

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。
- 10

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
10 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
15 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
25 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熔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5 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、熔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、ポリオレフィンは熔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
10 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
15 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
25 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1050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20 $4 \times 10^{-1}(\text{sec}^{-1})$ の剪断速度における第一法線応力差 N_1 が、

$$\log(N_1) > -\log(MFR) + 5$$

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 $[\text{MS}(190^\circ\text{C}) - \text{MS}(250^\circ\text{C})] / \text{MS}(190^\circ\text{C}) < 3.1$
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 $G(t =$
10 $300)$ 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
15 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
20 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、

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

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

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
- 15 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プロピレン (B) 0.01~100g、及び135℃のテトラリン中
- 20 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

10 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

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1 g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]_B$ が15 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) 0.01~100 g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(A1) 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 g~100 g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15~100 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1 g当たり0.01 g~5.000 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2～12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、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0.05～5,000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0～3,000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 $\dot{\gamma}$ 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%以上含むエチレンーオレフィン・ランダム共重合体およびエチ
15 レンーオレフィン・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ーオレフィン・ランダム共重合体およびプロピレンーオレフィン・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、予め活性化すること
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有する有機化合物およびシラノール類および分子中に $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 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 -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、ペントノール、ヘキサノール、オクタノール、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、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、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-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。

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、*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

5 ゼン等のアゾ化合物類が例示される。

10 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-*n*-ブチルホスファイト、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

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

25 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(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。
- 25

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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 リモル、好ましくは0.01~1,000ミリモル存在させ、溶媒の不存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 $1.5 \sim 100 \text{ dl/g}$ 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(ALL1)、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(ALL1)、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種以上を混合使用してもよい。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
10 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
15 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(共)重合反応速度を維持することができる。
25

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0.1～5 MPa、好ましくは0.3～
15 5 MPa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0.2～10 dl/g、好
ましくは0.7～5 dl/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 10 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
- 15 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20mm/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3.14m/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-(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-ヒドロシンナミド)、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-

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
 5 ジルホスホン酸エチル) カルシウム、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) 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
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
 15 イト、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、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*-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
 オスファイト、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
 15 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
 オスファイト、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
 20 ル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフ
 オスファイト、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
 オスファイト、ビス〔2, 2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-
 25 *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
 カン-ジフォスファイト、ビス〔2, 2′-エチリデン-ビス(4, 6-
 5 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-ジフォスファイトなどのテトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデ
 カン-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′
 -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-*t*-ブチルフェニル) ノニルフォスファイト、2,2'-メチレン-
 5 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-トリ-*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*-ブチルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェ
 20 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*-ブチルフェ
 25 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-tert-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル) [2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(2', 4'-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチルフェニル) (2, 4-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル) (2, 4, 6-トリ-tert-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-tert-ブチルフェニル) (2, 6-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル) [2, 6-ジ-tert-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) ステアシルフォスファイト、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)
- 10 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 -
- 15 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
- 20 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' -
- 25 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
ービス (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
20 フェニル) 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
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-ヘキサンジオール-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

ンージフォスファイト、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-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) ステアリルフォスファイト、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ト、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルステアリ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、ジステアリ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、脂肪酸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、脂肪酸リン酸金属塩、エポキシ化合物、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、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、リンデル酸、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、アリューリット酸、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-
 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
 5 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-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-ーブチルフェニル)リン酸、モ
 25 ノ(p-ーブチルフェニル)リン酸、2,2'-メチレン-ビス(4,
 6-ジ-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)ラウリルアミノペタイン、N,
 N-ビス(2-ヒドロキシエチル)トリデシルアミノペタイン、N, N
 -ビス(2-ヒドロキシエチル)ミリスチルアミノペタイン、N, N-
 25 ビス(2-ヒドロキシエチル)ペンタデシルアミノペタイン、N, N-
 ビス(2-ヒドロキシエチル)パルミチルアミノペタイン、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
- 5 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
- 10 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
- 15 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'
- 20 -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
- 25 -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, 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'-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'-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'-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'-ジステアリルシュウ酸アミド、N,N'-ジオレイルシュウ酸アミド、N,N'-ジステアリルコハク酸アミド、N,N'-ジオレイルコハク酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド、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)ステアリルアミド、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リルアミドエーテル、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-tert-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

- ー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'- (1,2-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-tert-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
 5 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
 10]]]、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
 15 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
 25 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-オキサー3,20-ジアザジスピロ〔5.1.11.2〕ヘンエイコサン-21-オン、3,9-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-(ブトキシイミノ)-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-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,
 5 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
 10 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,
 15 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
 20 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
 25 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、
15 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、通常は加熱熔融混練され、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。

- (1) 固有粘度 $[\eta]$: 135℃のテトラリン中における極限粘度を、オ
5 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)。
- (3) 結晶化温度(T_c) : DSC7型示差走査熱量分析計(パーキン・エ
10 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 : ℃)。
- (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-
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
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 = Δ MFR)を算出した。

差(Δ MFR)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(Δ YI = 最終ペレットYI - 最初のペレットYI)を算出した。

差(Δ YI)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70℃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%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 9.0 g（チタン原子換算で 5.26 ミリモル）加えた後、プロピレン 20 g 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 1 g 当たり、プロピレン 2 g 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 2.8 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℃に保ちつつ、反応器内の圧力が 0.59 MPa 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 1 g 当たり、ポリマーが 24 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 $[\eta_{T2}]$ が 31.4 dl/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 1 g 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 1 g 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 1 g 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 $[\eta_{T_2}]$ から次式により求められる。

$$[\eta_A] = ([\eta_{T_2}] \times W_{T_2} - [\eta_B] \times W_1) / (W_{T_2} - W_1) = [\eta_E]$$

- 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 2.2 g、固有粘度 $[\eta_A]$ は 3.4 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℃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 2.6 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 $[\eta_{T_3}]$ が 2.9.2 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℃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-ブチルー-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℃、熔融張力(MS)は4.9cNであった。詳細な物性は表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 $150 \mu\text{m}$ 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°C 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。引き続いて反応器内の温度を 120°C 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°C 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 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
熔融張力(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

5 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イソブチル 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℃ 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℃ 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℃ 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。
- 15

- 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℃ 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
- 25 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 [

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 $[\eta_c]$ 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℃ 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℃ にて 30 分間接触処理し、固有粘度 $[\eta_T]$ 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 $[\eta_p]$ は 1.75 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、

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30g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。

- 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1g当たり、ポリマーが23.2g存在し、かつ
25 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 d l / g、プロピレン重合単位含有量が 0. 7 重量% (^{13}C -NM R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 1 g 当たり 2. 2 g 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
5 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 1 g 当たり、
ポリマーが 25. 3 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 $[\eta_{T3}]$ は 19. 9 d l / g であり、付加重合によ
り、新たに固有粘度 $[\eta_C]$ が 2. 2 d l / g のポリマーがチタン含有
担持型触媒成分 1 g 当たり 2. 1 g 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. 54 d l / 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. 6 k g / 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. 52 d l / 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. 4 g / 10 分、結晶化温度は 121.
25 2℃ および熔融張力 (MS) は 1. 4 c N であった。

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 200 g 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 20 kg および前記調製したポリエチレン 50 g を混合し、さらに 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 20 g およびステアリン酸カルシウム 20 g 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 40 mm 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、MFR 3.5 g/10 分、結晶化温度は 116.2℃および熔融張力 (MS) は 1.0 cN 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。

【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 $[\eta_B]$ (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 $[\eta_A]$ (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 $[\eta_C]$ (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 $[\eta_D]$ (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 $[\eta_P]$ (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 $[\eta_T]$ (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 1.7 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℃ 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/g であった。
15

上記で得られたポリマーを、60℃ 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℃ 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 0.52 g/10 分 、結晶化温度は 121.9°C および熔融張力 (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

- 15 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。引き続いて、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℃および溶融張力(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であった。

20

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。

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
20 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。

【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 $[\eta_{PP}]$ (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
溶融張力(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 (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、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℃および熔融張力(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)

- 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
10 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
15 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
20 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。

- 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
25 ℃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℃および熔融張力（MS）は1.9 cNであった。

実施例11

（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℃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、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ー
- 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℃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ー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℃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
熔融張力(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。

- 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。
- 20

- 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。
- 25

(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5】

	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 $[\eta_A]$ (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 $[\eta_C]$ (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 $[\eta_D]$ (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 $[\eta_P]$ (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 $[\eta_T]$ (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℃ 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。
- 10

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 29 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<ポリエチレン(A)>						
固有粘度 $[\eta_A]$ (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 $[\eta_p]$ (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 $[\eta_p]$ (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 $[\eta_T]$ (dl/g)	1.99	1.92	1.81	1.89	1.89	1.89
熔融張力(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1g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℃、熔融張力 (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			
	18	19	20	21*3	22	23
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
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 21 ; 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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-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		
	20	21	24	25	26 ^{*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
熔融張力(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 26 ; 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℃、溶融張力 (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℃、溶融張力 (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 $[\eta_B]$ (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	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 $[\eta_C]$ (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		
固有粘度 $[\eta_D]$ (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 $[\eta_P]$ (dl/g)	1.89	1.89
プロピレン (共) 重合体組成物		
固有粘度 $[\eta_T]$ (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0.79MPa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（
15 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6.5g/10分、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{T1}]$ が1.78dl/gであった。重合工程（I）で得られたポリマーの固有粘
20 度 $[\eta_{P1}]$ は1.59dl/gであった。

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0.98MPa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
25 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3.1 g/10分、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 [η_{T2}] が2.01 dl/gであった。重合工程 (II) で得られたポリマーの固有粘度 [η_{p2}] は2.29 dl/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0.98 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 (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 [η_{T3}] が2.33 dl/gのポリマー39.1 kgを得た。重合工程 (III) で得られたポリマーの固有粘度 [η_{p3}] は3.86 dl/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 [η_p] は2.25 dl/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1.3 g/10分、結晶化温度は122.3℃および
25 溶解張力 (MS) は9.9 cN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
熔融張力(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1g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 25

実施例 1 のプロピレン重合体組成物を 50 重量%、比較例 3 のプロピレン重合体組成物を 50 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.

- 5 1 重量部を混合し、混合物をスクリー径 40 mm 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動性を表 11 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 $[\eta_B]$	(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 $[\eta_A]$	(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 $[\eta_C]$	(dl/g)	2.8
組成比*1	(wt%)	0.02
プロピレン (共) 重合体		
固有粘度 $[\eta_P]$	(dl/g)	1.89
プロピレン (共) 重合体組成物		
固有粘度 $[\eta_T]$	(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ミクロトーム社製のウルトラミクロトームで切片にし、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。
- 10
15
20

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。

25

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ビュ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 測定用のサンプル作製法

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℃ 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
℃ 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℃、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℃ 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
5 数領域に從來から公知の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-
10 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。

15 2. N_1 について

熔融物に対して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 $10^{-2} \sim 10$ [sec⁻¹]の剪断速度範囲で測定した。

20 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

25 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。)

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、パルクのポリプロピレン組成物では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
 - 5 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
- 20 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、

$$\log (G'(\omega = 10^0)) - \log (G'(\omega = 10^{-2})) < 2$$
- 25



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、

$$\log(N_1) > -\log(MFR) + 5$$

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、

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

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。

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。

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。

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, 000 g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1 g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15 dl/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)0.01~100 g、及び135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100 dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5, 000 g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。

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
- 25



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 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、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。
- 10

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26に記載のオレフィン(共)重合体組成物の製造方法。
- 15

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0.01g~100g生成させる予備(共)重合工程、
- 20
- 25

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 mol に対し $0.01 \sim 1.000 \text{ mol}$ 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 mol に対し $0 \sim 500 \text{ mol}$ 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 mol 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 $0.05 \sim 5.000 \text{ mol}$ 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0～3, 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. 001～2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。

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。

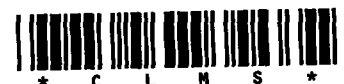
37. 遷移金属化合物触媒成分が、三塩化チタン組成物または四塩化チタンを主成分とするチタン含有固体触媒成分である請求項32に記載のオレフィン(共)重合用触媒。

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(η)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。

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。

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



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)、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

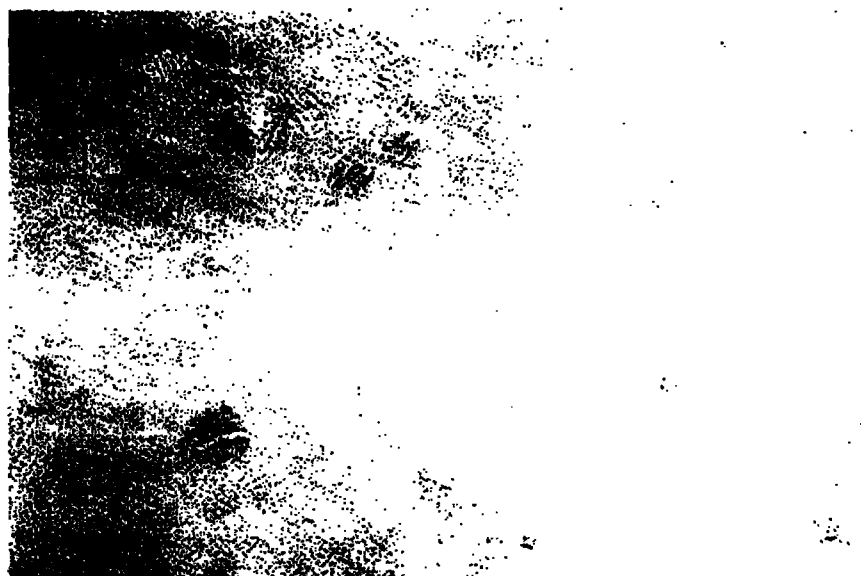


FIG. 1

0.2 μ m

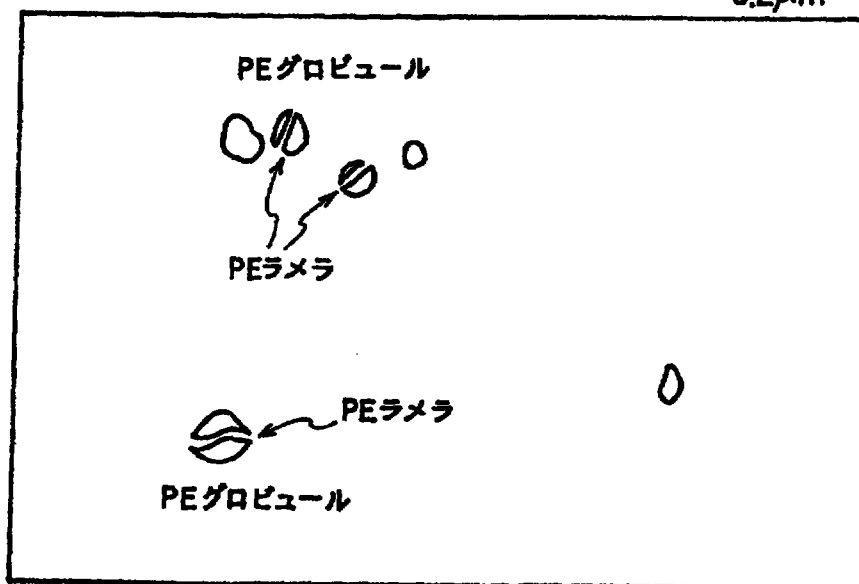


FIG. 2

0.2 μ m

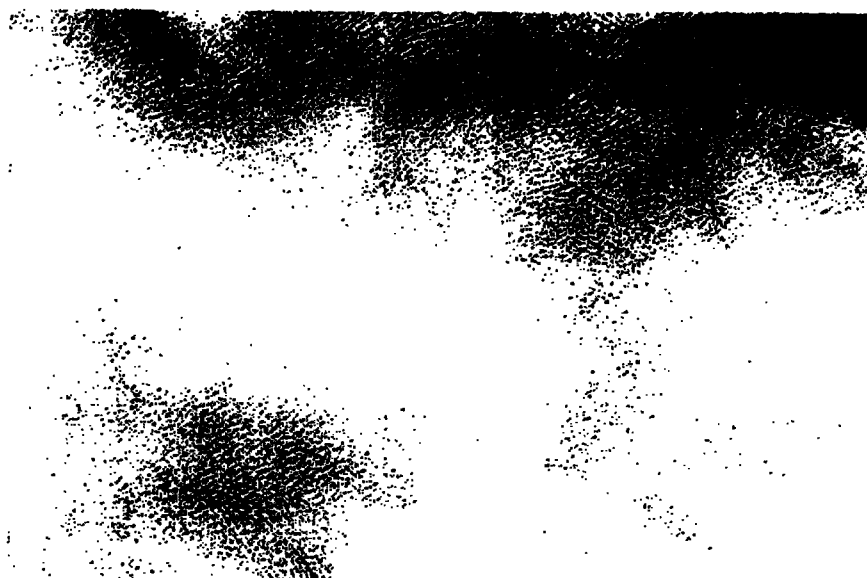


FIG. 3

0.2 μ m

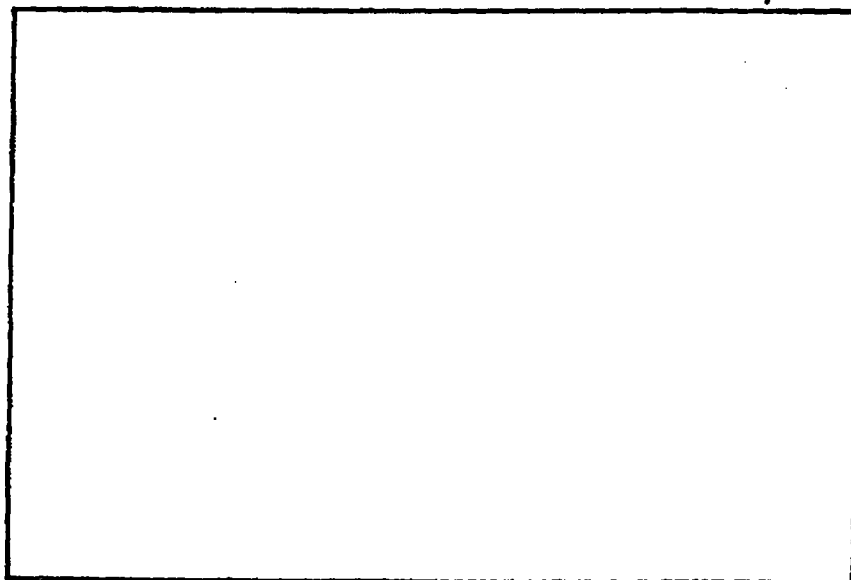


FIG. 4

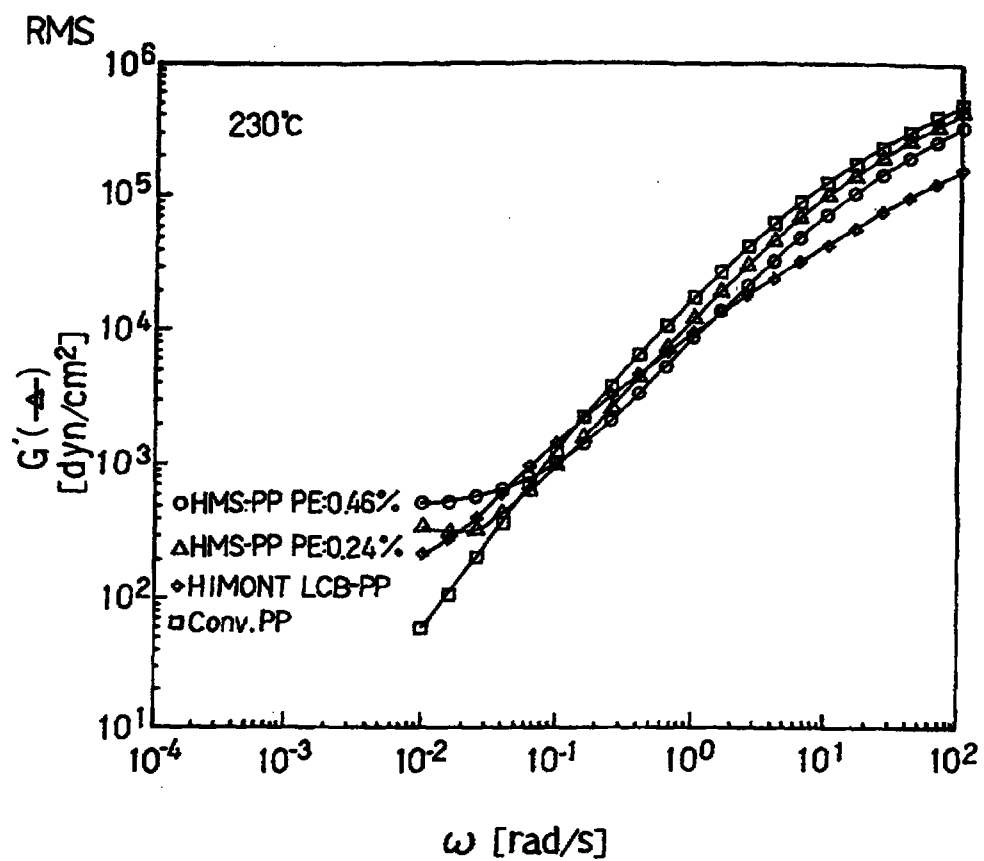


FIG. 5

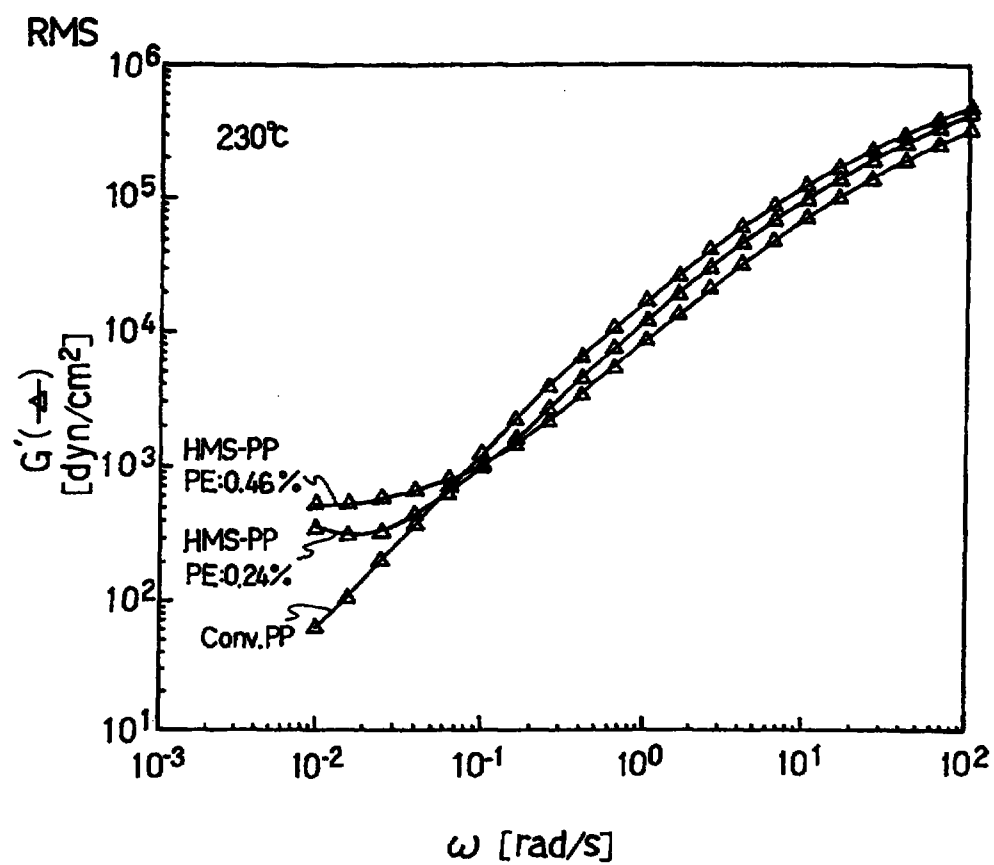


FIG. 6

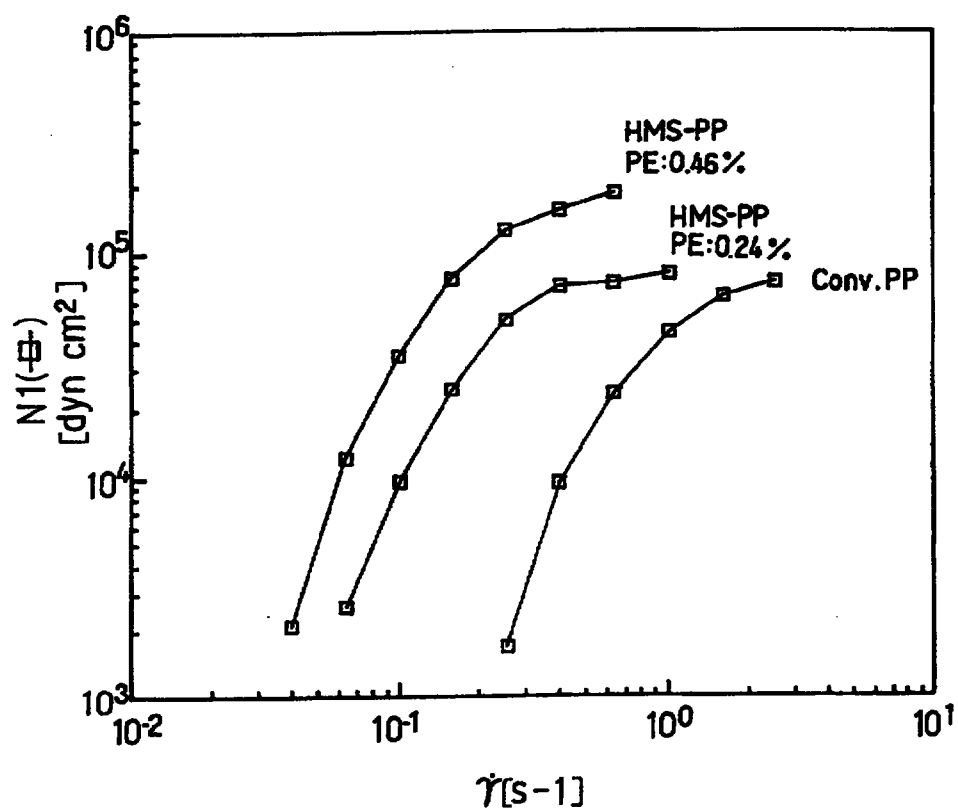


FIG. 7

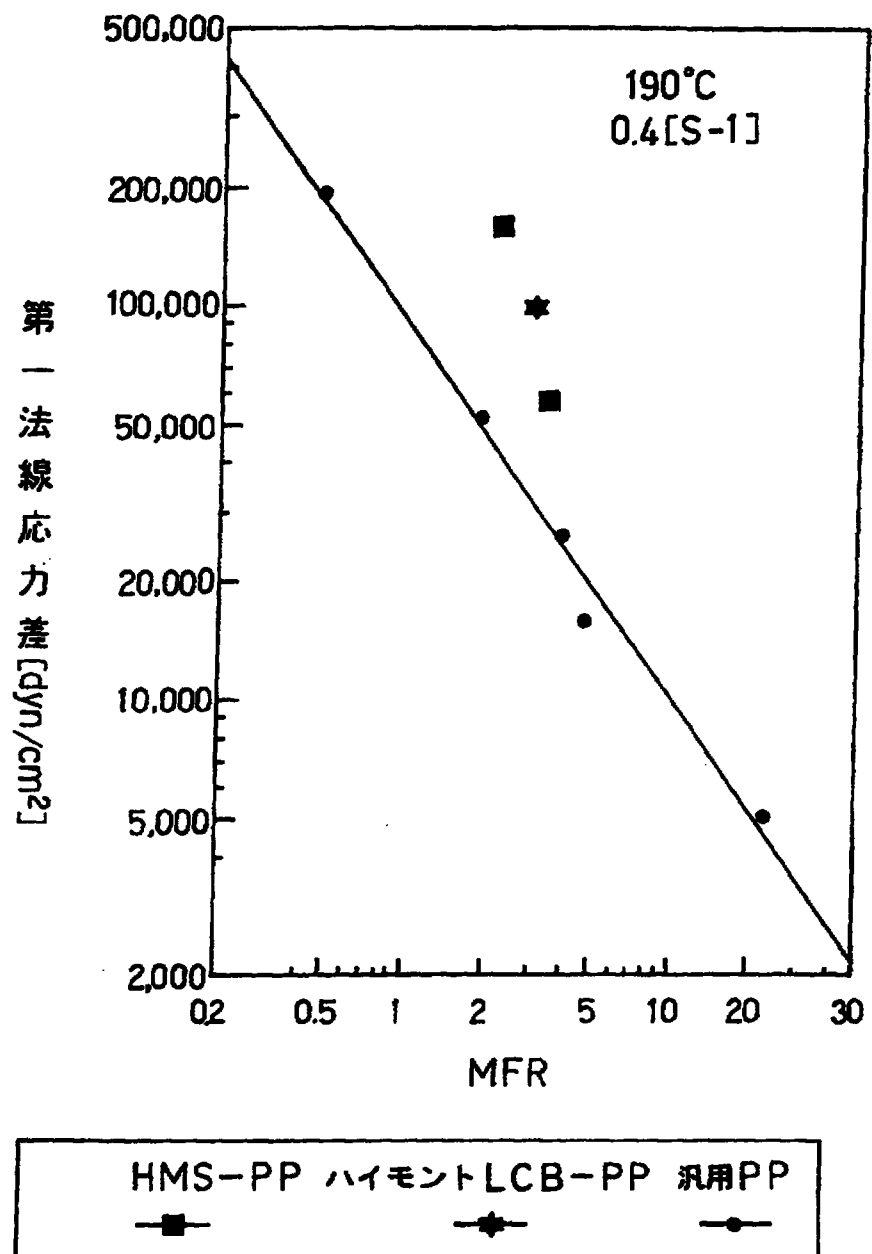


FIG. 8

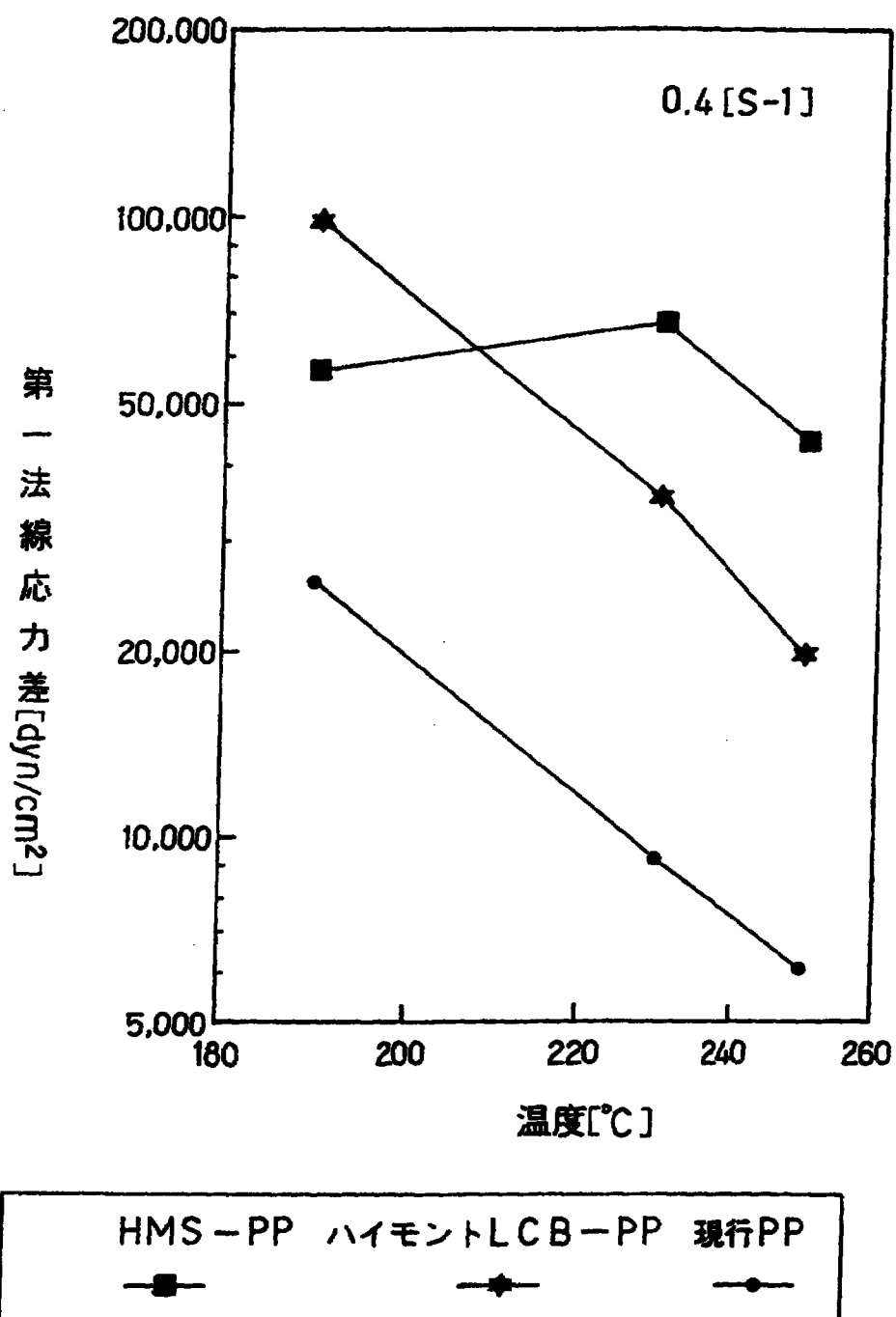


FIG. 9

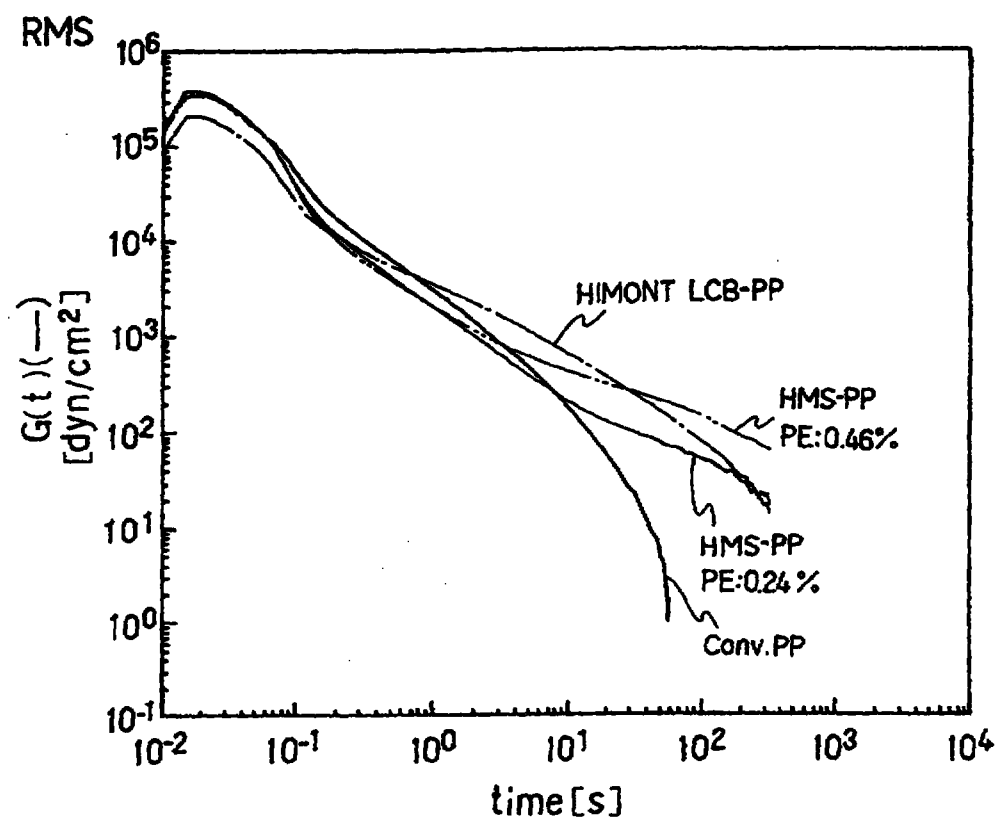


FIG. 10

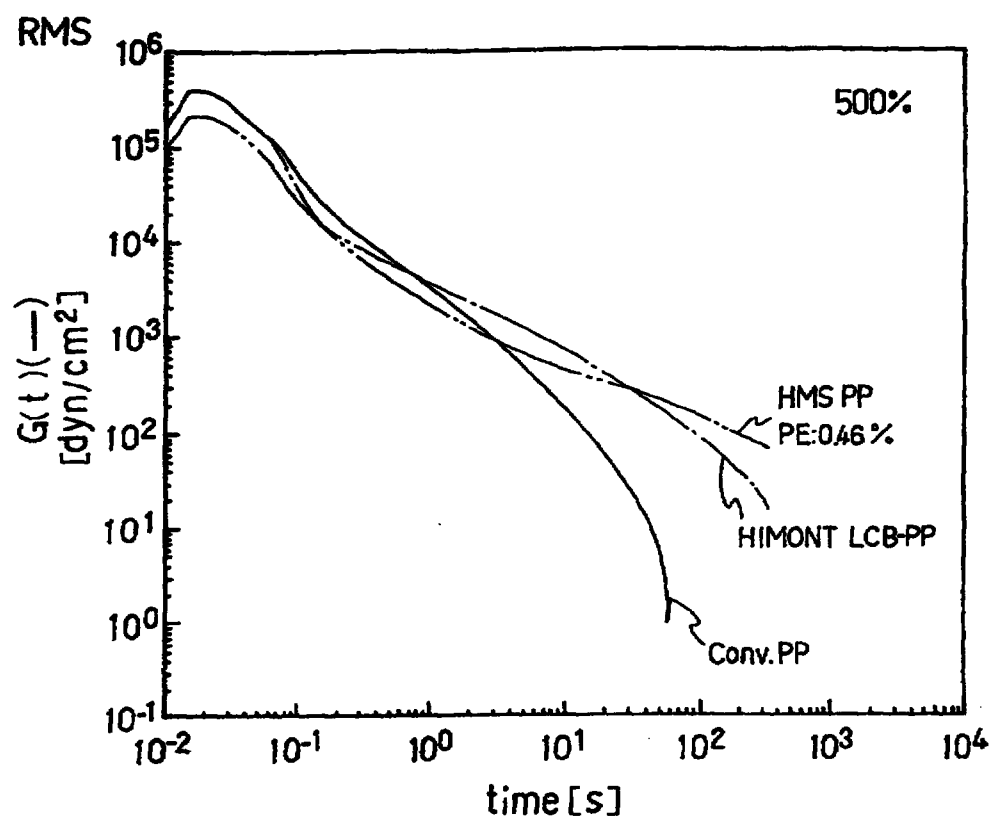


FIG. 11

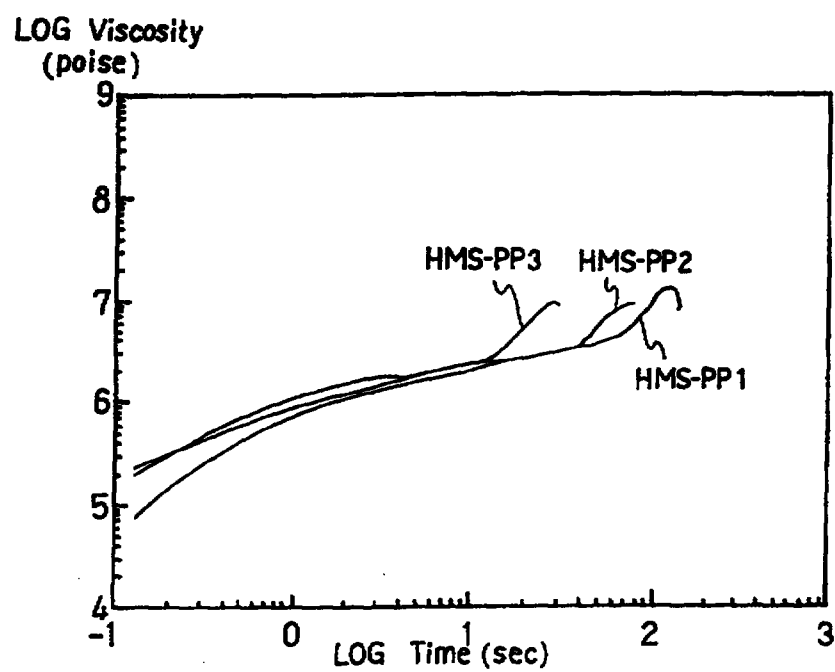


FIG. 12

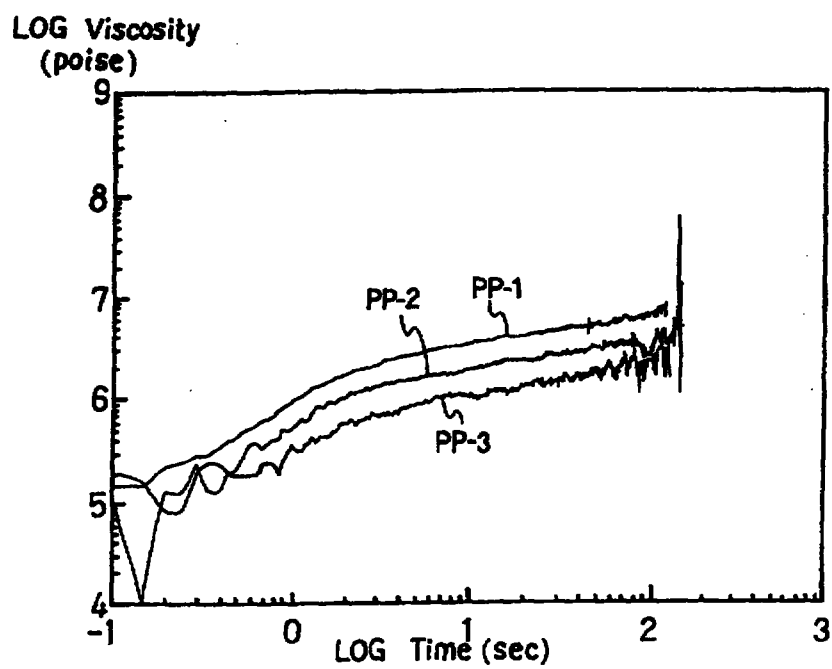


FIG. 13

DESCRIPTION

OLEFIN (CO-)POLYMER COMPOSITIONS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND CATALYST FOR OLEFIN (CO-)POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to an olefin (co-)polymer composition and a method for producing the same, and to a catalyst for olefin (co-)polymer polymerization and a method for producing the same. More particularly, the present invention relates to a preliminarily activated catalyst for olefin (co-)polymerization which is obtained by causing a catalyst for producing polyolefin having, as a main component, a transitional metal compound catalyst component containing at least a titanium compound to support polyolefin to be polymerized and polyolefin having a high degree of polymerization and a method for producing the preliminarily activated catalyst for olefin (co-)polymerization, and to a catalyst for olefin (co-)polymerization having the preliminarily activated catalyst as a main component, and a polyolefin composition having high melt tension and high crystallization temperature which uses the catalyst for olefin (co-)polymerization, and a method for producing the same.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Since a polyolefin such as polypropylene, high-density polyethylene, straight chain low-density polyethylene or the like is excellent in mechanical properties, chemical resistance and the like and is very useful in respect of a balance of economy, it has been widely utilized in every molding field. However, the polyolefin has small melt tension and a low crystallization temperature. For this reason, molding properties such as hollow molding, foam molding, extrusion molding and the like are poor and the high-speed productivity of a mold has limitations in various molding methods.

A method for causing polypropylene to react with organic peroxide and a crosslinking auxiliary agent in the melting state (Japanese Unexamined Patent Publication Nos. 59-93711, 61-152754 and the like), a method in which a low decomposition temperature peroxide is caused to react with semicrystalline polypropylene in the absence of oxygen to produce polypropylene which has free end long chain branch and does not contain gel (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2-298536) and the like have been disclosed as a method for increasing the melt tension and crystallization temperature of polypropylene.

A composition in which polyethylene having different intrinsic viscosity or molecular weight or polypropylene are blended and a method for producing the same composition by multistep polymerization have been proposed as another method for

enhancing melt viscoelasticity such as melt tension or the like.

There have been disclosed a method for adding 2 to 30 weight parts of superhigh molecular weight polypropylene to 100 weight parts of ordinary polypropylene and extruding a product at a temperature which is equal to or higher than a melting point and equal to or lower than 210°C (Japanese Examined Patent Publication No. 61-28694), a method of preparing an extrusion sheet made of polypropylene which is obtained by a multistep polymerizing method and contains 2 components having the limiting viscosity ratio of 2 or more and different molecular weights (Japanese Examined Patent Publication No. 1-12770), a method for producing a polyethylene composition which contains 1 to 10 weight % of polyethylene having high viscosity-average molecular weight and comprises three kinds of polyethylene having different viscosity-average molecular weights by a melting and kneading method or a multistep polymerizing method (Japanese Examined Patent Publication No. 62-61057), a method for polymerizing superhigh molecular weight polyethylene having a limiting viscosity of 20 dl/g or more with 0.05 to less than 1 weight % according to a multistep polymerizing method using an active titanium-vanadium solid catalyst component (Japanese Examined Patent Publication No. 5-79683), a method for polymerizing 0.1 to 5 weight % of superhigh molecular weight polyethylene having a limiting viscosity of 15 dl/g or more by using an active titanium

catalyst component which has preliminarily been polymerized with 1-butene or 4-methyl-1-pentene according to a multistep polymerizing method using a polymerization container having a special arrangement (Japanese Examined Patent Publication No. 7-8890) and the like.

Furthermore, there have been disclosed a method for producing polypropylene having high melt tension in which propylene is polymerized with a support type titanium-containing solid catalyst component and an organic aluminum compound catalyst component by using a preliminary polymerization catalyst which is prepared by preliminarily polymerizing ethylene and a polyene compound (Japanese Unexamined Patent Publication No. 5-222122), and a method for producing an ethylene- α -olefin copolymer having high melt tension by using an ethylene containing a preliminary polymerization catalyst which contains polyethylene having a limiting viscosity of 20 dl/g or more that is obtained by preliminarily polymerizing only ethylene using the same catalyst component (Japanese Unexamined Patent Publication No. 4-55410).

According to various compositions and producing methods which have been proposed in the prior art, the melt tension can be enhanced to some extent but the residual odor of a crosslinking auxiliary agent, crystallization temperature, thermal stability and the like should be improved.

The process for manufacturing high molecular weight polyolefin should be modified for the following reasons. More specifically, it is hard to precisely control the amount of olefin (co-)polymerization in order to generate a small amount of polyolefin having a high molecular weight in the multistep polymerizing method which is to be incorporated into the ordinary olefin (co-)polymerizing step for polymerization. In addition, the polymerization temperature should be lowered to generate polyolefin having a molecular weight which is sufficiently great. Furthermore, the productivity of the final polyolefin composition is lowered.

In the method for preliminarily polymerizing a polyene compound, it is necessary to prepare a polyene compound separately. In the method for preliminarily polymerizing polyethylene, the dispersibility of the preliminarily polymerized polyethylene to the polyolefin which is finally obtained is non-uniform. Consequently, further improvement should be required in respect of the stability of the polyolefin composition.

According to the prior art, the melt tension and the crystallization temperature of polyolefin are insufficiently enhanced as described above. In addition, there are problems to be solved with respect to odor and thermal stability. Furthermore, it is necessary to enhance the productivity of such polyolefin.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a polyolefin compound having high melt tension and high crystallization temperature which is suitable for hollow molding, foam molding and extrusion molding and can show high speed production for various molding processes, and a method for producing the same polyolefin composition.

It is another object of the present invention to provide a catalyst for olefin (co-)polymerization to be used for producing the polyolefin composition, and a method for producing the same catalyst.

As a result of investigation to accomplish the above-mentioned objects, the present inventors have found that olefin is (co-)polymerized by using a preactivated catalyst by causing a catalyst for producing polyolefin to support a small amount of polyolefin having a specific intrinsic viscosity to be (co-)polymerized and a small amount of polyolefin having a specific high intrinsic viscosity so that a polyolefin composition having high melt tension and high crystallization temperature is obtained. Thus, the present invention has been completed.

A first aspect of the invention is an olefin (co-)polymer composition comprising: 0.01 to 5.0 weight parts of high molecular weight polyethylene which is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of an

ethylene polymerization unit; and 100 weight parts of an olefin (co-)polymer other than the high molecular weight polyethylene, wherein the high molecular weight polyethylene has an intrinsic viscosity $[\eta_E]$ of 15 to 100 dl/g measured in tetralin at 135°C or more, and the high molecular weight polyethylene exists as dispersed fine particles having a numerical average particle size of 1 to 5000 nm.

It is preferable that the intrinsic viscosity $[\eta_E]$ is 15 to 50 dl/g, and more preferably, 17 to 50 dl/g. It is preferable that the amount of the high molecular weight polyethylene is 0.02 to 2.0 weight parts, and more preferably, 0.05 to 1.0 weight part. It is preferable that the numerical average particle size of the high molecular weight polyethylene is 1 to 1000 nm, and more preferably, 10 to 500 nm.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the intrinsic viscosity $[\eta_r]$ of the olefin (co-)polymer composition that is measured in tetralin at 135°C is 0.2 to 10 dl/g. It is preferable that the intrinsic viscosity $[\eta_r]$ is 0.2 to 8 dl/g, and more preferably 0.7 to 5 dl/g.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer other than the high molecular weight polyethylene is at least one selected from the group consisting of a propylene homopolymer and

a propylene-olefin copolymer containing of 50 weight % or more of a propylene polymerization unit.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the following relationship is satisfied in the bulk state where no rubber component or inorganic filler is present, as expressed by the following formula:

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

a storage modulus being $G'(\omega=10^0)$ with a frequency of $\omega = 10^0$ for a molten product of 230°C and a storage modulus is $G'(\omega=10^{-2})$ with a frequency of $\omega = 10^{-2}$

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the following relationship is satisfied in the state where electron beam radiation is not performed:

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

a first normal stress difference being expressed by N_1 with a shear rate of $4 \times 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ at 190°C, 230°C and 250°C, a metal flow rate (unit: g/10min) being expressed by MFR.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the following relationship is satisfied at 190°C and 250°C:

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

a first normal stress difference being expressed by $N_1 (190^\circ\text{C})$

and $N_1(250^\circ\text{C})$ with a shear rate of $4 \times 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the following relationship is satisfied at 190°C and 250°C :

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

a melt tension being expressed by $\text{MS}(190^\circ\text{C})$ and $\text{MS}(250^\circ\text{C})$ with a shear rate of $3 \times 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the following relationship is satisfied:

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

a relaxation elastic modulus being expressed by $G(t = 10)$ with $t = 10 \text{ (sec)}$, and a relaxation elastic modulus being expressed by $G(t = 300)$ with $t = 300 \text{ (sec)}$ on the condition of 500 % of a strain of the molten product at 230°C .

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that an elongational viscosity is increased in a large deformation region when molten and stretched to show strain hardening property. The term "large deformation region" means more than certain value in stress where the stress-strain relation is no longer linear. The stress in the large deformation region is so large that strain is not proportional to the stress.

In the first aspect of the invention, it is preferable in

the olefin (co-)polymer composition that the high molecular weight polyethylene fine particles are added before or during olefin (co-)polymerization.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit, and the olefin (co-)polymer composition satisfies the following relationship between a melt tension (MS) at 230°C and an intrinsic viscosity $[\eta_E]$ measured in tetralin at 135°C :

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

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit, and the olefin (co-)polymer composition satisfies the following relationship between a melt tension (MS) at 230°C and an intrinsic viscosity $[\eta_E]$ measured in tetralin at 135°C :

$$4.24 \times \log [\eta_T] + 0.24 > 4.24 \times \log [\eta_T] - 1.10.$$

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer containing 50 weight % of an ethylene polymerization unit.

In the first aspect of the invention, it is preferable in

the olefin (co-)polymer composition that 0.001 to 2 weight parts of at least one stabilizer selected from the group consisting of a phenol antioxidant and a phosphoric antioxidant is added to 100 weight parts of the olefin (co-)polymer composition.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit, the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is produced by polymerizing propylene or by copolymerizing propylene and another olefin having 2 to 12 carbon atoms in the presence of a preactivated catalyst comprising an olefin producing catalyst and a polyethylene supported by the olefin producing catalyst, and the olefin producing catalyst is formed by the combination of a transitional metal compound catalyst component containing at least a titanium compound, 0.01 to 1000 mol of an organic metal compound (AL1) selected from the group consisting of a metal that belongs to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991 with respect to 1 mol of the transitional metal atom, and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transitional metal atom.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the composition is

obtained by polymerizing or copolymerizing either propylene alone or a combination of propylene and an olefin having 2 to 12 carbons in the presence of the preactivated catalyst, that the preactivated catalyst further comprises an organic metal compound (AL2) and an electron donor (E2), the organic metal compound (AL2) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III of the periodic table issued in 1991, the content of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5000 mole per mole of the transitional metal atom in the preactivated catalyst, and the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole per mole of the transitional metal atom in the preactivated catalyst.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the preactivated catalyst supports 0.01 to 5,000 g of polyethylene with an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 15 to 100 dl/g measured in tetralin at 135°C for 1 g of the transitional metal compound catalyst component. It is preferable that the amount of polyethylene supported for 1 g of the transitional metal compound catalyst component is 0.05 to 2000 g, and more preferably, 0.1 to 1000 g.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the preactivated catalyst supports 0.01 to 100 g of polypropylene (B) and 0.01 to

5000g of polyethylene (A) per gram of the transitional metal compound catalyst component, the polypropylene (B) has an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C, and is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer comprising a propylene polymerization unit at the rate of 50wt% or more, and the polyethylene (A) has an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C. It is preferable that the intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of the preliminarily polymerized polypropylene is 0.2 to 8 dl/g, and more preferably, 0.5 to 8 dl/g. The amount of the preliminarily polymerized polypropylene for 1 g of the transitional metal compound catalyst component is 0.01 to 50 g, and more preferably, 0.5 to 50 g. Furthermore, it is preferable that the content of the preliminarily polymerized polypropylene is 0.001 to 2 weight %, and more preferably 0.005 to 1.5 weight %, and most preferably 0.001 to 1 weight %.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is produced by using 0.01 to 1,000 mmol of catalyst converted into a transitional metal atom in a catalyst for 1 liter of (co-)polymerization volume of propylene or another olefin.

In the first aspect of the invention, it is preferable in the olefin (co-)polymer composition that the olefin (co-)polymer

other than high molecular polyethylene is produced by mixing a) a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer which contains 50 weight % or more of a propylene polymerization unit, the propylene homopolymer or propylene-olefin copolymer is produced by polymerizing only propylene or by polymerizing or copolymerizing propylene and another olefin having 2 to 12 carbon atoms in the presence of a preactivated catalyst containing an olefin producing catalyst and polyethylene supported by the olefin producing catalyst, the olefin producing catalyst is formed by the combination of a transitional metal compound catalyst component containing at least a titanium compound, 0.01 to 1.000 mol of an organic metal compound (AL1) selected from a group consisting of metals that belong to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991 with respect to 1 mol of the transitional metal atom, and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transitional metal atom, and b) a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer which contains 50 weight % of a propylene polymerization unit.

The second aspect of the invention is a method for producing an olefin (co-)polymer composition comprising the step of polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a preactivated catalyst comprising a polyolefin preparing catalyst and a polyethylene to form an olefin (co-)polymer, wherein the

polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transitional metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1), the organic metal compound (AL1) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the periodic table issued in 1991, the content of the metal organic compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mole of the transitional metal atom, the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of the transition metal atom, and wherein the polyethylene is supported by the polyolefin preparing catalyst and comprises ethylene homopolymer or a ethylene-olefin copolymer comprising an ethylene polymerization unit at the rate of 50wt% or more, the content of polyethylene supported is 0.01 to 5000g per gram of the transitional metal compound catalytic component, and the polyethylene has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C.

In the second aspect of the invention, it is preferable in the method for producing an olefin (co-)polymer composition that the olefin to be polymerized or copolymerized is propylene or an olefin having 2 to 12 carbon atoms, and the olefin (co-)polymer is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer comprising 50 weight % or more of a propylene polymerization unit and an olefin having 2 to 12 carbon atoms.

In the second aspect of the invention, it is preferable that the method for producing an olefin (co-)polymer composition further comprises a step of adding an organic aluminum compound and an electron donor (E2) to the preactivated catalyst, that the content of the organic metal compound (AL1) and the organic aluminum compound (AL2) in the preactivated catalyst is 0.05 to 5,000 molar parts with respect to 1 mol of titanium atom, and the content of the electron donors (E1) and (E2) in the preactivated catalyst is 0 to 3,000 molar parts with respect to 1 mol of titanium atom in the preactivated catalyst.

In the second aspect of the invention, it is preferable in the method for producing an olefin (co-)polymer composition that the amount of titanium atom in the catalyst is 0.01 to 1,000 mmol for 1 liter of olefin (co-)polymerization volume.

In the second aspect of the invention, it is preferable in the method for producing an olefin (co-)polymer composition that the preactivated catalyst comprises 0.01 to 100g of polypropylene (B) per gram of the transitional metal compound catalyst component, and the polypropylene (B) has an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C, and is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer comprising a propylene polymerization unit at the rate of 50wt% or more.

In the second aspect of the invention, it is preferable in the method for producing an olefin (co-)polymer composition that

the amount of the transitional metal atom in the catalyst is 0.01 to 1,000 mmol for 1 liter of olefin (co-)polymerization volume.

In the second aspect of the invention, it is preferable in the method for producing an olefin (co-)polymer composition that the method comprises the steps of: (a) a preliminary (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin preparing catalyst to form 0.01 to 100g of polyolefin (B) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transition metal compound catalyst component, the polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transitional metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1), the organic metal compound (AL1) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the periodic table issued in 1991, the content of the metal organic compound (AL1) is 0.01 to 1000 mol per mol of the transitional metal atom, the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of the transitional metal atom; (b) a preliminary activation (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin to form 0.01 to 100g of polyolefin (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transitional metal compound catalyst component; and

(c) a main (co-)polymerization process comprising polymerizing olefin having 2 to 12 carbons in the presence of a preactivated catalyst for polymerizing olefin, the preactivated catalyst is obtained by letting the transitional metal compound catalyst component support polyolefins (B) and (A).

In the second aspect of the invention, it is preferable in the method for producing an olefin (co-)polymer composition that the method comprises the step of polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of: (a) a preactivated catalyst for polymerizing or copolymerizing olefin which is obtained by a method for letting the transitional metal compound catalyst component support polyolefins (B) and (A) comprising the steps of: a preliminary (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin preparing catalyst to form 0.01 to 100g of polyolefin (B) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transitional metal compound catalyst component, the polyolefin preparing catalyst comprising (i) a transitional metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1), the organic metal compound (AL1) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the periodic table issued in 1991, the content of

the metal organic compound (AL1) being 0.01 to 1000 mole per mole of the transitional metal atom, the content of the electron donor (E1) being 0 to 500 mole per mole of the transitional metal atom; and a preliminary activation (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin to form 0.01 to 100g of polyolefin (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transitional metal compound catalyst component, (b) an organic metal compound (AL2) which is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the periodic table issued in 1991, the content of the metal organic compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5000 mole per mol of the transitional metal atom in the preactivated catalyst, and (c) an electron donor (E2), the content of the electron donors (E1) and (E2) being 0 to 3000 mole per mol of the transitional metal atom.

In the second aspect of the invention, it is preferable that the method for producing an olefin (co-)polymer composition further comprises a step of adding 0.001 to 2 weight parts of at least one stabilizer selected from the group consisting of a phenolic antioxidant and a phosphoric antioxidant to the olefin (co-)polymer after (co-)polymerizing an olefin.

In the second aspect of the invention, it is preferable to produce an olefin (co-)polymer, comprising a step of adding 0 to

10,000 weight parts of an olefin (co-)polymer obtained by a known method to 100 weight parts of an olefin (co-)polymer composition obtained by the method as defined in the second aspect of the invention, preferably 0 to 5,000 weight parts, and more preferably 0 to 2,000 weight parts.

The third aspect of the invention is a catalyst for olefin (co-)polymerization comprising a transitional metal compound catalyst which contains at least a titanium compound and an olefin (co-)polymer (A) supported by the catalyst, wherein the olefin (co-)polymer (A) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 dl/g to 100 dl/g measured in tetralin at 135°C, and the content of the olefin (co-)polymer (A) is 0.01 to 5,000 g for 1g of a titanium containing solid catalyst component.

The forth aspect of the invention is a method for producing a catalyst for olefin (co-)polymerization, comprising the step of polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin preparing catalyst to form olefin (co-)polymer (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C and to let a titanium containing solid catalytic component support 0.01 to 5000g of the olefin (co-)polymer (A) per gram of titanium containing solid catalytic component, wherein the polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transitional metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound

(AL1) and (iii) an electron donor (E1), the content of the organic metal compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mol of titanium atom, and the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mol of titanium atom.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the transitional metal compound catalyst component is obtained by the combination of 0.01 to 1,000 mol of an organic metal compound (AL1) selected from group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991 with respect to 1 mol of the transitional metal atom and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transitional metal atom.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the olefin (co-)polymer (A) is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer which contains 50 % or more of an ethylene polymerization unit.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable that the catalyst for olefin (co-)polymerization further comprises an organic aluminum compound and an electron donor (E1), that the content of the organic aluminum compound is 0.01 to 1,000 mole per mol of titanium atom in the catalyst, and the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mol of titanium atom in the catalyst.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that a polyolefin (B) to be (co-)polymerized is formed on a layer which is lower than the polyolefin (A) to be (co-)polymerized, polyolefin (B) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15 dl/g measured in tetralin at 135°C and the content of the polyolefin (B) is 0.01 to 100 g for 1g of a transitional metal compound component.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the transitional metal compound catalyst component is a titanium containing solid catalyst component whose main component is a titanium trichloride composition or titanium tetrachloride.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the organic metal compound (AL1) is an organic aluminum compound.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the electron donor (E1) is an organic compound containing oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur in a molecule, or an organic silicon compound having Si-O-C bonding in a molecule.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the polyolefin (B) is a homopolymer or copolymer of an olefin

having 2 to 12 carbon atoms.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable that the catalyst for olefin (co-)polymerization further comprises an electron donor (E2), that the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3,000 mole per mol of the transitional metal atom in the catalyst.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable in the catalyst for olefin (co-)polymerization that the electron donor (E2) is an organic compound containing oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur in a molecule, or an organic silicon compound having Si-O-C bonding in a molecule.

In the third and fourth aspects of the invention, it is preferable that the catalyst for olefin (co-)polymerization further comprises an organic metal compound (AL2) and an electron donor (E2), that the organic metal compound (AL2) comprises a metal selected from the group consisting of metals that belong to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991, the content of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5,000 mole with respect to 1 mole of a transitional metal atom in the preactivated catalyst, and the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole with respect to 1 mole of a transitional metal atom in the preactivated catalyst.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a photograph at 75000 $\times$ magnification that is obtained by observing a polymer composition according to Example 26 of the present invention by means of a transmission electron microscope (TEM);

FIG. 2 is a traced diagram explaining the photograph of FIG. 1;

FIG. 3 is a TEM photograph of polypropylene that has generally been known;

FIG. 4 is a traced diagram for explaining the photograph of FIG. 3;

FIGs. 5 to 7 are charts showing the rheology behavior of the polymer composition according to Example 26 of the present invention and the relationship between a storage elastic modulus G' and a frequency ω ;

FIGs. 8 and 9 are charts showing the rheology behavior of the polymer composition according to Example 26 of the present invention and the relationship between a first normal stress difference N_1 and a shearing rate $\dot{\gamma}$;

FIGs. 10 and 11 are charts showing the rheology behavior of the polymer composition according to Example 26 of the present invention and the relationship between a relaxation elastic modulus $G(t)$ and time; and

FIGs. 12 and 13 are charts showing the rheology behavior of the polymer composition according to Example 26 of the present

invention and the relationship between an elongational viscosity and time.

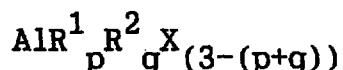
Preferred Embodiments of the Invention

In the specification, the term "polyolefins" refers to olefin polymers including (i) olefin homopolymers comprising olefin monomers having 2 to 12 carbon atoms, (ii) olefin random copolymers comprising at least 2 olefin monomers, and (iii) olefin block copolymers comprising at least 2 olefin monomers. The terms "polyethylenes", "ethylene polymers" and "ethylene copolymers" are meant to include ethylene polymers and ethylene copolymers including (i) ethylene homopolymers, (ii) ethylene-olefin random copolymers containing ethylene monomers at the rate of 50wt% or more, and (iii) ethylene-olefin block copolymers containing ethylene monomers at the rate of 50wt% or more. The term "polypropylenes" refers to (i) polypropylene homopolymers, (ii) propylene-olefin random copolymers containing propylene monomers at the rate of 50wt%, and (iii) propylene-olefin block copolymers containing propylene monomers at the rate of 50wt%. The term "polyolefin composition" refers to a mixture of polyolefins different from each other in the kind of monomers, the molecular weight, the randomness, the blocking unit and the like. The term "preliminary activation" means activation of a polyolefin-preparing catalyst in activity prior to polymerization or copolymerization of olefin. The preliminary activation is

performed by polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin-preparing catalyst to preliminarily activate for making the catalyst support a polymerized or copolymerized olefin. The term "preactivated catalyst" means a catalyst comprising a conventional polyolefin-preparing catalyst and a small amount of at least two polyolefins. Those two polyolefins are a polyolefin to polymerize having a specific intrinsic viscosity and a polyolefin having a specific and high intrinsic viscosity. The preactivated catalyst is preliminarily activated by making the polyolefin-preparing catalyst support the above two polyolefins. The conventional polyolefin-preparing catalyst is a catalyst for conventional use in preparing a polyolefin, and the conventional polyolefin-preparing catalyst comprises a catalytic component of a transitional metal compound including at least a titanium compound, an organic metal compound, and if required, an electron donor. The catalytic component of a transitional metal compound can be any known polyolefin-preparing catalytic component containing a catalytic component of a transitional metal compound including at least a titanium compound as a main component. A titanium-containing solid catalytic component is preferably used from among the known catalytic components in terms of manufacture. The titanium-containing solid catalytic component can be any from among titanium-containing solid catalytic components containing a

titanium trichloride composition. Examples of the titanium-containing solid catalytic components include those proposed in Japanese Examined Patent Publication Nos. 56-3356, 59-28573, 63-66323 and the like, a titanium-containing supported catalytic component including titanium, magnesium, halogen and electron donor as essential components where a magnesium compound supports titanium tetrachloride proposed in Japanese Unexamined Patent Publication Nos. 62-104810, 62-104811, 62-104812, 57-63310, 57-63311, 58-83006, 58-138712 and the like.

The organic metal compound can be a compound having an organic group (a ligand) of a metal selected from the group consisting of Group I metals, Group II metals, Group XII metals and Group XIII metals in terms of the periodic table issued in 1991. Examples of the compound having an organic group (a ligand) of a metal include organic lithium compounds, organic sodium compounds, organic magnesium compounds, organic zinc compounds and organic aluminum compounds. The organic metal compound can be used in combination with the above-mentioned catalytic components of a transitional metal compound. From among the examples, it is preferable to use organic aluminum compounds represented by a formula



wherein R^1 and R^2 each represent a hydrocarbon group such as alkyl group, cycloalkyl group or aryl group, or an alkoxy group,

X represents a halogen atom, and p and q are a positive integer satisfying a formula $0 < p+q \leq 3$.

Examples of organic aluminum compounds include trialkyl aluminums such as trimethyl aluminum, triethyl aluminum, tri-n-propyl aluminum, tri-n-butyl aluminum, tri-i-butyl aluminum, tri-n-hexyl aluminum, tri-i-hexyl aluminum or tri-n-octyl aluminum; dialkyl aluminum monohalides such as diethyl aluminum chloride, di-n-propyl aluminum chloride, di-i-butyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide or diethyl aluminum iodide; dialkyl aluminum hydrides such as diethyl aluminum hydride; alkyl aluminum sesquihalide such as ethyl aluminum sesquichloride; monoalkyl aluminum dihalide such as ethyl aluminum dichloride; and alkoxyalkyl aluminum such as diethoxy monoethyl aluminum, preferably trialkyl aluminum or dialkyl aluminum monohalide. Those organic aluminum compounds can be used either alone or in combination.

The electron donor is, if required, used to control the preparation rate and/or stereoregularity of the polyolefin. Examples of the electron donor include organic compounds having any of oxygen, nitrogen, sulfur and phosphorus in the molecule, such as ethers, alcohols, esters, aldehydes, fatty acids, ketones, nitriles, amines, amides, urea, isourea, isothioureia, isocyanates, azo-compounds, phosphines, phosphites, hydrogen sulfide, thioethers, neoalcohols, silanols and organic silicon

compounds containing an Si-O-C bond in molecule.

Examples of ethers include dimethyl ether, diethyl ether, di-n-propyl ether, di-n-butyl ether, di-i-amyl ether, di-n-pentyl ether, di-n-hexyl ether, di-i-hexyl ether, di-n-octyl ether, di-i-octyl ether, di-n-dodecyl ether, diphenyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether and tetrahydrofuran.

Examples of alcohols include methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, 2-ethyl hexanol, allyl alcohol, benzyl alcohol, ethylene glycol and glycerin.

Examples of phenols include phenol, cresol, xylenol, ethyl phenol and naphthol.

Examples of esters include monocarboxylic acid esters such as methyl methacrylate, methyl formate, methyl acetate, methyl butyrate, ethyl acetate, vinyl acetate, propyl-n-acetate, propyl-i-acetate, butyl formate, amyl acetate, butyl-n-acetate, octyl acetate, phenyl acetate, ethyl propionate, methyl benzoate, ethyl benzoate, propyl benzoate, butyl benzoate, octyl benzoate, 2-ethylhexyl benzoate, toluic acid methyl ester, toluic acid ethyl ester, anisic acid methyl ester, anisic acid propyl ester, anisic acid phenyl ester, ethyl cinnamate, naphthoic acid methyl ester, naphthoic acid ethyl ester, naphthoic acid propyl ester, naphthoic acid methyl ester, 2-ethylhexyl naphthoic acid, or ethyl phenylacetate; aliphatic polycarboxylic acid esters such as

diethyl succinate, methylmalonic acid diethyl ester, butylmalonic acid diethyl ester, dibutyl maleate or diethyl butylmaleic acid; and aromatic polycarboxylic acid esters such as monomethyl phthalate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, di-n-propyl phthalate, mono-n-butyl phthalate, di-n-butyl phthalate, diisobutyl phthalate, di-n-heptyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate, di-n-octyl phthalate, diethyl isophthalate, dipropyl isophthalate, dibutyl isophthalate, di-2-ethylhexyl isophthalate, diethyl terephthalate, dipropyl terephthalate, dibutyl terephthalate or naphthalenedicarboxylic acid diisobutylester.

Examples of aldehydes include acetaldehyde, propionaldehyde and benzaldehyde. Examples of carboxylic acids include monocarboxylic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, oxalic acid, succinic acid, acrylic acid, maleic acid, valeric acid or benzoic acid; and acid anhydrides such as benzoic anhydride, phthalic anhydride or tetrahydrophthalic anhydride. Examples of ketones include acetone, methylethyl ketone, methylisobutyl ketone and benzophenone.

Examples of nitrogen containing organic compounds include nitriles such as acetonitrile or benzonitrile; amines such as methyl amine, diethyl amine, tributyl amine, triethanol amine, β -(N,N-dimethylamino)ethanol, pyridine, quinoline, α -picoline, 2,4,6-trimethyl pyridine, 2,2,5,6-tetramethyl piperidine, 2,2,5,5-

tetramethyl pyrrolidine, N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine, aniline or dimethyl aniline; amides such as formaldehyde, hexamethyl phosphoric acid triamide, N,N,N',N',N'-pentamethyl-N'- β -dimethylaminomethyl phosphoric acid triamide or octamethyl pyrophosphoryl amide; ureas such as N,N,N',N'-tetramethyl urea; isocyanates such as phenyl isocyanate or toluyl isocyanate; azo compounds such as azobenzene.

Examples of the phosphorus containing compounds include phosphines such as ethyl phosphine, triethyl phosphine, di-n-octyl phosphine, tri-n-octyl phosphine, triphenyl phosphine or triphenyl phosphine oxide; phosphites such as dimethyl phosphite, di-n-octyl phosphite, triethyl phosphite, tri-n-butyl phosphite or triphenyl phosphite.

Examples of the sulfur containing compounds include thioethers such as diethyl thioether, diphenyl thioether or methyl phenyl thioether; and thioalcohols such as ethyl thioalcohol, n-propyl thioalcohol or thiophenol.

Examples of the organic silicon compounds include silanols such as trimethyl silanol, triethyl silanol or triphenyl silanol; and organic silicon compounds having a Si-O-C bond, such as trimethyl methoxysilane, dimethyl dimethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, diphenyl dimethoxysilane, methyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, trimethyl ethoxysilane, dimethyl

diethoxysilane, diisopropyl dimethoxysilane, diisobutyl dimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl triethoxysilane, vinyl triethoxysilane, cyclopentyl methyl dimethoxysilane, cyclopentyl trimethoxysilane, dicyclopentyl dimethoxysilane, cyclohexyl methyl dimethoxysilane, cyclohexyl trimethoxysilane, dicyclohexyl dimethoxysilane or 2-norbornyl methyl diethoxysilane.

The above electron donors can be used either alone or in combination.

In the preactivated catalysts for olefin polymerization, a polyolefin (A) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ in the range of 15 to 100dl/g, preferably 17 to 50dl/g. The intrinsic viscosity $[\eta]$ is to be measured in tetralin at 135°C. The polyolefin (A) is a monopolymer or copolymer comprising olefin having 2 to 12 carbon atoms, preferably a monopolymer comprising ethylene or propylene, or an ethylene- or propylene-olefin copolymer comprising ethylene or propylene monomer at the rate of 50wt% or more, preferably at least 70wt%, further preferably at least 90wt%. Further, the polyolefin (A) is more preferably ethylene monopolymer or ethylene-olefin copolymer comprising ethylene monomer at the rate of 50wt% or more, preferably at least 70wt%, further preferably at least 90wt%.

A too small intrinsic viscosity $[\eta]$ of polyolefin (A) can hardly provide a sufficient melting tension and a sufficient

crystallization temperature for the intended polyolefin composition as a final product. The upper limit for the intrinsic viscosity $[\eta]$ is not particularly specified. However, a preferable upper limit can be about 100dl/g in view of manufacturing efficiency and the following reason; when the intrinsic viscosity $[\eta]$ of polyolefin (A) is too different from that of the intended polyolefin composition as a final product, polyolefin (A) cannot be dispersed in the polyolefin composition, causing the melting tension to be insufficient. Further, the intrinsic viscosity $[\eta]$ of polyolefin (A) measured in tetralin at 135°C has to be raised up to 15dl/g to provide the final product with a high molecular weight. For this reason, ethylene monopolymer or ethylene-olefin copolymer comprising ethylene monomer at the rate of 50wt% or more is preferable in view of polymerization efficiency.

Though the density of polyolefin (A) is not particularly specified, a density of 880 to 980g/l is preferred.

The amount of polyolefin (A) for a catalytic component of a transitional metal compound to support is 0.01 to 5000g per gram of the catalytic component, preferably 0.05 to 2000g, further preferably 0.1 to 1000g. Less than 0.01g of polyolefin (A) per gram of the catalytic component cannot provide the intended polyolefin composition as a final product with a sufficient melting tension and a sufficient crystallization temperature.

More than 5000g of polyolefin (A) per gram of the catalytic component is not effective and can deteriorate the homogeneity of a final product.

Examples of preferable olefin monomers for polyolefin (A) include ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 4-methyl-1-pentene and 3-methyl-1-pentene. From among those, ethylene, propylene, 1-butene and 4-methyl-1-pentene are particularly preferable.

Polyolefin (B) is the same as the polyolefin to be polymerized having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C. Polyolefin (B) provides polyolefin (A) contained in a polyolefin composition as a final product with good dispersion in the composition. The intrinsic viscosity $[\eta]$ of polyolefin (B) is preferred to be lower than that of polyolefin (A) and be higher than that of a polyolefin composition as a final product.

The amount of polyolefin (B) for use to let a catalytic component of a transitional metal compound support is preferably 0.01 to 100g per gram of the catalytic component. In other words, the amount is preferred to be 0.001 to 1wt% in terms of a polyolefin composition as a final product. A too small amount of polyolefin (B) prevents polyolefin (A) from dispersing in the polyolefin composition as a final product. A too large amount of polyolefin (B) makes preparation of the preactivated catalysts

for olefin polymerization less effective because the dispersibility is saturated easily.

The preactivated catalysts for olefin polymerization are prepared by a preliminary activation treatment which lets a catalytic component of a transitional metal compound support polyolefins (B) and (A). The preliminary activation treatment comprises steps of a preliminary polymerization and a preliminary activation polymerization in the presence of a polyolefin-preparing catalyst. The preliminary polymerization preliminarily polymerizes olefin to form polyolefin (B). The preliminary activation polymerization polymerizes olefin to form polyolefin (A). The polyolefin-preparing catalyst is a combination of a catalytic component of a transitional metal compound containing at least a titanium compound, an organic metal compound and, if required, an electron donor.

In the polyolefin-preparing catalyst for the preliminary activation treatment, the organic metal compound is 0.01 to 1000 molar parts, preferably 0.05 to 500 molar parts, and the electron donor is 0 to 500 molar parts, preferably 0 to 100 molar parts per molar part of the transitional metal contained in the catalytic component of a transitional metal compound containing at least a titanium compound.

The following method lets the catalytic component of a transitional metal compound support polyolefins (B) and (A).

First, polyolefin (B) of 0.01 to 100g per gram of a catalytic component of a transitional metal compound is formed by preliminary polymerization using 0.01 to 500g of olefin to be polymerized in the presence of the polyolefin-preparing catalyst of 0.001 to 5000mmol, preferably 0.01 to 1000mmol, in terms of transitional metal atom in the catalyst component per liter of olefin polymerization volume. In this process, no solvent or a solvent of at most 500g per gram of a catalytic component of a transitional metal compound is used. Then polyolefin (A) of 0.01 to 5000g per gram of a catalytic component of a transitional metal compound is formed by polymerization using 0.01 to 10000g of olefin. The term "polymerization volume" refers to a volume of liquid phase in a polymerization container for liquid phase polymerization or a volume of gas phase in a polymerization container for gas phase polymerization.

The amount of the catalytic component of a transitional metal compound for use is preferably within the above-mentioned range in view of efficient and controlled polymerization of polyolefin (A). A too small amount of the organic metal compound for use makes polymerization inappropriately slow down. A too large amount of the organic metal compound is not efficient because the obtained polyolefin composition as a final product is apt to contain much residue of the organic metal compound. A too large amount of the electron donor for use makes polymerization

inappropriately slow down. A too large amount of the solvent for use requires a large reactor and makes it difficult to efficiently control polymerization.

The preliminary activation treatment is performed in liquid phase using solvents. Examples of the solvents include aliphatic hydrocarbons such as butane, pentane, hexane, heptane, octane, isooctane, decane or dodecane; alicyclic hydrocarbons such as cyclopentane, cyclohexane or methyl cyclohexane; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene or ethylbenzene; inert solvents such as gasoline fraction or hydrogenized diesel oil fraction; and olefins. The preliminary activation treatment is also performed in gas phase using no solvent.

To form a polyolefin (A) having a high molecular weight and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g, the preliminary activation treatment is preferably performed without using hydrogen, though the treatment can be performed in the presence of hydrogen.

The preliminary polymerization for polyolefin to be polymerized is performed at a condition for forming polyolefin (B) of 0.01 to 100g per gram of a catalytic component of a transitional metal compound, usually at -40 to 100°C and 0.1 to 5MPa for 1min to 24hr. The preliminary activation polymerization is performed at a condition for forming 0.01 to 5000g of polyolefin (A), preferably 0.05 to 2000g, further preferably 0.1

to 1000g per gram of a catalytic component of a transitional metal compound. That condition is usually at a low temperature such as -40 to 40°C , preferably -40 to 30°C , further preferably -40 to 20°C , and 0.1 to 5MPa , preferably 0.2 to 5MPa , further preferably 0.3 to 5MPa for 1min to 24hr , preferably 5min to 18hr , further preferably 10min to 12hr .

After the preliminary activation is performed, an addition polymerization can be performed by using 0.01 to 100g of olefin to be polymerized per gram of a catalytic component of a transitional metal compound. The addition polymerization keeps an activity in polymerization by the preliminary activation high. The amount of the organic metal compound, electron donor, solvent and olefin is within the same range as mentioned for the preliminary activation, preferably an electron donor of 0.005 to 10mol , preferably 0.01 to 5mol . The addition polymerization is preferably performed at -40 to 100°C and 0.1 to 5MPa for 1min to 24hr . The kind of organic metal compounds, electron donors and solvents for the addition polymerization can be the same as that in preliminary activation polymerization. The kind of olefin for addition polymerization is identical to the olefin to be polymerized.

The intrinsic viscosity $[\eta]$ of polyolefin obtained by addition polymerization is at most within the range of intrinsic viscosity $[\eta]$ of polyolefin (A). The intrinsic viscosity $[\eta]$

of polyolefin obtained by addition polymerization is incorporated in the final polyolefin.

To provide the intended polyolefin composition, the preactivated catalyst can be used for main polymerization using olefin having 2 to 12 carbon atoms, either alone or in combination with an organic metal compound (AL2) and an electron donor (E2).

The olefin main-polymerization catalyst comprises the above-mentioned preactivated catalyst, organic metal compound (AL2) and electron donor (E2). The total amount of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) for the polyolefin-preparing catalyst is 0.05 to 3000mol, preferably 0.1 to 1000mol per mol of the transitional metal atom contained in the preactivated catalyst. The total amount of the electron donors (E1) and (E2) for the polyolefin-preparing catalyst is 0 to 5000mol, preferably 0 to 3000mol per mol of the transitional metal atom contained in the preactivated catalyst.

When the total amount of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is too small, a reaction rate in main polymerization of olefin gets too slow. A too large amount of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is not efficient and unpreferably makes much residue of the organic metal compound in the obtained polyolefin composition as a final product. A too large amount of the electron donors (E1) and (E2) for the polyolefin-preparing

catalyst makes a reaction rate in main polymerization of olefin extremely slow.

The kind of organic metal compound (AL2) and electron donor (E2) to prepare an olefin main-polymerization catalyst is the same as that of organic metal compound (AL1) and electron donor (E1). The organic metal compound (AL1) and electron donor (E1) can each be used either alone or in combination. The kind of organic metal compound (AL2) and electron donor (E2) can be the same as that for use in the preliminary activation treatment or be different from that for use in the preliminary activation treatment.

The olefin main-polymerization catalyst can be a combination of a powdery precipitate, organic metal compound (AL2) and, if required electron donor (E2). The powdery precipitate can be mixed with a solvent as a suspension. The powdery precipitate is formed by removing the solvent, unreacted olefin, unreacted organic metal compound (AL1) and electron donor (E1) from the preactivated catalyst by filtration or decantation. The olefin main-polymerization catalyst can also be a combination of another powdery precipitate, organic metal compound (AL2) and, if required electron donor (E2). This powdery precipitate is formed by evaporating and removing the solvent and unreacted olefin from the preactivated catalyst by reduced pressure distillation or inert gas flow.

The polyolefin composition of the invention is prepared as follows. Olefin is polymerized in the presence of a preactivated catalyst or an olefin main-polymerization catalyst. The amount of the preactivated catalyst or olefin main-polymerization catalyst for use is 0.001 to 1000mmol, preferably 0.005 to 500mmol per liter of polymerization volume in terms of a transitional metal atom in the preactivated catalyst. The above-defined range of the catalytic component of a transitional metal compound enables efficient control of olefin polymerization.

The olefin main-polymerization can be performed by a known polymerization process, such as slurry polymerization, bulk polymerization, gas phase polymerization, liquid polymerization, or a combination thereof. With slurry polymerization, olefin is polymerized in solvents such as aliphatic hydrocarbon including propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, isooctane, decane or dodecane, alicyclic hydrocarbons including cyclopentane, cyclohexane or methyl cyclohexane; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene or ethylbenzene; inert solvents such as gasoline fraction or hydrogenized diesel oil fraction; and olefins. With bulk polymerization, olefin works as a solvent. With gas phase polymerization, olefin is polymerized in a gas phase. With liquid polymerization, polyolefin formed by polymerization is in a liquid state. An example of preferable polymerization conditions for the above processes is a

temperature of 20 to 120°C, preferably 30 to 100°C, further preferably 40 to 100°C, a pressure of 0.1 to 5MPa, preferably 0.3 to 5MPa of continuous, semi-continuous or batch polymerization, and a polymerization time of 5min to 24hr. This condition efficiently forms polyolefin.

The polymerization condition is set to form polyolefin formed in the main polymerization and a polyolefin composition as a final product with an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 0.2 to 10dl/g, preferably 0.7 to 5dl/g and to adjust polyolefin (A) derived from the used preactivated catalyst to 0.01 to 5wt% of the composition. Similarly to known olefin polymerization, the molecular weight of polymer is adjusted by the use of hydrogen in polymerizing.

Less than 0.2dl/g for the intrinsic viscosity $[\eta]$ for the intended polyolefin composition results in deteriorated mechanical properties of a final molded polyolefin product. More than 10dl/g for the intrinsic viscosity $[\eta]$ deteriorates molding properties.

When the content of polyolefin (A) derived from the preactivated catalyst is less than 0.01wt% of the intended polyolefin composition, the melting tension and crystallization temperature for the polyolefin composition are not sufficiently improved. More than 5wt% of polyolefin (A) in the intended polyolefin composition is not efficient, and the content value

can deteriorate homogeneity of the polyolefin composition.

Olefin having 2 to 12 carbon atoms is preferable to polymerize in preparing the polyolefin composition of the invention. Examples of preferred olefin include ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 4-methyl-1-pentene and 3-methyl-1-pentene. From among those, ethylene, propylene, 1-butene and 4-methyl-1-pentene are particularly preferable. Those olefins can be used either alone or in combination.

The polyolefin formed by main-polymerization can be olefin homopolymer, or olefin-random or olefin-block copolymer comprising olefin monomer at the rate of 50wt% or more. The polyolefin is preferably olefin homopolymer, olefin-random copolymer comprising olefin monomer at the rate of 90wt% or more or olefin-block copolymer comprising olefin monomer at the rate of 70wt%.

After main-polymerization of olefin, known processes such as catalyst inactivation treatment, catalyst removing treatment and drying are performed if required. Then the intended polyolefin composition is finally provided. The intended polyolefin composition has a high melting tension and a high crystallization temperature.

The preliminary activation process provides polyolefin (A) having a high molecular weight, and polyolefin (A) is evenly

dispersed in the polyolefin composition as a final product. Because the invention uses the above process, the necessary amount of preactivated catalyst can be prepared at a time. Further, main-polymerization is performed by a conventional olefin polymerization process. Therefore, similar productivity for polyolefin is achieved, compared to conventional polyolefin production.

The polyolefin composition prepared using the preactivated catalyst in the invention has a high melting tension. When polypropylene was used as olefin, a melting tension (MS) of the obtained polypropylene composition has the following relation with an intrinsic viscosity $[\eta]$ of the obtained polypropylene composition, measured in tetralin at 135°C:

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

A too large melting tension deteriorates molding properties of the obtained polyolefin composition. Therefore, a preferable range for the invention is $4.24 \times \log[\eta] + 0.05 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.05$, preferably $4.24 \times \log[\eta] + 0.24 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.05$, more preferably $4.24 \times \log[\eta] + 0.24 > \log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.93$.

The term melting tension at 230°C refers to a tension (cN) of a filament of a polyolefin measured in the following condition: polyolefin is heated up to 230°C, and with a device named MELT TENSION II produced by TOYO SEIKI SEIKAKU-SHO Ltd., melting polyolefin is extruded into air through a nozzle having a

diameter of 2.095mm at a rate of 200mm/min to form a strand, and finally a tension of the filament of the polyolefin is measured while the obtained strand is wound up at a rate of 3.14m/min.

After main-polymerization, known processes such as catalyst inactivation treatment, catalyst removing treatment and drying are performed if required. Then the intended polypropylene composition is finally provided. The following explanation is an example of polypropylene (PP) composition.

Phenol stabilizers are added to the composition to improve thermal stability, melting tension and crystallization temperature of the composition. The amount of the stabilizer for use is 0.001 to 2 weight parts, preferably 0.005 to 1.5 weight parts, further preferably 0.01 to 1 weight part with respect to 100 weight parts of polypropylene (PP) composition. The range for the amount realizes effects of the stabilizer without inhibiting properties of the composition as polyolefin (A). The range defined above is also preferable in view of cost.

The phenol stabilizers can be any of known phenol stabilizers having a phenol structure. Examples are 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 2,6-di-t-butyl-4-ethylphenol, 2,6-dicyclohexyl-p-cresol, 2,6-diisopropyl-4-ethylphenol, 2,6-di-t-amyl-p-cresol, 2,6-di-t-octyl-4-n-propylphenol, 2,6-dicyclohexyl-4-n-octylphenol, 2-isopropyl-4-methyl-6-t-butylphenol, 2-t-butyl-4-ethyl-6-t-octylphenol, 2-isobutyl-4-ethyl-6-t-hexylphenol, 2-

cyclohexyl-4-n-butyl-6-isopropylphenol, 2-t-butyl-6-(3'-t-butyl)-
 5'-methyl-2'-hydroxybenzyl)-4-methylphenylacrylate, t-
 butylhydroquinone, 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol),
 4,4'-butylidenebis(3-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-thiobis(3-
 methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-thiobis(4-methyl-6-t-butylphenol),
 4,4'-methylenebis(2,6-di-t-butylphenol), 2,2'-methylenebis[6-(1-
 methylcyclohexyl)-p-cresol], 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-t-
 butylphenol), 2,2'-butylidenebis(2-t-butyl-p-cresol), 1,1,3-
 tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butane, triethyleneglycol-
 bis[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 1,6-
 hexanediol-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 2,2-
 thiodiethylenebis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate],
 n-octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, N,N'-
 hexamethylenebis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide), 3,5-di-
 t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate-diethylester, 1,3,5-tris(2,6-
 dimethyl-3-hydroxy-4-t-butylbenzyl)isocyanurate, 1,3,5-tris[(3,5-
 di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxyethyl]isocyanurate, 2,4-
 bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylanilino)-1,3,5-
 triazine, tetrakis[methylene-3-(3,5-di-t-butyl-4-
 hydroxyphenyl)propionate]methane, bis(3,5-di-t-butyl-4-
 hydroxybenzylphosphonate ethyl)calcium, bis(3,5-di-t-butyl-4-
 hydroxybenzylphosphoric acid ethyl)nickel, N,N'-bis[3,5-di-t-
 butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]hydrazine, 2,2'-methylenebis(4-
 methyl-6-t-butylphenol)terephthalate, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-

tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, 3,9-bis[1,1-dimethyl-2-{3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy}ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane, 2,2-bis[4-{2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)}ethoxyphenyl]propane, β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate alkylester, and the like.

In particular, preferred examples are 2,6-di-t-butyl-p-cresol, tetrakis[methylene-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane, n-octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, 2-t-butyl-6-(3'-t-butyl-5'-methyl-2'-hydroxybenzyl)-4-methylphenylacrylate, 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-t-butylphenyl), and the like. A phenolic stabilizer can be solely used, or two or more kinds of phenolic stabilizers can be combined for use.

In the present invention, a phosphoric antioxidant is blended as a component which displays high melt tension, high crystallization temperature of a polypropylene composition which should be obtained during molding, heat resistant oxidation properties, weather resistance, and coloring prevention.

The blending amount is 0.001 to 2 weight parts, more preferably 0.005 to 1.5 weight parts, most preferably 0.01 to 1 weight part with respect to 100 weight parts of a polypropylene composition (PP) of a component A) with respect to the display of performance of the polypropylene composition according to the present invention and the cost of the antioxidant.

The phosphoric antioxidant which is used for the polypropylene composition according to the prior art can be utilized without restriction. More specifically, examples are as follows. The phosphoric antioxidant can be solely used, or two or more kinds of phosphoric antioxidants can be used together.

Examples of biphenylene-di-phosphonate are tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, tetrakis(2,4-di-t-amylphenyl)-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, tetrakis(2,4-di-t-butyl-5-methylphenyl)-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, tetrakis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, tetrakis(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, tetrakis[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, tetrakis(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, bis[2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)]-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, bis(2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl))-4,4'-biphenylene-di-phosphonate, bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-4,4'-biphenylene-d-phosphonate, and the like.

Examples are catecyl-2,6-di-t-butyl-4-methylphenylphosphite, catecyl-2,4,6-tri-t-butylphenylphosphite, α -naphthylcatecylphosphite, 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-

butylphenyl)-2-naphthylphosphite, 4,4'-butylidene-bis(3-methyl-6-t-butylphenyl-di-tridecylphosphite), 1,1,3-tris(2-methyl-4-di-tridecylphosphite-5-t-butylphenyl)butane, trilauryltrithiophosphite, tricetyltrithiophosphite, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, 10-hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, triphenylphosphite, tris(nonylphenyl)phosphite, tris(2,4-di-nonylphenyl)phosphite, tris(mono-, or di-nonylphenyl)phosphite, tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, tris(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, and the like.

Examples of pentaerythritol-diphosphite are distearyl-pentaerythritol-diphosphite, diphenyl-pentaerythritol-diphosphite, bis(nonylphenyl)-pentaerythritol-diphosphite, bis(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,4-di-t-amylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,4-di-t-butyl-5-methylphenyl)-pentaerythritol-diphosphite, bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,6-di-t-butyl-4-s-butylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,4,6-tri-t-butylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,4,6-tri-t-amylphenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonylethyl-phenyl)pentaerythritol-diphosphite, bis[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxycarbonyl)-phenyl]pentaerythritol-diphosphite, bis(2,6-di-t-butyl-4-n-

hexadecyloxycarbonyl-phenyl)pentaerythritol-diphosphite, and the like.

Examples of tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite are tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis(2,4-di-t-amylphenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis(2,4,6-tri-t-amylphenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl-phenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, tetrakis(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-

hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-diphosphite, and the like.

Examples of 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphite are 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)octylphosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)nonylphosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)laurylphosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)tridecylphosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)myristylphosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonylethylphenyl)phosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-

phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)phosphite are 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)octylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)nonylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)laurylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)tridecylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)myristylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphite are 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)octylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)nonylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)laurylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-

butylphenyl)tridecylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)myristylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)phosphite are 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)octylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,4,6-tri-t-amylphenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-

t-amylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)phosphite are 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)octylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)nonylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)laurylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)tridecylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)myristylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphite are 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)octylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)nonylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-

butylphenyl)laurylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)tridecylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)myristylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)phosphite are 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)octylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,4-di-t-amylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,4,6-tri-t-amylphenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-ethyl-phenyl)phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy-carbonyl)-phenyl]phosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-

di-t-amylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)phosphite are 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)octylphosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)nonylphosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)laurylphosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)tridecylphosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)myristylphosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)stearylphosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,4-di-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)phosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenyl)phosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-octadecyloxycarbonylethylphenyl)phosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)[2,6-di-t-butyl-4-(2',4'-di-t-butylphenoxy carbonyl-phenyl)]phosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)(2,6-di-t-butyl-4-n-hexadecyloxycarbonyl-phenyl)phosphite, and the like.

Examples of fluorophosphite are 2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-bis(4-t-amyl-6-methylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-bis(4-s-eicosylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-t-

butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-nonylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-dinonylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-(1'-methylcyclohexyl)phenyl)fluorophosphite, 2,2'-i-propylidene-bis(4-nonylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-butylidene-bis(4,6-dimethylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-ethyl-6-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4-s-butyl-6-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-octylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-butylidene-bis(4-methyl-6-(1'-methylcyclohexyl)phenyl)fluorophosphite, 2,2'-methylene-bis(4,6-dimethylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(4-t-octylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(4,6-di-s-amylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(4,6-di-i-octylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(5-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(4-methyl-6- α -methylbenzylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(3-methyl-4,6-di-t-butylphenyl)fluorophosphite, 2,2'-thio-bis(4-t-

amylphenyl)fluorophosphite, and the like:

Examples of diphosphite are bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-ethyleneglycol-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-1,4-butanediol-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-1,6-hexanediol-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-ethylidene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane-diphosphite, bis[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane-diphosphite, and bis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-N,N'-bis(2-hydroxyethyl)oxamide-diphosphite, and the like.

Examples of triphosphite are tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-glycerin-triphosphite, tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-trimethylolethane-triphosphite,

tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-trimethylolpropane-triphosphite, tris[2,2'-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-triethanolamine-triphosphite, tris[2,2'-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-triethanolamine-triphosphite, tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-triethanolamine-triphosphite, tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-triethanolamine-triphosphite, tris[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-triethanolamine-triphosphite, tris[2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)]-triethanolamine-triphosphite, tris[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-N,N',N''-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate-triphosphite, and the like.

Examples of the phosphoric antioxidant are tetrakis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-erythritol-tetraphosphite, tetrakis[2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)]-pentaerythritol-tetraphosphite, bis(2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphite, bis(2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl)-2-ethylhexylphosphite, bis(2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl)stearylphosphite, 2,4,6-tri-t-butylphenyl-2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediolphosphite, and the like.

For the compositions according to the present invention, antioxidants other than the phosphoric antioxidants can be used so as to accomplish the objects of the present invention.

Examples of the antioxidant are the well-known phenolic antioxidants and thio antioxidants which are used for

polypropylene compositions. Examples of the thio antioxidant include dimyristylthiodipropionate, distearylthiodipropionate, laurylstearylthiodipropionate, dilaurylstearylthiodipropionate, pentaerythritol-tetrakis(3-laurylthiopropionate), dioctadecyldisulfide, distearylthiodibutylate, and the like.

These phenolic and thio antioxidants can be used solely or in combination with two or more kinds of phenolic antioxidants.

The content of those antioxidants for use is each 0.001 to 1.5 weight parts to 100 weight parts of the polypropylene composition, preferably 0.005 to 1 weight part, particularly preferably 0.01 to 0.5 weight part.

For the compositions according to the present invention, stabilizers other than the above can be used so as to accomplish the objects of the present invention.

Examples of the stabilizers include a halogen scavenger. The halogen scavenger works to capture halogen remaining as a residue of the catalyst in polypropylene contained in the composition. The use of the halogen scavenger improves the compositions of the invention in terms of thermal stability, odors, hue, corrosion resistance, weather resistance and the like.

The halogen scavengers can be any of fatty acid metal salts, alkanoyl lactic acid metal salts, aliphatic hydroxy acid metal salts, hydrotalcites, lithium aluminum complex hydroxide salts,

metal oxides, metal hydroxides, metal carbonates, metal aliphatic phosphates, epoxy compounds, aliphatic amines, aliphatic amides, hindered amine compounds, aminotriazine compounds, and the like.

Examples of the halogen scavengers include metal salts of aliphatic acids such as acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, α -methyl butyric acid, hexanoic acid, sorbic acid, octanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, 9-decenic acid, undecanoic acid, undecylenic acid, lauric acid, linderic acid, myristic acid, physeteric acid, myristoleic acid, palmitic acid, palmitoleic acid, hiragoic acid, stearic acid, petroselinic acid, oleic acid, elaidic acid, cis-11-octadecenic acid, vaccenic acid, linolic acid, α -eleostearic acid, β -eleostearic acid, punicic acid, linolenic acid, γ -linolenic acid, moroctic acid, stearidonic acid, stearolic acid, arachic acid, gadoleic acid, cis-11-eicosenic acid, arachidonic acid, behenic acid, cetoleic acid, erucic acid, brassidic acid, clupanodonic acid, lignoceric acid, selacholeic acid, 4,8,12,15,18,21-tetracohexanic acid, cerotic acid, ximeric acid, montanic acid, melissic acid, lumequeic acid; metal salts of alkanoyl lactic acids such as dodecanoyl lactic acid, tetradodecanoyl lactic acid, octadecanoyl lactic acid; metal salts of aliphatic hydroxy acids such as glycollic acid, lactic acid, hydracrylic acid, α -hydroxybutyric tartronic acid, glyceric acid, malic acid, tartaric acid, methotartaric acid,

racemic acid, citric acid, 2-hydroxytetradecanoic acid, ipurollic acid, 2-hydroxyhexadecanoic acid, jalapinolic acid, juniperic acid, ambrettolic acid, 9,10,16-trihydroxyhexadecenic acid, 2-hydroxyoctadecanoic acid, 12-hydroxyoctadecanoic acid, 18-hydroxyoctadecanoic acid, 9,10-dihydroxyoctadecanoic acid, ricinoleic acid, kamlolenic acid, licanic acid, 22-hydroxydocosanic acid or cerebronic acid;

metal alicyclic carboxylates such as metal naphthenates;

metal aromatic carboxylates derived from aromatic carboxylic acids such as benzoic acid or p-t-butyl-benzoic acid;

metal alicyclic hydroxylates derived from alicyclic hydroxy acids such as hydroxy naphthenic acid;

metal aromatic hydroxylates derived from aromatic hydroxylic acid such as salicylic acid, m-hydroxy benzoic acid, p-hydroxy benzoic acid or 3,5-di-t-butyl-4-hydroxy benzoic acid;

a variety of metal amino carboxylates;

lithium aluminum complex hydroxide metal salts of basic aluminum lithium hydroxy carbonate hydrate and basic aluminum lithium hydroxy sulfate hydrate; metal oxides; metal hydroxides; metal carbonates; and metal phosphates.

Examples of metal salt of aliphatic phosphate are (mono-, or di-mixed)hexylphosphate, (mono, dimixed)octylphosphate, (mono-, or di-mixed)2-ethylhexylphosphate, (mono-, or di-mixed)decylphosphate, (mono-, or di-mixed)laurylphosphate, (mono-,

or di-mixed)myristylphosphate, (mono-, or di-mixed)palmitylphosphate, (mono-, or di-mixed)stearylphosphate, (mono-, or di-mixed)oleylphosphate, (mono-, or di-mixed)linoleicphosphate, (mono-, or di-mixed)linoleylphosphate, (mono-, or di-mixed)docosylphosphate, (mono-, or di-mixed)erucylphosphate, (mono-, or di-mixed)tetracosylphosphate, (mono-, or di-mixed)hexacosylphosphate, (mono-, or di-mixed)octacosylphosphate, and the like.

Examples of metal salt of aromatic phosphate are bis(p-t-butylphenyl)phosphate, mono(p-t-butylphenyl)phosphate, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)phosphate, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-amylphenyl)phosphate, and the like.

Further examples are tribasic sulfate, hydrazone, alkene, cyclic ester, organic metal compounds, benzhydrol, epoxy compounds such as condensation product of epichlorohydrin and bisphenol A, condensation product of 2-methylepichlorohydrin and bisphenol A, triglycidylisocyanurate, epoxidation soybean oil, epoxidation linseed oil, epoxidation castor oil and the like: and hydroxylamine:

Examples of aliphatic amine are octylamine, laurylamine, myristylamine, palmitylamine, stearylamine, oleylamine, cocoamine, tallowamine, soyamine, N,N-dicocoamine, N,N-

ditallowamine, N,N-disoyamine, N-lauryl-N,N-dimethylamine, N-myristyl-N,N-dimethylamine, N-palmityl-N,N-dimethylamine, N-stearyl-N,N-dimethylamine, N-cocoa-N,N-dimethylamine, N-tallow-N,N-dimethylamine, N-soy-N,N-dimethylamine, N-methyl-N,N-ditallowamine, N-methyl-N,N-dicocoamine, N-oleyl-1,3-diaminopropane, N-tallow-1,3-diaminopropane, hexamethylenediamine, and the like.

Examples of ammonium chloride are N-lauryl-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N-palmityl-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N-stearyl-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N-docosyl-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N-cocoa-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N-tallow-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N-soy-N,N,N-trimethylammoniumchloride, N,N,N-triethyl-N-benzylammoniumchloride, N-lauryl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchloride, N-myristyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchloride, N-stearyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchloride, N-cocoa-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchloride, N,N-dioleyl-N,N-dimethylammoniumchloride, N,N-dicocoa-N,N-dimethylammoniumchloride, N,N-ditallow-N,N-dimethylammoniumchloride, N,N-diiso-N,N-dimethylammoniumchloride, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-lauryl-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-stearyl-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-oleyl-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(2-

hydroxyethyl)-N-cocoa-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(polyoxyethylene)-N-lauryl-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(polyoxyethylene)-N-stearyl-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(polyoxyethylene)-N-oleyl-N-methylammoniumchloride, N,N-bis(polyoxyethylene)-N-cocoa-N-methylammoniumchloride, and the like.

Examples of betaine are N,N-bis(2-hydroxyethyl)laurylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)tridecylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)myristylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)pentadecylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)palmitylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)stearylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)oleylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)docosylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)octacosylaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)cocoaminobetaine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)tallowaminobetaine, and the like.

hexamethylenetetramine: alkanolamine such as triethanolamine, triisopropanolamine and the like. Examples of N-(2-

hydroxyethyl)amine are N-(2-hydroxyethyl)laurylamine, N-(2-hydroxyethyl)tridecylamine, N-(2-hydroxyethyl)myristylamine, N-(2-hydroxyethyl)pentadecylamine, N-(2-hydroxyethyl)palmitylamine, N-(2-hydroxyethyl)stearylamine, N-(2-hydroxyethyl)oleylamine, N-(2-

hydroxyethyl)docosylamine, N-(2-hydroxyethyl)octacosylamine, N-(2-hydroxyethyl)cocoamine, N-(2-hydroxyethyl)tallowamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)laurylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)tridecylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)myristylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)pentadecylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)palmitylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)stearylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)oleylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)docosylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)octacosylamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)cocoamine, N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)tallowamine, and the like.

Examples of N,N-bis(2-hydroxyethyl)aliphatic amine are N,N-bis(2-hydroxyethyl)laurylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)tridecylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)myristylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)pentadecylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)palmitylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)stearylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)oleylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)docosylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)octacosylamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)cocoamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)tallowamine, and the like. Mono- or di-ester of N,N-bis(2-hydroxyethyl)aliphatic amine and aliphatic acid such as lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, behenic acid, erucic acid, and the like. Examples of

aminoether are polyoxyethylenelaurylaminoether, polyoxyethylenestearylaminoether, polyoxyethyleneoleylaminoether, polyoxyethylenecocoaminoether, polyoxyethylenetallowaminoether, and the like. Examples of diaminoalkyl are N,N,N',N'-tetra(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N,N,N',N'-tetra(2-hydroxyethyl)-1,6-diaminohexane, N-lauryl-N,N',N'-tris(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N-stearyl-N,N',N'-tris(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N-cocoa-N,N',N'-tris(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N-tallow-N,N',N'-tris(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N,N-dicocoa-N',N'-bis(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N,N-ditallow-N',N'-bis(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropane, N-coco-N,N',N'-tris(2-hydroxyethyl)-1,6-diaminohexane, N-tallow-N,N',N'-tris(2-hydroxyethyl)-1,6-diaminohexane, N,N-dicocoa-N',N'-bis(2-hydroxyethyl)-1,6-diaminohexane, N,N-ditallow-N',N'-bis(2-hydroxyethyl)-1,6-diaminohexane, and the like.

Examples of aliphatic amide are oleic acid amide, stearic acid amide, erucic acid amide, behenic acid amide, montanic acid amide, N-stearylstearic acid amide, N-oleyloleic acid amide, N-stearyloleic acid amide, N-oleylstearic acid amide, N-stearylerucic acid amide, N-oleylpalmitic acid amide, N,N'-methylene-bis-lauric acid amide, N,N'-methylene-bis-myristic acid amide, N,N'-methylene-bis-palmitic acid amide, N,N'-methylene-bis-palmitoleic acid amide, N,N'-methylene-bis-stearamide, N,N'-

methylene-bis-12-hydroxystearic acid amide, N,N'-methylene-bis-oleic acid amide, N,N'-methylene-bis-behenic acid amide, N,N'-methylene-bis-erucic acid amide, N,N'-methylene-bis-montanic acid amide, N,N'-ethylene-bis-lauric acid amide, N,N'-ethylene-bis-myristic acid amide, N,N'-ethylene-bis-palmitic acid amide, N,N'-ethylene-bis-palmitoleic acid amide, N,N'-ethylene-bis stearic acid amide, N,N'-ethylene-bis-12-hydroxystearic acid amide, N,N'-ethylene-bis-oleic acid amide, N,N'-ethylene-bis-behenic acid amide, N,N'-ethylene-bis-erucic acid amide, N,N'-ethylene-bis-montanic acid amide, N,N'-hexamethylene-bis-stearamide, N,N'-hexamethylene-bis-oleic acid amide, N,N'-hexamethylene-bis-behenic acid amide, N,N'-distearylloxalic acid amide, N,N'-dioleyloxalic acid amide, N,N'-distearylsuccinic acid amide, N,N'-dioleysuccinic acid amide, N,N'-distearyl adipic acid amide, N,N'-dioleyladipic acid amide, N,N'-distearylsebacic acid amide, N,N'-dioleylsebacic acid amide, and the like.

Examples of aliphatic amide are N,N-bis(2-hydroxyethyl) laurylamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) tridecylamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) myristyl amide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) pentadecylamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) palmitylamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) stearyl amide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) oleylamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) dococylamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl) octacocylamide, N,N'-bis(2-hydroxyethyl) cocoamide, N,N-bis(2-

hydroxyethyl)tallowamide, and the like. Examples of polyoxyalkylene of aliphatic amide are polyoxyethylenelaurylamideether, polyoxyethylenestearylamideether, polyoxyethyleneoleylamideether, polyoxyethylenecocoamideether, polyoxydethylenetallowamideether, and the like.

Examples of a hindered amine compound are 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-aryl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-(4-t-butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine, 1-benzyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylmaleate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)succinate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)adipate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)cevacate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)fumarate, bis(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-4-piperidyl)cevacate, bis(1-aryl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)phthalate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)cevacate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis(3,3,5,5-tetramethylpiperiazinone), 2-methyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)propioneamide, 2-methyl-2-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)imino-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-

piperidyl)propionamide, 1-propargyl-4- β -cyanoethoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-acetate, trimellitic acid-tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ester, 1-acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)dibutylmalonate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)dibenzyl-malonate, bis(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-4-piperidyl)dibenzyl-malonate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-*n*-butylmalonate, and the like.

Examples of a hindered amine compound are bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane-3,3-dicarboxylate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane-3,3-dicarboxylate, bis(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane-3,3-dicarboxylate, 1,3-bis[2,2'-[bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3-dioxacyclohexane-5,5-dicarboxylate)], bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2-[1-methylethyl[1,3-dioxacyclohexane-5,5-dicarboxylate]], 1,2-bis[2,2'-[bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2-methyl-1,3-dioxacyclohexane-5,5-dicarboxylate]], bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2-[2-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)]ethyl-2-methyl-1,3-dioxacyclohexane-5,5-dicarboxylate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,5-dioxaspiro[5.11]heptadecane-3,3-dicarboxylate, and the like.

Examples of a hindered amine compound are hexane-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine), toluene-2',4'-bis(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine), dimethyl-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-oxy)-silane, phenyl-tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-oxy)-silane, tris(1-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-phosphite, tris(1-propyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-phosphate, phenyl-[bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)]-phosphonate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid amide, tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxamide, and the like.

Examples of a hindered amine compound are 2-dibutylamino-4,6-bis(9-aza-3-ethyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]-3-undecylmethoxy)-s-triazine, 2-dibutylamino-4,6-bis(9-aza-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]-3-undecylmethoxy)-s-triazine, tetrakis(9-aza-3-ethyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]-3-undecylmethyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, tetrakis(9-aza-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]-3-undecylmethyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, tridecyl-tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-

butanetetracarboxylate, tridecyl·tris(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)1,2,3,4-butanetetracarboxylate, di(tridecyl)·bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)1,2,3,4-butanetetracarboxylate, di(tridecyl)·bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, 2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]heneicosane-21-one, 3,9-bis[1,1-dimethyl-2-{tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyloxycarbonyl)butylcarbonyloxy}ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, 3,9-bis[1,1-dimethyl-2-{tris(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)butylcarbonyloxy}ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, and the like.

Examples of a hindered amine compound are poly(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylacrylate), poly(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylacrylate), poly(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylmethacrylate), poly(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylmethacrylate), poly[[bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)itaconate][vinylbutylether]], poly[[bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)itaconate](vinylbutylether)], poly[[bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)itaconate][vinylcyclohexylether]], poly[[bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)itaconate][vinylcyclohexylether]], dimethylsuccinate-2-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)ethanol condensation products, and the like.

Examples of a hindered amine compound are

poly[hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]],

poly[ethylene[[2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-(diethylimino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[[2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-[(2-ethylhexyl)imino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)imino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-(cyclohexylimino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-morpholino-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-(butoxyimino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-

piperidyl)imino]], poly[[1,1,3,3-tetramethylbutyl)oxy]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], and the like.

Examples of a hindered amine compound are poly[oxy[6-[(1-piperidyl)-1,3,5-triazine-2,4-diyloxy-1,2-ethanediyl][(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxo-1,4-piperidyl)-1,2-ethanediyl][(3,3,5,5-tetramethyl-2-oxo-1,4-piperidyl)-1,2-ethanediyl]], poly[oxy[6-[1,1,3,3-tetramethylbutyl)imino]-1,3,5-triazine-2,4-diyloxy-1,2-ethanediyl][(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxo-1,4-piperidyl)-1,2-ethanediyl][(3,3,5,5-tetramethyl-2-oxo-1,4-piperidyl)-1,2-ethanediyl]], poly[[6-[(ethylacetyl)imino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], poly[[6-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylimino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]], and the like.

Examples of a hindered amine compound are 1,6,11-tris[{4,6-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)amino)-1,3,5-triazine-2-yl}amino]undecane, 1,6,11-tris[{4,6-bis(N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino)-1,3,5-triazine-2-yl}amino]undecane, 1,6,11-tris[{4,6-bis(N-octyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)amino)-1,3,5-triazine-2-

yl}amino]undecane, 1,6,11-tris[{4,6-bis(N-octyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino)-1,3,5-triazine-2-yl}amino]undecane, 1,5,8,12-tetrakis[4,6-bis(N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-butylamino)-1,3,5-triazine-2-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecane, 1,5,8,12-tetrakis[4,6-bis(N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-butylamino)-1,3,5-triazine-2-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecane, and the like.

Examples of an aminotriazine compound are 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine, 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine, 1,4-bis(3,5-diamino-2,4,6-triazinyl)butane, 3,9-bis[2-(3,5-diamino-2,4,6-triazaphenyl)ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, and the like.

Examples of metals for the above metal salts include lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, strontium, barium, zinc or aluminum. Those metal salts can exist as a normal salt or basic salt. Examples of preferred metal salts include fatty acid metal salts, alkanoyl lactic acid metal salts, aliphatic hydroxy acid metal salts, hydrotalcites, lithium aluminum complex hydroxide salts, metal oxides, metal hydroxides, metal carbonates, metal aliphatic phosphates, epoxy compounds, aliphatic amines, aliphatic amides, hindered amine compounds, aminotriazine compounds or a mixture thereof. Those halogen scavengers can be either alone or in combinations of two kinds or

more.

The amount of the halogen scavengers for addition is 0.001 to 2 weight parts to 100 weight parts of the polypropylene composition (PP) as a component A, preferably 0.005 to 1.5 weight parts, particularly preferably 0.01 to 1 weight part.

For the compositions according to the present invention, additives for polypropylene, other than the above halogen scavengers, can be used so as to accomplish the objects of the present invention. Examples of the additives include light stabilizers, metal deactivators, clarifiers, nucleating agents, lubricants, antistatic agents, anti-fogging agents, anti-blocking agents, anti-dropping agents, radical generators such as peroxide, flame retardants, flame retardant assistants, pigments, organic or inorganic anti-bacterial agents, inorganic fillers such as talc, mica, clay, wollastonite, zeolite, kaolin, bentonite, perlite, diatomaceous earth, asbestos, silicon dioxide, titanium dioxide, zinc sulfate, barium sulfate, magnesium sulfate, calcium silicate, aluminum silicate, glass fiber, potassium titanate, carbon fiber, carbon black, graphite or metal fiber, coupling agents such as silane-based, titanate-based, boron-based, aluminate-based or zirco aluminate-based coupling agents, inorganic fillers treated with a surface active agent such as a coupling agent and organic fillers such as wood meal, pulp, recycled paper, synthetic fiber or natural fiber.

The obtained polypropylene compositions can be mixed with a variety of additives or synthetic fiber if required. Examples of the additives include antioxidants, ultraviolet absorbers, antistatic agents, nucleating agents, lubricants, flame retardants, anti-blocking agents, colors, organic or inorganic fillers. Afterward, the compositions are usually subjected to heat treatment, melting and kneading. Further, the compositions are shaped to granulated-cut pellets and supplied to produce a variety of molded products.

Examples

Hereinafter the present invention will be explained in further details with reference to examples and comparative examples.

Definitions of the terms and measurement methods used in the examples and comparative examples are as follows. Further, in the following examples and comparative examples, polypropylene may be abbreviated as PP, and polyethylene as PE.

- (1) Intrinsic viscosity $[\eta]$: values of the limiting viscosity in tetralin at 135 °C measured with an Ostwald's viscometer produced by Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (unit : dl/g).
- (2) Melt tension (MS) : values measured with a Melt Tension II produced by Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. (unit : cN).
- (3) Crystallization temperature (Tc) : values measured with a

Differential Scanning Calorimetry VII produced by Perkin-Elmer, Ltd. of the temperature indicating the maximum value of the heat absorption at the crystallization of a polypropylene composition after raising the temperature from room temperature to 230 °C in the temperature rising condition of 30 °C/minute, maintaining the same temperature for 10 minutes, lowering the temperature to -20 °C in the condition of -20 °C/minute, maintaining the same temperature for 10 minutes, raising the temperature to 230 °C in the temperature rising condition of 20 °C/minute, maintaining the same temperature for 10 minutes, lowering the temperature to 150 °C in the condition of -180 °C/minute, and further lowering the temperature by -5 °C/minute (unit : °C).

(4) Thermal stability : pellets of a polyolefin composition were prepared by mixing 0.1 weight part of 2,6-di-t-butyl-p-cresol and 0.1 weight part of calcium stearate to 100 weight parts of polyolefin composition, and melting and mixing and then pelletizing the mixture at 230 °C with an extruder having a screw diameter of 40 mm.

Melt flow rates (MFR) (unit : g/10 minutes) of the pellets obtained in the above mentioned operation and the pellets obtained by further processing by the above mentioned melting and kneading, and pelletizing with the extruder two more times were measured based on the condition 14 of Table 1 of the JIS K 7210. The difference between the MFRs of the pellets finally obtained

and the pellets initially obtained (final pellets' MFR - initial pellets' MFR = Δ MFR) was calculated as the thermal stability.

A smaller difference (Δ MFR) indicates a better thermal stability.

(5) Coloring-preventing property : Using the same pellets used in measuring the above mentioned thermal stability, the yellowness index (YI) of the pellets obtained initially and the pellets finally obtained by further processing by the pelletization of two more times were measured based on the JIS K7103, and the difference between the yellowness index of the pellets finally obtained and the pellets initially obtained (Δ YI = final pellets' YI - initial pellets' YI) was calculated.

A smaller difference (YI) indicates a better coloring-preventing property.

Example 1

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

0.3 liter of decane, 48 g of magnesium chloride anhydride, 170 g of orthotitanate-n-butyl and 195 g of 2-ethyl-1-hexanol were mixed in a stainless steel polymerization reactor with an agitator, then dissolved by kneading at 130 °C for one hour to form a uniform solution. The uniform solution was heated to 70 °C, then 18 g of di-i-butyl phthalate was added thereto while kneading. One hour later, 520 g of silicon tetrachloride was

added over 2.5 hour to have a solid precipitated and further maintained at 70 °C for one hour. The solid was separated from the solution and washed with hexane to obtain a solid product.

All the solid product was mixed with 1.5 liters of titanium tetrachloride dissolved in 1.5 liters of 1,2-dichloroethane. 36 g of di-*i*-butyl phthalate was added thereto and the mixture was reacted for two hours at 100 °C while kneading. The liquid phase portion was eliminated by decantation at the same temperature, then 1.5 liters of 1,2-dichloroethane and 1.5 liters of titanium tetrachloride were added and maintained at 100 °C for two hours while kneading. Then by washing with hexane and drying, a supported titanium catalyst component (transitional metal compound catalyst component) containing 2.8 weight % of titanium was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 5 liter capacity stainless steel polymerization reactor having an inclined-turbine agitator, 2.8 liters of *n*-hexane, 4 millimole of triethyl aluminum (organic metal compound (AL1)) and 9.0 g of the supported titanium catalyst component prepared as mentioned above (5.26 millimole per 1 mole Ti atom) were added, and then 20 g of propylene was supplied to conduct a preliminary polymerization for 10 minutes at -2 °C.

Polymer generated in a preliminary polymerization obtained

in the same conditions was analyzed and it was found that 2 g of propylene became polypropylene (B) per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity [η_B] of the polypropylene (B) measured in tetralin of 135 °C was 2.8 dl/g.

After the reaction period, unreacted propylene was discharged outside the reaction container. After substituting the gas phase portion in the polymerization reactor with a nitrogen gas, ethylene was supplied continuously for two hours so as to maintain the inside pressure at 0.59 MPa with an inside temperature of -1 °C to conduct the preliminary activation.

Polymer generated in a preliminary activated polymerization obtained in the same conditions was analyzed and it was found that 24 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity [η_{T2}] measured in tetralin at 135 °C was 31.4 dl/g.

The amount (W_2) of polyethylene (A) per 1 g of the supported titanium catalyst component generated in the preliminary activating polymerization with ethylene can be calculated as the difference between the polymer generation amount (W_{T2}) per 1 g of the supported titanium catalyst component after the preliminary activating treatment and the polypropylene (B) generation amount (W_1) per 1 g of the supported titanium catalyst component after the preliminary polymerization by the following formula :

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

The intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of polyethylene (A) generated in the preliminary activating polymerization with ethylene can be calculated from the intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of polypropylene (B) generated in the preliminary polymerization and the intrinsic viscosity $[\eta_{T2}]$ of the polymer generated in the preliminary activating treatment by the following formula :

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

According to the above mentioned formulae, the amount of the polyethylene (A) generated in the preliminary activating polymerization with ethylene was 22g per 1 g of the supported titanium catalyst component and the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ was 34.0 dl/g.

After the reaction period, unreacted ethylene was discharged outside the polymerization reactor. After substituting the gas phase portion of the polymerization reactor with a nitrogen gas and adding 1.6 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E1)), 20 g of propylene was supplied and maintained for 10 minutes at 1 °C to conduct the addition polymerization after the preliminary activating treatment.

Polymer generated in an addition polymerization obtained in the same conditions was analyzed and it was found that 26 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_{T3}]$ measured in

tetralin at 135 °C was 29.2 dl/g. The generation amount (W_3) of polypropylene generated in the addition polymerization calculated as mentioned above was 2 g per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_c]$ was 2.8 dl/g.

After the reaction period, unreacted propylene was discharged outside the polymerization reactor. The gas phase portion of the polymerization reactor was substituted with a nitrogen gas once to obtain the preactivated catalyst slurry of the main (co-)polymerization.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 500 liter capacity stainless steel polymerization reactor with an agitator, 240 liters of n-hexane, 780 millimole of triethyl aluminum (organic metal compound (AL2)), 78 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E2)) and 1/2 amount of the preactivated catalyst slurry obtained as mentioned above were added at 20 °C. Then after introducing 55 liters of hydrogen into the polymerization reactor and raising the temperature to 70 °C, propylene was continuously supplied into the polymerization reactor so as to maintain the pressure of the gas phase portion in the polymerization reactor at 0.79 MPa for two hours in the condition of the polymerization temperature of

70 °C to conduct the main polymerization of propylene.

After the polymerization duration, 1 liter of methanol was introduced to the polymerization reactor and the catalyst deactivation reaction was conducted at 70 °C for 15 minutes. Then after discharging the unreacted gas, the solvent was separated and the polymer was dried to obtain 40.1 kg of a polymer having the intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 1.97 dl/g.

The obtained polymer was a polypropylene composition containing 0.25 weight % of the polyethylene (A) according to the preliminary activating polymerization as the (a) component and the intrinsic viscosity $[\eta_P]$ of the polypropylene as the (b) component was 1.89 dl/g.

0.1 weight part of 2,6-di-t-butyl-p-cresol and 0.1 weight part of calcium stearate were mixed to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition. The mixture was pelletized at 230 °C with an extruder having a screw diameter of 40 mm to have pellets. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 3.5 g/10 minutes, 122.5 °C and 4.9 cN, respectively. Detailed physical properties are shown in Table 1.

Example 2 and Comparative Example 1

Polypropylene compositions were produced using the same conditions as in example 1 except that the preliminary activating

polymerization conditions with ethylene were changed to change the generated amount of polyethylene (A) to prepare the evaluation specimens of example 2 and comparative example 1.

Various physical properties of the obtained polypropylene compositions are shown in Table 1.

Comparative Example 2

A polypropylene composition was produced using the same conditions as in example 1 (2) except that the preliminary activating polymerization with ethylene was replaced by the procedure that the 220 g of propylene was supplied into the polymerization reactor in three steps; 80 g at initiating the preliminary activating polymerization, 80 g at 30 minutes after the initiation and 60 g at one hour after the initiation to prepare the evaluation specimen of comparative example 2.

Various physical properties of the obtained polypropylene composition are shown in Table 1.

Comparative Example 3

A polypropylene composition was produced using the same conditions as in example 1 except that the preliminarily activated polymerization with ethylene of the supported catalyst component containing titanium was not conducted.

Various physical properties of the obtained polypropylene compositions are shown in Table 1.

Comparative Example 4

After providing a nitrogen gas atmosphere in a stainless steel polymerization reactor having an inclined-turbine agitator, 10 kg of propylene homopolymer powders having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 1.67 dl/g and an average particle size of 150 μm obtained by the slurry polymerization of propylene in n-hexane using a catalyst prepared by combining a catalyst titanium component comprising a titanium trichloride composition, diethyl aluminum chloride and diethylene glycol dimethyl ether as the third component were added. Then after repeating 10 times the operation to have a vacuum inside the polymerization reactor and supplying a nitrogen gas to the atmospheric pressure, a 70 weight % concentration toluene solution of 0.35 mole of di-2-ethyl hexyl peroxydicarbonate (reforming agent) was added and mixed in the nitrogen gas atmosphere at 25 °C while kneading. The temperature in the polymerization reactor was raised to 120 °C and maintained for 30 minutes for reaction. After the reaction period, the temperature in the polymerization reactor was raised to 135 °C and the after-treatment was conducted at the same temperature for 30 minutes. After the after-treatment, the polymerization reactor was cooled to the room temperature and then opened to obtain polypropylene.

0.1 weight part of 2,6-di-t-butyl-p-cresol and 0.1 weight part of calcium stearate were mixed to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition. The mixture was pelletized

at 230 °C with an extruder having a screw diameter of 40 mm to form pellets to prepare the evaluation specimen of comparative example 4.

Various physical properties of the pellets obtained in the examples 1-2 and the comparative examples 1-4 were evaluated and the results are shown in Table 1.

Table 1

	Examples		Comparative Examples			
	1	2	1	2 ³	3	4
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
Generated amount 1 (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
Composition ratio 2 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	34.0	34.0	34.0	2.8	—	—
Generated amount 1 (g/g)	22.0	4.5	0.005	22.0	—	—
Composition ratio 2 (wt%)	0.25	0.05	0.0001	0.25	—	—
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
Generated amount 1 (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
Composition ratio 2 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
Composition ratio 2 (wt%)	99.7	99.9	100	99.7	100	100
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.97	1.92	1.89	1.89	1.89	1.67
Melt tension (MS) (cN)	4.9	2.0	1.0	0.8	0.8	7.2
Crystallization temperature (°C)	122.5	121.3	117.0	116.2	116.0	129.4
MFR initial (g/10 minutes)	3.5	4.1	4.5	4.5	4.5	9.2
final (g/10 minutes)	3.6	4.3	4.6	4.6	4.6	17.5
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	8.3

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Note 3 : Comparative example 2; propylene was used as the monomer for the preliminary activation.

Example 3

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

37.5 liters of decane, 7.14 kg of magnesium chloride anhydride, 35.1 liters of 2-ethyl-1-hexanol were mixed in a stainless steel polymerization reactor with an agitator, then dissolved by kneading at 140 °C for 4 hours to provide a uniform solution. To the uniform solution, 1.67 kg of phthalic anhydride was added and further kneaded and mixed for one hour at 130 °C to dissolve the phthalic anhydride into the uniform solution.

After cooling all the obtained uniform solution to a room temperature (23 °C), all the uniform solution was dropped into 200 liters of titanium tetrachloride maintained at -20 °C over three hours. After the dropping, the solution was heated to 110 °C over four hours. When the temperature reached 110 °C, 5.03 liters of di-i-butyl phthalate was added and kneaded for two hours at 110 °C for reaction. After the two hour reaction, the solid portion was collected by heat filtration. The solid portion was resuspended with 275 liters of titanium tetrachloride, and maintained at 110 °C for two hours again for reaction.

After the reaction, again the solid portion was collected by heat filtration. The solid portion was washed with n-hexane sufficiently so that titanium radicals are not detected in the

rinsing liquid. Subsequently, the solvent was separated by filtration, and the solid portion was dried under a reduced pressure to obtain a supported titanium catalyst component (transitional metal compound catalyst component) containing 2.4 weight % of titanium.

(2) Preparation of preactivated catalyst

After substituting a 30 liter capacity stainless steel polymerization reactor having an inclined-turbine agitator with a nitrogen gas, 18 liters of n-hexane, 60 millimole of triethyl aluminum (organic metal compound (AL1)) and 150 g of the supported titanium catalyst component prepared as mentioned above (75.16 millimole per 1 mole titanium atom) were added, then 210 g of propylene was supplied to conduct a preliminary polymerization for 20 minutes at -1°C .

Polymer generated in a preliminary polymerization obtained under the same conditions was analyzed and it was found that 1.2 g of polypropylene (B) was generated per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_B]$ measured in tetralin at 135°C of polypropylene (B) was 2.7 dl/g.

After the reaction period, unreacted propylene was discharged outside the polymerization reactor. After substituting the gas phase portion with a nitrogen gas once, ethylene was supplied continuously for three hours to the polymerization reactor so as to maintain the inside pressure at

0.59 MPa with the inside temperature at -1°C to conduct the preliminary activating polymerization.

Polymer generated in a preliminary activating polymerization obtained in the same conditions was analyzed and it was found that 33.2 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta]_{T_2}$ measured in tetralin at 135°C was 29.2 dl/g.

The amount of polyethylene (A) generated in the preliminary activating polymerization with ethylene per 1 g of the supported catalyst component containing titanium and the intrinsic viscosity $[\eta]_A$ were found to be 32 g per 1 g of the supported titanium catalyst component and 30.2 dl/g, respectively.

After the reaction period, unreacted ethylene was discharged outside the polymerization reactor. After substituting the gas phase portion with a nitrogen gas once, and adding 22.5 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E1)) into the polymerization reactor, 385 g of propylene was supplied and maintained for 20 minutes at 0°C to conduct the addition polymerization after the preliminary activating treatment. After the reaction period, unreacted propylene was discharged outside the reaction container and the gas phase portion of the reaction container was substituted with nitrogen to obtain a preactivated catalyst slurry of the main (co-)polymerization.

Polymer generated in an addition polymerization obtained

using the same conditions was analyzed and it was found that 35.4 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_{T3}]$ of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 27.6 dl/g.

From the above mentioned results, the amount of polypropylene generated in the addition polymerization was 2.2 g per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_C]$ was 2.8 dl/g.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 110 liter capacity continuous horizontal gas phase polymerization reactor with an agitator (length/diameter = 3.7), 25 kg of polypropylene powders were introduced, and further 0.61 g/h of the preactivated catalyst slurry as the supported titanium catalyst component and 15 weight % n-hexane solution of triethyl aluminum (organic metal compound (AL2)) and diisopropyl dimethoxy silane (electron donor (E2)) were continuously supplied so that the respective molar ratios became 90 and 15 based on the titanium atoms in the supported titanium catalyst component.

Further, under the condition of polymerization temperature of 70 °C, hydrogen was supplied so as to have the hydrogen/propylene ratio in the polymerization reactor became 0.006, and further, propylene was supplied so as to maintain the

pressure inside the polymerization reactor at 2.15 MPa to conduct the gas phase polymerization of propylene continuously for 150 hours.

During the polymerization period, polymer was taken out from the polymerization reactor at the rate of 11 kg/h so as to maintain the polymer level in the polymerization reactor at 60 volume %.

The taken-out polymer was treated by contacting with a nitrogen gas containing 5 volume % of water vapor at 100 °C for 30 minutes to obtain a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 1.80 dl/g.

The ratio of polyethylene (A) generated by the preliminary activating treatment in the polymer was 0.18 weight % and the intrinsic viscosity $[\eta_P]$ of polypropylene was 1.75 dl/g.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 6.0 g/10 minutes, 122.0 °C and 2.5 cN, respectively.

Example 4

A polypropylene composition was produced using the same conditions as example 3 except that the hydrogen/propylene ratio in the gas phase was altered to 0.008 to change the MFR in example 3 to prepare the evaluation specimen of example 4.

Various physical properties of the obtained polypropylene composition are shown in Table 2.

Comparative Example 5

A polymer was produced using the same conditions as example 3 except that the preliminary activating polymerization with ethylene was not conducted to prepare the evaluation specimen of comparative example 5.

Various physical properties of the obtained polymer are shown in Table 2.

Example 5

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 3, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same preliminary activating polymerization conditions the same as example 3 (2) except that the reaction temperature was 0 °C, 30 g of propylene was supplied in addition to ethylene and the reaction temperature was 45 minutes, a preactivated catalyst slurry was obtained.

A catalyst obtained by processing with the preliminary activating treatment using the same conditions was analyzed and it was found that 23.2 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic

viscosity [η_{T2}] of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 21.5 dl/g and an ethylene-propylene random copolymer (A) having an intrinsic viscosity [η_A] of 22.5 dl/g and a propylene polymerization unit containing ratio of 0.7 weight % (constant by C-NMR) was generated in the amount of 22 g per 1 g of the supported titanium catalyst component by the preliminary activating treatment.

A polymer obtained by the addition polymerization after the preliminary activating treatment using the same conditions was analyzed and it was found that 25.3 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity [η_{T3}] of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 19.9 dl/g and a polymer having an intrinsic viscosity [η_C] of 2.2 dl/g was generated in the amount of 2.1 g per 1 g of the supported titanium catalyst component by the addition polymerization.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

A polymer having an intrinsic viscosity [η_T] of 1.54 dl/g and the ethylene polymerization unit of 0.8 weight % was obtained at the rate of 11.6 kg/h by conducting the gas phase polymerization for 150 hours continuously using the same conditions as example 3 (3) except that the preactivated catalyst slurry obtained in the above mentioned (2) was used as the

preactivated catalyst slurry, the hydrogen/propylene ratio in the gas phase was 0.012, and ethylene was supplied in addition to propylene so that the ratio with respect to the propylene concentration in the polymerization reactor is kept at 0.003 continuously.

The ratio of the ethylene-propylene random copolymer (A) in the polymer generated in the preliminary activating treatment was 0.12 weight %, and the intrinsic viscosity $[\eta_p]$ of the propylene-ethylene copolymer was 1.52 dl/g.

Subsequently, in the same conditions as example 1 (3), polypropylene composition pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 15.4 g/10 minutes, 121.2 °C and 1.4 cN, respectively.

Comparative Example 6

A polymer was produced using the same conditions as example 5 except that the preliminary activating polymerization with ethylene and propylene was not conducted to prepare the evaluation specimen of comparative example 6.

Various physical properties of the obtained polymer are shown in Table 2.

Comparative Example 7

Only the preliminary activating polymerization with ethylene

in example 1 (2) was conducted without the preliminary polymerization with propylene nor the addition polymerization. 1 liter of methanol was added to the obtained preactivated catalyst slurry to conduct the deactivation of the catalyst for one hour at 70 °C. After the reaction, polyethylene was separated from the slurry by filtration, then dried under a reduced pressure to obtain 200 g of polyethylene having an intrinsic viscosity [η_A] of 32.5 dl/g.

20 kg of polypropylene obtained by the main polymerization of propylene without the preliminary activating polymerization with ethylene nor the addition polymerization with propylene in example 1 (2), and 50 g of the above mentioned prepared polyethylene were mixed. Further, 20 g of 2,6-di-t-butyl-p-cresol and 20 g of calcium stearate were added and mixed for 3 minutes in a 100 liter capacity Henschel mixer. Then the mixture was pelletized with an extruder having a screw diameter of 40 mm at 230 °C to prepare the evaluation specimen of comparative example 7.

Various physical properties of the obtained pellets include an intrinsic viscosity [η_T] of 1.97 dl/g, MFR of 3.5 g/10 minutes, the crystallization temperature of 116.2 °C and the melt tension (MS) of 1.0 cN.

Table 2

	Examples			Comparative Examples		
	3	4	5 ³	5	6	7 ⁴
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	—
Generated amount ¹ (g/g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	—
Composition ratio ² (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	30.2	30.2	22.5	—	—	32.5
Generated amount ¹ (g/g)	32.0	32.0	22.0	—	—	—
Composition ratio ² (wt%)	0.18	0.17	0.12	—	—	0.25
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.2	2.8	2.2	—
Generated amount ¹ (g/g)	2.2	2.2	2.1	2.2	2.1	—
Composition ratio ² (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.75	1.63	1.52	1.75	1.52	1.89
Composition ratio ² (wt%)	99.8	99.8	99.9	100	100	99.7
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.75	1.63	1.52	1.75	1.52	1.89
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.80	1.68	1.54	1.75	1.52	1.97
Melt tension (MS) (cN)	2.5	2.4	1.4	0.6	0.3	1.0
Crystallization temperature (°C)	122.0	122.7	121.2	116.1	115.2	116.2
MFR initial (g/10 minutes)	6.0	8.1	15.4	7.2	16.7	3.5
final (g/10 minutes)	6.1	8.0	15.2	7.4	16.5	3.6
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	-0.1	-0.2	0.2	-0.2	0.1

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene- α -olefin (co-)polymer composition

Note 3 : Comparative example 5; a gas mixture of ethylene and propylene was used as the monomer for the preliminary activation

Note 4 : Comparative example 7; mechanical simple mixing of polyethylene and main polymerization polypropylene

Example 6

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 3, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 3, a preactivated catalyst slurry was obtained.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

Using the same conditions as example 3 except that hydrogen was supplied so as to have the hydrogen/propylene ratio in the polymerization reactor (I) at 0.002, and propylene was further supplied to maintain the inside pressure of the polymerization reactor at 1.77 MPa to implement the polymerization process (I).

A polymer obtained by the polymerization process using the same conditions was analyzed and it was found that the MFR was 1.1 g/10minutes, the intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of the polymer measured in tetralin of 135 °C was 2.39 dl/g. The intrinsic viscosity $[\eta_p]$ of polypropylene in the polymerization process (I) was 2.32 dl/g.

The polymer obtained in the above mentioned process was continuously supplied to a polymerization reactor (II) of 60 °C so as to maintain the hydrogen/propylene ratio and the

hydrogen/ethylene ratio in the polymerization reactor at 0.003 and 0.2, respectively, and to maintain the pressure inside the polymerization reactor at 1.57 MPa to implement the polymerization process (II).

During the polymerization period, polymer was taken out from the polymerization reactor at the rate of 9.4 kg/h so as to maintain the polymer level in the polymerization reactor at 60 volume %.

The taken-out polymer was treated by contacting with a nitrogen gas containing 5 volume % of water vapor at 100 °C for 30 minutes to obtain a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 2.69 dl/g.

The ratio of polyethylene (A) generated by the preliminary activating treatment in the polymer was 0.21 weight % and the intrinsic viscosity $[\eta_P]$ of the polypropylene- α -olefin block copolymer composition (b) was 2.63 dl/g.

The polymerization ratio between the polymerization process (I) and the polymerization process (II) was calculated by preparing copolymers having different reaction amount ratios of ethylene/propylene beforehand, and using this as the standard sample to make a calibration curve with the infrared absorption spectrum and find the ethylene/propylene reaction amount ratio in the polymerization process (II), and further calculated from the ethylene containing amount in the entire polymer. The results

are shown in Table 3.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 0.52 g/10 minutes, 121.9 °C and 5.2 cN, respectively.

Example 7

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 1, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

In the preliminary activating polymerization conditions the same as example 1, a preactivated catalyst slurry was obtained.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 500 liter capacity stainless steel polymerization reactor with an agitator, 240 liters of n-hexane, 780 millimole of triethyl aluminum (organic metal compound (AL2)), 78 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E2)) and 1/2 amount of the preactivated catalyst slurry obtained as mentioned above were added at 20 °C. Then after introducing 100 liters of hydrogen into the polymerization reactor and raising the

temperature to 70 °C, propylene was continuously supplied into the polymerization reactor so as to maintain the pressure of the gas phase portion at 0.79 MPa for 90 minutes at the polymerization temperature of 70 °C to conduct the polymerization process (I). After the polymerization process (I), supply of propylene was terminated and the temperature inside the polymerization reactor was cooled to 30 °C, and then hydrogen and unreacted propylene were discharged. A part of the polymerized slurry was taken out for measuring the MFR, which was found to be 7.5.

After raising the temperature inside the polymerization reactor to 60 °C, 30 liters of hydrogen was introduced to the polymerization container, and ethylene and propylene were supplied so as to have the supply ratio of the ethylene become 35 weight % continuously for two hours. The entire supplied amount of the ethylene was 7.5 kg.

After the polymerization period, 1 liter of methanol was introduced to the polymerization reactor and the deactivation of catalyst was conducted at 70 °C for 15 minutes. Then after discharging the unreacted gas, the solvent was separated and the polymer was dried to obtain 40.5 kg of a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 1.95 dl/g.

The obtained polymer was a propylene- α -block polymer composition containing 0.26 weight % of polyethylene (A)

according to the preliminary activating polymerization as the (a) component and the intrinsic viscosity $[\eta_p]$ of the propylene- α -block polymer composition as the (b) component was 1.87 dl/g.

The polymerization ratio between the polymerization process (I) and the polymerization process (II) was calculated by preparing copolymers having different reaction amount ratios of ethylene/propylene beforehand, and using this as the standard sample to make a calibration curve with the infrared absorption spectrum and find the ethylene/propylene reaction amount ratio in the polymerization process (II), and further calculated from the ethylene containing amount in the entire polymer. The results are shown in Table 3.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 3.0 g/10 minutes, 121.5 °C and 2.1 cN, respectively.

Example 8

The polymerization process (I) was conducted using the same conditions as example 7 (3), except that the production conditions of the main (co-)polymer composition were altered, that is, after supplying so as to have the propylene/ethylene ratio at 0.3 in the first stage, 50 liters of hydrogen was introduced inside the polymerization reactor and the temperature

was raised to 60 °C, propylene was supplied continuously for 90 minutes under the condition of the polymerization temperature of 60 °C and maintaining the gas phase pressure inside the polymerization reactor at 0.79 MPa. After the polymerization process (I), supply of propylene and ethylene was terminated and the temperature inside the container was cooled to 30 °C, then hydrogen and unreacted propylene were discharged. A part of the polymerized slurry was taken out for measuring the MFR, which was found to be 3.0.

After raising the temperature inside the container to 60 °C, 50 liters of hydrogen was introduced to the polymerization reactor, and ethylene and propylene were supplied so as to have the supply ratio of the ethylene become 35 weight % continuously for two hours. The entire supply amount of ethylene was 8.2 kg.

After the polymerization period, 1 liter of methanol was introduced to the polymerization reactor and the deactivation of catalyst was conducted at 70 °C for 15 minutes. Then after discharging the unreacted gas, the solvent was separated and the polymer was dried to obtain 40.5 kg of a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 2.08 dl/g.

The obtained polymer was a propylene- α -olefin block copolymer composition containing 0.24 weight % of polyethylene (A) according to the preliminary activating polymerization as the (a) component and the intrinsic viscosity $[\eta_P]$ of the

polypropylene- α -olefin block copolymer composition as the (b) component was 2.00 dl/g.

The polymerization ratio between the polymerization process (I) and the polymerization process (II) was calculated by preparing copolymers having different reaction amount ratios of ethylene/propylene beforehand, and using this as the standard sample to make a calibration curve with the infrared absorption spectrum and find the ethylene/propylene reaction amount ratio in the polymerization process (II), and further calculated from the ethylene containing amount in the entire polymer. The results are shown in Table 3.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 2.0 g/10 minutes, 116.8 °C and 2.5 cN, respectively.

Comparative Example 8

Using the same conditions as comparative example 5, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the supported titanium catalyst slurry, a propylene- α -olefin block copolymer composition was produced using the same conditions as example 6 (3) to prepare an evaluation specimen of comparative example 8.

Various physical properties of the obtained propylene- α -

olefin block copolymer composition are shown in Table 3.

Comparative Example 9

Using the same conditions as comparative example 3, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the supported titanium catalyst slurry, a propylene· α -olefin block copolymer composition was produced using the same conditions as example 7 (3) to prepare an evaluation specimen of comparative example 9.

Various physical properties of the obtained propylene· α -olefin block copolymer composition are shown in Table 3.

Comparative Example 10

Using the same conditions as comparative example 3, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the supported titanium catalyst slurry, a propylene· α -olefin block copolymer composition was produced using the same conditions as example 8 (3) to prepare an evaluation specimen of comparative example 10.

Various physical properties of the obtained propylene· α -olefin block copolymer composition are shown in Table 3.

Table 3

	Examples			Comparative Examples		
	6	7	8	8	9	10
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.7	2.8	2.8	2.7	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	1.2	2.0	2.0	1.2	2.0	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	30.2	34.0	34.0	—	—	—
Generated amount ¹ (g/g)	32.0	22.0	22.0	—	—	—
Composition ratio ² (wt%)	0.21	0.26	0.24	—	—	—
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.2	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Polymerization process (I) Ethylene (wt%)	0	0	2.1	0	0	2.1
Intrinsic viscosity [η_{pp}] (dl/g)	2.32	1.60	1.88	2.29	1.71	1.98
Composition ratio ² (wt%)	85.7	78.8	82.3	86.1	78.6	81.9
Polymerization process (II) Ethylene (wt%)	57	65	81	56	66	80
Intrinsic viscosity [η_{RC}] (dl/g)	4.84	3.22	2.96	5.29	2.97	2.70
Composition ratio ² (wt%)	14.1	20.9	17.4	13.9	21.4	18.1
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_p] (dl/g)	2.63	1.87	2.00	2.71	1.98	2.11
Propylene (co-)polymer composition Ethylene (wt%)	8.2	13.8	14.3	7.8	14.1	14.5
Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	2.69	1.95	2.08	2.71	1.98	2.11
Melt tension (MS) (cN)	5.2	2.1	2.5	3.3	0.8	1.1
Crystallization temperature (°C)	121.9	121.5	116.8	116.0	115.8	110.3
MFR initial (g/10 minutes)	0.52	3.0	2.0	0.48	2.8	2.1
final (g/10 minutes)	0.51	3.1	1.9	0.48	2.9	2.0
Δ MFR (g/10 minutes)	-0.01	0.1	-0.1	0.00	0.1	-0.1

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Example 9

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal component

Using the same conditions as example 1, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 1, a preactivated catalyst slurry was obtained.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 500 liter capacity stainless steel polymerization container with an agitator, 240 liters of n-hexane, 780 millimole of triethyl aluminum (organic metal compound (AL₂)), 78 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E₂)) and 1/2 amount of the preactivated catalyst slurry obtained as mentioned above were added at 20 °C. Then after supplying so as to have the hydrogen/propylene ratio and the propylene/ethylene ratio at 0.04 and 0.03 respectively and the temperature was raised to 60 °C, polypropylene, hydrogen and ethylene were supplied continuously for two hours while maintaining the gas phase pressure inside the polymerization reactor at 0.79 MPa to implement the copolymerization of propylene· α -olefin.

After the polymerization period, 1 liter of methanol was

introduced into the polymerization reactor and the deactivation of catalyst was conducted at 60 °C for 15 minutes. Then after discharging unreacted gas, solvent was separated and the polymer was dried to obtain 41.0 kg of a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 1.91 dl/g.

The obtained polymer was a polypropylene- α -olefin random copolymer composition containing 0.24 weight % of polyethylene (A) according to the preliminary activating polymerization as the (a) component and the intrinsic viscosity $[\eta_p]$ of the propylene- α -olefin copolymer as the (b) component was 1.83 dl/g.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 3.7 g/10 minutes, 115.2 °C and 1.8 cN, respectively.

Example 10

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 3, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 3, a preactivated catalyst slurry was obtained.

(3) Production of polypropylene composition (main

(co-)polymerization of propylene)

25 kg of polypropylene powders were introduced to a 110 liter capacity continuous type horizontal gas phase reactor (length/diameter = 3.7) with an agitator, and further, a preactivated catalyst slurry as the supported titanium catalyst component at the rate of 0.81 g/h, and 15 weight % n-hexane solution of triethyl aluminum (organic metal compound (AL2)) and diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E2)) were supplied continuously so as to have the molar ratios with respect to titanium atoms in the supported titanium catalyst component of 90 and 15, respectively.

Under the condition of the polymerization temperature of 60 °C, hydrogen and ethylene were supplied so as to have the hydrogen/propylene ratio and the ethylene/propylene ratio in the polymerization reactor of 0.02. Further, by supplying propylene so as to maintain the pressure inside the polymerization reactor at 1.77 MPa to conduct the gas phase polymerization of propylene continuously for 150 hours.

During the polymerization period, polymer was taken out from the polymerization reactor at the rate of 12 kg/h so as to keep the polymer level inside the polymerization reactor at 60 volume %.

The taken-out polymer was treated by contacting with a nitrogen gas containing 5 volume % of water vapor at 100 °C for

30 minutes to obtain a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_T]$ of 1.95 dl/g.

The ratio of polyethylene (A) generated by the preliminary activating treatment in the polymer was 0.22 weight % and the intrinsic viscosity $[\eta_P]$ of the propylene- α -olefin block copolymer composition (b) was 1.89 dl/g.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 3.2 g/10 minutes, 110.0 °C and 1.9 cN, respectively.

Example 11

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 1, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 1, a preactivated catalyst slurry was obtained.

(3) Production of polypropylene composition (main (co)polymerization of propylene)

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 500 liter capacity stainless steel polymerization reactor with an agitator, 240 liters of n-hexane, 780 millimole of triethyl aluminum

(organic metal compound (AL₂)), 78 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E₂)) and 1/2 amount of the preactivated catalyst slurry obtained as mentioned above were added at 20 °C. Then after supplying so as to have the hydrogen/propylene ratio, the hydrogen/ethylene ratio and the propylene/butene-1 ratio of 0.08, 0.025 and 0.038, respectively and the temperature was raised to 60 °C, propylene, hydrogen, ethylene and butene-1 were supplied continuously for two hours while maintaining the gas phase pressure inside the polymerization reactor at 0.79 MPa to implement the copolymerization of propylene· α -olefin.

After the polymerization period, 1 liter of methanol was introduced into the polymerization reactor and the deactivation of catalyst was conducted at 60 °C for 15 minutes. Then after discharging unreacted gas, solvent was separated and the polymer was dried to obtain 39.6 kg of a polymer having an intrinsic viscosity [η_T] of 1.67 dl/g.

The obtained polymer was a propylene· α -olefin copolymer composition containing 0.25 weight % of polyethylene (A) according to the preliminary activating polymerization as the (a) component and the intrinsic viscosity [η_P] of the propylene· α -olefin copolymer composition as the (b) component was 1.59 dl/g.

Subsequently, using the same conditions as example 1, polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical

properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 7.6 g/10 minutes, 110.3 °C and 1.3 cN, respectively.

Comparative Example 11

Using the same conditions as comparative example 3, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the supported titanium catalyst slurry, a propylene- α -olefin block copolymer composition was produced using the same conditions as example 9 (3) to prepare an evaluation specimen of comparative example 11.

Various physical properties of the obtained propylene- α -olefin block copolymer composition are shown in Table 4.

Comparative Example 12

Using the same conditions as comparative example 5, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the supported titanium catalyst slurry, a propylene- α -olefin block copolymer composition was produced using the same conditions as example 10 (3) to prepare an evaluation specimen of comparative example 12.

Various physical properties of the obtained propylene- α -olefin block copolymer composition are shown in Table 4.

Comparative Example 13

Using the same conditions as comparative example 3, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the

supported titanium catalyst slurry, a propylene- α -olefin block copolymer composition was produced using the same conditions as example 11 (3) to prepare an evaluation specimen of comparative example 13.

Various physical properties of the obtained propylene- α -olefin block copolymer composition are shown in Table 4.

Table 4

	Examples			Comparative Examples		
	9	10	11	11	12	13
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.8	2.7	2.8	2.8	2.7	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	1.2	2.0	2.0	1.2	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	34.0	30.2	34.0	—	—	—
Generated amount ¹ (g/g)	22.0	32.0	22.0	—	—	—
Composition ratio ² (wt%)	0.24	0.22	0.25	—	—	—
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.2	2.0	2.0	2.2	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
Polymerization process Ethylene (wt%)	2.7	4.6	2.4	2.5	4.9	2.4
Butene-1 (wt%)	0	0	3.9	0	0	3.8
Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.83	1.89	1.59	1.97	1.97	1.69
Composition ratio ² (wt%)	99.7	99.8	99.7	100	100	100
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.83	1.89	1.59	1.97	1.97	1.69
Propylene (co-)polymer composition Ethylene (wt%)	2.9	4.8	2.7	2.5	4.9	2.4
Butene-1 (wt%)	0	0	3.9	0	0	3.8
Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.91	1.95	1.67	1.97	1.97	1.69
Melt tension (MS) (cN)	1.8	1.9	1.3	0.7	0.7	0.3
Crystallization temperature (°C)	115.2	110.0	110.3	109.4	102.9	104.8
MFR initial (g/10 minutes)	3.7	3.2	7.6	3.5	3.1	8.1
final (g/10 minutes)	3.6	3.0	7.6	3.4	2.9	7.9
Δ MFR (g/10 minutes)	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	-0.2	-0.2

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Example 12

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 1, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 1, a preliminary activating polymerization with ethylene and an addition polymerization with propylene were conducted without a preliminary polymerization with propylene.

A polymer obtained by the preliminary activating polymerization process in the same conditions was analyzed and it was found that 22.2 g of polyethylene (A) existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 32.5 dl/g.

A polymer generated by the preliminary activating polymerization process using the same conditions and further treated by an addition polymerization was analyzed and it was found that 2.0 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component only by the addition polymerization, and the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 2.3 dl/g.

(3) Production of polypropylene composition (main

(co-)polymerization of propylene)

Using the prepared preactivated catalyst, the main polymerization of propylene was conducted using the same conditions as example 1 to produce polypropylene. The obtained polypropylene was pelletized using the same conditions as example 1 to obtain an evaluation specimen of comparative example 12.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 5.

Comparative Example 14

A preactivated catalyst was prepared using the same conditions as example 1 except that the preliminary activating polymerization with propylene or the preliminary activating polymerization with ethylene was not conducted and only the addition polymerization with propylene was conducted. The obtained preactivated catalyst was used for the main polymerization of propylene using the same conditions as example 1 to produce polypropylene. The obtained polypropylene was pelletized using the same conditions as example 1 to obtain an evaluation specimen of comparative example 14.

Various physical properties of comparative example 14 are shown in Table 5.

Example 13 and Comparative Example 15

Polypropylene compounds having different polyethylene (A) contents were produced using the same conditions as example 1

except that the preliminary activating polymerization with propylene was not conducted and the conditions of the preliminary activating polymerization with ethylene were changed. The polypropylene compounds were treated using the same process as example 1 to obtain evaluation specimens of example 13 and comparative example 15.

Various physical properties of example 13 and comparative example 15 are shown in Table 5.

Example 14

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 3, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 3 except that the preliminary polymerization with propylene was not conducted, the preliminary activating polymerization with ethylene and the addition polymerization with propylene were conducted.

A polymer obtained by the preliminary activating polymerization in the same conditions was analyzed and it was found that 32.0 g of polyethylene (A) existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity [η_A] of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 29.8 dl/g.

A polymer generated by the preliminary activating polymerization using the same conditions and further an addition polymerization was analyzed and it was found that 2.2 g of polymer existed per 1 g of the supported titanium catalyst component only by the addition polymerization, and the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of polymer measured in tetralin at 135 °C was 3.4 dl/g.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

Using the prepared preactivated catalyst, the main polymerization of propylene was conducted using the same conditions as example 3 to produce polypropylene. The obtained polypropylene was pelletized using the same conditions as example 3 to obtain an evaluation specimen of comparative example 14.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 5.

Comparative Example 16

A propylene (co-)polymer composition was produced using the same conditions as example 3 except that the preliminary activating treatment of (2) was not conducted and the polymerization of propylene was conducted under the presence of the solid titanium catalyst obtained in (1) under the conditions the same as (3) to obtain an evaluation specimen of comparative example 16.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 5.

Table 5

	Examples			Comparative Examples		
	12	13	14	14	15	16
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	32.5	32.5	29.8	—	32.5	—
Generated amount 1 (g/g)	22.2	4.5	32.0	—	0.005	—
Composition ratio 2 (wt%)	0.25	0.05	0.18	—	0.0001	—
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.3	2.3	3.4	2.0	2.3	—
Generated amount 1 (g/g)	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0	—
Composition ratio 2 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.89	1.89	1.75	1.89	1.89	1.75
Composition ratio 2 (wt%)	99.7	99.9	99.8	100	100	100
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.89	1.89	1.75	1.89	1.89	1.75
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.97	1.91	1.80	1.89	1.89	1.75
Melt tension (MS) (cN)	3.7	1.6	1.9	0.8	0.9	0.6
Crystallization temperature (°C)	121.5	120.8	121.0	116.1	116.2	116.0
MFR initial (g/10 minutes)	3.5	4.2	6.0	4.5	4.5	7.2
final (g/10 minutes)	3.6	4.3	6.1	4.6	4.6	7.4
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Example 15

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 1, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 5 except that the preliminary polymerization with propylene or the addition polymerization with propylene was not conducted, the preliminary activating polymerization with a gas mixture of ethylene-propylene was conducted.

An ethylene-propylene copolymer generated by the preliminary activating polymerization using the same conditions was analyzed and it was found that the propylene polymerization unit was 0.8 weight % (measured with ^{13}C -NMR), 25 g of ethylene-propylene existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 30.0 dl/g.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

Using the prepared preactivated catalyst, the main polymerization of propylene was conducted using the same conditions as example 1 to produce polypropylene. The obtained polypropylene was pelletized using the same conditions as example

1 to obtain an evaluation specimen of comparative example 15.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 6.

Comparative Example 17

A propylene (co-)polymer composition was produced using the same conditions as example 1 except that the preliminary activating treatment of (2) was not conducted and the polymerization of propylene was conducted under the presence of the solid titanium catalyst obtained in (1) under the conditions the same as (3) to obtain an evaluation specimen of comparative example 17.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 6.

Comparative Example 18

A propylene (co-)polymer composition was produced by the polymerization of propylene using the same conditions as example 1 except that the preliminary activation with propylene or the addition polymerization with propylene was not conducted, the preliminary activating polymerization with ethylene was replaced by the preliminary activating treatment with a gas mixture of ethylene-propylene and 240 g of propylene was introduced into the polymerization reactor to obtain an evaluation specimen of comparative example 18.

Various physical properties of the obtained polypropylene

are shown in Table 6.

Example 16 and Comparative Example 19

Polypropylene compounds having different polyethylene (A) contents were produced using the same conditions as example 1 except that the preliminary activating polymerization with propylene or the addition polymerization with propylene was not conducted and the conditions of the preliminary activating polymerization with ethylene were changed. The polypropylene compounds were treated using the same process as example 1 to obtain evaluation specimens of example 16 and comparative example 19.

Various physical properties of example 16 and comparative example 19 are shown in Table 6.

Example 17

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 3, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 3 except that the preliminary polymerization with propylene or the addition polymerization with propylene was not conducted, the preliminary activating polymerization with ethylene was conducted.

A polymer obtained by the preliminary activating

polymerization process using the same conditions was analyzed and it was found that 29 g of polyethylene (A) existed per 1 g of the supported titanium catalyst component, and the intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of the polymer measured in tetralin at 135 °C was 35.5 dl/g.

(3) Production of polypropylene composition (main (co-) polymerization of propylene)

Using the prepared preactivated catalyst, the main polymerization of propylene was conducted with the same conditions as example 5 to produce polypropylene. The obtained polypropylene was pelletized using the same conditions as example 1 to obtain an evaluation specimen of example 17.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 6.

Table 6

	Examples			Comparative Examples		
	15 ³	16	17	17	18 ⁴	19
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	30.0	30.0	35.5	—	3.3	30.0
Generated amount ¹ (g/g)	25.0	6.5	29.0	—	16.6	0.005
Composition ratio ² (wt%)	0.35	0.09	0.18	—	0.23	0.0001
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.89	1.89	1.68	1.89	1.89	1.89
Composition ratio ² (wt%)	99.6	99.9	99.8	100	99.8	100
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.89	1.89	1.68	1.89	1.89	1.89
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.99	1.92	1.81	1.89	1.89	1.89
Melt tension (MS) (cN)	2.7	1.4	1.4	0.8	0.8	0.8
Crystallization temperature (°C)	120.9	119.8	120.0	116.1	116.2	116.2
MFR initial (g/10 minutes)	3.3	4.1	5.9	4.5	4.5	4.5
final (g/10 minutes)	3.3	4.2	6.0	4.6	4.5	4.6
Δ MFR (g/10 minutes)	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Note 3 : Comparative example 15; a gas mixture of ethylene and propylene was used as the monomer for the preliminary activation

Note 4 : Comparative example 18; propylene was used as the monomer for the preliminary activation

Example 18

Using the same conditions as example 1 except that 0.1 weight part of a phosphorous type antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite was added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of 0.1 weight part of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol in example 1 (3), pellets were obtained by pelletizing with an extruder at 230 °C. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 3.6 g/10 minutes, 119.5 °C and 2.1 cN, respectively. Detailed physical properties are shown in Table 7.

Example 19

Using the same conditions as example 2 except that a phosphorous type antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite was added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol in example 2 (3), a polypropylene composition was produced to prepare an evaluation specimen of example 19.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 7.

Comparative Examples 20-23

Using the same conditions except that a phosphorous type

antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite was added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol in comparative examples 1 to 4, polypropylene compositions were produced to prepare an evaluation specimens of comparative examples 20 to 23.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 7.

Table 7

	Examples		Comparative Examples			
	18	19	20	21 ³	22	23
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	34.0	34.0	34.0	2.8	—	—
Generated amount ¹ (g/g)	22.0	4.5	0.005	22.0	—	—
Composition ratio ² (wt%)	0.25	0.05	0.0001	0.25	—	—
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
Composition ratio ² (wt%)	99.7	99.9	100	99.7	100	100
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.89	1.90	1.89	1.89	1.89	1.67
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.97	1.92	1.89	1.89	1.89	1.67
Melt tension (MS) (cN)	2.1	1.2	0.9	0.8	0.8	6.8
Crystallization temperature (°C)	119.5	118.3	116.8	116.1	116.0	129.4
MFR initial (g/10 minutes)	3.6	4.2	4.6	4.5	4.5	9.2
final (g/10 minutes)	3.7	4.3	4.6	4.6	4.6	17.5
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	8.3
YI initial	-0.5	-0.4	0.5	-0.6	-0.4	1.0
final	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

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Note 3 : Comparative example 21; propylene was used as the monomer for the preliminary activation

Examples 20-21

Using the same conditions as example 3 and example 5 except that a phosphorous type antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite was added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol, polypropylene compositions were produced to prepare evaluation specimens of examples 20 and 21.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 8.

Comparative Examples 24-26

Using the same conditions as comparative examples 5 to 7 except that a phosphorous type antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite was added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol, polypropylene compositions were produced to prepare evaluation specimens of examples 24 to 26.

Various physical properties of the obtained polypropylene are shown in Table 8.

Table 8

	Examples		Comparative Examples		
	20	21	24	25	26 ³
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.7	2.7	2.7	2.7	—
Generated amount ¹ (g/g)	1.2	1.2	1.2	1.2	—
Composition ratio ² (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	—
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	30.2	22.5	—	—	32.5
Generated amount ¹ (g/g)	32.0	22.0	—	—	—
Composition ratio ² (wt%)	0.18	0.12	—	—	0.25
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.2	2.8	2.2	—
Generated amount ¹ (g/g)	2.2	2.1	2.2	2.1	—
Composition ratio ² (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	—
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.75	1.52	1.75	1.52	1.89
Composition ratio ² (wt%)	99.8	99.9	100	100	99.7
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.75	1.52	1.75	1.52	1.89
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.80	1.54	1.75	1.52	1.97
Melt tension (MS) (cN)	1.2	1.7	0.6	0.3	1.0
Crystallization temperature (°C)	119.0	118.5	116.1	115.2	116.0
MFR initial (g/10 minutes)	6.0	15.4	7.2	16.7	3.5
final (g/10 minutes)	6.1	15.6	7.3	16.5	3.6
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	0.2	0.1	-0.2	0.1
YI initial	-0.8	-0.4	-0.8	-0.3	-0.5
final	1.4	1.5	1.3	1.8	1.5
Δ YI	2.2	1.9	2.1	2.1	2.0

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene- α -olefin copolymer composition

Note 3 : Comparative example 26; mechanical simple mixing of polyethylene and main polymerization polypropylene

Example 22

Using the same conditions as example 1 except that 0.09 weight part of a phosphorous type antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite and 0.01 weight part of a phenol type antioxidant 2,6-di-t-butyl-p-cresol were added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of 0.1 weight part of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol in example 1 (3), polypropylene composition was produced with an extruder. Various physical properties of the obtained polypropylene composition were measured and evaluated to find the intrinsic viscosity $[\eta_T]$, the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 1.97 dl/g, 3.5 g/10 minutes, 120.7 °C and 2.8 cN, respectively. Detailed physical properties are shown in Table 9.

Example 23

Using the same conditions as example 1 (3) except that 0.08 weight part of a phosphorous type antioxydant tris(2,4-di-t-butyl phenyl) phosphite and 0.02 weight part of dimyristyl thiodipropionate were added to 100 weight parts of the obtained polypropylene composition in place of 0.1 weight part of a phenol type antioxydant 2,6-di-t-butyl-p-cresol, a polypropylene composition was produced with an extruder as in example 1. Various physical properties of the obtained polypropylene composition were measured and evaluated to find the intrinsic

viscosity [η_T], the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 1.97 dl/g, 3.5 g/10 minutes, 119.8 °C and 2.5 cN, respectively. Detailed physical properties are shown in Table 9.

Table 9

	Examples	
	22	23
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.02
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	34.0	34.0
Generated amount ¹ (g/g)	22.0	22.0
Composition ratio ² (wt%)	0.25	0.25
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.02
Polymerization process Intrinsic viscosity [η_D] (dl/g)	1.89	1.89
Composition ratio ² (wt%)	99.7	99.7
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.89	1.89
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.97	1.97
Melt tension (MS) (cN)	2.8	2.5
Crystallization temperature (°C)	120.7	119.8
MFR initial (g/10 minutes)	3.5	3.5
final (g/10 minutes)	3.6	3.6
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	0.1
YI initial	-0.5	-0.6
final	2.5	2.1
Δ YI	3.0	2.7

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Example 24

(1) Preparation of catalyst composition including transition metal compound

Using the same conditions as example 1, a supported titanium catalyst component was obtained.

(2) Preparation of preactivated catalyst

Using the same conditions as example 1, a preactivated catalyst slurry was obtained.

(3) Production of polypropylene composition (main (co)polymerization of propylene)

After providing a nitrogen gas atmosphere in a 500 liter capacity stainless steel polymerization reactor with an agitator, 240 liters of n-hexane, 780 millimole of triethyl aluminum (organic metal compound (AL₂)), 78 millimole of diisopropyldimethoxy silane (electron donor (E₂)) and 1/2 amount of the preactivated catalyst slurry obtained as mentioned above were added at 20 °C. Then after introducing 95 liters of hydrogen into the polymerization reactor and the temperature was raised to 70 °C, propylene was supplied continuously for 45 minutes while maintaining the gas phase pressure inside the polymerization reactor at 0.79 MPa to implement the polymerization process (I). After the polymerization process (I), the propylene supply was terminated and the temperature inside the polymerization reactor was cooled to 30 °C. Hydrogen

and unreacted gas were discharged. A part of the polymerization slurry was taken out and analyzed to find the MFR and the intrinsic viscosity $[\eta_{T1}]$ measured in tetralin at 135 °C to be 6.5 g/10 minutes and 1.78 dl/g, respectively. The intrinsic viscosity $[\eta_{P1}]$ obtained in the polymerization process (I) was 1.59 dl/g.

Then 45 liters of hydrogen was introduced into the polymerization reactor and the temperature inside the polymerization reactor was raised to 70 °C, propylene was supplied continuously for 60 minutes while maintaining the polymerization temperature at 70 °C and the gas phase pressure inside the polymerization reactor at 0.98 MPa to implement the polymerization process (II). After the polymerization process (II), the propylene supply was terminated and the temperature inside the polymerization reactor was cooled to 30 °C. Hydrogen and unreacted propylene were discharged. A part of the polymerization slurry was taken out and analyzed to find the MFR and the intrinsic viscosity $[\eta_{T2}]$ measured in tetralin at 135 °C to be 3.1 g/10 minutes, 2.01 dl/g, respectively. The intrinsic viscosity $[\eta_{P2}]$ obtained in the polymerization process (II) was 2.29 dl/g.

Then 30 liters of hydrogen was introduced into the polymerization reactor and the temperature inside the polymerization reactor was raised to 70 °C, propylene was

supplied continuously for 90 minutes while maintaining the polymerization temperature at 70 °C and the gas phase pressure inside the polymerization reactor at 0.98 MPa to implement the polymerization process (III). After the polymerization process (III), the propylene supply was terminated and the temperature inside the polymerization reactor was cooled to 30 °C. Hydrogen and unreacted propylene were discharged.

After the polymerization period, 1 liter of methanol was introduced into the polymerization reactor and the deactivation of catalyst was conducted at 70 °C for 15 minutes. Then after discharging unreacted gas, solvent was separated and the polymer was dried to obtain 39.1 kg of a polymer having an intrinsic viscosity $[\eta_{T3}]$ of 2.33 dl/g. The intrinsic viscosity $[\eta_{P3}]$ of the polymer obtained in the polymerization process (III) was 3.86 dl/g.

The obtained polymer was a polypropylene polymer composition containing 0.25 weight % of polyethylene (A) according to the preliminary activating polymerization as the (a) component and the intrinsic viscosity $[\eta_P]$ of the (b) component was 2.25 dl/g.

The weight ratios of the polymerization process (I), the polymerization process (II) and the polymerization process (III) are calculated from the magnesium content in the powders in each stage and shown in Table 10.

Subsequently, using the same conditions as example 1,

polymer pellets were prepared with an extruder. Various physical properties of the pellets were measured and evaluated to find the MFR, the crystallization temperature, and the melt tension (MS) to be 1.3 g/10 minutes, 122.3 °C and 9.9 cN, respectively.

Various physical properties of the obtained propylene polymer composition are shown in Table 10.

Comparative Example 27

Using the same conditions as comparative example 3, a supported titanium catalyst slurry was obtained. Using the supported titanium catalyst slurry, a propylene polymer composition was produced using the same conditions as example 24 (3) to prepare an evaluation specimen of the comparative example 27.

Various physical properties of the obtained propylene polymer composition are shown in Table 10.

Table 10

	Ex	Com Ex
	24	27
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.02
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	34.0	—
Generated amount ¹ (g/g)	22.0	—
Composition ratio ² (wt%)	0.25	—
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8	2.8
Generated amount ¹ (g/g)	2.0	2.0
Composition ratio ² (wt%)	0.02	0.02
Polymerization process (I) Intrinsic viscosity [η_{P1}] (dl/g)	1.59	1.77
Composition ratio ² (wt%)	43.9	40.9
Polymerization process (II) Intrinsic viscosity [η_{P2}] (dl/g)	2.29	2.21
Composition ratio ² (wt%)	38.9	37.0
Polymerization process (III) Intrinsic viscosity [η_{P3}] (dl/g)	3.86	3.84
Composition ratio ² (wt%)	16.9	22.1
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	2.25	2.39
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	2.33	2.39
Melt tension (MS) (cN)	9.9	3.4
Crystallization temperature (°C)	122.3	116.3
MFR initial (g/10 minutes)	1.3	1.1
final (g/10 minutes)	1.4	1.1
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1	0.0

Note 1 : Generated amount (g) per 1 g of transitional metal compound catalyst component

Note 2 : Composition ratio (wt%) in the propylene (co-)polymer composition

Example 25

50 weight % of the propylene polymer composition of example 1 and 50 weight % of the propylene polymer composition of comparative example 3 were mixed, and 0.1 weight % of 2,6-di-t-butyl-p-cresol and 0.1 weight % of calcium stearate were mixed. The mixture was pelletized with an extruder having a screw diameter of 40 mm at 230 °C. Various physical properties of the obtained pellets are shown in Table 11.

Table 11

	Ex
	25
Preliminary polymerization < polypropylene (B) > Intrinsic viscosity [η_B] (dl/g)	2.8
Composition ratio 1 (wt%)	0.02
Preliminary activation < polyethylene (A) > Intrinsic viscosity [η_A] (dl/g)	34.0
Composition ratio 1 (wt%)	0.12
Addition polymerization < polypropylene (C) > Intrinsic viscosity [η_C] (dl/g)	2.8
Composition ratio 1 (wt%)	0.02
Propylene (co-)polymer Intrinsic viscosity [η_P] (dl/g)	1.89
Propylene (co-)polymer composition Intrinsic viscosity [η_T] (dl/g)	1.93
Melt tension (MS) (cN)	2.4
Crystallization temperature (°C)	119.8
MFR initial (g/10 minutes)	4.0
final (g/10 minutes)	4.1
Δ MFR (g/10 minutes)	0.1

Example 26

Using the same conditions as example 1 except that the amount of the preactivated catalyst containing a high molecular weight polyethylene was altered to 0.24 weight % and 0.46 weight %, polypropylene compositions were obtained. The obtained polypropylene compositions were analyzed as mentioned below.

(1) Transmission electron microscope (TEM) observation

The transmission electron microscope (TEM) observation was conducted as follows. Pellet specimens were preheated for three minutes with a heat-press set at 200 °C, press-molded for 5 minutes under the pressure of 50 kg/cm², and solidified with a cooling press of 50 °C for three minutes to obtain a plate-like testing piece of 1 mm thickness. After trimming, the test piece was treated with electron staining of a vapor of an aqueous solution of RuO₄ to apply contrast for the TEM observation. The aqueous solution of RuO₄ was produced by dissolving 0.6 g of NaIO₄ (made by Wako Pure Chemical Industries, Ltd., guaranteed reagent) and 0.1 g of RuCl₃·nH₂O (made by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) in 10 ml of pure water. The test piece was put in a sealed container with the aqueous solution of RuO₄ and left for 48 hours in a room temperature for staining. Although staining was conducted by a vapor from an aqueous solution in this invention, other methods can be used as well to obtain the same effect, such as staining by soaking in an aqueous solution

of RuO_4 or by sublimated gas from an RuO_4 crystal. The stained specimen was cut to form ultra-thin slices of approximately 80 nm thickness with the Ultramicrotome made by JEOL, Ltd. using a knife angle of 45° . The ultra-thin slices were observed with the JEM-100CX • TEM made by JEOL, Ltd. with an acceleration voltage of 100 kV.

A photograph observed with the above mentioned TEM with 75000 magnification is shown as FIG. 1. As apparently seen from FIG. 1, a high molecular weight polyethylene having a numerical average particle size of approximately 70 nm was dispersed in the polymer of this embodiment. It was also observed that the high molecular weight polyethylene has a lamella structure.

FIG. 2 is a traced diagram of FIG. 1 with explanation to facilitate understanding. The globule and the lamella structure of the high molecular weight polyethylene are added for explanation.

On the other hand, particles are not dispersed in conventional well-known polypropylenes as described in the TEM photograph (FIG. 3) and its traced diagram (FIG. 4).

(2) Rheological analysis

① Sample production for Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS-800) measurement

Pellets for RMS-800 measurement (mixture of 0.1 weight % of a thermal stabilizer : 2,6-di-t-butyl-p-cresol (BHT) and 0.1

weight % of a lubricant : calcium stearate) were pressed with a plate having a 25 mm diameter of 200 °C. The plate was set in the RMS-800 for measurement.

② Elongational viscosity measurement

(i) A thermal stabilizer (BHT : 0.1 weight %, lubricant calcium stearate : 0.1 weight %) was added to powders and blended with a Henschel mixer for three minutes.

(ii) The above mentioned blend was pelletized with an extruder having a diameter of 40 mm with the temperature of 230 °C.

(iii) Strands having a uniform diameter were produced from the above mentioned pellets with a Melt Tension Tester having a 3 mm orifice diameter from Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. at a temperature of 210 °C and the extruding rate of 5 mm/minute after the preheating time of 5 minutes before extruding.

Hereinafter the rheological behavior will be explained

1. About G'

With respect to a molten product, a storage elastic modulus G' at 230 °C was measured with a strain in a linear range of frequencies of 10^{-2} to 10^2 [rad/sec] with a Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800 made by Rheometrics Incorporated having a parallel plate with a 25 mm diameter attached thereto. the results are shown in FIGs. 5 to 7.

As illustrated in FIGs. 5 and 6 (vertical axis : storage elastic modulus G' , horizontal axis : frequency ω), G' of a

polymer of the present invention (hereinafter abbreviated as "HMS-PP") has a second plateau in a lower frequency region, which is not seen in a conventional example, Conv. PP. The height of the second plateau increases according to the amount of the pretreated PE. The second plateau is known to be found in copolymers or polymers filled with inorganic compounds having a configuration in which rubber particles are dispersed in a plastic phase as islands. It is regarded as caused by a long-term alleviation mechanism derived from the dispersion phase structure. It is considered that the second plateau appears because HMS-PP has dispersed ultra-high molecular amount PE particles on a submicron order. "HIMONT LCB-PP" in FIG. 5 denotes an electron beam crosslinked polypropylene produced with an electron beam radiation method of Himont Incorporated. What is important is that the electron beam crosslinked polypropylene does not have a second plateau neither.

2. About N_1

The first normal stress differences N_1 of a molten product at 190 °C, 230 °C and 250 °C were measured in a shear rate range of 10^{-2} to 10 [sec^{-1}] with a Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800 made by Rheometrics Incorporated having a cone plate with a diameter of 25 mm and a cone angle of 0.1 radian attached thereto.

The measurement was initiated after 30 minutes from setting

a sample and stabilizing the temperature. The time to achieve a constant flow state was determined by a preliminary measurement.

Preliminary measurement : A constant flow was applied to 150 [S] at $0.01 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ and 100 [S] samples at $0.1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ and the minimum time to reach a predetermined viscosity was found.

As can be seen in FIG. 8 (vertical axis : first normal stress difference N_1 , horizontal axis : shear rate $\dot{\gamma}$), FIG. 9 (vertical axis : first normal stress difference N_1 , horizontal axis : MFR), N_1 of HMS-PP is higher than that of Conv. PP, and increases according to the pretreated PE amount. One having an N_1 higher than that of Conv. PP is the PP made by an electron radiation method of Himont Incorporated. But as illustrated in FIG. 9 (vertical axis first normal stress difference N_1 , vertical axis : temperature), an N_1 of a Conv. PP or an electron beam radiation method PP lowers as the temperature rises, whereas the temperature dependency of the HMS-PP is small.

3. About $G(t)$

An alleviated elastic modulus $G(t)$ of a molten product at 230°C was measured with a strain of 500 % and a time scale of 330 [s] with a Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-800 made by Rheometrics Incorporated having a cone plate with a diameter of 25 mm and a cone angle of 0.1 radian attached thereto. Specifically, samples were set between cone plates having a cone angle of 0.1, and the lower plate was rotated 28.65° in an

instant to cause a 500% strain. The angle of 28.65° was determined in the following manner. The 500% strain means that the strain γ is expressed by 5. According to the formula $\gamma = K\alpha \times \theta$ wherein $K\alpha$ is a strain constant and θ is an angle displacement (rad), θ is expressed by $\gamma / K\alpha$. In this case, $K\alpha$ is 10 according to $1/0.1$ provided that the cone angle is 0.1. Therefore, θ comes to be $5/10$, that is 0.5 (rad), equal to 28.65° .

As illustrated in FIGs. 10 and 11 (vertical axis : alleviated elastic modulus $G(t)$, horizontal axis : time), the $G(t)$ curve of HMS-PP has a tilt almost the same as that of Conv. PP at a short time end, but the tilt becomes moderate at a long time end to show a long time side plateau. An end region was not observed within the measurement time scale (330 [s] or less), and the starting point of the long time plateau moves toward the short time side according to the increase of the pretreated PE amount.

The tilt of the $G(t)$ curve of PP by the electron beam radiation production method of Himont Incorporated is moderate compared with that of Conv. PP or HMS-PP, but does not show a long time plateau and has an end region as in the case of Conv. PP.

A long time plateau of the $G(t)$ curve is observed also in PP having a two way molecular weight distribution.

4. About elongational viscosity

Strands having a uniform diameter were preheated for 5 minutes in a silicone oil bath of 180 °C and elongated at a constant strain rate (0.05, 0.10, 0.30) with Melten Reometer made by Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd. to measure an elongational viscosity. The above mentioned elongational viscosity meter measured the tension and the strand diameter with the passage of time (the strand diameter was measure with a CCD camera).

FIG. 12 (vertical axis : elongational viscosity, horizontal axis : time) illustrates a case in which a polypropylene composition was obtained using the same conditions as example 1 except that the amount of the preactivated catalyst containing a high molecular weight polyethylene was changed to 0.46 weight % and the amount of hydrogen was changed. Elongational viscosities of the obtained polypropylene composition were measured with different strain rates ($\dot{\gamma}$). The measurement results are shown in Table 12.

Table 12

Sample No.	MFR (g/10 minutes)	strain rate (sec^{-1})
HMSPP-1	0.5	0.021
HMSPP-2	0.5	0.037
HMSPP-3	0.5	0.128

FIG. 13 (vertical axis : elongational viscosity, horizontal axis : time) illustrates a case in which a polypropylene composition was obtained using the same conditions as comparative example 3 except that the amount of hydrogen was changed. Elongational viscosities of the obtained polypropylene composition were measured with different strain rates ($\dot{\gamma}$). The measurement results are shown in Table 13.

Table 13

Sample No.	MFR (g/10 minutes)	strain rate (sec^{-1})
Conv.PP-1	0.5	0.021
Conv.PP-2	1	0.020
Conv.PP-3	2	0.017

As described above, the elongational viscosity value of a Conv.PP converges to a constant value even when a large deformation by elongation was applied (Table 13). Whereas an HMS-PP shows a strain hardening property with a viscosity rise beyond a certain amount of deformation (Table 12). The viscosity rise is advantageous in a forming molding or a blow molding having a large deformation. The strain hardening property is seen in an electron beam radiation production method PP or an ionomer of

Himont Incorporated. However, the phenomenon cannot be seen in a bulk polypropylene composition.

As heretofore mentioned, it was confirmed that the HMS-PP of the present invention shows, or remarkably shows the above mentioned advantageous features compared with a blank PP without adding a preactivated catalyst containing a high molecular weight ethylene regardless of homo PP, random PP or block PP. It is presumably because of the interaction among dispersed high molecular weight ethylene molecules and polypropylene molecules.

It was also confirmed that even when the preactivated catalyst powders containing a high molecular weight ethylene were blended to a base PP, the above mentioned rheological behavior does not appear.

As this invention may be embodied in several forms without departing from the spirit of essential characteristics thereof, the present embodiments are therefore illustrative and not restrictive, since the scope of the invention is defined by the appended claims rather than by the description preceding them, and all changes that fall within metes and bounds of the claims, or equivalence of such metes and bounds are therefore intended to be embraced by the claims.

CLAIMS

1. An olefin (co-)polymer composition comprising:
0.01 to 5.0 weight parts of high molecular weight polyethylene which is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of an ethylene polymerization unit; and
100 weight parts of an olefin (co-)polymer other than the high molecular weight polyethylene,
wherein said high molecular weight polyethylene has an intrinsic viscosity $[\eta]_R$ of 15 to 100 dl/g measured in tetralin at 135°C or more, and said high molecular weight polyethylene exists as dispersed fine particles having a numerical average particle size of 1 to 5000 nm.
2. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the numerical average particle size of the high molecular weight polyethylene is 10 to 500 nm.
3. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the olefin (co-)polymer composition which is measured in tetralin at 135°C is 0.2 to 10 dl/g.



4. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the olefin (co-)polymer other than the high molecular weight polyethylene is at least one selected from the group consisting of a propylene homopolymer and a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit.

5. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the following relationship is satisfied in a bulk state of where a rubber component or an inorganic filler is not contained as expressed by the following formula:

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

a storage modulus being $G'(\omega=10^0)$ with a frequency of $\omega = 10^0$ of a molten product of 230°C and a storage modulus being $G'(\omega=10^{-2})$ with a frequency of $\omega = 10^{-2}$

6. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the following relationship is satisfied in a state where electron beam radiation is not performed:

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

a first normal stress difference being expressed by N_1 with a shear rate of $4 \times 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ at 190°C, 230°C and 250°C, a metal flow rate being expressed by MFR.



7. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the following relationship is satisfied at 190°C and 250°C :

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

a first normal stress difference being expressed by $N_1(190^\circ\text{C})$ and $N_1(250^\circ\text{C})$ with a shear rate of $4 \times 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$.

8. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the following relationship is satisfied at 190°C and 250°C :

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

a melt tension being expressed by $MS(190^\circ\text{C})$ and $MS(250^\circ\text{C})$ with a shear rate of $3 \times 10^{-1} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$.

9. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the following relationship is satisfied:

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

a relaxation elastic modulus being expressed by $G(t = 10)$ with $t = 10 \text{ (sec)}$, and a relaxation elastic modulus being expressed by $G(t = 300)$ with $t = 300 \text{ (sec)}$ on the condition of 500% of a strain of the molten product at 230°C.

10. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein an elongational viscosity is increased in a large



deformation region when molten and stretched to show strain hardening property.

11. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein said high molecular weight polyethylene fine particles are added before or during olefin (co-)polymerization.

12. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the olefin (co-)polymer is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit, and

said olefin (co-)polymer composition satisfies the following relationship between a melt tension (MS) at 230°C and an intrinsic viscosity $[\eta_E]$ measured in tetralin at 135°C:

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

13. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the olefin (co-)polymer is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit, and

said olefin (co-)polymer composition satisfies the following relationship between a melt tension (MS) at 230°C and an intrinsic viscosity $[\eta_E]$ measured in tetralin at 135°C:

$$4.24 \times \log [\eta_T] + 0.24 > 4.24 \times \log [\eta_T] - 1.10.$$



14. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the olefin (co-)polymer is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer containing 50 weight % of an ethylene polymerization unit.

15. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein 0.001 to 2 weight parts of at least one stabilizer selected from the group consisting of a phenol antioxidant and a phosphoric antioxidant is added to 100 weight parts of the olefin (co-)polymer composition.

16. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of a propylene polymerization unit,

the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is produced by polymerizing propylene or by copolymerizing propylene and another olefin having 2 to 12 carbon atoms in the presence of a preactivated catalyst comprising an olefin producing catalyst and a polyethylene supported by the olefin producing catalyst, and

said olefin producing catalyst is formed by the combination of a transition metal compound catalytic component containing at



least a titanium compound, 0.01 to 1000 mol of an organic metal compound (AL1) selected from the group consisting of a metal that belongs to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991 with respect to 1 mol of the transition metal atom, and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transition metal atom.

17. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 16, wherein the composition is obtained by polymerizing or copolymerizing either propylene alone or a combination of propylene and an olefin having 2 to 12 carbon atoms in the presence of the preactivated catalyst,

wherein the preactivated catalyst further comprises an organic metal compound (AL2) and an electron donor (E2),

said organic metal compound (AL2) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, XII and XIII according to the period table issued in 1991,

the content of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5000 mole per mole of the transition metal atom in the preactivated catalyst, and

the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole per mole of the transition metal atom in the preactivated catalyst.



18. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 16 or 17, wherein the preactivated catalyst supports 0.01 to 5000 g of polyethylene with an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 15 to 100 dl/g measured in tetralin at 135°C for 1 g of the transition metal compound catalytic component.

19. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 16 or 17, wherein the preactivated catalyst supports 0.01 to 100 g of polypropylene (B) and 0.01 to 5000g of polyethylene (A) per gram of the transition metal compound catalytic component,

said polypropylene (B) has an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C, and is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer comprising a propylene polymerization unit at the rate of 50 weight % or more, and

said polyethylene (A) has an intrinsic viscosity $[\eta_A]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C.

20. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 16 or 17, wherein the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is produced by using 0.01 to 1000 mmol of catalyst converted into a transition metal atom in a catalyst for 1 liter of (co-)polymerization volume of propylene or another olefin.



21. The olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 1, wherein the olefin (co-)polymer other than high molecular polyethylene is produced by mixing

a) a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer which contains 50 weight % or more of a propylene polymerization unit,

said propylene homopolymer or propylene-olefin copolymer is produced by polymerizing only propylene or by polymerizing or copolymerizing propylene and another olefin having 2 to 12 carbon atoms in the presence of a preactivated catalyst containing an olefin producing catalyst and polyethylene supported by the olefin producing catalyst,

said olefin producing catalyst is formed by the combination of a transition metal compound catalytic component containing at least a titanium compound, 0.01 to 1000 mol of an organic metal compound (Al1) selected from a group consisting of metals that belong to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991 with respect to 1 mol of the transition metal atom, and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transition metal atom, and

b) a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer which contains 50 weight % of a propylene polymerization unit.

22. A method for producing an olefin (co-)polymer



composition comprising the step of polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a preactivated catalyst comprising a polyolefin preparing catalyst and a polyethylene to form an olefin (co-)polymer,

wherein said polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transition metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1),

said organic metal compound (AL1) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals pertaining to Groups I, II, X II and X III according to the period table issued in 1991,

the content of the metal organic compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mole of the transition metal atom,

the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of the transition metal atom, and

wherein said polyethylene is supported by the polyolefin preparing catalyst and comprises an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer comprising an ethylene polymerization unit at the rate of 50 weight % or more,

the content of polyethylene supported is 0.01 to 5000g per gram of the transition metal compound catalytic component, and

said polyethylene has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C.



23. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, wherein the olefin to be polymerized or copolymerized is propylene or an olefin having 2 to 12 carbon atoms, and said olefin (co-)polymer is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer comprising 50 weight % or more of a propylene polymerization unit and an olefin having 2 to 12 carbon atoms.

24. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, further comprising a step of adding an organic aluminum compound and an electron donor (E2) to the preactivated catalyst,

wherein the content of the organic aluminum compound (AL1) and said organic aluminum compound in the preactivated catalyst is 0.05 to 5000 molar parts with respect to 1 mol of titanium atom, and

the content of the electron donors (E1) and (E2) in the preactivated catalyst is 0 to 3000 molar parts with respect to 1 mol of titanium atom in the preactivated catalyst.

25. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, wherein the amount of titanium atom in the catalyst is 0.01 to 1000 mmol for 1 liter of olefin (co-)polymerization volume.



26. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, wherein the preactivated catalyst comprises 0.01 to 100g of polypropylene (B) per gram of the transition metal compound catalytic component, and

said polypropylene (B) has an intrinsic viscosity $[\eta_B]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C, and is a propylene homopolymer or a propylene-olefin copolymer comprising a propylene polymerization unit at the rate of 50 weight % or more.

27. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 26, wherein the amount of the transition metal in the catalyst is 0.01 to 1000 mmol for 1 liter of olefin (co-)polymerization volume.

28. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, wherein the method comprises the steps of:

(a) a preliminary (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin preparing catalyst to form 0.01 to 100g of polyolefin (B) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transition metal compound catalytic component,



said polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transition metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1),

said organic metal compound (AL1) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the period table issued in 1991,

the content of the metal organic compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mole of the transition metal atom,

the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of the transition metal atom;

(b) a preliminary activation (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin to form 0.01 to 100g of polyolefin (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transition metal compound catalytic component; and

(c) a main (co-)polymerization process comprising polymerizing olefin having 2 to 12 carbon atoms in the presence of a preactivated catalyst for polymerizing olefin,

said preactivated catalyst is obtained by letting the transition metal compound catalytic component support polyolefins (B) and (A).



29. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, wherein the method comprises the step of polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of:

(a) a preactivated catalyst for polymerizing or copolymerizing olefin which is obtained by a method for letting the transition metal compound catalytic component support polyolefins (B) and (A) comprising the steps of:

a preliminary (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin preparing catalyst to form 0.01 to 100g of polyolefin (B) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transition metal compound catalytic component,

said polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transition metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1),

said organic metal compound (AL1) is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the period table issued in 1991,

the content of the metal organic compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mole of the transition metal atom,



the content of the electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of the transition metal atom; and

a preliminary activation (co-)polymerization process comprising polymerizing or copolymerizing olefin to form 0.01 to 100g of polyolefin (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C per gram of the transition metal compound catalytic component;

(b) an organic metal compound (AL2) which is a compound of a metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups I, II, X II and X III according to the period table issued in 1991,

the content of the metal organic compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5000 mole per mole of the transition metal atom in the preactivated catalyst; and

(c) an electron donor (E2),

the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole per mole of the transition metal atom.

30. The method for producing an olefin (co-)polymer composition as claimed in Claim 22, further comprising a step of adding 0.001 to 2 weight parts of at least one stabilizer selected from the group consisting of a phenolic antioxidant and a phosphoric antioxidant to the olefin (co-)polymer after (co-)polymerizing an olefin.



31. A method for producing an olefin (co-)polymer, comprising a step of adding 0 to 2000 weight parts of an olefin (co-)polymer obtained by a known method to 100 weight parts of an olefin (co-)polymer composition obtained by the method as claimed in Claim 22.

32. A catalyst for olefin (co-)polymerization comprising a transition metal compound catalyst which contains at least a titanium compound and an olefin (co-)polymer (A) supported by the catalyst,

wherein said olefin (co-)polymer (A) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 dl/g to 100 dl/g measured in tetralin at 135°C, and

the content of said olefin (co-)polymer (A) is 0.01 to 5000 g for 1g of a titanium containing solid catalytic component.

33. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, wherein the transition metal compound catalytic component is obtained by the combination of 0.01 to 1000 mol of an organic metal compound (AL1) selected from group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991 with respect to 1 mol of the transition metal atom and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transition metal atom.



34. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, wherein the olefin (co-)polymer (A) is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer which contains 50 weight % or more of an ethylene polymerization unit.

35. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, further comprising an organic aluminum compound (AL1) and an electron donor (E1),

wherein the content of said organic aluminum compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mole of titanium atom in the catalyst, and the content of said electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of titanium atom in the catalyst.

36. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, wherein a polyolefin (B) to be (co-)polymerized is formed on a layer which is lower than said polyolefin (A) to be (co-)polymerized,

polyolefin (B) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15 dl/g measured in tetralin at 135°C and the content of said polyolefin (B) is 0.01 to 100 g for 1g of a transition metal compound component.

37. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, wherein the transition metal compound catalytic



component is a titanium containing solid catalytic component whose main component is a titanium trichloride composition or titanium tetrachloride.

38. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, wherein the organic metal compound (AL1) is an organic aluminum compound.

39. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 33, wherein the electron donor (E1) is an organic compound containing oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur in a molecule, or an organic silicon compound having Si-O-C bonding in a molecule.

40. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 32, wherein the polyolefin (B) is a homopolymer or copolymer of an olefin having 2 to 12 carbon atoms.

41. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 33, further comprising an electron donor (E2), wherein the content of said electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole per mole of the transition metal atom in the catalyst.

42. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed



in Claim 41, wherein the electron donor (E2) is an organic compound containing oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur in a molecule, or an organic silicon compound having Si-O-C bonding in a molecule.

43. The catalyst for olefin (co-)polymerization as claimed in Claim 33, further comprising an organic metal compound (AL2) and an electron donor (E2),

wherein said organic metal compound (AL2) comprises a metal selected from the group consisting of metals that belong to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991,

the content of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5000 mole with respect to 1 mole of a transition metal atom in the preactivated catalyst, and

the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole with respect to 1 mole of a transition metal atom in the preactivated catalyst.

44. A method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization, comprising the step of polymerizing or copolymerizing olefin in the presence of a polyolefin preparing catalyst to form olefin (co-)polymer (A) having an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 15 to 100dl/g measured in tetralin at 135°C and



to let a titanium containing solid catalytic component support 0.01 to 5000g of said olefin (co-)polymer (A) per gram titanium containing solid catalytic component,

wherein said polyolefin preparing catalyst comprises (i) a transition metal compound catalytic component including at least a titanium compound, (ii) an organic metal compound (AL1) and (iii) an electron donor (E1),

the content of said organic metal compound (AL1) is 0.01 to 1000 mole per mole of titanium atom, and

the content of said electron donor (E1) is 0 to 500 mole per mole of titanium atom.

45. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, wherein the transition metal compound catalytic component is obtained by the combination of 0.01 to 1000 mol of an organic metal compound (AL1) and 0 to 500 mol of an electron donor (E1) with respect to 1 mol of the transition metal atom, and

said organic metal compound (AL1) comprises a metal selected from group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991.

46. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, wherein the olefin (co-)



polymer (A) is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer which contains 50 weight % or more of an ethylene polymerization unit.

47. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, further comprising a step of forming a polyolefin (B) to be (co-)polymerized on a layer which is lower than a polyolefin (A) to be (co-)polymerized,

wherein said polyolefin (B) to be (co-)polymerized has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of less than 15 dl/g measured in tetralin at 135°C, and

the content of said polyolefin (B) is 0.01 to 100 g per gram of the transition metal compound catalytic component.

48. The method for producing catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, wherein the transition metal compound catalytic component is a titanium containing solid catalytic component whose main component is a titanium trichloride composition or titanium tetrachloride.

49. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, wherein the organic metal compound (AL1) is an organic aluminum compound.



50. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, wherein the electron donor (E1) is an organic compound containing oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur in a molecule, or an organic silicon compound having Si-O-C bonding in a molecule.

51. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, wherein the polyolefin (B) is a homopolymer or copolymer of an olefin having 2 to 12 carbon atoms.

52. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 44, further comprising a step of adding an electron donor (E2) to the catalyst, wherein the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mol with respect to 1 mol of a transition metal atom in the catalyst.

53. The method for producing a catalyst for olefin (co-) polymerization as claimed in Claim 52, wherein the electron donor (E2) is an organic compound containing oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur in a molecule, or an organic silicon compound having Si-O-C bonding in a molecule.

54. The method for producing a catalyst for olefin (co-)



polymerization as claimed in Claim 44, further comprising a step of adding an organic metal compound (AL2) and an electron donor (E2) to the catalyst,

wherein said organic metal compound (AL2) comprises a metal selected from the group consisting of metals that belong to group I, group II, group XII and group XIII of the periodic table published in 1991,

the content of the organic metal compounds (AL1) and (AL2) is 0.05 to 5000 mole with respect to 1 mole of a transition metal atom in the preactivated catalyst, and

the content of the electron donors (E1) and (E2) is 0 to 3000 mole with respect to 1 mole of a transition metal atom in the preactivated catalyst.



ABSTRACT

An olefin (co-)polymer composition including 0.01 to 5.0 weight parts of high molecular weight polyethylene which is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer containing 50 weight % or more of an ethylene polymerization unit; and 100 weight parts of an olefin (co-)polymer other than the high molecular weight polyethylene, wherein said high molecular weight polyethylene has an intrinsic viscosity $[\eta_g]$ of 15 to 100 dl/g, measured in tetralin at 135°C or more, and said high molecular weight polyethylene exists as dispersed fine particles having a numerical average particle size of 1 to 5000 nm.

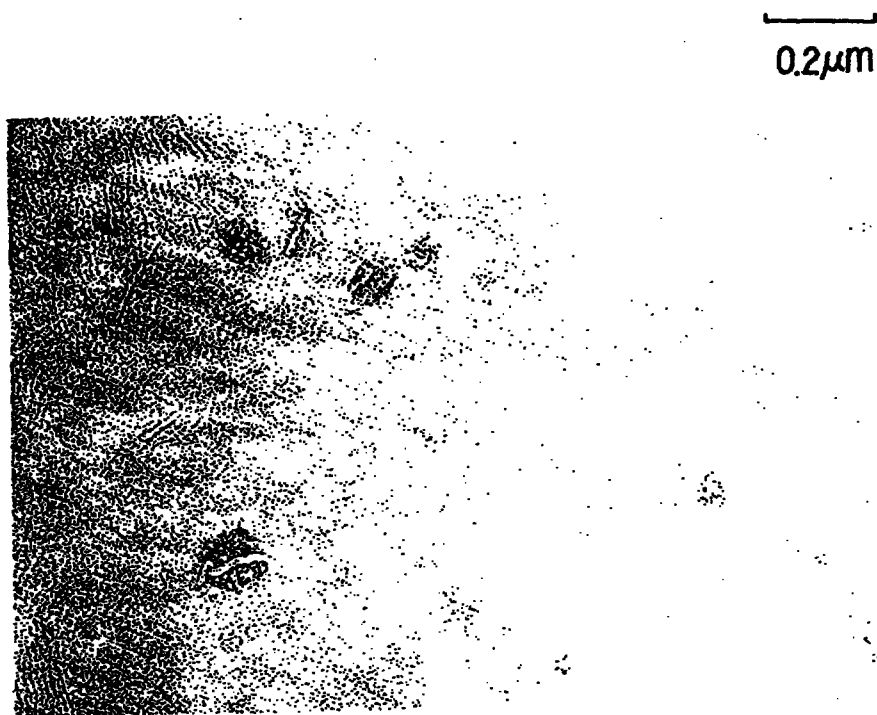


FIG. 1

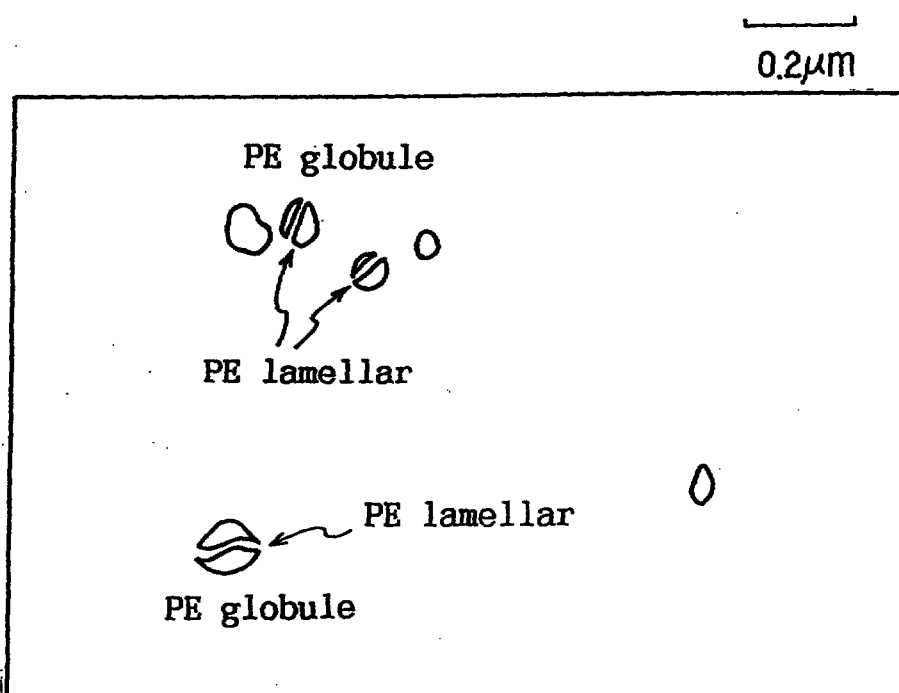


FIG. 2

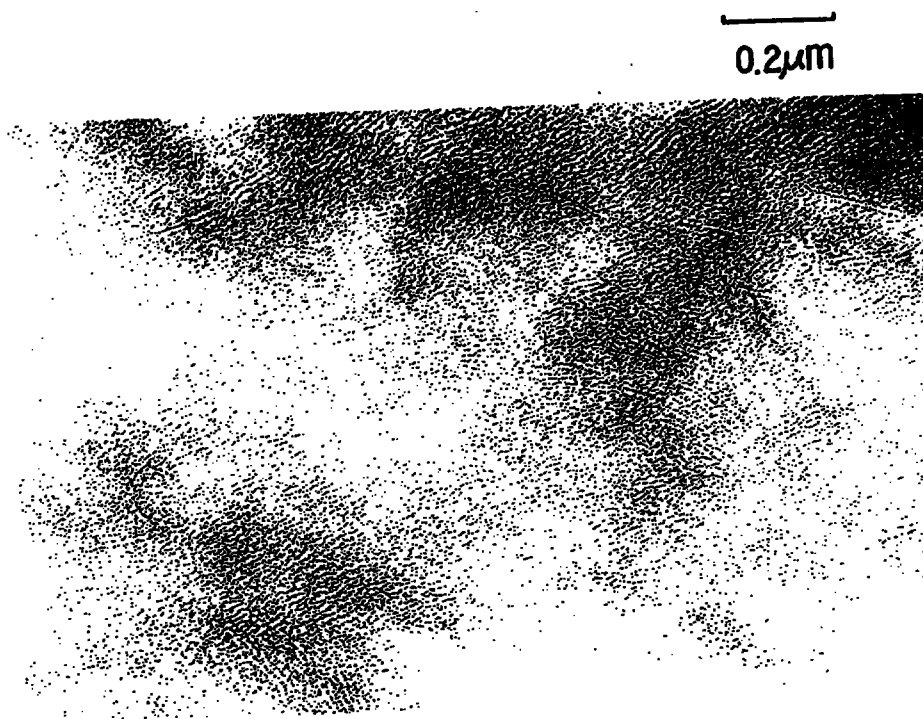


FIG. 3

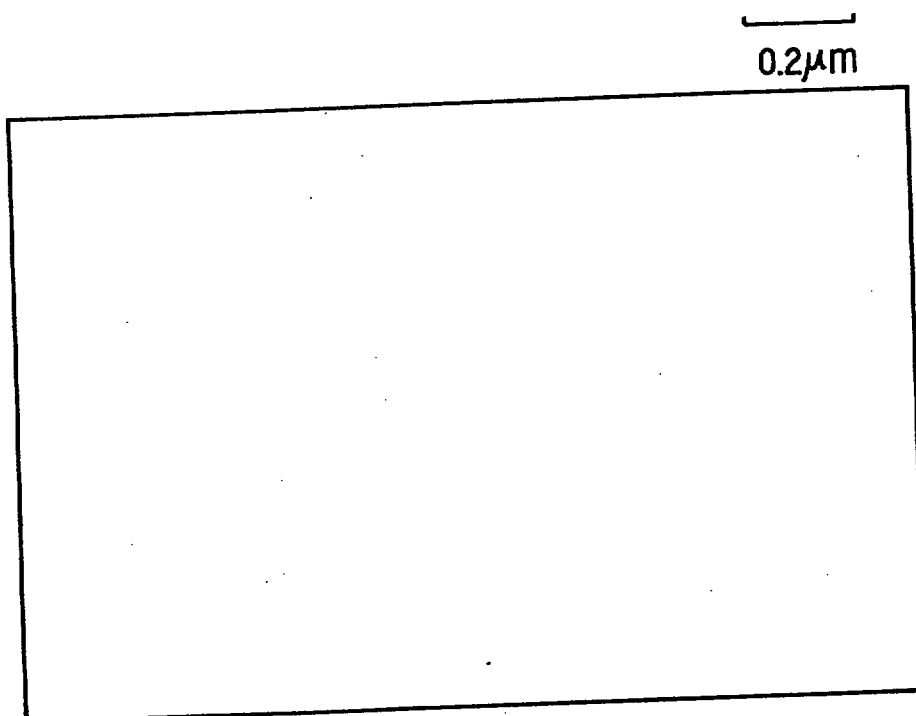


FIG. 4

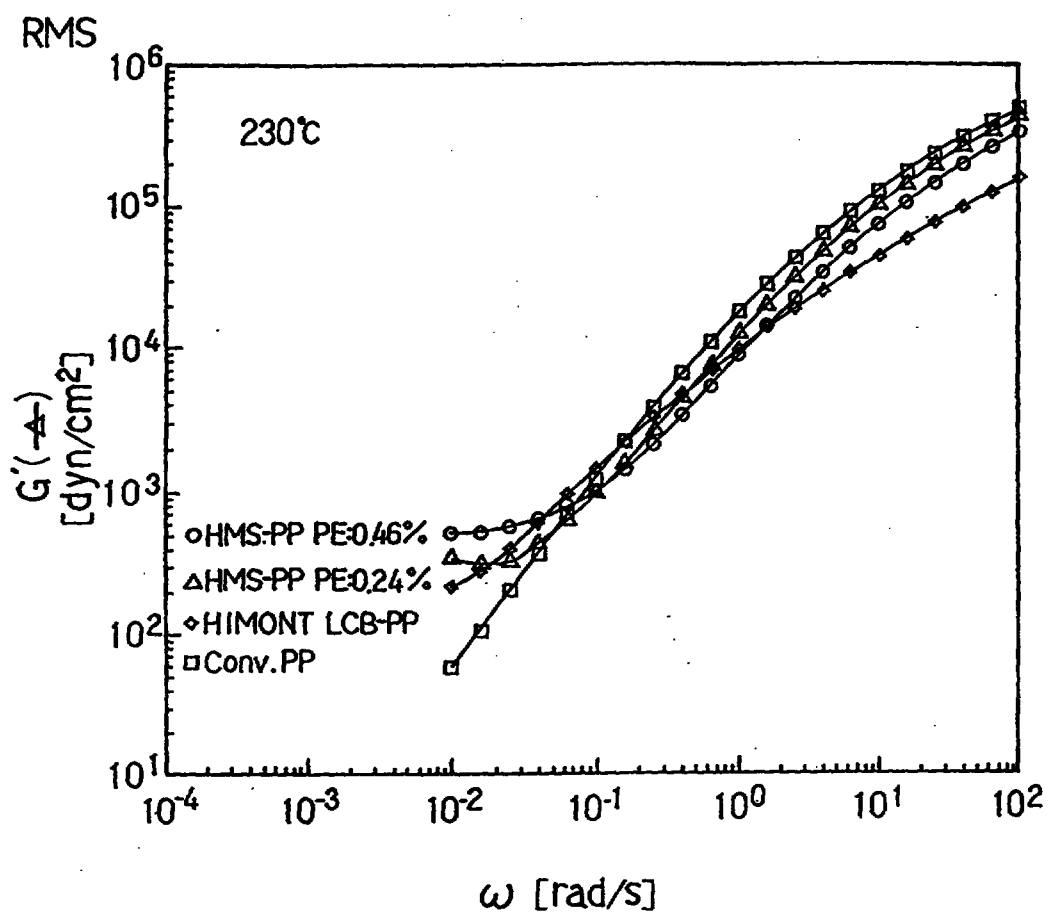


FIG. 5

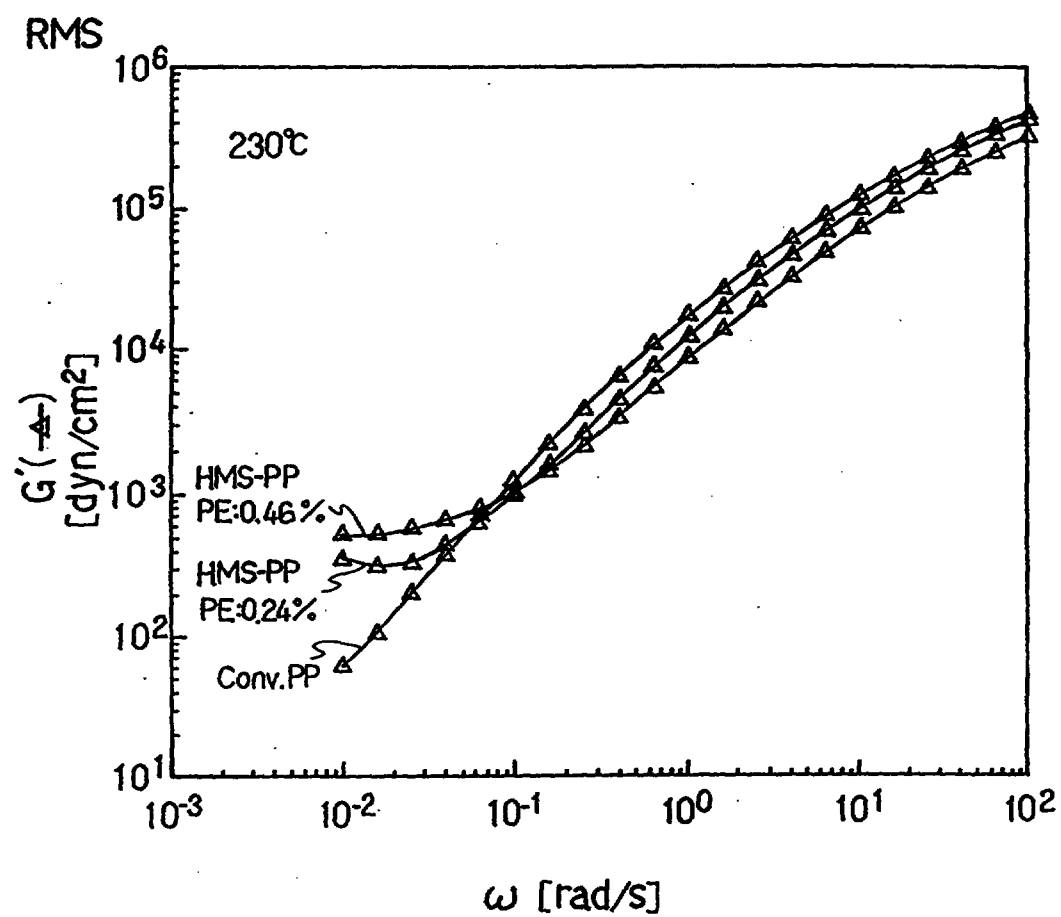


FIG. 6

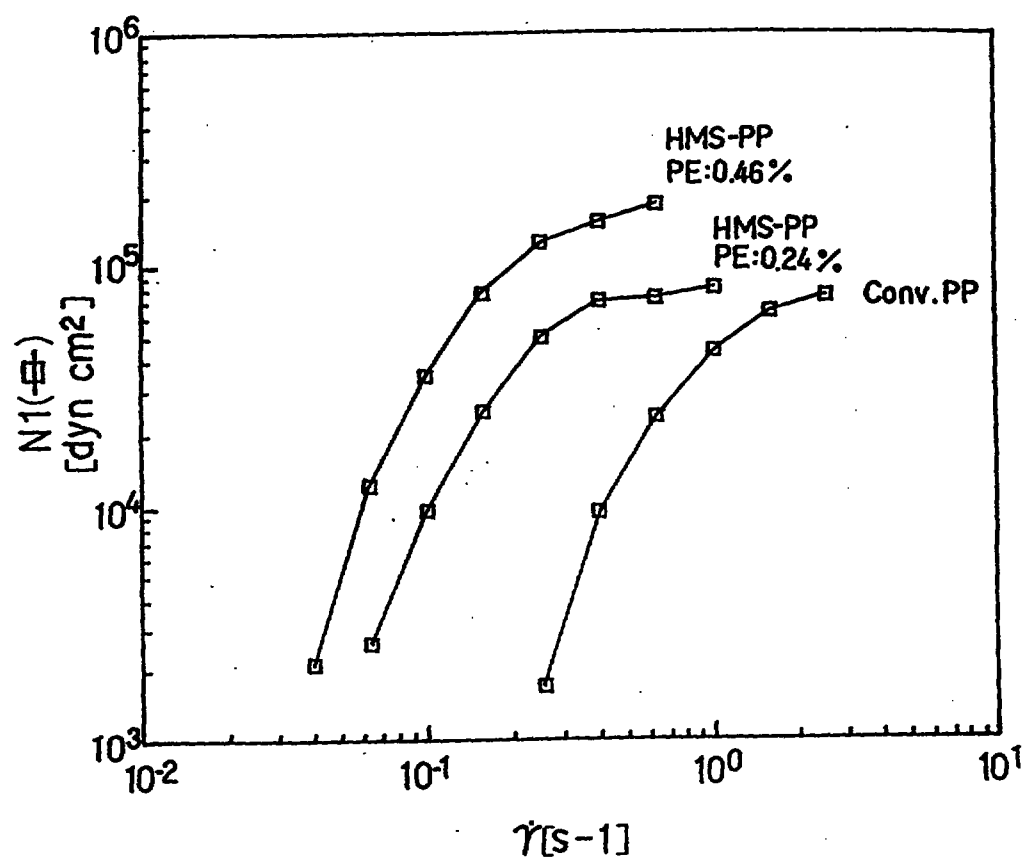


FIG. 7

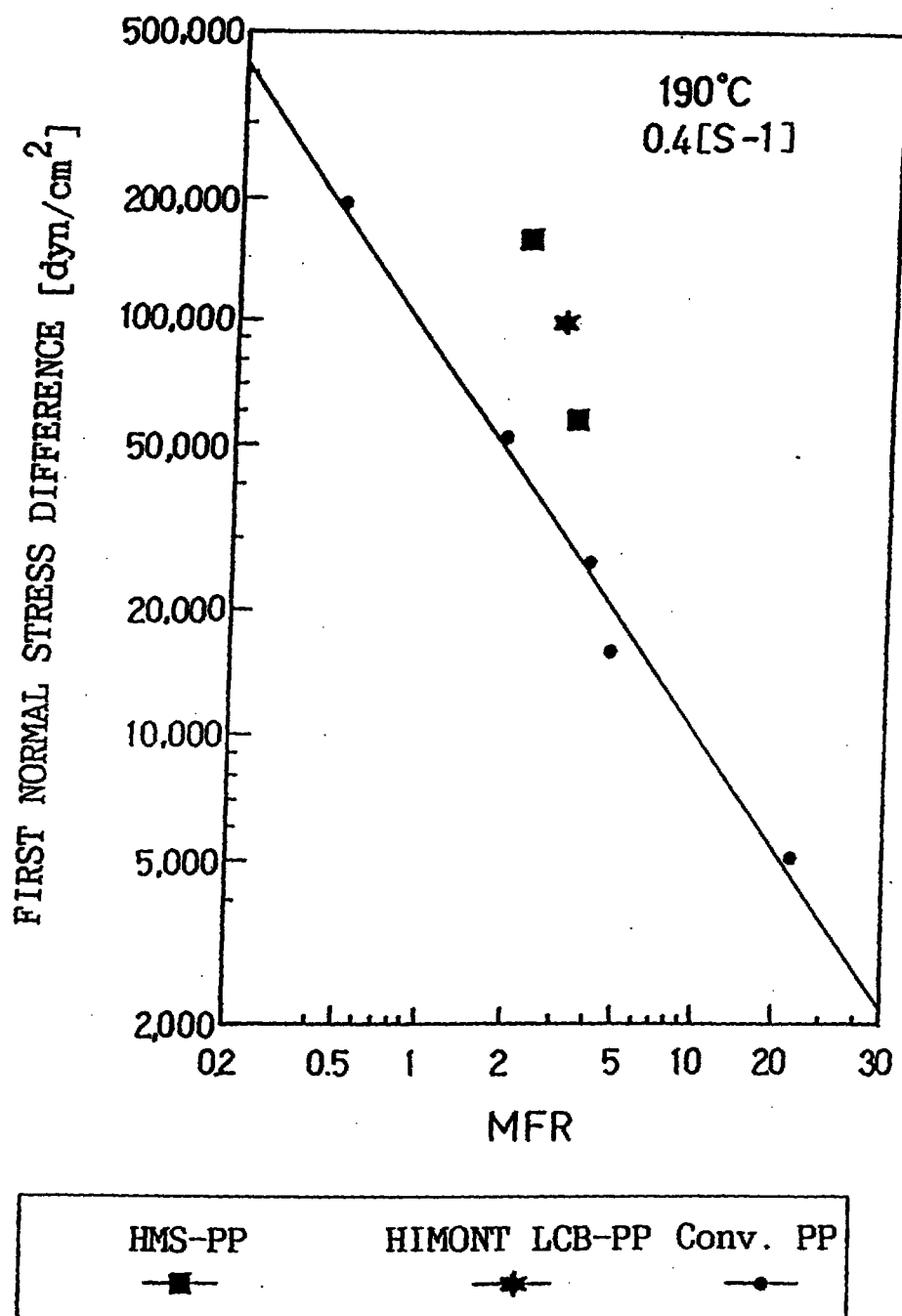


FIG. 8

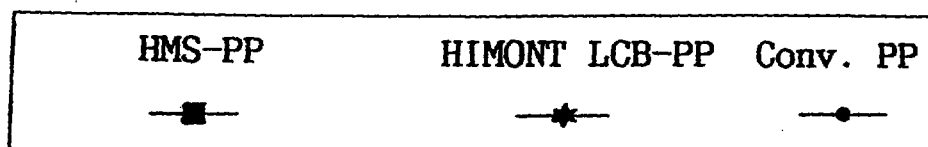
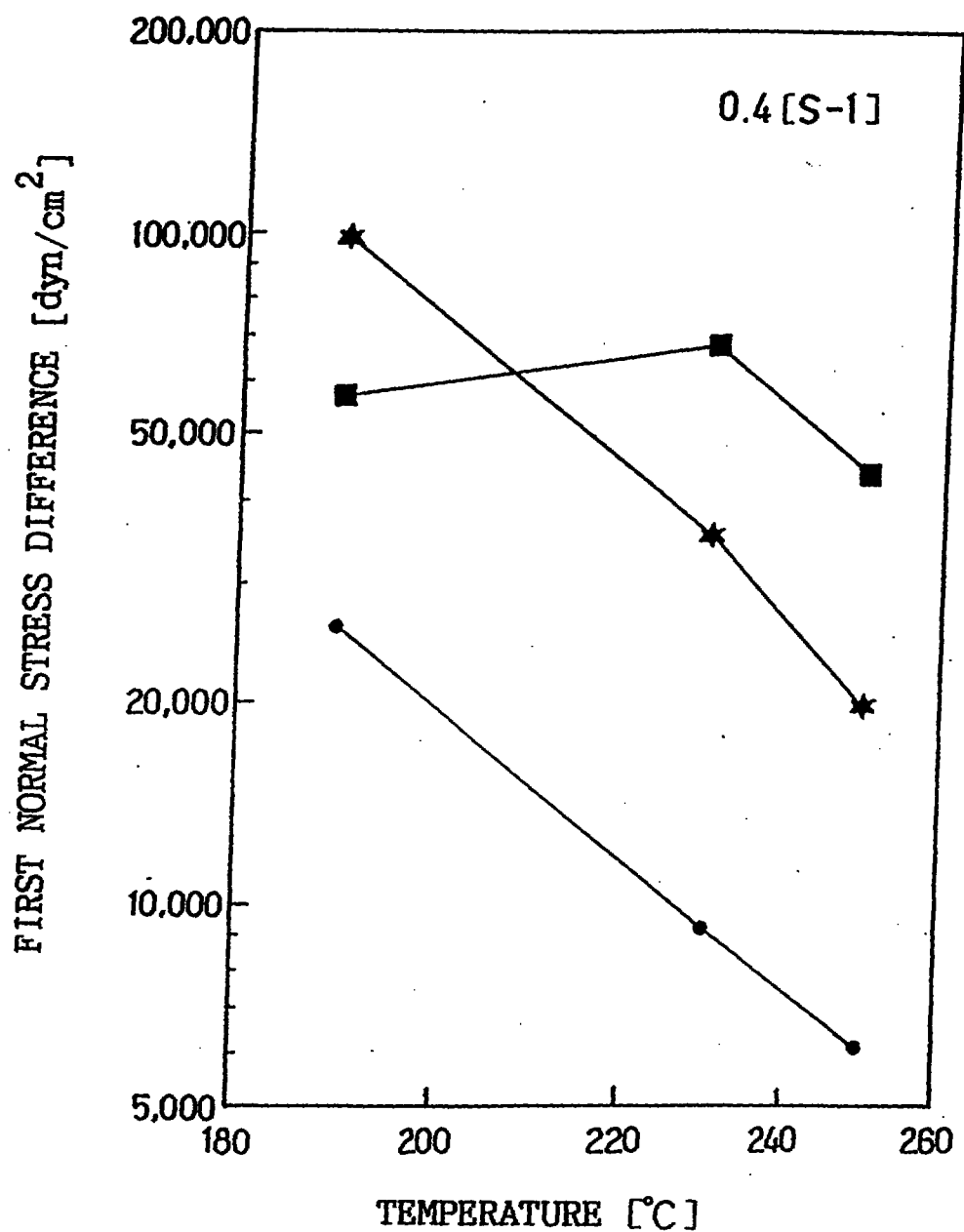


FIG. 9

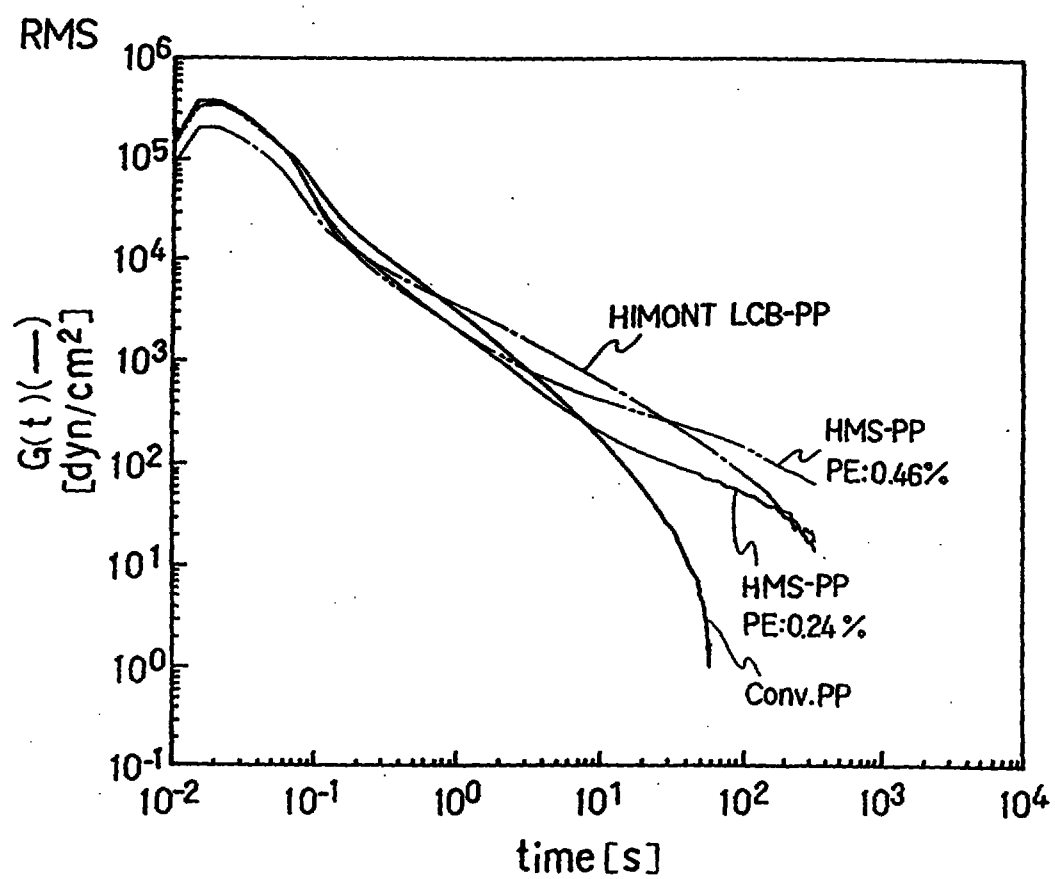


FIG. 10

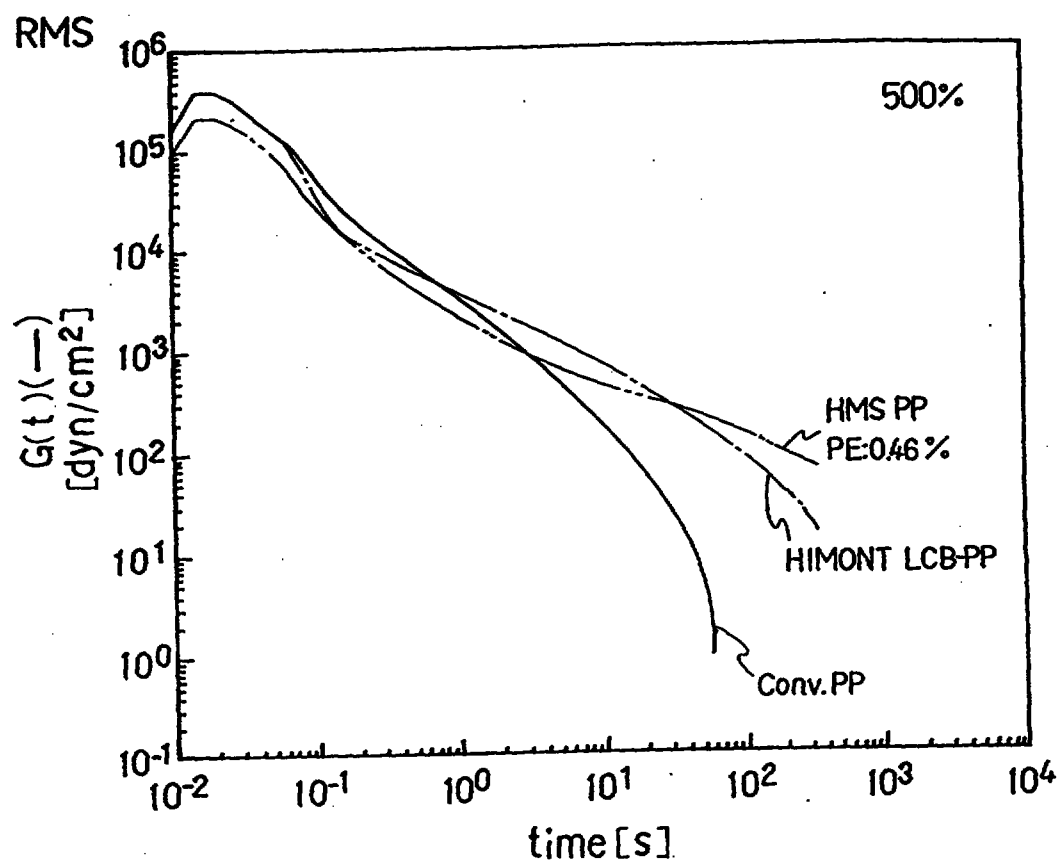


FIG. 11

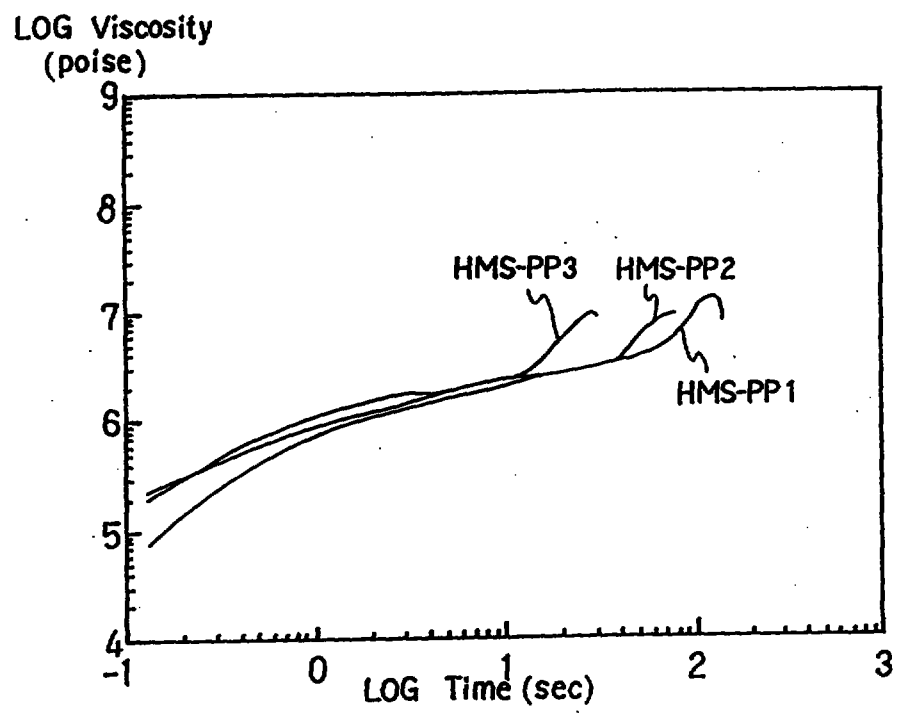


FIG. 12

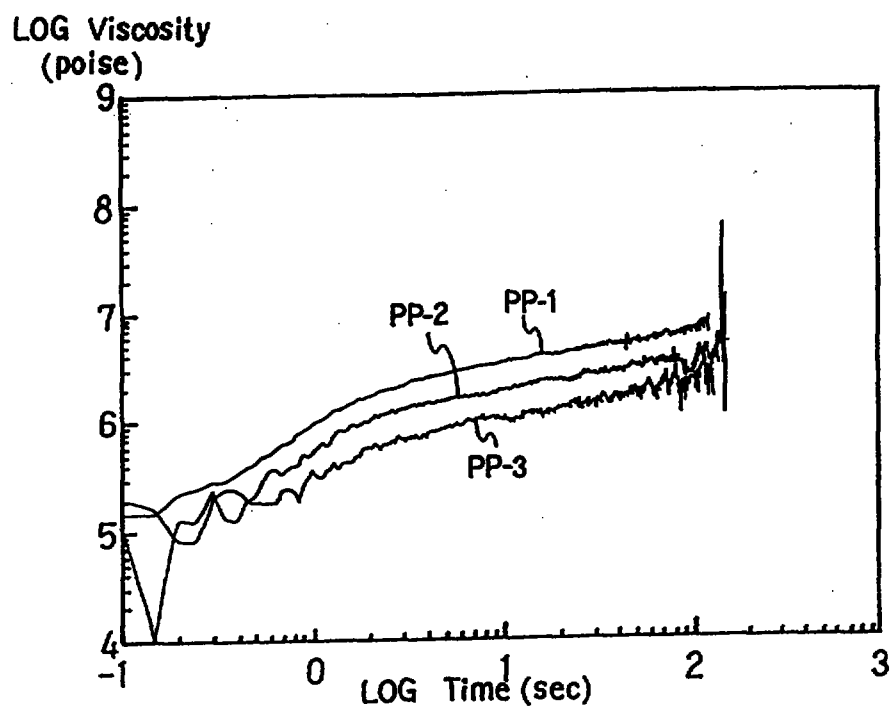


FIG. 13