

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4731029号
(P4731029)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

| (51) Int.Cl. | | F I | |
|--------------|--------------|------------------|---------------|
| CO8J | 5/00 | (2006.01) | CO8J 5/00 CES |
| B29C | 45/00 | (2006.01) | B29C 45/00 |
| CO8L | 23/10 | (2006.01) | CO8L 23/10 |
| CO8L | 23/20 | (2006.01) | CO8L 23/20 |
| B29K | 23/00 | (2006.01) | B29K 23:00 |

請求項の数 3 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-82404 (P2001-82404)
 (22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)
 (65) 公開番号 特開2002-275277 (P2002-275277A)
 (43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)
 審査請求日 平成19年11月1日 (2007.11.1)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 金丸 正実
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (72) 発明者 南 裕
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 審査官 加藤 幹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(1)~(4)を満たす1-ブテン系重合体〔I〕1~99重量%および結晶性プロピレン系重合体〔II〕99~1重量%からなるポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形してなるポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体。

(1) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下190で5分間熔融した後、5/分で-10まで降温し、-10で5分間保持した後、10/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点(Tm-P)が、観測されないか又は0~100の結晶性樹脂

(2) 立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr+rmmr)}が20以下

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4.0以下

(4) GPC法により測定した重量平均分子量(Mw)が10,000~1,000,000

【請求項2】

1-ブテン系重合体〔I〕が1-ブテン単独重合体であって、かつ下記(5)および(6)を満たす請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体。

(5) メソペンタッド分率(mmmm)が20~90%

(6) (mmmm) 90-2x(rr)

但し、rrはラセミトリアッド分率を示す。

【請求項3】

J I S K 7 1 1 0 に準拠して23 で測定したアイゾット衝撃強度 A (kJ/m^2) と J I S K 7 1 1 3 に準拠して測定した引張弾性率 E (MPa) の関係が下記式を満たす請求項1または請求項2に記載のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体。

$$A = 0.037E + 62.2$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、剛性と耐衝撃性のバランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

オレフィン重合体、特にポリプロピレンは、結晶性高分子であるために剛性、引張強度、耐熱性、耐薬品性、光学特性、加工性等に優れており、かつ低比重であるので各種射出成形品、容器、包装材料等の分野で広く利用されている。

射出成形品の分野においては更に耐衝撃性が要求され、例えば剛性と耐衝撃性の物性バランスの向上を目指してプロピレン-エチレン共重合体の耐衝撃性を上げるためにゴム成分をブレンドすることが行われている。

しかしながら、プロピレン-エチレン共重合体では耐衝撃性を上げるためには多くのゴム成分をブレンドしなければならず、その際に剛性が大幅に低下してしまうという問題がある。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、以上のような状況から、剛性と耐衝撃性の物性バランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、軟質性に優れた低立体規則性1-ブテン系重合体と結晶性ポリプロピレンのブレンド物を用いることにより剛性と耐衝撃性の物性バランスに優れたポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体が見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0005】

即ち、本発明は、以下のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体を提供するものである。

1. 下記の(1)~(4)を満たす1-ブテン系重合体〔I〕1~99重量%および結晶性プロピレン系重合体〔II〕99~1重量%からなるポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形してなるポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体。

(1) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下190 で5分間熔融した後、5 /分で-10 まで降温し、-10 で5分間保持した後、10 /分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - P$)が、観測されないか又は0~100 の結晶性樹脂

40

(2) 立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w / M_n)が4.0以下

(4) GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000~1,000,000

2. 1-ブテン系重合体〔I〕が1-ブテン単独重合体であって、かつ下記(5)および(6)を満たす上記1のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体。

(5) メソペンタッド分率($mmmm$)が20~90%

(6) $(mmmm) = 90 - 2 \times (rr)$

但し、 rr はラセミトリアッド分率を示す。

50

3. JIS K7110に準拠し23 で測定したアイゾット衝撃強度A (kJ/m²)とJIS K7113に準拠して測定した引張弾性率E (MPa)の関係が下記式を満たす上記1又は2のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体。

$$A = 0.037E + 62.2$$

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明における[1]1-ブテン系重合体、[2]結晶性ポリプロピレン系重合体、[3]ポリオレフィン系樹脂組成物、[4]射出成形体について順次詳しく説明する。

【0007】

[1]1-ブテン系重合体

本発明で用いられる1-ブテン系重合体には、1-ブテンを単独重合して得られた1-ブテン単独重合体と、1-ブテンとエチレンや炭素数3~20の α -オレフィン(1-ブテンを除く)を共重合して得られた1-ブテン系共重合体があり、1-ブテン単独重合体が好適に用いられる。

1-ブテン系共重合体を構成する1-ブテン以外の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、4-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、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。本発明における1-ブテン系共重合体としては、ランダム共重合体が好ましい。また、1-ブテンから得られる構造単位が90%モル以上であることが好ましく、より好ましくは95%モル%以上であり、特に好ましくは98%モル%以上である。1-ブテンから得られる構造単位が90%モル%未満の場合には、成形体表面のべたつきの低下が生じる可能性がある。

【0008】

本発明で用いられる1-ブテン系重合体は、下記の(1)~(4)を要件とする重合体である。

(1) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下190 で5分間熔融した後、5 /分で-10 まで降温し、-10 で5分間保持した後、10 /分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点(T_m-P)が、観測されないか又は0~100 の結晶性樹脂

(2) 立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr+rmmr)}が20以下

(3) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布(M_w/M_n)が4.0以下

(4) GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000~1,000,000

【0009】

本発明における1-ブテン系重合体は、少なくとも実質的に融点を持つ結晶性化合物である。融点は、通常示差走査熱量計(DSC)で観測される。本発明において、実質的に融点を持つとは、DSC測定において結晶融解ピークを実質的に観測されることをいう。結晶融解ピークとは、例えば上記T_m-Pあるいは後述するT_m-Dのことであり、少なくともいずれかの測定条件によりピークは観測される。

本発明における1-ブテン系重合体は、上記の関係を満たすことにより、得られる成形体等のべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性(柔軟性とも言う)に優れ、べたつき成分が少なく表面特性(例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される)にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

【0010】

本発明で用いられる1-ブテン系重合体の融点(T_m-P)は、軟質性の点から観測されないか又は0~100 であり、好ましくは0~80 である。

なお、この1-ブテン系重合体の融点(T_m-P)はDSC測定により求められる。すな

10

20

30

40

50

わち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下、190で5分間熔融した後、5/分で-10まで降温し、-10で5分間保持した後、10/分で昇温させることにより得られた融解吸熱量H-Pとする。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に測定されるピークのピークトップが融点： $T_m - P$ （ ）である。

【0011】

さらに、本発明で用いられる1-ブテン系重合体は、融点（ $T_m - D$ ）が軟質性の点から示差走査熱量計（DSC）で0～100の結晶性樹脂であってもよい。 $T_m - D$ は、好ましくは0～80である。なお、 $T_m - D$ は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，DSC-7）を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10で5分間保持した後、10/分で昇温させることにより得られた融解吸熱量をH-Dとする。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点： $T_m - D$ である。

このような1-ブテン系重合体は、下記（1'）～（4'）を満たす結晶性樹脂である。

（1'）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下-10で5分間保持した後、10/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点（ $T_m - D$ ）が0～100の結晶性樹脂

（2'）立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下（3'）ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定した分子量分布（ M_w / M_n ）が4.0以下

（4'）GPC法により測定した重量平均分子量（ M_w ）が10,000～1,000,000

【0012】

また、本発明における1-ブテン系重合体において、1-ブテン連鎖部の（ $mmmm$ ）分率及び（ $mmrr + rmmr$ ）分率から得られる立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が、20以下であり、好ましくは18以下、さらに好ましくは15以下である。立体規則性指数が20を越えると、柔軟性の低下が生じる。

【0013】

本発明において、メソペンタッド分率（ $mmmm$ ）及び異常挿入含有量（1,4挿入分率）は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717 (1984)」、J. Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」で提案された方法に準拠して求められる。すなわち、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ（1-ブテン）分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量が求められる。

なお、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子（株）製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：230mg/ミリリットル

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90：10（容量比）

混合溶媒

温度：130

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ は、上記方法により、（ $mmmm$ ）、（ $mmmr$ ）及び（ $rmmr$ ）を測定した値から算出し、また、ラセミトリアド分率（ rr ）も上記方法により算出する。

【0014】

本発明での1-ブテン系重合体は、上記の要件の他にGPC法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4.0以下であり、好ましくは3.5~1.5、更に好ましくは3.0~1.5である。分子量分布 (M_w/M_n) が4.0を超えるとべたつきが発生することがあり、1.5未満では成形性が悪化する可能性がある。

また、本発明での1-ブテン系重合体は、上記の要件の他にGPC法により測定した重量平均分子量 M_w が、10,000~1,000,000である。重量平均分子量 M_w が10,000未満では、べたつきが発生することがある。また1,000,000を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

【0015】

なお、上記の分子量分布 (M_w/M_n) は、GPC法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H(S)HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145

流速 : 1.0ミリリットル/分

試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル

注入量 : 160マイクロリットル

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム : HT-GPC(Ver.1.0)

【0016】

本発明における1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 $H-D$ が60J/g以下であると柔軟性が優れるので好ましく、40J/g以下であるとさらに好ましい。 $H-D$ は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。なお、融解吸熱量 $H-D$ は前述の方法により求める。

本発明における1-ブテン系重合体は、25のヘキサンに溶出する成分量 (H_{25}) が0~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0~60重量%、最も好ましくは0~50重量%である。 H_{25} は、べたつき、透明性低下等の原因となるいわゆるべたつき成分の量が多いか少ないかを表す指標であり、この値が高いほどべたつき成分の量が多いことを意味する。 H_{25} が80重量%を超えると、べたつき成分の量が多いため、ブロッキングが起り、2次加工性や表面特性が低下することがある。

H_{25} は、1-ブテン系重合体の重量 (W_0) (0.9~1.1g) と該1-ブテン系重合体を200ミリリットルのヘキサン中に、25、4日間以上静置後、乾燥した後の前記重合体の重量 (W_1) を測定し、次式により算出した重量減少率である。

$$H_{25} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 (\%)$$

【0017】

本発明で好適に用いられる1-ブテン単独重合体は、メソペンタッド分率 (mmmm) が20~90%であることが好ましく、30~85%であるとさらに好ましく、30~80%であると最も好ましい。メソペンタッド分率が20%未満の場合、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。一方、90%を超えると、柔軟性の低下が生じる場合がある。

また、該1-ブテン単独重合体は、(mmmm) $90 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしていることが好ましく、(mmmm) $87 - 2 \times (rr)$ の関係を満たしていることがさらに好ましい。この関係を満たさない場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

10

20

30

40

50

該 1 - ブテン単独重合体は 1 , 4 - 挿入部分が 5 % 以下であることが好ましい。5 % を越えると、重合体の組成分布が広がるため、物性に悪影響を与える可能性があるからである。

さらに、該 1 - ブテン単独重合体は、J I S K - 7 1 1 3 に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が 8 0 0 M P a 以下であることが好ましく、5 0 0 M P a 以下であることがさらに好ましい。8 0 0 M P a を超えると十分な軟質性が得られない場合があるからである。

【 0 0 1 8 】

本発明における 1 - ブテン系重合体の製造方法としては、メタロセン触媒と呼ばれる触媒系を用いて 1 - ブテンを単独重合する方法又は 1 - ブテンとエチレン及び / 又は炭素数 3 ~ 2 0 の α -オレフィン(ただし、1 - ブテンを除く)を共重合する方法が挙げられる。メタロセン系触媒としては、特開昭 5 8 - 1 9 3 0 9 号公報、特開昭 6 1 - 1 3 0 3 1 4 号公報、特開平 3 - 1 6 3 0 8 8 号公報、特開平 4 - 3 0 0 8 8 7 号公報、特開平 4 - 2 1 1 6 9 4 号公報、特表平 1 - 5 0 2 0 3 6 号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を 1 又は 2 個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

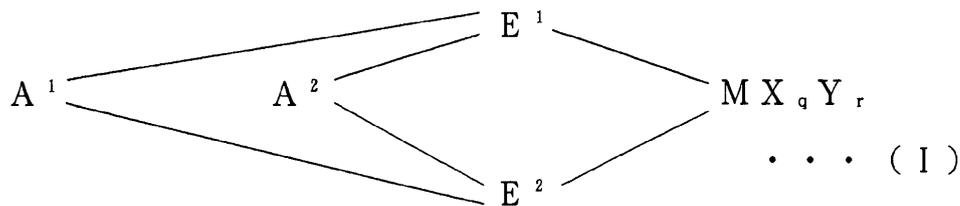
本発明における 1 - ブテン系重合体の製造方法として、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2 個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン触媒を用いて 1 - ブテンを単独重合する方法又は 1 - ブテンとエチレン及び / 又は炭素数 3 ~ 2 0 の α -オレフィン(1 - ブテンを除く)を共重合する方法が好適に用いられる。

【 0 0 2 0 】

具体的に例示すれば、(A) 一般式 (I)

【 0 0 2 1 】

【 化 1 】



【 0 0 2 2 】

〔 式中、M は周期律表第 3 ~ 1 0 族またはランタノイド系列の金属元素を示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらは互いに同一でも異なっていてもよく、X は結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なっていてもよく、他の X、 E^1 、 E^2 又は Y と架橋していてもよい。Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なっていてもよく、他の Y、 E^1 、 E^2 又は X と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、- O -、- C O -、- S -、- S O₂ -、- S e -、- N R¹ -、- P R¹ -、- P (O) R¹ -、- B R¹ - 又は - A l R¹ - を示し、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 2 0 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。q は 1 ~ 5 の整数で [(M の原子価) - 2] を示し、r は 0 ~ 3 の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物、及び (B) (

10

20

30

40

50

B - 1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B - 2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、1 - ブテンを単独重合させる方法、又は1 - ブテンとエチレン及び / 又は炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン (ただし、1 - ブテンを除く) を共重合させる方法が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。E¹ 及び E² はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 (- N <)、ホスフィン基 (- P <)、炭化水素基 [> C R - , > C <] 及び珪素含有基 [> S i R - , > S i <] (但し、R は水素又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、A¹ 及び A² を介して架橋構造を形成している。また、E¹ 及び E² はたがいに同一でも異なってもよい。この E¹ 及び E² としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

また、X は 結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X、E¹、E² 又は Y と架橋していてもよい。該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアミド基、炭素数 1 ~ 20 の珪素含有基、炭素数 1 ~ 20 のホスフィド基、炭素数 1 ~ 20 のスルフィド基、炭素数 1 ~ 20 のアシル基などが挙げられる。一方、Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y や E¹、E² 又は X と架橋していてもよい。該 Y のルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

20

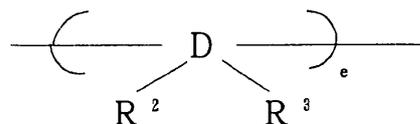
【 0 0 2 5 】

次に、A¹ 及び A² は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、- O -、- C O -、- S -、- S O₂ -、- S e -、- N R¹ -、- P R¹ -、- P (O) R¹ -、- B R¹ - 又は - A l R¹ - を示し、R¹ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。このような架橋基としては、例えば一般式

30

【 0 0 2 6 】

【 化 2 】



40

【 0 0 2 7 】

(D は炭素、ケイ素又はスズ、R² 及び R³ はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環構造を形成していてもよい。e は 1 ~ 4 の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2 - シクロヘキシレン基、ピニリデン基 (C H₂ = C =)、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基

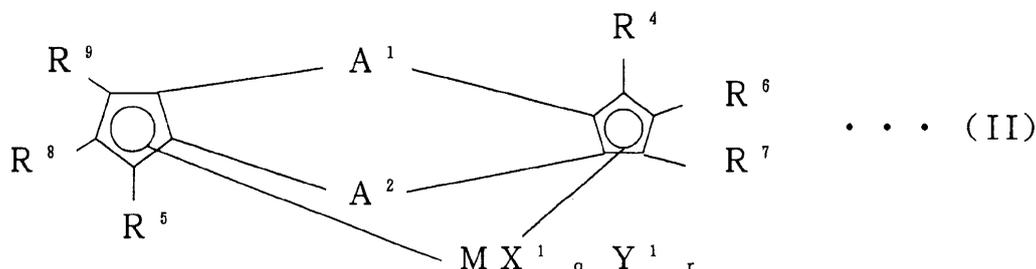
50

、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)

【0028】

【化3】



【0029】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(II)において、M、A¹、A²、q及びrは上記と同じである。X¹は結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。このX¹の具体例としては、一般式(I)のXの説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY¹又はX¹と架橋していてもよい。このY¹の具体例としては、一般式(I)のYの説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。R⁴～R⁹はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、R⁴～R⁹は互いに同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。なかでも、R⁶とR⁷は環を形成していること及びR⁸とR⁹は環を形成していることが好ましい。R⁴及びR⁵としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

【0030】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(5, 6-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1

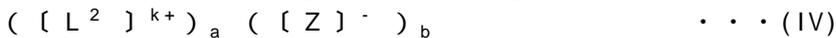
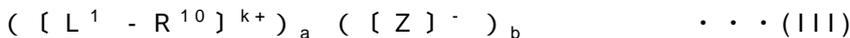
3 - トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン)(2, 2' - ジメチルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン)(2, 2' - ジフェニルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジフェニルシリレン)(2, 2' - ジメチルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン)(2, 2' - ジフェニルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレン)(2, 2' - ジイソプロピルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジメチルシリレン)(2, 2' - ジイソプロピルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - ジイソプロピルシリレン)(2, 2' - ジイソプロピルシリレン)(インデニル)(3 - トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。また、上記化合物において、(1, 1' -)(2, 2' -)が(1, 2' -)(2, 1' -)であってもよく、(1, 2' -)(2, 1' -)が(1, 1' -)(2, 2' -)であってもよい。

10

【0031】

次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(III)、(IV)

20



(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 R^{13} 、 C 又は $R^{14}M^3$ である。)

〔(III)、(IV)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]^-$ (ここで、 M^1 は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期律表第13~15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2~20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(中心金属M^1の原子価)+1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pKa)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組み合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{10} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{13} は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{14} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7~12族元素を示す。〕

30

40

で表されるものを好適に使用することができる。

【0032】

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N,N -ジメチルアニリン

50

、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p - プロモ - N, N - ジメチルアニリン、p - ニトロ - N, N - ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

R¹⁰の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができる。R¹¹、R¹²の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R¹³の具体例としては、フェニル基、p - トリル基、p - メトキシフェニル基などを挙げることができる。R¹⁴の具体例としてはテトラフェニルポリフィン、フタロシアン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、M²の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I₃などを挙げることができる。M³の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

10

【 0 0 3 4 】

また、[Z¹]⁻、すなわち [M¹ G¹ G² . . . G^f]において、M¹の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、G¹, G² ~ G^fの具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリーロキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n - ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、n - オクチル基、n - エイコシル基、フェニル基、p - トリル基、ベンジル基、4 - t - ブチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp - フルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5 - トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

20

30

【 0 0 3 5 】

また、非配位性のアニオンすなわちpKaが - 10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 [Z²]⁻の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン (CF₃SO₃)⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン (ClO₄)⁻、トリフルオロ酢酸アニオン (CF₃CO₂)⁻、ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF₆)⁻、フルオロスルホン酸アニオン (FSO₃)⁻、クロロスルホン酸アニオン (ClSO₃)⁻、フルオロスルホン酸アニオン / 5 - フッ化アンチモン (FSO₃ / SbF₅)⁻、フルオロスルホン酸アニオン / 5 - フッ化砒素 (FSO₃ / AsF₅)⁻、トリフルオロメタンスルホン酸 / 5 - フッ化アンチモン (CF₃SO₃ / SbF₅)⁻などを挙げることができる。

40

【 0 0 3 6 】

このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ - n - ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ - n - ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ - n - ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチ

50

ルアニリニウム，テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニル硼酸メチル（2 - シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ - n - ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ - n - ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリ - n - ブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2 - シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2 - シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4 - シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（3，5 - ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1' - ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。（B - 1）は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

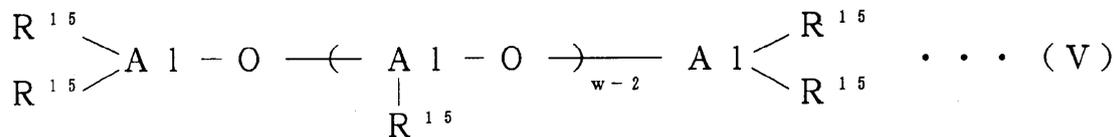
【0037】

一方、（B - 2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（V）

30

【0038】

【化4】



【0039】

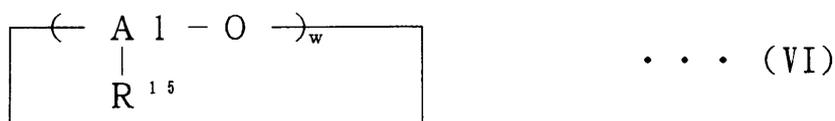
（式中、R¹⁵は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基，アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各R¹⁵は同じでも異なってもよい。）

40

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式（VI）

【0040】

【化5】



50

(式中、 R^{15} 及び w は前記一般式(V)におけるものと同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

【0041】

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、1 有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、2 重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、3 金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、4 テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

10

【0042】

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分(B)としては(B-1)、(B-2)を単独又は二種以上組み合わせ用いることもできる。

20

【0043】

また、1-ブテン系重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



〔式中、 R^{16} は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は1~3の整数である〕で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VII)で示される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、トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

30

【0044】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

1-ブテン系重合体の製造方法においては、上述した(A)成分、(B)成分及び(C)成分を用いて予備接触を行なう事もできる。予備接触は、(A)成分に、例えば、(B)成分を接触させる事により行なう事ができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(B)成分の使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、(A)成分と(B-2)成分を接触させる事により、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。また、予備接触温度は、通常-20~200、好ましくは-10~150、より好ましくは、0~80である。予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いる事ができる。これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

40

【0045】

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:

50

10000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

1-ブテン系重合体の製造においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

【0046】

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

10

【0047】

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ など代表される一般式 $\text{MgR}^{17}_x\text{X}^{17}_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げるができる。ここで、 R^{17} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X^{17} はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{17} 及び各 X^{17} はそれぞれ同一

20

でもよく、また異なってもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げるができる。

【0048】

1-ブテン系重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1~300 μm 、好ましくは10~200 μm 、より好ましくは20~100 μm である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

30

また、担体の比表面積は、通常1~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1~5 cm^3/g 、好ましくは0.3~3 cm^3/g である。

【0049】

比表面積又は細孔容積の何れかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

さらに、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常150~1000、好ましくは200~800 で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

40

【0050】

該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば 1 (A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、 2 担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、 3 担体と(A)成分及び/又は(B)成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、 4 (A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、 5 (A)成分と(B)成分と

50

の接触反応物を担体と混合する方法、 6 (A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

【0051】

なお、上記 4、5 及び 6 の方法において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

1-ブテン系重合体の製造に用いられる触媒の製造においては、前記(A)、(B)、(C)を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が1~1000kHzの超音波、好ましくは10~500kHzの超音波が挙げられる。

【0052】

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、1-ブテン系重合体の製造においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧~2MPa(gauge)加えて、-20~200℃で1分~2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0053】

この1-ブテン系重合体の製造に用いられる触媒における(B-1)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:0.5~1:1000、より好ましくは1:1~1:50とするのが望ましい。(B)成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。

【0054】

(B)成分〔(B-1)成分又は(B-2)成分〕と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常2~200µm、好ましくは10~150µm、特に好ましくは20~100µmであり、比表面積は、通常20~1000m²/g、好ましくは50~500m²/gである。平均粒径が2µm未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200µmを超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20m²/g未満であると活性が低下することがあり、1000m²/gを超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、1-ブテン系重合体の製造に用いられる触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~10g、特に0.1~2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

【0055】

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明で用いられる1-ブテン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテン並びにエチレン及び/又は炭素数3~20のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)とを共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

【0056】

重合条件については、重合温度は通常-100~250℃、好ましくは-50~200℃

10

20

30

40

50

、より好ましくは0～130である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)が好ましくは1～10⁸、特に100～10⁵となることが好ましい。重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～20MPa(gauge)、さらに好ましくは常圧～10MPa(gauge)である。

【0057】

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0058】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

【0059】

また、予備重合温度は、通常-20～200、好ましくは-10～130、より好ましくは0～80である。予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135デカリン中で測定)が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

【0060】

[2] 結晶性ポリプロピレン系重合体

本発明における前記の結晶性プロピレン系重合体〔II〕としては、結晶性を示すプロピレン系重合体であればよく、特に制限はない。例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体などが挙げられる。また、結晶性プロピレン系重合体〔II〕の分子量については、成形性の観点から選択され、メルトインデックス(MI)が5～100g/10min程度のものが好ましい。結晶性プロピレン系重合体〔II〕が結晶性を示さないものでは、射出成形体の耐熱性が低下することがある。

【0061】

結晶性プロピレン系重合体〔II〕として、具体的に例をあげれば耐熱性が重視される用途には融点が高く、結晶性の高いプロピレン系単独重合体が好ましく、特開平8-85711号公報に記載されたものを例示することができる。

すなわち、本発明における結晶性プロピレン系重合体〔II〕として、

(1) 立体規則性指標であるアイソタクチックペンタッド分率(P)が85.0～92.0モル%及びn-ヘプタン不溶部量(H)が98.0～97.0重量%であり、かつPとHとの関係が、式

$$0.750P + 27.125 < H$$

を満たすこと、及び

(2) メルトインデックス(MI)が1～20g/10minであり、かつ温度175

10

20

30

40

50

において、周波数分散測定により得られる周波数 $\omega = 10^0 \text{ rad/sec}$ における緩和時間 (sec) とMIとの関係が、式

$$0.65 - 0.025MI$$

を満たすポリプロピレン系重合体が挙げられる。

【0062】

結晶性プロピレン系重合体〔II〕として、さらに好ましくは、

(1') 立体規則性指標であるアイソタクチックペンタッド分率(P)が85.0~92.0モル%及びn-ヘプタン不溶部量(H)が86.0~97.0重量%であり、かつPとHとの関係が、式

$$0.750P + 26.000 < H$$

を満たすこと、及び

(2') メルトインデックス(MI)が1~25g/10minであり、かつ温度175において、周波数分散測定により得られる周波数 $\omega = 10^0 \text{ rad/sec}$ における緩和時間 (sec) とMIとの関係が、式

$$0.63 - 0.025MI$$

を満たすポリプロピレン系重合体が挙げられる。

なお、前記のP, H, MI, ω 及び τ の意味、測定方法並びにプロピレン系重合体の製造方法等に関しては特開平8-85711号公報に記載されたとおりである。

【0063】

〔3〕ポリオレフィン系樹脂組成物

本発明におけるポリオレフィン系樹脂組成物は、前記した1-ブテン系重合体〔I〕と結晶性プロピレン系重合体〔II〕をヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものであってもよく、或いは、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融練したものであってもよい。

配合の割合は通常、1-ブテン系重合体〔I〕を1~99重量%、好ましくは10~90重量%、特に好ましくは20~80重量%である。1-ブテン系重合体〔I〕が1重量%未満であると柔軟性が低下したりすることがある。

本発明におけるポリオレフィン系樹脂組成物は、前述の25のヘキサンに溶出する分量(H25)が0~25重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0~10重量%である。H25が25重量%を超えると、べたつき成分の量が多いため、食品用途や医療品用途には使えないことがある。

なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のH25は前述の1-ブテン系重合体の場合と同様に算出できる。

【0064】

本発明におけるポリオレフィン系樹脂組成物には、所望に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

【0065】

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、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ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178(旭電化製)、スミライザーTNP(住友化学製)、JP-135(城北化学製)、アデカスタブ2112(旭電化製)、JPP-2000(城北化学製)、Weston 618(GE製)、アデカスタブPEP-24G(旭電化製)、アデカスタブPEP-36(旭電化製)、アデカスタブHP-10(旭電化製)、Sa

10

20

30

40

50

ndstabP - EPQ (サンド製)、フォスファイト168 (チバ・ガイギー製) 等が挙げられる。

【0066】

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、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)プロピオネート、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、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス{2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、スマライザーBHT (住友化学製)、ヨシノックスBHT (吉富製薬製)、アンテージBHT (川口化学製)、イルガノックス1076 (チバ・ガイギー製)、イルガノックス1010 (チバ・ガイギー製)、アデカスタブAO-60 (旭電化製)、スマライザーBP-101 (住友化学製)、トミノックスTT (吉富製薬製)、TTHP (東レ製)、イルガノックス3114 (チバ・ガイギー製)、アデカスタブAO-20 (旭電化製)、アデカスタブAO-40 (旭電化製)、スマライザーBBM-S (住友化学製)、ヨシノックスBB (吉富製薬製)、アンテージW-300 (川口化学製)、イルガノックス245 (チバ・ガイギー製)、アデカスタブAO-70 (旭電化製)、トミノックス917 (吉富製薬製)、アデカスタブAO-80 (旭電化製)、スマライザーGA-80 (住友化学製) 等が挙げられる。

10

20

【0067】

イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-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)、スマライザーTPL (住友化学製)、ヨシノックスDLTP (吉富製薬製)、アンチオックスL (日本油脂製)、スマライザーTPM (住友化学製)、ヨシノックスDMTP (吉富製薬製)、アンチオックスM (日本油脂製)、スマライザーTPS (住友化学製)、ヨシノックスDSTP (吉富製薬製)、アンチオックスS (日本油脂製)、アデカスタブAO-412S (旭電化製)、SEENOX412S (シプロ化製成)、スマライザーTDP (住友化学製) 等が挙げられる。

30

【0068】

射出成形品用途の酸化防止剤としては、イルガノックス1010：物質名：ペンタエリスリチル-テトラキス[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]、イルガフォス168：物質名：トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、イルガノックス1076：物質名：オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イルガノックス1330：物質名：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、イルガノックス3114：物質名：トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、P-EPQ：物質名：テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)4,4'-ピフェニレン-ジ-フォスファイトが特に好ましい。

40

【0069】

酸化防止剤を用いる場合は、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対し酸化防止剤を0.001~1重量部程度添加すればよい。これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

| | | |
|-----|-------------|-------------|
| 例1： | イルガノックス1010 | 1000ppm |
| | PEP-Q | 1000ppm |
| 例2： | イルガノックス1076 | 1200ppm |
| | PEP-Q | 600ppm |
| | イルガフォス168 | 800ppm |
| 例3： | イルガノックス1010 | 400~1000ppm |
| | イルガフォス168 | 750~1500ppm |

10

等があげられる。

【0070】

射出成形品用途の中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト(DHT-4A)：組成式： $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 等が特に好ましい。

【0071】

[4] 射出成形体

本発明の射出成形体は、前記のポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形して得られる成形体である。該射出成形体は、剛性と耐衝撃性の物性バランスに優れているという特徴がある。

20

すなわち本発明の射出成形体は、JIS K7110に準拠して23で測定したアイゾット衝撃強度A(kJ/m^2)とJIS K7113に準拠して測定した引張弾性率E(MPa)の関係が $A = 0.037E + 62.2$ となるものであり、好ましくは $A = 0.037E + 66.7$ 、更に好ましくは $A = 0.054E + 88.8$ となるものである。

本発明の射出成形体において柔軟性の指標である引張弾性率は、好ましくは800MPa以下である。引張弾性率が800MPaを超えると柔軟性が無くなり、耐衝撃性が低下する。なお、引張弾性率の下限は6MPaであり、6MPa未満ではべたつきが発生する可能性がある。

30

また、本発明の射出成形体は、厚さ3mmの成形体での全光線透過率が50%以上であることが好ましく、さらに好ましくは60%以上である。

このように剛性と耐衝撃性の物性バランスに優れており、かつ透明性の良いポリオレフィン樹脂組成物は、従来のブロックポリプロピレン等に見られない特性である。

本発明の射出成形体の成形方法としては、通常射出成形法の他、射出圧縮成形法、アシスト射出成形法等が挙げられる。

成形条件については、樹脂が熔融流動する温度条件であれば特に制限はなく、通常、樹脂温度50~300、金型温度60以下で行うことができる。

【0072】

【実施例】

次に本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

40

まず、本発明の1-ブテン系重合体の樹脂特性及びポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体の物性の評価方法について説明する。

【0073】

(1-ブテン系重合体の樹脂特性)

(1)メソペンタッド分率、ラセミトリアッド分率、異常挿入量及び立体規則性指数
明細書本文中に記載した方法により測定した。

(2)重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

50

(3) H25の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(4) DSC測定 (融点: T_m-P及びT_m-Dの測定、融解吸熱量: H-P及びH-Dの測定)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

【0074】

(ポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体の物性評価)

(5) 引張弾性率

樹脂組成物のペレットをプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠した以下に示す条件で測定した。

・試験片(2号ダンベル) 厚み: 1 mm

・クロスヘッド速度: 50 mm/min

・ロードセル: 100 kg

(6) アイゾット衝撃強度

上記引張弾性率で用いたものと同様の試験片を用い、JIS K7110に準拠した試験方法により23で測定した。

(7) H25の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(8) 全光線透過率

JIS K-7105に準拠し、試験片としてポリオレフィン系樹脂組成物の射出成形品(63 mm × 12 mm × 3 mm)を用いて測定した。

【0075】

製造例1(重合触媒の調製)

以下の方法により重合体の製造において触媒に用いる(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)ジルコニウムジクロライドを製造した。

シュレンク瓶に(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)のリチウム塩の3.0 g(6.97 mmol)をTHF 50ミリリットルに溶解し-78に冷却し、ヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル(14.2 mmol)をゆっくりと滴下し室温で12時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル50ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g(5.88 mmol)を得た(収率84%)。

【0076】

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g(5.88 mmol)とエーテル50ミリリットルを入れ、これを-78に冷却し、n-BuLiのヘキサン溶液(1.54 M、7.6ミリリットル(1.7 mmol))を滴下した。室温に上げ12時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06 g(5.07 mmol)を得た(収率73%)。

¹H NMR(90 MHz、THF-d₈)による測定の結果は、0.04(s、18 H、トリメチルシリル); 0.48(s、12 H、ジメチルシリレン); 1.10(t、6 H、メチル); 2.59(s、4 H、メチレン); 3.38(q、4 H、メチレン); 6.2-7.7(m、8 H、Ar-H)であった。

【0077】

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン50ミリリットルに溶解して、-78に冷却し、ここへ予め-78に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g(5.1 mmol)のトルエン(20ミリリットル)懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌し、反応溶

10

20

30

40

50

液の溶媒を留去した。得られた残さをジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.9 g (1.33 mmol)を得た(収率26%)。

¹H NMR (90 MHz, CDCl₃)による測定の結果は、0.0 (s, 18 H、トリメチルシリル); 1.02, 1.12 (s, 12 H、ジメチルシリレン); 2.51 (dd, 4 H、メチレン); 7.1 - 7.6 (m, 8 H, Ar-H)であった。

【0078】

製造例2 (1-ブテン系重合体の製造)

加熱乾燥した10 Lオートクレーブにヘプタン(4 L)、1-ブテン(2.6 Kg)、トリイソブチルアルミニウム(10 mmol)、水素0.08 MPa導入した。その後、アルベマール社製メチルアルミノキサン(10 mmol)を加え、攪拌しながら温度を60 にした後、製造例1で製造した錯体(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド(10 μmol)を加えた。150分間攪拌した後、メタノール(20 mL)を加え脱圧後、重合溶液を減圧乾燥することによりポリ(1-ブテン)を得た。

【0079】

得られた1-ブテン系重合体(1-ブテン単独重合体)の樹脂特性評価結果は次のとおりであった。

| | | |
|--------------------------------|----------------------|----|
| メソペンタッド分率 (mmmm) : mol% | 72 | 20 |
| ラセミトリアッド分率 (rr) : mol% | 4 | |
| 90 - 2 × (rr) | 82.0 | |
| 異常挿入量 (1, 4挿入分率) : mol% | 0 | |
| 立体規則性指数 (mmmm) / (mmrr + rmmr) | 9 | |
| 重量平均分子量 (Mw) | 33 × 10 ⁴ | |
| 分子量分布 (Mw/Mn) | 2.5 | |
| 融点 (Tm-P : DSC測定) : °C | 観測されない。 | 30 |
| 融解吸熱量 (ΔH-P) : J/g | 観測されない。 | |
| 融点 (Tm-D : DSC測定) : °C | 73 | |
| 融解吸熱量 (ΔH-D) : J/g | 35 | |
| H25 : | 41 | |

【0080】

実施例1

(ポリオレフィン系樹脂組成物の製造)

製造例2で得た1-ブテン単独重合体50重量部およびポリプロピレン(出光石油化学製 : J2000G)50重量部と、以下の添加剤を処方した後、単軸押出機(塚田樹機製作所製 : TLC35-20型)にて押し出し造粒し、ペレットを得た。

| | | |
|-------|-------------|------------|
| 酸化防止剤 | イルガノックス1010 | : 500 ppm |
| | イルガフォス168 | : 1000 ppm |

(射出成形)

得られたポリオレフィン系樹脂組成物のペレットから、東芝機械射出成形機IS100F IIIを用いて樹脂温度240、金型温度45にて射出成形体を得た。

(樹脂特性および物性の評価)

10

20

30

40

50

前記した評価方法により評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0081】

実施例2

実施例1のポリオレフィン系樹脂組成物の製造において、製造例2で得た1-ブテン単独重合体70重量部およびポリプロピレン（出光石油化学製：J2000G）30重量部とした以外は同様にして造粒、射出成形、樹脂特性および物性の評価を行なった。得られた結果を第1表に示す。

【0082】

製造例3（固体触媒成分の調製）

内容積0.5リットルの攪拌機付の三口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したオクタンを60ミリリットル、ジエトキシマグネシウム16gを加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素2.4ミリリットルを加えて20分間攪拌した後、フタル酸ジブチル1.6ミリリットルを添加した。この溶液を80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを77ミリリットル滴下し、内温125℃で、2時間攪拌して接触操作を行なった。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら125℃まで昇温し、1分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この操作を7回繰り返した。さらに、四塩化チタンを12.2ミリリットル加え、内温125℃で、2時間攪拌して接触操作を行なった。その後、上記の脱水オクタンによる洗浄を6回繰り返し、固体触媒成分を得た。

【0083】

製造例4（プロピレン重合体の製造）

内容積1リットルの攪拌機付ステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後、室温にて脱水処理したオクタンを400ミリリットルを加えた。トリエチルアルミニウム2.0ミリリットル、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.1ミリモル、製造例3で得られた固体成分をTi原子換算で0.005ミリモルを加え、水素を0.05MPa張り込み、続いてプロピレンを導入しながら80℃、全圧0.8MPaまで昇温昇圧してから、2時間重合を行なった。その後、降温、脱圧し、内容物を取り出し、2リットルのメタノールに投入し、触媒失活を行なった。それを濾別し、真空乾燥して、プロピレン重合体を得た。

【0084】

実施例3

実施例1において、製造例2で得た1-ブテン単独重合体50重量部、製造例4で得たプロピレン重合体を50重量部とした以外は同様にして造粒、射出成形、樹脂特性および物性の評価を行なった。得られた結果を第1表に示す。

【0085】

比較例1

実施例1においてポリプロピレン（出光石油化学製：J2000G）のみで樹脂組成物を製造し、造粒、射出成形、樹脂特性および物性の評価を行なった。得られた結果を第1表に示す。

【0086】

【表1】

第1表

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|
| 引張弾性率(E) | MPa | 691 | 503 | 510 | 1600 |
| アイゾット衝撃強度(A) | kJ/m^2 | 51 | 63 | 62 | 1.8 |
| ($-0.037E+62.2$) | | 36.6 | 43.6 | 43.3 | 3 |
| ヘキサン溶出量(H25) | wt% | 5.1 | 3.5 | 3.1 | 0.1 |
| 全光線透過率 | % | 91 | 82 | 81 | 67 |

【0087】

【発明の効果】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体は、以上の実施例からも明らかなように、剛性と耐衝撃性の物性バランスに優れると共に、透明性が高く、べとつき（H25）の低いものである。

従って本発明のポリオレフィン系樹脂組成物射出成形体は、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等、射出成形体の広い分野で有利に用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 6 - 1 5 7 1 2 (J P , A)
特開平 2 - 2 4 3 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 2 0 5 0 3 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 1 6 4 5 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/00
B29C 45/00
C08L 23/10
C08L 23/20