



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 4/655, 10/02, C08L 23/04	A1	(11) 国際公開番号 WO97/14725
		(43) 国際公開日 1997年4月24日(24.04.97)

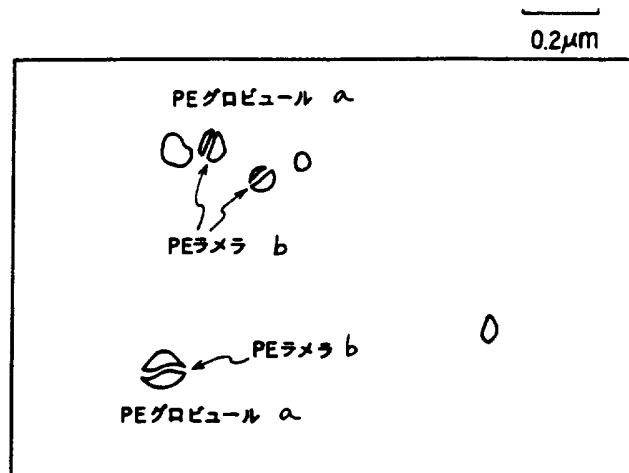
(21) 国際出願番号 PCT/J96/03028	信原秀雄(NOBUHARA, Hideo)[JP/JP] 〒867 熊本県水俣市陣内2丁目6番23号 Kumamoto, (JP)
(22) 国際出願日 1996年10月17日(17.10.96)	菊川伸午(KIKUKAWA, Shingo)[JP/JP] 佐藤 斉(SATO, Hitoshi)[JP/JP] 山内 彰(YAMAUCHI, Akira)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP)
(30) 優先権データ	(74) 代理人 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP)
特願平7/269920 1995年10月18日(18.10.95) JP	(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
特願平7/269921 1995年10月18日(18.10.95) JP	
特願平7/269922 1995年10月18日(18.10.95) JP	
特願平7/269923 1995年10月18日(18.10.95) JP	
特願平7/269924 1995年10月18日(18.10.95) JP	
特願平7/269925 1995年10月18日(18.10.95) JP	
特願平8/210888 1996年8月9日(09.08.96) JP	
特願平8/210889 1996年8月9日(09.08.96) JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)	添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者: および	
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 齋藤 純(SAITO, Jun)[JP/JP] 〒299-11 千葉県君津市空師2丁目20番3号 Chiba, (JP)	

(54) Title: OLEFIN (CO)POLYMER COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, CATALYST FOR (CO)POLYMERIZING OLEFIN, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 オレフィン(共)重合体組成物とその製造方法及びオレフィン(共)重合用触媒とその製造方法

(57) Abstract

An olefin (co)polymer composition containing from 0.01 to 5.0 parts by weight of a high-molecular-weight polyethylene having an intrinsic viscosity $[\eta_E]$ measured in tetralin at 135 °C ranging from 15 to 100 dl/g and 100 parts by weight of an olefin (co)polymer other than the above-mentioned polyethylene, wherein the high-molecular-weight polyethylene is scattered in the form of fine particles having a number-average particle size of from 1 to 5,000 nm, which makes the composition suitable for blow molding, foam molding and extrusion molding and imparts thereto a high melt tension and a high crystallization temperature capable of achieving a high production speed in other various molding methods too. This composition is produced by, for example, forming high-molecular-weight polyethylene particles with the use of a titanium-base transition metal compound catalyst and adding these particles as a catalyst for the polymerization of, for example, propylene either alone or together with a catalyst for producing polyolefins.



a ... PE globule
b ... PE lamella

(57) 要約

オレフィン（共）重合体組成物であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_E]$ が15~100 dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン（共）重合体を100重量部を含み、かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000 nmの範囲の微粒子として微分散して存在していることにより、中空成形、発泡成形、押し出し成形に適し、またその他の各種成形法においても高速生産性を発揮し得る高熔融張力および高結晶化温度を有するオレフィン（共）重合体組成物とその製造方法及びオレフィン（共）重合用触媒とその製造方法を提供する。このオレフィン（共）重合体組成物は、例えばチタン系遷移金属化合物触媒を用いて高分子量ポリエチレン粒子を作成し、これを単独またはポリオレフィン製造用触媒とともに、例えばプロピレンの重合触媒として添加する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	イギリス	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

オレフィン（共）重合体組成物とその製造方法及び
オレフィン（共）重合用触媒とその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、オレフィン（共）重合体組成物とその製造方法及びオレフィン（共）重合用触媒とその製造方法に関する。さらに詳しくは、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分を主成分とするポリオレフィン製造用触媒に、本（共）重合目的のポリオレフィンおよび高重合度のポリオレフィンを担持させたオレフィン（共）重合用予備活性化触媒およびその製造方法、及び前記の予備活性化触媒を主成分とするオレフィン本（共）重合用触媒およびそれらを使用する溶融張力および結晶化温度の高いポリオレフィン組成物とその製造方法に関する。

背景技術

- 15 ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリオレフィンは、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、溶融張力が小さく、また結晶化温度が低いため、中空成形、発泡成形、押し出し成形等の成形性に劣っているばかりでなく、その他の各種成形法においても成形体の高速生産性に限界が生じている。

20 ポリプロピレンの溶融張力および結晶化温度を高める方法として、溶融状態下において、ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法（特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等）、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存

在下で反応させて、自由端長鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法(特開平2-298536号公報)などが開示されている。

5 溶融張力等の溶融粘弾性を向上させる他の方法として、固有粘度または分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを配合した組成物や、このような組成物を多段階重合によって製造する方法が提案されている。

たとえば、超高分子量ポリプロピレン2~30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加し、融点以上210℃以下の温度範囲で押し出す方法(特公昭61-28694号公報)、多段重合法により得られた極限粘度比が2以上の分子量の異なる2成分のポリプロピレンからなる押し出しシート(特公平1-12770号公報)、高粘度平均分子量のポリエチレンを1~10重量%含む、粘度平均分子量の異なる3種類のポリエチレンからなるポリエチレン組成物を溶融混練法、若しくは多段階重合法によって製造する方法(特公昭62-61057号公報)、高活性チタン・バナジウム固体触媒成分を用いて、多段重合法により、極限粘度が20dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.05ないし1重量%未満重合させるポリエチレンの重合方法(特公平5-79683号公報)、1-ブテンや4-メチル-1-ペンテンで予備重合処理された高活性チタン触媒成分を用いて特殊な配列の重合器による多段重合法により、極限粘度が15dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.1~5重量%重合させるポリエチレンの重合方法(特公平7-8890号公報)などが開示されている。

さらに、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分にエチレンとポリエン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高溶融張力を有するポ

リプロピレンを製造する方法(特開平5-222122号公報)および同様の触媒成分を用い予備重合をエチレンの単独で行い極限粘度が20dl/g以上のポリエチレンを含有するエチレン含有予備重合触媒を用いる高溶融張力を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法(特開平4-55410号公報)が開示されている。

前記のように従来から提案されている種々の組成物やそれらの製造方法においては、溶融張力のある程度の向上は認められるものの、架橋助剤による臭気の残留、結晶化温度、熱安定性など改善すべき点がある。

また、高分子量のポリオレフィンの製造工程を、本重合における通常10のオレフィン(共)重合工程に組み込む多段重合法においては、その高分子量のポリオレフィンを微量生成させるための、オレフィン(共)重合量の微量コントロールが難しいこと、また分子量の十分に大きいポリオレフィンを生成するために低い重合温度が必要なこともあり、プロセスの改造を必要とし、さらに最終的なポリオレフィン組成物の生産性も低下15する。

ポリエチレン化合物を予備重合させる方法においては、別途にポリエチレン化合物を準備する必要がある、またポリエチレンを予備重合させる方法においては、最終的に得られるポリオレフィン組成物への予備重合したポリエチレンの分散性が不均一であり、ポリオレフィン組成物の安定性の20面でさらに改善が要求される。

上記したように、従来技術においては、ポリオレフィンは溶融張力と結晶化温度の向上において不十分である外、臭気の問題や熱安定性の点で改善すべき課題を有しており、また、このようなポリオレフィンを製造するに際してその生産性を向上させることが要求されている。

25

発明の開示

本発明は、中空成形、発泡成形、押し出し成形に適し、またその他の各種成形法においても高速生産性を発揮し得る高熔融張力および高結晶化温度を有するポリオレフィン組成物とその製造方法を提供することを目的とする。

- 5 また、その製造に使用するオレフィン(共)重合用触媒およびその製造方法を別の目的とする。

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ポリオレフィン製造用触媒に特定の固有粘度を有する少量の本(共)重合目的のポリオレフィンおよび特定の高い固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させて予備活性化した触媒を使用してオレフィンを本(共)重合させることにより、高熔融張力および高結晶化温度を有するポリオレフィン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

- 本発明の第1発明は、オレフィン(共)重合体組成物であって、
- (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_E]$ が15~100 dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、
- (b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部を含み、
- 20 (c) かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000 nmの範囲の微粒子として微分散して存在していることを特徴とするオレフィン(共)重合体組成物である。

前記において、固有粘度 $[\eta_E]$ は15~50 dl/gの範囲がさらに好ましく、17~50 dl/gの範囲がとくに好ましい。また高分子量ポリエチレンの存在量は、0.02~2.0重量部の範囲がさらに好ましく、0.05~1.0重量部の範囲がとくに好ましい。また、高分

子量ポリエチレンの数平均粒子直径は1～1000nmの範囲がさらに好ましく、10～500nmの範囲がとくに好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン(共)重合体組成物の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_r]$ が、0.2～10dl/gの範囲であることが好ましい。前記において、固有粘度 $[\eta_r]$ は0.2～8dl/gの範囲がさらに好ましく、0.7～5の範囲がとくに好ましい。

また前記第1発明においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される種類以上であることが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン(共)重合体組成物は、ゴム成分又は無機フィラーを含まないバルクの状態において、230℃の溶融物の周波数 $\omega = 10^0$ 時の貯蔵弾性率を $G'(\omega = 10^0)$ 、周波数 $\omega = 10^{-2}$ 時の貯蔵弾性率を $G'(\omega = 10^{-2})$ とする時に、

$$\log(G'(\omega = 10^0)) - \log(G'(\omega = 10^{-2})) < 2$$

で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン(共)重合体組成物は、電子線照射を行わない状態において、190℃、230℃、250℃での $4 \times 10^{-1}(\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における第一法線応力差 N_1 が、

$$\log(N_1) > -\log(\text{MFR}) + 5$$

で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン(共)重合体組成物は、190℃と250℃において、 $4 \times 10^{-1}(\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における第一法線応力差 $N_1(190^\circ\text{C})$ と $N_1(250^\circ\text{C})$ とする時に、

$$[N_1(190^\circ\text{C}) - N_1(250^\circ\text{C})] / N_1(190^\circ\text{C}) < 0.6$$

で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン（共）重合体組成物は、190℃と250℃において、 $3 \times 10^{-1}(\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における溶融張力MS（190℃）とMS（250℃）とする時に、

$$5 \quad [\text{MS}(190^\circ\text{C}) - \text{MS}(250^\circ\text{C})] / \text{MS}(190^\circ\text{C}) < 3.1$$

で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン（共）重合体組成物は、230℃の溶融物の歪み500%に条件における $t = 10(\text{sec})$ の緩和弾性率を $G(t = 10)$ とし、 $t = 300(\text{sec})$ の緩和弾性率を $G(t = 300)$ とする時に、

$$10 \quad [G(t = 10) - G(t = 300)] / G(t = 10) < 1$$

で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン（共）重合体組成物は、溶融延伸時の伸長粘度が、大変形領域において上昇して歪み硬化性を示すことが好ましい。

また前記第1発明においては、高分子量ポリエチレン微粒子は、オレフィン（共）重合の前又はオレフィン（共）重合中に添加されたものであることが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン（共）重合体が、プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、オレフィン（共）重合体組成物の230℃における溶融張力（MS）と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_T]$ との間に、

$$20 \quad \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta_T] - 1.20$$

25 で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン（共）重合体が、プロピレン

単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、オレフィン(共)重合体組成物の230℃における溶融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_T]$ との間に、

$$5 \quad 4.24 \times \log [\eta_T] + 0.24 > \log(MS) > 4.24 \times \log [\eta_T] - 1.10$$

で表される関係を有することが好ましい。

また前記第1発明においては、オレフィン(共)重合体が、エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であることが好ましい。

10 　また前記第1発明においては、オレフィン(共)重合体組成物100重量部に対して、さらにフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0.001~2重量部加えたことが好ましい。

また前記第1発明においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体がプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2~12のその他のオレフィンとを本(共)重合させて製造することが好ましい。

25 　

また前記第1発明においては、予備活性化触媒に、周期表(1991

- 年版) 第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物 (AL2) を予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物 (AL1) との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0.05~5,000モル、ならびに電子
- 5 供与体 (E2) を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体 (E1) との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0~3,000モルをさらに含有させたオレフィン本 (共) 重合触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンとその他の炭素数2~12のオレフィンを本 (共) 重合させて製造することが好ましい。
- 10 また前記第1発明においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 [η_A] が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持していることが好ましい。前記において、遷移金属化合物触媒成分1g当たりのポリエチレンの担持量は、0.05~2000gの範囲
- 15 範囲が好ましく、とくに0.1~1000gの範囲が好ましい。
- また前記第1発明においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 [η_B] が15dl/gより小さいプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリ
- 20 リプロピレン (B) 0.01~100g、及び135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 [η_A] が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持していることが好ましい。前記において、予備重合ポリプロピレンの固有粘度 [η_B] は、0.2~8dl/gの範囲が好ましく、とくに0.5~8dl/gの範囲が好ましい。また
- 25 、遷移金属化合物触媒成分1g当たりの予備重合のポリプロピレン担持量は、0.01~50gの範囲が好ましく、とくに0.05~50gの

範囲が好ましい。また予備重合ポリプロピレンの含有量は、0.001～2重量%の範囲が好ましく、0.005～1.5の範囲がさらに好ましく、0.001～1重量%の範囲がとくに好ましい。

また前記第1発明においては、高分子量ポリエチレン以外のプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体が、プロピレン又はプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01～1,000ミリモルの触媒量で製造されたものであることが好ましい。

10 また前記第1発明においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、

a) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01
15 ～1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2～12のその他の
20 オレフィンを本(共)重合させて製造されたオレフィン(共)重合体、及び

b) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体
25 の混合物であることが好ましい。

次に本発明の第2発明は、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化

合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の
5 組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、およびこの触媒に担持したチタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g~5,000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gである、エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体からなるポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合しオレフィン(共)重合体を製造することを特徴とするオレフィン(共)重合体組成物の製造方法である。

前記第2発明においては、(共)重合させるオレフィンがプロピレン単独又は炭素数2~12のオレフィンであって、オレフィン(共)重合体
15 体が、プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレンと炭素数2~12のオレフィンとの共重合体であることが好ましい。

また前記第2発明においては、予備活性化触媒に、さらに

a) 予備活性化触媒中のチタン原子1モルに対し予備活性化触媒中に
20 含まれる有機アルミニウム化合物(AL1)との合計で0.05~5,000モルの有機アルミニウム化合物(AL2)、および

b) 予備活性化触媒中のチタン原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)を加えることが好ましい。

25 また前記第2発明においては、触媒量が、オレフィン(共)重合容積1リットル当たり触媒中のチタン原子に換算して0.01~1,000

ミリモルであることが好ましい。

また前記第2発明においては、予備活性化触媒がポリエチレンに加えてさらに、触媒に担持された、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が1.5 dl/gより小さいプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B) 0.01~100gを含むことが好ましい。

また前記第2発明においては、触媒量が、オレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1.000ミリモルであることが好ましい。

また前記第2発明においては、a) 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が1.5 dl/gより小さいポリオレフィン(B)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~100g生成させる予備(共)重合工程、

b) それに続くオレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が1.5~100 dl/gであるポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~5.000g生成させる予備活性化(共)重合工程を含み

c) ポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン(共)重合用

予備活性化触媒の存在下に、炭素数2～12のオレフィンを本（共）重合させることが好ましい。

また前記第2発明においては、a) 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1.00
5 0モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを（共）重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有
10 粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリオレフィン（B）を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～100g生成させる予備（共）重合工程、それに続くオレフィンを（共）重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/gであるポリ
15 , 000g生成させる予備活性化（共）重合工程を含み、ポリオレフィン（B）およびポリオレフィン（A）を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン（共）重合用予備活性化触媒、

b) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン（共）重合用予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物（AL1）と
20 の合計で0.05～5.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL2）、および

c) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン（共）重合用予備活性化触媒中に含まれる電子供与体（E1）との合計で0～
25 3.000モルの電子供与体（E2）からなるオレフィン（共）重合用触媒の存在下に、オレフィンを本（共）重合させることが好ましい。

また前記第2発明においては、オレフィンを(共)重合した後に、さらにフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0.001~2重量部加えることが好ましい。

また前記第2発明においては、前記の製造方法によって得られたオレフィン(共)重合体組成物100重量部に対して、さらに公知の方法によって得られたオレフィン(共)重合体を0~10,000重量部の範囲、好ましくは0~5,000重量部の範囲、とくに好ましくは0~2,000重量部の範囲混合することもできる。

次に本発明の第3発明は、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分であって、この触媒に担持したチタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g~5,000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/g~100dl/gの範囲のオレフィン(共)重合体(A)を含むことを特徴とするオレフィン(共)重合用触媒である。

次に本発明の第4発明は、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、チタン原子1モルに対し0.01~1,000モルの有機アルミニウム化合物(AL1)およびチタン原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/g~100dl/gであるオレフィン(共)重合体(A)を生成させ、チタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g~5,000gのオレフィン(共)重合体(A)をチタン含有固体触媒成分に担持させるオレフィン(共)重合用触媒の製造方法である。

前記第3~4発明においては、遷移金属化合物触媒成分が、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モル

に対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなることが好ましい。

また前記第3～4発明においては、オレフィン(共)重合体(A)が、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であることが好ましい。

また前記第3～4発明においては、触媒成分としてさらに、チタン原子1モルに対し0.01～1,000モルの有機アルミニウム化合物(AL1)およびチタン原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)を含むことが好ましい。

10 また前記第3～4発明においては、遷移金属化合物成分1g当たり0.01～100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリオレフィン(B)を、本(共)重合目的のポリオレフィン(A)よりさらに下層に形成したことが好ましい。

15 また前記第3～4発明においては、遷移金属化合物触媒成分が、三塩化チタン組成物または四塩化チタンを主成分とするチタン含有固体触媒成分であることが好ましい。

また前記第3～4発明においては、有機金属化合物(AL1)が、有機アルミニウム化合物であることが好ましい。

20 また前記第3～4発明においては、電子供与体(E1)が、分子中に酸素、窒素、リンまたは硫黄を含有する有機化合物もしくは分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。

また前記第3～4発明においては、ポリオレフィン(B)が、炭素数2～12のオレフィンの単独重合体または2種以上の共重合体であることが好ましい。

25 また前記第3～4発明においては、遷移金属原子1モルに対しオレフ

イン(共)重合用触媒中に含まれる電子供与体(E 1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E 2)をさらに含むことが好ましい。

また前記第3~4発明においては、電子供与体(E 2)が、分子中に酸素、窒素、リンまたは硫黄を含有する有機化合物もしくは分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。

また前記第3~4発明においては、予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる金属の有機化合物(AL 1)との合計で0.05~5,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL 2)、および

予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E 1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E 2)、
をさらに含むことが好ましい。

15

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例26のポリマー組成物を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した75000倍の写真である。

図2は図1の写真をわかりやすく説明するために、説明を加えたトレース図である。

図3は一般的に良く知られているポリプロピレンのTEM写真である。

図4は図3の写真を説明するためのトレース図である。

図5~7は、本発明の実施例26のポリマー組成物のレオロジー挙動を示すもので、貯蔵弾性率G'と周波数 ω の関係を示す図である。

図8~9は、本発明の実施例26のポリマー組成物のレオロジー挙動

を示すもので、第一法線応力差 N_1 と剪断速度 γ の関係を示す図である。

図10～11は、本発明の実施例26のポリマー組成物のレオロジー挙動を示すもので、緩和弾性率 $G(t)$ と時間の関係を示す図である。

5 図12～13、本発明の実施例26のポリマー組成物のレオロジー挙動を示すもので、伸長粘度と時間の関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の明細書中において、「ポリオレフィン」の用語は、炭素数2
10 ～12のオレフィン単独重合体、2種以上のオレフィン重合単位を含む
オレフィン・ランダム共重合体およびオレフィン・ブロック共重合体を
包含するオレフィン系(共)重合体を、「ポリエチレン」および「エチレ
ン(共)重合体」の用語は、エチレン単独重合体、エチレン重合単位を5
0重量%以上含むエチレン-オレフィン・ランダム共重合体およびエチ
15 レン-オレフィン・ブロック共重合体を包含するエチレン系(共)重合体
を、および「ポリプロピレン」の用語は、プロピレン単独重合体ならび
にプロピレン重合単位を50重量%以上含むプロピレン-オレフィン・
ランダム共重合体およびプロピレン-オレフィン・ブロック共重合体を
包含するプロピレン系(共)重合体を意味する。

20 また、「ポリオレフィン組成物」の用語は、重合単位、分子量、ラン
ダムネス、ブロック単位などの異なるポリオレフィンの混合物を意味す
る。

「予備活性化」の用語は、ポリオレフィン製造用触媒の高分子量化活
性を、オレフィンの本(共)重合を実施するに先立って、予め活性化する
25 ことを意味し、ポリオレフィン製造用触媒の存在下にオレフィンを予備
活性化(共)重合して触媒に担持させることにより行う。

本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、従来からポリオレフィンの製造用に使用されている少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物および所望により使用される電子供与体からなるポリオレフィン製造用触媒に、少量の特定の固有粘度を有する本(共)重合目的のポリオレフィンおよび特定の高い固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させることにより予備活性化した触媒である。

本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒において、遷移金属化合物触媒成分として、ポリオレフィン製造用として提案されている少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分を主成分とする公知の触媒成分のいずれをも使用することができ、中でも工業生産上、チタン含有固体触媒成分が好適に使用される。

チタン含有固体触媒成分としては、三塩化チタン組成物を主成分とするチタン含有固体触媒成分(特公昭56-3356号公報、特公昭59-28573号公報、特公昭63-66323号公報等)、マグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とするチタン含有担持型触媒成分(特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138712号公報等)などが提案されており、これらのいずれをも使用することができる。

有機金属化合物(AL1)として、周期表(1991年)の第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択される金属の有機基を有する化合物、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミ

ニウム化合物などを、前記遷移金属化合物触媒成分と組み合わせて使用することができる。

特に、一般式 $AlR_p^1R_q^2X_{(3-(p+q))}$ (式中、 R^1 および R^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基およびアルコキシ基の同種または異種を、 X はハロゲン原子を表わし、 p および q は、 $0 < p + q \leq 3$ の正数を表わす)で表わされる有機アルミニウム化合物を好適に使用することができる。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー n -プロピルアルミニウム、トリー n -ブチルアルミニウム、トリー i -ブチルアルミニウム、トリー n -ヘキシルアルミニウム、トリー i -ヘキシルアルミニウム、トリー n -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ n -プロピルアルミニウムクロライド、ジ i -ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどの他ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウムを挙げることができ、好ましくは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドを使用する。これらの有機アルミニウム化合物は、1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

電子供与体(E1)は、ポリオレフィンの生成速度および/または立体規則性を制御することを目的として必要に応じて使用される。

電子供与体(E1)として、たとえば、エーテル類、アルコール類、エ

ステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、硫化水素およびチオエーテル類、ネオアルコール類などの分子中に酸素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を
5 有する有機化合物およびシラノール類および分子中に Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。

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

エステル類としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル
20 、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-n-ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸-2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、ア
25 ニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸

プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸-2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル類、
5 フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸モノ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジプロピル、イソフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジ-
10 2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、ナフタレンジカルボン酸ジイソブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

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

20 窒素含有化合物としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、 β -(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、ピリジン、キノリン、 α -ピコリン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,2,5,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、
25 N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリア

ミド、N, N, N', N', N'' -ペンタメチル-N' -β-ジメチルアミノメチルリン酸トリアミド、オクタメチルピロホスホルアミド等のアミド類、N, N, N', N' -テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

5 燐含有化合物としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリーn-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-
10 n-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-n-オ
クチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリーn-ブチルホス
15 ファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。
。

硫黄含有化合物としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエ
15 ーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオ
アルコール、n-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオア
ルコール類が挙げられ、さらに、有機ケイ素化合物として、トリメチル
シラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール等のシラ
ノール類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メ
20 チルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル
トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキ
シシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジ
イソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジフ
25 ェニルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエト
キシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、
フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニ

ルトリアセトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルメチルジメトキシシラン等の分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物が挙げられる。

これらの電子供与体は、1種の単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒において、ポリオレフィン(A)は、15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ を有する。またポリオレフィン(A)は、炭素数2~12のオレフィンの単独重合体またはそれらの共重合体であり、好ましくはエチレンまたはプロピレンの単独重合体もしくはエチレンまたはプロピレンの重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上のエチレン-オレフィン共重合体またはプロピレン-オレフィン共重合体であり、さらに好ましくはエチレンの単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上であるエチレン-オレフィン共重合体である。

ポリオレフィン(A)の固有粘度 $[\eta]$ が小さすぎると、本(共)重合により最終的に得られるポリオレフィン組成物の溶融張力と結晶化温度が不十分となる。また固有粘度 $[\eta]$ の上限には特に制限はないが、最終的に得られるポリオレフィン組成物との固有粘度 $[\eta]$ 差があまりにも大き過ぎると、ポリオレフィン組成物中のポリオレフィン(A)の分散が悪くなり、結果として溶融張力が不十分となる恐れがあり、また製造効率上からも上限は100dl/g程度に止めるのが好ましい。またポリオ

レフィン(A)の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ を15dl/gにまで高分子量化させる必要があることから、高分子量化の効率面からエチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上のエチレン-オレフィン共重合体であることが好ましい。

- 5 また、ポリオレフィン(A)の密度については、特に制限はないが、880~980g/リットル程度のものが好適である。

ポリオレフィン(A)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1~1,000gである。遷移金属化合物触媒成分1g当たり
10 の担持量が0.01g未満では、オレフィンの本(共)重合で最終的に得られるポリオレフィン組成物の溶融張力および結晶化温度の向上効果が不十分であり、また5,000gを越える場合にはそれらの効果の向上が顕著でなくなるばかりでなく、最終的に得られるポリオレフィン組成物の均質性が悪化する場合があるので好ましくない。

- 15 ポリオレフィン(A)として(共)重合させるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等であり、中でもエチレン、プロピレン、1-ブテン、および4-メチル-1-ペンテンがより好ましい。

- 20 一方、ポリオレフィン(B)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリオレフィンと同種のポリオレフィンである。ポリオレフィン(B)は、ポリオレフィン(A)の最終的に得られるポリオレフィン組成物中への分散性を付与する成分であり、その意味からもその固有粘度 $[\eta]$ は、ポリオレフィン
25 (A)の固有粘度 $[\eta]$ より小さく、最終的に得られるポリオレフィン組成物の固有粘度 $[\eta]$ より大きいことが好ましい。

一方、ポリオレフィン(B)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~100g、換言すれば最終的に得られるポリオレフィン組成物基準で0.001~1重量%の範囲が好適である。ポリオレフィン(B)の担持量が小さいと目的とするポリオレフィン組成物へのポリオレフィン(A)の分散性が不十分となり、また大きすぎるとポリオレフィン(A)のポリオレフィン組成物への分散性は飽和してしまい、さらにオレフィン(共)重合用予備活性化触媒の製造の効率低下を招く。

本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、前記少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物(AL1)および所望により使用される電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、本(共)重合目的のオレフィンを予備(共)重合させてポリオレフィン(B)を生成させる予備(共)重合工程、それに続くオレフィンを(共)重合させて前記ポリオレフィン(A)を生成させる予備活性化重合工程、からなり遷移金属化合物触媒成分にポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を担持させる予備活性化処理により製造される。

この予備活性化処理において、チタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、触媒成分中の遷移金属1モルに対し0.01~1,000モル、好ましくは0.05~500モルの有機金属化合物(AL1)、および触媒成分中の遷移金属1モルに対し0~500モル、好ましくは0~100モルの電子供与体(E1)を組み合わせるポリオレフィン製造用触媒として使用する。

このポリオレフィン製造用触媒を、オレフィンの重合容積1リットル当たり、触媒成分中の遷移金属原子に換算して0.001~5,000ミリモル、好ましくは0.01~1,000ミリモル存在させ、溶媒の不在下または遷移金属化合物触媒成分1gに対し100リットルまでの溶媒

- 中において、本(共)重合目的のオレフィン0.01～500gを供給して予備(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01～100gのポリオレフィン(B)を生成させ、次いでオレフィン0.01～10,000gを供給して(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分1g
- 5 に対し0.01～5,000gのポリオレフィン(A)を生成させることにより、遷移金属化合物触媒成分にポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)が被覆担持される。本明細書中において、「重合容積」の用語は、液相重合の場合には重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合には重合器内の気相部分の容積を意味する。
- 10 遷移金属化合物触媒成分の使用量は、ポリオレフィン(A)の効率的、かつ制御された(共)重合反応速度を維持する上で、前記範囲であることが好ましい。また、有機金属化合物(AL1)の使用量が、少なすぎると(共)重合反応速度が遅くなりすぎ、また大きくしても(共)重合反応速度のそれに見合う上昇が期待できないばかりか、最終的に得られるポリオ
- 15 レフィン組成物中に有機金属化合物(AL1)の残渣が多くなるので好ましくない。さらに、電子供与体(E1)の使用量が大きすぎると、(共)重合反応速度が低下する。溶媒使用量が大きすぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な(共)重合反応速度の制御および維持が困難となる。
- 20 予備活性化処理は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自
- 25 身を溶媒とした液相中で行うことができ、また溶媒を用いずに気相中で行うこともできる。

予備活性化処理は、水素の存在下において実施してもよいが、固有粘度 $[\eta]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ の高分子量のポリオレフィン(A)を生成させるためには、水素を用いないほうが好適である。

予備活性化処理において、本(共)重合目的のオレフィンの予備(共)重合条件は、ポリオレフィン(B)が遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01 \sim 100 \text{ g}$ 生成する条件であればよく、通常、 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度下、 $0.1 \sim 5 \text{ MPa}$ の圧力下で、 $1 \text{ 分} \sim 24 \text{ 時間}$ 実施する。またオレフィンによる予備活性化(共)重合条件は、ポリオレフィン(A)が遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01 \sim 5,000 \text{ g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2,000 \text{ g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1,000 \text{ g}$ の量で生成するような条件であれば特に制限はなく、通常、 $-40 \sim 40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40 \sim 20^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温度下、 $0.1 \sim 5 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ MPa}$ の圧力下で、 $1 \text{ 分} \sim 24 \text{ 時間}$ 、好ましくは $5 \text{ 分} \sim 18 \text{ 時間}$ 、さらに好ましくは $10 \text{ 分} \sim 12 \text{ 時間}$ である。

また、前記予備活性化処理後に、予備活性化処理による本(共)重合活性の低下を抑制することを目的として、本(共)重合目的のオレフィンによる付加重合を、遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01 \sim 100 \text{ g}$ のオレフィンの反応量で行ってもよい。この場合、有機金属化合物(AL1)、電子供与体(E1)、溶媒、およびオレフィンの使用量はオレフィンによる予備活性化(共)重合と同様な範囲で行うことができるが、遷移金属原子 1 モル 当たり $0.005 \sim 10 \text{ モル}$ 、好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ モル}$ の電子供与体の存在下に行うのが好ましい。また、反応条件については $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度下、 $0.1 \sim 5 \text{ MPa}$ の圧力下で、 $1 \text{ 分} \sim 24 \text{ 時間}$ 実施する。

付加重合に使用される有機金属化合物(AL1)、電子供与体(E1)、

溶媒の種類については、オレフィンによる予備活性化(共)重合と同様なものを使用でき、オレフィンについては本(共)重合目的のオレフィンを使用する。

付加重合で生成するポリオレフィンの固有粘度 $[\eta]$ は、ポリオレフィン(A)の固有粘度 $[\eta]$ より小さい範囲であり、最終的には本(共)重合後のポリオレフィンの一部として組み入れられる。

次に本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、そのまま、または追加の有機金属化合物(AL2)および電子供与体(E2)と共に、目的のポリオレフィン組成物を得るための炭素数2~12のオレフィンの本(共)重合に用いることができる。

本発明のオレフィン本(共)重合用触媒は、前記オレフィン(共)重合用予備活性化触媒、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し有機金属化合物(AL2)をオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の有機金属化合物(AL1)との合計(AL1 + AL2)で0.05~3,000モル、好ましくは0.1~1,000モルおよびオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し電子供与体(E2)をオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の電子供与体(E1)との合計(E1 + E2)で0~5,000モル、好ましくは0~3,000モルからなる。

有機金属化合物の含有量(AL1 + AL2)が小さすぎると、オレフィンの本(共)重合における(共)重合反応速度が遅すぎ、一方過剰に大きくしても(共)重合反応速度の期待されるほどの上昇は認められず非効率的であるばかりでなく、最終的に得られるポリオレフィン組成物中に残留する有機金属化合物残渣が多くなるので好ましくない。さらに電子供与体の含有量(E1 + E2)が過大になると(共)重合反応速度が著しく低下する。

オレフィン本(共)重合用触媒として、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒に必要な応じて追加使用される有機金属化合物(A L 2)および電子供与体(E 2)の種類については既述の有機金属化合物(A L 1)および電子供与体(E 1)と同様なものを使用することができる。また、1種の
5 単独使用でもよく2種以上を混合使用でもよい。またオレフィン(共)重合用予備活性化処理の際に使用したものと同種でも異なってもよい。

オレフィン本(共)重合用触媒は、前記オレフィン(共)重合用予備活性化触媒中に存在する溶媒、未反応のオレフィン、有機金属化合物(A L 1)、および電子供与体(E 1)等を濾別またはデカンテーションして除去して得た粉粒体、またはこの粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、追加の有機金属化合物(A L 2)および所望により電子供与体(E 2)とを組み合わせてもよく、また、存在する溶媒および未反応のオレフィンを減圧蒸留または不活性ガス流等により蒸発させて除去して得た粉粒体または
10 この粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、所望により有機金属化合物(A L 2)および電子供与体(E 2)とを組み合わせ製造してもよい。

次に本発明のポリオレフィン組成物の製造方法においては、前記のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒または第3発明のオレフィン本(共)重合用触媒の存在下に、オレフィンを本(共)重合する。オレフィン(共)
20 重合用予備活性化触媒またはオレフィン本(共)重合用触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の遷移金属原子に換算して、0.001~1,000ミリモル、好ましくは0.005~500ミリモル使用する。遷移金属化合物触媒成分の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィンの効率的かつ制御された(
25 共)重合反応速度を維持することができる。

本第4発明におけるオレフィンの本(共)重合は、その重合プロセスと

して公知のオレフィン(共)重合プロセスが使用可能であり、具体的には
プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソ
オクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シ
クロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、
5 キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水
素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの(共)重合を実施
するスラリー重合法、オレフィン自体を溶媒として用いるバルク重合法
、オレフィンの(共)重合を気相中で実施する気相重合法、さらに(共)重
合して生成するポリオレフィンが液状である溶液重合、あるいはこれら
10 のプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

上記のいずれの重合プロセスを使用する場合も、重合条件として、重
合温度は20～120℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは
40～100℃の範囲、重合圧力は0.1～5MPa、好ましくは0.3～
15 5MPaの範囲において、連続的、半連続的、若しくはバッチ的に重合時
間は5分間～24時間程度の範囲が採用される。上記の重合条件を採用
することにより、ポリオレフィンを高効率かつ制御された反応速度で生
成させることができる。

本発明のポリオレフィン組成物の製造方法のより好ましい態様におい
20 ては、本(共)重合において生成するポリオレフィンおよび最終的に得ら
れるポリオレフィン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が0.2～10dl/g、好
ましくは0.7～5dl/gの範囲となり、かつ得られるポリオレフィン
組成物中に、使用したオレフィン(共)重合用予備活性化触媒に由来する
ポリオレフィン(A)が0.01～5重量%の範囲となるように重合条件
25 を選定する。また、公知のオレフィンの重合方法と同様に、重合時に水
素を用いることにより得られる(共)重合体の分子量を調節することがで

きる。

得られるポリオレフィン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が 0.2 dl/g 未満であると、最終的に得られるポリオレフィン成形品の機械的特性が悪化し、また 1.0 dl/g を超えると成形性が悪化する。

- 5 一方、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒に由来するポリオレフィン(A)の含有量が、得られるポリオレフィン組成物中において、 0.01 重量%未満であると、ポリオレフィン組成物の熔融張力と結晶化温度の向上効果が少なく、また 5 重量%を超えるとこれらの効果が飽和するばかりでなく、ポリオレフィン組成物の均質性が損なわれる場合がある
- 10 。

本発明のポリオレフィン組成物の製造方法において、本(共)重合に使用されるオレフィンとして、炭素数 $2 \sim 12$ のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペン

15 ンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等、特に好ましくはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンが挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上使用することが可能である。

これらのオレフィンの本(共)重合で得られるポリオレフィンはオレフィン単独重合体のみならず、主単量体であるオレフィン重合単位を 50

20 重量%以上含有するオレフィン・ランダム共重合体もしくはオレフィン・ブロック共重合体であり、好ましくはオレフィン単独重合体、主単量体であるオレフィン重合単位含有量が 90 重量%以上のオレフィン・ランダム共重合体もしくは主単量体であるオレフィン重合単位含有量が 70 重量%以上のオレフィン・ブロック共重合体である。

- 25 オレフィンの本(共)重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経て、目的とする

高熔融張力および高結晶化温度を有するポリオレフィン組成物が最終的に得られる。

本発明のポリオレフィン組成物の製造方法においては、高分子量のポリオレフィン(A)を予備活性化工程によって生成させ、最終的に得られるポリオレフィン組成物中に均一分散させる方法を採用しているので、
5 オレフィン(共)重合用予備活性化触媒の必要量をまとめて調製することが可能な一方、本(共)重合では既存のプロセスを用いて通常のオレフィンの(共)重合を実施すればよいので、通常のポリオレフィン製造と比較して同等の生産性を維持することができる。

10 本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒を使用するポリオレフィン組成物の製造方法を採用して得られるポリオレフィン組成物は、前記したように高い熔融張力を有している。たとえば、本(共)重合で生成するポリオレフィンがポリプロピレンの場合には、最終的に得られるポリプロピレン組成物の230℃における熔融張力(MS)と135℃のテ
15 トラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ とは、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.05$$

で表される関係を有する。上限については特に限定しないが、あまりにも熔融張力が高いと最終的に得られるポリオレフィン組成物の成形性が悪化することから、本発明の目的を考慮すれば、

20 好ましくは、 $4.24 \times \log[\eta] + 0.05 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.05$
より好ましくは、 $4.24 \times \log[\eta] + 0.24 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.05$
最も好ましくは、 $4.24 \times \log[\eta] + 0.24 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.93$
の範囲である。

ただし、230℃における熔融張力(MS)は、メルトテンションテス
25 ター2型((株)東洋精機製作所製)を用い、装置内においてポリオレフィンを230℃に加熱し、熔融ポリオレフィンを直径2.095mmのノズ

ルから20 mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、得られたストランドを3.14 m/分の速度で引き取る際の糸状ポリオレフィンの張力を測定した値(単位:cN)である。

本(共)重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理を経て、例えばポリプロピレン組成物(PP)を得る。以下は説明の都合上、ポリプロピレン組成物(PP)を例に挙げて説明する。

本発明において、フェノール系安定剤は、最終的に得られるポリプロピレン組成物の、成形時における熱安定性、高溶融張力および高結晶化温度を発現させる成分として添加される。

添加量は、A)成分のポリプロピレン組成物(PP)に固有の性能を低下させることなく上記の特性を発現させること、および安定剤コストの面からA)成分のポリプロピレン組成物(PP)100重量部に対して0.001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部、特に好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

フェノール系安定剤としては、ポリプロピレン組成物に使用される従来公知のフェノール骨格を有するフェノール系安定剤が特に限定されることなく用いられるが、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-*p*-クレゾール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-アミル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-

- 4-エチル-6-t-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、t-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス〔6-
- 5 (1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール〕、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(2-t-ブチル-p-クレゾール)、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、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔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〕、2,2-チオジエチレンビス〔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〕、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオ
- 10 20 ネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-t-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス〔(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-
- 25

t-ブチルアニリノ) - 1, 3, 5-トリアジン、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、ビス(3, 5-ジ- t-ブチル- 4-ヒドロキシベン
 ジルホスホン酸エチル) カルシウム、ビス(3, 5-ジ- t-ブチル-
 5 4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) ニッケル、N, N'-ビス
 [(3, 5-ジ- t-ブチル- 4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル]
 ヒドラジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル- 6- t-ブチルフェ
 ノール) テレフタレート、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、3, 9
 10 -ビス〔1, 1-ジメチル- 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} エチル〕- 2, 4, 8
 , 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、2, 2'-ビス〔4-
 {2- (3, 5-ジ- t-ブチル- 4-ヒドロキシヒドロシンナモイル
 オキシ)} エトキシフェニル〕プロパン、 β - (3, 5-ジ- t-ブチ
 15 ル- 4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル等が挙げ
 られる。

これらのうちで、2, 6-ジ- t-ブチル-p-クレゾール、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、n-オクタデシル- 3 - (3', 5'
 20 -ジ- t-ブチル- 4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2-
 t-ブチル- 6 - (3' - t-ブチル- 5' -メチル- 2' -ヒドロキ
 シベンジル) - 4-メチルフェニルアクリレート、2, 2'-エチリデ
 ンビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェノール) などが、特に好ましく用
 いられ、また、これらのフェノール系安定剤は単独で、あるいは2種以
 25 上を組み合わせて用いることができる。

本発明において、リン系酸化防止剤は、目的とするポリプロピレン組

成物の成形時の高溶融張力および高結晶化温度、ならびに成形品の耐熱酸化劣化性、耐候性、着色防止性を発現させる成分として配合される。

配合量は、本発明のポリプロピレン組成物の有する性能発現の面、および酸化防止剤コストの面からA)成分のポリプロピレン組成物(PP) 10
5 0重量部に対して、0.001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部、特に好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

リン系酸化防止剤として、ポリプロピレン組成物に使用される従来公知のリン系酸化防止剤を特に限定することなく用いることができ、具体的には、以下のような化合物が挙げられ、これらリン系酸化防止剤の単
10 独使用はもちろんのこと、2種以上のリン系酸化防止剤を併用することもできる。

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-フォスフォナイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス
15 ス(2,4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フ
20 オスフォナイト、テトラキス〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、ビス〔2,2'-メチレン-
25 -ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、ビス〔2,2'-メチレン-ビス(4,

6-ジ-*t*-ブチルフェニル) } -4,4'-ビフェニレン-ジ-フォ
 スフォナイト、ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4-メチル-6-
t-ブチルフェニル) } -4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナ
 イト、ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェ
 5 ニル) } -4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイトなどのビフ
 ェニレン-ジ-フォスフォナイト :

カテシル-2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルフォスファ
 イト、カテシル-2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルフォスファイト
 、 α -ナフチルカテシルフォスファイト、2,2'-メチレンビス (4
 10 -メチル-6-*t*-ブチルフェニル) -2-ナフチルフォスファイト、
 4,4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-
 ジ-トリデシルフォスファイト)、1,1,3-トリス (2-メチル-4
 -ジ-トリデシルフォスファイト-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、
 トリラウリルトリチオフォスファイト、トリセチルトリチオフォスファ
 イト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンス
 15 レン-10-オキサイド、10-ヒドロキシ-9,10-ジヒドロ-9
 -オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド、トリ
 フェニルフォスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、
 トリス (2,4-ジ-ノニルフェニル) フォスファイト、トリス (モノ,
 20 ジノニルフェニル) フォスファイト、トリス (2,4-ジ-*t*-ブチル
 フェニル) フォスファイト、トリス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メ
 チルフェニル) フォスファイトなど :

ジステアリル-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ジフェニ
 ル-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (ノニルフェニル
 25) -ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2,4-ジ-*t*-
 -ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (

- 2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 4-ジキユミルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル) -ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*s*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 4, 6-トリ-*t*-アミルフェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス [2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(2', 4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル) -フェニル] ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル) ペンタエリスリトール-ジフォスファイトなどのペンタエリスリトール-ジフォスファイト :

- テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) - 3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル) - 3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) - 3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス (2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル) - 3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) - 2, 4,

- 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2, 4, 6-トリ-*t*-アミルフェニル)-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(
- 5 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス〔2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(2', 4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル〕-3, 9-ビス
- 10 (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-アミルフェニル)〕-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2, 2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカ
- 20
- 25

ンージフォスファイト、ビス〔2, 2′-エチリデン-ビス(4, 6-ジ-
 ー t-ブチルフェニル)〕-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒド
 ロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデ
 5 カンージフォスファイト、ビス〔2, 2′-エチリデン-ビス(4, 6-
 ジ- t-アミルフェニル)〕-3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒ
 ドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウン
 デカンージフォスファイトなどのテトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデ
 カンージフォスファイト:

2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル) オクチルフォスフ
 10 ァイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル) ノニルフォ
 スファイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル) ラウリ
 ルフォスファイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル)
 トリデシルフォスファイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフ
 ェニル) ミリスチルフォスファイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-
 15 ブチルフェニル) ステアリルフォスファイト、2, 2′-ビス(4, 6-
 ジ- t-ブチルフェニル) (2, 4-ジ- t-ブチルフェニル) フォス
 ファイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル) (2, 6-
 ジ- t-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファイト、2, 2′-
 ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル) (2, 4, 6-トリ- t-ブチ
 20 ルフェニル) フォスファイト、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチル
 フェニル) (2, 6-ジ- t-ブチル-4-n-オクタデシルオキシカ
 ルボニルエチル-フェニル) フォスファイト、2, 2′-ビス(4, 6-
 ジ- t-ブチルフェニル)〔2, 6-ジ- t-ブチル-4-(2′, 4′-
 ー ジ- t-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル〕フォスファイト
 25 、2, 2′-ビス(4, 6-ジ- t-ブチルフェニル) (2, 6-ジ- t-
 ブチル-4-n-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル) フォス

ファイトなどの2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォ
スファイト:

- 2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)
 オクチルフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6
 5 -*t*-ブチルフェニル)ノニルフォスファイト、2,2'-メチレン-
 ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ラウリルフォスファイト
 、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)
 トリデシルフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-
 6-*t*-ブチルフェニル)ミリスチルフォスファイト、2,2'-メチ
 10 レン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ステアリルフォス
 ファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフ
 ェニル)(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'
 -メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)(2,6-
 ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイト、2,2'-メ
 15 チレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)(2,4,6-*t*-
 リ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス
 (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-
 4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)フォスファ
 イト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニ
 20 ル)[2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェ
 ノキシカルボニル)-フェニル]フォスファイト、2,2'-メチレン
 -ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブ
 チル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)フォスファ
 イトなどの2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフ
 25 ェニル)フォスファイト:

2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチ

ルフォスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチル
 フェニル)ノニルフォスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-
 ジ-*t*-ブチルフェニル)ラウリルフォスファイト、2,2'-メチレ
 ンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)トリデシルフォスファイ
 5 ト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ミリスチル
 フォスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチル
 フェニル)ステアリルフォスファイト、2,2'-メチレンービス
 (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル
)フォスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチル
 10 フェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファ
 イト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)
 (2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-
 メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-
 ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)フ
 15 オスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェ
 ニル)[2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェ
 ノキシカルボニル)-フェニル]フォスファイト、2,2'-メチレ
 ンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル
 -4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)フォスファイト
 20 などの2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フ
 オスファイト：

2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)オクチル
 フォスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-アミル
 フェニル)ステアリルフォスファイト、2,2'-メチレンービス(4,
 25 6-ジ-*t*-アミルフェニル)(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フ
 オスファイト、2,2'-メチレンービス(4,6-ジ-*t*-アミルフェ

ニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル) (2,4,6-トリ-*t*-アミルフェニル) フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル) フォス
 5 ファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル) [2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル] フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル) フォスファイトなど
 10 の2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル) フォスファイト：

2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) オクチルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ノニルフォスファイト、2,2'-エチリ
 15 デン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ラウリルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) トリデシルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ミリスチルフォスファイト、2,
 20 2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ステアリルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファ
 25 イト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) (2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、2,

- 2' -エチリデン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-t-ブチル-4-n-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル) フォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) [2, 6-ジ-t-ブチル-4-(2', 4'-ジ-t-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル] フォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-t-ブチル-4-n-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル) フォスファイトなどの2, 2' -エチリデン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フォスファイト :
- 10 2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) オクチルフォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) ノニルフォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) ラウリルフォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) トリデシルフォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) ミリスチルフォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) ステアリルフォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) (2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) フォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) (2, 4, 6-トリ-t-ブチルフェニル) フォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-t-ブチル-4-n-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル) フォスファイト、2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) [2, 6-ジ-t-ブチル-4-(2',
- 15
- 20
- 25

4' - ジー t - ブチルフェノキシカルボニル) - フェニル] フォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - ブチルフェニル) (2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - n - ヘキサデシルオキシカルボニル - フェニル) フォスファイトなどの2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 -
5 ジー t - ブチルフェニル) フォスファイト :

2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - アミルフェニル) オクチルフォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - アミルフェニル) ステアリルフォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - アミルフェニル) (2, 4 - ジー t - アミルフェニル) フォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - アミルフェニル) (2, 4, 6 - トリー t - アミルフェニル) フォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - アミルフェニル) (2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - n - オクタデシルオキシカルボニルエチル - フェニル) フォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 -
10 ジー t - アミルフェニル) [2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - (2', 4' - ジー t - ブチルフェノキシカルボニル) - フェニル] フォスファイト、2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー t - アミルフェニル) (2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - n - ヘキサデシルオキシカルボニル - フェニル) フォスファイトなどの2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジー
15 t - アミルフェニル) フォスファイト :

2, 2' - チオービス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル) オクチルフォスファイト、2, 2' - チオービス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル) ノニルフォスファイト、2, 2' - チオービス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル) ラウリルフォスファイト、2, 2' -
20 チオービス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル) トリデシルフォスファイト、2, 2' - チオービス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル)

- ル) ミリスチルフォスファイト、2, 2' -チオービス (4 -メチル -
6 -t -ブチルフェニル) ステアリルフォスファイト、2, 2' -チオ
-ビス (4 -メチル -6 -t -ブチルフェニル) (2, 4 -ジ -t -ブ
チルフェニル) フォスファイト、2, 2' -チオービス (4 -メチル -
5 6 -t -ブチルフェニル) (2, 6 -ジ -t -ブチル -4 -メチルフェ
ニル) フォスファイト、2, 2' -チオービス (4 -メチル -6 -t -
ブチルフェニル) (2, 4, 6 -トリ -t -ブチルフェニル) フォスファ
イト、2, 2' -チオービス (4 -メチル -6 -t -ブチルフェニル)
(2, 6 -ジ -t -ブチル -4 -n -オクタデシルオキシカルボニルエ
10 チル -フェニル) フォスファイト、2, 2' -チオービス (4 -メチル
-6 -t -ブチルフェニル) [2, 6 -ジ -t -ブチル -4 - (2', 4
' -ジ -t -ブチルフェノキシカルボニル) -フェニル] フォスファ
イト、2, 2' -チオービス (4 -メチル -6 -t -ブチルフェニル) (2, 6 -ジ -t -ブチル -4 -n -ヘキサデシルオキシカルボニル -フ
15 エニル) フォスファイトなどの2, 2' -チオービス (4 -メチル -6
-t -ブチルフェニル) フォスファイト :
- 2, 2' -ビス (4, 6 -ジ -t -ブチルフェニル) フルオロフォスフ
ァイト、2, 2' -ビス (4 -メチル -6 -t -ブチルフェニル) フル
オロフォスファイト、2, 2' -ビス (4 -t -アミル -6 -メチルフ
20 エニル) フルオロフォスファイト、2, 2' -ビス (4 -s -エイコシ
ルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2' -メチレン -ビス (4
-メチル -6 -t -ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2
' -メチレン -ビス (4 -エチル -6 -t -ブチルフェニル) フルオロ
フォスファイト、2, 2' -メチレン -ビス (4 -メチル -6 -ノニル
25 フェニル) フルオロフォスファイト、2, 2' -メチレン -ビス (4, 6
-ジノニルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2' -メチレン -

- ビス (4-メチル-6-シクロヘキシルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)フェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-i-プロピリデン-ビス (4-ノニルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-ブチリデン-ビス (4, 6-ジメチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-t-アミルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-エチリデン-ビス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-エチリデン-ビス (4-エチル-6-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-エチリデン-ビス (4-s-ブチル-6-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-t-アミルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-t-オクチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-ブチリデン-ビス (4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)フェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジメチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-チオービス (4-t-オクチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-チオービス (4, 6-ジ-s-アミルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-チオービス (4, 6-ジ-i-オクチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-チオービス (5-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-チオービス (4-メチル-6-t-ブチルフェニル) フルオロフォスファイト、2, 2'-チオービス (4-メチル-6- α -メチルベンジルフェニル) フルオロフォスファイト、

2, 2' -チオービス (3-メチル-4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)
フルオロフォスファイト、2, 2' -チオービス (4-*t*-アミルフェ
ニル) フルオロフォスファイトなどのフルオロフォスファイト:

- ビス [2, 2' -メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)
5] -エチレングリコール-ジフォスファイト、ビス [2, 2' -メチレ
ン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)] -1, 4-ブタンジオー
ール-ジフォスファイト、ビス [2, 2' -メチレン-ビス (4, 6-ジ-
t-ブチルフェニル)] -1, 6-ヘキサジオール-ジフォスファイト、
ビス [2, 2' -メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェ
10 ニル)] -3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)
-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-ジフォス
ファイト、ビス [2, 2' -メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェ
ニル)] -3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)
-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-ジフォス
15 ファイト、ビス [2, 2' -メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-アミルフェ
ニル)] -3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)
-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-ジフォス
ファイト、ビス [2, 2' -エチリデン-ビス (4-メチル-6-*t*-
ブチルフェニル)] -3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシ
20 エチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-
ジフォスファイト、ビス [2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-
ブチルフェニル)] -3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシ
エチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン-
ジフォスファイト、ビス [2, 2' -エチリデン-ビス (4, 6-ジ-
25 *t*-アミルフェニル)] -3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロ
キシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカ

ンジフォスファイト、ビス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-
t-ブチルフェニル)〕-N, N′-ビス(2-ヒドロキシエチル)オ
キサミド-ンジフォスファイトなどのジフォスファイト:

トリス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル
5)〕-グリセリントリフォスファイト、トリス〔2, 2′-メチレン-
ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)〕-トリメチロールエタン
-トリフォスファイト、トリス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-
t-ブチルフェニル)〕-トリメチロールプロパントリフォスファ
イト、トリス〔2, 2′-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)〕-
10 トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2, 2′-ビス
(4, 6-ジ-t-アミルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリ
フォスファイト、トリス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-
ブチルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、ト
リス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-アミルフェニル)〕
15 -トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2, 2′-エ
チリデン-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)〕-トリエタノー
ルアミン-トリフォスファイト、トリス〔2, 2′-エチリデン-ビス
(4, 6-ジ-t-アミルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリ
フォスファイト、トリス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-
20 ブチルフェニル)〕-N, N′, N″-トリス(2-ヒドロキシエチル)
イソシアヌレート-トリフォスファイトなどのトリフォスファイト:

テトラキス〔2, 2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェ
ニル)〕-エリスリトール-テトラフォスファイト、テトラキス〔2,
2′-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)〕-ペンタ
25 エリスリトール-テトラフォスファイト、ビス(2, 4-ジ-t-ブチ
ル-6-メチルフェニル)エチルフォスファイト、ビス(2, 4-ジ-

t-ブチル-6-メチルフェニル) 2-エチルヘキシルフォスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチル-6-メチルフェニル)ステアシルフォスファイト、2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル-2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールフォスファイトなど。

- 5 本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記のリン系酸化防止剤以外の酸化防止剤を併用することも可能である。

そのような酸化防止剤として、ポリプロピレン組成物に使用される従来公知の前記フェノール系酸化防止剤やチオ系酸化防止剤が挙げられる。チオ系酸化防止剤として、たとえばジミリスチルチオジプロピオネー
10 ト、ジステアシルチオジプロピオネート、ラウリルステアシルチオジプロピオネート、ジラウリルステアシルチオジプロピオネート、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)、ジオクタデシルジスルフィド、ジステアシルチオジブチレート等などが挙げられる。

- 15 これらのフェノール系およびチオ系酸化防止剤は、単独であるいは2種以上をリン系酸化防止剤と組み合わせて用いることができる。

これらの酸化防止剤の配合量は、それぞれ、ポリプロピレン組成物100重量部に対して0.001~1.5重量部、好ましくは0.005~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部である。

- 20 本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記の安定剤以外の種々の安定剤を必要に応じて添加し併用することもできる。

そのような安定剤としては、たとえば、本発明の組成物に使用するポリプロピレン中に存在する、触媒残渣であるハロゲンを捕捉する作用を有するハロゲン捕捉剤があげられる。ハロゲン捕捉剤の使用により、本
25 発明の組成物の熱安定性、臭気、色相、腐食性、耐候性などを更に改善することができる。

ハロゲン捕捉剤として、脂肪酸金属塩、アルカノイル乳酸金属塩、脂肪族ヒドロキシ酸金属塩、ハイドロタルサイト類、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸金属塩、脂肪族リン酸金属塩、エポキシ化合物、脂肪族アミン、脂肪族アミド、ヒンダードアミン系化合物、アミノトリアジン系化合物等が使用可能である。具体的なハロゲン捕捉剤を下記に挙げる。

酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、 α -メチル酪酸、ヘキサン酸、ソルビン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、カプロレイン酸、ウンデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、リンドル酸、ミリスチン酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ヒラゴ酸、ステアリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、リノール酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、 γ -リノレン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、ステアロール酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、イワシ酸、リグノセリン酸、セラコレイン酸、ニシン酸、セロチン酸、キシメン酸、モンタン酸、メリシン酸、ルメクエン酸などの脂肪酸の金属塩：

ドデカノイル乳酸、テトラデカノイル乳酸およびオクタデカノイル乳酸などのアルカノイル乳酸の金属塩、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、 α -オキシ酪酸、タルトロン酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、メソ酒石酸、ブドウ酸、クエン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリュウリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノー

ル酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの脂肪族ヒドロキシ酸の金属塩：

ナフテン酸金属塩など脂環族カルボン酸の金属塩：安息香酸、p-
 5 トーブチル安息香酸などの芳香族カルボン酸の金属塩：ヒドロキシナフテ
 ン酸金属塩などの脂環族ヒドロキシ酸の金属塩：サリチル酸、m-ヒド
 ロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ-*t*-トーブチル-
 4-ヒドロキシ安息香酸などの芳香族ヒドロキシ酸の金属塩：各種のア
 ミノ酸金属塩：

10 ハイドロタルサイト類：塩基性アルミニウム・リチウム・ヒドロキシ
 ・カーボネート・ハイドレートおよび塩基性アルミニウム・リチウム・
 ヒドロキシ・サルフェート・ハイドレートなどのリチウムアルミニウム
 複合水酸化物塩：金属酸化物：金属水酸化物：炭酸金属塩：リン酸金属
 塩：

(モノ, ジミックスド)ヘキシルリン酸、(モノ, ジミックスド)オ
 15 クチルリン酸、(モノ, ジミックスド)2-エチルヘキシルリン酸、(モ
 ノ, ジミックスド)デシルリン酸、(モノ, ジミックスド)ラウリル
 リン酸、(モノ, ジミックスド)ミリスチルリン酸、(モノ, ジミック
 スド)パルミチルリン酸、(モノ, ジミックスド)ステアリルリン酸、
 (モノ, ジミックスド)オレイルリン酸、(モノ, ジミックスド)リノ
 20 ールリン酸、(モノ, ジミックスド)リノリルリン酸、(モノ, ジミック
 スド)ドコシルリン酸、(モノ, ジミックスド)エルシルリン酸、(モ
 ノ, ジミックスド)テトラコシルリン酸、(モノ, ジミックスド)ヘ
 キサコシルリン酸、(モノ, ジミックスド)オクタコシルリン酸塩など
 の脂肪族リン酸の金属塩：ビス(p-*t*-トーブチルフェニル)リン酸、モ
 25 ノ(p-*t*-トーブチルフェニル)リン酸、2,2'-メチレン-ビス(4,
 6-ジ-*t*-トーブチルフェニル)リン酸、2,2'-メチレン-ビス(4,

6-ジ-tert-アミルフェニル)リン酸、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-アミルフェニル)リン酸などの芳香族リン酸の金属塩:

- 5 三塩基性硫酸鉛:ヒドラゾン:アルケン:環状エステル:有機金属化合物:ベンズヒドロール:エピクロルヒドリンとビスフェノールAとの縮合物、2-メチルエピクロルヒドリンとビスフェノールAとの縮合物、トリグリシジルイソシアヌレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油などのエポキシ化合物:ヒドロキシルアミン:
- 10

オクチルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ココアミン、タロウアミン、ソイアミン、N,N-ジココアミン、N,N-ジタロウアミン、N,N-ジソイアミン、N-ラウリル-N,N-ジメチルアミン、N-ミリスチル-N,N-ジメチルアミン、N-パルミチル-N,N-ジメチルアミン、N-ステアリル-N,N-ジメチルアミン、N-ココ-N,N-ジメチルアミン、N-タロウ-N,N-ジメチルアミン、N-ソイ-N,N-ジメチルアミン、N-メチル-N,N-ジタロウアミン、N-メチル-N,N-ジココアミン、N-オレイル-1,3-ジアミノプロパン、N-タロウ-1,3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン:

15

20

N-ラウリル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-パルミチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ステアリル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ドコシル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ココ-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-タロウ-N,N,N-トリメ

25

チルアンモニウムクロライド、N-ソイ-N,N,N-トリメチルアンモ
 ニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-ベンジルアンモニウム
 クロライド、N-ラウリル-N,N-ジメチル-N-ベンジルアンモニ
 ウムクロライド、N-ミリスチル-N,N-ジメチル-N-ベンジルア
 5 ンモニウムクロライド、N-ステアリル-N,N-ジメチル-N-ベン
 ジルアンモニウムクロライド、N-ココ-N,N-ジメチル-N-ベン
 ジルアンモニウムクロライド、N,N-ジオレイル-N,N-ジメチルア
 ンモニウムクロライド、N,N-ジココ-N,N-ジメチルアンモニウム
 クロライド、N,N-ジタロウ-N,N-ジメチルアンモニウムクロライ
 10 ド、N,N-ジイソ-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N,N
 -ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-ラウリル-N-メチルアンモニ
 ウムクロライド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-ステア
 リル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス(2-ヒドロ
 キシエチル)-N-オレイル-N-メチルアンモニウムクロライド、N
 15 ,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-ココ-N-メチルアンモニ
 ウムクロライド、N,N-ビス(ポリオキシエチレン)-N-ラウリル
 -N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス(ポリオキシエチ
 レン)-N-ステアリル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N
 -ビス(ポリオキシエチレン)-N-オレイル-N-メチルアンモニウ
 20 ムクロライド、N,N-ビス(ポリオキシエチレン)-N-ココ-N-
 メチルアンモニウムクロライドなどのアンモニウムクロライド：

N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルアミノベタイン、N,
 N-ビス(2-ヒドロキシエチル)トリデシルアミノベタイン、N,N
 -ビス(2-ヒドロキシエチル)ミリスチルアミノベタイン、N,N-
 25 ビス(2-ヒドロキシエチル)ペンタデシルアミノベタイン、N,N-
 ビス(2-ヒドロキシエチル)パルミチルアミノベタイン、N,N-ビ

ス (2-ヒドロキシエチル) ステアリルアミノベタイン、N,N-ビス
(2-ヒドロキシエチル) オレイルアミノベタイン、N,N-ビス (2-
-ヒドロキシエチル) ドコシルアミノベタイン、N,N-ビス (2-ヒ
ドロキシエチル) オクタコシルアミノベタイン、N,N-ビス (2-ヒ
5 ドロキシエチル) ココアミノベタイン、N,N-ビス (2-ヒドロキシ
エチル) タロウアミノベタインなどのベタイン：ヘキサメチレンテトラ
ミン：トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアル
カノールアミン：N-(2-ヒドロキシエチル) ラウリルアミン、N-
(2-ヒドロキシエチル) トリデシルアミン、N-(2-ヒドロキシエ
10 チル) ミリスチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ペンタデシル
アミン、N-(2-ヒドロキシエチル) パルミチルアミン、N-(2-
ヒドロキシエチル) ステアリルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)
オレイルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ドコシルアミン、N-
(2-ヒドロキシエチル) オクタコシルアミン、N-(2-ヒドロキシ
15 エチル) ココアミン、N-(2-ヒドロキシエチル) タロウアミン、N-
-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) ラウリルアミン、N-メチル
-N-(2-ヒドロキシエチル) トリデシルアミン、N-メチル-N-
(2-ヒドロキシエチル) ミリスチルアミン、N-メチル-N-(2-
ヒドロキシエチル) ペンタデシルアミン、N-メチル-N-(2-ヒド
20 ロキシエチル) パルミチルアミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシ
エチル) ステアリルアミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)
) オレイルアミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) ドコシ
ルアミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) オクタコシルア
ミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) ココアミン、N-メ
25 チル-N-(2-ヒドロキシエチル) タロウアミンなどのN-(2-ヒ
ドロキシエチル) アミン：

N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)トリデシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ミリスチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ペンタデシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)パルミチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オレイルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ドコシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタコシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ココアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)タロウアミンなどのN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)脂肪族アミン：これらのN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)脂肪族アミンとラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸などの脂肪酸とのモノもしくはジエステル：ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレンココアミノエーテル、ポリオキシエチレントロウアミノエーテルなどのアミノエーテル：N,N,N',N'-テトラ(2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラ(2-ヒドロキシエチル)-1,6-ジアミノヘキサン、N-ラウリル-N,N',N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジアミノプロパン、N-ステアリル-N,N',N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジアミノプロパン、N-ココ-N,N',N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジアミノプロパン、N-タロウ-N,N',N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジアミノプロパン、N,N-ジココ-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジアミノプロパン、N,N-ジタロウ-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)

ル) - 1, 3-ジアミノプロパン、N-ココ-N, N', N'-トリス (2-ヒドロキシエチル) - 1, 6-ジアミノヘキサン、N-タロウ-N, N', N'-トリス (2-ヒドロキシエチル) - 1, 6-ジアミノヘキサン、N, N-ジココ-N', N'-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 1, 5-6-ジアミノヘキサン、N, N-ジタロウ-N', N'-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 1, 6-ジアミノヘキサンなどのジアミノアルキル:

オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、モンタン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-ラウリン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-ミリスチン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-パルミチン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-パルミトレイン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-ステアロアミド、N, N'-15-メチレン-ビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-オレイン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-ベヘン酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-エルカ酸アミド、N, N'-メチレン-ビス-モンタン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-ラウリン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-ミリスチン酸アミド、N, N'-20-エチレン-ビス-パルミチン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-パルミトレイン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-ステアリン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-オレイン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-ベヘン酸アミド、N, N'-エチレン-ビス-エルカ酸アミド、N, N'-25-エチレン-ビス-モンタン酸アミド、N, N'-ヘキサメチレン-ビス-ステアロアミド、N, N'-ヘキサメチレン-ビス-オレ

イン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレン-ビス-ベヘン酸アミド、N,N'-ジステアрилシュウ酸アミド、N,N'-ジオレイルシュウ酸アミド、N,N'-ジステアрилコハク酸アミド、N,N'-ジオレイルコハク酸アミド、N,N'-ジステアрилアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアрилセバシン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの脂肪酸アミド：

N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)トリデシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ミリスチルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ペンタデシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)パルミチルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアрилアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オレイルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ドコシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタコシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ココアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)タロウアミドなどの脂肪族アミド：ポリオキシエチレンラウリルアミドエーテル、ポリオキシエチレンステアрилアミドエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミドエーテル、ポリオキシエチレンココアミドエーテル、ポリオキシエチレンタロウアミドエーテルなどの脂肪族アミドのポリオキシアルキレンエーテル：

4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-アリル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ベンジル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(4-t-ブチル-2-ブテニル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6

-ペンタメチルピペリジン、1-ベンジル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルマレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)フマレート、ビス(1,2,3,6-テトラメチル-2,6-ジエチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-アリル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)フタレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1,1'- α - α -エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、2-メチル-2-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)イミノ-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、1-プロパギル-4- β -シアノエチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-アセテート、トリメリット酸-トリリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、1-アクリロイル-4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ジブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ジベンジル-マロネート、ビス(1,2,3,6-テトラメチル-2,6-ジエチル-4-ピペリジル)ジベンジル-マロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネートなど

ヒンダートアミン系化合物：

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-3,3-ジカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-3,3-ジカルボキシレート、ビス(1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-3,3-ジカルボキシレート、1,3-ビス〔2,2'-〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート〕〕、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-〔1-メチルエチル〔1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート〕〕、1,2-ビス〔2,2'-〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-メチル-1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート〕〕、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-〔2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)〕エチル-2-メチル-1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.11〕ヘプタデカン-3,3-ジカルボキシレートなどのヒンダートアミン系化合物

20 :

ヘキサン-1',6'-ビス-(4-カルバモイルオキシ-1-n-ブチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)、トルエン-2',4'-ビス(4-カルバモイルオキシ-1-n-ブチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)、ジメチル-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オキシ)-シラン、フェニル-トリス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オキシ)-シラン、トリス(1-

プロピル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-フォスファイト、トリス(1-プロピル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-フォスフェート、フェニル-[ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)]-フォスフォネート、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、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、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ンアミド、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ンアミドなどのヒンダートアミン系化合物：

2-ジブチルアミノ-4,6-ビス(9-アザ-3-エチル-8,8,10,10-テトラメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]-3-ウンデシルメトキシ)-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4,6-ビス(9-アザ-3-エチル-8,8,9,10,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]-3-ウンデシルメトキシ)-s-トリアジン、テトラキス(9-アザ-3-エチル-8,8,10,10-テトラメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]-3-ウンデシルメチル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(9-アザ-3-エチル-8,8,9,10,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]-3-ウンデシルメチル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、トリデシル・トリス(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、トリデシル・トリス(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、ジ(トリデシル)・ビス(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、ジ(トリデシル)・ビス(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、2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザジスピロ〔5.1.11.2〕ヘンエイコサン-21-オン、3,5,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-{トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-{トリス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンなどのヒンダートアミン系化合物：

ポリ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアクリレート)、ポリ(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルアクリレート)、ポリ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、ポリ(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、ポリ〔〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イタコネート〕〔ビニルブチルエーテル〕〕、ポリ〔〔ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)イタコネート〕〔ビニルブチルエーテル〕〕、ポリ〔〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イタコネート〕〔ビニルオクチルエーテル〕〕、ポリ〔〔ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)イタコネート〕〔ビニルオクチルエーテル〕〕、ジメチルサクシネート-2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)エタノール縮合物などのヒンダートアミン系化合物：

25 ポリ〔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〕〕、ポリ〔エチレン〔(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]]、ポリ [[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]]、ポリ [[6-(ジエチルイミノ)-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]]、ポリ [[6-[(2-エチルヘキシル) イミノ]-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]]、ポリ [[6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ]-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]]、ポリ [[6-(シクロヘキシルイミノ)-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]]、ポリ [[6-モルフォリノ-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]]、ポリ [[6-(プトキシイミノ)-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]]、ポリ [[6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) オキシ]-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〕]
 などのヒンダートアミン系化合物:

ポリ〔オキシ〔6-〔(1-ピペリジル)-1,3,5-トリアジン-
 2,4-ジイルオキシ-1,2-エタンジイル〕〔(2,2,6,6-テト
 5 ラメチル-3-オキソ-1,4-ピペリジル)-1,2-エタンジイル〕
 〔(3,3,5,5-テトラメチル-2-オキソ-1,4-ピペリジル)-
 1,2-エタンジイル〕〕、ポリ〔オキシ〔6-〔(1,1,3,3-テト
 ラメチルブチル)イミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイルオ
 キシ-1,2-エタンジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-3-オ
 10 キソ-1,4-ピペリジル)-1,2-エタンジイル〕〔(3,3,5,5
 -テトラメチル-2-オキソ-1,4-ピペリジル)-1,2-エタンジ
 イル〕〕、ポリ〔〔6-〔(エチルアセチル)イミノ〕-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
 15 -ピペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-〔(2,2,6,6-テトラメ
 チル-4-ピペリジル)ブチルイミノ〕-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〕〕などのヒンダートアミン系化合物:

20 1,6,11-トリス〔{4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,
 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン
 -2-イル}アミノ〕ウンデカン、1,6,11-トリス〔{4,6-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)-1,3,5-トリアジン-2-イル}アミノ〕ウンデカン
 25 、1,6,11-トリス〔{4,6-ビス(N-オクチル-N-(2,2,
 6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリア

ジン-2-イル} アミノ} ウンデカン、1,6,11-トリス〔{4,6-ビス(N-オクチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル} アミノ} ウンデカン、1,5,8,12-テトラキス〔4,6-ビス(N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ブチルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,12-テトラキス〔4,6-ビス(N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-ブチルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕-1,5,8,12-テトラアザドデカンなどのヒンダートアミン系化合物：

2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン、3,9-ビス〔2-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル)エチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンなどのアミノトリアジン系化合物：

また、前記金属塩の金属種として、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛もしくはアルミニウムなどを例示でき、上述の金属塩としては正塩はもちろんのこと、各種の塩基性塩を包含する。特に脂肪酸金属塩、アルカノイル乳酸金属塩、脂肪族ヒドロキシ酸金属塩、ハイドロタルサイト類、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸金属塩、脂肪族リン酸金属塩、エポキシ化合物、脂肪族アミン、脂肪族アミド、ヒンダートアミン系化合物、アミノトリアジン系化合物およびこれらの2種以上の混合物が好ましい。これらハロゲン捕捉剤の単独使用はもちろんのこと、2種以上のハロゲン捕捉剤を併用することもできる

。

ハロゲン捕捉剤の添加量は、A)成分のポリプロピレン組成物(PP)100重量部に対して0.001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部、特に好ましくは0.01~1重量部である。

- 5 本発明の組成物には、上記のハロゲン捕捉剤以外に通常ポリプロピレンに添加される各種の添加剤、たとえば光安定剤、重金属不活性化剤、透明化剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、無滴剤、過酸化物の如きラジカル発生剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、有機系や無機系の抗菌剤、タルク、マイカ、クレー、ウォラストナイト
- 10 、ゼオライト、カオリン、ベントナイト、パーライト、ケイソウ土、アスベスト、二酸化ケイ素、二酸化チタン、硫化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ガラス繊維、チタン酸カリウム、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイトおよび金属繊維などの無機充填剤、シラン系、チタネート系、ボロン系、アルミネート系、ジルコアルミネート系などのカップリング剤およびカップリング剤などの表面処理剤で表面処理された前記無機充填剤または木粉、パルプ、故紙、合成繊維、天然繊維などの有機充填剤を、本発明の
- 15 目的を損なわない範囲で併用することができる。

- 得られたポリオレフィン組成物は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線
- 20 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、通常は加熱溶融混練され、更に粒状に切断されたペレット状態にて各種成形品の製造用に供される。

25 実施例

以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。また以下の実施例、比較例においては、ポリプロピレンをPP、ポリエチレンをPEと省略することがある。

- 5 (1) 固有粘度 $[\eta]$: 135℃のテトラリン中における極限粘度を、オストヴァルト粘度計(三井東圧化学(株)製)により測定した値(単位: dl/g)。
- (2) 溶融張力(MS) : メルトテンションテスター2型((株)東洋精機製作所製)により測定した値(単位: cN)。
- 10 (3) 結晶化温度(T_c) : DSC7型示差走査熱量分析計(パーキン・エルマー社製)を用いてポリプロピレン組成物を室温から30℃/分の昇温条件下230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-20℃/分にて-20℃まで降温し、同温度にて10分間保持した後、20℃/分の昇温条件下で230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-80℃/分にて150℃まで降温し、さらに150℃からは-5℃/分
- 15 にて降温しながら結晶化時の吸収熱の最大ピークを示す温度を測定した値(単位: °C)。
- (4) 熱安定性 : ポリオレフィン組成物100重量部に対して、2,6-ジ tert-ブチル-p-クレゾール0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、混合物をスクリー径40mmの押出造粒機
- 20 を用いて230℃にて溶融混練、造粒し、ポリオレフィン組成物のペレットを調製する。

熱安定性として、得られたペレットおよびこのペレットを上記の押出造粒機を用いて溶融混練、造粒を更に2回繰り返して最終的に得られたペレットのメルトフローレート(MFR)(単位: g/10分)をJIS K721

25 0表1の条件14に準じて測定し、最終ペレットのMFRと最初に得られたペレットのMFRとの差(最終ペレットMFR - 最初のペレットM

$FR = \Delta MFR$)を算出した。

差(ΔMFR)が小さい程、熱安定性が良好であることを示す。

- (5)着色防止性：熱安定性測定用ペレットと同一のペレットについて、最初に得られたペレットおよびこのペレットをさらに2回造粒を繰り返して最終的に得られたペレットの黄色度(YI)をJIS k 7103
- 5 に準じて測定し、最終ペレットと最初に得られたペレットの黄色度の差($\Delta YI =$ 最終ペレットYI - 最初のペレットYI)を算出した。

差(ΔYI)が小さいほど、着色防止性が良好である。

実施例1

10 (1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン0.3リットル、無水塩化マグネシウム48g、オルトチタン酸-n-ブチル170gおよび2-エチル-1-ヘキサノール195gを混合し、攪拌しながら130℃に1時間加熱して溶解させ均一な溶液とした。この均一溶液を7

15 0℃に加温し、攪拌しながらフタル酸ジ-*i*-ブチル18gを加え1時間経過後、四塩化ケイ素520gを2.5時間かけて添加し固体を析出させ、さらに70℃に1時間加熱保持した。固体を溶液から分離し、ヘキサンで洗浄して固体生成物を得た。

固体生成物の全量を1,2-ジクロロエタン1.5リットルに溶解した四塩化チタン1.5リットルと混合し、次いでフタル酸ジ-*i*-ブチル36g加え、攪拌しながら100℃に2時間反応させた後、同温度においてデカンテーションにより液相部を除き、再び、1,2-ジクロロエタン1.5リットルおよび四塩化チタン1.5リットルを加え、100℃に2時間攪拌保持し、ヘキサンで洗浄し乾燥してチタン2.8重量

25 %を含有するチタン含有担持型触媒成分(遷移金属化合物触媒成分)を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

内容積5リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、*n*-ヘキサン2.8リットル、トリエチルアルミニウム（有機金属化合物（AL1））4ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分を9.0g（チタン原子換算で5.26ミリモル）加えた後、プロピレン20g供給し、-2℃で10分間、予備重合を行った。

別途、同一の条件で行った予備重合により生成したポリマーを分析したところ、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、プロピレン2gがポリプロピレン（B）となり、ポリプロピレン（B）の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が2.8dl/gであった。

反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保ちつつ、反応器内の圧力が0.59MPaを維持するようにエチレンを反応器に連続的に2時間供給し、予備活性化を行った。

別途、同一の条件で行った予備活性化重合により生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが24g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T2}]$ が31.4dl/gであった。

エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン（A）量（ W_2 ）は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリマー生成量（ W_{T2} ）と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリプロピレン（B）生成量（ W_1 ）との差として次式で求められる。

$$W_2 = W_{T2} - W_1$$

また、エチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン（A）

の固有粘度 $[\eta_A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン (B) の固有粘度 $[\eta_B]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_{T2}]$ から次式により求められる。

$$[\eta_A] = ([\eta_{T2}] \times W_{T2} - [\eta_B] \times W_1) / (W_{T2} - W_1) = [\eta_E]$$

- 5 上記式に従ってエチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン (A) 量は、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり 22 g、固有粘度 $[\eta_A]$ は 34.0 dl/g であった。

反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換した後、反応器内にジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E1)) 1.6 ミリモルを加えた後、プロピレン 20 g を供給し、1°C で 10 分間保持し、予備活性化処理後の付加重合を行った。

- 別途、同一の条件で行った付加重合で生成したポリマーの分析結果は、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリマーが 26 g 存在し、かつポリマーの 135°C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T3}]$ が 29.2 dl/g であり、上記と同様にして算出した付加重合により生成したポリプロピレンの生成量 (W_3) は、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり 2 g、固有粘度 $[\eta_C]$ は 2.8 dl/g であった。

20 反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換し、本 (共) 重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

- 内容積 500 リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、20°C において n-ヘキサン 240 リットル、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL2)) 780 ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E2)) 78 ミリモルおよび前記で

得た予備活性化触媒スラリーの1/2量を重合器内に投入した。引き続いて、水素55リットルを重合器内に導入し、70℃に昇温した後、重合温度70℃の条件下、重合器内の気相部圧力が0.79MPaに保持しながらプロピレンを連続的に2時間、重合器内に供給しプロピレンの本重合を実施した。

重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を70℃にて15分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_T]$ が1.97dl/gのポリマー40.1kgを得た。

10 得られたポリマーは、(a)成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン(A)含有率0.25重量%のポリプロピレン組成物であり、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_p]$ は1.89dl/gであった。

得られたポリプロピレン組成物100重量部に対して、2,6-ジ
15 t-ブチル-p-クレゾール0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、混合物をスクリー径40mmの押出造粒機を用いて230℃にて造粒し、ペレットとした。ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは3.5g/10分、結晶化温度は122.5℃、溶融張力(MS)は4.9cNであった。詳細な物性
20 は表1にまとめて示す。

実施例2および比較例1

実施例1において、エチレンによる予備活性化重合条件を変化させてポリエチレン(A)の生成量を変えたことを除いては実施例1と同一の条件でポリプロピレン組成物を製造し、実施例2および比較例1の評価
25 試料を調整した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表1中に示す。

比較例 2

実施例 1 の (2) において、エチレンによる予備活性化重合に代えて、プロピレン 220 g を予備活性化重合開始時に 80 g、開始 30 分後に 80 g および開始 1 時間後に 60 g の 3 回に分けて反応器内に供給したことを除いては、実施例 1 と同一条件でポリプロピレン組成物を製造し、比較例 2 の評価試料を調整した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性は表 1 中に示す。

比較例 3

チタン含有担持型触媒成分のエチレンによる予備活性化重合を実施しなかったことを除き、他は実施例 1 と同一の条件で処理してポリプロピレンの製造を行った。得られたポリプロピレンにより比較例 3 の評価試料を調整した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性は表 1 中に示す。

比較例 4

傾斜羽根を備えた攪拌機付き反応器を窒素ガスで置換した後、三塩化チタン組成物からなるチタン含有触媒成分とジエチルアルミニウムクロライドおよび第三成分としてジエチレングリコールジメチルエーテルを組み合わせた触媒を用いて、*n*-ヘキサン中でプロピレンをスラリー重合して得られた、固有粘度 $[\eta_T]$ が 1.67 dl/g、平均粒径が 150 μ m のプロピレン単独重合体パウダー 10 kg を入れた。ついで反応器内を真空にしてから窒素ガスを大気圧まで供給する操作を 10 回繰り返した後、攪拌しながら窒素ガス雰囲気下、25℃にてトルエン溶液中濃度 70 重量%のジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（改質剤）0.35 モルを添加混合した。引き続き反応器内の温度を 120℃に昇温し、同温度にて 30 分間反応させた。反応時間経過後、反応器内の温度を 135℃にまで昇温し、同温度にて 30 分間後処理を

行った。後処理後に反応器を室温まで冷却してから反応器を開放し、ポリプロピレンを得た。

得られたポリプロピレン組成物100重量部に対して、2, 6-ジ-
t-ブチル-p-クレゾール0.1重量部、およびステアリン酸カルシ
5 ユム0.1重量部を混合し、混合物をスクリー径40mmの押出造粒
機を用いて230℃にて造粒してペレットとし、比較例4の評価試料を
調整した。

以上の実施例1~2及び比較例1~4によって得られたペレットにつ
いて、各種物性を評価し、その結果を表1中に示す。

10

15

20

25

【表1】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2*3	3	4
予備重合<ポリプロピレン(B)>						
固有粘度 $[\eta_B]$ (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
予備活性化<ポリエチレン(A)>						
固有粘度 $[\eta_A]$ (dl/g)	34.0	34.0	34.0	2.8	—	—
生成量*1 (g/g)	22.0	4.5	0.005	22.0	—	—
組成比*2 (wt%)	0.25	0.05	0.0001	0.25	—	—
付加重合<ポリプロピレン(C)>						
固有粘度 $[\eta_C]$ (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
重合工程						
固有粘度 $[\eta_D]$ (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
組成比(*2) (wt%)	99.7	99.9	100	99.7	100	100
プロピレン (共) 重合体						
固有粘度 $[\eta_P]$ (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
プロピレン (共) 重合体組成物						
固有粘度 $[\eta_T]$ (dl/g)	1.97	1.92	1.89	1.89	1.89	1.67
溶融張力(MS) (cN)	4.9	2.0	1.0	0.8	0.8	7.2
結晶化温度 (°C)	122.5	121.3	117.0	116.2	116.0	129.4
MFR 最初 (g/10分)	3.5	4.1	4.5	4.5	4.5	9.2
最後 (g/10分)	3.6	4.3	4.6	4.6	4.6	17.5
Δ MFR (g/10分)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	8.3

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

*3 : 比較例 2 ; 予備活性化のモノマーにはプロピレンを用いた

実施例 3

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン 37.5 リットル、無水塩化マグネシウム 7.14 kg、および 2-エチル-1-ヘキサノール 35.1 リットルを混合し、攪拌しながら 140℃ に 4 時間加熱反応を行って均一な溶液とした。この均一溶液中に無水フタル酸 1.67 kg を添加し、さらに 130℃ にて 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解した。

得られた均一溶液を室温 (23℃) に冷却した後、この均一溶液を 20℃ に保持した四塩化チタン 200 リットル中に 3 時間かけて全量滴下した。滴下後、4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでフタル酸ジ-*i*-ブチル 5.03 リットルを添加し、2 時間 110℃ にて攪拌保持して反応を行った。2 時間の反応終了後、熱濾過して固体部を採取し、固体部を 275 リットルの四塩化チタンにより再懸濁させた後、再び 110℃ で 2 時間、反応を持続した。

反応終了後、再び熱濾過により固体部を採取し、*n*-ヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタンが検出されなくなるまで充分洗浄した。続いて、濾過により溶媒を分離し、固体部を減圧乾燥してチタン 2.4 重量% を含有するチタン含有担持型触媒成分 (遷移金属化合物触媒成分) を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

内容積 30 リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換後、*n*-ヘキサン 18 リットル、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL1)) 60 ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分 150 g (チタン原子換算で 75.16 ミリモル) を添加した後、プロピレン 210 g を供給し、-1℃ で 20 分間、予備重合を

行った。

別途、同一の条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、1. 2 g のポリプロピレン (B) が生成し、このポリプロピレン (B) の 135 °C のテトラリン
5 中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が 2. 7 dl / g であった。

反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換した後、反応器内の温度を -1 °C に保持しながら、圧反応器内の圧力を 0. 59 MPa に維持するようにエチレンを反応器に連続的に 3 時間供給し、予備活性化重合を行った。

10 別途、同一の条件で行った予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリマーが 33. 2 g 存在し、かつポリマーの 135 °C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T2}]$ が 29. 2 dl / g であった。

これらの結果からエチレンによる予備活性化重合により新たに生成した
15 ポリエチレン (A) の量はチタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり 32 g、固有粘度 $[\eta_A]$ は 30. 2 dl / g であった。

反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換した後、反応器内にジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E1)) 22. 5 ミリモルを加えた後、プロピレン
20 385 g を供給し、0 °C で 20 分間保持し、予備活性化処理後の付加重合を行った。反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を 1 回、窒素置換し、本 (共) 重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

別途、同一の条件で行った付加重合により生成したポリマーを分析した
25 結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリマーが 35. 4 g 存在し、かつポリマーの 135 °C のテトラリン中で測定した固有粘度 [

η_{T3}] が 27.6 dl/g であった。

この結果から、付加重合により新たに生成したポリプロピレンの量はチタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり 2.2 g、また固有粘度 [η_c] は 2.8 dl/g であった。

5 (3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

窒素置換された、内容積 110 リットルの攪拌機を備えた連続式横型気相重合器 (長さ/直径 = 3.7) に、ポリプロピレンパウダーを 25 kg 導入し、さらに予備活性化触媒スラリーをチタン含有担持型触媒成分として 0.61 g/h、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL2)) およびジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E2)) の 15 重量% n-ヘキサン溶液をチタン含有担持型触媒成分中のチタン原子に対し、それぞれモル比が 90 および 15 となるように連続的に供給した。

さらに、重合温度 70°C の条件下、重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比が 0.006 となるように水素を、さらに重合器内の圧力が 2.15 MPa を保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、プロピレンの気相重合を 150 時間連続して行った。

重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが 60 容積% に維持するように重合器からポリマーを 11 kg/h の速度で抜き出した。

20 抜き出したポリマーを、水蒸気を 5 容積% 含む窒素ガスにより 100°C にて 30 分間接触処理し、固有粘度 [η_T] が 1.80 dl/g であるポリマーを得た。

ポリマー中の予備活性化処理により生成したポリエチレン (A) 含有率は 0.18 重量% およびポリプロピレンの固有粘度 [η_p] は 1.75 dl/g であった。

25 引き続き、実施例 1 と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、

ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFRは6.0 g/10分、結晶化温度は122.0℃および熔融張力(MS)は2.5 cNであった。

実施例 4

- 5 実施例 3 において、ポリプロピレンの製造条件でプロピレン濃度に対する水素濃度比を0.008に変化させてMFRを変えたことを除いては、実施例 3 と同一の条件でポリプロピレン組成物を製造し、実施例 4 の評価試料を調製した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表 2 中に示す。

10 比較例 5

実施例 3 において、エチレンによる予備活性化重合を実施しなかったことを除いては、実施例 3 と同一の条件でポリマーの製造を行い、比較例 5 の評価試料を調整した。

得られたポリマーの分析結果を表 2 中に示す。

15 実施例 5

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

- 20 実施例 3 の (2) における、エチレンによる予備活性化重合条件を、反応温度を0℃に、エチレン以外にプロピレンを30 g 供給したこと、および反応時間を45分間としたこと以外は同一の条件で予備活性化触媒スラリーを得た。

- 25 別途、同一条件で行った予備活性化処理を経た触媒の分析結果、チタン含有担持型触媒成分1 g 当たり、ポリマーが23.2 g 存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]_{T2}$ は21.5 dl/gであり、予備活性化処理により、固有粘度 $[\eta]_A$ が22

5 dl/g、プロピレン重合単位含有量が0.7重量% (^{13}C -NMRにて定量)であるエチレン-プロピレンランダム共重合体(A)がチタン含有担持型触媒成分1g当たり2.2g生成してした。

さらに別途、同一条件で行った予備活性化処理後の付加重合により得られたポリマーの分析結果は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、
5 ポリマーが25.3g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T3}]$ は19.9dl/gであり、付加重合により、新たに固有粘度 $[\eta_C]$ が2.2dl/gのポリマーがチタン含有担持型触媒成分1g当たり2.1g生成してした。

10 (3) ポリプロピレン組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

実施例3の(3)において、予備活性化触媒スラリーとして、上記(2)で得た予備活性化触媒スラリーを使用したこと、重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比を0.012としたこと、および重合器中にプロピレン以外にエチレンを重合器内のプロピレン濃度に対する比
15 が0.003を保つように連続的に供給したことを除いては、実施例3と同一条件で気相重合を150時間連続して行い、1.54dl/gの固有粘度 $[\eta_T]$ を有し、エチレン重合単位を0.8重量%含有する、ポリマーを11.6kg/hの速度で得た。

ポリマー中の予備活性化処理により生成したエチレン-プロピレン・
20 ランダム共重合体(A)の含有率は0.12重量%およびプロピレン-エチレン共重合体の固有粘度 $[\eta_p]$ は1.52dl/gであった。

実施例1の(3)と同様にして、押し出し造粒機にて造粒し、ポリプロピレン組成物ペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFRは15.4g/10分、結晶化温度は121.2℃および溶融張力(MS)は1.4cNであった。
25

比較例6

実施例5において、エチレンおよびプロピレンによる予備活性化処理を実施しなかったことを除いては、実施例5と同一の条件でポリマーの製造を行い、比較例6の評価試料を調整した。

得られたポリマーの物性測定結果を、表2中に示す。

5 比較例7

実施例1の(2)において、プロピレンによる予備重合および付加重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合のみを行った。得られた予備活性化触媒スラリーにメタノール1リットルを添加し、70℃において1時間触媒失活反応を行った。反応終了後、スラリーからポリエチレンを濾過分離して減圧乾燥して、固有粘度 $[\eta_A]$ が32.5 dl/gのポリエチレン200gを得た。

実施例1において、(2)のエチレンを用いた予備活性化重合およびプロピレンによる付加重合を省略してプロピレンを本重合して得られたポリプロピレン20kgおよび前記調製したポリエチレン50gを混合し、さらに2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール20gおよびステアリン酸カルシウム20gを加え、内容積100リットルのヘンシェルミキサーを用いて3分間混合した後、混合物をスクリー径40mmの押出造粒機を用いて230℃にて造粒しペレットを製造し、比較例7の評価試料を得た。

20 得られたペレットの各種物性は、固有粘度 $[\eta_T]$ 1.97 dl/g、MFR3.5g/10分、結晶化温度は116.2℃および熔融張力(MS)は1.0cNであった。

得られたポリマーの物性測定結果を、まとめて表2中に示す。

25

【表2】

	実施例			比較例		
	3	4	5*3	5	6	7*4
予備重合<ポリプロピレン(B)>						
固有粘度[η_B] (dl/g)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	—
生成量*1 (g/g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	—
組成比*2 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
予備活性化<ポリエチレン(A)>						
固有粘度[η_A] (dl/g)	30.2	30.2	22.5	—	—	32.5
生成量*1 (g/g)	32.0	32.0	22.0	—	—	—
組成比*2 (wt%)	0.18	0.17	0.12	—	—	0.25
付加重合<ポリプロピレン(C)>						
固有粘度[η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.2	2.8	2.2	—
生成量*1 (g/g)	2.2	2.2	2.1	2.2	2.1	—
組成比*2 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
重合工程						
固有粘度[η_D] (dl/g)	1.75	1.63	1.52	1.75	1.52	1.89
組成比*2 (wt%)	99.8	99.8	99.9	100	100	99.7
プロピレン(共)重合体						
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.75	1.63	1.52	1.75	1.52	1.89
プロピレン(共)重合体組成物						
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.80	1.68	1.54	1.75	1.52	1.97
熔融張力(MS) (cN)	2.5	2.4	1.4	0.6	0.3	1.0
結晶化温度 (°C)	122.0	122.7	121.2	116.1	115.2	116.2
MFR 最初 (g/10分)	6.0	8.1	15.4	7.2	16.7	3.5
最後 (g/10分)	6.1	8.0	15.2	7.4	16.5	3.6
Δ MFR (g/10分)	0.1	-0.1	-0.2	0.2	-0.2	0.1

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物中に占める組成比(wt%)

*3 : 実施例 5 ; 予備活性化のモノマーにエチレンとプロピレンの混合気体を用いた

*4 : 比較例 7 ; ポリエチレンと本重合ポリプロピレンの機械的単純混合

実施例 6

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

5 実施例 3 と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

実施例 3 において、重合器 (I) 内のプロピレン濃度に対する水素濃度比が 0.002 となるように水素を、さらに重合器内の圧力が 1.77 MPa を保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、
10 重合工程 (I) を実施した。

別途、同一の条件で行った重合工程により得られたポリマーの分析結果は、MFR が 1.1 g / 10 分であった。ポリマーの 135 °C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_T]$ は 2.39 dl / g であった。重合工程 (I) でのポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_p]$ は 2.32 dl /
15 g であった。

上記で得られたポリマーを、60 °C の重合器 (II) に連続して供給し、重合器内のプロピレン濃度に対する水素濃度比およびエチレン濃度比が 0.003 および 0.2 を保つように、かつ重合器内の圧力が 1.57 MPa を保持するように供給して、重合工程 (II) を実施した。

20 重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが 60 容積% となるように重合器からポリマーを 9.4 kg / h の速度で抜き出した。

抜き出したポリマーを、水蒸気を 5 容積% 含む窒素ガスにより 100 °C にて 30 分間接触処理し、固有粘度 $[\eta_T]$ が 2.69 dl / g であるポリマーを得た。

25 ポリマー中の予備活性化処理により生成したポリエチレン (A) 含有率は 0.21 重量% およびプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合

体組成物 (b) の固有粘度 $[\eta_p]$ は 2.63 dl/g であった。

重合工程 (I) と重合工程 (II) の重合量比は、予めエチレン/プロピレンの反応量比変化させた共重合体を作り、これを標準サンプルとし、赤外線吸収スペクトルで検量線を作り、重合工程 (II) のエチレン/プロピレン反応量比を求め、更に全ポリマー中のエチレン含有量から計算した値を表 3 中に示した。

引き続き、実施例 1 と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFR は 0.52 g/10分 、結晶化温度は 121.9°C および溶融張力 (MS) は 5.2 cN であった。

実施例 7

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 1 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

実施例 1 と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

内容積 500 リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、 20°C において n -ヘキサン 240 リットル、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL2)) 780 ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E2)) 78 ミリモルおよび前記で得た予備活性化触媒スラリーの $1/2$ 量を重合器内に投入した。引き続き、水素 100 リットルを重合器内に導入し、 70°C に昇温した後、重合温度 70°C の条件下、重合器内の気相部圧力が 0.79 MPa を保持しながらプロピレンを連続的に 90 分間、重合器内に供給し重合工程 (I) を実施した。重合工程 (I) が終了後、プロピレンの供給を停止し、器内温度を 30°C 迄冷却し、水素と未反応のプロピレンを放出した

。ついで重合スラリーの一部を抜き出し、MFRの測定を行ったところ7.5であった。

器内温度を60℃に昇温後、水素30リットルを重合器内に導入し、エチレンの供給比率が35重量%となるようにエチレンとプロピレンを
5 2時間連続的に供給した。エチレンの全供給量は7.5kgであった。

重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を70℃にて15分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_T]$ が1.95dl/gのポリマー40.5kgを得た。

10 得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン(A)含有率0.26重量%のプロピレン・ α -オレフィンブロック重合体組成物であり、(b)成分のプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物(b)の固有粘度 $[\eta_p]$ は1.87dl/gであった。

15 重合工程(I)と重合工程(II)の重合量比は、予めエチレン/プロピレンの反応量比変化させた共重合体を作り、これを標準サンプルとし、赤外線吸収スペクトルで検量線を作り、重合工程(II)のエチレン/プロピレン反応量比を求め、更に全ポリマー中のエチレン含有量から計算した値を表3中に示した。

20 引き続き、実施例1と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFRは3.0g/10分、結晶化温度は121.5℃および熔融張力(MS)は2.1cNであった。

実施例8

25 実施例7の(3)において、プロピレンの本(共)重合体組成物の製造条件を変化させて、第1段目ではプロピレン濃度に対するエチレン濃

度を0.3になるように供給し、水素50リットルを重合器内に導入し、60℃に昇温した後、重合温度60℃の条件下、重合器内の気相部圧力が0.79MPaを保持しながらプロピレンを連続的に90分間、重合器内に供給し重合工程(I)を実施した。重合工程(I)が終了後、

5 プロピレンおよびエチレンの供給を停止し、器内温度を30℃迄冷却し、水素と未反応のプロピレンおよびエチレンを放出した。ついで重合スラリーの一部を抜き出し、MFRの測定を行ったところ3.0であった。

器内温度を60℃に昇温後、水素50リットルを重合器内に導入し、

10 エチレンの供給比率が35重量%となるようにエチレンとプロピレンを2時間連続的に供給した。エチレンの全供給量は8.2kgであった。

重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を70℃にて15分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_T]$ が2.08dl/gの

15 ポリマー40.5kgを得た。

得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン(A)含有率0.24重量%のプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物であり、(b)成分のプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物(b)の固有粘度 $[\eta_p]$ は2.00dl/g

20 gであった。

重合工程(I)と重合工程(II)の重合量比は、予めエチレン/プロピレンの反応量比変化させた共重合体を作り、これを標準サンプルとし、赤外線吸収スペクトルで検量線を作り、重合工程(II)のエチレン/プロピレン反応量比を求め、更に全ポリマー中のエチレン含有量から計

25 算した値を表3中に示した。

引き続き、実施例1と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、

ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFRは2.0 g/10分、結晶化温度は116.8℃および熔融張力(MS)は2.5 cNであった。

比較例 8

- 5 比較例 5 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。このチタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 6 の (3) と同じ条件でプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物を製造し、比較例 8 の評価試料を調製した。

得られたプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物の諸物
10 性を表 3 中に示す。

比較例 9

- 比較例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。このチタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 7 の (3) と同じ条件でプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物を製造し、比較
15 例 9 の評価試料を調製した。

得られたプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物の諸物性を表 3 中に示す。

比較例 10

- 比較例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。このチタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 8 の (3) と同じ条件でプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物を製造し、比較
20 例 10 の評価試料を調製した。

得られたプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体組成物の諸物性を表 3 中に示す。

25

【表3】

	実施例			比較例		
	6	7	8	8	9	10
予備重合<ポリプロピレン(B)>						
固有粘度 $[\eta_B]$ (dl/g)	2.7	2.8	2.8	2.7	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	1.2	2.0	2.0	1.2	2.0	2.0
組成比*2 (wt%)	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
予備活性化<ポリエチレン(A)>						
固有粘度 $[\eta_A]$ (dl/g)	30.2	34.0	34.0	—	—	—
生成量*1 (g/g)	32.0	22.0	22.0	—	—	—
組成比*2 (wt%)	0.21	0.26	0.24	—	—	—
付加重合<ポリプロピレン(C)>						
固有粘度 $[\eta_C]$ (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	2.2	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0
組成比*2 (wt%)	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
重合工程 (I)						
エチレン (wt%)	0	0	2.1	0	0	2.1
固有粘度 $[\eta_{PP}]$ (dl/g)	2.32	1.60	1.88	2.29	1.71	1.98
組成比*2 (wt%)	85.7	78.8	82.3	86.1	78.6	81.9
重合工程 (II)						
エチレン (wt%)	57	65	81	56	66	80
固有粘度 $[\eta_{PC}]$ (dl/g)	4.84	3.22	2.96	5.29	2.97	2.70
組成比*2 (wt%)	14.1	20.9	17.4	13.9	21.4	18.1
プロピレン (共) 重合体						
固有粘度 $[\eta_P]$ (dl/g)	2.63	1.87	2.00	2.71	1.98	2.11
プロピレン (共) 重合体組成物						
エチレン (wt%)	8.2	13.8	14.3	7.8	14.1	14.5
固有粘度 $[\eta_T]$ (dl/g)	2.69	1.95	2.08	2.71	1.98	2.11
熔融張力(MS) (cN)	5.2	2.1	2.5	3.3	0.8	1.1
結晶化温度 (°C)	121.9	121.5	116.8	116.0	115.8	110.3
MFR 最初 (g/10分)	0.52	3.0	2.0	0.48	2.8	2.1
最後 (g/10分)	0.51	3.1	1.9	0.48	2.9	2.0
Δ MFR (g/10分)	-0.01	0.1	-0.1	0.00	0.1	-0.1

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

実施例 9

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 1 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

5 実施例 1 と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

内容積 500 リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、20℃において n-ヘキサン 240 リットル、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL 2)) 780 ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E 2)) 78 ミリモルおよび前記で
10 得た予備活性化触媒スラリーの 1/2 量を重合器内に投入した。引き続いて、プロピレン濃度に対する水素濃度比およびエチレン濃度比を 0.04 および 0.03 になるように供給し、60℃に昇温した後、重合器内の気相部圧力が 0.79 MPa を保持しながらプロピレン、水素およびエチレンを連続的に 2 時間、重合器内に供給しプロピレン・ α -オレフィンの共重合を実施した。
15

重合時間経過後、メタノール 1 リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を 60℃にて 15 分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_T]$ が 1.91 dl/g の
20 ポリマー 41.0 kg を得た。

得られたポリマーは (a) 成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン (A) 含有率 0.24 重量% のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体組成物であり、(b) 成分のプロピレン・ α -オレフィン共重合体の固有粘度 $[\eta_p]$ は 1.83 dl/g であった。

25 引き続き、実施例 1 と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定

した結果、MFRは3.7 g/10分、結晶化温度は115.2℃および溶融張力(MS)は1.8 cNであった。

実施例10

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

5 実施例3と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

実施例3と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) ポリプロピレン組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

10 窒素置換された、内容積110リットルの攪拌機を備えた連続式横型気相重合器(長さ/直径=3.7)に、ポリプロピレンパウダーを25 kg導入し、さらに予備活性化触媒スラリーをチタン含有担持型触媒成分として0.81 g/h、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))およびジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E2))の15重量% n-ヘキサン溶液をチタン含有担持型触媒成分中のチタン原子に対し、それぞれモル比が90および15となるように連続的に供給した。

20 さらに、重合温度60℃の条件下、重合器内のプロピレン濃度に対する水素濃度比およびエチレン濃度比を0.02となるように水素およびエチレンを供給し、さらに重合器内の圧力が1.77 MPaを保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、プロピレンの気相重合を150時間連続して行った。

重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが60容積%となるように重合器からポリマーを12 kg/hの速度で抜き出した。

25 抜き出したポリマーを、水蒸気を5容積%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、固有粘度 $[\eta_T]$ が1.95 dl/gであるポリマーを得た。

ポリマー中の予備活性化処理により生成したポリエチレン (A) 含有率は 0.22 重量% および (b) 成分のプロピレン・ α -オレフィン共重合体の固有粘度 $[\eta_p]$ は 1.89 dl/g であった。

引き続き、実施例 1 と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、
5 ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFR は 3.2 g/10 分、結晶化温度は 110.0°C および溶融張力 (MS) は 1.9 cN であった。

実施例 1 1

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

10 実施例 1 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

実施例 1 と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

内容積 500 リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換
15 した後、20°C において n-ヘキサン 240 リットル、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL2)) 780 ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E2)) 78 ミリモル および前記で
得た予備活性化触媒スラリーの 1/2 量を重合器内に投入した。引き続き
いて、プロピレン濃度に対する水素濃度、エチレン濃度 およびブテン-
20 1 濃度を各々 0.08、0.025 および 0.038 になるように供給し、60°C に昇温した後、重合器内の気相部圧力が 0.79 MPa を保持しながらプロピレン、水素、エチレン およびブテン-1 を連続的に 2
時間、重合器内に供給しプロピレン・ α -オレフィンの共重合を実施した。

25 重合時間経過後、メタノール 1 リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を 60°C にて 15 分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶

媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_T]$ が 1.67 dl/g の
ポリマー 39.6 kg を得た。

得られたポリマーは (a) 成分に該当する予備活性化重合によるポリ
エチレン (A) 含有率 0.25 重量% のプロピレン・ α -オレフィン共
5 重合体組成物であり、(b) 成分のプロピレン・ α -オレフィン共重合
体の固有粘度 $[\eta_p]$ は 1.59 dl/g であった。

引き続いて、実施例 1 と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、
ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定
した結果、MFR は 7.6 g/10分 、結晶化温度は 110.3°C およ
10 び熔融張力 (MS) は 1.3 cN であった。

比較例 1 1

比較例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。この
チタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 9 の (3) と同じ条件
でプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物を製造し、比較例 1 1 の
15 評価試料を調製した。

得られたプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物の諸物性を表 4
中に示す。

比較例 1 2

比較例 5 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。この
20 チタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 1 0 の (3) と同じ条
件でプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物を製造し、比較例 1 2
の評価試料を調製した。

得られたプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物の諸物性を表 4
中に示す。

25 比較例 1 3

比較例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。この

チタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 11 の (3) と同じ条件でプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物を製造し、比較例 13 の評価試料を調製した。

得られたプロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物の諸物性を表 4 5 中に示す。

10

15

20

25

【表4】

	実施例			比較例		
	9	10	11	11	12	13
予備重合<ポリプロピレン(B)>						
固有粘度 $[\eta_B]$ (dl/g)	2.8	2.7	2.8	2.8	2.7	2.8
生成量*1 (g/g)	2.0	1.2	2.0	2.0	1.2	2.0
組成比*2 (wt%)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
予備活性化<ポリエチレン(A)>						
固有粘度 $[\eta_A]$ (dl/g)	34.0	30.2	34.0	—	—	—
生成量*1 (g/g)	22.0	32.0	22.0	—	—	—
組成比*2 (wt%)	0.24	0.22	0.25	—	—	—
付加重合<ポリプロピレン(C)>						
固有粘度 $[\eta_C]$ (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	2.0	2.2	2.0	2.0	2.2	2.0
組成比*2 (wt%)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
重合工程						
エチレン (wt%)	2.7	4.6	2.4	2.5	4.9	2.4
ブテン-1 (wt%)	0	0	3.9	0	0	3.8
固有粘度 $[\eta_D]$ (dl/g)	1.83	1.89	1.59	1.97	1.97	1.69
組成比*2 (wt%)	99.7	99.8	99.7	100	100	100
プロピレン (共) 重合体						
固有粘度 $[\eta_P]$ (dl/g)	1.83	1.89	1.59	1.97	1.97	1.69
プロピレン (共) 重合体組成物						
エチレン (wt%)	2.9	4.8	2.7	2.5	4.9	2.4
ブテン-1 (wt%)	0	0	3.9	0	0	3.8
固有粘度 $[\eta_T]$ (dl/g)	1.91	1.95	1.67	1.97	1.97	1.69
溶融張力(MS) (cN)	1.8	1.9	1.3	0.7	0.7	0.3
結晶化温度 (°C)	115.2	110.0	110.3	109.4	102.9	104.8
MFR 最初 (g/10分)	3.7	3.2	7.6	3.5	3.1	8.1
最後 (g/10分)	3.6	3.0	7.6	3.4	2.9	7.9
Δ MFR (g/10分)	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	-0.2	-0.2

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

実施例 1 2

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 1 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

- 5 実施例 1 において、プロピレンによる予備重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合およびプロピレンによる付加重合を実施例 1 と同一の条件で実施した。

別途、同一の条件で行った予備活性化重合により生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリエチレン (10 A) が 22.2 g 存在し、かつポリマーの 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 32.5 dl/g であった。

さらに別途、同一の条件で行った予備活性化重合に引き続き付加重合により生成したポリマーを分析した結果、付加重合のみでチタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリマーが 2.0 g 存在し、かつポリマーの 15 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 2.3 dl/g であった。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

調製した予備活性化触媒を使用し、実施例 1 と同一の条件でプロピレンの本重合を行いポリプロピレンを製造した。得られたポリプロピレン 20 を実施例 1 と同一条件でペレット化して実施例 1 2 の評価試料とした。

得られたポリプロピレンの諸物性を表 5 中に示す。

比較例 1 4

実施例 1 において、プロピレンによる予備重合およびエチレンによる予備活性化重合を省略し、プロピレンによる付加重合のみを実施例 1 と 25 同一の条件で実施して調製した予備活性化触媒を使用し、実施例 1 と同一の条件でプロピレンの本重合を行いポリプロピレンを製造した。得ら

れたポリプロピレンを実施例 1 と同一条件でペレット化して比較例 1 4 の評価試料とした。

得られたポリプロピレンの諸物性を表 5 中に示す。

実施例 1 3 および比較例 1 5

- 5 実施例 1 において、プロピレンによる予備重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合条件を変化させたことを除いては実施例 1 と同一の条件で処理し、ポリエチレン (A) の含有量の異なるポリプロピレン組成物を製造し、実施例 1 同様に処理して実施例 1 3 および比較例 1 5 の評価試料を調製した。

- 10 実施例 1 3 および比較例 1 5 の諸物性を表 5 中に示す。

実施例 1 4

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

- 15 実施例 3 において、プロピレンによる予備重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合およびプロピレンによる付加重合を実施例 3 と同一の条件で実施した。

- 20 別途、同一の条件で行った予備活性化重合により生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリエチレン (A) が 32.0 g 存在し、かつポリマーの 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 29.8 dl/g であった。

- 25 別途、同一の条件で行った予備活性化重合に引き続き付加重合により生成したポリマーを分析した結果、付加重合のみでチタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリマーが 2.2 g 存在し、かつポリマーの 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 3.4 dl/g であった。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

調製した予備活性化触媒を使用し、実施例 3 と同一の条件でプロピレンの本重合を行いポリプロピレンを製造した。得られたポリプロピレンを実施例 3 と同一条件でペレット化して実施例 1 4 の評価試料とした。

5 得られたポリプロピレンの諸物性を表 5 中に示す。

比較例 1 6

実施例 3 において、(2) の予備活性化処理を省略して、(1) で得られたチタン含有固体触媒の存在下に (3) と同一の条件でプロピレンの重合を行いプロピレン (共) 重合体組成物を製造し、比較例 1 6 の評

10 価試料を調製した。

得られたポリプロピレンの諸物性を表 5 中に示す。

15

20

25

【表b】

	実施例			比較例		
	1 2	1 3	1 4	1 4	1 5	1 6
予備活性化<ポリエチレン(A)>						
固有粘度[η_A] (dl/g)	32.5	32.5	29.8	—	32.5	—
生成量*1 (g/g)	22.2	4.5	32.0	—	0.005	—
組成比*2 (wt%)	0.25	0.05	0.18	—	0.0001	—
付加重合<ポリプロピレン(C)>						
固有粘度[η_C] (dl/g)	2.3	2.3	3.4	2.0	2.3	—
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0	—
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
重合工程						
固有粘度[η_D] (dl/g)	1.89	1.89	1.75	1.89	1.89	1.75
組成比*2 (wt%)	99.7	99.9	99.8	100	100	100
プロピレン (共) 重合体						
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.89	1.89	1.75	1.89	1.89	1.75
プロピレン (共) 重合体組成物						
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.97	1.91	1.80	1.89	1.89	1.75
熔融張力(MS) (cN)	3.7	1.6	1.9	0.8	0.9	0.6
結晶化温度 (°C)	121.5	120.8	121.0	116.1	116.2	116.0
MFR 最初 (g/10分)	3.5	4.2	6.0	4.5	4.5	7.2
最後 (g/10分)	3.6	4.3	6.1	4.6	4.6	7.4
Δ MFR (g/10分)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分1 g当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

実施例 15

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 1 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

- 5 実施例 5 において、プロピレンによる予備重合およびプロピレンによる付加重合を省略し、エチレン-プロピレンの混合気体による予備活性化重合のみを実施例 5 と同一の条件で実施した。

別途、同一の条件で行った予備活性化重合により生成したエチレン-プロピレン共重合体を分析した結果、プロピレン重合単位が 0.8 重量
10 % (^{13}C -NMR で定量) であり、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たりエチレン-プロピレンが 2.5 g 存在し、かつポリマーの 135°C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 30.0 dl/g であった。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

- 15 調製した予備活性化触媒を使用し、実施例 1 と同一の条件でプロピレンの本重合を行いポリプロピレンを製造した。得られたポリプロピレンを実施例 1 と同一条件でペレット化して実施例 15 の評価試料とした。

得られたポリプロピレンの諸物性を表 6 中に示す。

比較例 17

- 20 実施例 1 において、(2) の予備活性化処理を省略して、(1) で得られたチタン含有固体触媒の存在下に (3) と同一の条件でプロピレンの重合を行いプロピレン (共) 重合体組成物を製造し、比較例 17 の評価試料を調製した。

得られたポリプロピレンの諸物性を表 6 中に示す。

比較例 18

- 25 実施例 1 の (2) において、プロピレンによる予備重合およびプロピレンによる付加重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合をエチレ

ン-プロピレン混合気体による予備活性化処理に代えて、プロピレン 240 g を反応器内に供給したことを除いては、実施例 1 と同一の条件でプロピレンの重合を行いプロピレン（共）重合体組成物を製造し、比較例 18 の評価試料を調製した。

- 5 得られたポリプロピレンの諸物性を表 6 中に示す。

実施例 16 および比較例 19

- 実施例 1 において、プロピレンによる予備重合およびプロピレンによる付加重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合条件を変化させたことを除いては実施例 1 と同一の条件で処理し、ポリエチレン（A）の含有量の異なるポリプロピレン組成物を製造し、実施例 1 同様に処理して実施例 16 および比較例 19 の評価試料を調製した。

実施例 16 および比較例 19 の諸物性を表 6 中に示す。

実施例 17

（1）遷移金属化合物触媒成分の調製

- 15 実施例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

（2）予備活性化触媒の調製

実施例 3 において、プロピレンによる予備重合およびプロピレンによる付加重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合のみを実施例 3 と同一の条件で実施した。

- 20 別途、同一の条件で行った予備活性化重合により生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分 1 g 当たり、ポリエチレン（A）が 2.9 g 存在し、かつポリマーの 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 35.5 dl/g であった。

（3）ポリプロピレン組成物の製造（プロピレンの本（共）重合）

- 25 調製した予備活性化触媒を使用し、実施例 5 と同一の条件でプロピレンの本重合を行いポリプロピレンを製造した。得られたポリプロピレン

を実施例 1 と同一条件でペレット化して実施例 17 の評価試料とした。
得られたポリプロピレンの諸物性を表 6 中に示す。

5

10

15

20

25

【表6】

	実施例			比較例		
	15*3	16	17	17	18*4	19
予備活性化<#エチレン(A)>						
固有粘度[η_A] (dl/g)	30.0	30.0	35.5	—	3.3	30.0
生成量*1 (g/g)	25.0	6.5	29.0	—	16.6	0.005
組成比*2 (wt%)	0.35	0.09	0.18	—	0.23	0.0001
重合工程						
固有粘度[η_D] (dl/g)	1.89	1.89	1.68	1.89	1.89	1.89
組成比*2 (wt%)	99.6	99.9	99.8	100	99.8	100
プロピレン (共) 重合体						
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.89	1.89	1.68	1.89	1.89	1.89
プロピレン (共) 重合体組成物						
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.99	1.92	1.81	1.89	1.89	1.89
溶融張力(MS) (cN)	2.7	1.4	1.4	0.8	0.8	0.8
結晶化温度 (°C)	120.9	119.8	120.0	116.1	116.2	116.2
- MFR 最初 (g/10分)	3.3	4.1	5.9	4.5	4.5	4.5
最後 (g/10分)	3.3	4.2	6.0	4.6	4.5	4.6
Δ MFR (g/10分)	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

*3 : 実施例 15 ; 予備活性化のモノマーにエチレンとプロピレンの混合気体を用いた

*4 : 比較例 18 ; 予備活性化のモノマーにはプロピレンを用いた

実施例 18

実施例 1 の (3) において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.1 重量部の代わりにリン系酸化防止剤トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト 0.1 重量部を使用すること
5 以外は実施例 1 同様にして、押出造粒機を用いて 230℃にて造粒し、ペレットとした。ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFR は 3.6 g/10 分、結晶化温度は 119.5℃、溶融張力 (MS) は 2.1 cN であった。

10 実施例 19

実施例 2 の (3) において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの代わりにリン系酸化防止剤トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイトを用いた以外は同一条件でポリプロピレン
15 組成物を製造し、実施例 19 の評価試料を調製した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表 7 中に示す。

比較例 20～比較例 23

比較例 1 から比較例 4 において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、リン系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの代わりにリン系酸化防止剤トリス (2, 4-ジ-tert-ブチル
20 フェニル) フォスファイトを用いた以外は同一条件でポリプロピレン組成物を製造し、比較例 20 から比較例 23 の評価試料を調製した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表 7 中に示す。

【表 7】

	実施例		比較例			
	1 8	1 9	2 0	2 1* ³	2 2	2 3
予備重合<ポリプロピレン(B)>						
固有粘度[η_B] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
生成量* ¹ (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
組成比* ² (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
予備活性化<ポリエチレン(A)>						
固有粘度[η_A] (dl/g)	34.0	34.0	34.0	2.8	—	—
生成量* ¹ (g/g)	22.0	4.5	0.005	22.0	—	—
組成比* ² (wt%)	0.25	0.05	0.0001	0.25	—	—
付加重合<ポリプロピレン(C)>						
固有粘度[η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
生成量* ¹ (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
組成比* ² (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
重合工程						
固有粘度[η_D] (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
組成比* ² (wt%)	99.7	99.9	100	99.7	100	100
プロピレン (共) 重合体						
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
プロピレン (共) 重合体組成物						
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.97	1.92	1.89	1.89	1.89	1.67
熔融張力(MS) (cN)	2.1	1.2	0.9	0.8	0.8	6.8
結晶化温度 (°C)	119.5	118.3	116.8	116.1	116.0	129.4
MFR 最初 (g/10分)	3.6	4.2	4.6	4.5	4.5	9.2
最後 (g/10分)	3.7	4.3	4.6	4.6	4.6	17.5
Δ MFR (g/10分)	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	8.3
YI 最初	-0.5	-0.4	0.5	-0.6	-0.4	1.0
最後	1.5	1.5	1.4	1.5	1.6	3.5
Δ YI	2.0	1.9	1.9	2.1	2.0	2.5

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

*3 : 比較例 2 1 ; 予備活性化のモノマーにはプロピレンを用いた

実施例 20～実施例 21

実施例 3 および実施例 5 において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、リン系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの代わりにリン系酸化防止剤トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイトを用いた以外は同一条件でポリプロピレン組成物を製造し、実施例 20 および実施例 21 の評価試料を調製した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表 8 中に示す。

比較例 24～比較例 26

比較例 5 から比較例 7 において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、リン系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの代わりにリン系酸化防止剤トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイトを用いた以外は同一条件でポリプロピレン組成物を製造し、比較例 24 から比較例 26 の評価試料を調製した。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表 8 中に示す。

15

20

25

【表 8】

	実施例		比較例		
	2 0	2 1	2 4	2 5	2 6*3
予備重合<ポリプロピレン(B)>					
固有粘度[η_B] (dl/g)	2.7	2.7	2.7	2.7	—
生成量*1 (g/g)	1.2	1.2	1.2	1.2	—
組成比*2 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	—
予備活性化<ポリエチレン(A)>					
固有粘度[η_A] (dl/g)	30.2	22.5	—	—	32.5
生成量*1 (g/g)	32.0	22.0	—	—	—
組成比*2 (wt%)	0.18	0.12	—	—	0.25
付加重合<ポリプロピレン(C)>					
固有粘度[η_C] (dl/g)	2.8	2.2	2.8	2.2	—
生成量*1 (g/g)	2.2	2.1	2.2	2.1	—
組成比*2 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	—
重合工程					
固有粘度[η_D] (dl/g)	1.75	1.52	1.75	1.52	1.89
組成比*2 (wt%)	99.8	99.9	100	100	99.7
プロピレン (共) 重合体					
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.75	1.52	1.75	1.52	1.89
プロピレン (共) 重合体組成物					
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.80	1.54	1.75	1.52	1.97
溶融張力(MS) (cN)	1.2	1.7	0.6	0.3	1.0
結晶化温度 (°C)	119.0	118.5	116.1	115.2	116.0
MFR 最初 (g/10分)	6.0	15.4	7.2	16.7	3.5
最後 (g/10分)	6.1	15.6	7.3	16.5	3.6
Δ MFR (g/10分)	0.1	0.2	0.1	-0.2	0.1
YI 最初	-0.8	-0.4	-0.8	-0.3	-0.5
最後	1.4	1.5	1.3	1.8	1.5
Δ YI	2.2	1.9	2.1	2.1	2.0

備考 * 1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

* 2 : プロピレン・ α -オレフィン共重合体組成物中に占める組成比(wt%)

* 3 : 比較例 2 6 ; ポリエチレンと本重合ポリプロピレンの機械的単純混合

実施例 2 2

実施例 1 の (3) において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの代わりにリン系酸化防止剤トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト 0.09 重量部および 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.01 重量部を使用すること以外は実施例 1 と同様にして押出造粒機を用いてポリプロピレン組成物を製造した。得られたポリプロピレン組成物について各種物性を測定したところ、固有粘度 $[\eta_T]$ は 1.97 dl/g、MFR は 3.5 g/10 分、結晶化温度は 120.7°C、熔融張力 (MS) は 2.8 cN であった。

実施例 2 3

実施例 1 の (3) において、得られたポリプロピレン組成物 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの代わりにリン系酸化防止剤トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト 0.08 重量部及びジミリスチルチオジプロピオネート 0.02 重量部を使用すること以外は実施例 1 と同様にして押出造粒機を用いてポリプロピレン組成物を製造した。得られたポリプロピレン組成物について各種物性を測定したところ、固有粘度 $[\eta_T]$ は 1.97 dl/g、MFR は 3.5 g/10 分、結晶化温度は 119.8°C、熔融張力 (MS) は 2.5 cN であった。

得られたポリプロピレン組成物の諸物性を表 9 中に示す。

【表9】

	実施例	
	2 2	2 3
予備重合<ポリプロピレン(B)>		
固有粘度[η_B] (dl/g)	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02
予備活性化<ポリエチレン(A)>		
固有粘度[η_A] (dl/g)	34.0	34.0
生成量*1 (g/g)	22.0	22.0
組成比*2 (wt%)	0.25	0.25
付加重合<ポリプロピレン(C)>		
固有粘度[η_C] (dl/g)	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02
重合工程		
固有粘度[η_D] (dl/g)	1.89	1.89
組成比*2 (wt%)	99.7	99.7
プロピレン (共) 重合体		
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.89	1.89
プロピレン (共) 重合体組物		
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.97	1.97
熔融張力(MS) (cN)	2.8	2.5
結晶化温度 (°C)	120.7	119.8
MFR 最初 (g/10分)	3.5	3.5
最後 (g/10分)	3.6	3.6
Δ MFR (g/10分)	0.1	0.1
YI 最初	-0.5	-0.6
最後	2.5	2.1
Δ YI	3.0	2.7

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

実施例 2 4

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例 1 と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

5 実施例 1 と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) ポリプロピレン組成物の製造 (プロピレンの本 (共) 重合)

内容積 500 リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、20℃において n-ヘキサン 240 リットル、トリエチルアルミニウム (有機金属化合物 (AL2)) 780 ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン (電子供与体 (E2)) 78 ミリモルおよび前記で
10 得た予備活性化触媒スラリーの 1/2 量を重合器内に投入した。引き続いて、水素 95 リットルを重合器内に導入し、70℃に昇温した後、重合温度 70℃の条件下、重合器内の気相部圧力が 0.79 MPa を保持しながらプロピレンを連続的に 45 分間、重合器内に供給し重合工程 (I) を実施した。重合工程 (I) が終了後、プロピレンの供給を停止し、器内温度を 30℃迄冷却し、水素と未反応のプロピレンを放出した。ついで重合スラリーの一部を抜き出し、分析した結果、MFR が 6.5 g/10 分、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T1}]$ が 1.78 dl/g であった。重合工程 (I) で得られたポリマーの固有粘度 $[\eta_{p1}]$ は 1.59 dl/g であった。
20

引き続き水素 45 リットルを重合器内に導入し、器内温度を 70℃に昇温後、重合温度 70℃の条件下、重合器内の気相部圧力が 0.98 MPa を保持しながらプロピレンを連続的に 60 分間、重合器内に供給し重合工程 (II) を実施した。重合工程 (II) が終了後、プロピレンの供給を停止し、器内温度を 30℃迄冷却し、水素と未反応のプロピレンを
25 放出した。ついで重合スラリーの一部を抜き出し、分析した結果、MF

Rが3.1g/10分、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T2}]$ が2.01dl/gであった。重合工程(II)で得られたポリマーの固有粘度 $[\eta_{P2}]$ は2.29dl/gであった。

引き続き水素30リットルを重合器内に導入し、器内温度を70℃に
5 昇温後、重合温度70℃の条件下、重合器内の気相部圧力が0.98MPaを保持しながらプロピレンを連続的に90分間、重合器内に供給し重合工程(III)を実施した。重合工程(III)が終了後、プロピレンの供給を停止し、器内温度を30℃迄冷却し、水素と未反応のプロピレンを放出した。

10 重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を70℃にて15分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_{T3}]$ が2.33dl/gのポリマー39.1kgを得た。重合工程(III)で得られたポリマーの固有粘度 $[\eta_{P3}]$ は3.86dl/gであった。

15 得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン(A)含有率0.25重量%のプロピレン重合体組成物であり、(b)成分のプロピレン重合体組成物(b)の固有粘度 $[\eta_p]$ は2.25dl/gであった。

重合工程(I)、重合工程(II)および重合工程(III)の重合量比
20 は、各段階でのパウダー中のマグネシウムの含有量から計算した値を表10に示した。

引き続き、実施例1と同様の条件で、押し出し造粒機にて造粒し、ポリマーペレットを得た。このペレットについては各種物性を評価測定した結果、MFRは1.3g/10分、結晶化温度は122.3℃および
25 熔融張力(MS)は9.9cNであった。

比較例27

比較例 3 と同一条件で、チタン含有担持型触媒スラリーを得た。このチタン含有担持型触媒スラリーを用いて、実施例 24 の (3) と同じ条件でプロピレン重合体組成物を製造し、比較例 27 の評価試料を調製した。

5 得られたプロピレン重合体組成物の諸物性を表 10 中に示す。

10

15

20

25

【表10】

	実施例	比較例
	24	27
予備重合<ポリプロピレン(B)>		
固有粘度 $[\eta_B]$ (dl/g)	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02
予備活性化<ポリエチレン(A)>		
固有粘度 $[\eta_A]$ (dl/g)	34.0	—
生成量*1 (g/g)	22.0	—
組成比*2 (wt%)	0.25	—
付加重合<ポリプロピレン(C)>		
固有粘度 $[\eta_C]$ (dl/g)	2.8	2.8
生成量*1 (g/g)	2.0	2.0
組成比*2 (wt%)	0.02	0.02
重合工程 (I)		
固有粘度 $[\eta_{P1}]$ (dl/g)	1.59	1.77
組成比*2 (wt%)	43.9	40.9
重合工程 (II)		
固有粘度 $[\eta_{P2}]$ (dl/g)	2.29	2.21
組成比*2 (wt%)	38.9	37.0
重合工程 (III)		
固有粘度 $[\eta_{P3}]$ (dl/g)	3.86	3.84
組成比*2 (wt%)	16.9	22.1
プロピレン (共) 重合体		
固有粘度 $[\eta_P]$ (dl/g)	2.25	2.39
プロピレン (共) 重合体組成物		
固有粘度 $[\eta_T]$ (dl/g)	2.33	2.39
溶融張力(MS) (cN)	9.9	3.4
結晶化温度 (°C)	122.3	116.3
MFR 最初 (g/10分)	1.3	1.1
最後 (g/10分)	1.4	1.1
Δ MFR (g/10分)	0.1	0.0

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

*2 : プロピレン (共) 重合体組成物中に占める組成比(wt%)

実施例 2 5

実施例 1 のプロピレン重合体組成物を 5 0 重量%、比較例 3 のプロピレン重合体組成物を 5 0 重量%の比率で混合し、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0. 1 重量部、およびステアリン酸カルシウム 0. 1 重量部を混合し、混合物をスクリー径 4 0 mm の押出造粒機を用いて 2 3 0 °C にて造粒し、ペレットとした。ペレットについて各種動性を表 1 1 に示す。

10

15

20

25

【表11】

	実施例
	25
予備重合<ポリプロピレン(B)>	
固有粘度[η_B] (dl/g)	2.8
組成比*1 (wt%)	0.02
予備活性化<ポリエチレン(A)>	
固有粘度[η_A] (dl/g)	34.0
組成比*1 (wt%)	0.12
付加重合<ポリプロピレン(C)>	
固有粘度[η_C] (dl/g)	2.8
組成比*1 (wt%)	0.02
プロピレン (共) 重合体	
固有粘度[η_P] (dl/g)	1.89
プロピレン (共) 重合体組成物	
固有粘度[η_T] (dl/g)	1.93
溶融張力(MS) (cN)	2.4
結晶化温度 (°C)	119.8
MFR 最初 (g/10分)	4.0
最後 (g/10分)	4.1
Δ MFR (g/10分)	0.1

備考 *1 : 遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たりの生成量(g)

実施例 26

実施例 1 の条件において、高分子量ポリエチレンを含む予備活性化触媒の添加量を 0.24 重量%と 0.46 重量%以外は同様とし、得られたポリプロピレン組成物について、下記の分析を行った。

5 (1) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は以下のように行なった。まずペレット状の試料を、温度 200℃に設定した熱プレスで、3分間の余熱後、 50 kg/cm^2 加圧下で 5 分間プレス成形し、温度 50℃の冷却プレスにて 3 分間、 50 kg/cm^2 加圧下で固化させ、厚み 1 mm の板状試験片を作製した。試験片は、トリミング後、TEM 観察におけるコントラストを付与するために RuO_4 水溶液からの蒸気により電子染色を行った。 RuO_4 水溶液は、 NaIO_4 (和光純薬工業製 特級) 0.6 g、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製) 0.1 g を純水 10 ml に溶解させて作製した。試験片は RuO_4 水溶液と密閉容器内に共存させ、室温で 48 時間放置し染色を行った。なお本発明では水溶液からの蒸気で染色を行なったが、同じ効果を得るために RuO_4 水溶液中、或いは RuO_4 結晶からの昇華気体で染色してもかまわない。染色した試料は、刃角 45° のダイヤモンドナイフを使用して日本マイクローム社製のウルトラマイクロームで切片にし、厚さがほぼ 80 nm の超薄切片を得た。超薄切片試料は日本電子 (株) 製 JEM-100CX 型 TEM を使用し加速電圧 100 kV で観察を行った。

前記 TEM で観察された 75000 倍の写真を図 1 に示す。図 1 から明らかな通り、本実施例のポリマーは数平均粒子直径が約 70 nm の高分子量ポリエチレンが微分散していた。また高分子量ポリエチレンはラメラ構造を有していることも観察された。

図 2 は図 1 の写真をわかりやすく説明するために、説明を加えたトレ

ース図である。高分子量ポリエチレンのグローブールとラメラ構造を説明として加えている。

これに対して従来から一般的に良く知られているポリプロピレンは、
図3のTEM写真及びこれをトレースした図4に示すように微粒子は存
5 在していない。

(2) レオロジー分析

① レオメトリックス・メカニカル・スペクトロメーター (RMS)
- 800 測定のサンプル作製法

RMS-800 測定用ペレット (熱安定剤 : 2, 6-ジ-tert-ブチル
10 -p-クレゾール (BHT) : 0.1 重量%と、滑剤ステアリン酸カル
シウム : 0.1 重量%を添加混合) を 200°C で直径 25 mm のプレ
ートにプレスした。このプレートを RMS-800 にセットして測定を行
った。

② 伸長粘度測定用

15 (i) パウダーに熱安定剤 (BHT : 0.1 重量%、滑剤ステアリン酸
カルシウム : 0.1 重量%) を添加し、ヘンシェルミキサーで 3 分間ブ
レンドした。

(ii) 同上ブレンド物を直径 40 mm 押出機にて押し出し温度 230
°C でペレットにした。

20 (iii) 同上ペレットを東洋精機 (株) メルトテンションテスター (オ
リフィス径 3 mm) で温度 210°C、押し出しスピード 5 mm/min
、押し出しまでの予熱時間 5 分で直径の均一なストランドを作製した。

以下にレオロジー挙動の説明をする。

1. G' について

25 溶融物に対して 230°C の貯蔵弾性率 G' を直径 25 mm の平行
プレートを装着したレオメトリックス社製のメカニカル・スペクトロメ

ータRMS-800を用いて $10^{-2} \sim 10^2$ [rad/sec]の周波数範囲で線形範囲内の歪で測定した。この結果を図5~7に示す。

図5~6(縦軸:貯蔵弾性率 G' 、横軸:周波数 ω)に示すように本発明のポリマー(以下「HMS-PP」と省略する)の G' は、低周波数領域に従来から公知のConv. PPに見られない第2平坦域が現れ、その高さはプレ処理PE量と共に増加する。この第2平坦域はゴム粒子が島となってプラスチック相の中に分散した構造を有する共重合体、無機フィラー充填系ポリマーなどでも見られることが知られており、分散相構造に由来する長時間緩和機構に起因するとされている。HMS-PPは、サブミクロンオーダーの超高分子量PE粒子が微分散しているためこの第2平坦域が現れると考えられる。なお、図5中「HIMONT LCB-PP」は、ハイモント社の電子線照射法で製造されている電子線架橋ポリプロピレンのことである。注目すべき点は、この電子線架橋ポリプロピレンにおいても第2平坦域は有していないことである。

2. N_1 について

溶融物に対して190、230、250℃での第一法線応力差 N_1 を直径25mm、コーン角0.1radのコーン・プレート装着したレオメトリックス社製のメカニカル・スペクトロメータRMS-800を用いて $10^{-2} \sim 10$ [sec⁻¹]の剪断速度範囲で測定した。

測定はサンプルセット後、温度が安定してから30分間保持した後に開始した。定常流動状態になるまでの時間は予備測定を行って決定した。

予備測定: 0.01 [s⁻¹]で150 [S]、0.05、0.1 [s⁻¹]でそれぞれ100 [S]サンプルに定常流動を与え、粘度が一定値に達する最小の時間を求めた。

図8(縦軸:第一法線応力差 N_1 、横軸:剪断速度 γ)、図9(縦軸

：第一法線応力差 N_1 、横軸：MFR）に示すようにHMS-PPの N_1 はConv. PPに比べて高く、プレ処理PE量と共に増加する。この N_1 がConv. PPよりも高いものとしてハイモント社の電子線照射法により製造されるPPがあるが、図9（縦軸：第一法線応力差 N_1 、横軸：温度）に示すようにConv. PP及び電子線照射製法PPの N_1 は温度が高くなるにつれて低下するのに対し、HMS-PPの温度依存性は小さい。

3. $G(t)$ について

溶融物に対して230℃での緩和弾性率 $G(t)$ を直径25mm、コーン角0.1radのコーン・プレート装着したレオメトリックス社製のメカニカル・スペクトロメータRMS-800を用いて歪500%でタイムスケール330[s]で測定した。

図10～11（縦軸：緩和弾性率 $G(t)$ 、横軸：時間）に示すようにHMS-PPの $G(t)$ 曲線は、短時間側ではConv. PPとほぼ同じ傾きであるが、長時間側で傾きが緩やかになり長時間側プラトーの様相を示す。また、測定のタイムスケール内（330[S]以下）において終端域が観測されず、プレ処理PE量の増加により長時間プラトーの始まりが短時間側に移動する。

ハイモント社の電子線照射製法PPの $G(t)$ 曲線の傾きはConv. PP、HMS-PPよりも緩やかであるが、長時間プラトーを示さず、Conv. PPと同じように終端域が観測される。

$G(t)$ 曲線の長時間プラトーは2様分子量分布を有するPPでも観測される。

4. 伸長粘度について

直径が均一なストランドを東洋精機（株）メルテンレオメーターで180℃のシリコンオイルバス中で5分間予熱後、一定歪速度（0.05

、0.10、0.30)で延伸し、伸長粘度を測定した。上記伸長粘度計は、経時的に張力、ストランド直径を測定した(ストランド径はCCDカメラにて測定。)

5 図12(縦軸:伸長粘度、横軸:時間)は、実施例1の条件において、高分子量ポリエチレンを含む予備活性化触媒の添加量を0.46重量%及び水素量を変えた以外は同様とし、得られたポリプロピレン組成物を歪み速度(γ)を変えて伸長粘度を測定した。測定結果は表12の通りである。

【表12】

10	<u>サンプルNo.</u>	<u>MFR(g/10分)</u>	<u>歪み速度(sec⁻¹)</u>
	HMSPP-1	0.5	0.021
	HMSPP-2	0.5	0.037
	HMSPP-3	0.5	0.128

15 図13(縦軸:伸長粘度、横軸:時間)は、比較例3の条件において、水素量を変えた以外は同様とし、得られたポリプロピレン組成物を歪み速度(γ)を変えて伸長粘度を測定した。測定結果は表13の通りである。

【表13】

20	<u>サンプルNo.</u>	<u>MFR(g/10分)</u>	<u>歪み速度(sec⁻¹)</u>
	Conv. PP-1	0.5	0.021
	Conv. PP-2	1	0.020
	Conv. PP-3	2	0.017

25 以上の結果に示すように、Conv. PPは伸長による大変形を与えても伸長粘度値は一定値に集束するのに対し(図13)、HMS-PP

はある変形量を越えると粘度が上昇して歪硬化性を示す（図12）。この粘度上昇は、大変形を有する発泡成形やブロー成形等において有利となる。この歪硬化性はハイモント社の電子線照射製法PP、アイオノマー等にもみられる。しかしながら、バルクのポリプロピレン組成物では
5 通常みられない現象である。

以上の通り、ホモPP、ランダムPP、ブロックPPに関わらず高分子量エチレンを含む予備活性化触媒を添加しないブランクとなるPPと比較して、本発明のHMS-PPは明らかに上記の特徴が現れる、あるいは顕著になることが確認できた。これは、微分散した高分子量エチレン分子とポリプロピレン分子との分子間のインタラクションが作用して
10 いるものと推定される。

また、高分子量エチレンを含む予備活性化触媒パウダーをベースのPPにブレンドしても上記レオロジー挙動は発現しないことも確認した。

15

20

25

請求の範囲

1. オレフィン（共）重合体組成物であって、
 - (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_E]$ が15~100 dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、
 - (b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン（共）重合体を100重量部を含み、
 - 10 (c) かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000 nmの範囲の微粒子として微分散して存在していることを特徴とするオレフィン（共）重合体組成物。
2. 高分子量ポリエチレンの数平均粒子直径が、10~500 nmの範囲である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。
- 15 3. オレフィン（共）重合体組成物の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が、0.2~10 dl/gの範囲である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。
4. 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン（共）重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種類以上である請求項1
- 20 に記載のオレフィン（共）重合体組成物。
5. オレフィン（共）重合体組成物は、ゴム成分又は無機フィラーを含まないバルクの状態において、230℃の熔融物の周波数 $\omega = 10^0$ 時の貯蔵弾性率を $G'(\omega = 10^0)$ 、周波数 $\omega = 10^{-2}$ 時の貯蔵弾性率を $G'(\omega = 10^{-2})$ とする時に、

$$\log(G'(\omega = 10^0)) - \log(G'(\omega = 10^{-2})) < 2$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

6. オレフィン（共）重合体組成物は、電子線照射を行わない状態において、190℃、230℃、250℃での $4 \times 10^{-1} (\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における第一法線応力差 N_1 が、

$$\log (N_1) > -\log (\text{MFR}) + 5$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

7. オレフィン（共）重合体組成物は、190℃と250℃において、 $4 \times 10^{-1} (\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における第一法線応力差 N_1 （190℃）と N_1 （250℃）とする時に、

$$[N_1 (190^\circ\text{C}) - N_1 (250^\circ\text{C})] / N_1 (190^\circ\text{C}) < 0.6$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

8. オレフィン（共）重合体組成物は、190℃と250℃において、 $3 \times 10^{-1} (\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における溶融張力 MS （190℃）と MS （250℃）とする時に、

$$[MS (190^\circ\text{C}) - MS (250^\circ\text{C})] / MS (190^\circ\text{C}) < 3.1$$

- で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

9. オレフィン（共）重合体組成物は、230℃の溶融物の歪み500%に条件における $t = 10 (\text{sec})$ の緩和弾性率を $G (t = 10)$ とし、 $t = 300 (\text{sec})$ の緩和弾性率を $G (t = 300)$ とする時に、

$$[G (t = 10) - G (t = 300)] / G (t = 10) < 1$$

- で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

10. オレフィン（共）重合体組成物は、溶融延伸時の伸長粘度が、大変形領域において上昇して歪み硬化性を示す請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

11. 高分子量ポリエチレン微粒子は、オレフィン（共）重合の前又は
5 オレフィン（共）重合中に添加されたものである請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

12. オレフィン（共）重合体が、プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、オレフィン（共）重合体組成物の230℃における溶融張力（
10 MS）と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_T]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log [\eta_T] - 1.20$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

15 13. オレフィン（共）重合体が、プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、オレフィン（共）重合体組成物の230℃における溶融張力（MS）と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_T]$ との間に、

$$4.24 \times \log [\eta_T] + 0.24 > \log(MS) > 4.24 \times \log [\eta_T] - 1.10$$

20 で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

14. オレフィン（共）重合体が、エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

25 15. オレフィン（共）重合体組成物100重量部に対して、さらにフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一

つの安定剤を0.001~2重量部加えた請求項1に記載のオレフィン
(共)重合体組成物。

16. 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体がプロピレン
単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピ
5 レン-オレフィン共重合体であり、少なくともチタン化合物を含む遷移
金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000
モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13
族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL
1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E
10 1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この
触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロ
ピレンの単独又はプロピレンと炭素数2~12のその他のオレフィンと
を本(共)重合させて製造されたものである請求項1に記載のオレフィ
ン(共)重合体組成物。

15 17. 予備活性化触媒に、周期表(1991年版)第1族、第2族、第
12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有
機金属化合物(AL2)を予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属
化合物(AL1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当
たり0.05~5.000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性
20 化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の
遷移金属原子1モル当たり0~3.000モルをさらに含有させたオレ
フィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレン
とその他の炭素数2~12のオレフィンを本(共)重合させて製造され
たものである請求項16に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

25 18. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135
℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/g

の範囲のポリエチレン0.01~5, 000gを担持している請求項16又は請求項17に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

19. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15dl/gより小さい
- 5 プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B)0.01~100g、及び135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5, 000gを担持している請求項16又は請求項17に記載のオレフィン(共)重
- 10 合体組成物。

20. 高分子量ポリエチレン以外のプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体が、プロピレン又はプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1, 00
- 15 0ミリモルの触媒量で製造されたものである請求項16又は請求項17に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

21. 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、
- a) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01
- 20 ~1, 000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、なら
- 25 びに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2~12のその他の

オレフィンを本（共）重合させて製造されたオレフィン（共）重合体、及び

b) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体

5 の混合物である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

22. 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000モルの周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モル
10 に対し0~500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、およびこの触媒に担持したチタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g~5.000gの135℃のテトラリン中
で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gである、エチレン単
独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オ
15 レフィン共重合体からなるポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、オレフィンを（共）重合しオレフィン（共）重合体を製造することを特徴とするオレフィン（共）重合体組成物の製造方法。

23. （共）重合させるオレフィンがプロピレン単独又は炭素数2~12のオレフィンであって、オレフィン（共）重合体が、プロピレン単
20 独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレンと炭素数2~12のオレフィンとの共重合体である請求項22に記載のオレフィン（共）重合体組成物の製造方法。

24. 予備活性化触媒に、さらに

a) 予備活性化触媒中のチタン原子1モルに対し予備活性化触媒中に
25 含まれる有機アルミニウム化合物（AL1）との合計で0.05~5.000モルの有機アルミニウム化合物（AL2）、および

b) 予備活性化触媒中のチタン原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)を加える請求項22に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

5 25. 触媒量が、オレフィン(共)重合容積1リットル当たり触媒中のチタン原子に換算して0.01~1,000ミリモルである請求項22に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

26. 予備活性化触媒がポリエチレンに加えてさらに、触媒に担持された、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]_B$ が15dl/gより小さいプロピレン単独重合体
10 又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B)0.01~100gを含む請求項22に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

27. 触媒量が、オレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミリモルである請求項
15 26に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

28. a) 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる
20 群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリオレフィン(B)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり
25 0.01g~100g生成させる予備(共)重合工程、

b) それに続くオレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリ

ン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ であるポリオレフィン (A) を遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01 \text{ g} \sim 5,000 \text{ g}$ 生成させる予備活性化 (共) 重合工程を含み

c) ポリオレフィン (B) およびポリオレフィン (A) を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン (共) 重合用予備活性化触媒の存在下に、炭素数 $2 \sim 12$ のオレフィンを本 (共) 重合させる請求項 22 に記載のオレフィン (共) 重合体組成物の製造方法。

29. a) 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子 1 モルに対し $0.01 \sim 1,000$ モルの周期表 (1991 年版) 第 1 族、第 2 族、第 12 族および第 13 族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物 (AL1) および遷移金属原子 1 モルに対し $0 \sim 500$ モルの電子供与体 (E1) の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを (共) 重合させて、 135°C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 15 dl/g より小さいポリオレフィン (B) を遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01 \text{ g} \sim 100 \text{ g}$ 生成させる予備 (共) 重合工程、それに続くオレフィンを (共) 重合させて、 135°C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ であるポリオレフィン (A) を遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり $0.01 \text{ g} \sim 5,000 \text{ g}$ 生成させる予備活性化 (共) 重合工程を含み、ポリオレフィン (B) およびポリオレフィン (A) を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン (共) 重合用予備活性化触媒、

b) 予備活性化触媒中の遷移金属原子 1 モルに対しオレフィン (共) 重合用予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物 (AL1) との合計で $0.05 \sim 5,000$ モルの周期表 (1991 年版) 第 1 族、

第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物 (AL2)、および

c) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン (共) 重合用予備活性化触媒中に含まれる電子供与体 (E1) との合計で0~
5 3, 000モルの電子供与体 (E2) からなるオレフィン (共) 重合用
触媒の存在下に、オレフィンを本 (共) 重合させる請求項22に記載の
オレフィン (共) 重合体組成物の製造方法。

30. オレフィンを (共) 重合した後に、さらにフェノール系酸化防止
剤及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0. 0
10 01~2重量部加える請求項22に記載のオレフィン (共) 重合体組成
物の製造方法。

31. 請求項22に記載の製造方法によって得られたオレフィン (共)
重合体組成物100重量部に対して、さらに公知の方法によって得られ
たオレフィン (共) 重合体を0~10, 000重量部の範囲混合するオ
15 レフィン (共) 重合体組成物の製造方法。

32. 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分であって
、この触媒に担持したチタン含有固体触媒成分1g当たり0. 01g~
5, 000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が1
5 dl/g~100 dl/gの範囲のオレフィン (共) 重合体 (A) を含むこと
20 を特徴とするオレフィン (共) 重合用触媒。

33. 遷移金属化合物触媒成分が、遷移金属原子1モルに対し0. 01
~1, 000モルの周期表 (1991年版) 第1族、第2族、第12族
および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属
化合物 (AL1) および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電
25 子供与体 (E1) の組み合わせからなる請求項32に記載のオレフィン
(共) 重合用触媒。

34. オレフィン(共)重合体(A)が、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体である請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
35. 触媒成分としてさらに、チタン原子1モルに対し0.01~1,000モルの有機アルミニウム化合物(AL1)およびチタン原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)を含む請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
36. 遷移金属化合物成分1g当たり0.01~100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリオレフィン(B)を、本(共)重合目的のポリオレフィン(A)よりさらに下層に形成した請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
37. 遷移金属化合物触媒成分が、三塩化チタン組成物または四塩化チタンを主成分とするチタン含有固体触媒成分である請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
38. 有機金属化合物(AL1)が、有機アルミニウム化合物である請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
39. 電子供与体(E1)が、分子中に酸素、窒素、リンまたは硫黄を含有する有機化合物もしくは分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物である請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
40. ポリオレフィン(B)が、炭素数2~12のオレフィンの単独重合体または2種以上の共重合体である請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。
41. 遷移金属原子1モルに対しオレフィン(共)重合用触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)をさらに含む請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。

42. 電子供与体(E2)が、分子中に酸素、窒素、リンまたは硫黄を含有する有機化合物もしくは分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物である請求項41に記載のオレフィン本(共)重合用触媒。

43. 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる金属の有機化合物(AL1)との合計で0.05~5,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)、および

予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)、

をさらに含む請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。

44. 少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、チタン原子1モルに対し0.01~1,000モルの有機アルミニウム化合物(AL1)およびチタン原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/g~100dl/gであるオレフィン(共)重合体(A)を生成させ、チタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g~5,000gのオレフィン(共)重合体(A)をチタン含有固体触媒成分に担持させるオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

45. 遷移金属化合物触媒成分が、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなる請求項44に記載のオレフィン

(共)重合用触媒の製造方法。

46. オレフィン(共)重合体(A)が、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体である請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

5 47. 遷移金属化合物成分1g当たり0.01~100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリオレフィン(B)を、本(共)重合目的のポリオレフィン(A)よりさらに下層に形成した請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

10 48. 遷移金属化合物触媒成分が、三塩化チタン組成物または四塩化チタンを主成分とするチタン含有固体触媒成分である請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

49. 有機金属化合物(AL1)が、有機アルミニウム化合物である請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

15 50. 電子供与体(E1)が、分子中に酸素、窒素、リンまたは硫黄を含有する有機化合物もしくは分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物である請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

20 51. ポリオレフィン(B)が、炭素数2~12のオレフィンの単独重合体または2種以上の共重合体である請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

52. 遷移金属原子1モルに対しオレフィン(共)重合用触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)をさらに含む請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

25 53. 電子供与体(E2)が、分子中に酸素、窒素、リンまたは硫黄を含有する有機化合物である請求項44に記載のオレフィン(共)重合用触媒の製造方法。

有する有機化合物もしくは分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物である請求項52に記載のオレフィン（共）重合用触媒の製造方法。

5 54. 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる金属の有機化合物(AL1)との合計で0.05~5,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)、
10 および予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)をさらに含む請求項44に記載のオレフィン（共）重合用触媒の製造方法。

15

20

25

0.2 μ m

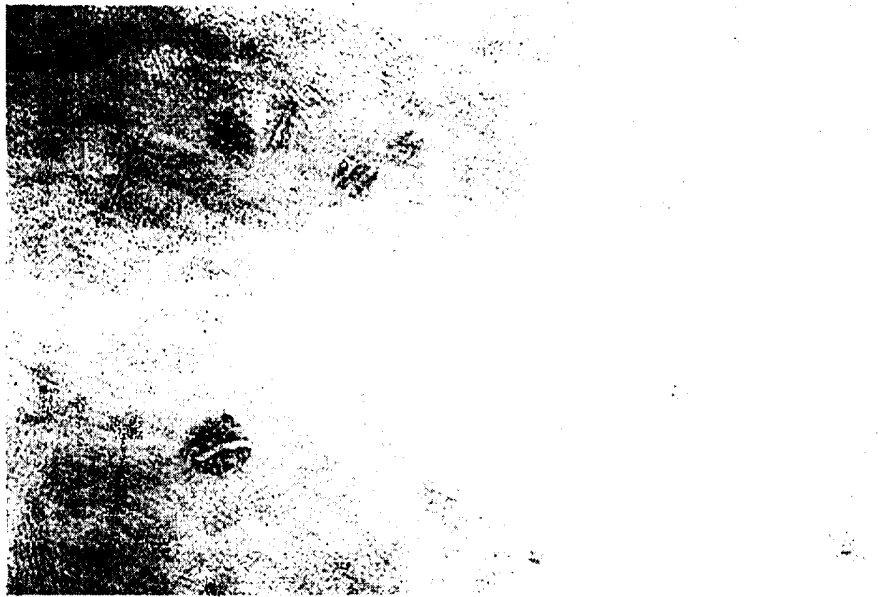


FIG. 1

0.2 μ m

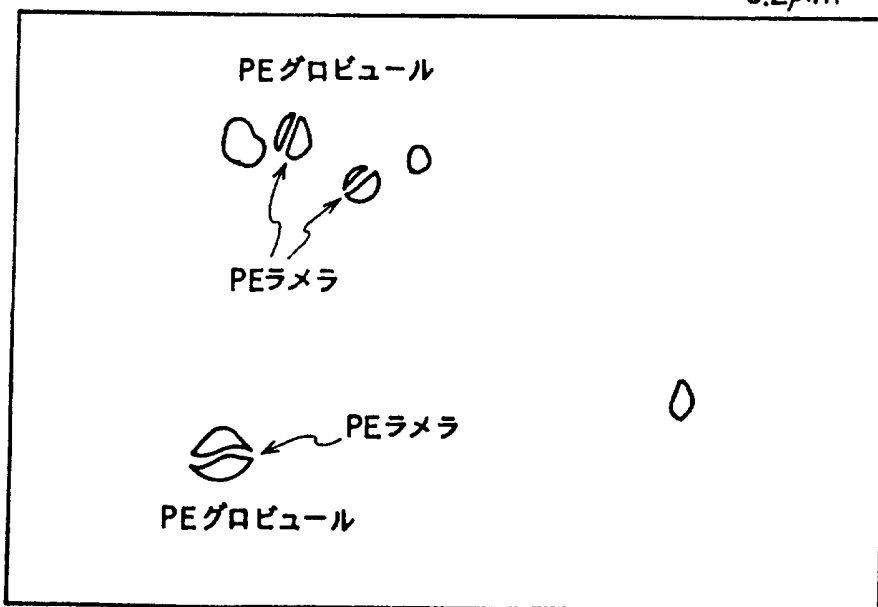


FIG. 2

0.2 μ m

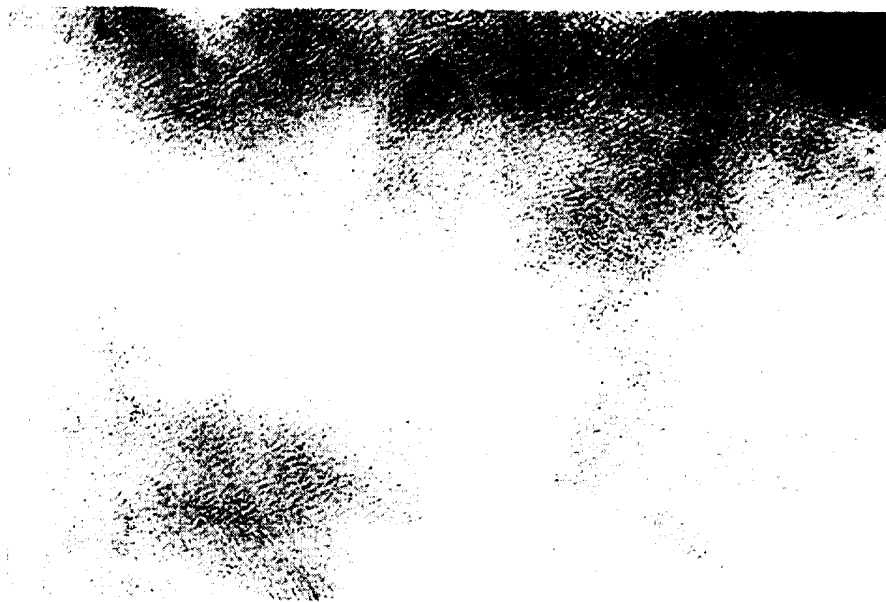


FIG. 3

0.2 μ m

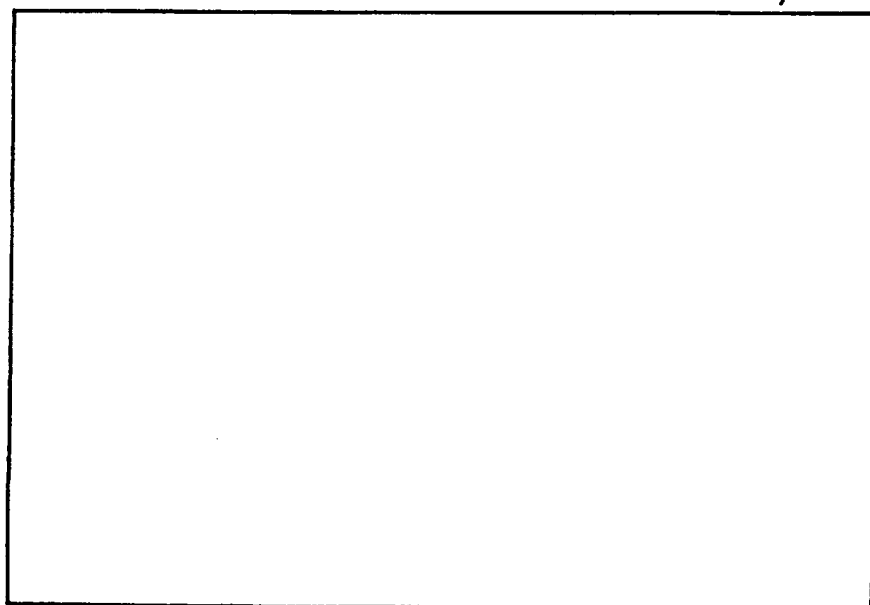


FIG. 4

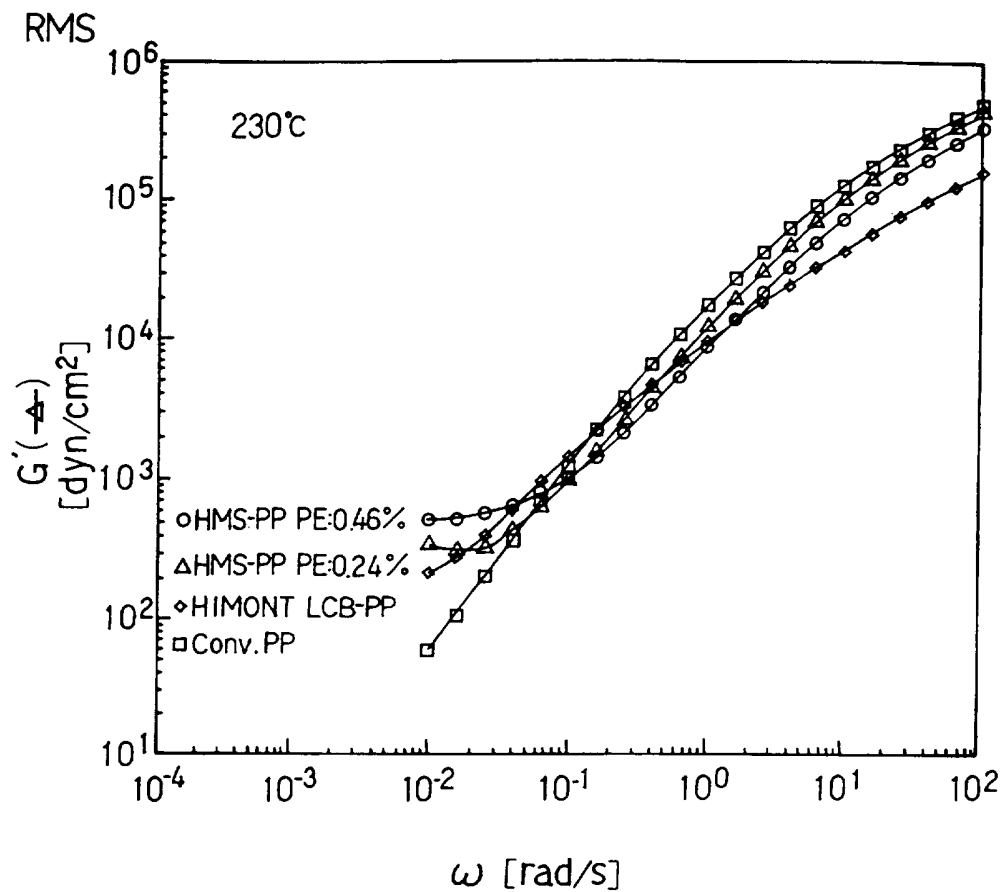


FIG. 5

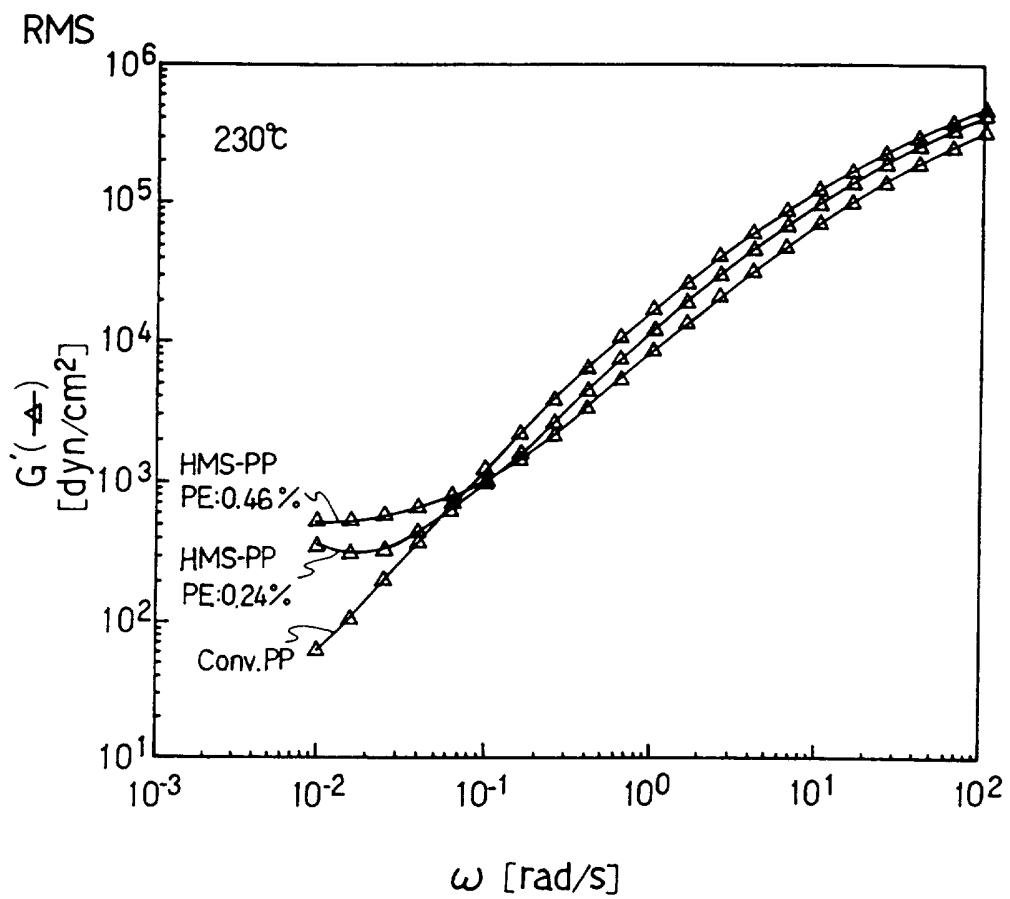


FIG. 6

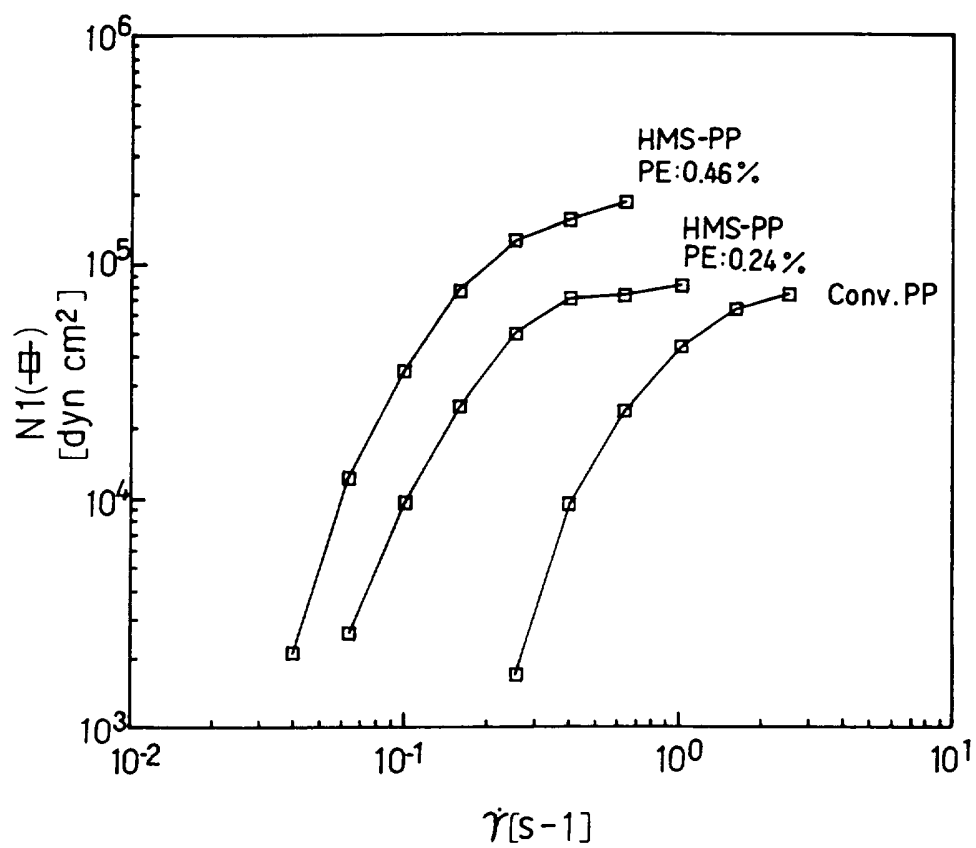


FIG. 7

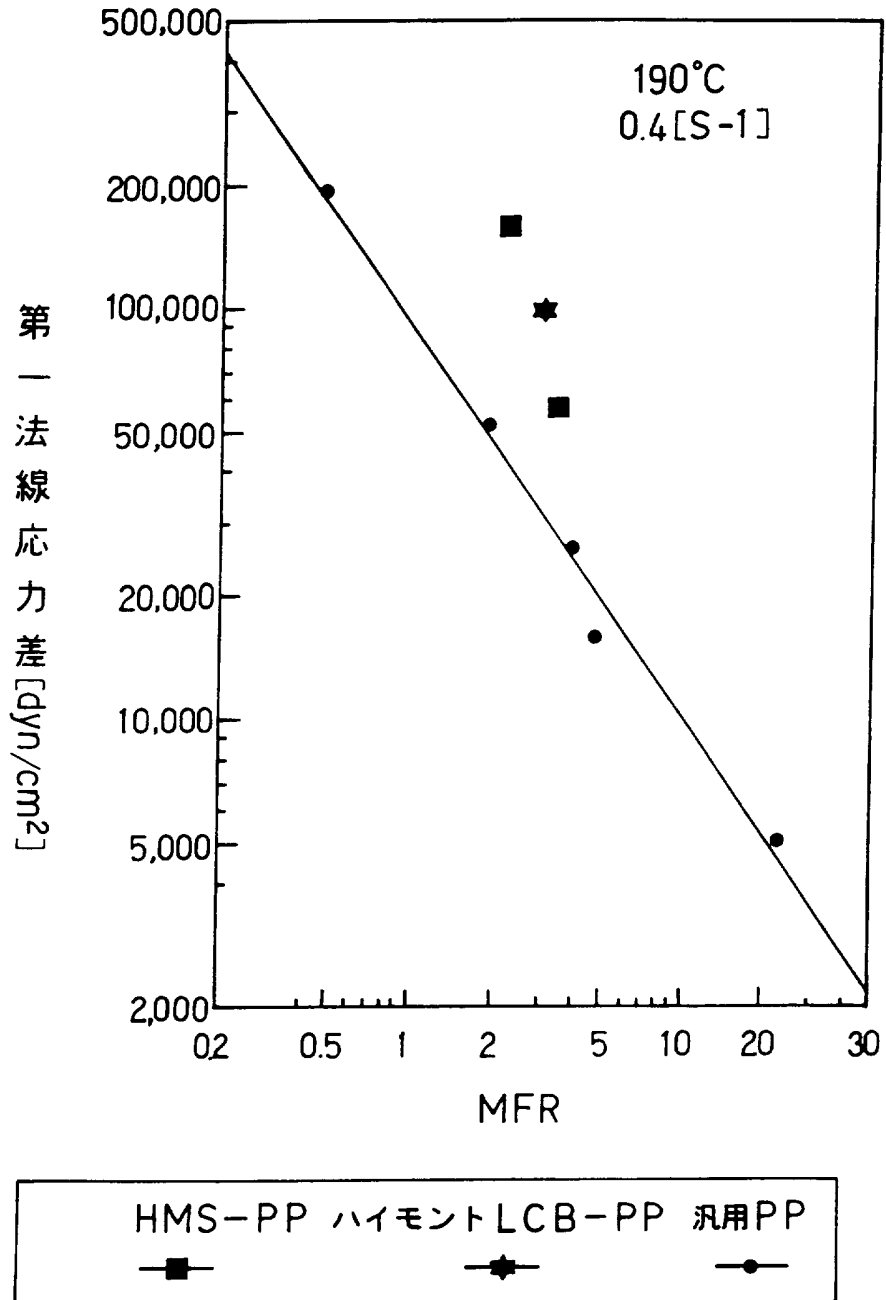


FIG. 8

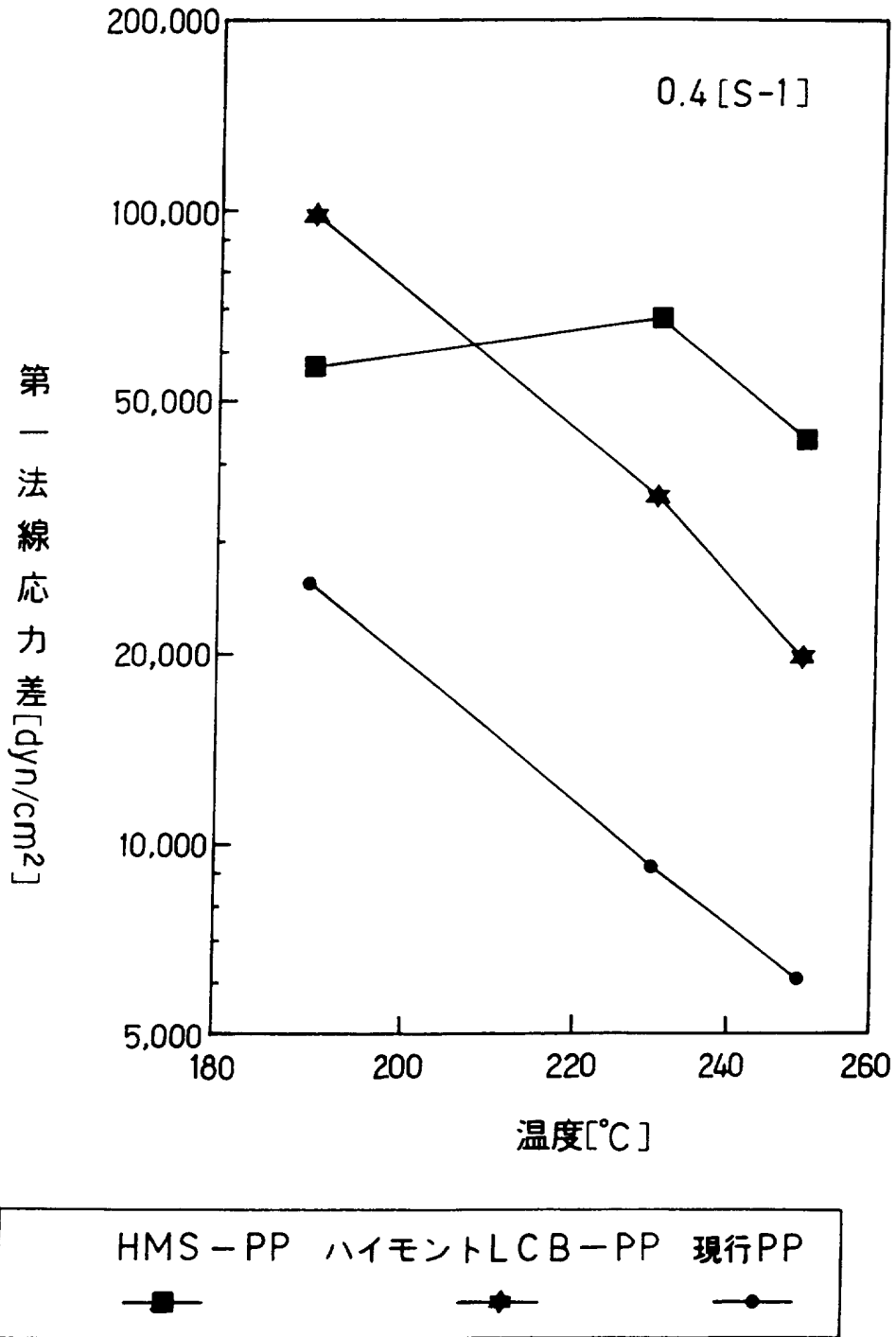


FIG. 9

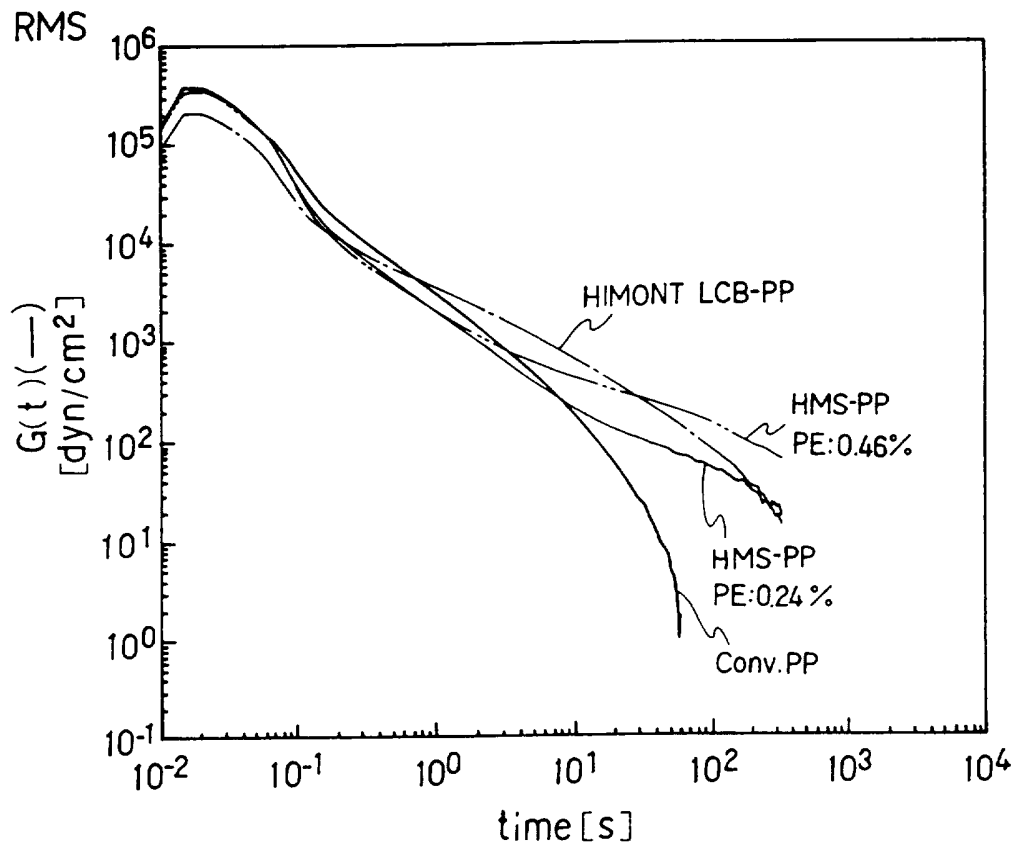


FIG. 10

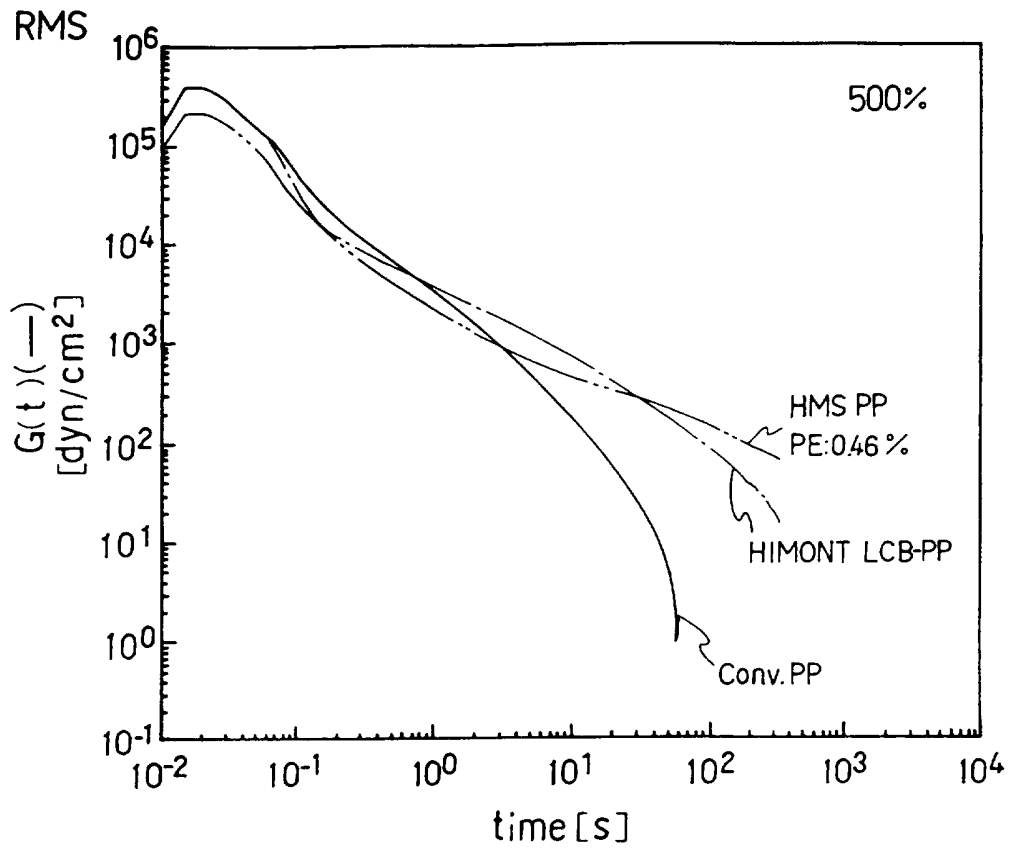


FIG. 11

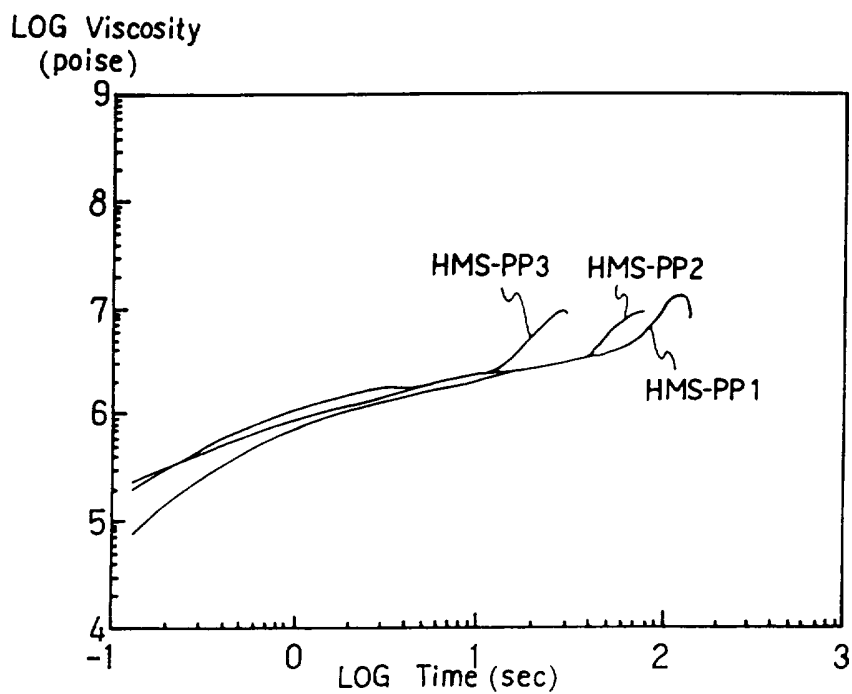


FIG. 12

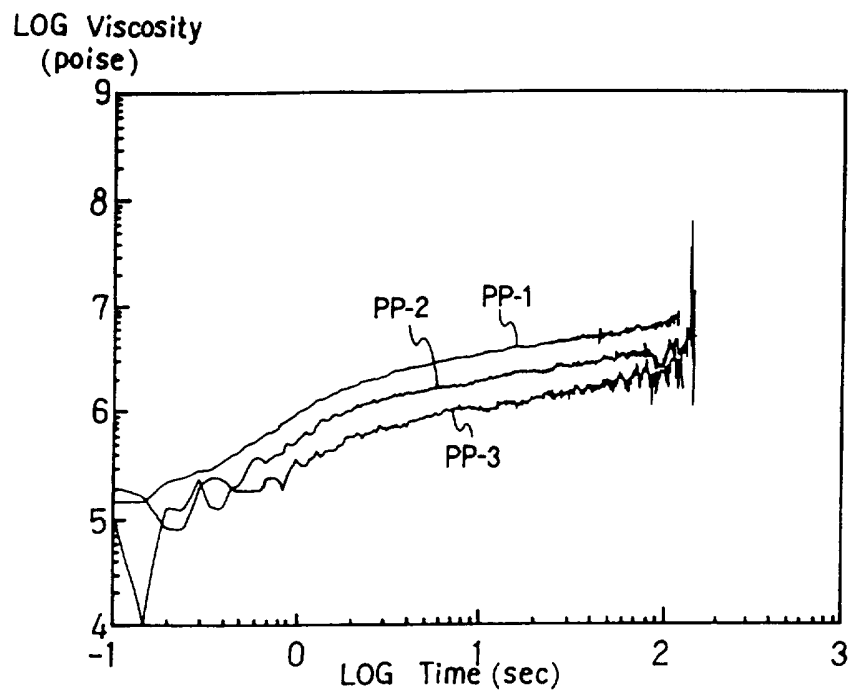


FIG. 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F4/655, C08F10/02, C08L23/04

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. Cl⁶ C08F4/655, C08F10/02, C08L23/04

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)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-65373, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), March 19, 1993 (19. 03. 93), Claim; page 4, right column, line 31 to page 5, left column, line 3; page 5, right column, line 39 to page 14, left column, line 46 & US, 5260384, A	1 - 54
A	JP, 2-305811, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), December 19, 1990 (19. 12. 90), Claim; page 2, lower left column, line 13 to page 5, lower right column, line 13 & EP, 398350, A2 & US, 5494982, A & CA, 2017183, A	1 - 54
A	JP, 60-81211, A (Chisso Corp.), May 9, 1985 (09. 05. 85), Claim; page 10, lower right column, line 4 to page 11, upper left column, line 14	32 - 54

 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
January 13, 1997 (13. 01. 97)Date of mailing of the international search report
January 28, 1997 (28. 01. 97)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ C08F 4/655, C08F 10/02, C08L 23/04</p>													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ C08F 4/655, C08F 10/02, C08L 23/04</p>													
<p>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</p>													
<p>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)</p> <p>WPI/L</p>													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>J P, 5-65373, A (日本石油化学株式会社) 19. 3月. 1993 (19. 03. 93), 特許請求の範囲, 第4頁右欄3行~第5頁左欄3行, 第5頁右欄3行~第14頁左欄4行&US, 5260384, A</td> <td>1-54</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P, 2-305811, A (出光石油化学株式会社) 19. 12月. 1990 (19. 12. 90), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄13行~第5頁右下欄13行 & EP, 398350, A2 & US, 5494982, A & CA, 2017183, A</td> <td>1-54</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P, 60-81211, A (チッソ株式会社) 9. 5月. 1985 (09. 05. 85), 特許請求の範囲, 第10頁右下欄4行~第11頁左上欄14 行</td> <td>32-54</td> </tr> </tbody> </table>		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	J P, 5-65373, A (日本石油化学株式会社) 19. 3月. 1993 (19. 03. 93), 特許請求の範囲, 第4頁右欄3行~第5頁左欄3行, 第5頁右欄3行~第14頁左欄4行&US, 5260384, A	1-54	A	J P, 2-305811, A (出光石油化学株式会社) 19. 12月. 1990 (19. 12. 90), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄13行~第5頁右下欄13行 & EP, 398350, A2 & US, 5494982, A & CA, 2017183, A	1-54	A	J P, 60-81211, A (チッソ株式会社) 9. 5月. 1985 (09. 05. 85), 特許請求の範囲, 第10頁右下欄4行~第11頁左上欄14 行	32-54
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	J P, 5-65373, A (日本石油化学株式会社) 19. 3月. 1993 (19. 03. 93), 特許請求の範囲, 第4頁右欄3行~第5頁左欄3行, 第5頁右欄3行~第14頁左欄4行&US, 5260384, A	1-54											
A	J P, 2-305811, A (出光石油化学株式会社) 19. 12月. 1990 (19. 12. 90), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄13行~第5頁右下欄13行 & EP, 398350, A2 & US, 5494982, A & CA, 2017183, A	1-54											
A	J P, 60-81211, A (チッソ株式会社) 9. 5月. 1985 (09. 05. 85), 特許請求の範囲, 第10頁右下欄4行~第11頁左上欄14 行	32-54											
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13. 01. 97</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.01.97</p>												
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>佐々木 秀次</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3458</p>												