

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/040204 A1

(51) 国際特許分類: **C08F 297/08**

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09962

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 26 日 (26.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-344258 2001 年 11 月 9 日 (09.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ポリケム株式会社 (JAPAN POLYCHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0006 東京都千代田区有楽町一丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森岡 哲哉 (MORIOKA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP). 坂田 和也 (SAKATA, Kazuya) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP).

菅野 利彦 (SUGANO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP). 伊藤 正顕 (ITOU, Masaaki) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社 触媒開発センター内 Mie (JP). 早川 優 (HAYAKAWA, Yuu) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社 材料開発センター内 Mie (JP).

(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6029 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 29 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): SG, US.

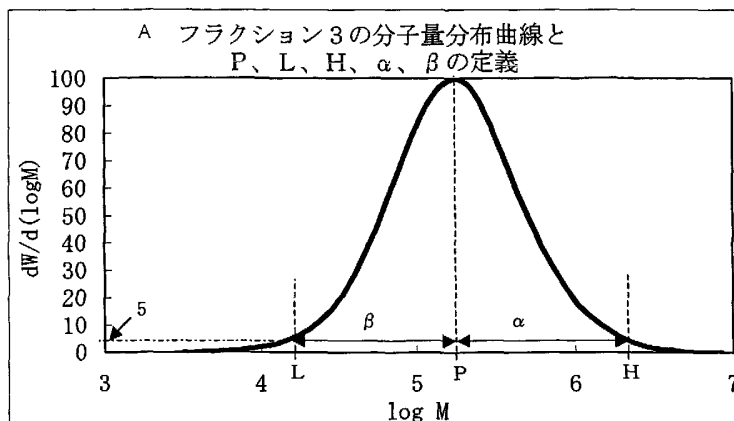
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: プロピレン系ブロック共重合体



A...MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION CURVE FOR FRACTION 3 AND DEFINITIONS OF P, L, H, α , AND β

(57) Abstract: A propylene block copolymer which, when used as a molding material, shows an excellent balance between rigidity and impact resistance and has satisfactory heat resistance and excellent moldability and which hence gives a molding with a satisfactory appearance. The propylene block copolymer is one obtained through a preceding step in which a metallocene catalyst is used to produce a propylene polymer ingredient (PP) and a subsequent step in which a propylene/ethylene copolymer ingredient (EP) is produced, and is characterized by satisfying specific requirements.

[続葉有]



(57) 要約:

成形材料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、成形性に優れるために成形した際に良好な外観を呈するプロピレン系ブロック共重合体を提供する。

即ち、本発明は、メタロセン触媒を用いて、プロピレン重合体成分（P P）を製造する前段工程及びプロピレン－エチレン共重合体成分（E P）を製造する後段工程によって得られるプロピレン系ブロック共重合体であって、当該ブロック共重合体が、特定の要件を満たすことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体である。

明 細 書

プロピレン系ブロック共重合体

<技術分野>

本発明は、特定の構造を有するポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン共重合体を含有するプロピレン系ブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、成形材料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、成形性に優れたプロピレン系ブロック共重合体に関する。

<背景技術>

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独重合体を用いると、剛性は高くなるが耐衝撃性が不足する。そのため、プロピレン単独重合体にエチレン-プロピレンラバー等のエラストマーを添加する方法や、プロピレンの単独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て、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。

これらの方法で物性の改良は相当程度実現するものの、一層の剛性-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、耐熱性を向上させるための改善も強く望まれている。

一方、従来のチーグラ-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独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ことも知られている。例えば、特開平4-337308号公報、特開平6-287257号公報、特開平5-202152号公報、特開平6-206921号公報および特開平10-219047号公報等にそれらの例が記載されている。

また、特開平11-228648号公報、特開平11-240929号公報、

特開平 1 1 - 3 4 9 6 4 9 号公報、特開平 1 1 - 3 4 9 6 5 0 号公報には、剛性と耐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。

上記発明により、剛性並びに耐衝撃性はさらに改善されているものの、剛性並びに耐衝撃性をより一層改善するほか、耐熱性等の点でも改善が必要であり、また、メタロセン系触媒を用いて製造されたポリマーの一般的特質である分子量分布の狭さに起因する成形性の悪さを改善する必要がある。一般に成形性に劣る材料で、バンパー等の大型成形品を射出成形すると、トラシマ状の成形外観不良（フローマーク）を生じることが知られており、こういった不良が商品性を落とすといった問題が生じる。

すなわち、上記従来技術に例示された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、耐熱性についていまだ改善の余地がある上、成形性については改善の効果が殆ど認められない。このため、従来方法で得られたプロピ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と耐熱性および成形性、とりわけフローマーク等外観の向上が課題であった。

<発明の開示>

本発明者等は、上記従来技術における課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するポリプロピレンと特定の構造を有するエチレンープロピレン共重合体を特定の割合で含有するプロピレン系ブロック共重合体は、成形材料として使用した場合にきわめて良好な剛性ー耐衝撃性のバランスを有し、かつ高い耐熱性と良好な成形性を持ち合わせることを見出し本発明に至った。

即ち、本発明の要旨は、メタロセン触媒を用いて、プロピレン重合体成分（P P）を製造する前段工程及びプロピレンーエチレン共重合体成分（E P）を製造する後段工程によって得られるプロピレン系ブロック共重合体であって、当該ブロック共重合体が、下記の要件（1）～（6）を満たすことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体に存する。

- (1) メルトフローレート (MFR) が、 $0.1 \sim 150 \text{ g}/10 \text{ 分}$ である。
- (2) 100°C のオルトジクロルベンゼンに不溶、かつ 140°C のオルトジクロルベンゼンに可溶な成分のプロピレン含有量が、 $99.5 \text{ 重量}\%$ 以上である。
- (3) プロピレン系ブロック共重合体中のプロピレン-エチレン共重合体成分 (EP) の含有量が、 $5 \sim 50 \text{ 重量}\%$ である。
- (4) EPのエチレン含有量 (G) が、 $15 \sim 65 \text{ 重量}\%$ である。
- (5) クロス分別法により求めるプロピレン系ブロック共重合体中の高結晶ポリプロピレン成分の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比である M_w/M_n を Q 値とし、当該高結晶ポリプロピレン成分の分子量分布曲線のピーク位置に相当する分子量の常用対数を P、ピーク高さの 5% 高さとなる位置の分子量の常用対数を L および H (L はピーク分子量より低分子量側、H はピーク分子量より高分子量側) とし、 α および β をそれぞれ $\alpha = H - P$ 、 $\beta = P - L$ と定義した時に、Q 値および α/β が下記関係を満たす。
 - ア) $Q \text{ 値} \geq 2.3$
 - イ) $\alpha/\beta \geq 0.4 \times Q \text{ 値}$
- (6) 当該ブロック共重合体の融点が 157°C 以上である。

本発明の別の要旨は、上記要件 (1) ~ (6) を満たし、かつ、下記要件 (7) を満たすプロピレン系ブロック共重合体にある。

要件 (7) 100°C のオルトジクロルベンゼンに不溶、かつ 140°C のオルトジクロルベンゼンに可溶な成分中の 2, 1-結合含有量と 1, 3-結合含有量との和が $0.06 \sim 0.6 \text{ モル}\%$ である。

さらに本発明の別の要旨は、上記要件 (1) ~ (6) を満たし、かつ下記要件 (8) を満たすプロピレン系ブロック共重合体である。

要件 (8) 100°C のオルトジクロルベンゼンに不溶、かつ 140°C のオルトジクロルベンゼンに可溶な成分中の 1, 3-結合含有量が $0.06 \sim 0.6 \text{ モル}\%$ である。

<図面の簡単な説明>

図1は、CFC-FT-IRの概念フロー図であり、図2は、フラクション1のGPC-FT-IRの分析結果図であり、図3は、フラクション3の分子量分布とP、L、Hおよび α 、 β を示す図であり、図4は、連続2段重合法の製造プロセスフロー図である。

なお、図中の符号、1は液相重合槽、2はスラリー循環ポンプ、3は液力分級器、4は濃縮器、5は向流ポンプ、6は脱ガス槽、7は気相重合槽である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下本発明を詳細に説明する。

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、メタロセン触媒を用いて、プロピレン重合体成分（PP）を製造する前段工程及びプロピレン-エチレン共重合体成分（EP）を製造する後段工程によって得られるプロピレン系ブロック共重合体であって、当該ブロック共重合体が、下記の要件（1）～（6）を満たすことを特徴としている。

要件（1）メルトフローレート（MFR）

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、MFRが0.1～150 g/10分の範囲にあることが必要である。MFRは、一般的には分子量が高いほど低い値となるため、MFRは、分子量の大小を表すおおよその目安となる。MFRが、0.1 g/10分未満では樹脂成形加工時に流動性が低下し過ぎて成形効率が低下する。また、分子鎖の絡み合いが強すぎて、球晶成長速度が低下し、結果的に結晶化度が低下して剛性も低下するという不都合が生じる。逆に、MFRが150 g/10分を超えると分子量が小さくなりすぎて、衝撃強度が低下するという不都合が生じる。

本発明において好ましいMFRの範囲は、成形性および材料物性の両面から、好ましくは4～100 g/10分、特に好ましくは、5～50 g/10分の範囲である。また、最近では高速成形品や薄肉成形品の市場要求（いわゆるハイフロ

一品)が高まっており、このような材料を提供する場合には、MFRは50～150 g/10分であること、特に70～150 g/10分であることが好ましい。

MFRの調整は、一般的には連鎖移動剤である水素ガスを使用するが、その他にも、重合温度、重合圧力、モノマー/コモノマーの原料組成比、およびこれらの組合せによっても制御することが可能である。これらの条件は、使用する触媒の種類によっても、制御範囲が変わることがある。

要件(2) オルトジクロロベンゼン(ODCB)不溶成分

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、100℃のODCBに不溶、かつ140℃のODCBには可溶な成分のプロピレン含有量が99.5重量%以上であることが必要である。このような成分は、前段工程においてプロピレンの単独重合(ホモ重合)あるいは原料ガス組成を調整して0.5重量%以下の α -オレフィンを含有するように共重合することによって得ることができる。

当該不溶成分とは、公知の昇温カラム分別法を用いて得られる、100℃のODCBには不溶で140℃のODCBには溶解する成分をいう。昇温カラム分別法とは、例えば、Macromolecules、21、314～319(1988)に開示されたような測定方法をいう。

本発明で定義する100℃のODCB不溶成分の測定は次のようにしておこなう。すなわち、直径50 mm、高さ500 mmの円筒状カラムにガラスビーズ担体(80～100メッシュ)を充填し、140℃に保持する。次に、140℃で溶解したサンプルのODCB溶液(10 mg/mL) 200 mLを前記カラムに導入する。その後、該カラムの温度を40℃まで10℃/時間の降温速度で冷却する。40℃で1時間保持後、10℃/時間の昇温速度でカラム温度を100℃まで加熱し、1時間保持する。なお、一連の操作を通じてのカラムの温度制御精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ とする。

次いで、カラム温度を100℃に保持したまま、100℃のODCBを20 mL/分の流速で800 mL流すことにより、カラム内に存在する100℃でODCBに溶解している成分を溶出させ、回収する。

ついで10℃/分の昇温速度で当該カラム温度を140℃まで上げ、140℃で1時間静置後、140℃の溶媒（ODCB）を20mL/分の流速で800mL流すことにより、100℃のODCBには不溶、かつ140℃のODCBには可溶性成分を溶出させ、回収する。

100℃のODCBに不溶で、かつ140℃のODCBに可溶性成分を含むODCB溶液は、エバポレーターを用いて20mLまで濃縮された後、5倍量のメタノール中に析出される。析出ポリマーをろ過して回収後、真空乾燥器により一晩乾燥する。これを本発明における「100℃のODCB不溶成分」とする。

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。140℃ではポリマーは完全に溶解するため、140℃という値は100℃のODCBに不溶性成分を全量回収し、そのプロピレン含量の分析に供することができるという意義を有する。

本発明においては、前述のODCB不溶成分のプロピレン含有量が99.5重量%未満になると、剛性及び耐熱性が低下するため、好ましくない。高い剛性を保持する上では当該成分はホモポリプロピレンであることがより好ましい。

また、そのような成分は当該プロピレン系ブロック共重合体中に45重量%以上、特に60～90重量%含有されることが好ましい。

要件（3）プロピレン系ブロック共重合体中のEP含有量

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、その中に占めるプロピレンーエチレン共重合体成分の重量割合が、5～50重量%であることが必要である。この範囲にするためには、前段工程で製造されるPPの重量と後段工程で製造されるEPの重量を所定の割合とすればよい。一般に、プロピレン系ブロック共重合体においては、プロピレンーエチレン共重合体はランダム共重合体であり、結晶性に乏しくゴムのような物性を示す物質が主成分であり、耐衝撃強度を発現する基本因子となる。本発明においては、プロピレンーエチレン共重合体のランダム共重合性が高いため、EP含有量が、5～50重量%という広い範囲で優れた物性を示す。EP含有量が5重量%未満では、ゴムライクな部分が少なすぎて、衝撃強度が低下する不都合が生じ、逆に50重量%を超えると、結晶性部分が少なすぎて、剛性が低下する問題が生じる。

本発明においては、好ましいEP含有量は、8～40重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。本発明主題のプロピレン系ブロック共重合体中のEP含有量の定義及び測定方法については、後に更に詳述する。

要件（４）EPのエチレン含有量（G）

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、EP中のエチレン含有量（G）が15～65重量%であることが必要である。好ましくは、20～55重量%である。Gの測定方法は後述する。

Gは、プロピレンーエチレン共重合体の結晶性、ゴム特性に影響を与える因子である。特に室温以下の低温、特に-10～-30℃のような極低温での耐衝撃物性に大きな影響を与える。Gが、15重量%未満では、EP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不都合がある。また、EPの一部がマトリックスとなるPP中に可溶化する現象が生じ、剛性、耐熱性が低下する不都合が発生する。一方、Gが、65重量%を超えると、EPがPP中へ均一に分散せず、衝撃強度が低下する。EPのエチレン含有量（G）は、後段工程におけるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造工程において、原料ガスの組成比を調節することによって本発明で規定する範囲において所望の値に制御することができる。

要件（５）Ｑ値およびＱ値と α/β の関係

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、クロス分別法により求めるプロピレン系ブロック共重合体中の高結晶ポリプロピレン成分の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比である M_w/M_n をＱ値とし、当該高結晶ポリプロピレン成分の分子量分布曲線のピーク位置に相当する分子量の常用対数をＰ、ピーク高さの５％高さとなる位置の分子量の常用対数をＬおよびＨ（Ｌはピーク分子量より低分子量側、Ｈはピーク分子量より高分子量側）とし、 α および β をそれぞれ $\alpha = H - P$ 、 $\beta = P - L$ と定義した時に、Ｑ値および α/β が下記関係を満たすことが必要である。

$$\text{ア) } Q \text{ 値} \geq 2.3$$

$$\text{イ) } \alpha/\beta \geq 0.4 \times Q \text{ 値}$$

一般に、射出成形においてＭＦＲが高くなると成形性は向上し、フローマーク等の外観不良は起こりにくくなるが、ＭＦＲが高すぎると衝撃強度が低下して成形材料として十分な性能を発揮できない。また、衝撃強度を高くするためにＭＦＲを低くするとフローマーク等の外観不良が著しくなり商品価値を損なってしまう。従って、ＭＦＲ、衝撃強度を一定に保ち、成形性を改善することが求められていた。

高結晶ポリプロピレン成分のＱ値が２．３より小さい場合には流動性、成形性とりわけフローマークの改善効果が認められず、また、Ｑ値が２．３以上であってもその α/β の値が $0.4 \times Q$ 値より小さいと、成形性の改善効果は発現しても、剛性－衝撃性バランスが悪化する。

本発明のプロピレン系ブロック共重合体中の「高結晶ポリプロピレン成分」とは後述するようにクロス分別クロマトグラフで測定した時に１００℃のＯＤＣＢでは溶出せず、１４０℃のＯＤＣＢに溶解・溶出する成分のことである。本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体のうち、ゴム成分、アタクチックなポリ

プロピレン成分、エチレン連鎖に基づく結晶性を有する成分、PPの中でも高結晶性を有しない成分は何れも100℃以下で溶出し、140℃では高結晶ポリプロピレン成分のみが溶出する。一般に成形性を改善するには分子量分布を拡大することが有用であることが知られているが、本発明者らは鋭意検討を加えた結果、成形性の改善には高結晶ポリプロピレン成分の分子量分布を広げることが重要であることを見出した。分子量分布の広さの指標としてQ値はよく知られたパラメータであり、Q値が大きくなればなるほど分子量分布は広がる。Q値が小さくなるに従い分子量分布は狭くなり、成形性が悪化するとともにゴムの分散性にも悪影響を及ぼす。特にQ値が2.3未満になると分子量分布が狭くなりすぎ、成形性が極めて悪くなる。

Q値は分子量分布の広さを表す一般的な指標となるが、分子量分布の形状に関する指標とはならない。本発明者の検討によれば、プロピレン系ブロック共重合体の機械物性、特に剛性と衝撃性のバランスは高結晶プロピレン成分の分子量分布曲線の形状により大きく変化し、Q値を大きくすれば成形性が改善されるものの、Q値を大きくする結果として低分子量側へのテーリングが激しくなった場合には機械物性面で好ましくない低分子量成分の量が増加してしまい、剛性－衝撃性バランスが悪化する。高結晶プロピレン成分はブロック共重合体中のマトリックス成分を成し、材料の剛性を担う上、衝撃によりクレーズを生成してエネルギー吸収を行う重要な成分である。従って、良好な機械物性を保持しつつ成形性を改善するためには高結晶プロピレン成分の分子量分布を広げる際に低分子量側へのテーリングは抑制し、高分子量側へ広げることが重要である。 α/β は高分子量側へのテーリングと低分子量側へのテーリングの強さの割合を示す指標であり、 α/β が大きければ大きいほどより高分子量側へ大きなテーリングを持ち、逆に α/β が小さければ小さいほど低分子量側へ激しくテーリングしていることを意味する。

高分子量側、低分子量側各々に対して同程度のテーリングを持つ場合には α/β は1となる。また、低分子量側へのテーリングを抑制するとの観点で α/β は一定値以上あれば良いわけではない。Q値を大きくすればそれに伴って低分子量

成分の量が増加することは不可避であり、従って、Q値が大きければ大きいほど α/β 比は大きくし、より高分子量側へのテーリングを強めて低分子量成分の高分子量成分に対する比率の増加を抑制しなければならない。本発明者の検討により経験的に得られた α/β とQ値が満たすべき必要条件は $\alpha/\beta \geq 0.4 \times Q$ 値である。

<要件（３）～（５）のパラメータの求め方>

本発明においては、当該プロピレン系ブロック共重合体中のEP含有量、EP中のエチレン含有量（G）及び高結晶プロピレン成分のQ値、 α 、 β を以下の方法により求める。

１．使用する分析装置

①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）

②フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル分析

FT-IR、パーキンエルマー社製 1760X

CFCの検出器として取り付けられていた波長固定型の赤外分光光度計を取り外して代わりにFT-IRを接続し、このFT-IRを検出器として使用する。CFCから溶出した溶液の出口からFT-IRまでの間のトランスファーラインは1mの長さとし、測定の間を通じて140℃に温度保持する。FT-IRに取り付けたフローセルは光路長1mm、光路幅5mmφのものをを用い、測定の間を通じて140℃に温度保持する。

③ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）

CFC後段部分のGPCカラムは、昭和電工社製AD806MSを3本直列に接続して使用する。

２．CFCの測定条件

①溶媒：オルトジクロルベンゼン（ODCB）

②サンプル濃度：4mg/mL

③注入量：0.4 mL

④結晶化：140℃から40℃まで約40分かけて降温する。

⑤分別方法：

昇温溶出分別時の分別温度は40、100、140℃とし、全部で3つのフラクションに分別する。なお、40℃以下で溶出する成分（フラクション1）、40～100℃で溶出する成分（フラクション2）、100～140℃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_{40} 、 W_{100} 、 W_{140} と定義する。 $W_{40}+W_{100}+W_{140}=100$ である。また、分別した各フラクションは、後段のGPCカラムを経由後そのままFT-IR分析装置へ自動輸送される。

⑥溶出時溶媒流速：1 mL/分

3. FT-IRの測定条件

CFC後段のGPCから試料溶液の溶出が開始した後、以下の条件でFT-IR測定を行い、上述した各フラクション1～3について、GPC-IRデータを採取する。

CFC-FT-IRの概念図を図1に示した。

①検出器：MCT

②分解能：8 cm⁻¹

③測定間隔：0.2分（12秒）

④一測定当たりの積算回数：15回

4. 測定結果の後処理と解析

各温度で溶出した成分の溶出量と分子量分布は、FT-IRによって得られる2945 cm⁻¹の吸光度をクロマトグラムとして使用して求める。溶出量は各溶出成分の溶出量の合計が100%となるように規格化する。保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。

使用する標準ポリスチレンは何れも東ソー（株）製の以下の銘柄である。

F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000。

各々が 0.5 mg/mL となるように ODCB (0.5 mg/mL の BHT (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) を含む) に溶解した溶液を 0.4 mL 注入して校正曲線を作成する。校正曲線は最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。分子量への換算は森定雄著「サイズ排除クロマトグラフィー」(共立出版)を参考に汎用校正曲線を用いる。その際使用する粘度式 ($[\eta] = K \times M^\alpha$) には以下の数値を用いる。

①標準ポリスチレンを使用する校正曲線作成時

$$K = 0.000138, \alpha = 0.70$$

②プロピレン系ブロック共重合体のサンプル測定時

$$K = 0.000103, \alpha = 0.78$$

各溶出成分のエチレン含有量分布 (分子量軸に沿ったエチレン含有量の分布) は、GPC-IR によって得られる 2956 cm^{-1} の吸光度と 2927 cm^{-1} の吸光度との比を用い、ポリエチレンやポリプロピレンや ^{13}C -NMR 測定等によりエチレン含有量が既知となっているエチレン-プロピレン-ラバー (EPR) 及びそれらの混合物を使用して予め作成しておいた検量線により、エチレン含有量 (重量%) に換算して求める。

<EP 含有量>

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体の EP 含有量は、下記式 (I) で定義され、以下のような手順で求められる。

$$\text{EP 含有量 (重量\%)} = W_{40} \times A_{40} / B_{40} + W_{100} \times A_{100} / B_{100} \quad (\text{I})$$

(W_{40} 、 W_{100} は、上述した各フラクションでの溶出割合 (単位 重量%) であり、 A_{40} 、 A_{100} は、 W_{40} 、 W_{100} に対応する各フラクションにおける実測定の平均エチレン含有量 (単位 重量%) であり、 B_{40} 、 B_{100} は、各フラクションに含まれる EP のエチレン含有量 (単位 重量%) である。 A_{40} 、 A_{100} 、 B_{40} 、 B_{100} の求め方は後述する。

(I) 式の意味は以下の通りである。すなわち、(I) 式右辺の第一項はフラクション 1 (40°C に可溶な部分) に含まれる EP の量を算出する項である。フラクション 1 が EP のみを含み、PP を含まない場合には、 W_{40} がそのまま全体

の中に占めるフラクシオン1由来のEP含有量に寄与するが、フラクシオン1にはEP由来の成分のほかに少量のPP由来の成分（極端に分子量の低い成分及びアタクチックポリプロピレン）も含まれるため、その部分を補正する必要がある。そこで W_{40} に A_{40}/B_{40} を乗ずることにより、フラクシオン1のうち、EP成分由来の量を算出する。例えばフラクシオン1の平均エチレン含有量（ A_{40} ）が30重量%であり、フラクシオン1に含まれるEPのエチレン含有量（ B_{40} ）が40重量%である場合、フラクシオン1の $30/40=3/4$ （即ち75重量%）はEP由来、 $1/4$ はPP由来ということになる。このように右辺第一項で A_{40}/B_{40} を乗ずる操作はフラクシオン1の重量%（ W_{40} ）からEPの寄与を算出することを意味する。右辺第二項も同様であり、各々のフラクシオンについて、EPの寄与を算出して加え合わせたものがEP含有量となる。

（1）上述したように、CFC測定により得られるフラクシオン1～2に対応する平均エチレン含有量をそれぞれ A_{40} 、 A_{100} とする（単位はいずれも重量%である）。平均エチレン含有量の求め方は後述する。

（2）フラクシオン1の分子量分布曲線（図2参照）におけるピーク位置に相当するエチレン含有量を B_{40} とする（単位は重量%である）。フラクシオン2については、ゴム部分が40℃ですべて溶出してしまうと考えられ、同様の定義で規定することができないので、本発明では $B_{100}=100$ と定義する。 B_{40} 、 B_{100} は各フラクシオンに含まれるEPのエチレン含有量であるが、この値を分析的に求めることは実質的には不可能である。その理由はフラクシオンに混在するPPとEPを完全に分離・分取する手段がないからである。種々のモデル試料を使用して検討を行った結果、 B_{40} はフラクシオン1の分子量分布曲線のピーク位置に相当するエチレン含有量を使用すると、材料物性の改良効果をうまく説明することができることがわかった。また、 B_{100} はエチレン連鎖由来の結晶性を持つこと、および、これらのフラクシオンに含まれるEPの量がフラクシオン1に含まれるEPの量に比べて相対的に少ないことの2点の理由により、100と近似する方が、実態にも近く、計算上も殆ど誤差を生じない。そこで $B_{100}=100$ として解析を行うこととしている。

(3) 以下の式に従い、E P含有量を求める。

$$\text{E P含有量 (重量\%)} = W_{40} \times A_{40} / B_{40} + W_{100} \times A_{100} / 100 \quad (\text{II})$$

つまり、(II) 式右辺の第一項である $W_{40} \times A_{40} / B_{40}$ は結晶性を持たないE P含有量 (重量%) を示し、第二項である $W_{100} \times A_{100} / 100$ は結晶性を持つE P含有量 (重量%) を示す。

ここで、 B_{40} およびC F C測定により得られる各フラクション1 および2 の平均エチレン含有量 A_{40} 、 A_{100} は、次のようにして求める。

図2は、結晶分布の違いによって分別されたフラクション1をC F C分析装置の一部を構成するG P Cカラムで分子量分布を測定した曲線、および、当該G P Cカラムの後ろに接続されたF T - I Rによって、分子量分布曲線に対応して測定されるエチレン含有量の分布曲線を示した例である。分子量分布曲線のピーク位置に対応するエチレン含有量が B_{40} となる。

また、図2において、測定時にデータポイントとして取り込まれる、各データポイント毎の重量割合と各データポイント毎のエチレン含有量の積の総和がフラクション1の平均エチレン含有量 A_{40} となる。フラクション2の平均エチレン含有量 A_{100} も同様に求める。

なお、上記3種類の分別温度を設定した意義は次の通りである。本発明のC F C分析においては、 40°C とは結晶性を持たないポリマー（例えばE Pの大部分、もしくはプロピレン重合体成分（P P）の中でも極端に分子量の低い成分およびアタクチックな成分）のみを分別するのに必要十分な温度条件である意義を有する。 100°C とは、 40°C では不溶であるが 100°C では可溶となる成分（例えばE P中、エチレン及び／またはプロピレンの連鎖に起因して結晶性を有する成分、および結晶性の低いP P）のみを溶出させるのに必要十分な温度である。

140°C とは、 100°C では不溶であるが 140°C では可溶となる成分（例えばP P中特に結晶性の高い成分、およびE P中の極端に分子量が高くかつ極めて高いエチレン結晶性を有する成分）のみを溶出させ、かつ分析に使用するプロピレン系ブロック共重合体の全量を回収するのに必要十分な温度である。なお、 W_{140}

にはE P成分は全く含まれないか、存在しても極めて少量であり実質的には無視できることからE P含有量やGの計算からは排除する。

<G値>

$$\text{E P中のエチレン含有量 (G) (重量\%) =} \\ (W_{40} \times A_{40} + W_{100} \times A_{100}) / [\text{E P}]$$

但し、[E P]は先に求めたE P含有量(重量%)である。

<高結晶ポリプロピレン成分のQ値、 α 、 β >

Q値、 α 、 β は前述したCFCのフラクション3(100℃では不溶で140℃で溶出する成分)の分子量分布曲線より求める。フラクション3の分子量分布曲線から重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を算出する方法は公知の方法に従い、Mw/MnをもってQ値とする。 α および β は以下の手順により求める。

(1) フラクション3の分子量分布曲線のピークを与える分子量の常用対数Pを求める。

(2) 分子量分布曲線のピーク高さの5%高さとなる分子量の常用対数を求める。5%高さを与える分子量は、分子量分布曲線のピークを挟んで高分子量側、低分子量側双方に存在するが、このうち低分子量側の分子量の常用対数をL、高分子量側の分子量の常用対数をHとする。

(3) $\alpha = H - P$ 、 $\beta = P - L$ と定義し、 α と β を算出する。

なお、図3にフラクション3の分子量分布図の例とその例におけるP、L、Hおよび α 、 β を示す。

要件(6) プロピレン系ブロック共重合体の融点

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、その融点が157℃以上であることが必要である。融点が157℃未満だと、耐熱性、剛性が不足する。かかる高融点のプロピレン系ブロック共重合体を得るには、メタロセン錯体、助触媒、重合条件等を適正に組み合わせて使用する。一般的には、重合圧力を上げ、及び／

又は重合温度を下げることにより達成できる場合が多い。また本発明で開示している触媒成分 (A) ~ (C) を組み合わせて使用することによっても達成できる。

プロピレン系ブロック共重合体の場合、製品の融点は、プロピレン重合体成分 (PP) に支配される。従って、ブロック共重合体の融点は、近似的に PP の融点であるということもでき、前段工程の重合反応が支配的である。

要件 (7) 異種結合の含有量

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体の ODCB 不溶成分は、異種結合 (プロピレンの 2, 1-挿入及び 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位) を、特定量含有するものが好ましい。本発明においては、2, 1-結合含有量と 1, 3 結合含有量の和が 0.06 ~ 0.6 モル%であることが好ましい。上記結合の含有量は ^{13}C -NMR により測定する。

< ^{13}C -NMR による測定法の詳細 >

10 mm ϕ NMR 用サンプル管の中で、350 ~ 500 mg の試料を ODCB 約 2.0 mL にロック溶媒である重水素化ベンゼン約 0.5 mL を加えた溶媒中で 130 °C で完全に溶解させた後、130 °C でプロトン完全デカップリング法で測定する。測定条件は、フリップアングル 65°、パルス間隔 5 T1 以上 (T1 は、メチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値) を選択する。プロピレン重合体においてメチレン基及びメチン基の T1 はメチル基より短いので、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は 99 % 以上である。

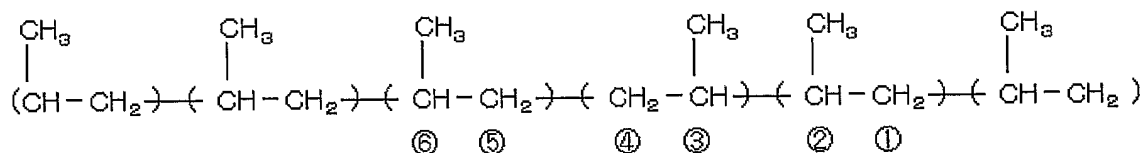
上記条件により測定したスペクトルから、下記式に従って 2, 1-結合含有量及び 1, 3 結合含有量を求める。

$$\text{2,1結合含有量(モル\%)} = \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)/6}{27\sim48\text{ppmの積分値の和}} \times 1000 \times 1/5$$

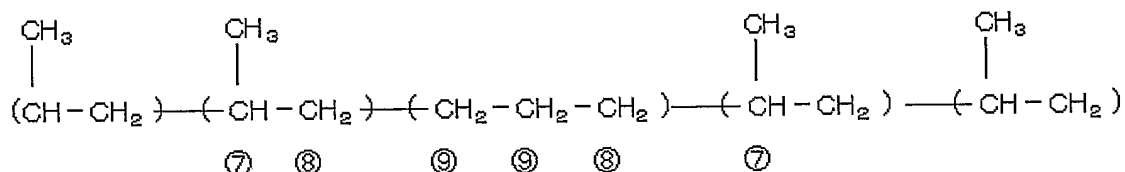
$$\text{1,3結合含有量(モル\%)} = \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)/6}{27\sim48\text{ppmの積分値の和}} \times 1000 \times 1/5$$

この式において、A①、A②、A③、A④、A⑤、A⑥、A⑦、A⑧およびA⑨は、それぞれ、42.3ppm、35.9ppm、38.6ppm、30.6ppm、36.0ppm、31.5ppm、31.0ppm、37.2ppm、27.4ppmの面積であり、下記の部分構造（I）、（II）中で示した炭素の存在量比を示す。

構造（I）



構造（II）



異種結合が0.06モル%以上ないと衝撃強度の向上の程度が低下する理由は明らかではないが、異種結合を含有する高分子セグメントは異種結合のないセグメントに比べて運動性が高く、このため衝撃を受けた時に局所的な塑性変形を起こしてより大きな衝撃エネルギーを吸収し得るところ、異種結合が0.06モル%未満ではこうした高い運動性を持つセグメントを生成する効果が小さいために

衝撃強度が低下するものと推定される。一方で異種結合はポリプロピレンが結晶を生成する際に欠陥となり、剛性を低下させる効果も持つ。特に0.6モル%を超えると結晶化度の低下が急激となり、また同時に結晶ラメラの厚みが薄くなる結果、剛性と耐熱性が低下する。

なお、これらの異種結合含有量は、適正なメタロセン錯体の選択、適正なメタロセン錯体と助触媒の組合せによって本発明の規定の範囲内に収めることができる。また、適正な重合温度で重合をおこなうこと、および／または適正な重合圧力を選択することによっても本発明の規定の範囲内に収めることが可能となる。一般的な変動傾向としては、重合温度を上げると1,3結合含有量が増加し、また、重合圧力を高くすると2,1-結合含有量が増加する。

要件(8) 1,3-結合含有量

本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体においては、ODCB不溶成分中の1,3結合含有量が0.06~0.6モル%であることが好ましい。該含有量が0.06モル%以上であると非晶成分の運動性が向上する結果、衝撃強度改良効果が一層顕著になる。但し、該含有量が0.6モル%を超える場合には結晶化度の低下が大きくなる結果、剛性や耐熱性が低下する。異種結合の中でも特に1,3-結合を含むセグメントは2,1-結合を含むセグメントに比べて分子運動性が高いため、耐衝撃性を向上させる効果に優れている。

なお、この1,3結合含有量は、適正なメタロセン錯体の選択、適正なメタロセン錯体と助触媒の組合せによって本発明の規定の範囲内に収めることができる。また、適正な重合温度で重合をおこなうこと、および／または適正な重合圧力を選択することによっても本発明の規定の範囲内に収めることが可能となる。

<プロピレン系ブロック共重合体の製造>

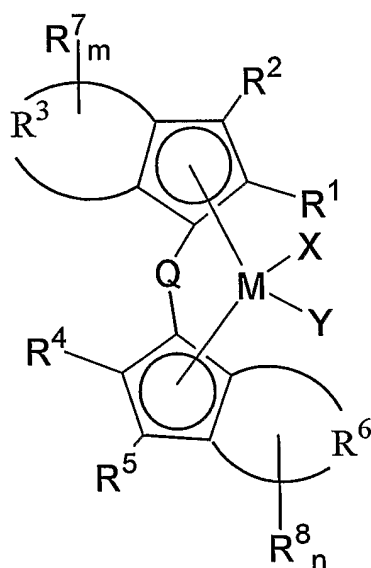
本発明によるプロピレン系ブロック共重合体を製造する方法は、上記の物性を満足するプロピレン系ブロック共重合体を与えるものであれば、特に限定はされないが、その中でも、本発明の共重合体を製造するのに好適な触媒系は、特定のメタロセン触媒であり、下記に示すような下記の成分A、B、Cを接触して得ら

れるオレフィン重合用触媒を用いることができる

<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。

一般式 (I a)



一般式 (I a) 中、R¹、R²、R⁴、R⁵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。R³及びR⁶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。R⁷およびR⁸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。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。m 及び n はそれぞれ置換基 R⁷、R⁸ が副環に置換されている個数を意味し、それぞれ独立に 0～20 の整数を示す。

本発明の遷移金属化合物は、対象体の場合、ラセミ体であることが好ましい。

上記 R¹、R²、R⁴、R⁵ 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。

上記 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 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。

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*-、*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。

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。 R^3 及び R^6 としては、隣接する共役五員環の共有部分とから形成される副環が、7～10員環である場合が好ましく、特にペンタメチレン基、1, 3-ペンタジエニレン基、1, 4-ペンタジエニレン基が好ましい。

R^7 および R^8 の炭素数6～20のアリール基の好ましい具体例としては、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、ビフェニリル基、*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、ビフェニリル基、*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。

R^7 および R^8 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としては、ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素である場合が例示でき、具体例としては、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が例示できる。フッ素を例に挙げて好ましい具体例を説明すると、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、フルオロビフェニリル基、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、フルオロビフェニリル基、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、クロロビフェニリル基、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。

。

m及びnは、好ましくは各々独立して1～5の整数である。m及び／又はnが2以上の整数の場合は、複数の基 R^7 （あるいは R^8 ）は、互いに同一でも異なっても構わない。また、m及び／又は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。

Qは、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基である。Mは、好ましくはチタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり、特に好ましくはハフニウムである。X及びYは、好ましくはハロゲンであり、より好ましくは塩素原子である。

成分(A)の中で好ましい錯体を具体的に例示すると、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、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-(3-クロロ-4-tert-ブチルフェニル)-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-(3-フルオロ-4-tert-ブチルフェニル)-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-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-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-(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-(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、等が挙げられる。

これらの中でも特に、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-*t*-ブチルフェニル)-4*H*-アズレニル) ハフニウムジクロリドが好ましい。

<成分 (B) >

本発明において、成分 (B) としては、次の (b-1) ~ (b-4) からなる群から選ばれた成分を使用する。

(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。

(b-1) に記載されたアルミニウムオキシ化合物の具体的例示としてはアルミノキサンが挙げられる。また、(b-2) に記載されたイオン性化合物としてはトリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ヘプタフルオロナフチル) ボレートを例示することができる。またルイス酸としては、トリフェニルボラン、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボラン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (ヘプタフルオロナフチル) ボランを例示できる。(b-3) の固体酸微粒子としては、塩化マグネシウム、アルミナ、シリカアルミナを例示することができる。

これらの中では、(b-4) イオン交換性層状珪酸塩を使用することが望ましい。

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。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、スチーブンス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。

(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号公報、特開平7-224106号公報、特開平8-127613号公報等に記載した公知の酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が使用できる。

このような処理のなかでも、硫酸リチウムと硫酸を同時に処理したものを使用することにより、より高い融点、高い活性、かつ結晶性PPの分子量分布が高分子側に裾引きした重合体を製造するのに有利な固体触媒成分を得ることができる。

<成分(C)>

成分(C)は有機アルミニウム化合物であり、一般式 AlR_pX_{3-p} で示される化合物が適当である。

この式中、 R^9 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は0より大きくかつ3までの数である。好ましくは、 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。

(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、あるいは一度にも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。

本発明の触媒は、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。予備重合の温度、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、予備重合ポリマー量が成分（B）1gに対し、好ましくは0.01～100g、さらに好ましくは0.1～50g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等の方法も可能である。

[重合／プロピレン系ブロック共重合体の製造]

本発明のブロック共重合体を製造する方法としては、プロピレン重合体成分（PP）を製造する前段工程、引き続きプロピレン-エチレン共重合体成分（EP）を製造する後段工程から構成されており、それぞれの工程ではバルク重合法、

気相重合法どちらの重合法も採用可能である。但し、後段工程は製造するEPがゴム成分であり、溶媒中に溶出しないことが望ましいから、好ましくは気相重合法を採用する。

また重合形式は、それぞれ前段工程、後段工程とも回分法、および連続法どちらの方式も採用できる。本発明においては、通常前段と後段からなる2段重合が行われるが、場合によっては、それぞれの段階を更に分割することができる。特に後段工程を2段以上に分割して多種類のゴム成分を作る方法も物性改良法の一つである。

① プロピレン重合体成分（PP）の製造方法

PPは、前段の重合工程で製造される。メタロセン触媒、好ましくは前述した成分（A）～（C）からなる触媒を使用してプロピレンの単独重合、又はプロピレン/ α -オレフィンの共重合を行う。すなわち、プロピレン単独重合体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（プロピレン系ブロック共重合体の全体）の50～95重量%、好ましくは60～92重量%、に相当するように形成させる工程である。重合体中の α -オレフィンの含有量は、全モノマー（プロピレンと α -オレフィンの合計）に対して0.5重量%未満である。

なお、本発明において α -オレフィンとは、エチレンを含みプロピレン以外のオレフィンの概念である。PPとしてはプロピレンの単独重合体が好ましいが、 α -オレフィンとの共重合体を製造する場合は、 α -オレフィンとしてエチレンが最も好ましい。

本発明のブロック共重合体の特徴の一つは、要件（6）に示す通り、PPが高融点であることである。そのような高融点PPを製造するためには、メタロセン錯体の選択、あるいは高融点PPを製造可能な重合条件、たとえば重合温度、重合圧力、助触媒の選択等、メタロセン錯体個々の性質に応じた条件選択が必要である。取るべき条件は、個々の錯体で異なるが、一般的には重合圧力は高い方が好ましい。重合温度は、一般的には低い方が好ましいが、その逆の性質を示す錯

体もあり、一概には規定できない。そういった中で、好ましい条件を例示すると、重合温度は、30～120℃、好ましくは50～80℃程度である。重合圧力は0.1～5MPa、好ましくは0.1～3MPaである。また、最終重合体の流動性（MFR）が適当なものとなるように分子量調整剤を使用することが好ましく、分子量調整剤としては水素が好ましい。

また、クロス分別法により求める高結晶ポリプロピレン成分のQ値および α/β が特定の関係、即ちQ値 ≥ 2.3 、 $\alpha/\beta \geq 0.4 \times Q$ 値を満たすことが必要であるが、これはPP部の重合に際し、特定の錯体を特定の重合条件で重合させることで達成される。重合方法としては、錯体の種類、有機アルミニウム化合物の種類や量、重合温度、水素の量により分子量を制御するが、触媒中には水素への連鎖移動特性が異なる活性点が存在すると考えられ、その活性点の特性の違いを強調できるような重合条件を採用することが重要である。例えば、水素以外（例えば有機アルミニウム）による連鎖移動を抑制することで、水素による連鎖移動を分子量制御の主体とできる。このためには、使用する有機アルミニウム化合物の量を下げたり、連鎖移動を起こしにくい炭素4個以上の有機アルミニウム化合物を用いたりする事が有効である。また、メタロセン触媒を活性化する助触媒として、特定の塩処理（たとえば硫酸リチウム塩処理）した粘土鉱物を用いることも、上記性質を満たす重合体を得る上で有効な手法の一つである。但し、これらの手法に限定されるものではない。

②プロピレンーエチレン共重合体成分（EP）製造方法

本発明の後段の重合工程においては、プロピレンとエチレンとの含有重量比が、35/65～85/15であるエチレン・プロピレン共重合体を生成させる。この工程では、全重合量（プロピレン系ブロック共重合体の全体）の5～50重量%、好ましくは8～40重量%に相当する量を形成させる。この工程では、活性水素含有化合物または含窒素化合物、含酸素化合物等の電子供与性化合物を存在させてもよい。

かくして得られた本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、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。

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。

成形品物性として、曲げ弾性率が920MPa以上、好ましくは940MPa以上、荷重たわみ温度が109℃以上、好ましくは110℃以上の製品を容易に製造することができる。

<実施例>

下記の実施例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。

なお、以下の触媒合成工程および重合工程は、すべて精製窒素雰囲気下で行った。また溶媒は、モレキュラーシーブMS-4Aで脱水したものをを用いた。以下に本発明における各物性値の測定方法および装置を示す。

(1) MFR

装置 タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法 JIS-K7210 (230℃、2.16kg荷重) に準拠した。

(2) 100℃のODCBに不溶な部分のプロピレン含有量

前記した方法に従って回収された100℃のODCBに不溶な成分の赤外吸収スペクトルから求めた。

(3) EPのエチレン含有量(G)、プロピレン系ブロック共重合体全体中のEP含有量

前記した方法に従って測定した。

(4) 高結晶ポリプロピレン成分のQ値、 α/β

前記した方法に従って測定した。

(5) 融点

パーキン・エルマー社製のDSC 7型示差走査熱量分析計を用いて試料を室温から80℃/分の条件で230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-10℃/分にて50℃まで降温し、同温度にて3分間保持した後、10℃/分の昇温条件下で融解した時のピーク温度をもって融点とした。

(6) 曲げ弾性率 (FM) (単位: MPa)

JIS-K7203に準拠して23℃で測定した。

成形品の寸法は90×10×4mmを用いた。

(7) アイゾット (IZOD) 衝撃強度 (単位: kJ/m²)

JIS-K7110に準拠して-30℃で測定した。

(8) 荷重たわみ温度 (単位: °C)

JIS-K7207に準拠して、4.6 kgf/cm²の条件で測定した。ただし、測定前の試験片状態調整として、成形後、100℃で30分間アニールし、室温まで冷却する操作をおこなっている。

(9) フローマーク

ペレットに黒の顔料マスターバッチ2部をブレンドし、型締め圧170トンの射出成形機にて、成形温度220℃で350mm×100mm×2mmなる形状のシートを成形してそのフローマーク発生距離を測定して判定した。

判定基準

○: 発生距離が250mmを超える

△: 発生距離が150mmを超えて、250mm以下

×: 発生距離が150mm以下

<実施例1>

[錯体合成]

(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 (4.63 g, 18.5 mmol) をジエチルエーテル (40 mL) とヘキサン (40 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 (22.8 mL, 36.9 mmol, 1.62 N) を -78°C で滴下し、-5°C で2時間攪拌した。この溶液に2-エチルアズレン (2.36 g, 16.6 mmol) を加え室温で1.5時間攪拌した。0°C に冷却し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 (40 μ L) とジメチルジクロロシラン (1.0 mL, 8.30 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 (6.3 g) が得られた。

次に、上記で得られた粗精製物をジエチルエーテル (23 mL) に溶かし、-78°C で *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (10.3 mL, 16.6 mmol, 1.56 mol/L) を滴下し、徐々に昇温して室温で2時間攪拌した。さらに、トルエン (185 mL) を加え、-78°C に冷却し、四塩化ハフニウム (2.65 g, 8.3 mmol) を加え、徐々に昇温し室温で一夜攪拌した。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、濾過したのち、トルエン (4 mL)、ヘキサン (9 mL)、エタノール (20 mL)、ヘキサン (10 mL) 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 (1.22 mg, 収率16%) が得られた。

(b) ラセミ体の精製;

上記で得られたラセミ・メソ混合物の粗精製物 (1.1 g) をジクロロメタン (30 mL) に懸濁し、高圧水銀灯 (100 W) を用いて30分光照射した。この溶液を減圧下溶媒を留去した。得られた固体にジクロロメタン (40 mL) を加え懸濁させ、濾過した。ヘキサン (3 mL) で洗浄し、減圧下乾燥するとラセミ体の精製物 (577 mg, 52%) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz , CDCl_3) δ 1.02 (s, 6H, SiMe_2), 1.08 (t, $J=8\text{Hz}$, 6H, CH_3CH_2), 2.54 (sept, $J=8\text{Hz}$, 2H, CH_3CH_2), 2.70 (sept, $J=8\text{Hz}$, 2H, CH_3CH_2), 5.07 (brs, 2H, 4-H), 5.85–6.10 (m, 8H), 6.83 (d, $J=12\text{Hz}$, 2H), 7.30–7.6 (m, 16H, arom).

[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5Lセパラブルフラスコに、イオン交換水500gを投入し硫酸リチウム611g (5.93mol)を投入して攪拌する。

別に、硫酸581g (5.93mol)をイオン交換水500gで希釈し、滴下ロートを用いて上記硫酸リチウム水溶液に滴下し混合する。

ついで、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: $28.0\mu\text{m}$)を350g添加し攪拌する。その後30分かけて 108°C まで昇温し150分維持する。その後、1時間かけて 50°C 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5.0L加え再スラリー化し、ろ過を行った。この操作をさらに5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°C で終夜乾燥した。その結果、290g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、 $\text{Al/Si}=0.18$ 、 $\text{Mg/Si}=0.042$ 、 $\text{Fe/Si}=0.020$ であった。

[触媒の調製/予備重合]

以下の操作は、不活性ガス下、脱酸素、脱水処理された溶媒、モノマーを使用して実施した。先に製造した化学処理されたイオン交換性層状珪酸塩造粒体を減圧下、 200°C 、4時間乾燥した。

内容積10Lのオートクレーブに上記で得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分かけて投入し、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2500 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。

次に、2 Lフラスコに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 5.93 g (6 mmol) とヘプタン516 mLを投入し、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) を室温にて加え、60分攪拌した。

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分攪拌し、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。この操作により固体触媒1 g当たりポリプロピレンを1.7 g含む予備重合触媒が得られた。

[重合/プロピレン系ブロック共重合体の製造]

よく乾燥した3 L攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム200 mg、水素140 NmL、プロピレン750 gを導入した後、重合槽内温度を65℃に保ち、上記で得られた予備重合触媒を固体触媒成分換算で55 mg圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した(前段重合)。重合中は温度を65℃に保ち、また重合系中気相部の水素濃度が一定になるように、水素を220 NmL/hrの速度で連続的に導入した。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。さらに引き続き、プロピレンとエチレンを、エチレンのモル分率が60 mol%になるように、また重合槽全圧が1.8 MPaまで混合ガスを導入し、プロピレン-エチレン共重合体成分(E P)の気相重合を開始した(後段重合)。重合中は

、生成してくるEP中のエチレンの組成と等しくなるようにエチレン35mol%組成のプロピレン／エチレン混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成がエチレンのモル分率で60mol%を保った。また重合中は槽内の温度は65℃に保ち、全圧は1.8MPaを維持するように混合ガスを導入した。45分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

得られたパウダー状のプロピレン系ブロック共重合体に対して、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ブロック共重合体を得た。

得られたブロック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。得られた射出成形片について、上述した方法で曲げ弾性率、IZOD衝撃強度、及び荷重たわみ温度を測定した。さらに前述した方法に従ってフローマーク発生距離の測定を行った。

以後の実施例で得られたパウダーも同様の処理をおこない、同様に物性測定をおこなった。

<実施例2>

実施例1のEPを製造する後段重合において、重合開始時に導入する混合ガス組成をエチレン75mol%にし、重合中はエチレン55mol%の混合ガスを導入する以外は、実施例1と同様の重合をおこなった。

<比較例1>

(1) 錯体の合成

(r)ージメチルシリレンビス（2ーメチルー4ーフェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドを、Organometallics, 13, 964, 1994の文献に記載された方法に従って合成した。

(2) 触媒の合成

内容積 0.5 L の攪拌翼のついたガラス製反応器に、WITCO 社製 $\text{MAO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{SiO}_2$ 2.4 g (20.7 mmol-A1) を添加し、*n*-ヘプタン 50 mL を導入し、あらかじめトルエンに希釈した (*r*)-ジメチルシリレンビス(2-メチルー4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド溶液 20.0 mL (0.0637 mmol) を加え、続いてトリイソブチルアルミニウム (TIBA)・*n*-ヘプタン溶液 4.14 mL (3.03 mmol) を加えた。室温にて 2 時間反応した後、プロピレンをフローさせ、予備重合を実施した。この操作により、触媒 1 g あたりポリプロピレンを 1.3 g 含む予備重合触媒が得られた。

[重合]

よく乾燥した 3 L 攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム 200 mg、水素 100 NmL、プロピレン 750 g を導入した後、重合槽内温度を 65℃ に保ち、上記で得られた触媒を固体触媒成分換算で 100 mg 圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を 65℃ に保ち、また重合系中気相部の水素濃度が一定になるように、水素を 100 NmL/h の速度で連続的に導入した。

1 時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。

さらに引き続き EP 重合において、重合開始時に導入する混合ガス組成をエチレン 55 mol% にし、重合中はエチレン 45 mol% の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で 55 mol% に保った。また重合中は槽内の温度を 65℃ に保ち、全圧は 1.8 MPa を維持するように混合ガスを導入した。

30 分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

<比較例 2>

よく乾燥した 3 L 攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム 200 mg、水素 140 NmL、プロピレン 750 g、エチレン 5 g を導入した後

、重合槽内温度を65℃に保ち、実施例1で得られた予備重合触媒を固体触媒成分換算として50mg圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した（前段重合）。重合中は温度を65℃に保ち、また重合系中気相部の水素濃度が一定になるように、水素を220NmL/hrの速度で連続的に導入した。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。さらに引き続き、プロピレンとエチレンを、エチレンのモル分率が65mol%になるように、また重合槽全圧が1.8MPaまで混合ガスを導入し、プロピレン-エチレン共重合体成分（EP）の気相重合を開始した（後段重合）。重合中は、生成してくるEP中のエチレンの組成と等しくなるようにエチレン40mol%組成のプロピレン/エチレン混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成がエチレンのモル分率で65mol%を保った。また重合中は槽内の温度は65℃に保ち、全圧は1.8MPaを維持するように混合ガスを導入した。50分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

<実施例3>

よく乾燥した3L攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム200mg、水素90NmL、プロピレン750gを導入した後、重合槽内温度を65℃に保ち、実施例1で使用した予備重合触媒を固体触媒成分換算で55mg圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を65℃に保ち、また重合系中気相部の水素濃度が一定になるように、水素を100NmL/hrの速度で連続的に導入した。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。さらに引き続き、プロピレンとエチレンを、エチレンのモル分率が65mol%になるように、また重合槽全圧が1.8MPaとなるまで混合ガスを導入し、EPの気相重合を開始した。重合中は生成してくるEP中のエチレンの組成と等しくなるようにエチレン45mol%組成の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で65mol%を保った。また、重合中の槽内の温度は65℃に保ち、全圧は1.8MPaを維持するように混合ガス

を導入した。

20分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

<比較例 3>

よく乾燥した3L攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム200mg、プロピレン750gを導入した後、重合槽内温度を65℃に保ち、比較例1で使用した予備重合触媒を固体触媒成分換算で100mg圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を65℃に保った。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。

さらに引き続きEP重合において、重合開始時に導入する混合ガス組成をエチレン55mol%にし、重合中はエチレン45mol%の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で55mol%に保った。また重合中は槽内の温度を65℃に保ち、全圧は1.8MPaを維持するように混合ガスを導入した。

20分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

<実施例 4>

よく乾燥した3L攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム200mg、水素300NmL、プロピレン750gを導入した後、重合槽内温度を65℃に保ち、実施例1で使用した予備重合触媒を固体触媒成分換算で55mg圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を65℃に保ち、また重合系中気相部の水素濃度が一定になるように、水素を300NmL/hrの速度で連続的に導入した。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。

さらに引き続き、プロピレンとエチレンを、エチレンのモル分率が55mol%になるように、また重合槽全圧が1.8MPaとなるまで混合ガスを導入し、EPの気相重合を開始した。重合中は生成してくるEP中のエチレンの組成と等

しくなるようにエチレン 30 mol % 組成の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で 55 mol % に保った。また、重合中の槽内の温度は 65℃ に保ち、全圧は 1.8 MPa を維持するように混合ガスを導入した。

60 分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

< 比較例 4 >

よく乾燥した 3 L 攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム 200 mg、水素 200 NmL、プロピレン 750 g を導入した後、重合槽内温度を 65℃ に保ち、比較例 1 で使用した予備重合触媒を固体触媒成分換算で 100 mg 圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を 65℃ に保ち、また重合系中の水素濃度が一定になるように、水素を 150 NmL / hr の速度で連続的に導入した。

1 時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。

さらに引き続き EP 重合において、重合開始時に導入する混合ガス組成をエチレン 40 mol % にし、重合中はエチレン 30 mol % の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で 40 mol % に保った。また重合中は槽内の温度を 65℃ に保ち、全圧は 1.8 MPa を維持するように混合ガスを導入した。

60 分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

< 実施例 5 >

図 4 に示したように、内容積 0.4 m³ の攪拌装置付き液相重合槽 1、0.5 m³ の攪拌式気相重合槽 7 の間に、沈降液力分級器 3、濃縮器 4（液体サイクロン）、および向流ポンプ 5 からなる分級システム、および脱ガス槽 6 を組み込んだプロセスにより、プロピレン・エチレンブロック共重合体の連続製造を実施した。

液相重合槽 1 には、液化プロピレン、水素、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) を連続的にフィードした。なお、液化プロピレン、TIBA のフィード量は、それぞれ、 90 kg/hr 、 10.6 g/hr であり、水素は、モル濃度 $[\text{H}_2]$ が 270 ppm になるようにフィードした。

さらに、実施例 1 で使用したのと同じ予備重合触媒を、固体触媒成分換算で 2.21 g/hr となるようにフィードした。また、重合温度が 65°C となるように、重合槽 1 を冷却した。

この重合槽 1 で重合したスラリーは、分級システムを通して、該スラリーに含まれるポリプロピレン粒子として約 17.5 kg/hr で、脱ガス槽 6 に抜き出した。該ポリプロピレン粒子の液相重合槽 1 ならび循環ラインにおける平均滞留時間は 1.25 時間であった。

また、該ポリプロピレン粒子の平均粒径 D_{p50} は $555 \mu\text{m}$ 、平均 CE は 7600 g/g 、MFR は 55.0 g/10 分 であった。なお、触媒効率 CE は、固体触媒成分 (A) 中に含まれる固体成分 1 g あたりのポリプロピレン収量 (g) で定義するものである。脱ガス槽 6 においては、下部より加熱したプロピレンガスをフィードしながら、槽内温度を 65°C に維持した。ここで得られた固体状ポリプロピレン粒子を、気相重合槽 7 に送り、プロピレンとエチレンの共重合 (EPR 重合) を行った。エチレンとプロピレンの分圧の和が 1.4 MPa G 、かつ、エチレンのモル分率が $60 \text{ mol}\%$ 、水素濃度が 30 ppm で一定となるようにコントロールして、重合を行った。さらに、活性水素化合物としてエタノールをフィードした。エタノールのフィード量は、気相重合槽 7 に供給される重合体粒子に随伴して供給される TIBA 中のアルミニウムに対して、モル比で 0.46 となるようにした。重合温度は 65°C で、気相重合槽 7 から抜き出したプロピレン・エチレンブロック共重合体の抜き出しレートが、約 20 kg/hr になるように調節した。気相重合槽 7 における平均滞留時間は、 1.5 hr であった。

気相重合槽 7 から抜き出された重合体粒子を分析したところ、MFR は 32.0 g/10 分 、かさ密度 (BD) は 0.486 g/cc 、EP 含有量は 15.9 重量% であった。なお、プロピレン・エチレンブロック共重合体の平均 CE は、 8600 g/g であった。

これらのプロピレン系ブロック共重合体と配合成分とを、IRGANOX 1010 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.10重量%、IRGAFOS 168 (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%の配合割合(重量%)で配合し、単軸押出機にて混練・造粒してペレット状の樹脂ブロック共重合体を得た。

得られたブロック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。得られた射出成形片について、上述した方法で曲げ弾性率、IZOD衝撃強度、及び荷重たわみ温度を測定した。さらに前述した方法に従ってフローマーク発生距離の測定を行った。

<実施例 6>

実施例 5 において、気相重合槽 7 の、エチレンのモル分率が 70 mol % で一定になるようにフィードし、活性水素化合物としてのエタノールのフィード量を、気相重合槽 7 に供給される重合体粒子に随伴して供給される TIBA 中のアルミニウムに対して、モル比で 0.10 となるようにした。気相重合槽 7 から抜き出したプロピレン・エチレンブロック共重合体の抜き出しレートが、約 20 kg / hr になるように調節したところ、気相重合槽 7 における平均滞留時間は、2.3 hr であった。

気相重合槽 7 から抜き出された重合体粒子を分析したところ、MFR は 25.0 g / 10 分、かさ密度 (BD) は 0.483 g / cc、EP 含有量は 17.5 重量% であった。なお、プロピレン・エチレンブロック共重合体の平均 CE は、9500 g / g であった。

<実施例 7>

よく乾燥した 3 L 攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム 200 mg、水素 150 NmL、プロピレン 750 g を導入した後、重合槽内温度を 65℃ に保ち、実施例 1 で使用した触媒を固体触媒成分換算で 55 mg 圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を 65℃ に保ち、また重合

系中気相部の水素濃度が一定になるように、水素を250NmL/hrの速度で連続的に導入した。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。

さらに引き続き、プロピレンとエチレンを、エチレンのモル分率が85mol%になるように、また重合槽全圧が1.8MPaとなるまで混合ガスを導入し、EPの気相重合を開始した。重合中は生成してくるEP中のエチレンの組成と等しくなるようにエチレン80mol%組成の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で85mol%に保った。また、重合中の槽内の温度は65℃に保ち、全圧は1.8MPaを維持するように混合ガスを導入した。

45分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

<比較例5>

よく乾燥した3L攪拌翼付オートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム200mg、水素100NmL、プロピレン750gを導入した後、重合槽内温度を65℃に保ち、比較例1で使用した触媒を固体触媒成分換算で100mg圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を65℃に保ち、また重合系中の水素濃度が一定になるように、水素を100NmL/hrの速度で連続的に導入した。

1時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。

さらに引き続きEP重合において、重合開始時に導入する混合ガス組成をエチレン80mol%にし、重合中はエチレン70mol%の混合ガスを導入することにより、重合槽内の混合ガス組成をエチレンのモル分率で80mol%に保った。また重合中は槽内の温度を65℃に保ち、全圧は1.8MPaを維持するように混合ガスを導入した。

45分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを開放して反応したポリマーを回収した。

<比較例6>

バキューム・スターラ、温度計を備えた3L-丸底四つ口フラスコに、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$: 2.0 molを仕込み、ついで $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Mg}=0.6$ (モル比) になるように仕込み、200 rpmで攪拌しながら昇温した。

150℃で2.0時間反応させた後、120℃に降温して、 $\text{Si}(\text{OPh})_4$ のトルエン溶液を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{Si}(\text{OPh})_4/\text{Mg}=0.5$ (モル比) になるように添加した。添加終了後、同温度1.0時間反応させた。反応終了後、室温に降温した後、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}=0.2$ (モル比) になるように添加し、 $\text{Ti} \cdot \text{Mg}$ 接触生成物のスラリーを得た。

ここで得られたスラリーの全量を、冷却・加熱用ジャケットを備えた誘導攪拌式10L-オートクレーブに移送した後、 $[\text{Mg}]=0.486 \text{ mol/L}$ ・トルエンになるように、トルエンで希釈した。このスラリーを、300 rpmで攪拌しながら、-10℃に冷却し、フタル酸ジエチルを、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、フタル酸ジエチル/ $\text{Mg}=0.1$ (モル比) になるように添加した。引き続き、 TiCl_4 を、仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{TiCl}_4/\text{Mg}=4.0$ (モル比) になるように、1.0時間かけて滴下し、均一溶液を得た。この時、液の粘度が上昇してゲル状になるという現象は、起こらなかった。

得られた均一溶液を0.5℃/分で15℃まで昇温し、同温度で1時間保持した。ついで、再び0.5℃/分で50℃まで昇温し、50℃で1時間保持した。さらに、1.0℃/分で117℃まで昇温し、同温度で1時間処理を行った。処理終了後、加熱・攪拌を停止し、上澄み液を除去した後、トルエンで、残液率=1/50となるように洗浄し、固体スラリーを得た。

次に、得られた固体スラリーのトルエン量を、 TiCl_4 濃度=2.0 mol/L・トルエンとなるように調整し、室温で TiCl_4 を、はじめに仕込んだ $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 中のマグネシウムに対して、 $\text{TiCl}_4/\text{Mg}=5.0$ (モル比) となるように添加した。このスラリーを、300 rpmで攪拌しながら昇温し、11

7℃で、1時間反応を行った。

反応終了後、加熱・攪拌を停止し、上澄み液を除去した後、トルエンで、残液率=1/150となるように洗浄し、Ti・Mg接触生成物のトルエン・スラリーを得た。ここで得られた固体スラリーの全量を、内径660mm、直胴部770mmの三方後退翼を有する反応槽に移送し、n-ヘキサンで希釈して、Ti・Mg接触生成物の濃度として3g/Lとなるようにした。このスラリーを300rpmで攪拌しながら、25℃で、トリエチルアルミニウムを、トリエチルアルミニウム/Ti・Mg接触生成物=3.44mmol/gとなるように添加し、さらに、t-ブチルエチルジメトキシシランを、t-ブチルエチルジメトキシシラン/Ti・Mg接触生成物=1.44mmol/gとなるように添加した。添加終了後、引き続き攪拌しながら、25℃で30分間保持した。

次いで、プロピレンガスを液相に、72分かけて定速フィードした。プロピレンガスのフィードを停止した後、沈降洗浄法にて、n-ヘキサンで洗浄を行い、残液率=1/12として、固体触媒成分(A)のスラリーを得た。得られた予備重合触媒は、Ti・Mg接触生成物1gあたり、2.7gのプロピレン重合体を含有していた。

よく乾燥した3L攪拌翼付オートクレーブに、トリエチルアルミニウム550mg、水素3000NmL、プロピレン750gを導入した後、重合槽内温度を70℃に保ち、上記で得られた固体触媒成分換算で10mgを圧入し、プロピレンのバルク重合を開始した。重合中は温度を70℃に保った。一時間経過後、未反応のモノマーをパージし、続いて窒素ガスで置換した。さらに引き続き、プロピレンとエチレンを、エチレンのモル分率が40mol%になるように、また重合槽全圧が1.8MPaになるように混合ガスを導入し、EPの気相重合を開始した。重合中槽内の温度は75℃に保ち、また、重合槽内の混合ガス組成がエチレンのモル分率で40mol%を保つようにそれぞれエチレンとプロピレンを導入した。45分経過後、未反応のモノマーをパージし、オートクレーブを解放して反応したポリマーを回収した。

<実施例8>

[錯体合成]

ジクロロ { 1, 1'-ジメチルシリレンビス [2-エチル-4-(3-クロロ-4-tertブチルフェニル)-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;

3-クロロ-4-tertブチルブロモベンゼン (4.58 g, 18.5 mmol) をジエチルエーテル (40 mL) とヘキサン (40 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 (22.8 mL, 36.9 mmol, 1.62 N) を -78°C で滴下し、-5°C で2時間攪拌した。この溶液に2-エチルアズレン (2.36 g, 16.6 mmol) を加え室温で1.5時間攪拌した。0°C に冷却し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 (40 μ L) とジメチルジクロロシラン (1.0 mL, 8.30 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-(3-クロロ-4-tertブチルフェニル)-1,4-ジヒドロアズレン) の粗精製物 (6.1 g) が得られた。

次に、上記で得られた粗精製物をジエチルエーテル (23 mL) に溶かし、-78°C でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (10.3 mL, 16.6 mmol, 1.56 mmol/L) を滴下し、徐々に昇温して室温で2時間攪拌した。さらに、トルエン (185 mL) を加え、-78°C に冷却し、四塩化ハフニウム (2.65 g, 8.3 mmol) を加え、徐々に昇温し室温で一夜攪拌した。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、濾過したのち、トルエン (4 mL)、ヘキサン (9 mL)、エタノール (20 mL)、ヘキサン (10 mL) 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-(3-クロロ-4-tertブチルフェニル)-4H-アズレニル] } ハフニウムのラセミ・メソ混合物 (1.70 g, 収率20%) が得られた。

(b) ラセミ体の精製;

この得られた混合物 1.5 g をジクロロメタン 75 mL に溶解し、高圧水銀灯 (100 W) を用いて30分光照射した。この溶液を減圧下溶媒を留去し、ヘキ

サンで洗浄を繰り返し、さらにエーテルで洗浄して乾燥させると、ジクロロ { 1, 1' -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] } ハフニウムのラセミ体 0.27 g が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.00 (s, 6H, SiMe_2), 1.05 (t, $J=5.6\text{ Hz}$, 6H, $2-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 (s, 18H, tBu), 2.4-2.5 (m, 2H, $2-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.6-2.7 (m, 2H, $2-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.99 (d, $J=3.0\text{ Hz}$, 2H, 4-H), 5.8-6.1 (m, 6H), 6.78 (d, $J=11.7\text{ Hz}$, 2H), 7.2-7.6 (m, 12H)

[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)を投入して攪拌した。

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した。ついで、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添加した後攪拌する。その後30分かけて108℃まで昇温し150分加熱処理する。処理後、1時間かけて50℃まで冷却した。このスラリーをス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。

[触媒の調製／予備重合]

以下の操作は、不活性ガス下、脱酸素、脱水処理された溶媒、モノマーを使用して実施した。先に製造した化学処理されたイオン交換性層状珪酸塩造粒体を減圧下、200℃、4時間乾燥した。

内容積1 Lの丸底フラスコに上記で得た化学処理モンモリロナイト10 gを導入し、ヘプタン450 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) 42 mL(0.025 mol)を30分かけて投入し、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400 mLを抜き出した後に500 mLのヘプタンにて2回洗浄し最終的にヘプタン全量が100 mLになるようにヘプタンを抜き出し調整した。

次に、ジクロロ{1, 1'-メチルシリレンビス[2-エチル-4-(3-クロロ-4-tertブチルフェニル)-4H-アズレニル]}ハフニウム0.25 g(0.3 mmol)とヘプタン516 mLを投入し、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)を室温にて加え、60分攪拌した。

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分攪拌し、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。

[重合]

上記の予備重合触媒を固体触媒成分換算として55 mg用いる以外はすべて実施例1と同様の重合を行った。

これらのプロピレン系ブロック共重合体と配合成分とを、IRGANOX 1010(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0.10重量%、IRGAFO

S168（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%の配合割合（重量%）で配合し、単軸押出機にて混練・造粒してペレット状の樹脂ブロック共重合体を得た。

得られたブロック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。得られた射出成形片について、上述した方法で曲げ弾性率、IZOD衝撃強度、及び荷重たわみ温度を測定した。さらに前述した方法に従ってフローマーク発生距離の測定を行った。

以上、各実施例、比較例の結果を表1（その1）、表1（その2）、表3（その3）にまとめた。なお、表中、“n d”とは、検出不能を意味する。

表 1 (その 1)

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
MFR	g/10分	30.6	30	27.6	29
100°CODCB不溶部のプロピレン含有量	wt %	100.0	100.0	100.0	99.3
G値	wt %	25.9	44.8	35.3	33.5
EP含有量	wt %	15.2	15.4	18.6	17.8
フラクション3のQ値		2.44	2.48	2.10	2.61
フラクション3の α/β		1.12	1.10	0.96	1.18
融点	°C	157.3	157.2	152.5	154.9
2, 1-結合含有量	mol %	0.25	0.24	0.1	0.26
1, 3-結合含有量	mol %	0.32	0.31	nd	0.30
2,1-結合含有量と1,3-結合含有量の和	mol %	0.57	0.55	0.1	0.56
曲げ弾性率	MPa	1100	1100	850	885
-30°C Izod衝撃強度	KJ/m ²	2.5	3.4	2.3	2.7
荷重たわみ温度	°C	113.0	113.2	102.5	103
フローマーク外観		○	○	×	○

表 1 (その 2)

		実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
MFR	g/10分	5.2	4.9	73.8	75.0
100°CODCB不溶部のブ ロピレン含有量	wt %	100.0	100.0	100.0	100.0
G値	wt %	36.3	38.1	22.7	23
EP含有量	wt %	8.6	8.1	37.8	39.8
フラクション3のQ値		2.85	2.20	2.45	2.00
フラクション3の α/β		1.20	0.98	1.07	0.91
融点	°C	157.9	152.0	158.2	152.8
2, 1-結合含有量	mol %	0.25	0.1	0.26	0.1
1, 3-結合含有量	mol %	0.31	nd	0.31	nd
2, 1-結合含有量と1, 3-結 合含有量の和	mol %	0.56	0.1	0.57	0.1
曲げ弾性率	MPa	1270	1100	540	410
-30°C Izod衝撃強度	KJ/m ²	2.0	1.8	9.8	8.1
荷重たわみ温度	°C	116.8	107.4	100.2	90.7
フローマーク外観		△	×	○	△

表 1 (その 3)

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 5	比較例 6	実施例 8
MFR	g/10分	32	25	31	30.5	34.9	30.4
100°C CODCB 不溶部のプロピレン含有量	wt %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
G値	wt %	26	35.6	62.1	61.1	35.6	27.0
EP 含有量	wt %	15.9	17.5	20.1	22.5	19.8	18.7
フラクション 3 の Q 値		2.59	2.62	2.48	2.10	2.77	2.74
フラクション 3 の α / β		1.19	1.21	1.15	0.95	1.05	1.26
融点	°C	157.4	157.3	157.3	152.5	163.2	159.7
2, 1-結合含有量	mol %	0.26	0.25	0.25	0.1	nd	0.13
1, 3-結合含有量	mol %	0.32	0.34	0.32	nd	nd	0.15
2, 1-結合含有量と 1, 3-結合含有量の和	mol %	0.58	0.59	0.57	0.1	nd	0.28
曲げ弾性率	MPa	1080	1050	920	760	910	1080
-30°C Izod 衝撃強度	KJ/m ²	2.7	3.6	4.8	3.4	2.5	3.5
荷重たわみ温度	°C	113.0	112.7	110.3	100.6	106.2	115.7
フローマーク外観		○	○	○	×	○	○

＜産業上の利用可能性＞

本発明のプロピレン系ブロック共重合体を成形材料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、成形性に優れるために成形した際に良好な外観を呈する。

成形材料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、成形性に優れるために射出成形した際に良好な外観を呈する。

請 求 の 範 囲

1. メタロセン触媒を用いて、プロピレン重合体成分（P P）を製造する前段工程及びプロピレンーエチレン共重合体成分（E P）を製造する後段工程によって得られるプロピレン系ブロック共重合体であって、当該ブロック共重合体が、下記の要件（1）～（6）を満たすことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体。

（1）メルトフローレート（MFR）が、0.1～150 g／10分である。

（2）100℃のオルトジクロロルベンゼンに不溶、かつ140℃のオルトジクロロルベンゼンに可溶性成分のプロピレン含有量が、99.5重量%以上である。

（3）プロピレン系ブロック共重合体中のプロピレンーエチレン共重合体成分（E P）の含有量が、5～50重量%である。

（4）E Pのエチレン含有量（G）が、15～65重量%である。

（5）クロス分別法により求めるプロピレン系ブロック共重合体中の高結晶ポリプロピレン成分の重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比であるM_w／M_nをQ値とし、当該高結晶ポリプロピレン成分の分子量分布曲線のピーク位置に相当する分子量の常用対数をP、ピーク高さの5%高さとなる位置の分子量の常用対数をLおよびH（Lはピーク分子量より低分子量側、Hはピーク分子量より高分子量側）とし、 α および β をそれぞれ $\alpha = H - P$ 、 $\beta = P - L$ と定義した時に、Q値および α / β が下記関係を満たす。

ア) Q値 ≥ 2.3

イ) $\alpha / \beta \geq 0.4 \times \text{Q値}$

（6）当該ブロック共重合体の融点が157℃以上である。

2. 100℃のオルトジクロロルベンゼンに不溶、かつ140℃のオルトジクロロルベンゼンに可溶性成分中の2，1-結合含有量と1，3-結合含有量との和が0.06～0.6モル%である請求の範囲第1項に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

3. 100℃のオルトジクロルベンゼンに不溶、かつ140℃のオルトジクロルベンゼンに可溶な成分中の1,3-結合含有量が0.06～0.6モル%である請求の範囲第1項に記載のプロピレン系ブロック共重合体。

図 1

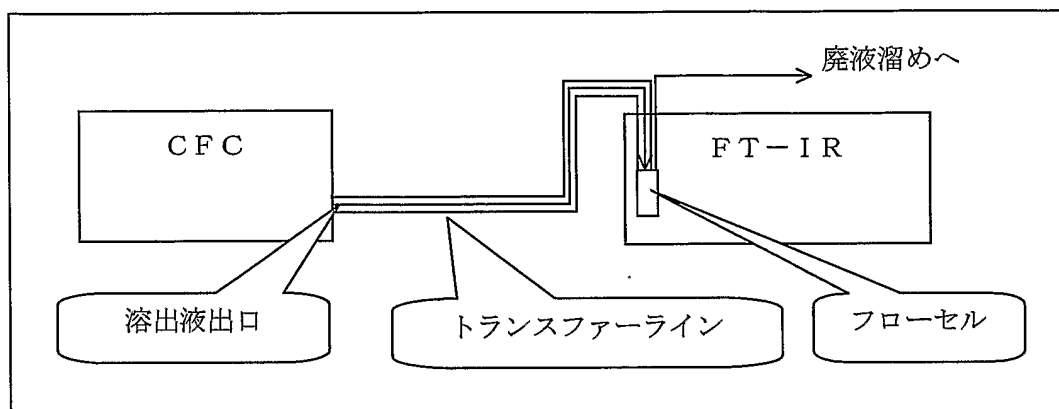


図 2

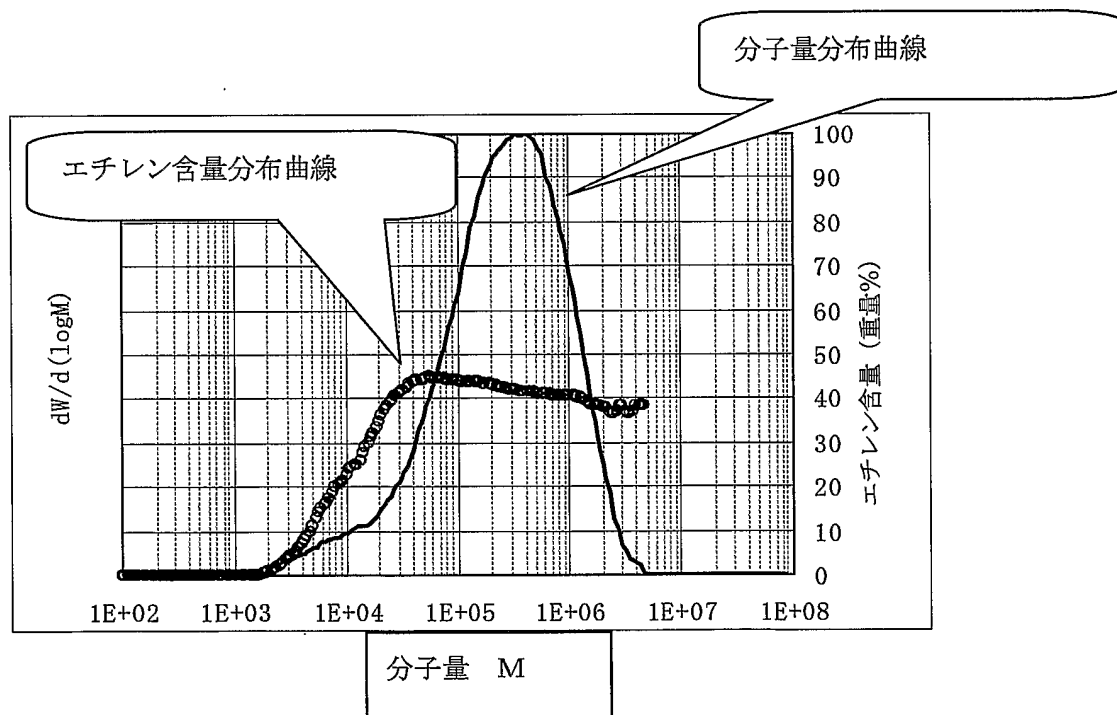


図 3

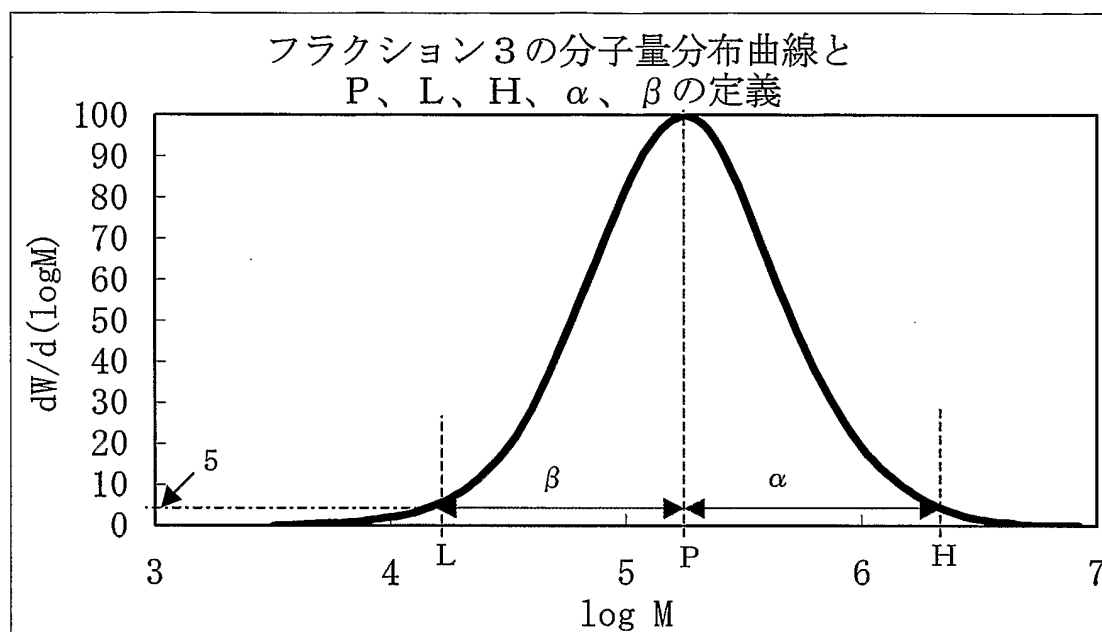
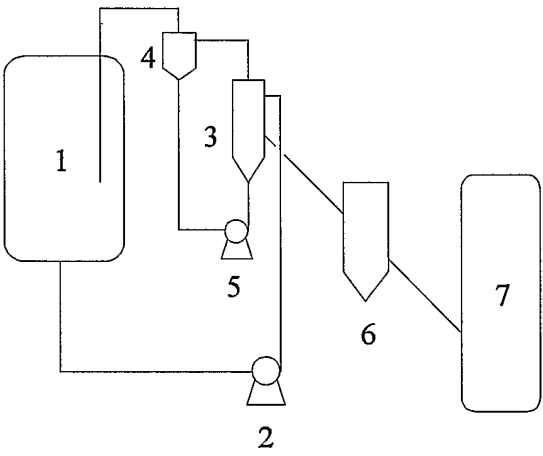


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F297/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F297/08

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-228612 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 11-349649 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 2001-181360 A (Tokuyama Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 2001-310921 A (Chisso Corp.), 06 November, 2001 (06.11.01), Claims (Family: none)	1-3

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2002 (22.11.02)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2002 (03.12.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 F 2 9 7 / 0 8

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 F 2 9 7 / 0 8

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-228612 A (三菱化学株式会社) 1999.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 11-349649 A (三菱化学株式会社) 1999.12.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2001-181360 A (株式会社トクヤマ) 2001.07.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2001-310921 A (チッソ株式会社) 2001.11.06, 特許請求の範囲	1 - 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

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

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

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 1 1 . 0 2

国際調査報告の発送日

03.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8 4 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	