

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4875954号
(P4875954)

(45) 発行日 平成24年2月15日 (2012. 2. 15)

(24) 登録日 平成23年12月2日 (2011. 12. 2)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 297/08 (2006. 01)

CO8F 297/08

CO8F 4/612 (2006. 01)

CO8F 4/612

請求項の数 4 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2006-264592 (P2006-264592)	(73) 特許権者	596133485
(22) 出願日	平成18年9月28日 (2006. 9. 28)		日本ポリプロ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-81644 (P2008-81644A)		東京都港区芝四丁目14番1号
(43) 公開日	平成20年4月10日 (2008. 4. 10)	(74) 代理人	100106596
審査請求日	平成21年7月31日 (2009. 7. 31)		弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	森岡 哲哉
			三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
			ム株式会社内
		(72) 発明者	北出 慎一
			三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
			ム株式会社内
		(72) 発明者	篠崎 潤
			三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプ
			ロ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系共重合体、その製造方法及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、結晶性プロピレン重合体成分（PP）を製造する前段工程（I）及びエチレン-プロピレン共重合体成分（EP）を製造する後段工程（II）によって得られ、且つ、

下記（i）～（v）を満たすことを特徴とするプロピレン系共重合体。

（i）MFR（試験条件：230℃、2.16kg荷重）が0.1～300g／10分である。

（ii）23℃のp-キシレン可溶性部分の割合が共重合体全体の45～60重量%である。

（iii）23℃のp-キシレンに可溶性部分のエチレン含量が40～65重量%である。

（iv）23℃のp-キシレンに不溶性部分のプロピレン含量が98重量%以上である。

（v）透過型電子顕微鏡により観察される形態において、（PP）部分と（EP）部分が互いに入り組みあって連続相を形成する共連続構造を有している。

【請求項2】

デカリンを溶媒として135℃で得られる23℃のp-キシレンに可溶性部分の固有粘度 $[\eta]_{CX S}$ と23℃のp-キシレンに不溶性部分の固有粘度 $[\eta]_{CX IS}$ の比（ $[\eta]_{CX S} / [\eta]_{CX IS}$ ）は、0.75～2.00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共重合体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系共重合体を成形して得られる成形体であって、透過型電子顕微鏡により観察される形態において、(PP) 部分と (EP) 部分が互いに入り組みあって連続相を形成する共連続構造を有していることを特徴とする成形体。

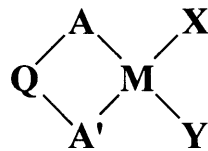
【請求項 4】

下記の成分 (A)、(B)、(C) を接触して得られるオレフィン重合用触媒の存在下、結晶性プロピレン重合体成分 (PP) を製造する前段工程 (I) 及びエチレン-プロピレン共重合体成分 (EP) を製造する後段工程 (II) によりプロピレン系共重合体を製造する方法であって、

下記 (i) ~ (v) を満たすことを特徴とするプロピレン系共重合体の製造方法。

(A) : 下記一般式 [1] で表される遷移金属化合物。

【化 1】



一般式 [1]

(式 [1] 中、A 及び A' は、共役五員環配位子を示し、Q は、2 つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を示し、M は、周期律表 4 ~ 6 族から選ばれる金属原子を示し、X 及び Y は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を示す。なお、A 及び A' は、同一化合物内において相互に同一であっても異なってもよい。)

(B) : 下記 (b-1) ~ (b-4) から選ばれる一種以上を含有する固体成分。

(b-1) アルミニウムオキシ化合物が担持された微粒子状担体

(b-2) 成分 (A) と反応して成分 (A) をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸が担持された微粒子状担体

(b-3) 固体酸微粒子

(b-4) イオン交換性層状珪酸塩

(C) : 有機アルミニウム化合物。

(i) MFR (試験条件 : 230℃、2.16 kg 荷重) が 0.1 ~ 300 g / 10 分である。

(ii) 23℃ の p-キシレン可溶性部分の割合が共重合体全体の 45 ~ 60 重量%である。

(iii) 23℃ の p-キシレンに可溶性部分のエチレン含量が 40 ~ 65 重量%である。

(iv) 23℃ の p-キシレンに不溶性部分のプロピレン含量が 98 重量%以上である。

(v) 透過型電子顕微鏡により観察される形態において、(PP) 部分と (EP) 部分が互いに入り組みあって連続相を形成する共連続構造を有している。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の分子構造と相構造を有するプロピレン系共重合体、その製造方法及びそれを成形してなる特定の構造を有する成形体に関し、さらに詳しくは、成形材料及び成形体として使用した場合に極めて良好な剛性-耐衝撃性のバランスを示し、かつ耐熱性が良好であり、特に低温での衝撃強度と耐熱性のバランスに優れ、また、耐衝撃白化特性に優れるプロピレン系共重合体、その製造方法及びそれからなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶性ポリプロピレンは、機械的性質、耐薬品性等に優れることから各種成形分野に広く用いられている。しかしながら、結晶性ポリプロピレンとしてプロピレン単体重合体を用いると、剛性は高くなるが耐衝撃性が不足する。そのため、プロピレン単体重合体に、エチレンープロピレンラバー等のエラストマーを添加する方法や、プロピレンの単体重合後に引き続いてエチレンとプロピレンを共重合させ、いわゆるブロック共重合体を製造する方法により、耐衝撃性を改良することが行われてきた。

これらの方法での物性の改良は、相当程度実現するものの、一層の剛性ー耐衝撃性バランスの向上が望まれている。また、それらの特性の他に耐熱性の向上や低温での衝撃強度の改善、耐白化特性の改善が強く望まれている。

10

【0003】

一方、従来のチグラ型触媒系とは異なるメタロセン系の触媒を用いてプロピレンを重合してアイソタクチックポリプロピレンが得られることが知られている。また、同様な触媒を用いて、プロピレンの単体重合後に引き続いてエチレンとプロピレンを共重合させ、プロピレン系共重合体（いわゆるプロピレンーエチレンブロック共重合体）を製造することも知られている。例えば、特許文献1～5等に、それらの例が記載されている。また、特許文献6～11には、剛性と衝撃性の良好なプロピレンーエチレンブロック共重合体の例が記載されている。

上記特許文献に記載された発明により、剛性及び耐衝撃性は、さらに改善されているものの、より汎用的にプロピレンーエチレンブロック共重合体の分野に適用していくためには、さらに剛性及び耐衝撃性を改善するほか、耐熱性、成形性、低温衝撃強度の点でも改善が必要である。さらに、これらの材料及び材料からなる成形体に衝撃を加えた場合、クレーズやボイドの多発に伴う白化が著しく、その改善も重要な課題となっている。

20

【0004】

これら従来公知のプロピレン系共重合体（プロピレンーエチレンブロック共重合体）は、連続相を形成する結晶性ポリプロピレン成分中に、分散相としてエチレンープロピレン共重合体成分が分散するいわゆる海島構造をとることが一般的である。海島構造をとるプロピレン系共重合体（プロピレンーエチレンブロック共重合体）では、衝撃印加時に、海（ポリプロピレン相）と島（エチレンープロピレン共重合体相）の界面にクレーズが誘起され、それにより衝撃エネルギーを効率よく吸収し、その結果、剛性と耐衝撃性のバランスが改善される。こうした海島構造は、四酸化ルテニウムにより染色した後に作製した試料切片を、透過型電子顕微鏡で観察することにより確認可能である。即ち、結晶性ポリプロピレンは、四酸化ルテニウムによる染色を受けないため、白色の透過型電子顕微鏡像を、また、エチレンープロピレン共重合体成分は、染色を受けて黒色の像を与えるため、白色のポリプロピレンマトリックス中に、黒色のエチレンープロピレン共重合体が分散した形の電子顕微鏡像が得られる。さらに、衝撃印加後に同様の観察をすると、海島の界面からクレーズが生成している様子が観察可能である。

30

【0005】

一般に相溶しない2種類のポリマー成分A、Bからなるポリマーブレンド系では、A及びBの構造やブレンド比に応じて、その相構造は変化し、大別して3種類の相構造（Aが連続相を形成し、Bが分散相を形成する海島構造、逆に、Aが分散相、Bが連続相を形成する逆海島構造、A、Bがともに連続相を形成する共連続構造）をとることが知られている。このうち、共連続構造は、互いに性質の異なるA、Bがともに連続相を形成するため、海島構造や逆海島構造のように、一方の成分のみが連続相となる構造とは異なる物性を示すことが期待され、ポリフェニレンスルフィド／ポリカーボネート系（例えば、特許文献12参照。）や、ポリアルキルメタアクリレート／ポリカーボネート系（例えば、特許文献13参照。）で、共連続構造をとらせることによる物性向上が報告されている。

40

【0006】

一方、いわゆるプロピレンーエチレンブロック共重合体や結晶性ポリプロピレンとエチレンープロピレン共重合体のブレンドについては、例えば特許文献14に、プロピレンエ

50

チレンブロック共重合体70重量部とエチレンプロピレンゴム30重量部を二軸押出機で溶融混練して得た組成物が共連続構造を示し、その剛性、低温耐衝撃性が向上することが示されているが、かかる組成物の相構造は、必ずしも安定なものではなく、剛性、耐熱性、耐白化特性等の一層の向上が求められている。

さらに、特許文献15には、結晶性第一ポリマー成分と、結晶可能第二ポリマー成分を含み、このような第一、第二ポリマー成分ともに同様なタクティシティーの立体規則プロピレンを含むブレンド組成物が開示され、共連続構造を示しても良いと記載されているが、この組成物は、弾性回復性を高めることを目的とし、かつ、第一、第二ポリマー成分間の相溶性を高める必要から、両成分の構造は限定された範囲となっていて、その結果、剛性、耐熱性は、極めて低位である。

10

【0007】

以上のように、共連続構造を示すプロピレンーエチレンブロック共重合体（プロピレン系共重合体）の特性に関する検討は、いまだ十分とは言えない。なお、ここで言う共連続構造とは、射出成形品の表面近傍や、延伸フィルムの一部に見られる、特定の配向や方向性を持った層状の構造ではなく、結晶性ポリプロピレン成分とエチレンープロピレン共重合体成分がともに連続相を形成して、互いに入り組みあって存在する構造をさす。例えば、特許文献16の第7頁の図1に示されるような連続層状構造は、本発明における共連続構造とはみなさない（図1～3参照、図1：共連続構造、図2：層状構造、図3：海島構造）。

【0008】

20

また、従来公知のプロピレンーエチレンブロック共重合体の性能は、耐衝撃性のある程度の向上は見られたものの、決して満足できるレベルには至っておらず、さらに、耐熱性や耐衝撃白化性も含めた総合的な物性バランスの面において、改善が強く求められている。さらに、低温衝撃強度に関しては、通常評価に用いられるシャルピー衝撃強度やアイゾッド衝撃強度のみならず、デュポン衝撃強度に代表される「面」衝撃強度、特に低温での「面」衝撃強度の改善が強く求められる。

このため、従来方法で得られたプロピレンーエチレンブロック共重合体において、より一層の剛性ー耐衝撃性のバランス、成形性、耐熱性および低温での「面」衝撃強度、耐白化特性の改善が課題であった。また、プロピレンーエチレンブロック共重合体において、共連続構造をとらせることによって物性が向上する例は、知られていなかった。

30

【特許文献1】特開平04-337308号公報

【特許文献2】特開平06-287257号公報

【特許文献3】特開平05-202152号公報

【特許文献4】特開平06-206921号公報

【特許文献5】特開平10-219047号公報

【特許文献6】特開平11-228648号公報

【特許文献7】特開平11-240929号公報

【特許文献8】特開平11-349649号公報

【特許文献9】特開平11-349650号公報

【特許文献10】特開2003-247035号公報

40

【特許文献11】特開2003-206325号公報

【特許文献12】特開2000-248179号公報

【特許文献13】特開2001-207010号公報

【特許文献14】特開平06-021177号公報

【特許文献15】特表2002-519497号公報

【特許文献16】特開平06-313048号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、成形材料及び成形体として使用した場合に、極め

50

て良好な剛性－耐衝撃性のバランスを示し、かつ耐熱性が良好であり、特に低温での衝撃強度と耐熱性のバランスに優れ、また、耐衝撃白化特性に優れるプロピレン系共重合体、およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、特定の分子構造と特定の相構造を有するプロピレン系共重合体は、成形材料として使用した場合に、きわめて良好な剛性－耐衝撃性のバランスを有し、高い耐熱性と極めて優れた低温での「面」衝撃強度、耐衝撃白化特性を持ち合わせることを見出し、これらの知見に基き、本発明を完成するに至った。

10

【0011】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて、結晶性プロピレン重合体成分（PP）を製造する前段工程（I）及びエチレン－プロピレン共重合体成分（EP）を製造する後段工程（II）によって得られ、且つ、下記（i）～（v）を満たすことを特徴とするプロピレン系共重合体が提供される。

（i）MFR（試験条件：230℃、2.16kg荷重）が0.1～300g/10分である。

（ii）23℃のp-キシレン可溶性部分の割合が共重合体全体の45～60重量%である。

（iii）23℃のp-キシレンに可溶性部分のエチレン含量が40～65重量%である。

20

（iv）23℃のp-キシレンに不溶性部分のプロピレン含量が98重量%以上である。

（v）透過型電子顕微鏡により観察される形態において、（PP）部分と（EP）部分が互いに入り組みあって連続相を形成する共連続構造を有している。

【0012】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、デカリンを溶媒として135℃で得られる23℃のp-キシレンに可溶性部分の固有粘度 $[\eta]_{CXS}$ と23℃のp-キシレンに不溶性部分の固有粘度 $[\eta]_{CXIS}$ の比 $([\eta]_{CXS}/[\eta]_{CXIS})$ は、0.75～2.00であることを特徴とするプロピレン系共重合体が提供される。

30

【0013】

本発明の第3の発明によれば、第1又は第2の発明に係るプロピレン系共重合体を成形して得られる成形体であって、透過型電子顕微鏡により観察される形態において、（PP）部分と（EP）部分が互いに入り組みあって連続相を形成する共連続構造を有していることを特徴とする成形体が提供される。

【0014】

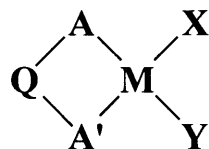
一方、本発明の第4の発明によれば、下記の成分（A）、（B）、（C）を接触して得られるオレフィン重合用触媒の存在下、結晶性プロピレン重合体成分（PP）を製造する前段工程（I）及びエチレン－プロピレン共重合体成分（EP）を製造する後段工程（II）によりプロピレン系共重合体を製造する方法であって、下記（i）～（v）を満たすことを特徴とするプロピレン系共重合体の製造方法が提供される。

40

（A）：下記一般式〔1〕で表される遷移金属化合物。

【0015】

【化1】



一般式〔1〕

50

【0016】

(式[1]中、A及びA'は、共役五員環配位子を示し、Qは、2つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を示し、Mは、周期律表4～6族から選ばれる金属原子を示し、X及びYは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を示す。なお、A及びA'は、同一化合物内において相互に同一であっても異なってもよい。)

(B)：下記(b-1)～(b-4)から選ばれる一種以上を含有する固体成分。

(b-1) アルミニウムオキシ化合物が担持された微粒子状担体

(b-2) 成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸が担持された微粒子状担体

(b-3) 固体酸微粒子

(b-4) イオン交換性層状珪酸塩

(C)：有機アルミニウム化合物。

(i) MFR (試験条件：230℃、2.16kg荷重)が0.1～300g/10分である。

(ii) 23℃のp-キシレン可溶性部分の割合が共重合体全体の45～60重量%である。

(iii) 23℃のp-キシレンに可溶性部分のエチレン含量が40～65重量%である。

(iv) 23℃のp-キシレンに不溶性部分のプロピレン含量が98重量%以上である。

(v) 透過型電子顕微鏡により観察される形態において、(PP)部分と(EP)部分が互いに入り組みあって連続相を形成する共連続構造を有している。

【発明の効果】

【0017】

本発明のプロピレン系共重合体は、特定の分子構造と特定の相構造(共連続構造)を有するため、成形材料として使用した際には、極めて良好な剛性-耐衝撃性のバランスを示し、かつ耐熱性が良好であり、特に低温での衝撃強度と耐熱性のバランスに優れ、また、耐衝撃白化特性に優れるという、顕著な効果を奏する。

また、本発明のプロピレン系共重合体の製造方法によれば、上記の優れた性能を有するプロピレン系共重合体を、生産性が高く、効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明のプロピレン系共重合体は、メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いて得られるものであって、結晶性プロピレン重合体(以下PPとも記す)とエチレン-プロピレン共重合体(以下EPとも記す)からなり、下記(i)～(v)を満たすことを特徴とするものである。

【0019】

(i) MFR (試験条件：230℃、2.16kg荷重)が0.1～300g/10分である。

MFRが0.1g/10分未満では、流動性が低下する上に、剛性も低下する。一方、MFRが300g/10分を超えると、衝撃強度が低下する。また、この範囲の中でも、好ましくは0.5～100g/10分、更に好ましくは2～70g/10分、特に好ましくは、2～50g/10分である。

【0020】

(ii) 23℃のp-キシレン可溶性部分の割合が共重合体全体の45～60重量%である。

23℃のp-キシレンに可溶性部分(以下CXS部分とも言う)の割合は、目的とする相構造を得る上で極めて重要である。CXS部分の割合がこの範囲を逸脱すると、目的とする共連続な相構造が得難くなったり、または相構造の安定性が低下したりして、高度な

10

20

30

40

50

物性バランスが達成し難くなる上に、外観の悪化を招く。即ち、C X S 部分の割合が 4 5 %未満では、E P 成分からなる相の連続性が保たれていても、同時に分散粒子として存在する E P の割合が増加し、また、E P 連続相部分の構造安定性も低下するため、衝撃強度が低下するとともに、耐衝撃白化特性が悪化し、一方、C X S 部分の割合が 6 0 %超では、逆に P P 相の連続性が損なわれて、剛性、耐熱性が著しく低下する上、連続性の途切れにより、P P 相の剪断降伏が十分に起こらなくなって、耐衝撃性の改良度合いが頭打ちとなるか、または却って低下する。また、この範囲の中でも、好ましくは 4 5 ~ 5 8 重量%、更に好ましくは 4 6 ~ 5 7 重量%、特に好ましくは 4 6 ~ 5 6 重量%である。

【0021】

本発明における 2 3 °C の p -キシレンに可溶な部分 (C X S 部分) の割合、および、2 3 °C の p -キシレンに不溶な部分 (以下 C X I S 部分とも言う) の割合は、以下の方法により決定される。

プロピレン系共重合体試料 1 g を 2 0 0 m l の p -キシレンに 1 2 0 °C 以上の温度 (試料を完全に溶解させるに十分な温度) で完全に溶解させた後、2 3 °C の恒温室に当該試料溶液を 1 2 時間以上放置した際に析出する部分 (不溶な部分 = C X I S 部分) と析出せずに溶解している部分 (可溶な部分 = C X S 部分) であり、ろ過後に溶媒を蒸発させることにより、両成分の分離・回収が可能である。これらを秤量し、C X S 部分と C X I S 部分の重量を求める。

$$\text{C X S 部分の割合 (重量\%)} = \text{C X S 部分の重量} \div (\text{C X S 部分の重量} + \text{C X I S 部分の重量}) \times 100、$$

$$\text{C X I S 部分の割合 (重量\%)} = \text{C X I S 部分の重量} \div (\text{C X S 部分の重量} + \text{C X I S 部分の重量}) \times 100、$$
となる。

【0022】

(i i i) 2 3 °C の p -キシレンに可溶な部分 (C X S 部分) のエチレン含量が 4 0 ~ 6 5 重量%である。

C X S 部分のエチレン含量が 4 0 重量%未満では、E P のガラス転移温度が上昇する結果、低温での衝撃強度が低下する場合があります、一方、6 5 重量%超では、E P と P P の親和性が損ねられる結果、P P と E P の界面で、剥離が生じやすくなるため、衝撃強度、特に低温での面衝撃強度の低下や、耐衝撃白化特性の低下を招く。この範囲の中でも、好ましくは 4 2 ~ 6 3 重量%、より好ましくは 4 3 ~ 6 0 重量%、更に好ましくは 4 4 ~ 6 0 重量%、特に好ましくは 4 5 ~ 5 8 重量%である。ここで、C X S 部分のエチレン含量は、前記した方法で回収した C X S 部分について、 ^{13}C -NMR や IR を用いて公知の方法により決定可能である。

【0023】

(i v) 2 3 °C の p -キシレンに不溶な部分 (C X I S 部分) のプロピレン含量が 9 8 重量%以上である。

C X I S 部分のプロピレン含量が 9 8 重量%未満になると、剛性及び耐熱性が低下するか、もしくは低温での耐衝撃性や衝撃白化特性が悪化する。即ち、前段の結晶性プロピレン重合体製造工程 (I) において、エチレンや他のプロピレン以外の α -オレフィンをモノマーとして共重合させる場合には、C X I S 部分のプロピレン含量が 9 8 重量%以上となるように、共重合させるモノマー量を少量におさえる必要があり、この範囲を逸脱すると P P 部分の結晶性が過度に低下して、剛性や耐熱性を損ねる。

一方、前段でモノマーを導入せずに、プロピレンホモ重合体を製造しても、公知のチグラー触媒を用いた場合には、後段のエチレン-プロピレン共重合工程 (I I) において、エチレンやプロピレンが連鎖中にブロック的に生成して、2 3 °C の p -キシレンに不溶となる結果、C X I S 部分のプロピレン含量を 9 8 重量%以上に調整することは、不可能となり、低温での耐衝撃性や耐衝撃白化特性の悪化を招くため、要件 (i) ~ (i v) を同時に満たす共重合体を得るには、均一性の高いメタロセン触媒の使用が必須である。

C X I S 部分のプロピレン含量は、前記した方法により回収した C X I S 部分について ^{13}C -NMR や IR を用いて公知の方法により決定可能である。

【0024】

(v) 透過型電子顕微鏡により観察される形態において、(PP)部分と(EP)部分がともに連続相を形成し、互いに入り組みあって存在する共連続構造を形成している。

本発明のプロピレン系共重合体は、PP及びEP部分がともに連続相を形成して互いに入り組みあって存在するいわゆる共連続構造をとり、かつ、この共連続構造の構成単位のサイズが十分に微細で安定である結果、PPとEPの界面でのクレーズ生成が抑止されて、PP、EP両成分の剪断降伏が誘起されて、衝撃を与えても、殆どまたは全く白化を生じることなく、有効に衝撃エネルギーを吸収する。

特に、PPが連続相、EPが分散相を形成する通常の見島構造のプロピレン系共重合体に比較して、クレーズ生成量が極めて少ない一方で、剪断降伏量が増加する結果、耐衝撃白化性と耐衝撃性、特に低温での耐「面」衝撃特性の著しい向上をもたらす。一方、EPが連続相、PPが分散相を形成するいわゆる逆見島構造のプロピレン系共重合体では、クレーズ生成は、ある程度抑制されるため、耐白化性は改善するものの、PPが連続相を形成しない結果、剛性及び耐熱性が著しく低下する上に、PPの剪断降伏も誘起されづらくなり、耐衝撃性の改善度合いが低いものとなる。

本発明の共重合体では、PP、EPがともに連続相を形成し、互いに入り組みあって存在する結果、これらの物性が極めて高度にバランスする。さらに、本発明の共重合体では、共連続構造の基本構成単位のサイズが十分に小さく、かつ、熱的に安定しているために、特に良好な物性バランスを示す。

【0025】

共連続構造は、透過型電子顕微鏡により確認可能である。プロピレン系共重合体をプレス成形し、厚さ2mmのシートを作成し、その断面の中心部分(表面より1mmの深さの部分)を四酸化ルテニウムにより染色した後、ウルトラミクロトームで0.1μmの厚さの切片に切り出し、透過型電子顕微鏡により、相構造を観察する。20μm×20μmの視野で観察し、四酸化ルテニウムにより染色されていない白色のPP相と、染色されて黒色に見えるEP相がともに連続相を形成し、互いに入り組みあって存在する場合には、共連続構造をとっていると判定され、白色のPP相、または黒色の(EP)相の何れかが、連続性を失っている場合(いわゆる見島構造や層状構造をとっている場合)には共連続構造をとっていないと判定される(図1～3参照。)

【0026】

さらに、本発明の別の好ましい態様は、上記要件(i)～(v)に加えて、要件(vi)を満たすことを特徴とするプロピレン系共重合体である。

【0027】

(vi) デカリンを溶媒として135℃で得られる23℃のp-キシレンに可溶な部分の固有粘度 $[\eta]_{CX S}$ と23℃のp-キシレンに不溶な部分の固有粘度 $[\eta]_{CX I S}$ の比 $([\eta]_{CX S} / [\eta]_{CX I S})$ は、0.75～2.00である。すなわち、 $0.75 \leq [\eta]_{CX S} / [\eta]_{CX I S} \leq 2.00$ である。

$[\eta]_{CX S} / [\eta]_{CX I S}$ は、プロピレン系共重合体の相構造及びそのサイズと安定性に強い影響を与える。 $[\eta]_{CX S} / [\eta]_{CX I S}$ を上記範囲に調整した場合には、極めて安定かつ微細な共連続構造の形成が可能となり、耐衝撃性の改良効果が特に強く発揮される。 $[\eta]_{CX S} / [\eta]_{CX I S}$ は、好ましくは0.80～1.80であり、より好ましくは0.80～1.50であり、最も好ましくは0.80～1.20である。

本発明におけるCXS部分及びCXIS部分の固有粘度は、前記した方法に従って回収した23℃のパラ-キシレンに不溶な成分及び可溶な成分について、デカリンを溶媒とし、135℃でウベローデ粘度管を用いて公知の方法(JIS K7367参照。)で測定される。

【0028】

さらに、本発明の別の態様は、上記(i)～(v)又は(i)～(vi)の要件を満たすプロピレン系共重合体を成形して得られる成形体であって、(vii) 透過型電子顕微鏡により観察される形態において、PP部分とEP部分がともに連続相を形成し互いに入

り組みあって存在する共連続構造を形成していることを特徴とする成形体である。

プロピレン系共重合体から製造した成形体の相構造は、成形体試料から切り出した小試験片を四酸化ルテニウム染色した後超薄切片をマイクロトームにより切り出し、透過型電子顕微鏡で観察するという公知の手法（例えば、H. Sanoら、Polymer, 27巻1497頁、1986年）により、確認可能である。

【0029】

また、本発明の別の態様は、上記（i）～（v）又は（i）～（vi）の要件を満たすプロピレン系共重合体を、特定の触媒の存在下に製造するプロピレン系共重合体の製造方法、または、要件（vii）を満たす成形体を成形するために供する上記（i）～（v）又は（i）～（vi）の要件を満たすプロピレン系共重合体を、特定の触媒の存在下に製造するプロピレン系共重合体の製造方法である。

10

【0030】

さらに、本発明のプロピレン系共重合体の融点は、高い剛性と耐熱性を示す上で、好ましくは153～165℃、更に好ましくは155～163℃、特に好ましくは156～162℃、最も好ましくは157～161℃である。

ここで、プロピレン系共重合体の融点とは、DSCにより測定される共重合体の融解曲線中のピーク融解温度であり、複数の融解ピークが生じる場合には最も高温側のピークの融解温度として定義される。プロピレン系共重合体の融点は、結晶性プロピレン部分（PP部分）の融点により支配されるが、PP部分は、プロピレンの単独重合体もしくはプロピレン含量が98重量%以上である、プロピレンと炭素数2～20のプロピレンを除くα-オレフィンとの共重合体である。前記した共重合体の場合の炭素数2～20のプロピレンを除く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、1-オクテンなどが例示できるが、この中でも、エチレンおよび／または1-ブテンが好ましく、更にその中でも、エチレンが最も好ましく用いられる。

20

【0031】

[プロピレン系共重合体の製造]

本発明によるプロピレン系共重合体を製造する方法は、上記の物性を満足するプロピレン系共重合体を与えるものであれば、特に限定されないが、その中でも、本発明のプロピレン系共重合体を製造するのに好適な触媒系は、メタロセン触媒であり、たとえば、下記に示すような下記の成分A、B、Cを接触して得られるオレフィン重合用触媒を用いることができる。

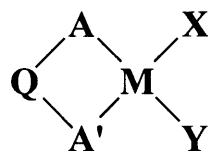
30

【0032】

成分（A）：下記一般式〔1〕で表される遷移金属化合物。

【0033】

【化2】



一般式〔1〕

40

【0034】

ここで、式〔1〕中、A及びA'は、共役五員環配位子を示し、Qは、2つの共役五員環配位子を任意の位置で架橋する結合性基を示し、Mは、周期律表4～6族から選ばれる金属原子を示し、X及びYは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基又はケイ素含有炭化水素基を示す。なお、A及びA'は、同一化合物内において、相互に同一であっても異なってもよい。

一般式〔1〕で表される遷移金属化合物の中で好ましいのは、下記で規定する成分（A）である。

【0035】

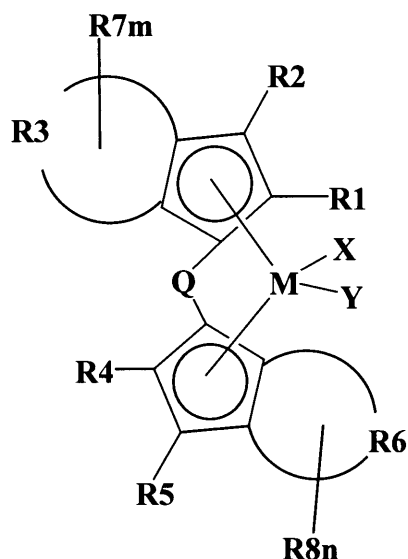
50

[好ましい成分 (A)]

遷移金属化合物成分 (A) は、下記一般式 (I a) で表される。

【0036】

【化3】



(一般式 I a)

【0037】

本発明に係る遷移金属化合物は、置換基 R^1 、 R^2 及び R^3 を有する五員環配位子と、置換基 R^4 、 R^5 及び R^6 を有する五員環配位子とが、Q を介して相対位置の観点において、M、X 及び Y を含む平面に関して非対称である化合物 (a) 及び対称である化合物 (b) を含む。ただし、高分子量かつ高融点の α -オレフィン重合体の製造を行うためには、上記の化合物 (a)、つまり、M、X 及び Y を含む平面を挟んで対向する二個の五員環配位子が当該平面に関して実体と鏡像の関係にない化合物を使用するのが好ましい。

【0038】

一般式 (I a) 中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の炭化水素基、炭素数 1～12 のケイ素含有炭化水素基または炭素数 1～12 のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0039】

上記の炭素数 1～10 の炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基の他、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0040】

上記の炭素数 1～12 のケイ素含有炭化水素基の具体例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル等のトリアルキルシリル基、ビス(トリメチルシリル)メチル等のアルキルシリルアルキル基などが挙げられる。

【0041】

上記の炭素数 1～12 のハロゲン化炭化水素基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲン化炭化水素基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。その具体例としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ヨードメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 1, 1-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、*o*-、*m*-

ー、p-フルオロフェニル、o-、m-、p-クロロフェニル、o-、m-、p-ブロモフェニル、2, 4-、3, 5-、2, 6-、2, 5-ジフルオロフェニル、2, 4-、3, 5-、2, 6-、2, 5-ジクロロフェニル、2, 4, 6-トリフルオロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニルなどが挙げられる。

【0042】

これらの中では、 R^1 及び R^4 としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル等の炭素数 1～6 の炭化水素基が好ましく、 R^2 及び R^5 としては、水素原子が好ましい。

一般式 (I a) 中、 R^3 及び R^6 は、それぞれ独立して、それが結合する五員環に対して縮合環を形成する炭素数 3～10 の飽和または不飽和の 2 価の炭化水素基を示す。

従って、当該縮合環は、5～12 員環である。ただし、 R^3 及び R^6 の少なくとも一方の炭素数は、5～10 であり、 R^3 または R^6 由来の 7～10 員環からなる縮合環を形成する。この際、当該縮合環の両方が 7～10 員環であることが好ましい。

【0043】

上記の R^3 及び R^6 の具体例としては、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の 2 価の飽和炭化水素基、プロペニレン、2-ブテニレン、1, 3-ブタジエニレン、1-ペンテニレン、2-ペンテニレン、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレン、1-ヘキセニレン、2-ヘキセニレン、3-ヘキセニレン、1, 3-ヘキサジエニレン、1, 4-ヘキサジエニレン、1, 5-ヘキサジエニレン、2, 4-ヘキサジエニレン、2, 5-ヘキサジエニレン、1, 3, 5-ヘキサトリエニレン等の 2 価の不飽和炭化水素基などが挙げられる。

これらのうち、ペンタメチレン基、1, 3-ペンタジエニレン基、1, 4-ペンタジエニレン基または 1, 3, 5-ヘキサトリエニレン基が好ましく、ペンタメチレン基、1, 3-ペンタジエニレン基または 1, 4-ペンタジエニレン基が更に好ましく、1, 3-ペンタジエニレン基または 1, 4-ペンタジエニレン基が特に好ましい。

【0044】

さらに好ましい例としては、一般式 (I a) 中、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のハロゲンまたはハロゲン化炭化水素置換アリール基を示す。

上記の炭素数 6～20 のアリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、メシチル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、i-プロピルフェニル基、ジ i-プロピルフェニル基、トリ i-プロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、ジ n-ブチルフェニル基、トリ n-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ジ t-ブチルフェニル基、トリ t-ブチルフェニル基、ビフェニル基、p-テルフェニル基、m-テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等のアリール基などが挙げられる。

これらの中では t-ブチルフェニル基、ビフェニル基、p-テルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基が特に好ましい。

【0045】

上記の炭素数 6～20 のハロゲンまたはハロゲン化炭化水素置換アリール基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲンまたはハロゲン化炭化水素置換アリール基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。具体的には、フルオロフェニル基、(トリフルオロメチル)フェニル基、メチルフルオロフェニル基、フルオロジメチルフェニル基、(フルオロメチル)メチルフェニル基、エチルフルオロフェニル基、ジエチルフルオロフェニル基、トリエチルフルオロフェニル基、フルオロ i-プロピルフェニル基、フルオロジ i-プロピルフェニル基、(フルオロ i-プロピル) i-プロピルフェニル基、フルオロトリ i-プロピルフェニル基、n-ブチルフルオロフェニル基、ジ n-ブチルフルオロフェニル基、(フルオロブチル)ブチル

フェニル基、トリ n -ブチルフルオロフェニル基、 t -ブチルフルオロフェニル基、ジ t -ブチルフルオロフェニル基、トリ t -ブチルフルオロフェニル基、フルオロビフェニル基、フルオロ p -テルフェニル基、フルオロ m -テルフェニル基、フルオロナフチル基、フルオロアントリル基、フルオロフェナントリル基などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素基としてフッ素化物としては、フッ素化炭化水素置換アリール基、塩素化物としては、塩素化炭化水素置換アリール基が好ましく、 t -ブチルフルオロフェニル基、フルオロビフェニル基、フルオロ p -テルフェニル基、フルオロナフチル基、フルオロアントリル基、フルオロフェナントリル基、 t -ブチルクロロフェニル基、クロロビフェニル基、クロロ p -テルフェニル基、クロロナフチル基、クロロアントリル基、クロロフェナントリル基が特に好ましい。

10

【0046】

一般式 (I a) 中、 m 及び n は、それぞれ独立に 0 ～ 20 の整数を示し、特に 1 ～ 5 が好ましい。 m 及び n が 2 以上の整数の場合は、複数の基 R^7 (R^8) は、互いに同一でも異なっている場合でも構わない。また、 m 及び n が 2 以上の場合、それぞれ、 R^7 同士または R^8 同士が連結して新たな環構造を形成していてもよい。 R^7 及び R^8 の R^3 及び R^6 に対する結合位置は、特に制限されないが、それぞれの 5 員環に隣接する炭素 (α 位の炭素) であることが好ましい。

【0047】

一般式 (I a) 中、 Q は、二つの五員環を結合する、炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を有していてもよいシリレン基、オリゴシリレン基、ゲルミレン基の何れかを示す。上述のシリレン基、オリゴシリレン基またはゲルミレン基上に 2 個の炭化水素基が存在する場合は、それらが互いに結合して環構造を形成していてもよい。

20

【0048】

上記の Q の具体例としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、1, 2-エチレン、1, 3-トリメチレン、1, 4-テトラメチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン等のアルキレン基；(メチル) (フェニル) メチレン、ジフェニルメチレン等のアリールアルキレン基；シリレン基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ (n -プロピル) シリレン、ジ (i -プロピル) シリレン、ジ (シクロヘキシル) シリレン等のアルキルシリレン基、メチル (フェニル) シリレン、メチル (トリル) シリレン等の (アルキル) (アリール) シリレン基；ジフェニルシリレン等のアリールシリレン基；テトラメチルジシリレン等のアルキルオリゴシリレン基；ゲルミレン基；上記の 2 価の炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するシリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したアルキルゲルミレン基；(アルキル) (アリール) ゲルミレン基；アリールゲルミレン基などを挙げることができる。

30

これらの中では、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましく、アルキルシリレン基、(アルキル) (アリール) シリレン基またはアリールシリレン基が特に好ましい。

【0049】

一般式 (I a) 中、 X 及び Y は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 の酸素含有炭化水素基、アミノ基または炭素数 1 ～ 20 の窒素含有炭化水素基を示す。上記のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

40

【0050】

上記の炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、 $trans$ -スチリル等の

50

アリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、アントリル等のアリール基が挙げられる。

【0051】

上記の炭素数1～20の酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、シクロプロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基、フェニルメトキシ、ナフチルメトキシ等のアリールアルコキシ基、フリル基などの酸素含有複素環基などが挙げられる。

【0052】

上記の炭素数1～20の窒素含有炭化水素基の具体例としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアリールアミノ基、(メチル)(フェニル)アミノ等の(アルキル)(アリール)アミノ基、ピラゾリル、インドリル等の窒素含有複素環基などが挙げられる。

【0053】

上記の炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。そして、上記のハロゲン化炭化水素基は、ハロゲン原子が例えばフッ素原子の場合、フッ素原子が上記の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。

具体的には、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブromoメチル、ジブromoメチル、トリブromoメチル、ヨードメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 1, 1-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、1, 1-ジフルオロベンジル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロフェニルエチル、o-, m-, p-フルオロフェニル、o-, m-, p-クロロフェニル、o-, m-, p-ブromoフェニル、2, 4-, 3, 5-, 2, 6-, 2, 5-ジフルオロフェニル、2, 4-, 3, 5-, 2, 6-, 2, 5-ジクロロフェニル、2, 4, 6-トリフルオロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、4-フルオロナフチル、4-クロロナフチル、2, 4-ジフルオロナフチル、ヘプタフルオロ-1-ナフチル、ヘプタクロロ-1-ナフチル、o-, m-, p-トリフルオロメチルフェニル、o-, m-, p-トリクロロメチルフェニル、2, 4-, 3, 5-, 2, 6-, 2, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、2, 4-, 3, 5-, 2, 6-, 2, 5-ビス(トリクロロメチル)フェニル、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル、4-トリフルオロメチルナフチル、4-トリクロロメチルナフチル、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ナフチル基などが挙げられる。

【0054】

上記の炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基の具体例としては、トリメチルシリルメチル、トリエチルシリルメチル等のトリアルキルシリルメチル基、ジメチルフェニルシリルメチル、ジエチルフェニルシリルメチル、ジメチルトリルシリルメチル等のジ(アルキル)(アリール)シリルメチル基などが挙げられる。

X及びYとしては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20の窒素含有炭化水素基が更に好ましく、塩素原子、メチル基、i-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基が特に好ましい。

【0055】

以上の化合物のなかで具体的に例示すると、

(1) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-tert-ブチルフェニル-インデニル)ジルコニウムクロリド、

10

20

30

40

50

- (2) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-tertブチルフェニル-インデニル)ジルコニウムクロリド、
- (3) ジメチルシリレン(2-メチル-4-tertブチルフェニル-インデニル)(2-イソプロピル-4-tertブチルフェニル-インデニル)ジルコニウムクロリド、
- (4) ジメチルシリレンビス(2-isoプロピル-4-ナフチル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- (5) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-tertブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、
- (6) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(4-tertブチル-3-クロロフェニル)-4H-アズレニル)ジルコニウムジクロリド、
- (7) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニル-4H-アズレニル)ハフニウムジクロリド、
- (8) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル)ハフニウムジクロリド、
- (9) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-ビフェニル-4H-アズレニル)ハフニウムジクロリド、
- (10) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)-4H-アズレニル)ハフニウムジクロリド、
- (11) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(4-クロロ-2-ナフチル-4H-アズレニル))ハフニウムジクロリド、
- (12) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(4-クロロ-2-テトラヒドロナフチル-4H-テトラヒドロアズレニル))ハフニウムジクロリド、
- (13) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(3-クロロ-4-ターシャリブチル-フェニル-4H-アズレニル))ハフニウムジクロリド、
- 等が挙げられる。

10

20

【0056】

これらの中でも、特にアズレニル含有、ハフニウム中心金属化合物が好ましく、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)-4H-アズレニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(4-クロロ-2-ナフチル-4H-アズレニル))ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(3-クロロ-4-ターシャリブチル-フェニル-4H-アズレニル))ハフニウムジクロリド、などが挙げられる。

30

【0057】

また、前述の化合物の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等に置きかえたものも使用可能である。

さらに、本発明では、成分(A)として、上記に例示したジルコニウム化合物の中心金属をチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデン又はタングステン等に換えた化合物も用いることができる。

【0058】

これらのうちで好ましいものは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物及びチタン化合物である。さらに好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物である。これら成分(A)は、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、重合の第1段階終了時や第2段階の重合開始前に、新たに成分(A)を追加してもよい。

40

【0059】

[成分(B)]

本発明において、成分(B)としては、次の(b-1)～(b-4)から選ばれた成分が望ましい。

(b-1) アルミニウムオキシ化合物が担持された微粒子状担体、

(b-2) 成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸が担持された微粒子状担体、

50

(b-3) 固体酸微粒子、

(b-4) イオン交換性層状珪酸塩。

【0060】

(b-1) アルミニウムオキシ化合物が担持された微粒子状担体

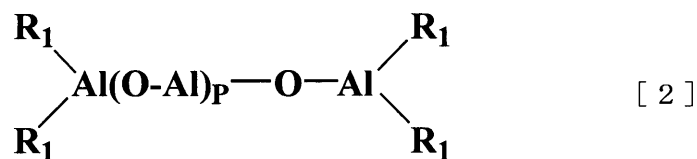
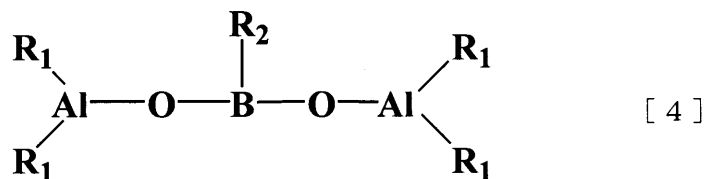
まず、アルミニウムオキシ化合物について説明する（微粒子状担体については後述）。

アルミニウムオキシ化合物をシリカなどの金属酸化物に担持した担体は、公知であり、例えば、特開昭61-108610号、特開昭63-280703号、特開昭63-51405号、特開昭63-61010号、特開昭63-248803号、特開平3-709号、特開平4-100808号、特開平4-7306号、特開平7-188253号、特開平7-278220号公報、等に記載がある。

上記のアルミニウムオキシ化合物としては、具体的には次の一般式〔2〕、〔3〕又は〔4〕で表される化合物が挙げられる。

【0061】

【化4】



【0062】

上記各一般式中、 R^1 は、水素原子または炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～6の炭化水素残基を示す。また、複数の R^1 は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 p は、0～40、好ましくは2～30の整数を示す。

【0063】

一般式〔2〕及び一般式〔3〕で表される化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物であって、これらの中では、メチルアルモキサン又はメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。上記のアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。そして、上記のアルモキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。

【0064】

一般式〔4〕で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、次の一般式〔5〕で表されるアルキルボロン酸との10：1～1：1（モル比）の反応により得ることができる。

一般式〔5〕中、 R^5 は、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6の炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基を示す。

一般式〔5〕： $\text{R}^5 \text{B}(\text{OH})_2$

【0065】

10

20

30

40

50

(b-2) 成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸が担持された微粒子担体

成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどの陽イオンと、トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等の有機ホウ素化合物のカチオンとの錯化物等が挙げられる。

【0066】

また、ルイス酸、特に成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸としては、種々の有機ホウ素化合物、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素などが例示される。あるいは、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等の金属ハロゲン化合物などが例示される。なお、上記のルイス酸のある種のもは、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物として把握することもできる。

従って、上記のルイス酸およびイオン性化合物の両者に属する化合物は、何れか一方に属するものとする。微粒子担体については後述する。

上述した非配位性のホウ素化合物と反応させたカチオン型のメタロセン化合物をシリカなどの無機金属化合物に担持した触媒を用いる方法としては、特開平3-234709号、特開平5-247128号、特開平5-239138号、特開平5-148316号、特開平5-148316号、特開平3-234709号、特開平5-155926号、特開平5-502906号、特開平8-113604号公報、等が開示されている。

【0067】

(b-3) 固体酸

固体酸としては、アルミナ、シリカーアルミナ等の固体酸が挙げられる。

【0068】

ここで、前述した(b-1)および(b-2)における微粒子状担体について説明する。

本発明に係る微粒子状担体は、その元素組成、化合物組成については、特に限定されない。例えば、無機または有機の化合物から成る微粒子状担体が例示できる。

無機担体としては、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ塩化マグネシウム、活性炭、無機珪酸塩等が挙げられる。あるいは、これらの混合物であってもよい。

有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~14の α -オレフィンの重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の重合体などから成る多孔質ポリマーの微粒子担体が挙げられる。あるいはこれらの混合物であってもよい。

これらの微粒子担体は、通常1 μ m~5mm、好ましくは5 μ m~1mm、更に好ましくは10 μ m~200 μ mの平均粒径を有する。

【0069】

(b-4) イオン交換性層状珪酸塩

本発明において、原料として使用するイオン交換性層状珪酸塩(以下、単に珪酸塩と略記する)は、イオン結合などによって構成される面が互いに結合力で平行に積み重なった結晶構造を有し、かつ、含有されるイオンが交換可能である珪酸塩化合物をいう。大部分の珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるため、イオン交換性層状珪酸塩以外の夾雑物(石英、クリストバライト等)が含まれることが多いが、それらを含んでもよい。

【0070】

珪酸塩の具体例としては、例えば、白水春雄著「粘土鉱物学」朝倉書店(1995年)に記載されている次のような層状珪酸塩が挙げられる。

すなわち、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等のスメクタイト族、バーミキュライト等のバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群

10

20

30

40

50

等である。

本発明で原料として使用する珪酸塩は、主成分の珪酸塩が2：1型構造を有する珪酸塩であることが好ましく、スメクタイト族であることが更に好ましく、モンモリロナイトが特に好ましい。層間カチオンの種類は、特に限定されないが、工業原料として比較的容易に且つ安価に入手し得る観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を層間カチオンの主成分とする珪酸塩が好ましい。

【0071】

（化学処理）

本発明で使用する珪酸塩は、特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、化学処理を施すことが好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、特開平5-301917号、特開平7-224106号、特開平8-127613号公報等に開示される公知の酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が使用できる。

【0072】

上述の成分（B）の中で、特に好ましいものは、（b-4）イオン交換性層状珪酸塩である。

本発明に係るオレフィン重合用触媒において、（b-1）アルミニウムオキシ化合物が担持された微粒子状担体、（b-2）成分（A）と反応して成分（A）をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸が担持された微粒子状担体、（b-3）固体酸微粒子、あるいは、（b-4）イオン交換性層状珪酸塩微粒子は、それぞれ単独に成分（B）として使用される他、これらの4成分、を適宜組み合わせ使用することができる。

【0073】

〔成分（C）〕

成分（C）は、有機アルミニウム化合物であり、本発明で成分（C）として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式： $AlR^9_pR^{10}_qX_{3-(p+q)}$ で示される化合物が適当である。

この式中、 R^9 及び R^{10} は、炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。p及びqは、それぞれ0～3の整数であり、p+qは、1～3の整数である。

R^9 、 R^{10} としては、アルキル基が好ましく、また、Xは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1～8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1～8のアミノ基が、好ましい。

【0074】

したがって、好ましい化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルメチルアルミニウム、ジエチルプロピルアルミニウム、エチルメチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。

これらのうち、好ましくは、p=3のトリアルキルアルミニウムおよびp=2、q=0のジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、p=3であり、 R^9 が炭素数1～8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0075】

〔触媒の形成・予備重合〕

本発明による触媒は、上記の各成分を（予備）重合槽内で、同時にもしくは連続的に、あるいは一度に、若しくは複数回にわたって、接触させることによって形成させることが

できる。これらの接触方法は、種々の公知の方法が使用できる。

また、本発明で使用する成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の使用量は、任意であり、種々の公知の方法が利用できる。

【００７６】

本発明に係る触媒は、これにオレフィンを接触させて少量重合されることからなる予備重合処理に付されることが好ましい。使用するオレフィンは、特に限定はないが、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等を例示することができる。オレフィンのフィード方法は、オレフィンを反応槽に定速的にあるいは定圧状態になるように維持するフィード方法やその組み合わせ、段階的な変化をさせる等、任意の方法が可能である。

10

予備重合温度、時間は、特に限定されないが、各々－２０℃～１００℃、５分～２４時間の範囲であることが好ましい。また、予備重合量は、成分（Ｂ）に対する予備重合ポリマーの重量比が好ましくは０．０１～１００、さらに好ましくは０．１～５０である。また、予備重合時に成分（Ｃ）を添加、又は追加することもできる。

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等の方法も可能である。

【００７７】

[重合]

前段工程（Ｉ）：（プロピレン重合体（ＰＰ）製造方法）

20

プロピレン重合体（ＰＰ）の製造方法は、プロピレン単独かプロピレン／ α -オレフィン混合物を、有機アルミニウム化合物の存在下、前述の触媒成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および必要に応じて使用する成分（Ｃ）からなるメタロセン触媒と接触させて、プロピレンの結晶性単独重合体、もしくは２重量％未満の α -オレフィンを含有するプロピレン／ α -オレフィン共重合体を生成させる工程である。なお、本発明において α -オレフィンとは、エチレンを含むものとする。

ポリプロピレンまたはプロピレンと α -オレフィンの共重合体を一段もしくは多段に全重合量の４０～５５重量％、好ましくは４２～５２重量％、に相当するように形成させる工程である。

【００７８】

30

プロピレン重合体（ＰＰ）製造方法での重合温度は、３０～１２０℃、好ましくは５０～８０℃、程度である。重合圧力は、１～４０ｋｇ／ｃｍ^２程度である。

【００７９】

このプロピレン重合体（ＰＰ）製造方法では、最終重合体が流動性の適当なものとなるように分子量調整剤を使用することが好ましく、分子量調整剤としては水素が好ましい。

【００８０】

後段工程（ＩＩ）：（エチレン－プロピレン共重合体（ＥＰ）製造方法）

エチレン－プロピレン共重合体（ＥＰ）の製造方法は、エチレン含有量が４０～６５重量％、好ましくは４２～６３重量％、より好ましくは４３～６０重量％、更に好ましくは４４～６０重量％、特に好ましくは４５～５８重量％であるエチレン－プロピレン共重合体を生成させる工程である。

40

この工程では、全重合量の４５～６０重量％、好ましくは４５～５８重量％、更に好ましくは４６～５７重量％、特に好ましくは４６～５６重量％に相当する量を形成させる。

【００８１】

また、エチレン－プロピレン共重合体（ＥＰ）製造方法においては、活性水素含有化合物または含窒素化合物、含酸素化合物等の電子供与性化合物を存在させることが、好ましい。

【００８２】

後段重合工程の重合温度は、３０～１２０℃、好ましくは５０～８０℃、程度である。重合圧力は１～４０ｋｇ／ｃｍ^２程度、好ましくは１～３０ｋｇ／ｃｍ^２である。

50

【0083】

結晶性プロピレン重合体（PP）製造方法では、分子量調整剤を、目的に応じて用いても用いなくても良い。すなわち最終重合体の耐衝撃性を上昇させたいときには、分子量調整剤の実質的不存在下に、この工程を実施することが好ましい。

なお、後段重合工程（II）は、前段重合工程（I）同様多段重合であってもよい。

【0084】

かくして得られた本発明のプロピレン系共重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、溶融混練機を用いて加熱溶融混練後、更に粒状に切断されたペレットとして、成形材料に供することが可能である。

10

これらペレット状の成形材料は、各種既知のポリプロピレンの成形法、例えば射出成形、押し出し成形、発泡成形、中空成形等の技術によって成形が行われ、各種工業用射出成形部品、各種容器、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品を製造することができる。

【実施例】

【0085】

以下に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。本発明は、その要旨を逸脱しないかぎり、これら実施例によって限定されるものではない。

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

20

【0086】

以下、本発明における各物性値の測定方法および装置を以下に示す。

(1) MFR（メルトマスフローレート）

装置：タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法：JIS K7210の「プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレート（MFR）及びメルトボリュームフローレート（MVR）の試験方法」の試験条件：230℃、2.16kg荷重に準拠して、測定した。

【0087】

(2) 23℃のp-キシレンに可溶な部分及び不溶な部分の割合

30

前記した方法に従って、23℃のp-キシレンに可溶な部分（CXIS部分）の量と不溶な部分（CXIS部分）の量を求め、プロピレン系共重合体全体に占めるCXS部分の割合（重量％）として求めた。

【0088】

(3) 23℃のp-キシレンに可溶な部分のエチレン含量

前記した方法に従って回収したCXS部分を厚み100μmのフィルム状にプレス成形し、その赤外吸収スペクトルを測定し、新版高分子分析ハンドブック（紀伊国屋書店刊、日本分析化学会高分子分析研究懇談会編、1995年）616ページ式（2.3.9）に従って求めた。

【0089】

40

(4) 23℃のp-キシレンに不溶な部分のプロピレン含量

前記した方法に従って回収したCXIS部分を厚み500μmのフィルム状にプレス成形し、その赤外吸収スペクトルを測定し、新版高分子分析ハンドブック（紀伊国屋書店刊、日本分析化学会高分子分析研究懇談会編、1995年）616ページ式（2.3.8）に従ってCXIS部分のエチレン含量を求め、100（％）からこの値を差し引くことにより求めた。

【0090】

(5) 透過型電子顕微鏡による相構造確認

プロピレン系共重合体を厚み2mmのシート状にプレス成形し、表面から深さ1mm部分（厚みの中心部分）の形態観察を行った。また、成形体の相構造観察を行う場合には、

50

成形体について同様に厚みの中心部分の形態観察を行った。

H. Sanoらの文献(Polymer, 27巻1497ページ、1986年)の記述に従って、四酸化ルテニウム染色を行い、ウルトラミクロトームで作成した超薄切片の透過型電子顕微鏡観察を行い、 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ の視野面積の中で、PP相、EP相がともに連続し、互いに入り組んだ構造をなしている場合を共連続と判定し、EP相が連続相を形成していない場合を海島構造(PPが連続相、EPが分散相)、PP相が連続相を形成していない場合を逆海島構造(PPが分散相、EPが連続相)と判定した。

共連続構造が確認された試料については、試料を 200°C 、窒素雰囲気下で24時間放置する形で熱処理して相構造変化を促進し、室温まで冷却した後に同様に染色、切片作成を行い透過型電子顕微鏡による観察を行い、共連続構造が保持されているかどうかを確認して、

○：熱処理前とほぼ同一の共連続構造を有する、

△：共連続構造は保持されているが、基本サイズの増大が認められる、

×：共連続構造が保持されていない、

の三段階評価を行った。

【0091】

(6) CXS部分及びCXIS部分の固有粘度測定

前記した方法で回収したCXS部分とCXIS部分の各々について、デカリンを溶媒として 135°C でウベローデ粘度管を用いて、JIS K7367の「プラスチック-毛細管形粘度計を用いたポリマー希釈溶液の粘度の求め方」に、準拠して測定した。

【0092】

(7) 融点の測定

パーキン・エルマー社製のDSC7型示差走査熱量分析計を用いた。厚さ 0.2mm のプレスシートから打ち抜いた 5mg の試料をサンプルパンに挿入して装置にセットし、室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で 230°C まで昇温し、この温度で10分間保持後、 $-10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 40°C まで降温し、この温度で3分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温した際の融解ピーク温度とした。

【0093】

(8) 曲げ弾性率(FM)(単位: Mpa)

JIS K7203の「硬質プラスチックの曲げ試験方法」に準拠して、 23°C 下で測定した。

成形品の寸法は、 $90 \times 10 \times 3\text{mm}$ を用いた。

【0094】

(9) 荷重たわみ温度(HDT、単位: $^\circ\text{C}$)

JIS K7207の「硬質プラスチックの荷重たわみ温度試験方法」に準拠して、 $4.6\text{kgf}/\text{cm}^2$ 荷重の条件で測定した。

【0095】

(10) シャルピー衝撃強度

東洋精機製全自動シャルピー衝撃試験機(恒温槽つき)を用い、以下の条件で測定を行った。

規格番号: JIS K7111 (ISO 179/1eA) の「プラスチック-シャルピー衝撃強さの試験方法」に、準拠

試験片の形状: シングルノッチ付き試験片、厚さ 4mm 、幅 10mm 、長さ 80mm

ノッチ形状: タイプAノッチ(ノッチ半径 0.25mm)

衝撃速度: $2.9\text{m}/\text{s}$

公称振り子エネルギー: 4J

試験片の作成方法: 射出成型試験片にノッチを切削(ISO 2818準拠)

状態の調節: 室温 23°C 、湿度 50% に調節された恒温室内に 24h 以上

【0096】

(11) デュポン衝撃強度

冷凍機で冷却した、 -20°C の99%イソプロピルアルコール変性アルコール（今津薬品工業（株）製）に $70\times 70\times 1\text{ mm}$ の平板状の試験片25枚を予め24時間以上冷却しておき、そこから試験片を取り出し、JIS K5600-5-3に記載のデュボン衝撃試験機（撃芯受け台内径3/2インチ、撃芯先端R1/4インチ）の撃芯受け台上に置き、直ちに重りを高さ50 cmの場所から落とした。

このとき平板状の試験片に亀裂が観測されない場合、落下場所を5 cm高くし、試験片が破壊したかもしくは亀裂が観測された場合には、5 cm低くして、新たな試験片に交換して衝撃試験を行った。

このように、亀裂が観測されない場合には、前回より高さを5 cm上げ、割れるかもしくは亀裂が観測される場合には、前回より高さを5 cm下げる方法で衝撃試験を計25回繰り返した。

10

なお、落下させるおもりの重さは、500 g～2 kgの範囲で適宜選択した。デュボン衝撃強度は、25回の測定結果よりJIS K7211の「硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法」に従って、試験片の50%破壊高さを算出し、その値と重りの荷重を掛けた値（ $\text{kg}\cdot\text{cm}$ ）として定義した。

【0097】

（12）耐衝撃白化特性の評価

前記（11）のデュボン衝撃試験において、50%破壊高さからおもりを落下させて破壊しなかった試験片の目視判定により、

○：白化が目立たない、

20

△：顕著な白化が認められる、

×：極めて激しい白化が生じる、

の三段階評価を行った。

【0098】

〔触媒の製造〕

（触媒製造例1）

（1）ジクロロ〔1, 1'-シラフルオレニルビス〔2-エチル-4-（4-トリメチルシリル-3, 5-ジクロロフェニル）-4H-アズレニル〕〕ハフニウムの合成：

（a）ラセミ・メソ混合物の合成；

4-トリメチルシリル-3, 5-ジクロロフェニルブロマイド（2.98 g、10 mmol）のヘキサン（50 mL）とジイソプロピルエーテル（10 mL）の混合溶液に、 -70°C でn-ブチルリチウムのペンタン溶液（13.4 mL、19.9 mmol、1.48 M）を滴下し、 -10°C で1時間攪拌した。

30

これに2-エチルアズレン（1.48 g、9.5 mmol、0.95 eq.）を加え、室温まで昇温して約1時間攪拌した。ここにテトラヒドロフラン（20 mL）とN-メチルイミダゾール（20 μL ）を加え、 0°C まで冷却し、続いてシラフルオレニルジクロリド（1.18 g、4.7 mmol、0.47 eq.）のTHF（5 mL）溶液を加え、室温まで昇温してそのまま2時間攪拌を続けた。

この後、水を加え、分液した後に、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去すると、粗生成物が（4.72 g）得られた。

40

この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー〔関東化学シリカゲル60Nにヘキサン、ヘキサン：ジクロロメタン＝10：1〕によって精製し、純粋なシラフルオレニルビス〔2-エチル-4-（4-トリメチルシリル-3, 5-ジクロロフェニル）1, 4-ジヒドロアズレン〕（1.73 g、1.87 mmol、収率40%）を得た。

【0099】

次に、上記で得た配位子をジエチルエーテル（10 mL）に溶かし、 0°C でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（2.37 mL、3.74 mmol、1.58 M）を滴下し、室温まで徐々に昇温してさらに2時間攪拌した。さらにトルエン（80 mL）を加え、 -60°C に冷却し、四塩化ハフニウム（599 mg、1.87 mmol）を加え、約30分かけて室温まで昇温し、さらに30分攪拌した。

50

溶媒を留去したのち、ジエチルエーテル（20 mL）で2回抽出すると、不溶分として塩化リチウムを含む成分が除かれ、可溶分として目的の錯体のラセミ体を含む粗生成物が得られた。

【0100】

(b) ラセミ体の精製；

上記で得られた粗生成物の溶媒を留去し、ヘキサン（20 mL）で3回洗浄し、さらにジエチルエーテル（20 mL）で3回洗浄することにより、ほぼ純粋なジクロロ[1, 1'-シラフルオレニルビス{2-エチル-4-(4-トリメチルシリル-3, 5-ジクロロフェニル)-4H-アズレニル}]ハフニウムのラセミ体（440 mg）が得られた。

【0101】

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz, CDCl_3 ） δ 0.46（s, 18 H, TMS）, 1.01（t, 6 H, 2- CH_2CH_3 ）, 2.7-2.8（m, 2 H, 2- CHHCH_3 ）, 3.0-3.1（m, 2 H, 2- CHHCH_3 ）, 5.02（d, 2 H, 4-H）, 5.8-6.2（m, 6 H）, 6.15（s, 2 H）, 7.17（s, 4 H, arom）, 7.30（d, 2 H）, 7.46（t, 2 H）, 7.59（t, 2 H）, 8.02（d, 2 H）, 8.31（d, 2 H）。

【0102】

(2) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

攪拌翼、還流装置を取り付けた5 Lセパラブルフラスコに、イオン交換水500 gを投入し、更に水酸化リチウム1水和物249 g（5.93 mol）を投入して攪拌する。

別に、硫酸581 g（5.93 mol）をイオン交換水500 gで希釈し、滴下ロートを用いて上記水酸化リチウム水溶液に滴下する。このとき硫酸の一部は中和反応に消費され系中で硫酸リチウム塩が生成し、さらに硫酸過剰になることにより酸性溶液となる。

そこへ、更に市販の造粒モンモリロナイト（水澤化学社製、ベンクレイSL、平均粒径：28.0 μm ）を350 g添加後攪拌する。

その後30 minかけて108℃まで昇温し、150 min維持する。その後、1時間かけて50℃まで冷却した。このスラリーをヌッチェと吸引瓶にアスピレータを接続した装置にて、減圧ろ過を実施した。

ケーキを回収し、純水を5.0 L加え再スラリー化し、ろ過を行った。この操作をさらに4回繰り返した。ろ過は、いずれも数分かからずに終了した。最終の洗浄液（ろ液）のpHは、5であった。

回収したケーキを窒素雰囲気下110℃で終夜乾燥した。その結果、275 gの化学処理体を得た。

蛍光X線により組成分析を行ったところ、主成分であるケイ素に対する構成元素のモル比は、 $\text{Al/Si} = 0.21$ 、 $\text{Mg/Si} = 0.046$ 、 $\text{Fe/Si} = 0.022$ であった。

【0103】

(3) 触媒の調製／予備重合

上記(2)にて化学処理されたモンモリロナイトを減圧下、200℃、4時間乾燥した。さらに内容積10 Lのオートクレーブに、この乾燥された化学処理モンモリロナイト200 gを導入し、ヘプタン1160 ml、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液（0.6 mmol/ml）840 ml（0.5 mol）を30 minかけて投入し、25℃で1時間攪拌した。

その後、スラリーを静止沈降させ、上澄み1300 mlを抜き出した後に、2600 mlのヘプタンにて2回洗浄し、最終的にヘプタン全量が1200 mlになるようにヘプタンを足して調整した。

【0104】

次に、2 Lフラスコに、上記(1)で合成したメタロセン錯体、ジクロロ[1, 1'-シラフルオレニルビス{2-エチル-4-(4-トリメチルシリル-3, 5-ジクロロフェニル)-4H-アズレニル}]ハフニウムを6 molと、ヘプタン516 mlを投入し

10

20

30

40

50

、よく攪拌した後に、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（140 mg/ml）を84 ml（11.8 g）、室温にて加え、60 min攪拌した。

続いて、先にオートクレーブ中に調製したモンモリロナイトスラリーに、上記溶液を導入し、60 min攪拌し、更にヘプタンを全容積が5 Lになるまで導入して、30℃に保持した。

そこにプロピレンを100 g/hrの定速で、40℃で4時間導入し、引き続き50℃で2時間維持した。

サイホンにて予備重合触媒スラリーを回収し、上澄み除去後、40℃にて減圧下乾燥した。この操作により触媒1 g当たりポリプロピレンが2.0 gを含む予備重合触媒が得られた。

10

【0105】

（触媒製造例2）

（1）ジクロロ {1, 1'-ジメチルシリレンビス [2-エチル-4-（2-フルオロ-4-ビフェニル）-4H-アズレニル] } ハフニウムの合成：

（a）ラセミ・メソ混合物の合成；

2-フルオロ-4-ブロモビフェニル（6.35 g、25.3 mmol）をジエチルエーテル（50 mL）とヘキサン（50 mL）の混合溶媒に溶かし、*n*-ブチルリチウムのペンタン溶液（33 mL、50.6 mmol、1.54 N）を-78℃で滴下した。-10℃で2時間攪拌し、この溶液に2-エチルアズレン（3.55 g、22.8 mmol）を加え、室温で2時間攪拌した。ヘキサン（30 mL×2）を加え、上澄みをデカントした。

20

得られた黄色沈殿に0℃でヘキサン（30 mL）とテトラヒドロフラン（40 mL）を加えた。N-メチルイミダゾール（50 μL）とジメチルジクロロシラン（1.4 mL、11.4 mmol）を加え、室温まで昇温し、室温で1時間攪拌した。この後、希塩酸を加え、分液した後有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去すると、ジメチルシリレンビス（2-エチル-4-（2-フルオロ-4-ビフェニル）-1,4-ジヒドロアズレン）の粗精製物（8.3 g）が得られた。

【0106】

次に、上記で得られた粗精製物をジエチルエーテル（30 mL）に溶かし、-70℃で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（14.9 mL、22.8 mmol、1.53 N）を滴下し、徐々に昇温して室温で一夜攪拌した。さらに、トルエン（200 mL）を加え、-70℃に冷却し、四塩化ハフニウム（3.6 g、11.4 mmol）を加え、徐々に昇温し室温で4時間攪拌した。

30

得られたスラリー溶液から減圧下大部分の溶媒を留去し、ジエチルエーテル（50 mL）を加え、得られたスラリーを濾過した。ジエチルエーテル（5 mL×2）、エタノール（15 mL×2）、ヘキサン（10 mL×2）で洗浄すると、ジクロロ {1, 1'-ジメチルシリレンビス [2-エチル-4-（2-フルオロ-4-ビフェニル）-4H-アズレニル] } ハフニウムのラセミ・メソ混合物（4.53 g、収率42%）が得られた。

【0107】

（b）ラセミ体の精製；

40

上記で得られたラセミ・メソ混合物（4.5 g）をジクロロメタン（35 mL）に懸濁し、高圧水銀灯（100 W）を用いて1時間光照射した。この溶液を減圧下にて溶媒を留去した。得られた固体にトルエン（25 mL）とジクロロメタン（11 mL）を加え60℃に加熱すると均一溶液となった。これを減圧下、ジクロロメタンを留去すると結晶が析出し、濾過した。ヘキサン（5 mL×2）で洗浄し、減圧下乾燥するとラセミ体（1.79 g、37%）が得られた。

【0108】

¹H-NMR（300 MHz, CDCl₃）δ 1.02（s, 6H, SiMe₂）, 1.08（t, J=8 Hz, 6H, CH₃CH₂）, 2.54（sept, J=8 Hz, 2H, CH₃CH₂）, 2.70（sept, J=8 Hz, 2H, CH₃CH₂）, 5.0

50

7 (b r s, 2 H, 4-H), 5. 85-6. 10 (m, 8 H), 6. 83 (d, J = 12 Hz, 2 H), 7. 30-7. 6 (s, 16 H, a r o m)。

【0109】

(2) 触媒の調製／予備重合

メタロセン錯体に、上記(1)で合成したジクロロ {1, 1'-ジメチルシリレンビス [2-エチル-4-(2-フルオロ-4-ビフェニル)-4H-アズレニル]} ハフニウム6molを用いた以外は、触媒製造例1の(3)触媒の調整／予備重合と同様の操作を行った。この操作により触媒1g当たりポリプロピレンが2.0gを含む予備重合触媒が得られた。

【0110】

(触媒製造例3)

(1) 微粒子の造粒(第1段目造粒工程)

4.5リットルの金属製容器に蒸留水2850ミリリットル、市販のモンモリロナイト(水澤化学社製ベンクレイSL)150gを徐々に添加し、数時間攪拌させた後に、ポリトロンを10分間使用して均一化处理した。

平均粒径を測定したところ、モンモリロナイト水スラリーでは0.63μmであった。このスラリーを、大川原化工機社製噴霧造粒装置(LT-8)を用いて、噴霧造粒を実施した。スラリー物性および運転条件は、以下の通りである。

スラリー物性: pH=9.6、スラリー粘度=3500CP;

運転条件: アトマイザー回転数30000rpm、給液量=0.7L/h、入り口温度=200℃、出口温度=140℃、サイクロン差圧=80mmH₂O

その結果、90gの造粒微粒子を回収した。平均粒径は、10.1μmであった。形状は球形であった。

【0111】

(2) 酸処理

1.0リットルの攪拌翼の付いたガラス製フラスコに、蒸留水510ミリリットル、続いて濃硫酸(96%)150gをゆっくりと添加し、さらに上記で造粒した微粒子を80g分散させ、90℃で2時間加熱処理した。冷却後、このスラリーを減圧ろ過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を0.5~0.6リットル加え再スラリー化後、ろ過した。この洗浄操作を4回繰り返した。

回収したケーキを110℃で終夜乾燥した。乾燥後の重量は67.5gであった。

【0112】

(3) 再造粒

このようにして得られた酸処理微粒子50gを、蒸留水150ミリリットル中に徐々に添加し、攪拌した。このスラリーを、大川原化工機社製噴霧造粒装置(LT-8)を用いて噴霧造粒を実施した。スラリー物性および運転条件は、以下の通り。

スラリー物性: pH=5.7、スラリー粘度=150CP;

運転条件: アトマイザー回転数10000rpm、給液量=0.7L/h、入り口温度=130℃、出口温度=110℃、サイクロン差圧=80mmH₂O

その結果、45gの造粒粒子を回収した。平均粒径は、69.3μmであった。形状は表面がざらざらしているが、球形であった。形状を測定すると、M/Lが0.8以上1.0以下の粒子は、92%であった。圧壊強度は3.6MPaであった。

【0113】

(4) 触媒の調製

イオン交換性層状珪酸塩の造粒品は減圧下、200℃で、2時間乾燥を実施した。内容積1リットルの攪拌翼のついたガラス製反応器に上記(1)~(3)の操作で得た造粒粒子10gを導入し、ノルマルヘプタン、さらにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(25mmol)を加え、室温で攪拌した。1時間後、ヘプタンにて十分に洗浄し、スラリーを100mlに調製した。

次に、あらかじめ、特開平11-240909号公報に記載の方法に準じて合成した(

10

20

30

40

50

r)ージクロロ〔1, 1'ージメチルシリレンビス{2ーメチルー4ー(4ークロロフェニル)ー4Hーアズレニル}〕ハフニウム 0. 30 mmol に混合トルエン 43 ml を加え1時間以上攪拌した後に、トリイソブチルアルミニウムを1. 5 mmol (ヘプタン溶液, 2. 13 ml) を室温にて1時間反応させておいた混合液を、造粒粒子スラリーに加え、1時間攪拌した。

【0114】

続いて、窒素で十分置換を行った内容積1. 0リットルの攪拌式オートクレーブに混合ヘプタン105 ml を導入し、40℃に保持した。そこに先に調製した造粒粒子／錯体スラリーを導入した。温度が40℃に安定したところでプロピレンを10 g／時間の速度で供給し、温度を維持した。2時間後、プロピレンの供給を停止し、さらに2時間維持した。サイホンにて予備重合触媒スラリーを回収し、上澄みを約100 ml 除き、40℃にて減圧下乾燥した。この操作により触媒1 g 当たりポリプロピレンが2. 1 g を含む予備重合触媒が得られた。

【0115】

(触媒製造例4)

窒素置換したSUS製のオートクレーブに、精製灯油1050 ml、無水MgCl₂ 15 g、乾燥エタノール36. 3 g および商品名エマゾール320 (花王アトラス(株)製) 4. 5 g を入れた後、この混合物を攪拌しながら昇温し、120℃にて800 rpm で30分攪拌した。溶融混合物を高速で攪拌しながら、内径5 mm のテフロン (登録商標) 製チューブを使用して、-10℃に冷却した精製灯油1. 5リットルを張り込んだ3リットルの攪拌つきフラスコに移液した。生成物は、濾過後、ヘキサンで充分洗浄し、単体を得た。該単体15 g を室温下、四塩化チタン300 ml に懸濁させた後、ジイソブチルфтаレート2. 6 ml を添加し、混合物の溶液を120℃まで昇温した。120℃の温度で2時間攪拌混合後、固体物を濾過し、再び300 ml の四塩化チタンに懸濁させた。懸濁溶液は、130℃で2時間攪拌混合した。固体物を濾過後、精製ヘキサンにて充分洗浄し、チタン含有固体触媒成分を得た。

内容積15 L の傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、飽和炭化水素溶剤として、40℃での動粘度が7. 3センチストークスであるエッソ石油(株)製「クリストールー52」8. 3リットル、トリエチルアルミニウム525 mmol、ジイソプロピルジメトキシシラン80 mmol、上記で得られたチタン含有固体触媒成分700 g を室温で加えた後、40℃まで加温後、プロピレン分圧0. 15 MPa で7時間反応させ、予備重合触媒を得た (チタン含有固体触媒成分1 g 当たりプロピレン3. 0 g 反応)。

【0116】

[実施例1]

(重合工程1)

よく乾燥させた3 L オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム400 mg、水素180 Nm l、プロピレン750 g を導入した後、攪拌しながら重合槽内温度を65℃に保ち、触媒製造例1で得られた予備重合触媒を固体触媒成分として75 mg 圧入し、バルク重合を開始した。5分経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素で重合槽内を置換した。次に重合槽内から、重合生成物の一部(15 g) を抜き出し、MFRの測定を行った。

【0117】

(重合工程2)

さらに引き続き、重合槽内の温度を80℃、圧力を2. 0 MPa G に保ちながら、水素濃度0. 01 mol %、エチレン濃度74 mol %、プロピレンバランスの混合ガスを重合槽内に連続的に流通させ、気相重合を行った。240分経過後、10 ml のエタノールを重合槽内に圧入し、重合を停止した。混合ガスの流通を停止し、重合槽内の未反応モノマーをパージし、さらに窒素で置換した。重合槽を開放し、プロピレン系共重合体パウダーを回収した。

【0118】

(重合体の分析と観察)

得られたプロピレン系共重合体のMFR、融点、CXS部分の割合、CXS部分のエチレン含量、CXIS部分のプロピレン含量、CXS、CXIS各部分の固有粘度測定を行った。

また、この共重合体を10mm×5mm×2mmのシート状にプレス成形し、シート表面から1mmの部分の透過型電子顕微鏡観察を行った。さらに、このシートを窒素雰囲気下で200℃24時間放置した後に冷却し、同様に表面から1mmの部分の透過型電子顕微鏡観察を行った。

【0119】

10

プロピレン系共重合体に対して、配合成分としてIRGANOX1010(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.10重量%、IRGAFOS168(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.10重量%、カルシウムステアレート0.05重量%を配合し、単軸押出機にて混練・造粒してペレット状のプロピレン系共重合体を得た。

得られた共重合体ペレットを金型温度40℃、シリンダー温度220℃にて加熱した射出成形機に導入し、射出成形により試験片を成形した。得られた成形体である射出成形片について、上述した方法で曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度、荷重たわみ温度、デュボン衝撃強度を測定するとともに、白化度合いの判定と、透過型電子顕微鏡による相構造観察を行った。

以後の実施例で得られたパウダーも同様の分析を行い、また、同様のペレット化処理をおこなって、同様の物性測定と観察を行った。

20

【0120】

[実施例2～9]

実施例1と同様の操作を行ったが、各工程の条件は、表1に従った。

【0121】

[比較例1～11]

実施例1と同様の操作を行ったが、各工程の条件は表2に従った。

【0122】

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
触媒	mg	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例2 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75
		製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例2 75	製造例1 75	製造例1 75	製造例1 75
トリイソブチルアルミニウム 重合工程1 (PP)部分	水素	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	プロピレン	180	180	180	180	180	180	180	120	180
	g	750	750	750	750	750	750	750	750	750
	温度	65	65	65	65	65	65	65	65	60
	重合時間	5	5	5	5	5	5	5	10	5
重合工程2 (EP)部分	温度	80	80	80	80	80	80	80	80	60
	圧力	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	水素	0.01	0.10	0.10	0.10	0.01	0.03	0.03	0.10	0
	エチレン	74	74	80	86	84	78	78	78	78
	重合時間	240	240	240	240	240	300	300	240	360

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

【表 2】

		比較例										
触媒		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		製造例1 75	製造例1 75	製造例3 45	製造例2 50	製造例3 45	製造例2 50	製造例3 25	製造例3 25	製造例3 25	製造例3 25	製造例2 50
トリイソブチルアルミニウム	mg	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	mg	180	180	180	50	180	50	500	500	500	500	500
	Nml	0	0	0	6.0	0	4.0	0	0	0	0	0
	g	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
	°C	65	60	60	65	65	65	65	65	65	65	65
重合工程1 (PP)部分	重合時間 分	5	5	5	30	5	30	30	30	30	30	30
	°C	80	80	80	80	60	80	80	80	80	80	80
	MPaG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	mol%	0.01	0.10	0.10	0.01	0	0.01	0.01	0.03	0.20	0.03	0.01
	mol%	78	78	80	68	80	68	86	68	68	86	55
重合工程2 (EP)部分	重合時間 分	200	360	360	90	360	60	180	60	180	60	30

〔比較例 12〕

内容積 50 L の傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、液化プロピレンを 9 kg、水素を 3.5 mol 加えた。さらに、トリエチルアルミニウム 56.3 mmol、ジイソプロピルジメトキシシラン 5.6 mmol を窒素ガスで反応器に注入し、40℃まで加温した。40℃に反応器内の温度が達したとき、触媒製造例 4 で調製した予備重合触媒を 45 ml 投入し、65℃まで加温した。重合温度 65℃、圧力 2.85 MPa G で 60 分間重合後、未反応の液化プロピレンを反応器よりパージし、大気圧まで放圧した。

引き続き、水素 0.6 mmol を添加後、エチレンとプロピレンの共重合を気相重合にて実施した。反応条件は温度 60℃、圧力 0.69 MPa、重合時間 60 分、気相のガス組成はエチレン／プロピレンモル比 = 0.40 であった。反応終了後、未反応の混合ガスをパージし、大気圧まで放圧した。得られた重合パウダーは窒素ガスにて置換し、未反応モノマーを十分に除去した。

10

【0125】

実施例 1～9 および比較例 1～12 の結果を表 3、4 に示す。

【0126】

【表 3】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
CXIS部分 ¹⁾	固有粘度[η]	1.05	1.04	0.96	1.04	1.02	1.01	1.03	1.36	1.02	
	エチレン含量 wt%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
CXIS部分 ²⁾	固有粘度[η]	1.72	1.11	1.22	1.33	2.01	1.38	1.34	1.11	3.68	
	エチレン含量 wt%	40.8	40.2	50.4	63.7	57.2	46.8	46.7	46.8	46.9	
	割合 ³⁾	46.5	58.9	52.3	59.3	45.8	56.3	56.3	56.0	56.5	
Whole	MFR	31.4	52.2	48.5	36.5	25.6	35.5	33.8	30.0	6.4	
	融点 ℃	161.8	162.1	161.0	161.3	161.2	157.2	161.1	162.1	161.8	
	固有粘度比 EP/PP	1.64	1.07	1.27	1.28	1.97	1.37	1.30	0.82	3.61	
	相構造	共通	共通	共通	共通	共通	共通	共通	共通	共通	
	相構造の熱安定性	○	○	○	○	△	○	○	△	△	
	曲げ弾性率	763	562	682	556	754	623	605	642	595	
	シャルピー衝撃強度 ⁴⁾	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	
	デュポン衝撃強度	76.4	81.4	94.3	84.1	72.1	90.4	92.7	80.1	77.5	
	耐衝撃白化	○	○	○	△	△	○	○	○	△	
	荷重たわみ温度 ℃	101.2	94.6	96.8	94.2	101.4	95.5	95.4	95.5	95.5	

- 1) 共重合体中、23°Cのp-キシレンに不溶な部分
 2) 共重合体中、23°Cのp-キシレンに可溶な部分
 3) 共重合体中のCXIS部分の量 ÷ (共重合体中のCXIS部分の量 + 共重合体中のCXIS部分の量) × 100
 4) シャルピー衝撃強度のNB : 破壊もなかったことを示す

【表 4】

		比較例											
CXIS部分	1)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		固有粘度[η] dL/g	0.99	1.01	1.98	1.02	1.97	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.03
CXIS部分	2)	エチレン含量 wt%	0.0	0.0	0.6	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
		固有粘度[η] dL/g	1.97	1.05	1.3	1.71	1.69	1.81	1.32	0.81	1.39	1.43	3.24
CXIS部分	3)	エチレン含量 wt%	46.5	46.8	50.0	35.0	36.0	62.5	38.3	38.5	64.7	21.4	41.2
		割合 ³⁾ wt%	35.6	70.3	63.6	51.0	43.0	42.6	50.5	61.3	43.2	43.5	39.6
Whole	4)	MFR	35.3	51.2	35.5	3.3	6.2	32.2	43.3	92.8	45.2	43.5	20.4
		融点 °C	161.1	161.7	153.1	151.4	152.6	152.8	152.1	151.4	152.6	157.0	162.1
相構造	5)	固有粘度比 EP/PP	1.950	1.061	1.287	0.864	7.078	0.858	1.294	0.802	1.376	1.416	3.146
		相構造	海島	逆海島	共連続	共連続	共連続	共連続	共連続	共連続	共連続	共連続	海島
相構造の熱安定性	6)	相構造	—	—	△	○	△	—	○	△	×	—	—
		曲げ弾性率 MPa	821	305	366	638	745	868	624	470	815	403	574
シャルピー衝撃強度 ⁴⁾	7)	曲げ弾性率 kJ/m ²	12	NB	NB	41	25	17	45	NB	13	NB	NB
		デュポン衝撃強度 kgf·cm	41.2	40.8	55.4	62.6	55.3	47.7	65.6	71.2	46.4	40.2	37.2
耐衝撃白化	8)	デュポン衝撃強度 kgf·cm	×	○	△	△	△	×	△	△	×	×	×
		耐衝撃白化	×	○	△	△	△	×	△	△	×	×	×
荷重たわみ温度	9)	耐衝撃白化	×	○	△	△	△	×	△	△	×	×	×
		荷重たわみ温度 °C	102.1	58.4	67.4	90.3	94.1	95.1	93.2	80.1	93.3	94.3	101.0

1) 共重合体中、23°Cのp-キシレンに不溶な部分

2) 共重合体中、23°Cのp-キシレンに可溶な部分

3) 共重合体中のCXIS部分の量 ÷ (共重合体中のCXIS部分の量 + 共重合体中のCXS部分の量) × 100

4) シャルピー衝撃強度のNB : 破壊もなかったことを示す

表 3、4 から明らかなように、本発明によって得られた共連続構造を有するプロピレン系共重合体は、優れた剛性－耐衝撃性バランスを有し、高い耐熱性と極めて優れた低温での面衝撃強度、耐衝撃白化特性を持ち合わせる。一方、相構造が海島構造であるプロピレン系共重合体（比較例 1、7、11、12）は、剛性－耐衝撃性バランスに劣り、耐衝撃白化性を有しない。また、逆海島構造のプロピレン系共重合体（比較例 2）では、剛性、耐熱性が著しく劣る。共連続構造を有していても、本発明の組成を満たさないプロピレン共重合体（比較例 3～6、8～10）は、剛性－耐衝撃性バランス、耐熱性、面衝撃強度、耐衝撃白化性のいずれかが劣る。

【産業上の利用可能性】

【0129】

10

本発明のプロピレン系共重合体は、共連続構造を有するものであるので、優れた剛性－耐衝撃性バランスを有し、高い耐熱性と極めて優れた低温での面衝撃強度、耐衝撃白化特性を有するものであり、そのため、各種成形分野、例えば、各種工業用射出成形部品、各種容器、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品に、広く用いることができる。また、本発明のプロピレン系共重合体の製造方法も、生産性が高く、産業上利用可能性が高いものである。

【図面の簡単な説明】

【0130】

【図 1】本発明のプロピレン系共重合体に係る共連続構造を説明する図である。

【図 2】従来のプロピレン－エチレン共重合体に係る層状構造を説明する図である（特許文献 16 の図 1 から転載。）。

20

【図 3】従来のプロピレン－エチレン共重合体に係る海島構造を説明する図である（特許文献 16 の図 2 から転載。）。

【符号の説明】

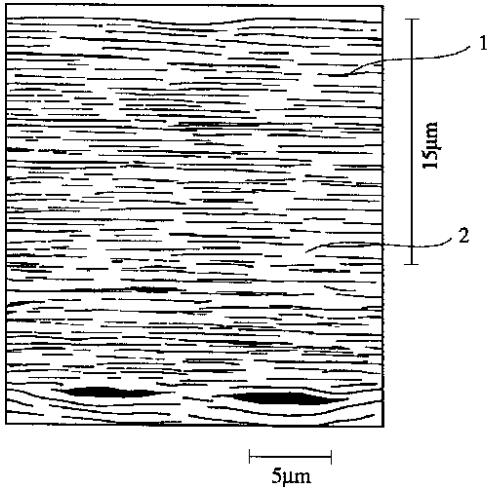
【0131】

- 1 プロピレン－エチレン共重合体
- 2 結晶性プロピレン重合部分

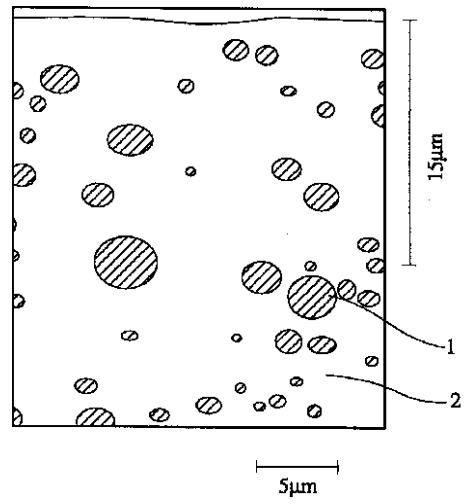
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 潮田 勉
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開2005-314621 (JP, A)
特開平06-172414 (JP, A)
特開2000-186174 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F293/00-297/00, C08L53/00,
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)
JSTPatM