成分に分離後、各重合装置内に重合媒体(重合モノマー)として移送する。

【0126】

コンデンサーで分離した気相成分から系内に集積するプロパン、微量水素成分を除去する方法として、分離した気相成分の一部をフローコントロールにより排気する方法、分離した気相成分の一部を精留分離または全てを精留分離した後、重合装置内に重合媒体および重合モノマーとして移送する方法等がある。

脱ガス槽(滞留室)および重合装置の操作により(b-1-2)および(b-2)工程での重合槽における水素濃度は、5ppm以下の条件で実施することが可能である。

【0127】

第1、第2及び第3重合装置と脱ガス槽は、一例として、連続式横型気相重合器では、図1のような配置をとることができる。図1において、重合器10で行われた工程(b-1-1)から脱ガス槽40を通過して反応器20で工程(b-1-2)が行われる。このような脱ガス槽を設ける方法によれば、受入弁、抜出弁が装備されており、第1、第2の重合装置から完全に分離でき、不活性ガスまたは重合原料により置換することが可能であり、工程(b-1-1)で得られた重合体を低濃度の水素雰囲気中で工程(b-1-2)へ移送することが可能である。

【0128】

同様に、図1において、重合器20で行われた工程(b-1-2)から脱ガス槽50を通過して、工程(b-1-2)で得られた重合体を反応器30へ低濃度の水素雰囲気中で移送が行われる。

【0129】

反応器10では、工程(b-1-1)、反応器20では、工程(b-1-2)、反応器30では、工程(b-2)が行われているプロピレン系重合体が反応器全体に分布している。ポリプロピレンの製造中は、1000~3000kPa、約50~85℃の温度条件下で運転を実施する。

【0130】

反応器10では、触媒系、助触媒系は反応器10前端部の間隔を沿って配置されている入口導管1、2を通して導入される。除熱のための液化成分として液化プロピレンまたはヘキサン等の不活性炭化成分は、配管17(反応器20では、配管27)を通して導入される。蒸気の再循環流は、配管18(配管28)を通して導入される。また、組成調整用

の水素は、配管 4（配管 6）に接続され、導入される。

【0131】

反応器の排ガスは、配管 13（配管 23）から取り除かれる。気相重合反応器では、一般的には重合体微粉物が一定量発生する。反応器排ガス中に同伴される重合体微粉物も発生するため、トラップ、フィルター、沈降機、サイクロン若しくはスクラバまたはそれらの組み合わせを用いることにより、実質的に重合体微粉物を除去した後に反応器排ガスをコンデンサー 15（コンデンサー 25）で冷却することが好ましい。コンデンサー 15（コンデンサー 25）で出た後導管を経由して気液分離槽 11（気液分離槽 21）に移される。

【0132】

工程（b-1-1）、（b-1-2）で得られるポリプロピレン重合体（B-1-1）、（B-1-1）は、連続的に製造されるため反応器 10、20 の反応器下流末端へ移動していく。

例えば、工程（b-1-1）から工程（b-1-2）への反応、反応器 10 から 20 への反応においては、脱ガス槽 40 へは、滞留槽上部に付随したバルブ 41 を開とし、ポリプロピレン重合体（B-1-1）および重合媒体（重合モノマー）を周期的に取り込む。この時、滞留槽下部に付随したバルブ 42 は締としておく。また、脱ガス槽 40 へのポリプロピレン重合体（B-1-1）の受入時は反応器 10 よりも低い圧力に保持することが好ましい。所定量のポリプロピレン重合体（B-1-1）を脱ガス槽 40 へ受入後、配管 45 を通して不活性ガスまたは重合原料により反応器 10 より取り込んだ水素、重合媒体（重合モノマー）等を置換する。置換ガスとして、重合媒体（重合モノマー）すなわち重合原料ガスであるプロピレンガスで置換することが好ましい。プロピレンモノマーを利用すると、反応器 10、20 内での、モノマー分圧が保持できるため、生産上優位である。排出した不活性ガスまたは重合原料は、配管 46 を通してコンデンサー 15 へと戻される。工程（b-1-2）から工程（b-2）の工程においても、同様の操作を行うことが好ましい。

【0133】

ポリプロピレン重合体（B-1-2）は、重合体供給配管 70 を通して反応器 30 へ周期的に排出される。

反応器 30 では、反応器 10、20 と同様に除熱のための液化成分として液化プロピレンまたはヘキサン等の不活性炭化成分は配管 37 を通して導入される。蒸気の再循環流は、配管 38 を通して導入される。また、組成調整用の水素、エチレンおよび α -オレフィン は配管 8 に接続され、導入される。また、酸素、二酸化炭素、エタノール、アセトン等の活性抑制添加剤等は配管 9 に接続され、導入される。

【0134】

反応器の排ガスは、配管 33 から取り除かれる。反応器 30 においても、反応器排ガス中に同伴される重合体微粉物は、トラップ、フィルター、沈降機、サイクロン若しくはスクラバまたはそれらの組み合わせを用いることにより、実質的に重合体微粉物を除去した後に反応器排ガスをコンデンサー 35 で冷却することが好ましい。コンデンサー 35 で出る流出物は、導管経由して気/液分離装置 31 に移される。その後、精留分離装置 60 で系内に蓄積した微量水素を除去した後、圧縮機 36 を通した後、原料補給配管 8 に接続する。

工程（b-2）で得られるポリプロピレン重合体（B-2）は、連続的に製造されるため反応器 30 の出口側である配管 39 側へ移動していく。重合媒体から分離された後、ポリプロピレン系重合体（B）は、配管 39 を通して周期的に排出される。

【0135】

工程（b-1-1）においては、プロピレン使用量に対する水素使用量のモル比が高くなると、沸騰ヘプタン抽出率の生成量が多くなる。そのため、精製系を必要としないバルク重合法、気相重合法で行われることが好ましい。また、スラリー重合、バルク重合において、工程（b-2）では、ゴム部が溶液部、液体モノマーに溶解して耐衝撃強度が低下

10

20

30

40

50

する問題があるため、気相重合法により行われることが好ましい。さらには、工程（b-1）と工程（b-2）とが、ともに気相重合法により行われ、連続的に行われることが、製造コストの点から好ましい。

【0136】

（B-1）と（B-2）の重量比は、得られる成形体の発泡性能及び剛性、耐衝撃強度に影響する。したがって、成分（B-1）と成分（B-2）の重量比を調節する為には、成分（B-1）を製造する第1重合工程と成分（B-2）を製造する第2重合工程の製造量比を制御すればよい。重合温度や滞留時間を変化させることにより両者の製造量比を制御できることは、当該事業者には周知である。

上記製造量比の調節は、各工程におけるオレフィン重合用触媒の活性からも影響を受けるが、各工程におけるオレフィン重合用触媒は、使用する触媒種、プロセス、滞留時間等にも影響するが、チタン含有固体触媒成分（I）1g当たり1,000～500,000g-PPの活性である。

【0137】

（III）添加物：

本発明の製造方法により得られるポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物には、各成分の混合及び製造に際して、本発明の目的を損なわない範囲内で、各種の重合体、フィラー（充填材）、添加剤を任意に配合してもよい。

重合体としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体、カルボン酸変成ポリオレフィン等を挙げることができる。

フィラーとしては、有機フィラー、無機フィラーのいずれであってもよく、具体的にはガラス繊維、鉱物繊維、炭酸カルシウム、タルク、カオリンクレー、マイカ、石英粉、珪藻土、硫酸バリウム、軽石粉、パルプ粉、カーボン繊維、合成繊維、ガラス中空体等が挙げられる。これらのうち、ガラス繊維、タルク、又はマイカが特に好ましい。

フィラーの含有量は、剛性、軽量性に優れる成形品が得られる理由により、成形材料全体に対し、好ましくは5～50重量%である。ポリプロピレンにフィラーとしてガラス繊維を配合して熱可塑性樹脂成形材料とする場合は、ガラスとポリプロピレンとの相溶性に優れ剛性の高い成形品が得られる理由により、前記ポリプロピレンとして、変性ポリプロピレンを用いるのが好ましい。

また、添加剤としては、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、老化防止剤、脂肪酸金属塩、軟化剤、分散剤、核剤、滑剤、難燃剤、顔料、染料、有機充填剤、無機充填剤を例示することができる。

【0138】

酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系の化合物を配合することができ、その配合量は、ポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物100重量部当たり、0.01～1重量部、より好ましくは0.05～0.3重量部が望ましい。

【0139】

3. ポリプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物を用いた発泡成形体

本発明の製造方法にて得られるポリプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物（以下、「樹脂組成物」ともいう。）は、公知の押出發泡、射出發泡成形、また、超臨界発泡等に利用できる。特に、本発明で得られるポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物は、高MFRで、溶融特性に優れるので、射出發泡成形に適している。

【0140】

押出發泡成形体の製造方法としては、本発明のポリプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物に、発泡剤を添加し、溶融混練したのち、Tダイもしくはサーキュラーダイを通して低圧下に押し出す等の公知の押出發泡法を採用することができる。発泡成形体は、押出機から直接シート状もしくは円筒状に押出した後、押出方向に切断することにより製造することができる。該発泡剤の添加量は、本発明のポリプロピレン系ブロック重合体樹脂組成物100重量部に対して、0.1～6重量部の割合である。

【0141】

射出成形方法として、発泡成形体の基本的な製造方法は、重合体樹脂組成物に発泡剤を配合した発泡性の重合体樹脂組成物を射出成形金型中へ射出充填する工程と、その後引き続き発泡成形する工程の少なくとも二段階から構成されている。その具体的な方法は、特に限定されるものではない。

【0142】

使用される発泡剤として、揮発性発泡剤としては、プロパン、ブタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン等の脂環式炭化水素類、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、炭酸ガス、二酸化炭素、アルゴン、空気等の無機ガス、水等を例示できる。

10

【0143】

溶剤型発泡剤は、成形機のホッパーあるいはシリンダー部分から一般に注入して熔融原料樹脂に吸収ないし溶解させ、その後射出成形金型中で蒸発して発泡剤として機能する物質である。プロパン、ブタン、ネオペンタン、ヘプタン、イソヘキサン、ヘキサン、イソヘプタン、ヘプタン等の低沸点脂肪族炭化水素や、フロンガスに代表される低沸点のフッ素含有炭化水素等が使用できる。

【0144】

分解型発泡剤は、原料重合体樹脂組成物に、予め配合されてから成形機へと供給され、成形機のシリンダー温度条件下で発泡剤が分解して炭酸ガス、窒素ガス等の気体を発生する化合物である。それは、無機系の発泡剤であってもよいし有機系の発泡剤であってもよく、また、気体の発生を促すクエン酸のような有機酸やクエン酸ナトリウムのような有機酸金属塩等を発泡助剤として併用添加してもよい。

20

【0145】

分解型発泡剤の具体例として、次の化合物をあげることができる。

(1) 無機系発泡剤：重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム

【0146】

(2) 有機系発泡剤：

(a) N-ニトロソ化合物：N, N'-ジニトロソテレフタルアミド、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン

30

(b) アゾ化合物：アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート

(c) スルフォニルヒドラジド化合物：ベンゼンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルフェニルヒドラジド)、ジフェニルスルフォン-3, 3'-ジスルフォニルヒドラジド

(d) アジド化合物：カルシウムアジド、4, 4'-ジフェニルジスルフォニルアジド、p-トルエンスルフォニルアジド

【0147】

これらの発泡剤は、それ単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。そして、発泡剤は、樹脂組成物に予め配合しておくこともできるし、射出成形する際にシリンダーの途中から注入することもできる。気体状発泡剤は、超臨界状態で用いてもよい。また、発泡剤や発泡助剤等を予め重合体に配合してマスターバッチを作っておき、それを樹脂組成物に配合してもよい。

40

【0148】

発泡剤の添加量は、発泡成形体の要求物性に応じて、発泡剤からの発生ガス量および望ましい発泡倍率等を考慮して選択されるが、樹脂組成物100重量部に対して、0.1~6重量部、好ましくは0.5~2重量部に調整するのが望ましい。この範囲内にある発泡性樹脂組成物からは、気泡径が揃い、かつ気泡が均一分散した発泡成形体を得ることができる。

50

【0149】

射出発泡成形、特に高い機械的強度と良好な外観を有する発泡成形体の製造を目的とする場合には、成形体表面に未発泡のスキン層が形成するような成形方法を選択することが望ましい。そのためには、キャビティー容積が可変である金型を備えた射出成形機を用いた方法が好ましく、射出充填工程とそれに引き続くキャビティーを拡大する発泡工程とから一般的に発泡成形が行なわれるが、本発明では、特にその成形方法は限定されない。

【0150】

次に、射出発泡成形法によって発泡体を製造する一例について説明する。ポリプロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物と分解型発泡剤とを共に射出成形機に供給し、成形機のシリンダー部分で樹脂を溶融混練しながら、同時に発泡剤を熱分解させて気体を発生させる。この気体を溶解した溶融状態の樹脂組成物をノズル先端より金型内に射出し、金型内で発泡体へと成形する。成形条件は、発泡剤の種類、混練条件、金型の形状あるいは目的とする発泡体の形状等に応じて、適宜選択すればよい。通常、樹脂温度は、 $170 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、射出成形サイクル時間は、 $1 \sim 60$ 分、金型温度は、 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、金型内圧力は、 $5 \sim 20 \text{ MPa}$ 、射出圧力は、 $10 \sim 200 \text{ MPa}$ 等の条件下で行われる。

【0151】

本発明より得られる射出発泡成形体は、前記の発泡成形体用材料を用いて、以下に例示する方法で製造することができる。すなわち、加熱シリンダー及び金型を備えた射出成形機を用いて、(a) 射出工程、(b) 一次冷却工程、(c) 発泡工程、(d) 二次冷却工程を含む射出成型法（キャビティー拡大方式発泡法）である。

【0152】

(a) 射出工程：

射出工程では、加熱シリンダー内で溶融された発泡成形体用材料を、ポリプロピレン樹脂発泡成形体の予定体積の $10 \sim 95\%$ の容積を有する金型のキャビティー内に射出し充填する。

このとき、加熱シリンダーの先端部（ノズル側）の設定温度を後方部（ホッパー側）の設置温度より高くすることにより、発泡成形体用材料のシリンダー内での発泡を抑え、無発泡状態の発泡成形体用材料をキャビティー内に射出することができる。先端部と後方部の設定温度の差は、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

【0153】

また、発泡成形体用材料のシリンダー以内での発泡を抑えるために、加熱シリンダーの背圧を 5 MPa 以上、好ましくは 7 MPa 以上、より好ましくは 10 MPa 以上に設定する。

射出工程で、金型のキャビティー容積がポリプロピレン樹脂発泡成形体の予定体積の 10% 未満であると、射出時に発泡成形体用材料にかかる圧力の勾配が過大となり、均一な充填が困難となることがある。また、キャビティー容積がポリプロピレン樹脂発泡成形体の予定体積の 95% を超える金型では、射出工程で発泡が始まり、ポリプロピレン樹脂発泡成形体表面に良好な無発泡層が得られなくなる。

【0154】

(b) 一次冷却工程：

前工程で金型内に充填された発泡成形体用材料を、金型に接する表面層のみが固化し内部は溶融状態にまで冷却する。具体的には、発泡成形体用材料が充填された金型を、一定時間、その容積を変化させることなく保持することにより実施する。保持する時間は、金型温度、発泡成形体用材料の種類、ポリプロピレン樹脂発泡成形体の形状、無発泡層の厚さ等に応じて経験的に決定されるが、通常 $1 \sim 20$ 秒程度である。無発泡層の好ましい厚さは $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ 程度である。

【0155】

(c) 発泡工程：

一次冷却工程の終了後、金型のキャビティーを発泡成形体の予定体積まで拡大すること

により、溶融状態の発泡成形体用材料を発泡させる。キャビティの拡大は、射出成形機の型締め機構による金型の移動、あるいは金型に設けられたスライドコアの移動等、公知の方法が利用できる。

【0156】

(d) 二次冷却工程：

二次冷却は、金型キャビティを拡大した後、ポリプロピレン樹脂発泡成形体の形状が安定するまでの間、金型をその容積を変化させることなく保持することにより実施する。

二次冷却に要する時間は、ポリプロピレン樹脂発泡成形体の形状によって異なるので、経験的に決定される。二次冷却工程の終了後、金型を開いてポリプロピレン樹脂発泡成形体を取り出す。

10

【0157】

本発明に係わる発泡体は、独立気泡率が、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上である。そのような独立気泡率を有する発泡体は、優れた耐熱性と外力からの緩衝性を示し、また高い圧縮強度を有する。

【0158】

また、本発明に係わる発泡体は、発泡倍率が、好ましくは1.3~10倍、より好ましくは1.6~6倍の範囲にあって、密度が、好ましくは0.09~0.6 (g/cm³)、より好ましくは0.15~0.3 (g/cm³)にあることが望ましい。この範囲にあると、発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性に優れ、また高い圧縮強度を有している。

20

【0159】

従って、この発泡体は、表面特性に優れ、軽量で、剛性および耐衝撃性に優れ、耐薬品性を有し、食品衛生性も良好である。また、形状が整っており、外観が美麗である。また原料樹脂組成物は、ポリプロピレンが主体になっているので、焼却しても有害なガスを発生することがほとんどなく、そしてリサイクル性に優れている。

【実施例】

【0160】

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0161】

30

本発明における各物性値の測定方法を以下に示す。

(1) MFR：

タカラ社製メルトインデクサーを用い、JIS K7210に規定された方法に基づき、230℃、0.216N (単位：g/10min) の条件で評価した。

【0162】

(2) 極限粘度 [ηA]：

オスヴァルト粘度計 (三井東圧化学 (株) 製) を用い、135℃のテトラリン中で測定した (単位：dl/g)。

【0163】

(3) 極限粘度 [ηB]、[ηB-1]、[ηB-1-1]、[ηB-1-2]、[ηB-2]：

40

極限粘度 [ηB]、[ηB-1-1]、[ηB-1] は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ)；Waters社製、GPC150-C型機、ポリマーラボラトリーズ社製カラムPlmixedBを用いて測定した。ポリスチレンを標準物質として、測定温度135℃、溶媒o-ジクロロベンゼン中で測定した。極限粘度 [ηB]、[ηB-1-1] より、明細書中記載の (式1)、(式2) または (式3) を用い、極限粘度 [ηB-1-2]、[ηB-2] を算出した。

【0164】

(4) 分子量分布、Mn、Mw、Mz：

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ)；Waters社製、GPC150-

50

C型機、ポリマーラボラトリーズ社製カラム P l m i x e d B を用いて測定した。ポリスチレンを標準物質として、測定温度 135℃、溶媒 o-ジクロロベンゼン中で測定した。

【0165】

(5) プロピレン系ブロック共重合体 (B) 及びポリプロピレン重合体 (B-1) 中のエチレン重合体 (A) 含量の定量：

平均エチレン重合体 (A) 含量については、下記の手順に従って赤外分光光度計を用いて測定した。

(i) サンプルの調製：

試料 (プロピレン重合体 (B-1)) を加熱加圧プレスにより厚さ 500 μm のシートに成形した。プレス条件は、温度 190℃、予熱時間 2 分、加圧圧力 50 MPa、加圧時間 2 分とした。

(ii) 赤外分光光度計による吸光度の測定：

上記にて得られたシートを用い、以下の条件にて吸収量を測定した。

装置：島津 FTIR-8300

分解能：4.0 cm⁻¹

測定範囲：4,000～400 cm⁻¹

吸光度ピーク面積算出範囲：700～760 cm⁻¹

【0166】

(iii) プロピレン重合体 (B-1) 中のエチレン重合体 (A) 含量の算出：

予め NMR でエチレン含量を定量してあるサンプルを用いて検量線を作成し、この検量線に基づいて、プロピレン重合体 (B-1) 中のエチレン重合体 (A) 含量を算出した。

(iv) プロピレン系ブロック共重合体中 (B) のエチレン重合体 (A) 含量の算出：

プロピレン重合体を製造する重合工程 (b-1) と、オレフィンランダム共重合体 (B-2) 成分を製造する重合工程 (b-2) の生産量の値から計算して、重量%としてエチレン重合体 (A) 含量の値を得た。

【0167】

(6) プロピレン系ブロック共重合体 (B) 中のエチレン含量の定量：

平均エチレン含量については、下記の手順に従って赤外分光光度計を用いて測定した。

(i) サンプルの調製：

試料 (プロピレン重合体 (B-1)) を加熱加圧プレスにより厚さ 200 μm のシートに成形した。プレス条件は、温度 190℃、予熱時間 2 分、加圧圧力 30 MPa、加圧時間 2 分とした。

(ii) 赤外分光光度計による吸光度の測定：

上記にて得られたシートを用い、以下の条件にて吸収量を測定した。

装置：島津 FTIR-8300

分解能：4.0 cm⁻¹

測定範囲：4,000～400 cm⁻¹

吸光度ピーク面積算出範囲：700～760 cm⁻¹

【0168】

(iii) プロピレン系ブロック共重合体中 (B) のエチレン含量の算出：

予め NMR でエチレン含量を定量してあるサンプルを用いて検量線を作成し、この検量線に基づいて、プロピレン重合体 (B-1) 中のエチレン重合体 (A) 含量を算出した。また、プロピレン系ブロック共重合体中 (B) にエチレン重合体 (A) を含む場合は、(5) で得られたエチレン重合体 (A) 含量を引いた値として算出した。

【0169】

(7) プロピレン重合体 (B-1) 中の低分子プロピレン重合体 (B-1-1)、高分子プロピレン重合体 (B-1-2) 含量の算出：

重合工程 (b-1-1)、(b-1-2) の生産量の値から算出し、重量%として値を得た。

【0170】

(8) プロピレン系ブロック共重合体中 (B) のオレフィンランダム共重合体 (B-2) の含量の算出:

プロピレン単独重合体を製造する重合工程 (b-1) と、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造する重合工程 (b-2) の生産量の値から算出し、重量%として値を得た。

【0171】

(9) 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の算出:

プロピレンエチレンブロック共重合体中のエチレン含量、及び、プロピレンエチレンブロック共重合体中のプロピレンエチレンランダム共重合体成分の含量値から算出し、値を得た。

10

【0172】

(10) 発泡倍率:

未発泡品の比重 (dc0) および発泡体の比重 (dc1) を水中置換法によって求め、その値から $[dc0 / dc1]$ 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。

【0173】

(11) 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。

【0174】

20

(12) 独立気泡率:

重量と水没法により求めた体積とから見かけ密度 (D) を算出し、真比重 (0.90) をその見かけ密度で除して求めた。

すなわち、独立気泡率 = $0.90 / D$

【0175】

(13) 外観:

発泡成形体の表面を目視で観察し、タイガーストライプ、シルバーストリップの発生により、外観の良否を以下の基準で評価した。

○: 表面に全く見られない。

△: 表面にわずかに見られる。

×: 表面の一部にはっきり見られる。

30

【0176】

(14) 弾性勾配:

50 × 150 mm の試験片をスパン 100 mm で両端を支持し、中央部に 50 mm / min の速さで荷重を加えて、荷重・たわみ曲線を作成、その初期直線部分から 1 cm 変形時の荷重を弾性勾配として、N / cm で示した。

【0177】

(15) 高速貫通衝撃:

レオメトリック社製ハイレートインパクトテスターを用い、先端の直径が 12.6 mm の半球状をしたストライカーを、23 °C の雰囲気下で試験体に垂直に 4 m / sec の速度で衝突させ、貫通破壊エネルギー J を求めた。

40

【0178】

(16) 昇温分離分別 (溶離分別):

ODCB を溶媒として用いた、温度 0 ~ 140 °C の間の温度上昇溶離分別における、0 ~ 100 °C の溶出分に対する 40 ~ 100 °C の溶出分の比率、および 40 ~ 100 °C の溶出分の Mw は、以下の方法により求めた。

・使用する分析装置:

(i) クロス分別装置:

ダイヤインスツルメンツ社製 CFC T-100 (CFC と略す) フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル分析

50

(i i) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) :

C F C の後段に、G P C カラム (昭和電工社製 A D 8 0 6 M S) を直列に接続して、使用した。

【 0 1 7 9 】

・ C F C の測定条件 :

(i) 溶媒 : オルトジクロルベンゼン (O D C B)

(i i) サンプル濃度 : 4 m g / m L

(i i i) 注入量 : 0 . 4 m L

(i v) 結晶化 : 1 4 0 ° C から 4 0 ° C まで約 4 0 分かけて降温する。

(v) 分別方法 :

昇温溶出分別時の分別温度は、4 0 、1 0 0 、1 4 0 ° C とし、全部で 3 つのフラクションに分別する。なお、4 0 ° C 以下で溶出する成分 (フラクション 1) 、4 0 ~ 1 0 0 ° C で溶出する成分 (フラクション 2) 、1 0 0 ~ 1 4 0 ° C で溶出する成分 (フラクション 3) の溶出割合 (単位 : 重量 %) を各々 W 4 0 、W 1 0 0 、W 1 4 0 と定義する。W 4 0 + W 1 0 0 + W 1 4 0 = 1 0 0 である。

本発明における 0 ~ 1 0 0 ° C の溶出分に対する 4 0 ~ 1 0 0 ° C の溶出分の比率は、
$$W 1 0 0 / (W 4 0 + W 1 4 0) \times 1 0 0$$

と、表すことができる。

また、分別した各フラクションは、そのまま G P C へ自動輸送し、分子量分布 M w を測定した。

【 0 1 8 0 】

[実施例 1]

(1) チタン含有固体成分 (I) の調製 : スラリー用触媒

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン 3 7 . 5 リットル、無水塩化マグネシウム 7 . 1 4 k g 、および 2 - エチル - 1 - ヘキサノール 3 5 . 1 リットルを混合し、攪拌しながら 1 4 0 ° C に 4 時間加熱して、均一な溶液とした。この均一溶液中に無水フタル酸 1 . 6 8 k g を添加し、さらに 1 3 0 ° C にて 1 時間攪拌して、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解した。得られた均一溶液を室温 (2 3 ° C) に冷却した後、この均一溶液を - 2 0 ° C に保持した四塩化チタン 2 0 0 リットル中に 3 時間かけて全量滴下した。滴下後、4 時間かけて 1 1 0 ° C に昇温して、1 1 0 ° C に達したところでフタル酸ジ - i - ブチル 5 . 0 3 リットルを添加し、2 時間 1 1 0 ° C にて攪拌保持して反応を行った。

2 時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、固体部を 2 7 5 リットルの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び 1 1 0 ° C で 2 時間、反応を持続した。反応終了後、再び熱濾過により固体部を採取し、n - ヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタンが検出されなくなるまで充分洗浄した。

続いて、濾過により溶媒を分離し、固体部を減圧乾燥してチタン 2 . 4 重量 % を含有するチタン含有担持型触媒成分 (遷移金属化合物触媒成分) を得た。また、固体触媒の平均粒径は 2 0 . 1 μ m であった。

【 0 1 8 1 】

(2) 予備活性化触媒の調製 :

内容積 3 0 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 2 0 リットル、トリエチルアルミニウム 4 0 ミリモル、および前項で調製したチタン含有担持型触媒成分 8 0 g (チタン原子換算で 4 0 ミリモル) を添加した後、1 5 ° C でプロピレン 4 2 0 g を 1 2 0 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 . 2 g のポリプロピレン (W O P) が生成し、このポリプロピレンの極限粘度 [η 1] は、2 . 9 d l / g であった。

【 0 1 8 2 】

次いで、反応器内の温度を - 3 ° C に保持しながら、反応器内の圧力を 0 . 6 0 M P a に

10

20

30

40

50

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(WOT)は、チタン含有固体触媒成分1g当たり75.1gであり、かつ、この重合体の極限粘度 $[\eta OT]$ は、31.2dl/gであった。

【0183】

エチレンによる予備活性化で得られたチタン含有担持型触媒成分1g当たりに含有されているエチレン重合体(A)の生成量(WA)は、予備活性化処理後に生成していたチタン含有担持型触媒成分1g当たりの重合体の生成量(WOT)と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリプロピレン(WOP)との差として次式で求められる。

10

$$WA = WOT - WOP$$

また、エチレンによる予備活性化で生成したエチレン重合体(A)の極限粘度 $[\eta A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレンの極限粘度 $[\eta OP]$ 、および予備重合工程に引き続く予備活性化工程終了後に生成していた重合体の極限粘度 $[\eta OT]$ から次式により求められる。

$$[\eta A] = ([\eta OT] \times WOT - [\eta OP] \times WOP) / (WOT - WOP)$$

上記の式に従って、エチレンによる予備活性化で生成したエチレン重合体(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり72.9g、その極限粘度 $[\eta A]$ は、32.1dl/gと算出された。

【0184】

20

(3) 重合工程(b-1)

(3-1) 重合工程(b-1-1)：

内容積500リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、n-ヘキサン240リットル、トリエチルアルミニウム780ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン78ミリモル、および上記で得た予備活性化触媒を10g投入した(ただし予備重合ポリマー分は除く)。引き続いて、水素880リットルを重合器内に導入し、重合温度70℃、重合器内の気相部圧力を1.5MPaに保持しながらプロピレンを連続的に2.0時間供給して、低分子量プロピレン重合体(B-1-1)の製造(重合工程(b-1-1))を実施した。この時の重合工程(b-1-1)で使用したプロピレンに対する水素の割合は、モル比で、 $H_2/C_3 = 0.60$ であった。重合終了後、重合器内の温度を30℃まで冷却した後、水素と未反応プロピレンを放出した。次いで、重合スラリーの一部を抜き出して測定した結果、 $[\eta]$ は、0.49dl/gであった。

30

【0185】

(3-2) 重合工程(b-1-2)：

重合器内温度を60℃に昇温後、重合器内の気相部圧力を2.2MPaに保持しながらプロピレンを連続的に1.0時間供給して、高分子量プロピレン重合体(B-1-2)の製造(重合工程(b-1-2))を実施した。この時のリアクター内の気相部をAgilent Technologies社製、マイクロGC-3000Aを用いて水素濃度を測定したところ、1ppmであった。重合終了後、重合器内の温度を30℃まで冷却した後、水素と未反応プロピレンを放出した。次いで、重合スラリーの一部を抜き出して測定した結果、 $[\eta]$ は1.07dl/g、MFRは60g/10min、予備活性化で生成したエチレン重合体(A)の含有率は1.08重量%であった。

40

【0186】

(4) 重合工程(b-2)：

重合器内温度を60℃に昇温後、エチレン3.3kg、およびプロピレン9kgを、1.5時間連続して供給し、オレフィンランダム共重合体(B-2)の製造(重合工程(b-2))を実施した。この時のリアクター内の気相部をAgilent Technologies社製、マイクロGC-3000Aを用いて水素濃度を測定したところ、1ppmであった。重合終了後、重合器内の温度を30℃まで冷却して、水素と未反応のエチレンおよびプロピレンを放出した。

50

次いで、メタノール50リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を60℃にて30分間実施した。更に20重量%の苛性ソーダ水溶液0.7リットルを加え、20分間攪拌した後、純水100リットルを加えて、20分間攪拌した。水層を抜き出した後に、再度300リットルの純水を加え、20分間攪拌して水層を抜き出した。

次いで、ヘキサンスラリーを抜き出し、濾過、乾燥した。乾燥後のパウダー収量は、8.05kgであった。重合工程(b-2)終了後の重合体(本発明でいう「プロピレン系ブロック共重合体(B)」に該当)、および、重合工程(b-2)で得られたオレフィンランダム共重合体(B-2)の分析結果を表1に示した。

また、本発明で言う「プロピレン系ブロック共重合体(B)」の生成量は、重合工程(b-2)終了後の重合体の生成量から、予備重合で得られたポリプロピレンと予備活性化で得られたエチレン重合体(A)の生成量を差し引くことにより算出した。

10

【0187】

得られた重合体混合物100重量部に対して、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合して、該混合物をスクリー径40mmの押出造粒機を用いて、樹脂温度が300℃にて造粒(溶融混練)し、プロピレン重合体組成物を得た。得られたプロピレン重合体組成物の分析結果を、表1に示した。

【0188】

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%、低密度ポリエチレン50重量%)、微粉末タルク10重量部を加えて、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。

20

スクリー径50mm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9.8MPa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2.0mmで容積が160cm³であるキャビティー内に、加熱溶融した発泡成形体用材料145g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2.0mm後退させて、キャビティー容積を320cm³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。

30

【0189】

[実施例2]

(1) チタン含有固体成分(I)の調製：気相用触媒

攪拌装置を備えた容量10L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2Lを導入した。ここに、室温で、Mg(OEt)₂を200g、TiCl₄を1L添加した。温度を90℃に上げて、フタル酸-n-ブチルを50ml導入した。その後、温度を110℃に上げて3hr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2Lに調整した。室温でTiCl₄を1L添加し、温度を110℃に上げて2hr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重量%であった。また、固体触媒の平均粒径は、34μmであった。

40

【0190】

(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含有担持型触媒成分40g(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210g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

50

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 (W O P) が生成し、このポリプロピレンの極限粘度 $[\eta 1]$ は、2. 8 d l / g であった。

【0191】

次いで、反応器内の温度を -3°C に保持しながら、反応器内の圧力を 0. 59 MP a 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. 8 g であり、かつ、この重合体の極限粘度 $[\eta 0 T]$ は、30. 0 d l / g であった。

実施例 1 と同様に、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 $[\eta A]$ を算出したところエチレン重合体は、218 g、 $[\eta A]$ は、30. 3 d l / g と算出された。

【0192】

(3) 重合工程 (b-1)

(3-1) 重合工程 (b-1-1) :

図 1 に示したフローシートによって説明する。3 台の重合槽を用いる気相重合反応器を用いた。3 台の重合器 1、重合器 2 及び重合器 3 は、内径 D : 340 mm、長さ L : 1260 mm、回転軸の径 : 90 mm、内容積 : 110 d m³ の攪拌機を備えた連続式横型気相重合器 (長さ / 直径 = 3. 7) である。

重合器 1、2 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) を各 25 kg 導入し、更に上記で得られた予備活性化触媒を 0. 72 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、重合器 1 内に連続的に供給した。また、重合器 1 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. 38 となるように水素を、重合器 1 内の圧力が 2. 40 MP a、温度が 65 $^{\circ}\text{C}$ 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。反応熱は、原料液化プロピレン補給配管 17 から供給する原料プロピレンの気化熱により除去した。重合器 1 から排出される未反応ガスは、未反応ガス抜き出し配管 13 を通して反応器系外に抜き出し、冷却・凝縮させてリサイクルガス配管 18 を通して重合器 1 に還流した。重合器 1 内で生成したプロピレン重合体は、重合体の保有レベルが反応容積の 50 容量 % となる様に重合体抜き出し配管 19 を通して重合器 1 から連続的に抜き出し、第 2 重合工程の重合器 2 に重合体供給配管 60 を通して供給した。ただし、重合器 1 と重合器 2 の間の配管 19 および配管 60 間に設置した脱ガス槽 40 内において、重合器 1 より持ち込むガス相はプロピレンガスで還流した。

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、 $[\eta]$ は、0. 49 d l / g であった。この工程の平均滞留時間は 2. 8 h であった。

【0193】

(3-2) 重合工程 (b-1-2) :

重合器 2 内に、第 1 重合工程からの重合体、プロピレンを連続的に供給し、オレフィンランダム共重合体 (B-1-2) の製造 (重合工程 (b-1-2)) を実施した。反応条件は、攪拌速度 35 r p m、温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力 2. 2 MP a で行った。水素ガスは供給しなかった。また、反応熱は原料液化プロピレン補給配管 27 から供給される原料液化プロピレンの気化熱で除去した。重合器 2 から排出される未反応ガスは、未反応ガス抜き出し配管 23 を通して反応器系外に抜き出し、冷却・凝縮させてリサイクルガス配管 28 を通して重合器 2 に還流した。重合器 2 内で生成したプロピレン重合体は、重合体の保有レベルが反応容積の 50 容量 % となる様に、重合体抜き出し配管 29 を通して重合器 2 から連続的に抜き出し、第 3 重合工程の重合器 3 に重合体供給配管 70 を通して供給した。ただし、重合器 2 と重合器 3 の間の配管 29 および配管 70 間に設置した脱ガス槽 50 内にお

いて、重合器 2 より持ち込むガス相はプロピレンガスで還流した。この時の重合器 2 内の水素濃度は 2 p p m であった。

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、 $[\eta]$ は 1. 0 6 d l / g、M F R は 6 2 g / 1 0 m i n、予備活性化で生成したエチレン重合体 (A) の含有率は、1. 1 9 重量% であった。この工程の平均滞留時間は 2. 6 h であった。

【0194】

(4) 重合工程 (b-2) :

重合器 3 内に、第 2 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 (B-2) の製造 (重合工程 (b-2)) を実施した。反応条件は、攪拌速度 2 5 r p m、温度 6 5 ℃、圧力 2. 0 M P a で行った。水素ガスは供給しなかった。また、反応熱は原料液化プロピレン補給配管 3 7 から供給される原料液化プロピレンの気化熱で除去した。重合器 3 から排出される未反応ガスは、未反応ガス抜き出し配管 3 3 を通して反応器系外に抜き出し、冷却・凝縮させた。気相部は、微量水素を精留分離機 8 0 にて分離させ、原料混合ガス供給配管 3 8 を通して重合器 3 に還流させた。

第 3 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 6 0 容量% となる様に重合体抜き出し配管 3 9 を通して重合器 3 から連続的に抜き出した。この時の重合器 3 内の水素濃度は 2 p p m であった。

プロピレン重合体組成物の生産速度は、1 1. 0 k g / h r であり、この工程の平均滞留時間は 2. 3 h 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 1 に示した。

【0195】

実施例 1 と同様に、造粒 (溶融混練)、発泡成形を行った。実施例 1 と同様に発泡成形体の分析結果を表 3 に示した。

【0196】

[実施例 3]

(1) 重合工程 (b-1) :

実施例 2 で、重合工程 (b-1-2) で重合器 2 での平均滞留時間を 2. 4 h にする以外は、実施例 2 と同様に行った。

重合器 2 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、 $[\eta]$ は 0. 9 1 d l / g、M F R は 1 2 5 g / 1 0 m i n、予備活性化で生成したエチレン重合体 (A) の含有率は、1. 2 3 重量% であった。

【0197】

(2) 重合工程 (b-2) :

重合工程 (b-2) は、実施例 2 と同様に行った。このときの重合器 3 内の水素濃度は 1 p p m、プロピレン重合体組成物の生産速度は 1 0. 3 k g / h r 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 1 に示した。

【0198】

実施例 1 と同様に造粒 (溶融混練)、発泡成形を行った。実施例 1 と同様に発泡成形体の分析結果を表 3 に示した。

【0199】

[実施例 4]

(1) 重合工程 (b-1) :

重合工程 (b-1) は、実施例 3 と同様に行った。

重合器 2 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、 $[\eta]$ は 0. 9 1 d l / g、M F R は 1 2 5 g / 1 0 m i n、予備活性化で生成したエチレン重合体 (A) の含有率は、1. 2 3 重量% であった。

【0200】

(2) 重合工程 (b-2) :

重合工程（b-2）は、実施例3の平均滞留時間は2.2hに変えた以外は、実施例3と同様に行った。このときの重合器3内の水素濃度は1ppm、プロピレン重合体組成物の生産速度は11.2kg/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1に示した。

【0201】

実施例1と同様に、造粒（溶融混練）、発泡成形を行った。実施例1と同様に、発泡成形体の分析結果を表3に示した。

【0202】

[実施例5]

（1）重合工程（b-1）：

実施例3で重合工程（b-1-2）で重合器2での圧力を2.38MPaに変更した以外は、実施例3と同様に行った。

重合器2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、 $[\eta]$ は1.03dl/g、MFRは69g/10min、予備活性化で生成したエチレン重合体（A）の含有率は、1.18重量%であった。

【0203】

（2）重合工程（b-2）：

重合工程（b-2）は実施例3と同様に行った。このときの重合器3内の水素濃度は2ppm、プロピレン重合体組成物の生産速度は11.0kg/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1に示した。

【0204】

実施例1と同様に造粒（溶融混練）、発泡成形を行った。実施例1と同様に発泡成形体の分析結果を表3に示した。

【0205】

[実施例6]

（1）重合工程（b-1）：

実施例2で重合工程（b-1-1）で予備活性化触媒を0.92g/h（ただし予備重合ポリマー分は除く）、また、重合器1内のプロピレンに対する水素使用量の割合がモル比で0.45となるように、水素を重合器1内に供給した以外は、実施例2と同様に行った。

重合器2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、 $[\eta]$ は0.96dl/g、MFRは97g/10min、予備活性化で生成したエチレン重合体（A）の含有率は、1.20重量%であった。

【0206】

（2）重合工程（b-2）：

重合工程（b-2）は実施例2と同様に行った。このときの重合器3内の水素濃度は2ppm、プロピレン重合体組成物の生産速度は11.0kg/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1に示した。

【0207】

実施例1と同様に造粒（溶融混練）、発泡成形を行った。実施例1と同様に発泡成形体の分析結果を表3に示した。

【0208】

[実施例7]

（1）重合工程（b-1）：

重合工程（b-1）は、実施例6と同様に行った。

重合器2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、 $[\eta]$ は0.95dl/g、MFRは100g/10min、予備活性化で生成したエチレン重合体（A）の含有率は、1.20重量%であった。

【0209】

（2）重合工程（b-2）：

10

20

30

40

50

重合工程（b-2）は、実施例6において平均滞留時間を2.5hにして重合を行った。それ以外は、実施例6と同様に行った。このときの重合器2内の水素濃度は2ppm、プロピレン重合体組成物の生産速度は11.9kg/h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1に示した。

【0210】

実施例1と同様に、造粒（溶融混練）、発泡成形を行った。実施例1と同様に発泡成形体の分析結果を表3に示した。

【0211】

〔比較例1〕

比較例1は、実施例1の「重合工程（b-1-1）」において、水素を600リットル供給し、実施例1で行った「重合工程（b-1-2）」は、引き続き行わなかった。すなわち、多段重合を行わないでプロピレン重合体（B-1）を製造した。それ以外は、実施例1と同様に、プロピレン重合体の製造を実施した。

得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表3に示した。

【0212】

〔比較例2〕

比較例2は、実施例1の「重合工程（b-1-1）」、「重合工程（b-1-2）」において、重合器1、2内共にプロピレンに対する水素使用量の割合がモル比で0.08となるように、水素、プロピレンを連続的に供給する。それ以外は、実施例1に準拠してプロピレン重合体組成物を得た。この時、リアクター内の水素濃度は、12ppmであった。

また、得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して、発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表3に示した。

【0213】

〔比較例3〕

比較例3は、実施例1において、チタン含有触媒調製、プロピレンによる予備重合終了後、引き続きエチレンによる予備活性化処理を行わない以外は、実施例1と同様に行った。

また、得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して、発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表3に示した。

【0214】

〔比較例4〕

比較例4は、実施例2の「重合工程（b-1-1）」において、水素を600リットル供給し、実施例1で行った「重合工程（b-1-2）」は、引き続き行わなかった。すなわち、多段重合を行わないで、プロピレン重合体（B-1）を製造した。それ以外は、実施例1と同様に、プロピレン重合体の製造を実施した。

得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して、発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表3に示した。

【0215】

〔比較例5〕

比較例5は、実施例2の「重合工程（b-2）」において、プロピレン、エチレンガスを連続的に供給するほかに、水素も連続的に供給する以外は、実施例2に準拠してプロピレン重合体組成物を得た。この時、重合器3内の水素濃度は25ppmであった。

また、得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して、発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表

10

20

30

40

50

3 に示した。

【0216】

[比較例6]

比較例6は、実施例7の「重合工程(b-2)」において、平均滞留時間を2.8hにする以外は、実施例7と同様に行った。このとき得られたプロピレン重合体組成物の生産速度は、11.6kg/hrであった。

また、得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して、発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表3に示した。

【0217】

[比較例7]

比較例7は、実施例2において、チタン含有触媒調製、プロピレンによる予備重合終了後、引き続きエチレンによる予備活性化処理を行わない以外は、実施例2と同様に行った。

また、得られたプロピレン重合体組成物を用いて、実施例1に準拠して、発泡成形体を成形した。該プロピレン重合体組成物および得られた発泡成形体の分析値を、表2及び表3に示した。

【0218】

【表 1】

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
予備重合			○	○	○	○	○	○	○
ポリプロピレン	η OP	dl/g	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	生成量	g/g-cat	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	ブロック共重合体中(B)100重量部に対するポリプロピレンの割合*	重量%	0.028	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.010
エチレン重合体(A)	η A	dl/g	33.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3
	生成量	g/g-cat	76	220	220	220	220	220	220
	ブロック共重合体中(B)100重量部に対するエチレン重合体(A)の割合*	重量%	0.97	1.10	1.14	1.08	1.09	1.11	1.01
プロピレン重合体(B-1-1)	η B-1	dl/g	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.38	0.38
	プロピレン重合体(B-1-1)/プロピレン重合体(B)*100	重量%	90	90	93	93	93	90	90
プロピレン重合体(B-1-2)	η B-1	dl/g	6.3	6.2	6.5	6.5	8.3	6.2	6.2
	プロピレン重合体(B-1-2)/プロピレン重合体(B)*100	重量%	10	10	7	7	7	10	10
プロピレン重合体(B-1)	重合工程(b-1)終了後のエチレン重合体(A)の含有量	重量%	1.08	1.19	1.23	1.23	1.18	1.20	1.20
	MFR	g/10min	60	62	125	125	69	97	100
	100°CODCB不溶成分のプロピレン含有量	wt. %	100.0	99.8	99.7	99.7	99.7	99.7	99.6
	η B-1	dl/g	1.07	1.06	0.91	0.91	1.03	0.96	0.95
	プロピレン重合体(B-1)の組成比	重量%	90	93	93	88	93	92	84
	Mw/Mn		7.1	7.0	7.2	6.9	7.0	12.0	13.2
オレフィンランダム共重合体(B-2)	η B-2	dl/g	13.4	15.0	12.7	13.9	18.2	12.9	11.5
	プロピレン重合体(B-2)の組成比	重量%	10	7	7	12	7	8	16
プロピレン系ブロック共重合体(B)	ブロック共重合体中(B)のエチレン重合体(A)の含有量	%	0.96	1.09	1.13	1.07	1.08	1.09	1.00
	MFR	g/10min	28	26	50	32	33	36	25
	η B	dl/g	2.6	2.4	2.1	2.8	2.6	2.2	2.9
	オレフィンランダム共重合体の α オレフィン含有量	重量%	55	55	58	58	58	55	58
	重合体混合物中のエチレン単位含有量	重量%	5.4	4.0	4.2	7.0	4.2	4.3	9.0
	昇温分離分別	40~100°CODCB溶出成分/0~100°CODCB溶出成分の割合	0.63	0.62	0.59	0.66	0.67	0.63	0.63
		Mw(40~100°C溶出ODCB溶出成分) $\times 10^6$	9.8	8.6	9.0	8.2	9.2	9.6	7.5
プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物	Mw/Mn		13	13	13	13	14	16	16
	Mz/Mw		15	17	16	16	17	17	17

【 0 2 1 9 】

【表 2】

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
予備重合			○	○	×	○	○	○	×
ポリプロピレン	η OP	dl/g	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.8
	生成量	g/g-cat	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	2.3
	ブロック共重合体中(B)100重量部に対するポリプロピレンの割合*	重量%	0.027	0.028	-	0.011	0.011	0.008	-
エチレン重合体(A)	η A	dl/g	33.3	33.3	-	30.3	30.3	30.3	-
	生成量	g/g-cat	76.0	76.0	-	220	220	220	-
	ブロック共重合体中(B)100重量部に対するエチレン重合体(A)の割合*	重量%	0.94	0.97	-	1.11	1.10	0.83	-
プロピレン重合体(B-1-1)	η B-1	dl/g	1.04	0.49	0.49	1.03	0.49	0.38	0.49
	プロピレン重合体(B-1-1)/プロピレン重合体(B)*100	重量%	100	90	90	90	90	90	90
プロピレン重合体(B-1-2)	η B-1	dl/g	-	6.25	6.25	1.01	6.20	6.15	6.20
	プロピレン重合体(B-1-2)/プロピレン重合体(B)*100	重量%	-	10	10	10	10	10	10
プロピレン重合体(B-1)	重合工程(b-1)終了後のエチレン重合体(A)の含有量	重量%	1.04	1.08	1.08	1.19	1.19	1.2	1.19
	MFR	g/10min	67	60	60	71	62	100	62
	100°CODCB不溶成分のプロピレン含有量	wt. %	100.0	100.0	100.0	99.7	99.7	99.6	99.7
	η B-1	dl/g	1.04	1.07	1.07	1.03	1.06	0.95	1.06
	プロピレン重合体(B-1)の組成比	重量%	90	90	90	93	93	69	93
	Mw/Mn		4.1	7.1	7.1	4.2	7.0	14.0	7.0
オレフィンランダム共重合体(B-2)	η B-2	dl/g	14	2	14	14	2	8	17
	プロピレン重合体(B-2)の組成比	重量%	10	10	10	7	7	31	7
プロピレン系ブロック共重合体(B)	ブロック共重合体中(B)のエチレン重合体(A)の含有量	%	0.93	0.96	-	1.09	1.09	0.82	-
	MFR	g/10min	27	35	28	28	35	15	29
	η B	dl/g	2.6	1.5	2.3	2.3	1.5	3.3	2.3
	オレフィンランダム共重合体の α オレフィン含有量	重量%	55	55	55	56	55	58	55
	重合体混合物中のエチレン単位含有量	重量%	5.4	5.4	5.4	4.0	4.0	18.0	4.0
	昇温分離分別	40~100°CODCB溶出成分/0~100°CODCB溶出成分の割合	0.64	0.40	0.64	0.62	0.38	0.72	0.63
		Mw(40~100°C溶出ODCB溶出成分) $\times 10^6$	9.2	5.2	9.2	8.3	4.6	7.0	8.3
プロピレン系ブロック共重合体樹脂組成物	Mw/Mn		12	8	12	11	7	21	13
	Mz/Mw		15	9	15	15	8	22	16

【 0 2 2 0 】

【表 3】

		実施例							比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
発泡成形体															
造粒温度	°C	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
発泡倍率	倍	2.7	2.8	2.8	2.9	2.7	2.8	2.9	2.4	1.4	0.8	2.3	1.3	破泡	0.9
高速貫通衝撃	J	6.1	6.4	5.3	6.0	6.3	6.2	6.1	3.2	5.9	2.1	3.4	6.0	2.0	2.2
弾性勾配	N/cm	102	100	85	90	108	104	105	75.0	95.0	77.0	78.0	94.0	64.0	80.0
独立気泡率	%	79	82	77	75	78	75	78	80	56	25	80	50	22	25
セル形状		独立	独立	独立	独立	独立	独立	独立	独立	連気	連気	独立	連気	連気	連気
外観		○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	×	○

表1～3の結果から、実施例1～7と比較例1又は4とを対比すると、本発明の特定事項である「プロピレン重合体(B-1):135℃のo-ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度($[\eta]$)が6dl/g未満である低分子量プロピレン重合体(B-1-1)70～99.5重量%と、極限粘度が6～15dl/gである高分子量プロピレン重合体(B-1-2)0.5～30重量%からなるプロピレン重合体」との要件を満たさないプロピレン重合体(B-1)の組成物である比較例では、得られた発泡成形体の独立気泡率及びセル形状が良好であるものの、実施例のポリプロピレン系ブロック共重合体組成物に比べ、発泡倍率が低く、成形体の強度が充分でない。実施例では、発泡成形体の独立気泡率及びセル形状等のすべてが良好であり、発泡成形に好適な溶融特性を有した組成物であり、良好な発泡成形体を得られている。

10

【0222】

また、表1～3の結果から、実施例1～7と比較例2又は5とを対比すると、本発明の特定事項である「ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Q値:Mw/Mn)が10～20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樹脂組成物」との要件を満たさない組成物である比較例では、Q値が低く、得られた発泡成形体の発泡倍率及び外観が不良であるのに比べて、実施例によるポリプロピレン系ブロック共重合体組成物は、発泡成形体の発泡倍率、剛性及び外観等のすべてが良好であり、発泡成形に好適な溶融特性を有した組成物であり、良好な発泡成形体を得られている。

20

【0223】

また一方、表1～3の結果から、実施例1～7と比較例6とを対比すると、本発明の特定事項である「ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比(Q値:Mw/Mn)が10～20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樹脂組成物」との要件を満たさない組成物である比較例では、Q値が高く、得られた発泡成形体は、破泡及びセル形状が不良であるのに比べて、実施例によるポリプロピレン系ブロック共重合体組成物は、発泡成形体の独立気泡率及びセル形状等のすべてが良好であり、発泡成形に好適な溶融特性を有した組成物であり、良好な発泡成形体を得られている。

【0224】

さらに、表1～3の結果から、実施例1～7と比較例3又は7とを対比すると、本発明の特定事項である「プロピレン系ブロック共重合体(B)100重量部に対して、135℃のテトラリン中で測定した極限粘度($[\eta]$)が15～100dl/gであるエチレン重合体(A)0.01～5.0重量部を含む樹脂組成物」においてエチレン重合体(A)を含まないポリプロピレン系ブロック共重合体(B)を製造した比較例では、得られた発泡成形体の発泡倍率、独立気泡率及びセル形状が不良であるのに比べて、実施例によるポリプロピレン系ブロック共重合体組成物は、発泡成形体の独立気泡率及びセル形状等のすべてが良好であり、発泡成形に好適な溶融特性を有した組成物であり、良好な発泡成形体を得られている。

30

【産業上の利用可能性】

【0225】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体組成物は、任意の用途に用いることができ、中でも、高MFRのプロピレン系ブロック共重合体が望ましい分野に対して、好適に用いることができる。特に好ましい例としては、押出發泡成形、射出發泡成形、などの発泡成形分野を挙げることができる。得られた発泡体は、自動車用部品、例えば、ドアトリム、インストルメントパネル等の自動車内装部品、サイドプロテクトモール、バンパー、ソフトフェイス、マッドガード等の自動車外装部品、あるいは生鮮食品や加工食品用の包装材、特にカップラーメンやアイスクリーム等用の容器、魚、肉等用のトレー等として使用することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0226】

50

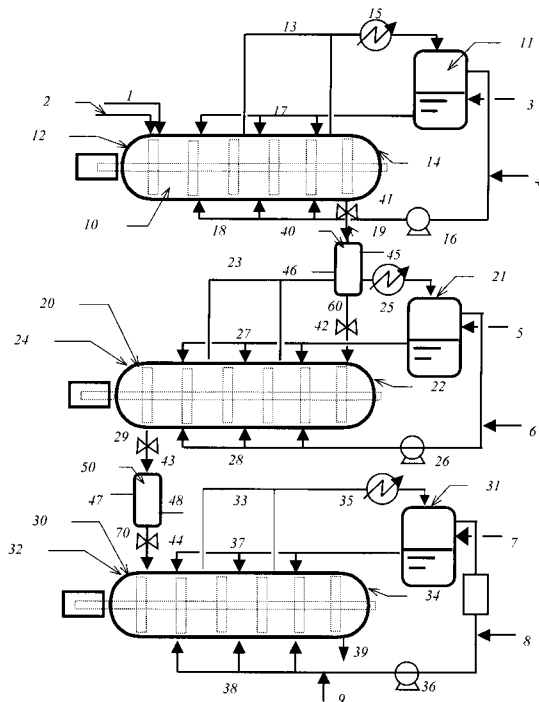
【図 1】 本発明の製造方法に係る連続式横型気相重合器のフローシートである。

【符号の説明】

【 0 2 2 7 】

1、2	触媒成分供給配管
3、5、7	原料プロピレン補給配管
4、6、8	原料補給配管（水素など）
9	活性抑制剤添加用配管
10	重合器（第 1 重合工程）
11、21、31	気液分離槽
12、22、32	反応器上流末端
13、23、33	未反応ガス拔出し配管
14、24、34	反応器下流末端
15、25、35	凝縮機（コンデンサー）
16、26、36	圧縮機
17、27、37	原料液化プロピレン補給配管
18、28、38	原料混合ガス供給配管
20	重合器（第 2 重合工程）
30	重合器（第 3 重合工程）
40、50	脱ガス槽
19、29、39	重合体拔出し配管
60、70	重合体供給配管
80	精留分離装置
41、43	受入弁
42、44	拔出し弁
45、46、47、48	配管

【図 1】



10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB032 BB052 BP021 DE016 EA016 EA026 EB066 EQ016 ET006 FD326
GN00
4J026 HA04 HA27 HA35 HA39 HB04 HB27 HB35 HB39 HB48 HC03
HC04 HC20 HC27 HC35 HC39 HC45 HE04