

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5628126号

(P5628126)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl.

C O 8 F 297/08

(2006.01)

F 1

C O 8 F 297/08

請求項の数 7 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2011-210196 (P2011-210196)	(73) 特許権者	596133485
(22) 出願日	平成23年9月27日 (2011. 9. 27)		日本ポリプロ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-71954 (P2013-71954A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年4月22日 (2013. 4. 22)	(74) 代理人	100123423
審査請求日	平成26年2月17日 (2014. 2. 17)		弁理士 柿澤 紀世雄
		(72) 発明者	宮林 孝行
			三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
		(72) 発明者	寺田 統一
			三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
		(72) 発明者	香西 育
			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】 プロピレン系ブロック共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン触媒及び有機アルミニウム化合物(C)の存在下で、下記特性(i)を満たす結晶性ポリプロピレン成分(A)を製造する第1工程と、前記メタロセン触媒、前記有機アルミニウム化合物(C)及び前記結晶性ポリプロピレン成分(A)の存在下で、下記特性(ii)を満たすプロピレン系エラストマー成分(B)を製造する第2工程とを含むプロピレン系ブロック共重合体の製造方法であって、前記第2工程にアルコール(D)と有機アルミニウム化合物(C')の使用量の比が0.001~2mol/mol-Al(C')の範囲内にある、アルコール(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を添加することを特徴とする前記方法。

10

(i) 結晶性ポリプロピレン成分(A)が、プロピレン単独重合体、あるいは、エチレン及び炭素数が4~8の - オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン若しくは - オレフィンの含量の総和が10wt%以下である。

(ii) プロピレン系エラストマー成分(B)がエチレン及び炭素数が4~8の - オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン若しくは - オレフィンの含量の総和が結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレン若しくは - オレフィンの含量の総和よりも高い。

【請求項2】

結晶性ポリプロピレン成分(A)とプロピレン系エラストマー成分(B)の重量比が1

20

0 : 90 ~ 90 : 10 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 3】

プロピレン系エラストマー成分 (B) がプロピレンと 1 - ブテンのランダム共重合体、若しくは、プロピレンとエチレンと 1 - ブテンのランダム共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 4】

アルコール (D) と有機アルミニウム化合物 (C') を接触させる事による反応生成物 (E) を製造し、この反応生成物 (E) を第 2 工程の重合が開始する前に結晶性ポリプロピレン成分 (A) と接触させることにより添加したことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

10

【請求項 5】

アルコール (D) と有機アルミニウム化合物 (C') を接触させる事により反応生成物 (E) を製造し、この反応生成物 (E) を第 2 工程のプロピレン系エラストマー成分 (B) の重合を行う反応器に添加することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 6】

有機アルミニウム化合物 (C) のアルミニウム原子当たりの使用量に対する、反応生成物 (E) の主要構成要素であるアルコール (D) の使用量の比が  $0.001 \sim 10 \text{ mol/mol}$  (C) の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

20

【請求項 7】

第 2 工程を気相法で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系ブロック共重合体の製造方法に関するものである。詳しくは、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスが高いプロピレン系ブロック共重合体を製造する方法であって、流動性が高く取り扱いの容易な重合体粒子を形成する方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

40

このような熱可塑性エラストマーのうち、プロピレン系ブロック共重合体からなるもの、すなわち、第 1 工程で結晶性ポリプロピレンを製造し、第 2 工程でプロピレン - エチレン共重合体エラストマーを製造する、いわゆるブロックタイプのリアクター TPO と称されるものは、ランダムコポリマータイプのエラストマーに較べて耐熱性と強度および生産性に優れている。また、機械的な混合により製造されるエラストマーに対して、生成物の品質が安定し製造工程の短縮化により製造コストが低下し、耐熱性及び強度などに優れ、エラストマーの分散性もよく、エラストマー組成を広く可変にできるなどの有利な特徴を有することから、近年とみに利用が広まってきている。

【0004】

より結晶性の低い、より柔軟なリアクター TPO を製造する為の技術開発も進められて

50

いる。リアクターＴＰＯとしてのプロピレン系ブロック共重合体の柔軟性を高める方法として、第１工程で製造する結晶性ポリプロピレンの結晶性を下げる方法、第２工程で製造するプロピレン－エチレン共重合体エラストマーの割合を増やす方法、同エラストマーの結晶性を下げる方法、などを挙げる事ができる。

この様なプロピレン系ブロック共重合体を製造する為に、従来使われていたチーグラ－触媒の代わりにメタロセン系触媒を用いた検討例が増えて来ている（特許文献１、２参照）。メタロセン触媒は活性点が均一であり、チーグラ－触媒と較べて結晶性分布と分子量分布が狭いために、結晶性ポリプロピレンやプロピレンエチレン共重合体エラストマーの結晶性を下げる為にモノマーの含量を高めた場合であっても、チーグラ－触媒を用いた場合よりも製品のべたつきが少ないという利点を有している。また、メタロセン触媒の利用とあわせて、第１工程と第２工程の両方を気相重合で行う方法が用いられる事も多い。

#### 【０００５】

第２工程で製造するエラストマーの結晶性を下げる方法として、プロピレン、エチレン以外の－オレフィンを用いてプロピレン－エチレン－－オレフィン共重合体エラストマーとする方法が知られている（特許文献３参照）。この様な－オレフィンを用いる事により、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスが高いリアクターＴＰＯを作る事が出来る。しかし、－オレフィンを用いる事でエラストマーの結晶性を下げた場合、プロピレン－エチレン共重合体エラストマーと比較してエラストマーの運動性が高まる為に、リアクターＴＰＯとしてのプロピレン系ブロック共重合体粒子の流動性が低下し、反応器内壁や移送配管中で付着や閉塞を起こすなどの問題が生じやすいという技術的な課題があった。メタロセン触媒を用いてもなお、この問題は解決し切れていない。

#### 【０００６】

一方で、リアクターＴＰＯに限らず、プロピレン系ブロック共重合体の粒子性状を改善する目的で、重合抑制剤の存在下で共重合体エラストマーを製造する第２工程を行う方法が知られている（特許文献４～７参照）。重合抑制剤としては、酸素分子、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、が開示されているが、十分に結晶性が低く粒子性状の良好なプロピレン系ブロック共重合体粒子を得るには効果が充分ではなく、更なる技術開発が求められていた。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【０００７】

本発明における課題は、上述した技術背景を踏まえて、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスが高いリアクターＴＰＯとしてのプロピレン系ブロック共重合体を製造する方法であって、非常に結晶性が低いプロピレン系ブロック共重合体であっても、流動性が高く取り扱いの容易な重合体粒子を形成する方法を開発する事にある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【０００８】

本発明者は、非常に結晶性の低いプロピレン系ブロック共重合体の製造に際し、重合抑制剤の構造と得られる重合体粒子の粒子性状の関係、並びに、当該重合抑制剤とメタロセン触媒および有機アルミニウム化合物との間に起こりうる化学反応との関係について鋭意検討を行った結果、活性水素を有する化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物を重合抑制剤として用いる事により、極めて流動性が高く取り扱いの容易な重合体粒子が得られる事を見出し、本発明に至った。

#### 【０００９】

第１工程で結晶性ポリプロピレンを製造し、第２工程でプロピレンとエチレン及び／又は－オレフィンとの共重合体エラストマーを製造する、リアクターＴＰＯとしてのプロピレン系ブロック共重合体の製造において、活性水素を有する化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物の存在下に第２工程を行う事を特徴とする新規な本発明は、基本的に以下の（１）～（８）の発明単位から構成される。

#### 【００１０】

(1) 本発明の第1の特徴は、メタロセン触媒及び有機アルミニウム化合物(C)の存在下で、下記特性(i)を満たす結晶性ポリプロピレン成分(A)を製造する第1工程と、前記メタロセン触媒、前記有機アルミニウム化合物(C)及び前記結晶性ポリプロピレン成分(A)の存在下で、下記特性(ii)を満たすプロピレン系エラストマー成分(B)を製造する第2工程とを含むプロピレン系ブロック共重合体の製造方法であって、前記第2工程にアルコール(D)と有機アルミニウム化合物(C')の使用量の比が0.001~2mol/mol-Al(C')の範囲内にある、アルコール(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を添加することを特徴とする前記方法。

(i) 結晶性ポリプロピレン成分(A)が、プロピレン単独重合体、あるいは、エチレン及び炭素数が4~8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン若しくは $\alpha$ -オレフィンの含量の総和が10wt%以下である。

(ii) プロピレン系エラストマー成分(B)がエチレン及び炭素数が4~8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン若しくは $\alpha$ -オレフィンの含量の総和が結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレン若しくは $\alpha$ -オレフィンの含量の総和よりも高い、ということにある。

#### 【0011】

(2) 本発明の第2の特徴は、結晶性ポリプロピレン成分(A)とプロピレン系エラストマー成分(B)の重量比が10:90~90:10の範囲内にあることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、にある。

(3) 本発明の第3の特徴は、プロピレン系エラストマー成分(B)がプロピレンと1-ブテンのランダム共重合体、若しくは、プロピレンとエチレンと1-ブテンのランダム共重合体であるプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、にある。

(4) 本発明の第4の特徴は、アルコール(D)と有機アルミニウム化合物(C')を接触させる事による反応生成物(E)を製造し、この反応生成物(E)を第2工程の重合が開始する前に結晶性ポリプロピレン成分(A)と接触させることにより添加することを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、にある。

#### 【0012】

(5) 本発明の第5の特徴は、アルコール(D)と有機アルミニウム化合物(C')を接触させる事による反応生成物(E)を製造し、この反応生成物(E)を第2工程のプロピレン系エラストマー成分(B)を重合を行う反応器に添加することを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、にある。

(6) 本発明の第6の特徴は、有機アルミニウム化合物(C)のアルミニウム原子当たりの使用量に対する、反応性生物(E)の主要構成要素であるアルコール(D)の使用量の比が0.001~10mol/mol-Al(C)の範囲内にあることを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、にある。

(7) 本発明の第7の特徴は、第2工程を気相法で行うことを特徴とするプロピレン系ブロック共重合体の製造方法、にある。

という手段により、本発明の課題を解決することができたものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明の製造法を用いる事により、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスが高いリアクターTPOとしてのプロピレン系ブロック共重合体を極めて安定に製造する事ができる。特に、本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性に優れているばかりでなく、重合後の共重合体にべたつきがなく、重合体粒子の流動性にすぐれており、反応周辺機器への共重合体の付着防止に配慮する必要がなく、乾燥により粒子とした場合に、さらさらとした粒子径が近似する粉末になる。さらに、この粒子はべた

10

20

30

40

50

つきが無いので、粉末、粒子、ペレットにしても、梱包、保管、流通および積み重ねなどの時間経過を伴う取り扱いにおいて粘着や凝集することもなく、常にさらさらした性質を有しているので、取り扱い易い成形用の原料粉末形態を維持することになる。この粉末を造粒や、加工の為にホッパーやフィーダに供給する場合に、流動性が良いので取り扱いやすく、定量に安定した一定量をコンスタントに供給できるとともに、吐出量も安定しており、品質のよい安定した製品ができる。この共重合体の粉末、粒子、ペレットなどを用いて慣用の装置により成形する場合にも、金型への粘着、付着が少なく、しかも成形品の成形周辺機器への付着やブロッキングがないので、高い成形性や、成形効率性を高めることが期待できるとともに、外観の良い品質の良い成形品を製造することが期待される。また、良質の粉末の場合に、添加剤とドライブレンドをすることが期待されるので、粒子径が近似する粉末であるという理由に起因して、均一なブレンド効果により、外観、品質の良い成形ができるとともに、成形性の合理化や成形効率を高めることが期待できる。

10

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0014】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

本発明の最良の実施形態として、プロピレン単独またはプロピレンとエチレン及び炭素数が4～8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種類のコモノマーを含むプロピレンのモノマー混合物を、メタロセン触媒(M)および有機アルミニウム化合物(C)の存在下で重合する第1工程により(i)プロピレン単独重合体、あるいは、エチレン及び炭素数が4～8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンの含量の総和が10wt%以下である結晶性ポリプロピレン成分(A)を製造し、次いでそれにさらに活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を重合系に適量添加して、その存在下でプロピレンとコモノマーの混合物を重合する第2工程により、(ii)エチレン及び炭素数が4～8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンの含量の総和が結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレン及び $\alpha$ -オレフィンの含量の総和よりも高い、特性を有するプロピレン系エラストマー成分(B)を製造するという、少なくとも第1工程と第2工程からなる2段、またはこの重合工程を例えば、2～6段と繰り返す多段重合によるプロピレン系ブロック共重合体の製造方法を達成することができたものである。

20

30

##### 【0015】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、重合段階で、結晶性ポリプロピレン成分(A)の結晶相(ハードセグメント)にエラストマー成分(ソフトセグメント)を導入することにより、モルホロジーを制御して物性を改良するものである。本発明を実施するに於いては、メタロセン触媒(M)および有機アルミニウム化合物(C)の存在する重合系で重合する第1工程において使用する、メタロセン触媒(M)を構成する下記1-(3)成分(c)で示す任意成分である有機アルミニウム化合物成分(c)と、下記2-(4)有機アルミニウム(C)項で示す有機アルミニウム化合物(C)とは、同一の化合物を用いる事も有り得るが、触媒調製時に用いる場合と重合時に用いる場合とでは環境も触媒や重合体粒子の状態も異なる為、(c)と(C)では別種の機能を果たすものである。有機アルミニウム化合物(C)は主に不純物を無害化するスカベンジャーとしての機能を有し、この化合物を存在させた重合系で、第1工程を行う事により、プロピレン系モノマーの重合が安定に進行するという観点で有用であるばかりでなく、第2工程において、重合系に一種の重合抑制剤として作用する特定の化合物である活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を添加すること、その場合に、前段のその有機アルミニウム化合物(C)が後段のヒドロキシ化合物(D)化合物の作用形態、例えば、重合体粒子内部への拡散の制御に効能を発揮するにおいても寄与するという有意義な役割を果たすという知見に基づくものである。一方で、触媒調製時に用いられる任意成分である有機アルミニウム化合物(c)は高活性の触媒を如何に安定して製造するか

40

50

という観点で用いられるものであり、両者の機能が異なる事は明らかである。

【 0 0 1 6 】

次いで第 2 工程で取り扱われる活性水素を有する化合物 ( D ) と有機アルミニウム化合物 ( C ' ) との反応生成物 ( E ) を製造する為に、下記 2 - ( 5 ) 有機アルミニウム化合物 ( C ' ) 項に示す有機アルミニウム化合物 ( C ' ) は、有機アルミニウム化合物 ( C ) とは、有機アルミニウム化合物として用語上は同一の範疇に属する化合物であり、同一の化合物または別種の化合物でも実施できるが、その化合物の利用形態が異なり、下記にその有機アルミニウムの機能および化合物の詳細を説明すると共に、その各種の化合物を例示する。

【 0 0 1 7 】

各工程における重合に供されるプロピレンモノマーとしては、第 1 工程で重合するモノマー仕様は、結晶性ポリプロピレン成分 ( A ) がプロピレン単独重合体である場合には、プロピレンモノマー単独を使用するが、それがプロピレンのランダム共重合体である場合には、その共重合体を構成するコモノマーである、エチレン及び炭素数が 4 ~ 8 の - オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のコモノマーをプロピレンに含ませたモノマー混合物をプロピレン系モノマーとして使用する。この第 1 工程に有機アルミニウム化合物 ( C ) を添加するが、この化合物の機能は基本的に不純物を無害化するスカベンジャーである。

同様に、第 2 工程で重合するモノマー仕様としては、プロピレン系エラストマー成分 ( B ) を構成する主要構成単位はプロピレンであるから、プロピレンにエチレン及び炭素数が 4 ~ 8 の - オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のコモノマーを所定量含ませたプロピレンモノマー混合物を使用する。

【 0 0 1 8 】

この第 2 工程において使用する本発明の重要な、活性水素を有する化合物 ( D ) と有機アルミニウム化合物 ( C ' ) との反応生成物 ( E ) の仕様、調整および取り扱い、後述の 2 - ( 6 ) 反応生成物 ( E ) 項、2 - ( 7 ) 反応性生物 ( E ) の使用方法で詳細に実施態様を説明をする。反応生成物 ( E ) は粒子性状を改善する機能を有する化合物であり、第 1 工程に用いられる有機アルミニウム化合物 ( C ) とは本質的に機能が異なる。有機アルミニウム化合物 ( C ' ) はこの反応生成物 ( E ) を形成する為に必要な構成要素であって、その機能が第一工程で添加される有機アルミニウム化合物 ( C ) と異なる事は明白である。また、触媒調製時に用いられる任意成分である有機アルミニウム化合物 ( c ) は高活性の触媒を如何に安定して製造するかという観点で用いられるものであり、有機アルミニウム化合物 ( C ) ( C ' ) とは機能が異なる事は明らかである。

【 0 0 1 9 】

本発明の課題の一つは、プロピレン系ブロック共重合体の、特にべたつきの問題ともいえる、重合体の粒子の相互のべたつきの問題、および重合装置、成形機または加工器機へのべたつきの問題を、重合段階で解決したものであり、これにより、重合段階、流通段階、造粒段階、成形段階において、極めて有利な特性を備えているプロピレン系ブロック共重合体を提供したことになる。特に、第 2 工程の重合が終了した重合後の本発明のプロピレン系ブロック共重合体を、例えば、通常の乾燥により粒子として回収した場合に、べたつきがなく、流動性が良いということは、反応器及び反応器周辺機器へ共重合体が付着することも少なく、重合段階の効率を見ても、回収、清掃、継続、などの重合器機の再稼働などの実施や取り扱いにおいて、省力的かつ省エネ的に非常に有利な波及効果がある。

本発明は、このような技術課題を、特に、第 2 工程におけるプロピレン系エラストマー成分 ( B ) を製造する為の重合を実施する段階で、重合器に活性水素を有する化合物 ( D ) と有機アルミニウム化合物 ( C ' ) との反応生成物 ( E ) を重合系に適量添加するという、少なくとも一種の反応生成物 ( E ) のその存在下で重合することにより、プロピレン系ブロック共重合体の、特に重合体粒子のべたつきや、流動性の問題を解決することができたものである。

【 0 0 2 0 】

重合粒子のべたつき防止の作用効果の定量的な表示を示すと、本発明の活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を添加することによる重合体粒子のべたつきの状態の有無、即ち、その流動性の程度を表す定量的な指標の一つとして、第2工程の重合後に回収する重合体粒子は回収後に、乾燥して、その粒子または粉末をASTM D1895-69に準拠して共重合体の嵩密度(g/cc)を調査して定量的に表示することにより評価することができる。べたつきの無い流動性の状態の定量的な値の指標を「ポリマーBD」という用語で略称表示すると、以下のことが言える。即ち、ヒドロキシ化合物(D)を添加することにより第2工程の重合を実施すれば、BDが通常は0.35~0.50 g/cc程度の範囲のもの、好ましくは0.37~0.45 g/cc程度の範囲のものを任意に製造することができる。一例として実施例1の仕様で製造されたものは、BDが0.38 g/ccであり、これに対して、同じ重合条件で反応生成物(E)を添加しない場合には、BDが0.36 g/cc以下~測定不能のものが多くなる。いずれにせよ、べたつきの程度は、プロピレン系エラストマー成分(B)の重合条件や、モノマー使用の違いに起因して変わる性格のものであるが、同じモノマー仕様および重合条件でプロピレン系ブロック共重合体を製造する場合に、特に第2工程のプロピレン系エラストマー成分(B)の重合段階で、反応生成物(E)の添加の有無により、BDに0.01~0.10 g/cc程度の較差が見られる。さらに、製造条件を同じにしても、反応性生物(E)の代わりに、活性水素を有する化合物(D)だけのもの、例えば炭素数4未満である、エタノールのような化合物を使用して重合を実施した場合のもの、或いは有機アルミニウム化合物だけを使用して重合を実施した場合には、BDが0.30 g/cc程度~測定不能のものが製造できる。いずれにせよ、同一の重合条件でプロピレン系ブロック共重合体を製造した場合に、第2工程における活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)の添加の有無は、BDにおいて0.01~0.10 g/cc程度の較差として現れる、特に、第2工程に、「反応生成物(E)」が存在しないと、プロピレン系ブロック共重合体は、べたつきの強い粒子が製造される為に、全く流動しない為、取り扱い上から慣用の装置では、比較例に見るとおり、BDが測定できないという結果になる場合が多い。

#### 【0021】

このように、プロピレン系ブロック共重合体の製造方法において、特に第2工程のプロピレン系エラストマー成分(B)を製造する重合工程により製造されるエラストマー成分(B)が、流動性や、べたつきの性質に関係する場合が多い。第2工程の重合モノマーは、エチレン及び炭素数が4~8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーとプロピレンからなるものであり、プロピレン系エラストマー(B)は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンなどのコモノマーを任意に、所定量を任意に含むランダム共重合体である。そのプロピレン、コモノマーの種類の選定や量によって、共重合体がエラストマーになりやすく、べたつきにも若干影響することが想定できるが、第1、第2工程の、モノマー仕様の種類や量、触媒および重合条件をほぼ同じにして、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)の添加の有無の条件下で製造されたプロピレン系ブロック共重合体のべたつき(BD)を対比すれば、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を添加することにより、BDが0.01~0.10 g/cc程度の重合体粉末の嵩密度の違いが現れること、これが、即ち粒子のBDの差としてべたつきの有無の評価の指標として顕著に現れる。

以下に、本発明を実施する為の適正な形態を順次詳細に説明をする。

#### 【0022】

##### 1. メタロセン触媒

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の製造方法はメタロセン触媒の使用を必須とするものである。チーグラ触媒を使用すると、比較的柔軟性の劣るプロピレン系ブロック共重合体の製造であってもべたつき等の問題が生じる。この点については既出の特許文献に開示されている通りである。

本発明の骨子は特定の構造を有するヒドロキシ化合物の存在下でプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）を製造する第２工程を行う事にあり、メタロセン触媒の種類は特に限定されるものではない。本発明に用いる事が出来るメタロセン触媒の代表的な例として、下記の成分（ａ）、（ｂ）、及び、任意成分である成分（ｃ）からなるメタロセン触媒を挙げることができる。

成分（ａ）：一般式（１）で表される遷移金属化合物から選ばれる少なくとも１種のメタロセン遷移金属化合物

成分（ｂ）：下記（ｂ－１）～（ｂ－４）から選ばれる少なくとも１種の固体成分

（ｂ－１）有機アルミ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

成分（ｃ）：有機アルミニウム化合物

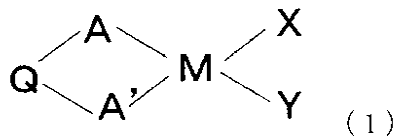
【００２３】

１－（１）成分（ａ）

成分（ａ）は、下記の一般式（１）で表される遷移金属化合物から選ばれる少なくとも１種のメタロセン遷移金属化合物である。

【００２４】

【化１】



（式中、ＡおよびＡ'は置換基を有していてもよい共役五員環配位子、Ｑは二つの共役五員環配位子間を任意の位置で架橋する結合性基、Ｘ及びＹは、助触媒と反応してオレフィン重合能を発現させる共有結合性補助配位子、Ｍは、周期律表第４族の遷移金属である）

上記一般式中、共役五員環配位子は置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基誘導体である。置換基を有する場合、その置換基の例としては、炭素数１～３０の炭化水素基（ハロゲン、珪素、酸素、硫黄などのヘテロ原子を含有していてもよい）が挙げられ、この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数存在するときにその内の２個がそれぞれ他端（－端）で結合してシクロペンタジエニルの一部と共に環を形成していてもよい。この置換基の他の例としては、インデニル基、フルオレニル基、またはヒドロアズレニル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよく、中でもインデニル基またはヒドロアズレニル基が好ましい。

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

ＸおよびＹの補助配位子は、成分（ｂ）などの助触媒と反応してオレフィン重合能を有する活性なメタロセンを生成させるものであり、各々水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、あるいは酸素、窒素、ケイ素等のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基が例示できる。これらのうち好ましいものは、炭素数１～１０の炭化水素基、あるいはハロゲン原子である。

Ｍは、チタン、ジルコニウム、ハフニウムである。特に、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

さらに上記遷移金属化合物の中でも、プロピレンの立体規則性重合を進行させ、かつ得られるプロピレン重合体の分子量が高いものが好ましい。具体的には、特開平１－３０１７０４号公報、特開平４－２２１１６９４号公報、特開平６－１００５７９号公報、特表２

10

20

30

40

50



002-535339号公報、特開平6-239914号公報、特開平10-226712号公報、特開平3-193796号公報、特表2001-504824号公報などに記載の遷移金属化合物が好ましく挙げられる。

【0025】

上記遷移金属化合物の非限定的な例として、下記のことを挙げるができる。

- (1) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス(2-メチルシクロペンタジエニル)]ジルコニウム
- (2) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)]ジルコニウム
- (3) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス(2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)]ジルコニウム 10
- (4) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウム
- (5) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウム
- (6) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニル-インデニル)(2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル)]ジルコニウム
- (7) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチル-4-t-ブチルフェニル-インデニル)(2-イソプロピル-4-t-ブチルフェニル-インデニル)]ジルコニウム 20
- (8) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-フェニル-インデニル}]ジルコニウム
- (9) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-チエニル)-4-フェニル-インデニル}]ジルコニウム
- (10) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-(2-ナフチル)-インデニル}]ジルコニウム
- (11) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-t-ブチルフェニル)-インデニル}]ジルコニウム
- (12) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウム 30
- (13) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウム
- (14) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-t-ブチルフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウム
- (15) 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-ピフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウム
- (16) ジクロロ[1, 1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル}]ジルコニウム
- (17) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウム 40
- (18) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウム
- (19) ジクロロ{1, 1'-ジメチルシリレン(2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウム
- (20) ジクロロジメチルメチレン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニル)ジルコニウム
- (21) ジクロロジメチルメチレン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウム
- (22) ジクロロジメチルメチレン(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 50

、10 - オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウム

上記で表される好ましい化合物は、煩雑な多数の例示を避けて代表的例示化合物のみ記載した。中心金属がジルコニウムの化合物を記載したが、同様のハフニウム化合物も使用可能であることは言うまでもなく、また、種々の配位子や架橋結合基あるいは補助配位子を任意に使用しうることは自明である。

#### 【0026】

##### 1 - (2) 成分 (b)

成分 (b) として、上述した成分 (b - 1) ~ 成分 (b - 4) から選ばれる少なくとも1種の固体成分を使用する。これらの各成分は公知のものであり、公知技術の中から適宜選択して使用することができる。その具体的な例示や製造方法については、特開2002 - 284808号公報、特開2002 - 53609号公報、特開2002 - 69116号公報などに詳細な例示がある。

ここで、成分 (b - 1)、成分 (b - 2) に用いられる微粒子状単体としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、シリカアルミナ、シリカマグネシアなどの無機酸化物、塩化マグネシウム、オキシ塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化ランタンなどの無機ハロゲン化物、さらには、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレンジビニルベンゼン共重合体、アクリル酸系共重合体などの多孔質の有機単体を挙げることができる。

また、成分 (b) の非限定的な具体例としては、成分 (b - 1) として、メチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン、ブチルボロン酸アルミニウムテトライソブチルなどが担持された微粒子状担体を、成分 (b - 2) として、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) ボレートなどが担持された微粒子状担体を、成分 (b - 3) として、アルミナ、シリカアルミナ、塩化マグネシウム、フッ素化合物処理した後に、か焼したシリカアルミナ、ペンタフルオロフェノールとジエチル亜鉛等の有機金属化合物を反応させ、さらに水と反応後、同生成物を担持したシリカなどを、成分 (b - 4) として、モンモリロナイト、ザコウナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチープンサイト、ベントナイト、テニオライトなどのスメクタイト族、パーミキュライト族、雲母族などが挙げられる。これらは、混合層を形成しているものでもよい。

上記成分 (b) の中で特に好ましいものは、成分 (b - 4) のイオン交換性層状珪酸塩であり、さらに好ましい物は、酸処理、アルカリ処理、塩処理、有機物処理などの化学処理が施されたイオン交換性層状珪酸塩である。

#### 【0027】

##### 1 - (3) 成分 (c)

必要に応じて成分 (c) として用いられる有機アルミニウム化合物の例は、



(式中、Rは、炭素数1から20の炭化水素基、Xは、水素、ハロゲン、アルコキシ基、aは0 < a ≤ 3の数)

で示されるトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムまたはジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシドなどのハロゲンもしくはアルコキシ含有アルキルアルミニウムである。またこの他に、メチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類なども使用できる。これらのうち特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

#### 【0028】

##### 1 - (4) 触媒の形成

成分 (a)、成分 (b) および必要に応じて成分 (c) を接触させて触媒とする。その接触方法は特に限定されないが、以下のような順序で接触させることができる。また、こ

の接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンによる予備重合時に行ってもよい。なお、オレフィンの重合時に有機アルミニウム化合物を用いる場合は、後述の有機アルミニウム(c)として扱い、触媒の任意成分(c)としては扱わない。これは、仮に同一の化合物を用いた場合であっても用いられる環境と工程が異なる為に両者の機能が異なるが故である。

- 1) 成分(a)と成分(b)を接触させる
  - 2) 成分(a)と成分(b)を接触させた後に成分(c)を添加する
  - 3) 成分(a)と成分(c)を接触させた後に成分(b)を添加する
  - 4) 成分(b)と成分(c)を接触させた後に成分(a)を添加する
- その他、三成分を同時に接触させてもよい。

10

本発明で使用する成分(a)、(b)及び(c)の使用量は任意である。例えば、成分(b)に対する成分(a)の使用量は、成分(b) 1 g に対して、好ましくは  $0.1 \mu\text{mol} \sim 500 \mu\text{mol}$ 、特に好ましくは  $0.5 \mu\text{mol} \sim 100 \mu\text{mol}$  の範囲である。成分(b)に対する成分(c)の使用量は、成分(b) 1 g に対し、好ましくは遷移金属の量が  $0.001 \text{mmol} \sim 100 \text{mmol}$ 、特に好ましくは  $0.005 \text{mmol} \sim 50 \text{mmol}$  の範囲である。したがって、成分(a)に対する成分(c)の量は、遷移金属のモル比で  $0.002 \sim 106$ 、好ましくは  $0.02 \sim 105$ 、特に好ましくは  $0.2 \sim 104$  の範囲内である。

#### 【0029】

本発明の触媒は、予め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することが好ましい。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、スチレンなどを使用することが可能であり、特にプロピレンを使用することが好ましい。オレフィンの供給方法は、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供給方法やその組み合わせ、段階的な変化をさせるなど、任意の方法が可能である。予備重合温度と時間は、特に限定されないが、各々  $20 \sim 100$ 、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)に対し、好ましくは  $0.01 \sim 100$ 、さらに好ましくは  $0.1 \sim 50$  である。予備重合を終了した後に、触媒の使用形態に応じ、そのまま使用することが可能であるが、必要ならば乾燥を行うことも可能である。

20

30

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

#### 【0030】

### 2. 重合方法

#### 2-(1) 逐次重合

本発明を実施するに際しては、結晶性ポリプロピレン成分(A)とプロピレン系エラストマー成分(B)を逐次重合することが必要である。具体的には、第1工程において結晶性ポリプロピレン成分(A)を重合した後で、第2工程においてプロピレン系エラストマー成分(B)を重合する事が必要である。本発明の効果を阻害しない限り、第1工程の前、第1工程と第2工程の間、第2工程の後、の任意の箇所で他の重合を行っても問題はない。

40

逐次重合を行う際には、バッチ法と連続法のいずれを用いることも可能であるが、一般的には生産性の観点から連続法を用いることが望ましい。

バッチ法の場合には、時間と共に重合条件を変化させることにより単一の重合反応器を用いて結晶性ポリプロピレン成分(A)とプロピレン系エラストマー成分(B)を個別に重合することが可能である。本発明の効果を阻害しない限り、複数の重合反応器を並列に接続して用いてもよい。

連続法の場合には結晶性ポリプロピレン成分(A)とプロピレン系エラストマー成分(B)を個別に重合する必要から2個以上の重合反応器を直列に接続した製造設備を用いる

50

必要がある。結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）を製造する第１工程に対応する重合反応器とプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）を製造する第２工程に対応する重合反応器については直列の関係になくてはならないが、第１工程、第２工程のそれぞれについて複数の重合反応器を直列及び／又は並列に接続して用いてもよい。

#### 【００３１】

第１工程で結晶性プロピレン成分（Ａ）を重合により製造し、第２工程でプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）を重合により製造するという、少なくとも二段階重合を採用することを必須としながらも、第１工程と第２工程は直結したラインにおいて実施する連続法が生産性から好ましいが、各工程がそれぞれ独立して重合操作する、いわゆるバッチ法においても実施することもできるので、現場の状況を考慮して任意に選定できる。まず、第１工程を実施する詳細な実施態様は、ただ１個の重合反応器だけで実施する態様ばかりでなく、例えば、複数の個別の重合反応器を一番重合反応器、二番重合反応器、さらには必要により三番重合反応器というように任意に配置した、いわゆる直列型配置した個別重合装置で実施することも可能である。その直列型反応器を一行、二行、三行というように、任意に並列に並べた並列型重合装置により実施するという、いわゆる複合型重合反応器で実施することもできる。その複合型重合反応器を構成する個別の反応器には、供給するプロピレンモノマー仕様としては、例えば、エチレン及び炭素数が４～８の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種類のモノマーとプロピレンの構成割合が、エチレン含量の例において見れば、一番重合反応器のエチレン含量が１ｗｔ％、二番重合反応器のエチレン含量が１６ｗｔ％、三番重合反応器のエチレン含量が８ｗｔ％というように、モノマー含有量に違いを持たせることも可能である。その複合反応器が第１工程の結晶性プロピレン成分（Ａ）の重合製造の範疇に属する手法で実施している場合にあっては、その各反応器のプロピレン系重合生成物に含まれるエチレンの含有量を求め、各反応器のエチレン含有量を平均することになり、第１工程の結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）を規定する（ｉ）プロピレン単独重合体、あるいは、エチレン及び炭素数が４～８の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンの含量の総和が１０ｗｔ％以下である、という特性を満たしていなくてはならない。

#### 【００３２】

同様に、第２工程でプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）を製造する場合の実施態様は、第１工程を実施する手法と同様に、ただ１個の重合反応器だけで実施する態様ばかりでなく、複数の直列型反応器および並列型反応器を任意に採用した、いわゆる複合型重合反応器により実施することができる。重合に供給するモノマー仕様についても、第１工程の手法と同じことが言える。第２工程を複合型重合反応器により実施する場合には、個別の反応器ごとに、重要な必須の活性水素を有する化合物（Ｄ）と有機アルミニウム化合物（Ｃ'）との反応生成物（Ｅ）を添加することによりべたつきを防止する対策が必要である。いずれにせよ、第２工程の範疇に属する複合型重合反応器による手法で実施する場合には、プロピレン系エラストマー成分（Ｂ）が、

（ｉｉ）エチレン及び炭素数が４～８の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンの含量の総和が結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）のエチレン及び $\alpha$ -オレフィンの含量の総和よりも高いという、特性を満たしていなくてはならない。

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、重合段階で、結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の主成分の結晶相（ハードセグメント）にエラストマー成分（ソフトセグメント）を導入したものであり、第１工程と第２工程におけるモノマー仕様の種類および含有量の一部が例え共通する場合があっても、第１工程による結晶性プロピレン成分（Ａ）と第２工程のプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）の両者は、ポリマーの技術常識からして、物性上または組織上において明確に相違するので、混同することはない。

#### 【００３３】

### ２ - （２）重合プロセス

重合プロセスはバルク法又は気相法を用いることができる。バルク法と気相法の間条件的な条件として超臨界条件を用いることも可能であるが、実質的には気相法と同等であるため、特に区別することなく気相法に含める。なお、多槽連続重合プロセスの場合、バルク法の重合反応器の後に気相法の重合反応器を付ける場合があるが、この場合は当業界の慣例にしたがってバルク法と呼ぶ事にする。また、バッチ法の場合に第1工程をバルク法で行い第2工程を気相法で行う事もあるが、この場合も同様にバルク法と呼ぶ事にする。

また、バルク法と気相法のそれぞれにおいて種々のプロセスが提案されている。攪拌（混合）方法や除熱方法に違いがあるが、この観点において本発明は特段プロセス種を限定する事はない。

プロピレン系エラストマー成分（B）は炭化水素などの有機溶媒や液化プロピレンに溶けやすいため、プロピレン系エラストマー成分（B）の製造を行う第2工程は気相法を用いることが好ましい。

結晶性ポリプロピレン成分（A）の製造を行う第1工程はバルク法であっても気相法であっても問題ないが、より柔軟性の高い製品を製造する為に比較的結晶性の低い結晶性ポリプロピレン成分（A）を製造する場合には、付着などの問題を避けるために気相法を用いることが望ましい。

したがって、連続法を用いて、まず、結晶性ポリプロピレン成分（A）の製造を行う第1工程を気相法で行い、引き続きプロピレン系エラストマー成分（B）の製造を行う第2工程を気相法にて行う事が最も望ましい。

#### 【0034】

##### 2 - (3) 一般的な重合条件

重合温度は通常用いられている温度範囲であれば特に問題なく用いることができる。具体的には、0 ~ 200、好ましくは40 ~ 100の範囲を用いることができる。

重合圧力は選択するプロセスによって差異が生じるが、通常用いられている圧力範囲であれば特に問題なく用いることができる。具体的には、0より大きく200 MPaまで、好ましくは0.1 ~ 50 MPaの範囲を用いることができる。この際に、窒素などの不活性ガスを共存させても問題はない。

#### 【0035】

##### 2 - (4) 有機アルミニウム化合物（C）

メタロセン触媒はチーグラー触媒とは異なり、有機アルミニウム化合物を助触媒として用いる事が必須ではない。従って、活性化された触媒の形成という観点では重合反応器に有機アルミニウム化合物を添加する事は必ずしも必要ではない。しかし、オレフィンの重合反応は他の触媒反応と較べて極めて短時間に極めて多くの触媒サイクルが回るという点で特異的であり、その為不純物の影響を受けやすいという技術上の課題が存在する。この課題を解決する為に、通常の化成品と較べて遥かに純度の高い原料を用いたり、原料を更に精製して使用したり、種々の工夫がなされているのは周知の事実である。この観点で、重合反応器に反応性の高い有機アルミニウム化合物を添加し、不純物がメタロセン触媒と反応する前に有機アルミニウム化合物と反応させ無害化する手法が良く用いられる。

本発明においても有機アルミニウム化合物（C）を用いる事が必要である。有機アルミニウム化合物（C）を用いないと、後述の活性水素を有する化合物（D）と有機アルミニウム化合物（C'）との反応生成物（E）による活性抑制反応を安定に制御する事ができず、本発明の効果が得られない。また、上記の通り不純物の無害化効果も期待できる為、安定運転の観点で極めて重要である。

本発明の有機アルミニウム化合物（C）として任意の化合物を用いる事ができるが、好適な化合物の例はメタロセン触媒の任意成分である成分（c）と同様であり、とりわけ、トリイソブチルアルミニウムとトリオクチルアルミニウムが好ましい。

有機アルミニウム化合物（C）の使用量は不純物のレベルに応じて任意に設定することができる。一般的には、製造するプロピレン系ブロック共重合体の重量に対するアルミニウム原子のモル数として、0.001 ~ 1000 mmol - Al / kgの範囲内となる様に添加する。好ましくは、0.01 ~ 100 mmol - Al / kg、更に好ましくは、0.

10

20

30

40

50

1 ~ 20 mmol / kg の範囲内となる様に添加するのが良い。

【0036】

2 - (5) 活性水素を有する化合物 (D)

本発明の活性水素を有する化合物 (D) は有機アルミニウム化合物 (C') と反応することが出来る化合物であり、その為の反応部位として活性水素を有する事が必要である。活性水素を有する化合物 (D) の具体的な例としては、アルコール類、シラノール類、カルボン酸類、スルホン酸類、ヒドロキシカルボニル化合物類、アミン類、などを例示する事が出来る。この中で、アルコール類が最も好ましい。アルコール類として、直鎖状の脂肪族アルコール、環状の脂肪族アルコール、芳香族のアルコール、のいずれも用いる事が出来る。活性水素を有する化合物 (D) の炭素数は任意の値とする事が出来るが、炭素数が大きすぎると製品であるプロピレン系ブロック共重合体に残留する割合が高くなりすぎるので、30 以下である事が好ましい。より好ましくは20 以下、更に好ましくは15 以下である。活性水素を有する化合物 (D) として好ましい化合物の具体例を挙げると、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、t - ブタノール、n - ヘキサノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、ウンデカノール、ステアリルアルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、t - ブチルフェノール、ジ - t - ブチルフェノール、ジ - t - ブチルメチルフェノール、ナフチルアルコール、メトキシフェノール、などがある。幾何異性体 (n, i, t, o, m, p など) を記載しなかった例もあるが、上記の例示は全ての幾何異性体を含めた例示であるので、如何なる幾何異性体を排除するものではない。

10

20

【0037】

2 - (5) 有機アルミニウム化合物 (C')

本発明の有機アルミニウム化合物 (C') として任意の化合物を用いる事が出来るが、好適な化合物の例はメタロセン触媒の任意成分である成分 (c) と同様であり、とりわけ、トリイソブチルアルミニウムとトリオクチルアルミニウムが好ましい。

【0038】

2 - (6) 反応生成物 (E)

本発明の骨子は活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') との反応生成物 (E) の存在下でプロピレン系エラストマー成分 (B) を製造する第2工程を行う事にある。以下、反応生成物 (E) について詳細を述べる。反応生成物 (E) は活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') とを接触させる事により反応させて得られる生成物であり、接触生成物 (E) と呼ぶ事も出来る。

30

活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') との反応は通常の化学反応で用いられる方法で行う事が出来る。以下、具体的な項目について説明するが、本節2 - (6) で「両者の反応」と表現するものは「活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') との反応」の意味である。

両者の反応の反応様式はバッチ法で行っても良いし、連続法で行っても良い。両者の反応をきちんと制御するという観点で、バッチ法で反応させる方が好ましい。また、通常の化学反応と同様に不活性媒体で希釈する事も可能である。具体的には、炭化水素溶媒を用いる事が好ましく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、などを好ましい溶媒として例示する事が出来る。

40

【0039】

両者の反応において、活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') の添加順序は任意とする事が可能であり、

a) 最初に活性水素を有する化合物 (D) を反応器に添加し、その後有機アルミニウム化合物 (C') を添加する。

b) 最初に有機アルミニウム化合物 (C') を反応器に添加し、その後活性水素を有する化合物 (D) を添加する。

c) 反応器に、活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') を

50

同時に添加する。

のいずれの方法を用いても良い。

両者の反応は任意の温度で行う事ができるが、好ましくは $0 \sim 100$ 、更に好ましくは $10 \sim 50$ 、特に好ましくは $15 \sim 35$ である。温度が高すぎても低すぎても、温度制御にコストが掛かり好ましくない。

両者の反応は任意の時間で行う事ができる。活性水素を有する化合物と有機アルミニウム化合物との反応は極めて速い事が知られており、ほぼ拡散律速に近い速度を有していると言われている。従って、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')は接触と同時に反応すると考えて良い。従って、両者の反応を長い時間行う事にはあまり意味がないが、反応時間の設定を短くしすぎると工程管理の観点で難しくなる場合がある。両者の反応時間は、好ましくは $1 \sim 300$ 分、更に好ましくは $5 \sim 60$ 分である。なお、両者の反応を行う際に反応器に両者を添加する時間はこの反応時間には含めないものとする。

#### 【0040】

活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の使用量の比は、反応生成物(E)の性質を決める上で重要である。活性水素を有する化合物(D)の使用量は有機アルミニウム化合物(C')のアルミニウム原子当たりの使用量に対するモル比で $0.001 \sim 10 \text{ mol/mol-Al (C')}$ の範囲内となる様にするのが好ましい。より好ましくは、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/mol-Al (C')}$ 、更に好ましくは、 $0.1 \sim 2 \text{ mol/mol-Al (C')}$ の範囲内である。有機アルミニウム化合物(C')に対して活性水素を有する化合物(D)の使用量が少なすぎると、反応生成物(E)が有機アルミニウム化合物(C')と同じ様な性質になってしまい粒子性状の改良効果が出なくなるので好ましくない。逆に、有機アルミニウム化合物(C')に対して活性水素を有する化合物(D)の使用量が多すぎると、有機アルミニウム化合物(C')と反応していない活性水素化合物(D)が増えてくる為、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')とが反応して出来た化合物の寄与率が小さくなり、粒子性状の改良効果が小さくなるので好ましくない。

#### 【0041】

活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の使用量の比は、反応生成物(E)の性能に直接影響する性質を持っている。しかし、このDとC'の反応モル比は、等モル反応である必要がなく、若干の反応モル比を変えて実施できる。そのDとC'の反応モル比を変えたり、活性水素を有する化合物(D)を如何なる化合物にするかによっても、反応生成物の性能が若干変化する。したがって、反応生成物(E)をこのような特定の化学構造式で表される化合物であると特定して表示することは難しいが、いずれにせよ、DとC'からなり、その反応生成物(E)の範疇に属するものであれば、特に第2工程において、それを添加すれば、特にべたつき防止という挙動を示すことが明らかである。

一例を示すと、反応モル比を任意に変えることにより、容易に実施できるような技術事項であり、しかも、その反応生成物(E)の化合物を反応時点および反応生成物を容易に推定することもできる程度のことである。このような背景技術を考慮すれば、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)と特定しただけで当業者が容易に理解できるような技術事項であるから、反応生成物(E)と特定しただけでも、当業者が容易に技術事項を把握して、容易に実施および効果を確認することができる。

#### 【0042】

活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)を、プロピレン系エラストマー成分(B)を製造する第2工程を行うに際してどの程度使用するかも重要である。この際に、系中に存在する有機アルミニウム化合物(C)と反応生成物(E)との相互作用が重要となるので、活性水素を有する化合物(D)の使用量と有機アルミニウム化合物(C)の使用量の関係で反応生成物(E)の使用量を規定する事

にする。活性水素を有する化合物(D)の使用量は有機アルミニウム化合物(C)のアルミニウム原子当たりの使用量に対するモル比で $0.001 \sim 10 \text{ mol/mol-Al}$ (C)の範囲内となる様にするのが好ましい。より好ましくは、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/mol-Al}$ (C)、更に好ましくは、 $0.1 \sim 2 \text{ mol/mol-Al}$ (C)の範囲内である。有機アルミニウム化合物(C)に対して活性水素を有する化合物(D)の使用量が少なすぎると、反応生成物(E)の寄与率が小さくなり粒子性状の改良効果が出なくなるので好ましくない。逆に、有機アルミニウム化合物(C)に対して活性水素を有する化合物(D)の使用量が多すぎると、重合活性が下がりすぎてプロピレン系エラストマー成分(B)を十分に製造する事ができなくなる。

なお、触媒の任意成分として用いる事の出来る有機アルミニウム化合物(c)は活性水素を有する化合物(D)の使用量の計算には含めないものとする。

#### 【0043】

上記の様な活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)が効果的である理由については現在鋭意研究を進めている所であるが、メタロセン触媒及び有機アルミニウム化合物(C)との反応性と、プロピレン系ブロック共重合体粒子内部への拡散現象の2つが重要な意味を持っていると発明者は考えている。以下、発明者の考えを概説する。

そもそも、アルコールの様な活性水素を有する化合物(D)を重合抑制剤として用いてプロピレン系ブロック共重合体の粒子性状を改良する方法はチーグラ触媒を用いた製造技術の中で開発されてきたものである。チーグラ触媒はチタン原子を有する固体触媒成分を有機アルミニウム化合物によって活性化した触媒であり、固体触媒中のチタン化合物と有機アルミニウム化合物が反応して形成されたアルキル-Ti結合にプロピレンの様なモノマーが配位、挿入して重合が進むと考えられている。一般的に、プロピレンの重合を行う場合、アルコキシ-Ti化合物は好ましい固体触媒成分とはならず、アルコキシ-Al結合を有する有機アルミニウム化合物も好ましい助触媒ではない。従って、チーグラ触媒を用いたプロピレン系の重合反応場にアルコール化合物を共存させると、重合触媒能を有するアルキル-Ti結合とアルコール化合物が反応して不活性なアルコキシ-Ti化合物になったり、助触媒として必須の有機アルミニウム化合物がアルコール化合物と反応して助触媒能の乏しいアルコシアルミニウム化合物になったりして、重合反応が停止すると考えられる。プロピレン系ブロック共重合体は粒子として製造されるので、重合場に存在するアルコール化合物は粒子の外側から粒子の内部に向けて徐々に拡散すると考えられるが、拡散経路上に存在するTi化合物や有機アルミニウム化合物と反応するとその場で消費される為、主に粒子の外部の重合活性点における重合反応が停止し、粒子内部の重合活性点における重合反応は維持継続されることが出来る。従って、本発明のプロピレン系ブロック共重合体の柔軟性とは比較にならないほど硬いプロピレン系ブロック共重合体の製造ではあるが、チーグラ触媒を用いたプロピレン系ブロック共重合体の製造において、プロピレン-エチレン共重合体エラストマーの様なべたつきやすい重合体を製造する際にアルコール類を存在させると、粒子表面のプロピレン-エチレン共重合体エラストマーの生成量を抑制する事ができ、粒子表面のべたつきを抑制する事が出来るので粒子性状を改良する事ができると解釈されるのが通例である。

#### 【0044】

翻って、メタロセン触媒を用いたプロピレン系ブロック共重合体について考えてみよう。メタロセン触媒に関する記載の所でも触れておいたが、そもそも重合場に添加する有機アルミニウム化合物(C)はメタロセン触媒の助触媒ではなく、不純物の無害化を狙って添加されているに過ぎない。メタロセン触媒における重合活性点は、成分(b)の様な活性化剤によるアルキル化とカチオン化を受けたアルキル-遷移金属結合であると言われていたが、チーグラ触媒とは異なる構造を有している為、各種化学種との反応性も異なると考えなくてはならない。実施例、比較例の所で具体的に例示するが、アルコール化合物は必ずしも触媒毒とはならず、逆に活性を高める効果がある場合もある。つまり、重合能を有する重合活性点の構造と反応性が異なり、重合場に共存する有機アルミニウム化合物

10

20

30

40

50



(C)の役割が異なる為、メタロセン触媒を用いたプロピレン系ブロック共重合体の粒子性状改良の為の重合抑制剤を開発する上で、チーグラ触媒を用いたプロピレン系ブロック共重合体の粒子性状改良の為の重合抑制剤の公知技術は全く参考とならず、新たな技術開発を一から始めなくてはならない。

#### 【0045】

アルコール化合物が必ずしも触媒毒とならない事から、公知技術の様にメタロセン触媒を用いた重合場にアルコール化合物を直接添加した場合、粒子表面を選択的に失活させる事ができない。一方で、本発明における活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)を用いる場合には、活性水素を有する化合物(D)は事前に有機アルミニウム化合物(C')と反応している為に直接メタロセン化合物と作用する事がない。従って、活性水素を有する化合物(D)を直接重合場に添加した場合に起こりうる多種多様の化学反応に代えて、制御された均一の化学種により粒子表面を選択的に失活させる事が出来るのではないかとと思われる。恐らくは、反応生成物(E)としてアルミニウム原子を核とした比較的大きな化学種が生成し、それが重合活性点に隣接、若しくは、近傍に存在する有機アルミニウム化合物(C)と錯化して複合アルミニウム化合物を形成し、このアルミニウム化合物の立体障害によって重合反応が抑制されているのではないかとと思われる。

10

また、粒子表面における重合反応を選択的に抑制する為には粒子表面で局所的に反応を起こす必要があり、粒子内部への拡散を遅くする程度に重合抑制剤が大きくなってはならないと考えられる。この観点でも反応生成物(E)は公知の重合抑制剤と比較して充分大きな分子サイズを有しており、効果が高いと考えている。

20

#### 【0046】

##### 2 - (7) 反応生成物(E)の使用方法

本発明における活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)はプロピレン系エラストマー成分(B)を製造する第2工程を行う際に存在していれば良く、添加方法は特に限定されるものではない。例えば、バッチ法を用いる場合には第1工程を終わった後に反応生成物(E)を添加し、その後第2工程を行っても良いし、第2工程の開始と同時に反応生成物(E)を添加しても良い。連続法を用いる場合には、第1工程を行う重合反応器から第2工程を行う重合反応器への移送経路(例えば、移送配管や途中の脱ガス槽など)で反応生成物(E)を添加しても良いし、第2工程を行う重合反応器に反応生成物(E)を添加しても良い。

30

第1工程が終わった後、かつ、第2工程が始まる前に反応生成物(E)を添加する場合には、反応生成物(E)を結晶性ポリプロピレン成分(A)と接触させる事になる。一方で、第2工程の開始と同時に反応生成物(E)を添加する場合や第2工程を行う重合反応器に反応生成物(E)を添加する場合は、製造途上のプロピレン系ブロック共重合体と接触させる事になる。いずれの方法を用いても良く、また、両手法を併用する事も可能である。

#### 【0047】

##### 3. プロピレン系ブロック共重合体

本発明のプロピレン系ブロック共重合体はリアクターTPOとして用いるものであって、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスが高い特徴を有するものである。具体的には、結晶性ポリプロピレン成分(A)を製造する第1工程と、その後にプロピレン系エラストマー成分(B)を製造する第2工程とを含む多段重合によって製造されるものである。以下、詳細を説明する。

40

#### 【0048】

##### 3 - (1) 結晶性ポリプロピレン成分(A)

本発明の結晶性ポリプロピレン成分(A)は、プロピレン単独重合体、あるいは、エチレン及び炭素数が4~8の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体である。結晶性ポリプロピレン成分(A)は製

50

品であるリアクターＴＰＯの耐熱性を発現させる為の成分であり、ある程度融点が高い方が好ましい。一方で、リアクターＴＰＯの柔軟性を十分なレベルとする為には、結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の結晶性が高すぎない方が好ましいので、結晶性と対応する融点も高すぎない方が好ましい。従って、より高い柔軟性と耐熱性のバランスを得る為にはプロピレン単独重合体よりもランダム共重合体の方が好ましく、使用するメタロセン触媒によってプロピレン単独重合体の結晶性がどの程度か決まるので、そのレベルに応じてプロピレンとモノマーとの共重合を行い、融点及び結晶性を制御する事が好ましい。

結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）がエチレン及び炭素数が４～８の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体である場合、エチレン若しくは $\alpha$ -オレフィンの含量の総和は１０ｗｔ％以下である必要がある。より好ましくは、エチレン若しくは $\alpha$ -オレフィンの含量の総和は０．１ｗｔ％以上５ｗｔ％以下であり、更に好ましくは１ｗｔ％以上３ｗｔ％以下である。耐熱性の観点からは、エチレンや $\alpha$ -オレフィンの含量が高すぎず、融点が下がりすぎない方が好ましい。好ましいモノマーはエチレンと１-ブテンであり、特にエチレンが好ましい。炭素数が９以上の $\alpha$ -オレフィンは沸点が高くなりすぎ、製造が難しくなるので用いる事ができない。

#### 【００４９】

結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の融点は当業界で良く知られている様に、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融解ピーク温度 $T_m$ （Ａ）として測定する事ができる。耐熱性の観点からは融解ピーク温度 $T_m$ （Ａ）が低くなりすぎない方が好ましく、 $T_m$ （Ａ）は１０５℃以上が好ましく、特に好ましくは１１０℃以上である。

一方、融点が高くなるとそれに伴い結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の結晶性が増加する為に剛性が高くなり、柔軟性を付与するためにプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）を増やす必要が出てくる。より高い柔軟性と耐熱性のバランスを得る為には、プロピレン系エラストマー成分（Ｂ）の量をプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）がマトリックスとならない範囲におさめる事が好ましく、 $T_m$ （Ａ）は高くなり過ぎない方が好ましい。この為、 $T_m$ （Ａ）は１４５℃以下である事が好ましく、特に好ましくは１４０℃以下である。

#### 【００５０】

結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）がエチレン及び炭素数が４～８の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種類のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体である場合、エチレン若しくは炭素数が４～８の $\alpha$ -オレフィンの含量は重合槽に供給するモノマーの比率によって制御する事ができる。エチレンの場合を例に説明すると、重合槽に供給するエチレンのプロピレンに対する量比（エチレン供給量÷プロピレン供給量）を高くすれば、得られるエチレン-プロピレン共重合体のエチレン含量は高くなる。逆も同様である。重合槽に供給するプロピレンとエチレンの量比と得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体中のエチレン含有量との関係は使用するメタロセン触媒の種類によって異なるが、適宜供給量比を調整することによって目的のエチレン含量を有するエチレン-プロピレン共重合体を得る事は当業者にとって極めて容易なことである。

結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の融点はモノマーの含量によって制御する事ができる。使用するメタロセン触媒によってモノマー含量と融点との関係は異なるが、この関係を事前に調べておき、モノマーの含量を適宜調整すれば融点を望みの値に制御できる。モノマー含量が高くなるほど、結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の融点は低くなり、結晶性も低くなり、柔軟性が高くなる。逆も同様である。

#### 【００５１】

第１工程を、多段重合で行う場合には、各段で生成するポリマーが、結晶性ポリプロピレン成分（Ａ）の各性状を満足することが好ましい。

#### 【００５２】

##### ３-（２）プロピレン系エラストマー成分（Ｂ）

本発明のプロピレン系エラストマー成分（Ｂ）はエチレン及び炭素数が４～８の $\alpha$ -オ

10

20

30

40

50

レフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーとプロピレンとのランダム共重合体であって、なおかつ、エチレン若しくは - オレフィンの含量の総和が結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレン若しくは - オレフィンの含量の総和よりも高いものである。プロピレン系エラストマー成分(B)は製品であるリアクターTPOに柔軟性を付与する成分であるので、結晶性ポリプロピレン成分(A)よりも柔らかい成分である必要がある。3-(1)で説明した通りコモノマー含量が高い程柔軟性が高くなるので、プロピレン系エラストマー成分(B)のコモノマー含量、すなわち、エチレン若しくは - オレフィンの含量の総和は結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレン若しくは - オレフィンの含量の総和よりも高くなくてはならない。

#### 【0053】

プロピレン系エラストマー成分(B)のコモノマーとして用いることが出来るのは、エチレン及び炭素数が4~8の - オレフィンである。炭素数が9以上の - オレフィンは沸点が高くなりすぎ、製造が難しくなるので用いる事ができない。好ましいコモノマーはエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、である。中でも1-ブテンは、柔軟性と透明性のバランスを向上させる事が出来るので、とりわけ好ましく用いる事ができる。具体的には、プロピレン系エラストマー成分(B)をプロピレン-ブテン-ランダム共重合体、若しくは、プロピレン-エチレン-ブテン-ランダム共重合体とする事が好ましい。最も好ましいのはプロピレン-エチレン-ブテン-ランダム共重合体である。しかし、プロピレン系エラストマー成分(B)のコモノマーに1-ブテンを用いると、より柔軟なプロピレン系ブロック共重合体を得られる半面、重合体粒子がべたつき易くなり流動性を確保する事が難しくなる。その点で、本発明の活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')との反応生成物(E)を添加することは、より柔軟な、特に1-ブテンをコモノマーとして用いたプロピレン系エラストマー成分(B)を有するプロピレン系ブロック共重合体の製造に有益であると言える。

#### 【0054】

プロピレン系エラストマー成分(B)のエチレン若しくは - オレフィンの含量の総和は結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレン若しくは - オレフィンの含量の総和よりも高ければ良いが、好ましくは、結晶性ポリプロピレン成分(A)のエチレンもしくは - オレフィンの含量の総和より高くかつ10wt%以上90wt%以下である。

コモノマーとしてエチレンを用いる場合、他のコモノマーとして - オレフィンを併用するかどうかに関わらず、エチレン含量を1wt%以上60wt%以下とする事が好ましい。より好ましくは、3wt%以上40wt%以下、特に好ましくは、4wt%以上20wt%以下、最も好ましくは、5wt%以上14wt%以下である。高い柔軟性を達成する為にはプロピレン系エラストマー成分(B)の結晶性を低くする方が好ましく、その為にはエチレン含量は高い方が好ましい。逆に、透明性を高くするという観点では結晶性ポリプロピレン成分(A)とプロピレン系エラストマー成分(B)が相分離しない条件とする事が好ましく、プロピレン系エラストマー成分(B)のエチレン含量は低い方が好ましい。この二つの観点で、上記の好ましい範囲を用いる事が望ましい。

#### 【0055】

コモノマーとして1-ブテンを用いる場合には、他のコモノマーとしてエチレン若しくは他の - オレフィンを併用するかどうかに関わらず、1-ブテン含量を5wt%以上95wt%以下とする事が好ましい。より好ましくは、10wt%以上90wt%以下、さらに好ましくは、20wt%以上85wt%以下、特に好ましくは、30wt%以上75wt%以下である。1-ブテンはエチレンとは異なり透明性を悪化させる事が少ないので、好適に用いる事ができる範囲は広い。従って、透明を維持しつつ、より柔軟なプロピレン系ブロック共重合体を得る為には、プロピレン系エラストマー成分(B)中の1-ブテンの含量がエチレン含量よりも多い方が好ましい。柔軟性を高めるという観点では、1-ブテン含量は高い方がプロピレン系エラストマー成分(B)の結晶性が低くなって好ましい。逆に、1-ブテンはモノマー単価が高い事と製造時に回収系などに負担が掛かる点を考慮すると、プロピレン系エラストマー成分(B)の1-ブテン含量はあまり高くない程

度に設定する事が好ましい。

プロピレン系エラストマー成分 (B) のエチレン及び炭素数が 4 ~ 8 の - オレフィンの含量は、結晶性ポリプロピレン成分 (A) におけるエチレン及び炭素数が 4 ~ 8 の - オレフィンの含量と同様の手法により調整することが出来る。

【0056】

第2工程を、多段重合で行う場合には、各段で生成するポリマーが、プロピレン系エラストマー成分 (B) の各性状を満足することが好ましい。

【0057】

### 3 - (3) プロピレン系ブロック共重合体

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) を必須成分とするものである。結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の重量比は 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲が好ましい。好ましくは、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の重量比が 15 : 85 ~ 85 : 15、より好ましくは、25 : 75 ~ 75 : 25、特に好ましくは、35 : 65 ~ 65 : 35 の範囲内である。柔軟性を高くするという観点では、結晶性ポリプロピレン成分 (A) は多すぎない方が好ましい。一方、耐熱性を高くするという観点では、結晶性ポリプロピレン成分 (A) は少なすぎない方が好ましい。この二つの観点で、上記の好ましい範囲を用いる事が望ましい。

結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の重量比は結晶性ポリプロピレン成分 (A) を製造する第1工程における製造量とプロピレン系エラストマー成分 (B) を製造する第2工程における製造量によって制御する。例えば、結晶性ポリプロピレン成分 (A) の量を増やしてプロピレン系エラストマー成分 (B) の量を減らすためには、第1工程の製造量を維持したまま第2工程の製造量を減らせばよく、それは、第2工程の滞留時間を短くしたり、重合温度を下げたりすれば良い。また、本発明の活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') の反応生成物 (E) や酸素などのその他の重合抑制剤の量を増やす事でも制御することができる。その逆も又同様である。

【0058】

通常、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の重量比は、結晶性ポリプロピレン成分 (A) を製造する第1工程における製造量とプロピレン系エラストマー成分 (B) を製造する第2工程における製造量の比で定義する。また、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の結晶性が充分異なる場合には、TREF (温度昇温溶離分別法) などの分析手法を用いて両者を分離同定し量比を求める事でもよい。プロピレン系ブロック共重合体の結晶性分布をTREF測定により評価する手法は当業者によく知られたものであり、G. G l o k n e r, J. A p p l. P o l y m. S c i : A p p l. P o l y. S y m p. ; 45, 1 - 24 (1990)、L. W i l d, A d v. P o l y m. S c i. ; 98, 1 - 47 (1990)、J. B. P. S o a r e s, A. E. H a m i e l e c, P o l y m e r ; 36, 8, 1639 - 1654 (1995) などの文献に詳細な測定法が示されている。

【0059】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の具体的な態様は、具体的には、プロピレン単独重合体 / プロピレン - エチレン - ランダム共重合体、プロピレン単独重合体 / プロピレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体、プロピレン単独重合体 / プロピレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体、若しくは、プロピレン単独重合体 / プロピレン - エチレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体である。また、エチレン - プロピレン共重合体 / プロピレン - エチレン - ランダム共重合体、エチレン - プロピレン共重合体 / プロピレン - ブテン - ランダム共重合体、エチレン - プロピレン共重合体 / プロピレン - エチレン - ブテン - ランダム共重合体が挙げられる。エチレン - プロピレン共重合体 / プロピレン - ブテン - ランダム共重合体、若しくは、エチレン - プロピレン共重合体 / プロピレン - エチレン - ブテン

- ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体、とする事が好ましい。最も好ましいのはエチレン - プロピレン共重合体 / プロピレン - エチレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体である。同様に、プロピレン - 1 - ブテン共重合体 / プロピレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体、若しくは、エチレン - 1 - ブテン - プロピレン共重合体 / プロピレン - エチレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体、プロピレン - 1 - ブテン共重合体 / プロピレン - エチレン - ブテン - ランダム共重合体のプロピレン系ブロック共重合体などが例示できる。さらに、結晶性ポリプロピレン成分 (A) およびプロピレン系エラストマー成分 (B) をプロピレン、または所定のモノマーを併用した場合に、そのモノマーの種類、モノマーの含有量として特定されている範囲内で、任意に組み合わせた、各種の態様のプロピレン系ブロック共重合体が例示できるので、その例示だけに限定されるものではない。

10

#### 【0060】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の MFR は成形方法や用途によって任意の値に設定する事ができるが、一般的には  $0.1 \sim 1000 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内とする事が好ましい。フィルムやシートなどの押し出し成形に用いる場合は、MFR が  $0.2 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内とする事が好ましい。より好ましくは、MFR が  $0.5 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内であり、更に好ましくは、 $1.0 \sim 7.0 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内である。射出成形に用いる場合には、MFR が  $1.0 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内とする事が好ましい。より好ましくは、MFR が  $10 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内であり、更に好ましくは、 $20 \sim 50 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内である。繊維に用いる場合には、MFR が  $10 \sim 1000 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内とする事が好ましい。より好ましくは、MFR が  $50 \sim 500 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内であり、更に好ましくは、 $80 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内である。

20

#### 【0061】

本発明のプロピレン系ブロック共重合体の MFR を制御する方法として、結晶性ポリプロピレン成分 (A) の MFR を制御する方法、プロピレン系エラストマー成分 (B) の MFR を制御する方法、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の重量比を制御する方法、を例示する事が出来る。

結晶性ポリプロピレン成分 (A) の MFR は任意の値を用いる事ができるが、一般的には  $0.1 \sim 1000 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内とする事が好ましい。より好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ min}$  である。結晶性ポリプロピレン成分 (A) を製造する第 1 工程において、水素を連鎖移動剤として用いる事で結晶性ポリプロピレン成分 (A) の MFR を調整する事が出来る。具体的には、連鎖移動剤である水素の濃度を高くすると結晶性ポリプロピレン成分 (A) の MFR が高くなる。逆も又同様である。

30

プロピレン系エラストマー成分 (B) の MFR も任意の値を用いる事ができるが、一般的には  $0.1 \sim 1000 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内とする事が好ましい。より好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 、更に好ましくは、 $3 \sim 60 \text{ g} / 10 \text{ min}$  の範囲内である。メタロセン触媒はチーグラ触媒と異なり、分子量分布が狭い為に非常に小さい分子量の成分を製造してもべたつき等の問題を起こしづらいが、あまりにも MFR を高くすると同様の問題が生じる。プロピレン系エラストマー成分 (B) の MFR は結晶性ポリプロピレン成分 (A) の MFR と同様に制御する事が出来る。

40

#### 【0062】

プロピレン系ブロック共重合体の融点は当業界で良く知られている様に、示差走査型熱量計 (DSC) による融解ピーク温度  $T_m(w)$  として測定する事ができる。耐熱性を高くするという観点では、融解ピーク温度  $T_m(w)$  は低くなりすぎない方が好ましく、 $T_m(w)$  は  $105$  以上が好ましく、特に好ましくは  $110$  以上である。

一方、プロピレン系ブロック共重合体の融点  $T_m(w)$  は主に結晶性ポリプロピレン成分 (A) の融点  $T_m(A)$  に支配されているので、融点が高くなるとそれに伴い結晶性ポリプロピレン成分 (A) の結晶性が増加する為に剛性が高くなり、柔軟性を付与するためにプロピレン系エラストマー成分 (B) を増やす必要が出てくる。より高い柔軟性と耐熱

50

性のバランスを得る為には、プロピレン系エラストマー成分 (B) の量をプロピレン系エラストマー成分 (B) がマトリックスとならない範囲におさめる事が好ましく、 $T_m(w)$  は高くなり過ぎない方が好ましい。この為、 $T_m(w)$  は 145 以下である事が好ましく、特に好ましくは 140 以下である。

プロピレン系ブロック共重合体の融点  $T_m(w)$  は既述の方法によって結晶性ポリプロピレン成分 (A) の融点  $T_m(A)$  を制御する事によって調整する事が出来る。また、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の親和性 (相溶性パラメーター) を制御する目的で、両成分のコモノマー含量を適宜設定する事によって調製する事も可能である。実際には、両成分のコモノマー含量を変えてみて  $T_m(w)$  の変化の仕方を把握すれば、 $T_m(w)$  を望みの値に調整する事は当業者にとって容易である。

10

#### 【0063】

##### 4. 付加的成分 (添加剤)

本発明のプロピレン系ブロック共重合体においては、各種の機能を付加させるために、付加的成分 (任意成分) を添加剤として、本発明の効果を著しく損なわない範囲内で配合することもできる。

この付加的成分としては、従来公知のポリオレフィン樹脂用配合剤として使用される酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、金属不活性化剤、安定剤、中和剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、核剤、過酸化物、充填剤、抗菌防黴剤、蛍光増白剤のような各種添加剤を加えることができる。

20

これら添加剤の配合量は、一般に 0.0001 ~ 3 wt %、好ましくは 0.001 ~ 1 wt % である。

#### 【0064】

以下、各添加剤について説明する。

ポリオレフィンの酸化劣化は熱、光、機械力、金属イオン等と酸素との作用により生ずるパーオキシドラジカルやヒドロパーオキシド化合物を経由したラジカル連鎖反応であり、一般的に自動酸化と呼ばれている。この自動酸化を抑制する為に用いられるのが酸化防止剤であり、連鎖反応のどこに作用するかによって、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、の3種に大別されるのが一般的である。

フェノール系酸化防止剤はラジカル補足剤であり、パーオキシドラジカルなどと反応して生じるラジカルが比較的安定である事から系中のラジカル濃度を下げる事ができる。一般的には、置換フェノール化合物、特に、オルト位に嵩高い置換基を有する置換フェノール化合物を用いる。

30

以下、フェノール系酸化防止剤として代表的な化合物を例示する。モノフェノール型の化合物では、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール (通称: BHT)、トコフェロール (ビタミン E)、n - オクタデシル - 3 - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - t - ブチルフェニル) プロピオネート (商品名: Irganox 1076、スミライザー BP - 76) を例示する事が出来る。ビスフェノール型の化合物では、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) (商品名: スミライザー MDP - S)、1, 1 - ビス (2' - メチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) ブタン (商品名: スミライザー BBM - S、アデカスタブ AO - 40)、3, 9 - ビス [2 - {3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン (商品名: スミライザー GA - 80、アデカスタブ AO - 80) を例示する事ができる。トリフェノール型の化合物では、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン (商品名: アデカスタブ AO - 30)、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン (商品名: Irganox 1330、アデカスタブ AO - 330)、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート (商品名: Irganox 3114、アデカスタブ AO - 20)、1, 3, 5 - トリス (4 - t - ブチル

40

50

- 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート (商品名: スミライザー B P - 1 7 9 ) を例示する事が出来る。テトラフェノール型の化合物では、テトラキス {メチレン - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート } メタン (商品名: I r g a n o x 1 0 1 0 ) を例示する事が出来る。

#### 【 0 0 6 5 】

リン系酸化防止剤はハイドロパーオキサイド化合物を還元する作用があり、ハイドロパーオキサイド分解剤とも呼ばれる。単独でも酸化防止効果があるが、上記のフェノール系酸化防止剤と併用すると相乗効果が発生して更に酸化防止効果が高まる為、通常は両者を併用して用いる事が多い。この相乗効果は、フェノール系酸化防止剤と自動酸化に関わるラジカル種との反応で発生したフェノキシラジカル種をリン系酸化防止剤が還元する事により、フェノール系酸化防止剤が再生するために生じると考えられている。

10

以下、リン系酸化防止剤として代表的な化合物を例示する。ホスファイト型の化合物では、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト (商品名: I r g a f o s 1 6 8、スミライザー P - 1 6、アデカスタブ 2 1 1 2 )、トリスノニルフェニルホスファイト (商品名: スミライザー T N P、アデカスタブ 1 1 7 8 )、トリス (ミックスド, モノ - ジノニルフェニルホスファイト) (商品名: アデカスタブ 3 2 9 K)、テトラキス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4 , 4 ' - ビフェニレンジホスホナイト (通称: P - E P Q ) を例示する事が出来る。

#### 【 0 0 6 6 】

硫黄系酸化防止剤もリン系酸化防止剤と同様にハイドロパーオキサイド化合物を還元する作用があり、ハイドロパーオキサイド分解剤とも呼ばれる。こちらもリン系酸化防止剤と同様にフェノール系酸化防止剤との併用による相乗効果があると言われている。

20

以下、硫黄系酸化防止剤として代表的な化合物を例示する。スルフィド型の化合物では、ジラウリル - 3 , 3 ' - チオ - ジプロピオネート (通称: D L T D P)、ジ - ミリスチル - 3 , 3 ' - チオ - ジプロピオネート (通称: D M T D P)、ジステアリル - 3 , 3 ' - チオ - ジプロピオネート (通称: D S T D P)、ペンタエリスリトール - テトラキス - ( 3 - ラウリルチオ - プロピオネート) (商品名: スミライザー T P - D、アデカスタブ A O - 4 1 2 S ) を例示する事が出来る。

#### 【 0 0 6 7 】

光劣化を抑制する為の添加剤が紫外線吸収剤と光安定剤である。ポリプロピレンに紫外線が当たるとラジカルが生成して自動酸化が起こる。紫外線吸収剤は紫外線を吸収する事によりラジカルの生成を抑制する作用があり、光安定剤は紫外線により生成したラジカルを捕捉・不活性化する作用がある。

30

紫外線吸収剤は紫外線領域に吸収帯を持つ化合物であり、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、無機微粒子系、などが知られている。この中で最も汎用的に用いられているのは、トリアゾール系である。

以下、紫外線吸収剤として代表的な化合物を例示する。トリアゾール系の化合物では、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ 2 0 0、T i n u v i n P)、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ 3 4 0、T i n u v i n 3 9 9)、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ 3 2 0、T i n u v i n 3 2 0)、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ 3 5 0、T i n u v i n 3 2 8)、2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール (商品名: スミソープ 3 0 0、T i n u v i n 3 2 6) を例示する事が出来る。ベンゾフェノン系の化合物では、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン (商品名: スミソープ 1 1 0)、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン (商品名: スミソープ 1 3 0) を例示する事が出来る。サリシレート系の化合物では、4 - t - ブチルフェニルサリシレート (商品名: シーソープ 2 0 2) を例示する

40

50

事が出来る。シアノアクリレート系の化合物では、エチル(3,3-ジフェニル)シアノアクリレート(商品名:シーソープ501)を例示する事が出来る。ニッケルキレート系の化合物では、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル(商品名:アンチゲンNBC)を例示する事が出来る。無機微粒子系の化合物では、 $TiO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $CeO_2$ を例示する事が出来る。

#### 【0068】

光安定剤はヒンダードアミン系の化合物を用いる事が一般的であり、HALSと呼ばれる。HALSは2,2,6,6-テトラメチルピペリジン骨格を持ち、紫外線を吸収する事は出来ないが、多種多様な機能により光劣化を抑制する。主な機能は、ラジカルの捕捉、

10

ハイドロキシパーオキサイド化合物の分解、ハイドロキシパーオキシサイドの分解を加速する重金属の捕捉、の3つと言われている。

以下、HALSとして代表的な化合物を例示する。セバケート型の化合物では、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(商品名:アデカスタプルA-77、Tinuvin770)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(商品名:Tinuvin765)を例示する事が出来る。ブタンテトラカルボキシレート型の化合物では、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート(商品名:アデカスタプルA-57)、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート(商品名:アデカスタプルA-52)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール及びトリデシルアルコールとの縮合物(商品名:アデカスタプルA-67)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及びトリデシルアルコールとの縮合物(商品名:アデカスタプルA-62)を例示する事が出来る。コハク酸ポリエステル型の化合物では、コハク酸と1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの縮重合合体を例示する事が出来る。トリアジン型の化合物では、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス{N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ}-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物(商品名:Chimasorb199)、ポリ{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}(商品名:Chimasorb944)、ポリ(6-モルホリノ-s-トリアジン-2,4-ジイル){(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}(商品名:Chimasorb3346)を例示する事が出来る。

20

30

#### 【0069】

金属不活性化剤は自動酸化を抑制する添加剤であり、通常は金属イオンに対するキレート能を有する化合物である。金属イオンが自動酸化におけるハイドロキシパーオキサイド化合物をラジカル的に分解して連鎖反応を加速する現象が知られているが、金属イオンとキレートを形成できる化合物を添加する事により、この反応を抑制する事が期待できる。特に、銅管被覆に使用する場合に用いられる安定剤であり、他の酸化防止剤と併用するのが一般的である。金属不活性化剤としてヒドラジン型の化合物が用いられる事が多い。具体例を挙げると、デカンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジドなどがある。

40

安定剤はそもそもポリ塩化ビニル(PVC)向けの添加剤であり、PVCから塩酸(HCl)が脱離して劣化する事を防ぐ目的で使用される。各種安定剤のうち幾つかの化合物は中和剤としての機能も有している事からポリオレフィンの添加剤としても用いられる事がある。中和剤はポリオレフィンの製造に用いられるチーグラ触媒に由来する塩素成分を中和するのに用いられる化合物である。中和剤としては、中和能力があるカルボン酸塩を用いる事が多いが、塩素イオンの捕捉能力がある無機化合物も用いる事が出来る。両者とも安定剤として用いられる化合物である。基本的に塩素原子を含まないメタロセン触媒

50



を用いる場合には本来必要のない添加剤であるが、塩素原子は容易にコンタミする化学種であるため、安定生産の観点から保険的に用いられる場合が多い。

以下、中和剤として代表的な化合物を例示する。カルボン酸塩型の化合物では、ステアリン酸カルシウムとステアリン酸亜鉛を例示する事が出来る。無機化合物では、ハイドロタルサイト、並びに、水酸化アルミニウムと炭酸リチウムの包摂物（商品名：ミズカラック）を例示する事が出来る。

#### 【 0 0 7 0 】

滑剤は成形性や流動性を高める為に用いる添加剤であり、成形機や押出機の中でポリマー分子間の摩擦力やポリマーと成形性内壁との間の摩擦力を低減する作用を持つ。滑剤として用いられる化合物は、パラフィンやワックスなどの炭化水素化合物、ステアリルアルコールやプロピレングリコールなどのアルコール、*n*-ブチルステアレートなどの高級脂肪酸エステル、オレイン酸アミドやステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸塩、ステアリン酸モノグリセリドなどの多価アルコールの部分エステル、シリコンオイルなどがある。

#### 【 0 0 7 1 】

帯電防止剤はポリマーの電気絶縁特性を弱める為に用いる添加剤であり、静電気によるホコリ等の付着を防ぐ効果がある。帯電防止剤として用いられる化合物は界面活性剤若しくは界面活性剤類似物であり、4級アンモニウム塩、スルホン酸塩、多価アルコールの部分エステル、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミド、などが一般的である。帯電防止剤の具体例を挙げると、（3-ラウリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムメチルスルフェート、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ステアリン酸モノグリセリド、アルキルジエタノールアミン（商品名：エレクトロストリッパーE A）、ポリオキシエチレンアルキルアミン（商品名：E t h o m e n）、ポリオキシエチレンアルキルアミド（商品名：E t h o m e n O / 1 5）などがある。

防曇剤はポリマーの表面を親水性に変えて水滴が付きづらくする添加剤であり、通常は帯電防止剤と同様の界面活性剤が用いられる。

#### 【 0 0 7 2 】

核剤は結晶核の形成を促進する事により、結晶化度の向上と結晶サイズの低下を引き起こし、物性と透明性を向上させる添加剤である。核剤は構造上の特長により、ソルビトール系、リン酸金属塩系、カルボン酸金属塩系の3つに大別される。

ソルビトール系核剤は6価のアルコールであるソルビトールとベンズアルデヒド類との1：2縮合物であるベンジリデンソルビトール骨格を有する化合物であり、アセタール構造の形成に関与しない2価の水酸基による水素結合の効果によって分子間集合体を形成し3次元ネットワーク構造を形成すると言われている。ポリプロピレンに用いた場合には、このネットワーク構造の表面からポリプロピレンの結晶が成長すると考えられており、透明性改善に優れた効果を発揮する。具体的な化合物を例示すると、1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール（商品名：ゲルオールD、E C - 1）、1, 3, 2, 4-ジ（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール（商品名：ゲルオールMD）、1, 3, 2, 4-ビス（3, 4-ジメチルベンジリデン）ソルビトール（商品名：ゲルオールMX、M i l l a d 3 9 8 8）、1, 2, 3-トリデオキシ-4, 6, 5, 7-ビス-O-（4-*n*-プロピルフェニル）メチレン}ノニトール（商品名：M i l l a d N X 8 0 0 0）などがある。

リン酸金属塩系核剤はポリプロピレンよりも高い融点を有するリン酸金属塩の微結晶が分散する事により結晶核の形成を促進するものであり、アルキルベンゼン骨格を有するのが一般的である。具体的な化合物を例示すると、2, 2'-メチレン-ビス（4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル）リン酸ナトリウム（商品名：アデカスタブNA-11）、2, 2'-メチレン-ビス（4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル）リン酸アルミニウムハイドロオキシドとステアリン酸リチウムの混合物（商品名：アデカスタブNA-21）がある。

カルボン酸金属塩系核剤は最も古い核剤系であり、リン酸金属塩系の核剤に較べると効果が劣る難点がある。具体的な化合物を例示すると、ジ（4-*t*-ブチル安息香酸）アル

10

20

30

40

50

ミニウムハイドロオキサイド（通称：AL-PTBBA）がある。

【0073】

また、本発明のプロピレン系ブロック共重合体以外の樹脂であるエチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン系ゴム、エチレン・ヘキセン系ゴム、エチレン・オクテン系ゴムなどを本発明の効果を著しく損なわない範囲内で配合することもできる。本発明に使用する以外の樹脂は、最大30wt%、好ましくは20wt%まで配合することができる。

これらの付加的成分は、重合により得られた本発明のプロピレン系ブロック共重合体中に直接添加し溶融混練して使用することも可能であるし、溶融混練中に添加してもよい。さらには溶融混練後に直接添加、あるいは、本発明の効果を著しく損なわない範囲においてマスターバッチとして添加することも可能である。また、これらの複合的な手法により添加してもよい。

10

一般的には、酸化防止剤、中和剤などの添加剤を配合して、混合、溶融、混練された後に製品に成形され使用される。成形時に本発明の効果を著しく損なわない範囲で他の樹脂、あるいは、その他の付加的成分（マスターバッチを含む）を添加し使用することも可能である。

【0074】

上記混合、溶融、混練は、従来公知のあらゆる方法を用いることができるが、通常、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Vブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー、バンバリーミキサー、ニーダーブレンダー、一軸又は二軸の混練押出機にて実施することができる。これらの中でも一軸又は二軸の混練押出機により混合あるいは溶融混練を行うことが好ましい。

20

【0075】

4. 本発明の用途及び成形法

本発明のプロピレン系ブロック共重合体は、柔軟性と透明性に優れ、製品が耐熱性を有しながら低温での成形加工が可能であり、ベタツキやブリードが抑制されるという特徴をもつため、フィルム、シート、積層体、各種容器、各種成形品、各種被覆材などに好適に使用される。

特に、フィルムやシートにおいてはブリードが抑制され、ベタツキ感が顕著に低減されることでブロッキングが発生しにくく、外観がよいため好適である。

また、各種容器として用いられる場合には、ブリードによる内容物汚染が非常に少なく、食品や医療及び産業用の各分野に好適である。

30

成形品としても、ブリードによる経時の外観悪化がなく、好適に用いることができる。

【0076】

これらの各種製品の成形方法としては、公知の成形法を制限なく用いることができる。フィルムやシートの成形法の例としては、空冷インフレーション成形、水冷インフレーション成形、Tダイによる無延伸成形、一軸延伸成形、二軸延伸成形、カレンダー成形などを用いることができる。

また、フィルムやシートとして使用する場合に、積層体において、多層構成中の層としての使用も可能である。すなわち、その柔軟性を生かし中間層に使用することも可能であるし、ベタツキやブリーダウトが無く強度に優れ低温での成形が可能である点を生かし表面層としての使用も可能である。

40

容器成形としては、熱圧成形、圧空成形、真空成形、真空圧空成形、ブロー成形、延伸ブロー成形、射出成形などを用いることができる。

成形品を得るためには、通常の射出成形はもちろん、インサート成形、サンドイッチ成形、ガスアシスト成形などを行うことができるし、プレス成形、スタンピングモールド、回転成形などを利用することもできる。

これらの成形体は耐熱性を有するため、熱水による殺菌や比較的高い温度での使用に好適であり、単に変形を生じないだけでなく、熱を加えた際にブリーダウトによる透明性悪化が生じないという特徴をも有する。

【実施例】

50

## 【 0 0 7 7 】

以下実施例と比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

## 【 0 0 7 8 】

物性値の測定方法および装置

( 1 ) メルトフローレート ( M F R )

プロピレン系ブロック共重合体と結晶性ポリプロピレン成分 ( A ) の M F T は J I S K 7 2 1 0 A 法 条件 M に従い、以下の条件で測定した。

試験温度 : 2 3 0

公称加重 : 2 . 1 6 k g

ダイ形状 : 直径 2 . 0 9 5 m m 長さ 8 . 0 0 m m

プロピレン系エラストマー成分 ( B ) の M F R については直接測定する事ができないので、当業者に良く知られた方法である粘度則を用いて計算した。具体的な計算式を以下に示す。

$$M F R - B = \exp [ \{ \log ( M F R - w ) - W ( A ) \times \log ( M F R - A ) \} \div W ( B ) ]$$

## 【 0 0 7 9 】

( 変数の定義 )

M F R - w ; プロピレン系ブロック共重合体の M F R

M F R - A ; 結晶性ポリプロピレン成分 ( A ) の M F R

M F R - B ; プロピレン系エラストマー成分 ( B ) の M F R

W ( A ) ; 結晶性ポリプロピレン成分 ( A ) の重量のプロピレン系ブロック共重合体全体の重量に対する比率 ( g / g )

W ( B ) ; プロピレン系エラストマー成分 ( B ) の重量のプロピレン系ブロック共重合体全体の重量に対する比率 ( g / g )

## 【 0 0 8 0 】

( 2 ) ポリマー B D

A S T M D 1 8 9 5 - 6 9 に準拠してポリマーの嵩密度を測定した。

( 3 ) パウダー粒径の測定

レッチェテクノロジー社製 粒度分布測定装置カムサイザーを使用して測定した。

( 4 ) 結晶性ポリプロピレン成分 ( A ) とプロピレン系エラストマー成分 ( B ) の重量比

得られたプロピレン系ブロック共重合体を用いて、以下の ( 4 ) に記載の手順で T R E F の測定を行い、4 0 までに ( 4 0 を含む ) 溶出した量をプロピレン系エラストマー成分 ( B ) の量とした。また、4 0 より高い温度で溶出した量を結晶性ポリプロピレン成分 ( A ) の量とした。当然ながら、全体の溶出量がプロピレン系ブロック共重合体の量に対応する。こうして得られた両成分の量から重量比を求める事は容易である。また、全体の溶出量に対する値として、W ( A ) 、W ( B ) を求める事が出来る。

## 【 0 0 8 1 】

( 5 ) T R E F の測定方法

試料を 1 4 0 で o - ジクロロベンゼン ( 0 . 5 m g / m L の B H T を含む ) に溶解し溶液とする。これを 1 4 0 の T R E F カラムに導入した後、8 / 分の降温速度で 1 0 0 まで冷却し、引き続き 4 / 分の降温速度で - 1 5 まで冷却し、6 0 分間保持する。その後、溶媒である o - ジクロロベンゼン ( 0 . 5 m g / m L の B H T を含む ) を 1 m L / 分の流速でカラムに流し、T R E F カラム中で - 1 5 の o - ジクロロベンゼンに溶解している成分を 1 0 分間溶出させ、次に昇温速度 1 0 0 / 時間にてカラムを 1 4 0 までリニアに昇温し、溶出曲線を得る。

## 【 0 0 8 2 】

[ 装置 ]

( T R E F 部 )

T R E F カラム：4 . 3 m m      ×      1 5 0 m m ステンレスカラム

カラム充填材：1 0 0 μ m    表面不活性処理ガラスビーズ

加熱方式：アルミヒートブロック

冷却方式：ペルチェ素子（ペルチェ素子の冷却は水冷）

温度分布：± 0 . 5

温調器：（株）チノー    デジタルプログラム調節計 K P 1 0 0 0 （バルブオープン）

加熱方式：空気浴式オープン

測定時温度：1 4 0

温度分布：± 1

バルブ：6 方バルブ      4 方バルブ

10

（試料注入部）

注入方式：ループ注入方式

注入量：ループサイズ      0 . 1 m l

注入口加熱方式：アルミヒートブロック

測定時温度：1 4 0

（検出部）

検出器：波長固定型赤外検出器      F O X B O R O 社製      M I R A N      1 A

検出波長：3 . 4 2 μ m

高温フローセル：L C - I R 用マイクロフローセル      光路長 1 . 5 m m      窓形状 2  
× 4 m m 長丸      合成サファイア窓板

20

測定時温度：1 4 0

（ポンプ部）

送液ポンプ：センシュウ科学社製      S S C - 3 4 6 1 ポンプ

【 0 0 8 3 】

[ 測定条件 ]

溶媒：o - オルトジクロロベンゼン（0 . 5 m g / m L の B H T を含む）

試料濃度：5 m g / m L

試料注入量：0 . 1 m L

溶媒流速    : 1 m L / 分

【 0 0 8 4 】

30

（ 6 ）各成分のエチレン含量とブテン含量

結晶性ポリプロピレン成分（ A ）に含まれるエチレンの含量は、第 1 工程の終了後に採取したサンプルを用いて N M R により決定した。プロピレン系ブロック共重合体に含まれるエチレンと 1 - ブテンの含量は、第 2 工程の終了後に得られたサンプルを用いて N M R により決定した。プロピレン系エラストマー成分（ B ）に含まれるエチレンと 1 - ブテンの含量は（ 4 ）で求めた各成分の量を用いて、以下の計算式により計算した。

（計算式）

$$[ E ] B = \{ [ E ] w - [ E ] A \times W ( A ) \} \div W ( B )$$

$$[ B ] B = [ B ] w \div W ( B )$$

（変数の定義）

40

[ E ] w ; プロピレン系ブロック共重合体のエチレン含量

[ E ] A ; 結晶性ポリプロピレン成分（ A ）のエチレン含量

[ E ] B ; プロピレン系エラストマー成分（ B ）のエチレン含量

[ B ] w ; プロピレン系ブロック共重合体の 1 - ブテン含量

[ B ] B ; プロピレン系エラストマー成分（ B ）の 1 - ブテン含量

W ( A ) と W ( B ) の定義は（ 1 ）に記載の通りである。

なお、N M R によるエチレン、 1 - ブテンの含量の決定方法は以下の通りである。

【 0 0 8 5 】

（ 7 ）N M R によるエチレン、 1 - ブテンの含量の決定方法

各モノマー含量は  $^{13}\text{C}$  - N M R スペクトルから求めた。 $^{13}\text{C}$  - N M R 測定は 1 0

50

mm のクライオプローブを搭載したブルカー・バイオスピン製 A V A N C E - 4 0 0 F T - N M R を用いて行った。

250 mg の試料を 2.5 ml の o - ジクロロベンゼン / 臭化ベンゼン - d 5 混合溶媒 ( 体積比 8 / 2 ) に均一に溶解し、130 で測定を行った。パルス角 90 °、パルス間隔 15 秒として 1 H 完全デカップル下、512 回の積算を行った。スペクトルの帰属は J . P o l y m . S c i . , P o l y m . P h y s . E d . , 21, 573 ( 1983 ) や J . A p p l . P o l y m . S c i . , 80, 1880 ( 2001 ) 等を参考に行った。

各モノマー含量は以下の式に従って求めた。

$$\text{ブテン含量 (mol\%)} = I(B) / \{ I(B) + I(P) + I(E) \} \times 100$$

$$\text{プロピレン含量 (mol\%)} = I(P) / \{ I(B) + I(P) + I(E) \} \times 100$$

$$\text{エチレン含量 (mol\%)} = I(E) / \{ I(B) + I(P) + I(E) \} \times 100$$

ここで、I ( B ) は 11 ppm 付近に生じるブテンユニットのメチル基に由来する信号の積分強度であり、I ( P ) は 19 ~ 22 ppm 付近に生じるプロピレンユニットのメチル基に由来する信号の積分強度と 17 ~ 18 ppm 付近に生じる 2, 1 - 挿入したプロピレンユニットのメチル基に由来する信号の積分強度の和であり、I ( E ) は 10 ppm ~ 48 ppm の間に現れる共重合体に由来する全ての信号強度の総和から I ( B ) の 4 倍と I ( P ) の 3 倍を各々減算した後 2 で割った数値である。

当業者に良く知られている事であるが、メタロセン触媒を用いたオレフィン重合において異種結合が観測される場合がある。従って、プロピレンや 1 - ブテンを含む共重合の場合、1, 3 - 挿入したプロピレンユニットや 1, 4 - 挿入したブテンユニットが存在する可能性がある。これらのユニットはいずれもメチレン鎖が複数連続した構造であるので、本発明においてはこれらに由来する信号もエチレンユニットに由来する信号として取り扱い、上記の式の通り各モノマー含量の計算方法を定義する。

#### 【0086】

##### ( 8 ) 融解ピーク温度 ( T m )

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

#### 【0087】

##### 実施例 1

##### 1. 触媒の製造

##### 担体粒径測定

実施例ではモンモリロナイト ( 水澤化学社製ベンクレイ S L ) を担体として用いて触媒合成を行った。触媒合成に先立って、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置 ( 堀場製作所社製「L A - 920」) を使用して担体の平均粒径を測定した。測定ではエタノールを分散媒として使用し、形状係数を 1.0 として平均粒径を求めた。得られた値は 50 μ m であった。

#### 【0088】

##### 珪酸塩の化学処理

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

#### 【0089】

##### 触媒の調製

内容積 3 リットルの攪拌翼のついたガラス製反応器に上記で得た乾燥珪酸塩 200 g を導入し、混合ヘプタン 1160 ml、さらにトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.60 M) 840 ml を加え、室温で攪拌した。1 時間後、混合ヘプタンにて洗浄し、珪酸塩スラリーを 2.0 リットルに調製した。次に、調製した珪酸塩スラリーにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.71 M/L) 9.6 ml を添加し、25 で 1 時間反応させた。並行して、[(r)-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウム] (合成は特開平 10-226712 号公報実施例に従って実施した) 2180 mg (3 mmol) と混合ヘプタン 870 ml に、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.71 M) を 33.1 ml 加えて、室温にて 1 時間反応させた混合物を、珪酸塩スラリーに加え、1 時間攪拌した。

10

【0090】

予備重合

続いて、窒素で十分置換を行った内容積 10 リットルの攪拌式オートクレーブに、n-ヘプタン 2.1 リットルを導入し、40 に保持した。そこに先に調製した珪酸塩/メタロセン錯体スラリーを導入した。温度が 40 に安定したところでプロピレンを 100 g/時間の速度で供給し、温度を維持した。4 時間後プロピレンの供給を停止し、さらに 2 時間維持した。予備重合終了後、残モノマーをパージし、攪拌を停止させ約 10 分間静置後、上澄み約 3 リットルをデカントした。続いてトリイソブチルアルミニウム (0.71 M/L) のヘプタン溶液 9.5 ml、さらに混合ヘプタンを 5.6 リットル添加し、40 で 30 分間攪拌し、10 分間静置した後に、上澄みを 5.6 リットル除いた。さらにこの操作を 3 回繰り返した。最後の上澄み液の成分分析を実施したところ有機アルミニウム成分の濃度は、1.23 ミリモル/L、Zr 濃度は  $8.6 \times 10^{-6}$  g/L であり、仕込み量に対する上澄み液中の存在量は 0.016% であった。続いて、トリイソブチルアルミニウム (0.71 M/L) のヘプタン溶液 17.0 ml を添加した後に、45 で減圧乾燥した。この操作により触媒 1 g 当たりポリプロピレン 2.2 g を含む予備重合触媒 (触媒-1) が得られた。

20

【0091】

2. プロピレン系ブロック共重合体の製造

上記で得られた予備重合触媒 (触媒-1) を用いて、以下の手順に従ってプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。

30

【0092】

反応生成物 (E) の調製

100 ml のガラス製フラスコにマグネチックスターラーをセットし、精製した窒素で完全に置換した。ここに、混合ヘプタンを 15 ml 加え、更に、トリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液 2.76 ml (2.0 mmol) を加えた。フラスコを水浴に浸して攪拌を開始し、別途調整しておいた濃度 0.5 mol/L のエタノール・混合ヘプタン溶液を 4 ml (2.0 mmol) ゆっくりとフラスコに添加し、15 分間反応させた。こうして、Al 濃度 0.092 mol/L の反応生成物 (E) の混合ヘプタン溶液を得た。

40

第 1 工程

攪拌および温度制御装置を有する内容積 3 L のオートクレーブをプロピレンで充分置換した後に、トリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液 2.76 ml (2.0 mmol) を加え、エチレン 19 g、水素 40 ml、続いて液体プロピレン 750 g を導入し、60 に昇温しその温度を維持した。上記の予備重合触媒 (触媒-1) を n-ヘプタンでスラリー化し、触媒として (予備重合ポリマーの重量は除く) 9 mg を圧入し重合を開始した。槽内温度を 60 に維持して 30 分重合を継続した。その後、常圧まで残モノマーをパージし、さらに精製した窒素で完全に置換した。生成したポリマーを一部サンプリングして分析したところ、エチレン含量 1.8 wt%、MFR 6.0 g/10 分、平均粒径 1,000  $\mu$  であった。

50

## 【0093】

反応生成物（E）の添加

第1工程にてポリマーを一部サンプリングした後、最初に調製した反応生成物（E）の混合ヘプタン溶液を8.7ml（Al原子0.8mmol）をオートクレープに添加して十分に混合した。

## 第2工程

別途、攪拌および温度制御装置を有する内容積20Lのオートクレープを用いて、第2工程で使用する混合ガスを調製した。調製温度は85℃、混合ガス組成はエチレン14vol%、プロピレン59vol%、1-ブテン27vol%であった。反応生成物（E）の混合ヘプタン溶液を添加して十分に混合した後、この混合ガスを3Lのオートクレープに供給し第2工程の重合を開始した。重合温度は80℃、圧力1.5MPaAにて29分重合を継続した。その後、エタノールを10ml導入して重合を停止した。回収したポリマーはオープンで十分に乾燥した。活性は15.4kg/g・触媒、エチレン含量2.9wt%、ブテン含量18wt%、MFR14g/10分、BDは0.38g/ccであった。

10

また、TREF測定を行った結果、第2工程で製造したプロピレン系エラストマー成分（B）の量は35wt%であり、結晶性ポリプロピレン成分（A）とプロピレン系エラストマー成分（B）の重量比は65：35であった。既述の通りプロピレン系エラストマー成分（B）のコモノマー含量を計算した所、エチレン含量5wt%、ブテン含量40wt%であった。また、プロピレン系エラストマー成分（B）のMFRも計算した所、67g/10minであった。

20

## 【0094】

## 実施例2

反応生成物（E）の混合ヘプタン溶液の添加量を2.2ml（Al原子0.2mmol）とした以外は実施例1と同様にプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。結果を表1に示す。

## 【0095】

## 比較例1

反応生成物（E）を添加しなかった事を除けば実施例1と同様にプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。結果を表1に示す。プロピレン系ブロック共重合体のBDは0.36g/ccであり、実施例1と比較して流動はするがべたつきのある粒子であった。

30

## 比較例2

反応生成物（E）の代わりに、エタノールを0.05mmol添加した事を除けば実施例1と同様にプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。結果を表1に示す。プロピレン系ブロック共重合体のBDは0.30g/ccであり、実施例1と比較してべたつきが強く、殆ど流動しない粒子であった。

## 比較例3及び比較例4

エタノールの添加量をそれぞれ0.2mmol、0.8mmolとした事を除けば比較例2と同様にプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。結果を表1に示す。プロピレン系ブロック共重合体は非常にべたつきの強い粒子であり、全く流動しない為にBDを測定する事ができなかった。

40

## 【0096】

【表 1】

				実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
生収率	第1工程	触媒		触媒-1	触媒-1	触媒-1	触媒-1	触媒-1	触媒-1
		触媒量	mg	9	9	9	9	9	9
		TIBA量	mmol	2	2	2	2	2	2
		温度	°C	60	60	60	60	60	60
		時間	min	30	30	30	30	30	30
		水素	ml	40	40	40	40	40	40
		エチレン	g	19	19	19	19	19	19
		プロピレン	g	750	750	750	750	750	750
	反応生成物(E)	活性水素を有する化合物(D)		エタノール	エタノール	なし	エタノール	エタノール	エタノール
		添加量	mmol	0.8	0.2	0	0.05	0.2	0.8
		有機アルミニウム化合物(C')		iBu <sub>3</sub> Al	iBu <sub>3</sub> Al	なし	なし	なし	なし
		添加量	mmol	0.8	0.2	—	—	—	—
	第2工程	(D)/Al(C')	mol/mol	1	1	—	—	—	—
		(D)/Al(C)	mol/mol	0.4	0.1	0	0.025	0.1	0.4
		温度	°C	80	80	80	80	80	80
収率	第2工程	圧力	MPa	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		エチレン	mol%	14	14	14	14	14	14
	全体	プロピレン	mol%	59	59	59	59	59	59
		ブテン	mol%	27	27	27	27	27	27
	全体	時間	min	133	154	40	43	107	190
		活性	g/g-cat	15400	15400	15400	15400	15400	15400
	全体	BD	g/cc	0.38	0.38	0.36	0.3	測定不能	測定不能
	成分(A)	エチレン含量	wt%	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
		ブテン含量	wt%	18	18	18	18	18	18
		MFR	g/10min	14	11	15	11	14	11
		エチレン含量	wt%	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		MFR	g/10min	6	6	6	6	6	6
		含量	wt%	65	65	65	65	65	65
	成分(B)	エチレン含量	wt%	5	5	5	5	5	5
		ブテン含量	wt%	40	40	40	40	40	40
		(エチレン+ブテン)含量	wt%	45	45	45	45	45	45
		MFR	g/10min	67	38	90	36	61	33
		含量	wt%	35	35	35	35	35	35

【0097】

## 実施例 3

## 1. 触媒の製造

触媒の調製において、[(r)-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウム]の代わりに[(r)-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ハフニウム](合成は特開平11-240909号公報実施例に従って実施した)を用いた事を除けば実施例1と同様に触媒(触媒-2)を製造した。

【0098】

## 2. プロピレン系ブロック共重合体の製造

上記で得られた予備重合触媒(触媒-2)を用いて、以下の手順に従ってプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。

## 第1工程

攪拌および温度制御装置を有する内容積3Lのオートクレーブをプロピレンで充分置換した後に、トリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液2.76ml(2.0mmol)を加え、エチレン18g、水素20ml、続いて液体プロピレン750gを導入し、50に昇温しその温度を維持した。上記の予備重合触媒(触媒-2)をn-ヘプタンでスラリー化し、触媒として(予備重合ポリマーの重量は除く)100mgを圧入し重合を開始した。槽内温度を50に維持して15分重合を継続した。その後、常圧まで残モ



ノマーをパージし、さらに精製した窒素で完全に置換した。生成したポリマーを一部サンプリングして分析したところ、エチレン含量 1.9 wt%、MFR 8.0 g/10 分、平均粒径 450  $\mu$  であった。

【0099】

反応生成物 (E) の添加

第 1 工程にてポリマーを一部サンプリングした後、実施例 1 で調製した反応生成物 (E) の混合ヘプタン溶液を 8.7 ml (Al 原子 0.8 mmol) をオートクレーブに添加して十分に混合した。

第 2 工程

10

別途、攪拌および温度制御装置を有する内容積 20 L のオートクレーブを用いて、第 2 工程で使用する混合ガスを調製した。調製温度は 85、混合ガス組成はエチレン 45 vol%、プロピレン 11 vol%、1-ブテン 44 vol% であった。反応生成物 (E) の混合ヘプタン溶液を添加して十分に混合した後、この混合ガスを 3 L のオートクレーブに供給し第 2 工程の重合を開始した。重合温度は 80、圧力 1.0 MPa A にて 41 分重合を継続した。その後、エタノールを 10 ml 導入して重合を停止した。回収したポリマーはオープンで十分に乾燥した。活性は 2.5 kg/g - 触媒、エチレン含量 4.5 wt%、ブテン含量 58 wt%、MFR 27 g/10 分、BD は 0.41 g/cc であった。

また、TREF 測定を行った結果、第 2 工程で製造したプロピレン系エラストマー成分 (B) の量は 63 wt% であり、結晶性ポリプロピレン成分 (A) とプロピレン系エラストマー成分 (B) の重量比は 37 : 63 であった。既述の通りプロピレン系エラストマー成分 (B) のコモノマー含量を計算した所、エチレン含量 6 wt%、ブテン含量 73 wt% であった。また、プロピレン系エラストマー成分 (B) の MFR も計算した所、56 g/10 min であった。

20

【0100】

比較例 5

反応生成物 (E) を添加しなかった事を除けば実施例 3 と同様にプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。結果を表 2 に示す。プロピレン系ブロック共重合体は非常にべたつきの強い粒子であり、全く流動しない為に BD を測定する事ができなかった。

30

【0101】

比較例 6

反応生成物 (E) の代わりに、アセトン 0.8 mmol を使用した事を除けば実施例 3 と同様にしてプロピレン系ブロック共重合体の製造を行った。結果を表 2 に示す。プロピレン系ブロック共重合体は非常にべたつきの強い粒子であり、全く流動しない為に BD を測定する事ができなかった。

【0102】

【表 2】

				実施例3	比較例5	比較例6
触媒 組成	第1工程	触媒		触媒-2	触媒-2	触媒-2
		触媒量	mg	100	100	100
		TIBA量	mmol	2	2	2
		温度	°C	50	50	50
		時間	min	15	15	15
		水素	ml	20	20	20
		エチレン	g	18	18	18
		プロピレン	g	750	750	750
	反応生成物(E)	活性水素を有する化合物(D)		エタノール	なし	アセトン
		添加量	mmol	0.8	0	0.8
		有機アルミニウム化合物(C')		iBu <sub>3</sub> Al	なし	なし
		添加量	mmol	0.8	—	—
		(D)/Al(C')	mol/mol	1	—	—
		(D)/Al(C)	mol/mol	0.4	0	0.4
	第2工程	温度	°C	80	80	80
		圧力	MPaA	1	1	1
		エチレン	mol%	45	45	45
		プロピレン	mol%	11	11	11
		ブテン	mol%	44	44	44
触媒 組成	第2工程	時間	min	16	30	14
	全体	活性	g/g-cat	2500	1600	2500
触媒 成分分析	プロピレン系 ブロック共重合体	エチレン含量	wt%	4.5	3.6	4.5
		ブテン含量	wt%	58	58	58
		MFR	g/10min	27	27	25
	成分(A)	エチレン含量	wt%	1.9	1.9	1.9
		MFR	g/10min	8	8	8
		含量	wt%	37	58	37
	成分(B)	エチレン含量	wt%	6	6	6
		ブテン含量	wt%	73	73	73
		(エチレン+ブテン)含量	wt%	79	79	79
		MFR	g/10min	56	140	50
		含量	wt%	63	42	63

## 【0103】

## 3. 物性の測定

参考のために実施例1で得られたプロピレン系ブロック共重合体を一般的な手法でペレット化し、その際の粒子のハンドリングを確認するとともに、得られたペレットを射出成型し、基本物性を以下の方法で評価した。

## 【0104】

## ・添加剤配合

実施例1で得られたプロピレン系ブロック共重合体に以下の添加剤を配合し、ポリ袋中でよく攪拌混合した。重合体粒子は流動性に優れ、添加剤は十分に攪拌された。

## ・添加剤配合

酸化防止剤：テトラキス{メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン(BASF社製Irganox 1010)500ppm、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト(BASF社製Irgaf

o s 1 6 8 ) 5 0 0 p p m

中和剤：ステアリン酸カルシウム 5 0 0 p p m

・造粒

以下の条件で造粒しペレット化した。重合体粒子は流動性に優れ、フィーダにより押出機に安定して供給でき、容易にペレット化することができた。

フィーダ：クマエンジニアリング社製アキュレートフィーダ（モデル 1 0 0 ）

押出機：テクノベル社製 K Z W - 1 5 - 4 5 M G 2 軸押出機

スクリュ：口径 1 5 m m L / D = 4 5

押出機設定温度：（ホッパ下から）4 0 , 8 0 , 1 6 0 , 1 8 0 , 1 8 0 , 1 8 0 （ダイ）

スクリュ回転数：4 0 0 r p m

吐出量：約 1 . 5 k g / h r （フィーダにて調整）

ダイ：口径 3 m m ストランドダイ 穴数 2 個

得られたペレットを以下の条件で射出成形し、物性評価用の試験片を得た。

【 0 1 0 5 】

・（射出成型）

規格番号：J I S K - 7 1 5 2 （ I S O 2 9 4 - 1 ） 準拠

参考成型機：東芝機械社製 E C 2 0 P 射出成型機

成型機設定温度：（ホッパ下から）8 0 , 2 1 0 , 2 1 0 , 2 0 0 , 2 0 0

金型温度：4 0

射出速度：5 2 m m / s （スクリュの速度）

保持圧力：1 0 M P a

保圧時間：1 5 秒

冷却時間：6 0 秒

金型形状：平板（厚さ 4 m m 幅 1 0 m m 長さ 8 0 m m × 2 丁取り）

および 平板（厚さ 2 m m 幅 4 0 m m 長さ 8 0 m m ）

得られた試験片について、下記項目の物性を評価した。

【 0 1 0 6 】

透明性

試験片の透明性を、以下の条件により評価した。評価の結果、H A Z E は 6 1 %、全光線透過率は 9 0 % であり、透明性に優れるものであった。

規格番号：J I S K - 7 3 6 1 - 1 準拠

測定機：曇り度計 N D H 2 0 0 0 （日本電色工業株式会社製）

試験片厚み：2 m m

試験片の作成方法：射出成形平板

状態の調節：成形後に室温 2 3 、湿度 5 0 % に調節された恒温室内に 2 4 時間放置

試験片の数：3

評価項目：曇り度（H A Z E）、全光線透過率

【 0 1 0 7 】

曲げ試験

試験片の曲げ特性を以下の条件により評価した。評価の結果、曲げ弾性率は 1 9 0 M P a であり、柔軟性に優れるものであった。

規格番号：J I S K - 7 1 7 1 （ I S O 1 7 8 ） 準拠

試験機：全自動曲げ試験機 ベンドグラフ（株式会社東洋精機製作所製）

試験片の採取方向：流れ方向

試験片の形状：厚み 4 m m 幅 1 0 m m 長さ 8 0 m m

状態の調節：室温 2 3 、湿度 5 0 % に調節された恒温室内に 2 4 時間以上放置

試験室：室温 2 3 、湿度 5 0 % に調節された恒温室

試験片の数：5

支点間距離：6 4 . 0 m m

試験速度：2.0 mm / 分

評価項目：曲げ弾性率

【0108】

耐熱性

得られたブロック共重合体のピカット軟化点を、以下の条件で評価した。評価の結果、ピカット軟化点温度は122であり、耐熱性に優れるものであった。

規格番号：JIS K7206（荷重を250 gとした以外は50法に準拠）

測定機：全自動HDT測定機（東洋精機製）

試験片の形状：厚さ2 mm 25 mm × 25 mm 平板を2枚重ね

試験片の作成方法：射出成形平板を上記形状に打ち抜き（成形については成形項を参照） 10

状態の調節：室温23、湿度50%に調節された恒温室内に24時間以上放置（アニール無し）

試験加重：250 g

昇温速度：50 / h

試験片の数：3

【0109】

実施例2及得られたプロピレン系ブロック共重合体についても、同様の評価を行った。粒子は流動性に優れ、問題なく造粒、成形、評価が可能であった。物性については実施例1により得られた重合体粒子を用いた場合と一致した。 20

比較例1で得られたプロピレン系ブロック共重合体についても、同様の評価を行った。これらの粒子はべたつき感があり取り扱いが難しかったが、何とか、造粒、成形、評価が出来た。物性については実施例1により得られた重合体粒子を用いた場合と一致した。

比較例2で得られたプロピレン系ブロック共重合体についても同様の評価を試みた。しかし、これらの重合体粒子は流動性が非常に悪く、造粒時にフィーダでの吐出量が安定せず、ペレット化が困難であった。

また、比較例3及び比較例4で得られたプロピレン系ブロック共重合体については、粒子の流動性が極めて悪く、フィーダにより押出機に重合体粒子を全く供給することができなかった。

その結果、これらのプロピレン系ブロック共重合体はペレットを作成することができず、射出成形や物性評価を実施できなかった。 30

【0110】

実施例と比較例との対照による考察

以上の実施例1～3及び各比較例1～6を対照検討することにより、本発明では、透明性に優れ、柔軟性と耐熱性のバランスが高いプロピレン系ブロック共重合体を極めて良好な流動性を有する粒子として得られることが明白である。

具体的には、実施例1及び実施例2は比較例1～4と比較してBDが高く、同一の透明性、柔軟性、耐熱性を有するプロピレン系ブロック共重合体を良好な粒子として得られている事が分かる。特に、エタノールを用いた比較例2～4との対比から、第2工程開始前にエタノールを直接添加する事に代えて、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)を用いる事の意義は明白である。 40

また、実施例3は比較例5と比較して、BDが高く、また、柔軟性にも優れている。比較例6ではアセトンを用いているが、実施例3と比較して粒子の流動性が極めて悪く、アセトンと活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)との差異は明確である。

全ての実施例および比較例を比較すると、活性水素を有する化合物(D)と有機アルミニウム化合物(C')の反応生成物(E)は必ずしも活性を下げる訳ではない事が分かる。例えば、実施例3では第2工程の重合時間が16分でありプロピレン系エラストマー成分(B)は63 wt %得られている。一方で、何も添加しない比較例5では第2工程の重合時間が30分でありプロピレン系エラストマー成分(B)は42 wt %しか得られてお 50

らず、実施例 3 は比較例 5 よりも活性が高い事は明白である。実施例 3 においては粒子の流動性が向上している事から粒子表面が改質されている事は疑いようがなく、本発明における活性水素を有する化合物 (D) と有機アルミニウム化合物 (C') は粒子表面における重合抑制機能と粒子内部における活性化機能の 2 つの機能を有していると考えられる。その点でも、本発明は従来の公知技術とは大きく異なるものである。

【産業上の利用可能性】

【0111】

プロピレン系ブロック共重合体の安定な、高度な製造方法を特定の反応生成物 (E) を添加するという操作により達成できたものであり、重合技術の進歩およびポリマー生産の技術の進歩に寄与することができる。また品質、性能の良いプロピレン系ブロック共重合体を収得することが可能となり、共重合体の需要や供給の産業分野を著しく拡大および促進することにもなる。この共重合体の成形、成形加工、および成形品の利用および発展に寄与するものといえる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0112】

【特許文献 1】特開 2005 - 132992 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 297505 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 260826 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 310907 号公報

【特許文献 5】特開 2009 - 292879 号公報

【特許文献 6】特開 2009 - 292882 号公報

【特許文献 7】特表 2005 - 533138 号公報

20

---

フロントページの続き

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 6 0 6 2 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 1 0 7 1 0 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 2 0 2 3 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 F 2 9 3 / 0 0 - 2 9 7 / 0 8