

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4487226号  
(P4487226)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl. F 1  
**CO8F 297/08 (2006.01)** CO8F 297/08  
**CO8F 4/642 (2006.01)** CO8F 4/642

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-126529 (P2000-126529)	(73) 特許権者	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(22) 出願日	平成12年4月26日(2000.4.26)	(73) 特許権者	596032100 チッソ石油化学株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2001-310921 (P2001-310921A)	(74) 代理人	100123227 弁理士 小島 隆
(43) 公開日	平成13年11月6日(2001.11.6)	(72) 発明者	筒井 元武 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 高分子研究所内
審査請求日	平成19年4月10日(2007.4.10)	(72) 発明者	安達 穰 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒系の存在下、バルク重合もしくは気相重合で実施される第1重合工程で、プロピレンの単独重合体、またはプロピレン以外のエチレンを0.1~30重量%含有するプロピレン/エチレン共重合体であるAセグメントを製造し、引き続いて、気相重合で実施される第2重合工程で、プロピレン以外のエチレンを5~95重量%含有するプロピレン/エチレン共重合体であるBセグメントを製造するプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法であって、第2重合工程において酸素を添加し、プロピレン/エチレン・ブロック共重合体が、該ブロック共重合体の重量基準でAセグメントを20~95重量%と、Bセグメントを80~5重量%とからなり、該ブロック共重合体の重量基準で、プロピレン以外のエチレン重合単位を50重量%以下の量含有し、かつ、メルトフローレート(MFR:JISK7210に準拠し、荷重21.18N、温度230で測定)が40~3,000(g/10分)の範囲にあることを特徴とする、プロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法。

【請求項2】

メルトフローレート(MFR)が70~2,000(g/10分)の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法。

【請求項3】

メルトフローレート(MFR)が100~1,000(g/10分)の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2記載のプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法

。【請求項 4】

第 1 重合工程及び第 2 重合工程がいずれも気相重合で実施されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 5】

気相重合が、内部に水平軸回りに回転する攪拌機を有する横型反応器を用いた気相重合プロセスを用いて実施されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法。

【請求項 6】

第 1 重合工程及び第 2 重合工程が連続重合プロセスにて製造されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法

10

。【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で製造された、溶融時の流動性が改善された、メルトフローレート（以降、「MFR」と略記する場合がある）の高いプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

プロピレン主体の重合体セグメントとプロピレン/オレフィンランダム共重合体セグメントとからなる、いわゆるプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は、剛性と耐衝撃性とに優れており、各種成形品用のプロピレン系共重合体として、自動車分野、家電製品分野、大型雑貨分野などを中心に供されている。

20

このようなプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は従来、主として三塩化チタンや四塩化チタン、あるいはこれらを塩化マグネシウム等の担体に担持させたチタン系固体触媒と有機アルミニウム化合物を組み合わせた、いわゆるチーグラ-ナッタ触媒系を用いて、プロピレン、および、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを重合させることによって製造されてきた。

【0003】

一方、近年では従来のチーグラ-ナッタ触媒系に代えて、メタロセン化合物とアルミニウム化合物とを組み合わせたメタロセン触媒系を用いてプロピレン/オレフィンブロック共重合体を製造する多くの方法が提案されている。これらのメタロセン触媒系を用いて得られたプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は、剛性と耐衝撃性とのバランスが従来のチーグラ-ナッタ触媒系を用いて得られたブロック共重合体に比較して向上することから、種々の用途が期待されている。

30

【0004】

特開平 4 - 337308 号公報には、特定の一般式で表されるシクロペンタジエニル基含有遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる均一触媒系の存在下に、はじめにプロピレン単独あるいは 6 重量%までのエチレンを含むプロピレン/エチレン混合物を重合させ、次いで重合体鎖中のエチレン重合単位/プロピレン重合単位の重量比が 10/90 ~ 95/5 の範囲で共重合させる、プロピレン/プロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法が開示されている。

40

特開平 5 - 202152 号公報および特開平 6 - 206921 号公報は、特定の一般式で表されるインデニル基含有遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる均一触媒系の存在下に、第 1 段階で液化プロピレン中で、少なくとも 95 重量%のプロピレン重合単位を含有する結晶質ポリマーを製造し、次いで第 2 段階で溶液状態または懸濁状態（前者）、あるいは気相（後者）でプロピレンとエチレンとを共重合させ、20 ~ 90 重量%のエチレン重合単位を含有する非結晶質エチレン/プロピレン・コポリマーを製造する、ポリプロピレン成形材料の製造方法を開示している。

50

## 【0005】

特開平8-92337号公報は、無機チタン化合物および各種のメタロセン化合物を包含する遷移金属化合物触媒と、この遷移金属化合物と反応してイオン錯体を形成する化合物とからなる均一触媒系、または前記触媒系にさらに有機アルミニウム化合物を包含する有機金属化合物を含有させた均一触媒系の存在下に、プロピレン重合体ブロックを生成させる工程と共重合体ブロックを生成させる工程を順次実施して得られる、プロピレン重合単位含量が100~80重量%で、エチレン重合単位含量が0~20重量%であるプロピレン重合体ブロックと、プロピレン重合単位含量が0~99.9重量%で、エチレン重合単位含量が99.99~0.09重量%、共重合可能なポリエチレン化合物重合単位含量が0.01~60重量%である共重合体ブロックとからなるブロック共重合体を開示している。

10

## 【0006】

特開平9-316147号公報は、シクロペンタジエニル環を有する遷移金属化合物と、アルミノキサン、遷移金属化合物と反応して安定アニオンを生成する化合物および有機アルミニウム化合物から選択される少なくとも1種との組み合わせからなる均一触媒系の存在下に、プロピレンの重合と、次いでエチレンとC4以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合を実施して得られる、プロピレン/エチレン/ $\alpha$ -オレフィン・ブロック共重合体を開示している。

## 【0007】

さらに、特開平6-287257号公報は、メタロセン系遷移金属化合物と、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物および有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる生成物と、必要に応じて添加する有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下に、第1段階でプロピレン単独で、またはプロピレンとエチレンとを気相中のプロピレン濃度が90モル%以上の条件で重合させ、第2段階でプロピレンとエチレンとをプロピレン濃度が90モル%未満の条件で共重合させて得られる、プロピレン/プロピレン/エチレン・ブロック共重合体を開示している。

20

特開平6-172414号公報は、有機多孔質ポリマ-担体に、特定の一般式で表されるシクロペンタジエニル環含有遷移金属化合物とアルミノキサンとを担持させた触媒系の存在下に、実質的に気相でプロピレンの結晶性単独重合体またはエチレン重合単位含量が5重量%以下のプロピレンとエチレンとの共重合体を生成させる前段重合、引き続いてプロピレンとエチレンおよび炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選択される少なくとも1種のコモノマーとをプロピレン/コモノマーの重合モル比が0/100~80/20となるように共重合させる後段重合を実施するプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法を開示している。

30

## 【0008】

特開平8-27237号公報は、共役五員環配位子を有する遷移金属化合物と、アルミノキサン、ホウ素化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物、ルイス酸およびイオン性化合物とから選ばれた少なくとも1種の化合物の存在下、より具体的には多孔質ポリプロピレン担体にインデニル系ジルコニウムとアルミノキサンを担持させた触媒系の存在下に、プロピレンとエチレンおよび炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選択される少なくとも1種のコモノマーとを、プロピレン/コモノマーの重合モル比が0/100~80/20となるように共重合させる重合工程(1)、およびプロピレンの結晶性単独重合体またはプロピレンとエチレンおよび炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選択される少なくとも1種のコモノマーとをコモノマー含量が10重量%以下であるプロピレン共重合体を生成させる重合工程(2)を実施するプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の製造方法を開示している。

40

## 【0009】

上記の各引用文献には、いずれも得られるプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は、曲げ弾性率などで評価される剛性とアイゾット衝撃強度などで評価される常温および低温における耐衝撃性とのバランスが優れると記載されている。また、特開平6-172414号公報および特開平8-27237号公報では、得られるブロック共重合体の粒子性

50

状と嵩密度とが改善されるとしている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記の従来技術において、製造されたプロピレン/オレフィンブロック共重合体は、いずれもMFRが低い。最近では、射出成形による大型の成形品を製造するために、熔融時の樹脂の流動性を改善する要求が高く、すなわち、高MFRのポリマーの需要が高くなっている。

しかしながら、メタロセン触媒を用いてプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体を製造する場合、特に、第2重合工程で製造するプロピレン/オレフィン共重合体が、非常に均一な組成を有し、現行チーグラ・ナッタ触媒から得られるものに比べて、幅広いオレフィン含量範囲で、完全なアモルファスポリマーとなる。これらアモルファスポリマーは、重合時にパウダー表面へ滲み出しやすく、パウダーの流動性を著しく悪化させる。この、べたつきに起因するパウダーの流動性悪化は、特に高MFRポリマーの場合に顕著であり、そのため、本発明者らの知るところによれば、メタロセン触媒を用い、MFRの高いプロピレン/オレフィンブロック共重合体を製造することが困難であった。

上記のように、メタロセン触媒を用いて製造された、高MFRのプロピレン/オレフィンブロック共重合体が望まれていた。

【0011】

【発明を解決するための手段】

本発明者らは、特定のメタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用い、特定のセグメント比および特定のモノマー比の共重合体を製造するとにより、上述の問題点を生じることなく、高MFRのプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体を製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】

本発明は、以下の(1)項から(7)項で表される。

(1) メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒系の存在下、バルク重合もしくは気相重合で実施される第1重合工程で、プロピレンの単独重合体、またはプロピレン以外のオレフィンを0.1~30重量%含有するプロピレン/オレフィン共重合体であるAセグメントを製造し、引き続いて、気相重合で実施される第2重合工程で、プロピレン以外のオレフィンを5~95重量%含有するプロピレン/オレフィン共重合体であるBセグメントを製造することにより製造されたプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体において、該ブロック共重合体の重量基準でAセグメントを20~95重量%と、Bセグメントを80~5重量%とからなり、該ブロック共重合体の重量基準で、プロピレン以外のオレフィン重合単位を50重量%以下の量含有し、かつ、MFR(JIS K 7210に準拠し、荷重21.18N、温度230で測定)が40~3,000(g/10分)の範囲にある、プロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

【0013】

(2) MFRが70~2,000(g/10分)の範囲にあることを特徴とする(1)項に記載のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

(3) MFRが100~1,000(g/10分)の範囲にあることを特徴とする(1)項又は(2)項に記載のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

(4) プロピレン以外のオレフィンが、エチレン、1-ブテン、又はエチレンと1-ブテンとの混合物であることを特徴とする(1)項~(3)項のいずれか1項に記載のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

(5) 第1重合工程及び第2重合工程がいずれも気相重合で実施されたものであることを特徴とする(1)項~(4)項のいずれか1項に記載のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

(6) 気相重合が、内部に水平軸回りに回転する攪拌機を有する横型反応器を用いた気相重合プロセスを用いて実施されることを特徴とする(1)項~(5)項のいずれか1項に記載のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

10

20

30

40

50

(7) 第1重合工程及び第2重合工程が連続重合プロセスにて製造されたものであることを特徴とする(1)項~(6)項のいずれか1項に記載のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のプロピレン/オレフィンブロック共重合体の製造に用いられるメタロセン担持型触媒は、以下に示す、(I)項または(II)項に示す各成分を用いて製造される。これらの成分を用いて調製されたメタロセン担持型触媒を、それぞれ、メタロセン担持型触媒(I)、メタロセン担持型触媒(II)と称する。

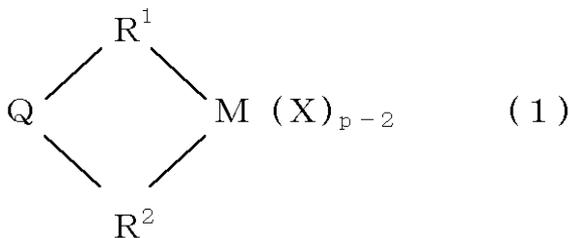
(I)：必須成分である(A)特定のメタロセン化合物、(B)アルミノキサン、(C)微粒子状担体、および、任意成分の(D)有機アルミニウム化合物。

(II)：必須成分である(A)特定のメタロセン化合物、(E)特定のイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩、および、任意成分の(D)有機アルミニウム化合物。

本発明において使用する(A)特定のメタロセン化合物は、下記一般式(1)で表されるメタロセン化合物である。

【0015】

【化1】



【0016】

(式中、Mは、遷移金属を表し；pは遷移金属の原子価を表し；Xは同一でも異なってもよく、それぞれは水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、Mに配位した電子共役配位子を表し、該R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく；Qは2個の電子共役配位子R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とを架橋する2価の基を表す。)

【0017】

上記のMで表される遷移金属として、Y、Sm、Zr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrが例示でき、これらの中で好ましい遷移金属はY、Sm、Zr、TiまたはHfであり、さらに好ましい遷移金属はZrまたはHfである。

【0018】

上記のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>で表される電子共役配位子として、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル構造、 $\eta^6$ -ベンゼン構造、 $\eta^5$ -シクロヘプタトリエニル構造、および $\eta^4$ -シクロオクタテトラエン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましい配位子は $\eta^5$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。

この $\eta^5$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子として、シクロペンタジエニル基、インデニル基、水素化インデニル基、フルオレニル基、ジヒドロアズレニル基などが挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子；アルキル、アリール、アラルキル、アルコキシ、アリーロキシなどの炭化水素基；トリアルキルシリル基などの炭化水素基含有シリル基；鎖状または環状アルキレン基で置換されていてもよい。また、ヘテロ芳香族基、置換されたヘテロ芳香族基などで置換されていてもよい。

【0019】

上記のQで表されるR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とを架橋する基は、2価の基であれば特に限定されないが、たとえば、直鎖または分枝鎖アルキレン基；非置換または置換シクロアルキレン基；アルキリデン基；非置換または置換シクロアルキリデン基；非置換または置換フェニレン基；シリレン基、ジアルキル置換シリレン基、ゲルミル基、ジアルキル置換ゲルミル基などが

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0020】

上記のメタロセン化合物として、たとえば、ジメチルシリレン(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

10

【0021】

rac-ジメチルゲルミルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-エチレンビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、

20

【0022】

rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

30

【0023】

rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルゲルミルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

40

【0024】

rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジ

50

イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、*r a c*-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、

【0025】

ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、

【0026】

ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

【0027】

ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(3-(2-フリル)-2,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-3,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

【0028】

*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(3-(2-チエニル)-2,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-フリル)-インデニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-チエニル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-メチル)-フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-t-ブチル)-フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-(5-トリメチルシリル)-フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-(4,5-ジメチル)-フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-ベンゾフリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-(2-チエ

10

20

30

40

50

ニル) - インデニル) ジルコニウムジクロリド、が挙げられる。

【0029】

上記のメタロセン化合物のうち、特に好ましい化合物は、ジメチルシリレン(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

10

【0030】

rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

20

【0031】

ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルゲルミル(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

30

【0032】

ジメチルゲルミル(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド、である。

40

【0033】

また、最も好ましいメタロセン化合物は、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミル(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ならびにrac-ジメチルシリレン(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドである。

【0034】

50

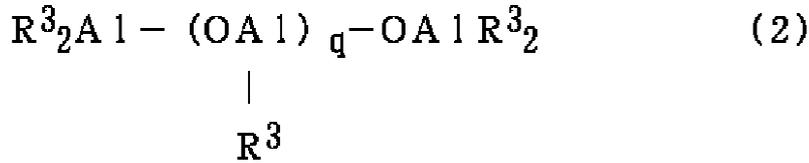
なお、上記のラセミ化合物は、これに対応したメソ化合物を5モル%以下の少量であれば含有していてもよい。

【0035】

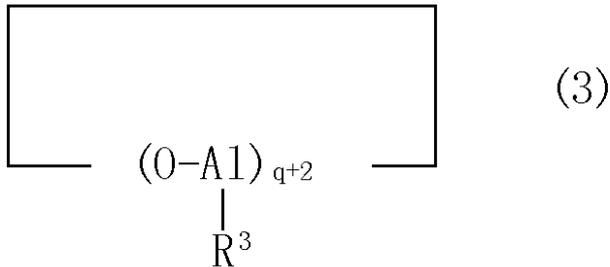
本発明において、メタロセン担持型触媒(I)の製造に用いる(B)アルミノキサンとしては、下記的一般式(2)もしくは(3)で表される化合物を用いる。

【0036】

【化1】



10



20

【0037】

(式中、R<sup>3</sup>は炭素数が1~6、好ましくは1~4の炭化水素基を表し、このR<sup>3</sup>は同一でも異なってもよく；qは4~30の整数であり、好ましくは6~30、特に好ましくは8~30である。)

上記のR<sup>3</sup>として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、アリール基等が挙げられ、これらのうち、アルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

30

【0038】

これらのアルミノキサンとして、有機溶媒に溶解した市販のアルミノキサン溶液を使用することができる。また、アルミノキサンは、公知の様々な条件下で調製することもでき、以下の調製方法を具体的に例示することができる。

【0039】

(1) トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはそれらの混合物を、トルエン、エーテル等の有機溶剤中において直接、水と反応させる方法。

(2) トリアルキルアルミニウムを、結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。

40

(3) シリカゲル等に含浸させた水分と、トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムとを、それぞれ単独にまたは同時にもしくは逐次的に反応させる方法。

また、これらの方法で得られたアルミノキサン中には未反応のトリアルキルアルミニウムが残存していても、特に支障はない。

【0040】

本発明において、メタロセン担持型触媒(I)の製造に用いる、(C)微粒子状担体としては、無機担体あるいは有機担体であって、粒子径が1~500μm、好ましくは5~300μm、さらに好ましくは、10~150μmの顆粒状ないしは球状の微粒子固体が使用される。

50

## 【0041】

無機微粒子状担体は、比表面積が $50 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{g}$ の範囲にあることが好ましい。

無機微粒子状担体としては、金属酸化物、たとえば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、それらの混合物またはそれらの複合酸化物が好ましく、主成分として $\text{SiO}_2$ もしくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 等が挙げられ、特に $\text{SiO}_2$ が好ましい。

## 【0042】

上記無機微粒子状担体は、使用に先立って、通常、 $100 \sim 1,000$ 、好ましくは $300 \sim 900$ 、特に好ましくは $400 \sim 900$ で焼成したものを使用する。焼成後の無機微粒子状担体の表面吸着水量は $0.1$ 重量%以下、好ましくは $0.01$ 重量%以下であり、また表面水酸基含量は $1.0$ 重量%以上、好ましくは $1.5 \sim 4.0$ 重量%、さらに好ましくは $2.0 \sim 3.5$ 重量%の範囲である。また、これらの無機微粒子状担体は、使用に先だって、予め有機アルミニウム化合物および/またはハロゲン含有ケイ素化合物との接触処理が施されていてもよい。

## 【0043】

有機微粒子状担体としては、微粒子状有機重合体、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンの微粒子状重合体、ポリスチレンなどの微粒子状重合体などを例示することができる。

## 【0044】

本発明において、メタロセン担持型触媒(I)およびメタロセン担持型触媒(II)の製造に、任意成分として用いられる(D)有機アルミニウム化合物は、

一般式  $\text{AlR}^4_s \text{R}^5_t \text{X}_{3-(s+t)}$  で表される化合物である。

(式中、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、それぞれ独立して、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を表し； $\text{X}$ はハロゲン原子を表し； $s$ および $t$ は、 $0 < s + t \leq 3$ を満たす任意の整数である。)

## 【0045】

上記の一般式で表される有機アルミニウム化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ- $n$ -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；およびそれらの2種類以上の混合物；が挙げられる。好ましい有機アルミニウム化合物は、トリアルキルアルミニウムである。

## 【0046】

本発明において、メタロセン担持型触媒(II)の製造に用いられる、(E)特定のイオン交換性層状化合物および無機珪酸塩について説明する。ここで特定のイオン交換性層状化合物とは、無機珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物を意味し、単にイオン交換性層状化合物と略記する。

## 【0047】

上記のイオン交換性層状化合物としては、六方最密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられ、その具体例としては、 $-\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{NH}_4$

10

20

30

40

50

$\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の多価金属の結晶性酸性塩が挙げられる。

【0048】

上記のイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンの交換が可能である。

【0049】

上記の無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土などが挙げられる。これらは、合成品を使用してもよいし、天然に産出する鉱物を使用してもよい。粘土および粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ソーコナイト、パイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石などの雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、パイロフィライト、リョクデイ石群などが挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。また、人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

【0050】

上記の無機珪酸塩の中では、カオリン族、ハロサイト族、蛇紋石族、スメクタイト、パーミキュライト鉱物、雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが好ましく、スメクタイト、パーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが更に好ましい。これらは、特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、篩い分け等の処理を行った後に使用してもよい。また、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0051】

上記の無機珪酸塩は、必要に応じ、塩類処理および/または酸処理により、固体の酸強度を変えることが出来る。また、塩類処理においては、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成することにより、表面積や層間距離を変えることが出来る。すなわち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることが出来る。

【0052】

イオン交換性層状化合物および無機珪酸塩は、未処理のまま使用してもよいが、含有される交換可能な金属陽イオンを次に示す塩類および/または酸より解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。

【0053】

上記のイオン交換に使用する塩類は、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子または原子団よりより誘導される陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、 $\text{PO}_4$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{CO}_3$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ClO}_3$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{OCCCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 、 $\text{OCl}_2$ 、 $\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{O}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{O}(\text{SO}_4)$ 、OH、 $\text{O}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{OCl}_3$ 、 $\text{OCH}$ 、 $\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物である。また、これら塩類は2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】

上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、これらは、2種以上を同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法、塩類処理を行った後に塩類処理と酸処

10

20

30

40

50

理を同時に行う方法などがある。なお、酸処理は、イオン交換や表面の不純物を取り除く効果の他、結晶構造の Al、Fe、Mg、Li 等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。

【0055】

塩類および酸による処理条件は特に制限されない。しかしながら、通常、塩類および酸濃度は 0.1 ~ 30 重量%、処理温度は室温から使用溶媒の沸点の範囲の温度、処理時間は 5 分から 24 時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で使用される。

【0056】

上記の塩類処理および/または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒などで形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理、有機化合物処理、有機金属処理などの他の化学処理を併用してもよい。この様にして得られる前記(E)成分としては、水銀圧入法で測定した半径 20 μm 以上の細孔容積が 0.1 cc/g 以上、特に 0.3 ~ 5 cc/g であることが好ましい。斯かる(E)成分は、水溶液中で処理した場合、吸着水および層間水を含む。ここで、吸着水とは、イオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水であり、層間水とは、結晶の層間に存在する水である。

【0057】

本発明において、(E)成分である特定のイオン交換性層状化合物および無機珪酸塩は、上記の様な吸着水および層間水を除去してから使用することが好ましい。脱水方法は、特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方法が使用される。加熱温度は、吸着水および層間水が残存しない様な温度範囲とされ、通常 100 °C 以上、好ましくは 150 °C 以上とされるが、構造破壊を生じる様な高温条件は好ましくない。加熱時間は、0.5 時間以上、好ましくは 1 時間以上である。

【0058】

その際、脱水乾燥した後の(E)成分の乾燥状態は、温度 200 °C、圧力 1 mmHg の条件下で 2 時間減圧乾燥した場合の減量値が 3 重量%以下であることが好ましい。減量値が 3 重量%以下に調整された(E)成分、(A)及び後述の(D)成分と接触する際にも、同様の乾燥状態が保持される様に取り扱うことが好ましい。

【0059】

メタロセン担持型触媒(I)は、(C)微粒子状担体の存在のもとに、必須成分である(A)メタロセン化合物と(B)アルミノキサン、および任意成分である(D)有機アルミニウム化合物を反応させることによって得られる。通常、炭化水素溶媒中で、(A)メタロセン化合物と(B)アルミノキサンを脱水された(C)微粒子状担体の上に沈着させることによって所望のメタロセン担持型触媒(I)に変換される。(A)メタロセン化合物と(B)アルミノキサンを(C)微粒子状担体に加える順序は任意に変えることができる。例えば、適当な炭化水素溶媒に溶解させた(A)メタロセン化合物を最初に(C)微粒子状担体に加え、その後で(B)アルミノキサンを加えることができる。また、(B)アルミノキサンと(A)メタロセン化合物を予め反応させたものを(C)微粒子状担体に加えることができる。そして、(B)アルミノキサンを最初に(C)微粒子状担体に加え、その後で(A)メタロセン化合物を加えることもできる。反応の際の温度は、通常 -20 °C ないし 100 °C、好ましくは 0 °C ないし 100 °C であり、反応に要する時間は、通常 0.1 分間以上、好ましくは 1 分ないし 200 分間の範囲である。

【0060】

また、上記のようにして得られたメタロセン担持型触媒(I)は、必要により少量のオレフィンと接触させて、オレフィンを予備重合してから使用できる。

予備重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、2つ以上のモノマーを共重合させることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0061】

本発明のプロピレン/オレフィンブロック共重合体の製造に用いられる、最も好ましいメタロセン担持型触媒(I)は、下記の(a)工程~(c)工程を順次実施して、もしくは下記(a)工程~(d)工程を順次実施して得られる。

(a) : (A)メタロセン化合物と(B)アルミノキサンとを不活性溶媒中で反応させてメタロセン触媒を得る工程、

(b) : 上記(a)工程で得たメタロセン触媒と(C)無機微粒子状担体とを、不活性溶媒の存在下、85~150の温度で接触させてメタロセン触媒を無機微粒子状担体に担持させ、粗製メタロセン担持型触媒(I)を得る工程、

(c) : 上記(b)工程で得た粗製メタロセン担持型触媒(I)を含むスラリーを、-50~50の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄して、精製したメタロセン担持型触媒(I)を得る工程、

(d) : 上記(c)工程で得たメタロセン担持型触媒(I)と微量のオレフィンとを接触させてオレフィンを予備重合させ、該メタロセン担持型触媒(I)1kg当たり0.01~100kgのオレフィン予備重合体を該メタロセン担持型触媒にさらに担持させて、予備活性化メタロセン担持型触媒(I)を得る工程。

## 【0062】

(a)工程において、(A)メタロセン化合物と(B)アルミノキサンの比率は、(A)メタロセン化合物1モルに対して(B)アルミノキサンのアルミニウム原子として10~1,000モル、好ましくは20~500モルである。反応は、不活性溶媒中において-50~100、好ましくは0~50の温度条件下に、1分~10時間、好ましくは3分~5時間実施する。

この工程では、反応を均一かつ効率的に進める上で、不活性溶媒の使用が好ましい。不活性溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、(A)メタロセン化合物1モルに対して、10~10,000リットル、好ましくは10~1,000リットル程度である。

## 【0063】

不活性溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素；ブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素；上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素をハロゲンで置換したハロゲン化炭化水素；およびそれらの混合溶媒が挙げられる。また、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を使用することもできる。

好ましい不活性溶媒は芳香族炭化水素であり、また、市販のアルミノキサン溶液の溶媒をそのまま、もしくはそれにさらにその他の芳香族炭化水素などを追加して反応に使用してもよい。

## 【0064】

メタロセン触媒と無機微粒子状担体とを接触させる(b)工程において、メタロセン触媒と無機微粒子状担体との比率は、メタロセン触媒中の遷移金属原子1モル当たり無機微粒子状担体1~1,000kg、好ましくは5~500kgである。この(b)工程において、不活性溶媒の使用量は、メタロセン触媒中の遷移金属原子1モル当たり10~10,000リットル、好ましくは10~1,000リットルであり、必要に応じて不活性溶媒を追加することができる。

## 【0065】

メタロセン触媒と無機微粒子状担体との接触条件は、85~150、好ましくは90~130、特に好ましくは95~120の温度条件下に、5分間~100時間、好ましくは10分間~50時間接触させる。特に温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で接触させることにより、得られるメタロセン担持型触媒(I)は高い重合活性を有し、この触媒をプロピレン/オレフィン・ブロック共重合に使用すると得られるプロピレン/

10

20

30

40

50

オレフィン・ブロック共重合体は高い嵩比重と良好な粒子性状を有する共重合体になる。

【0066】

続く(c)工程においては、(b)工程で得られた不活性溶媒を含む粗製メタロセン担持型触媒を、 $-50 \sim 50$  の温度で脂肪族炭化水素を用いて少なくとも2回洗浄することにより、無機微粒子状担体にメタロセン触媒が担持された固体生成物である精製されたメタロセン担持型触媒(I)が得られる。

洗浄に用いる脂肪族炭化水素として、前記不活性溶媒として例示した脂肪族炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。好ましくはn-ヘキサン、イソペンタンまたはそれらの混合物を使用する。

【0067】

(c)工程での洗浄方法として、

i) : (b)工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン担持型触媒(I)とからなるスラリーから不活性溶媒を、濾過、遠心分離またはデカンテーション等により分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて該粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法、

ii) : (b)工程の終了後、不活性溶媒と粗製メタロセン触媒とからなるスラリーから不活性溶媒を分離することなく脂肪族炭化水素を添加し、不活性溶媒および脂肪族炭化水素の混合溶媒を上記と同様の手段で分離したのち、脂肪族炭化水素を用いて粗製メタロセン担持型触媒を洗浄する方法、

などを採用することができ、後者の方法がより好ましい。

【0068】

該洗浄条件は、1回の洗浄につき、(b)工程で使用した無機粒子状担体1kgに対し、脂肪族炭化水素1~500リットル、好ましくは10~100リットルを使用して、 $-50 \sim 50$ 、好ましくは $-30 \sim 40$ 、特に好ましくは $-30 \sim 30$ の温度条件下に、洗浄後の脂肪族炭化水素中にメタロセン触媒が溶出しなくなるまで洗浄を繰り返す。少なくとも2回、通常、4回以上洗浄すれば充分であるがそれに限定されない。

洗浄温度条件は重要な因子であり、上記温度範囲内で洗浄することにより、得られるメタロセン担持型触媒(I)は高い重合活性を有し、この触媒を用いてプロピレン/オレフィンブロック共重合を行うと、得られるブロック共重合体は高い嵩比重と良好な粒子性状を有する。

【0069】

(d)工程でメタロセン担持型触媒(I)にオレフィン予備重合体を担持させるオレフィンの予備重合は、重合させるオレフィン自身を溶媒とした液相中や、溶媒を使用せずに気相中で行うことも可能であるが、少量のオレフィンの重合量を制御し、かつ予備重合を均一に進める上で脂肪族炭化水素の存在下で実施することが好ましい。具体的には、(c)工程で得られたメタロセン担持型触媒(I)を脂肪族炭化水素に分散したスラリー中にオレフィンを導入して接触させ、オレフィンを予備重合させる方法である。メタロセン担持型触媒を脂肪族炭化水素に分散したスラリーとして、(c)工程の最終段階の洗浄で得られた該触媒を、該脂肪族炭化水素から分離することなく使用してもよく、また、分離後、それを同様の脂肪族炭化水素に再分散して使用してもよい。

【0070】

脂肪族炭化水素中で行うオレフィンの予備重合は、メタロセン担持型触媒1kgに対して、脂肪族炭化水素 $0.005 \sim 5 \text{ m}^3$ 、好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ m}^3$ からなるスラリー中に、オレフィンを $0.01 \sim 1,000 \text{ kg}$ 、好ましくは $0.1 \sim 500 \text{ kg}$ 導入して、 $-50 \sim 100$ 、好ましくは $0 \sim 50$ の温度条件下に、1分間~50時間、好ましくは3分間~20時間、オレフィンを予備重合させる。

【0071】

上記のオレフィンの予備重合において、メタロセン担持型触媒にはメタロセン化合物(A)とアルミノキサン(B)の反応生成物が担持されているので、新たにトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物やアルミノキサン(B)に代表される助触媒を添加する必要は特にないが、所望により添加することもできる。これらの助触媒の添加量は、

10

20

30

40

50

該メタロセン担持型触媒中の遷移金属原子1モル当たり、アルミニウム原子として1,000モル以下、好ましくは500モル以下の範囲に留めるのが好ましい。

本発明において、最も好ましくは、上記オレフィンの予備重合を水素の存在下に行い、生成するオレフィン予備重合体の分子量を制御することが望ましい。

【0072】

(d)工程でメタロセン担持型触媒(I)に担持させるオレフィン予備重合体としては、炭素数2~20のオレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の単独重合体、およびこれらのオレフィンの共重合体が挙げられ、特にエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレンもしくはプロピレンを主体としたオレフィン共重合体が好適である。また、これらのオレフィン予備重合体は135のデカリン中で測定した固有粘度[ ]が0.1~10dl/gのものが好ましく、さらには0.2~7dl/gの範囲にあることが好ましい。

10

【0073】

本発明で用いられるメタロセン担持型触媒(II)は、(A)メタロセン化合物と(E)特定のイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩、及び(D)有機アルミニウム化合物とを接触させることにより調製される。接触方法は、特に限定されないが、次の様な方法を例示することが出来る。なお、この接触は、触媒調製時だけでなく、オレフィンによる予備重合時またはオレフィンの重合時に行ってもよい。

【0074】

- : (A)と(E)を接触させる。
- : (A)と(E)を接触させた後に(D)を添加する。
- : (A)と(D)を接触させた後に(E)を添加する。
- : (E)と(D)を接触させた後に(A)を添加する。
- : (A)、(E)、(D)を同時に接触させる。

20

【0075】

上記の各成分の接触の際もしくは接触の後に、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させるか、または、接触させてもよい。また、上記の各成分の接触は、窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性化炭化水素溶媒中に行ってもよい。接触は、-20から溶媒の沸点の間の温度で行い、特に室温から溶媒の沸点の間での温度で行うのが好ましい。

30

【0076】

上記の接触反応における各成分の組成比率は次の通りである。すなわち、(E)1g当たり、(A)は、通常 $10^{-4}$ ~ $10$ mmol、好ましくは $10^{-3}$ ~ $5$ mmolであり、(D)は、通常 $0.01$ ~ $10^4$ mmol、好ましくは $0.1$ ~ $100$ mmolである。また、(A)中の遷移金属と(D)中のアルミニウムの原子比は、通常 $1:0.01$ ~ $10^6$ 、好ましくは $1:0.1$ ~ $10^5$ である。

この様にして調製されたメタロセン担持型触媒(II)は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また、洗浄した後に使用してもよい。

40

【0077】

また、必要に応じて新たに(D)を組み合わせ使用してもよい。すなわち、(A)及び(E)、又は(A)及び(E)と(D)とを使用して触媒調製を行った場合は、この触媒調製とは別途に更に(D)を反応系に添加してもよい。この際、使用される(D)の量は、(A)中の遷移金属に対する(D)中のアルミニウムの原子比として、通常は $1:0$ ~ $10^4$ 、好ましくは $1:1$ ~ $10^3$ なる様に選ばれる。

【0078】

また、上記のようにして調製されたメタロセン担持型触媒(II)の場合も、前記メタロセン担持型触媒(I)の場合と同様に、少量のオレフィンと接触させ、オレフィン予備重合体を担持させてから、本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の製造に用い

50

ることができる。

【0079】

上記で得られたメタロセン担持型触媒(I)または(II)は、所望により有機アルミニウム化合物と組み合わせて、本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の製造に好適に使用される。

【0080】

上記の、プロピレン/オレフィン・ブロック共重合に、メタロセン担持型触媒(I)または(II)と組み合わせて用いられる有機アルミニウム化合物は、前に(D)有機アルミニウム化合物として例示した化合物の中から適宜選択して用いられる。この、プロピレン/オレフィンブロック共重合時に使用する、有機アルミニウム化合物は、メタロセン担持型触媒(I)もしくは(II)の製造時に用いたものと同じであっても異なっても良い。

10

【0081】

このプロピレン/オレフィン・ブロック共重合時における有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒系中の遷移金属原子1モル当たり、有機アルミニウム化合物中のAl原子として1~5,000モル、好ましくは5~3,000モル、特に好ましくは10~1,000モルの範囲である。

【0082】

プロピレン/オレフィン・ブロック共重合時におけるメタロセン担持型触媒もしくは予備活性化メタロセン担持型触媒の使用量は、重合容積1リットル当たり、触媒系中の遷移金属原子に換算して、 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。触媒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重合反応速度を維持することができる。

20

なお、「重合容積」の用語は、液相重合の場合は重合器内の重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合は重合器内の気相部分の容積を意味する。

【0083】

本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は、メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物の存在下、バルク重合もしくは気相重合で実施される第1重合工程で、プロピレンの単独重合体、またはオレフィンを0.1~30重量%含有するプロピレン/オレフィン共重合体であるAセグメントを製造し、引き続いて、気相重合で実施される第2重合工程で、オレフィンを5~95重量%含有するプロピレン/オレフィン共重合体であるBセグメントを製造することにより製造された、このブロック共重合体の重量基準でAセグメント20~95重量%と、Bセグメント80~5重量%とからなり、このブロック共重合体の重量基準でオレフィン重合単位を50重量%以下の量含有し、かつ、MFRが40~3,000(g/10分)のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体である。

30

本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体のMFRは、好ましくは、上記の通り、40~3,000g/10分、さらに好ましくは、70~2,000g/10分、特に好ましくは、100~1,000g/10分である。

【0084】

本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の製造に用いられるオレフィンとしては、プロピレン以外の炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、また、これらのオレフィンは2種類以上使用しても良い。これらのなかでも、エチレンまたは/および1-ブテンが好ましい。

40

【0085】

本発明において、第1重合工程で製造されるAセグメントは、プロピレンの単独重合体、またはオレフィン重合単位を0.1~30重量%含有するプロピレン/オレフィン共重合体である。

Aセグメントが、プロピレン/オレフィン共重合体である場合、オレフィン重合単位の含

50

有量は、好ましくは、0.1～30重量%、より好ましくは、0.5～25重量%、さらに好ましくは、1～20重量%、特に好ましくは、1～15重量%である。

【0086】

また、本発明において、第2重合工程で製造されるBセグメントは、オレフィン重合単位を5～95重量%含有するプロピレン/オレフィン共重合体である。Bセグメント中のオレフィン重合単位の含有量は、好ましくは、上記の5～95重量%、より好ましくは、15～75重量%、特に好ましくは、30～70重量%である。

【0087】

本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は、上記のAセグメントとBセグメントから構成されるが、両者の割合は、好ましくは、Aセグメントを20～95重量%、Bセグメントを80～5重量%、より好ましくは、Aセグメントを40～95重量%、Bセグメントを60～5重量%、特に好ましくは、Aセグメントを60～95重量%、Bセグメントを40～5重量%である。

【0088】

本発明において、ブロック共重合体を製造する第1重合工程は、バルク重合もしくは気相重合で実施され、引き続いて、実施される第2重合工程は気相重合で実施される。より好ましくは、第1重合工程、第2重合工程ともに気相重合にて実施される。

上記の気相重合プロセスとしては、従来公知の気相重合プロセスが用いられるが、その中でも最も好ましくは、内部に水平軸回りに回転する攪拌機を有する横型反応器を有する気相重合プロセスが用いられる。

また、本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の製造は、バッチ重合でも、連続重合のいずれで行っても良いが、最も好ましくは、連続重合で行う。

【0089】

本発明のプロピレン/オレフィンブロック共重合体を製造するための条件は、前記メタロセン担持型触媒(I)または(II)と有機アルミニウム化合物の存在下、重合温度が20～120℃、好ましくは40～100℃、重合圧力が大気圧～9.9MPa(ゲージ圧)、好ましくは0.4～5.0MPa(ゲージ圧)の条件である。

本発明のプロピレン/オレフィンブロック共重合体の製造において、第1重合工程および第2重合工程の重合条件は、上記の重合条件からそれぞれ好適な条件を選択する。

【0090】

本発明のプロピレン/オレフィンブロック共重合体の製造においては、必要に応じて水素のような連鎖移動剤を導入することにより、得られるプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体の分子量を調節することができる。

また、本発明のプロピレン/オレフィンブロック共重合体の製造においては、含酸素化合物をメタロセン担持型触媒1gに対して、好ましくは、 $1 \times 10^{-1}$ ～ $1 \times 10^{-5}$ モル、さらに好ましくは、 $1 \times 10^{-2}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モル供給してもよい。ここで、担持型触媒1gとは、予備活性化された担持型触媒の場合には、予備活性化前の担持型触媒1g当たりとして計算する。このような含酸素化合物の添加により、高い嵩比重と良好な粒子性状を有する(共)重合体を得ることができる。この含酸素化合物供給は、第1重合工程および第2重合工程のいずれにも実施できるが、特に第2重合工程のみに供給する場合に、最も効果的である。

上記含酸素化合物としては、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、硫化カルボニルなどを例示することができる。これらの中では、酸素を用いるのが最も効果的である。これらは2種類以上用いてもよく、あるいは、窒素、アルゴンのような不活性ガスに希釈して用いても良い。また、酸素を用いる場合には、爆発混合気を作らないような反応器内のガス濃度の制御が実際の操作上必要である。

【0091】

上記の第1重合工程および第2重合工程の終了後、重合系から未反応単量体及び水素の分離、および触媒失活処理等の公知の後処理を行って、粒子状のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体を得る。

## 【0092】

このようにして得られた本発明のプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、通常、熔融混練機を用いて190～350の温度で20秒～30分間程度加熱熔融混練し、必要に応じてストランド状に押し出した後に、更に細断して粒状体、すなわちペレットの形態で各種成形品の製造に供される。

## 【0093】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。

10

以下の製造例において、下記の諸物性を評価した。

(1) 重合活性：予備活性化前の担持型触媒1gあたりに、生成した重合体量(単位：g・ポリマー/g・触媒)。

(2) エチレン重合単位含量： $^{13}\text{C}$ -NMRより算出した(単位：重量%)。

(3) メルトフローレート(MFR)：JIS K7210に準拠して、表1の条件14(21.18N加重、230の条件下)で測定した(単位：g/10分)。

BD：生成した重合体の高密度(単位：kg/m<sup>3</sup>)。

(5) 曲げ弾性率：JIS K7203に準拠して、23で測定した(単位：N/mm<sup>2</sup>)。

(6) アイゾット衝撃強度：JIS K7110に準拠して、23で測定した(単位：kJ/m<sup>2</sup>)。

20

(7) ヘイズ(Haze)：JIS K7105に準拠して、厚さ1mmの試験片を用いて測定した(単位：%)。

## 【0094】

## 実施例1

## 〔メタロセン担持型触媒の製造〕

## (1) メタロセン担持型触媒の製造

窒素ガスで置換した内容積4リットルの攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(濃度：3モル/リットル、商品名：PMAO、東ソーアクゾ社製)を1.37リットル(A1原子換算で4.11モル)、および架橋メタロセン化合物としてキラルなジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドとそのメソ体であるジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドの混合物(メソ体含有率1モル%)16.6ミリモルを投入し、25の温度で30分間攪拌保持して反応させメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物を得た。

30

## 【0095】

続いて、反応器に、予め減圧下、750の温度で8時間焼成した平均粒径51 $\mu\text{m}$ のシリカ(SYLOPOL(R)948、グレース・デビソン社製)100gを投入し、反応器の温度を100に昇温し、攪拌下に1時間保持して上記で得られた反応生成物とシリカとの接触反応を行い前記反応生成物が担持された固体生成物を含むスラリーを得た。

40

## 【0096】

反応器の温度を-10に冷却後、n-ヘキサン2リットルを投入して5分間攪拌した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより溶媒を分離した。

引き続き、反応器の温度を-10に保持したまま、反応器にn-ヘキサン2リットルを投入して5分間攪拌洗浄した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより洗浄溶媒を分離する洗浄操作を4回繰り返し、メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持された固体生成物、メタロセン担持型触媒を得た。さらに、n-ヘキサン2リットルを反応器に投入し、メタロセン担持型触媒を分散させてスラリーとした。

## 【0097】

50

得られたメタロセン担持型触媒 / n - ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して得られたメタロセン担持型触媒を分析した結果、架橋メタロセン化合物由来の Zr を 0.61 重量% およびアルミノキサン由来の Al を 18.2 重量% 含有し、かつ IR スペクトルが 1426 cm<sup>-1</sup> に特異なピークを有しており、シリカに架橋メタロセン化合物とメチルアルミノキサンとの反応生成物が担持されていることを確認した。

得られたメタロセン担持型触媒は、粒径が 350 μm 以上の固体生成物からなり、塊状触媒成分は観察されなかった。

【0098】

(2) 予備活性化触媒の製造

窒素置換した内容積 4 dm<sup>3</sup> の攪拌機付きステンレス製反応器に n - ヘキサン 2 リットルを投入し、反応器の温度を 0 に保持した中に、(1) で得たメタロセン担持型触媒 / n - ヘキサンスラリーを移送した。次いで、反応器の温度を 0 に攪拌保持しながら、0.15 モル / 分の供給速度で 90 分間、プロピレンガスを供給して予備重合させ、生成したプロピレン単独重合体を (1) で得たメタロセン担持型触媒に担持させた。この予備重合反応の間、未反応のプロピレンガスを反応器外に放出した。予備重合時間経過後、プロピレンガスの供給を停止し、続いて反応器の温度を 25 に上昇させながら、反応器の気相部を窒素置換した。

【0099】

反応混合物からデカンテーションにて溶媒を分離した後、n - ヘキサン 2 リットルを投入し 5 分間攪拌して予備活性化触媒を洗浄し、デカンテーションにて洗浄溶媒を分離する洗浄操作を 4 回繰り返した。次いで n - ヘキサン 2 リットルを反応器に投入し、得られた予備活性化触媒を n - ヘキサンに分散させてスラリーとした。

得られた予備活性化触媒 / n - ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して得られた予備活性化触媒を分析した結果、メタロセン担持型触媒 1 g 当たり 0.7 g のポリプロピレンが担持されていた。

【0100】

〔気相重合によるプロピレン / エチレンブロック共重合体の製造〕

上記のようにして調製されたメタロセン担持型触媒を用いて、内容積 100 L の内部に水平軸回りに回転する攪拌機を有する横型反応器を 2 器直列に有する、パイロットプラントにおいて、プロピレン / エチレン・ブロック共重合体の製造を気相重合により連続的に行った。

本実施例においては、第 1 番目の反応器において A セグメントに相当するプロピレン単独重合体を製造する第 1 重合工程を実施し、引き続き、第 2 番目の反応器において B セグメントに相当するプロピレン / エチレン共重合体を製造する第 2 重合工程を実施した。

反応温度を 65 に調節した第 1 番目の反応器に、上記のようにして調製された予備活性化メタロセン担持型触媒を、予備活性化前のメタロセン担持型触媒ベースで、1 g / h と、トリエチルアルミニウムを 25 モル / h の速度で供給し、同時に反応圧力を 1.8 MPa (ゲージ圧) に保つようにプロピレンを供給した。反応器中の粉体レベルを 50% に保つように、生成したポリマーを連続的に抜き出して、第 2 番目の反応器に供給した。

【0101】

第 2 番目の反応器は、反応温度を 50 に調節し、反応圧力を 1.5 MPa (ゲージ圧) に保つように、(エチレン / プロピレン) のモル比が (1.1 / 1) の混合ガスと、4.1 ミリモル / h の酸素を供給した。担持型触媒 1 g 当たりの酸素の供給量は、4.1 × 10<sup>-3</sup> モルであった。

上記の運転条件を定常的に保ちながら、プロピレン / エチレン・ブロック共重合体の製造を 5 日間連続的に行った。第 2 番目のリアクターからのプロピレン / エチレン・ブロック共重合体の平均抜き出し量は 9 kg / h、重合活性は、9,000 g・ポリマー / g・触媒であった。

【0102】

得られたプロピレン / エチレン・ブロック共重合体は；

10

20

30

40

50

Aセグメントであるプロピレン単独重合体85重量%とBセグメントであるプロピレン/エチレンランダム共重合体15重量%とからなり、このBセグメント中のエチレン重合単位の含有量は30重量%であり；

ブロック共重合体の、MFRは220(g/10分)、エチレン重合単位含量は4.4重量%、BDは400(kg/m<sup>3</sup>)であった。

【0103】

〔プロピレン/エチレンブロック共重合体の物性評価〕

上記のようにして得られたプロピレン/エチレン・ブロック共重合体の100重量部に対して、テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシル・ヒドロシナメート)〕メタンを0.05重量部、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイトを0.1重量部およびステアリン酸カルシウムを0.05重量部の割合で添加し、押出温度を180に設定したスクリュ-径40mmの単軸押出造粒機を使用してペレットとした。得られたペレットを用いて所定の試験片を作製し、物性の測定を行った。

10

物性測定の結果、曲げ弾性率は1140(MPa)、アイゾット衝撃強度は2.8(kJ/m<sup>2</sup>)、ヘイズは69(%)であった。

【0104】

【発明の効果】

本発明によれば、熔融時の流動性が大幅に改善され、剛性-耐衝撃性のバランスに優れ、透明性に優れたプロピレン/オレフィン・ブロック共重合体を、メタロセン触媒を用いて得られる。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 潮田 勉

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社 高分子研究所内

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 国際公開第00/008080(WO, A1)

特開平09-235337(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 297/08

C08F 4/642