

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5227165号
(P5227165)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 210/16 (2006.01) CO8F 210/16
CO8F 4/654 (2006.01) CO8F 4/654

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-510566 (P2008-510566)	(73) 特許権者	597021842
(86) (22) 出願日	平成18年5月9日(2006.5.9)		サンアロマー株式会社
(65) 公表番号	特表2008-540756 (P2008-540756A)		東京都品川区東品川二丁目2番24号
(43) 公表日	平成20年11月20日(2008.11.20)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/062152		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02006/120190	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成18年11月16日(2006.11.16)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成21年5月7日(2009.5.7)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	05103964.2		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成17年5月12日(2005.5.12)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 千葉 昭男
(31) 優先権主張番号	60/682,353	(74) 代理人	100096013
(32) 優先日	平成17年5月18日(2005.5.18)		弁理士 富田 博行
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100114904
			弁理士 小磯 貴子

最終頁に続く

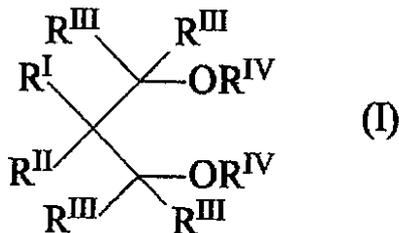
(54) 【発明の名称】 プロピレン/エチレンコポリマー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合媒体としてエチレンを含む液体プロピレンのスラリー中において、いずれも塩化マグネシウム化合物上に担持された、少なくとも一つのチタン - ハロゲン結合を有する少なくとも一種のチタン化合物、及び、1,3-ジエーテル式(I)：

【化1】



(式中、R^I及びR^{II}は、同一か又は異なり、水素、或いは、1以上の環式構造を形成してもよい線状又は分岐鎖のC₁~C₁₈炭化水素基であり；R^{III}基は、互いに同一か又は異なり、水素又はC₁~C₁₈炭化水素基であり；R^{IV}基は、互いに同一か又は異なり、水素にはなり得ないことを除いてR^{III}と同じ意味を有し；R^I~R^{IV}基のそれぞれは、ハロゲン、N、O、S、及びSiから選択されるヘテロ原子を有していても

よい)

のものから選択される少なくとも一種の電子ドナー化合物(内部ドナー)を含む固体触媒成分を含む触媒系と、外部電子ドナー化合物として式： $R^5_a R^6_b Si(OR^7)_c$ (式中、 a 及び b は0~2の整数であり、 c は1~3の整数であり、 $(a+b+c)$ の合計は4であり； R^5 、 R^6 、及び R^7 は、場合によってはヘテロ原子を有する、1~18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリアル基である)のケイ素化合物と、有機アルミニウム化合物との存在下で製造され、

4. 5~7重量%の範囲のエチレン含量；

3. 5~5.5の範囲の M_w/M_n (GPCによる)；

4より小さい M_z/M_w (GPCによる)；

2-1位反転の不在；及び

143より低い融点(T_m)(無核グレード)；

を有することを特徴とするプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項2】

エチレン含量が、5~6.5重量%の範囲である、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項3】

M_w/M_n が3.5~5.3の範囲である、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項4】

M_z/M_w 値が3.8より小さい、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項5】

融点が125~135の範囲である、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項6】

135におけるテトラリン中の固有粘度()が1.5より大きい、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項7】

メルトフローレートが0.05~20g/10分の範囲であってよい、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

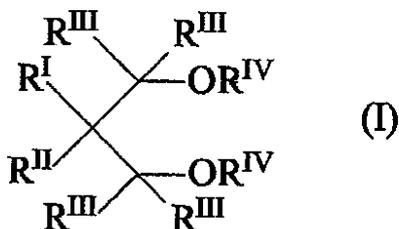
【請求項8】

0.4%未満のオリゴマー含量を有する、請求項1に記載のプロピレン/エチレンコポリマー。

【請求項9】

重合媒体としてエチレンを含む液体プロピレンのスラリー中において、いずれも塩化マグネシウム化合物上に担持された、少なくとも一つのチタン-ハロゲン結合を有する少なくとも1種のチタン化合物、及び、1,3-ジエーテル式(I)：

【化2】



(式中、 R^I 及び R^{II} は、同一か又は異なり、水素、或いは、1以上の環式構造を形成してもよい線状又は分岐鎖の $C_1 \sim C_8$ 炭化水素基であり； R^{III} 基は、互いに同一

10

20

30

40

50

か又は異なり、水素又は $C_{1} \sim C_{18}$ 炭化水素基であり； $R^{I \vee}$ 基は、互いに同一か又は異なり、水素にはなり得ないことを除いて $R^{I \cdot}$ と同じ意味を有し； $R^{I} \sim R^{I \vee}$ 基のそれぞれは、ハロゲン、N、O、S、及びSiから選択されるヘテロ原子を有していてもよい）

のものから選択される少なくとも一種の電子ドナー化合物（内部ドナー）を含む固体触媒成分を含む触媒系と、外部電子ドナー化合物として式： $R^5_a R^6_b Si(OR^7)_c$ （式中、a及びbは0～2の整数であり、cは1～3の整数であり、(a+b+c)の合計は4であり； R^5 、 R^6 、及び R^7 は、場合によってはヘテロ原子を有する、1～18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である）のケイ素化合物と、有機アルミニウム化合物との存在下で行う、請求項1に記載のプロピレン/エチレン

10

【請求項10】

スラリー密度が 550 kg/m^3 よりも低い、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン/エチレンコポリマー、及び懸濁液中で行うその特定の製造方法に関する。特に、本発明は、特定の組の特性によって特徴づけられ、機械特性と光学特性の優れたバランスを示すプロピレン/エチレンランダムコポリマーを提供する。

【背景技術】

20

【0002】

アイソタクチックポリプロピレンは、優れた特性の優れた組み合わせを有しており、それによって極めて多数の用途に好適であることが当該技術において周知であるが、それは、その高すぎる剛性のために不十分な衝撃強度を有するという欠点を示す。合成プロセスを適当に修正するか又はそれをラバーと配合することのいずれかによってかかる欠点を除く試みが行われてきた。

【0003】

合成プロセスに対する修正は、実質的に、プロピレンの立体規則性単独重合プロセス中に1以上の共重合工程を導入することからなる。特に、ある用途に関しては、プロピレンを少量(0.5～4重量%)のコモノマー、例えばエチレン及び/又は-オレフィン、例えば1-ブテン、1-ペンテン、及び1-ヘキセンと共重合することによって、プロピレンホモポリマーの結晶化度を減少させることが有用であることが知られている。この方法においては、ホモポリマーと比較してより良好な可撓性及び透明度によって実質的に特徴づけられる所謂結晶質プロピレンランダムコポリマーが得られる。

30

【0004】

これらの材料は、例えば、灌漑用パイプ、飲用水及び他の液体食品を輸送するためのパイプ、加熱装置、単層ボトル(洗剤用)、多層ボトル(飲料用)、種々の包装用の単層又は多層フィルム、及び剛性の食品容器のような多くの用途分野において用いることができる。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、プロピレンランダムコポリマーは、良好な透明度を有するが、特に低温において、上記で列挙された用途に関して満足して用いることができるホモポリマーよりも十分に良好な耐衝撃性を有していない。

【0006】

機械配合又は逐次重合によってホモポリマーに対して適当量のエラストマープロピレン/エチレンコポリマーを加え、それによって所謂ヘテロ相コポリマーを生成することによってポリプロピレンの耐衝撃性を改良することができることは、長い間知られている。米国特許4,634,740又はWO 01/92406のような多くの特許において記載

50

されているこの解決法は、通常、材料の透明度の低下を導く。更に、ヘテロ相コポリマーの結晶質部分が比較的高い値の融点の原因となるので、これらの材料の加工性が悪影響を受ける可能性がある。

【0007】

他方において、当該技術のランダムプロピレンコポリマー中のエチレン含量を増加させることによって、特にポリマーを（ペルオキシド分解によって）ビスブレーキングしてより高いメルトフローレートを有するより低分子量のポリマーを生成した場合に、キシレン可溶フラクションの増加が光学特性における更なる向上によって補償されないので、特性の好ましくないバランスが得られることが認められていた。ここで、本出願人は、特定の組の特性によって特徴づけられ、その反応器グレード状態及びより低い分子量においてビスブレーキングした際の両方において、光学特性、衝撃特性、及び加工特性の優れたバランスを示す新規なプロピレンランダムコポリマーを見出した。これらのポリマーは、本発明の他の対象を構成する特定の触媒成分を用いることを含む特定の方法によって得ることができる。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

したがって、本発明のプロピレン/エチレンコポリマーは、
 IR分光法によって測定して4.5～7重量%の範囲のエチレン含量；
 3.5～5.5の範囲のMw/Mn（GPCによる）；
 4より小さいMz/Mw（GPCによる）；
 2-1位反転の不在；及び
 143より低い融点（Tm）（無核グレード）；
 を有することを特徴とする。

20

【0009】

上記の特性は、好ましくは、反応器グレードとしてのポリマーにおいて、特に核形成又はペルオキシド処理のような下流での処理の前に示される。好ましくは、エチレン含量は、5～6.5重量%、より好ましくは5～6%の範囲である。

【0010】

好ましくは、Mw/Mn（下記に記載する方法で測定）は、3.5～5.3、特に3.5～4.5の範囲であり、Mz/Mw値は、好ましくは3.8より低く、より好ましくは3.5より低い。

30

【0011】

融点（無核ポリマーについて下記に具体的に記載するDSC法によって測定）は、通常、120～140の範囲、好ましくは125～135の範囲である。本発明の好ましい態様においては、コポリマーは、上記記載の範囲内に含まれる単一の溶融ピークを有することを特徴とする。幾つかの場合においては、このピークは、より高い融点に向かって位置する肩部を示す非対称の外観を有する。

【0012】

更に、コポリマーは、135のテトラリン中において、1.5より高く、好ましくは1.8より高い固有粘度（ η_{sp}/c ）を有することを特徴とする。

40

メルトフローレートは、0.01～50、好ましくは0.05～20、より好ましくは0.1～5の範囲であってよく、0.1～2の範囲のメルトフローレートが更に好ましい。該コポリマーは、また、通常は1%未満であり、特にポリマーのMwをペルオキシドによって低下させた場合には0.5%未満、特に0.4%より低い、極めて低いオリゴマー含量を有することも特徴とする。本発明によれば、オリゴマーフラクションとは、25においてキシレン中に可溶のポリマー部分が、下記に報告する方法にしたがって下記に報告する方法で測定して1000より低い平均分子量（Mw）を有するものと考えられる。

【0013】

この特性は、これらのコポリマーから得られるフィルムの粘性挙動に大きな影響を与え、本発明においては従来技術の製品と比較して特に低いブロッキング指数及び摩擦係数を

50

通して評価される。これらの特徴によって、コポリマー及びそれから得られる製品に向上した加工性が与えられ、これにより向上した経済性が与えられる。更に、オリゴマーの低い含量によって、また、ブルーミング効果が軽減され、それによって該ポリマー及びその目的物に対して向上した光学特性が与えられる。本発明のコポリマーは、種々の用途で用いて良好な結果を得ることができる。特に、これらは、包装用のフィルムの製造（注型及びBOPP法の両方）、及び衝撃特性と光学特性の優れたバランスを有することを特徴とする射出成形物品の製造に非常に適している。下記に報告する実施例においては、本発明のコポリマーが、反応器グレードとして、同等のエチレン含量を有する従来のコポリマーよりも向上した柔軟性（より低い曲げ弾性率）を有することが示される。また、向上した柔軟性は、同じポリマーの添加剤混合バージョンについても明らかである（表3）。更に、表2及び4から、本発明のコポリマーは、特にペルオキシド処理によってMFRを向上させた場合に、同等のエチレン含量を有する従来のコポリマーが通常有するものよりも驚くべきほど低いシール開始温度（SIT）及び曇り度の値を有することも特徴とすることが明らかである。かかるSITの低い値は、シール時間及びそれに関連して必要なエネルギーを低下させ、それによってより効率的なプロセスを可能にするので、極めて重要である。他方、より低い曇り度及びそれによって向上した透明度によって、包装分野において特に重要な製造物品の外観が大きく向上する。

【0014】

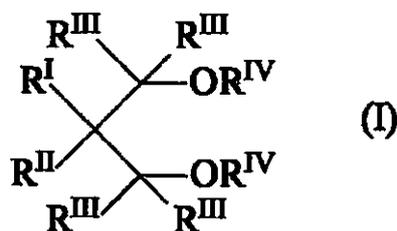
本発明のコポリマーは、プロピレン及びエチレンを、立体特異性のZ/N触媒、特に好ましくは高度に立体特異性のZ/N触媒の存在下で重合することによって得ることができる。特に、希釈剤として液体モノマー（プロピレン）を用いて重合を行うことが好ましい。本発明のプロピレンポリマー組成物を製造するのに好適な立体特異性チーグラール・ナッタ触媒は、いずれも塩化マグネシウム化合物上に担持された、少なくとも一つのチタン・ハロゲン結合を有する少なくとも一種のチタン化合物及び少なくとも一種の電子ドナー化合物（内部ドナー）を含む固体触媒成分を含む。チーグラール・ナッタ触媒系は、更に、必須の共触媒として有機アルミニウム化合物、及び場合によっては外部電子ドナー化合物を含む。

【0015】

好ましくは、内部電子ドナー化合物は、1,3-ジエーテル、特に式(I)：

【0016】

【化1】



【0017】

（式中、 R^I 及び R^{II} は、同一か又は異なり、水素、或いは、1以上の環式構造を形成してもよい線状又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基であり； R^{III} 基は、互いに同一か又は異なり、水素又は $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基であり； R^{IV} 基は、互いに同一か又は異なり、水素にはなり得ないことを除いて R^{III} と同じ意味を有し； $R^I \sim R^{IV}$ 基のそれぞれは、ハロゲン、N、O、S、及びSiから選択されるヘテロ原子を有していてもよい）のものから選択される。

【0018】

好ましくは、 R^{IV} は、1～6個の炭素原子のアルキル基、より好ましくはメチルであり、一方、 R^{III} 基は、好ましくは水素である。更に、 R^I がメチル、エチル、プロピル、又はイソプロピルである場合には、 R^{II} は、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イ

10

20

30

40

50

ソブチル、tert-ブチル、イソペンチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニル、又はベンジルであってよく；R¹が水素である場合には、R¹¹は、エチル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルエチル、ジフェニルメチル、p-クロロフェニル、1-ナフチル、1-デカヒドロナフチルであってよく；R¹及びR¹¹は、また、同一であってよく、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロペンチルであってよい。

【0019】

有利に用いることのできるエーテルの特定の例としては、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-メチルシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-メチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパンが挙げられる。

【0020】

更に、式(II)：

【0021】

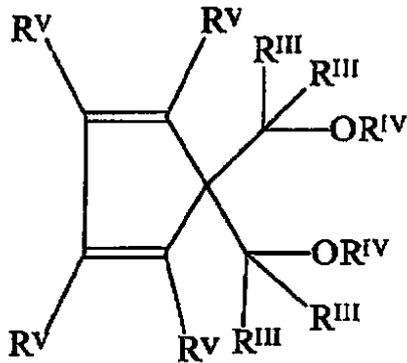
10

20

30

40

【化2】



(II)

【0022】

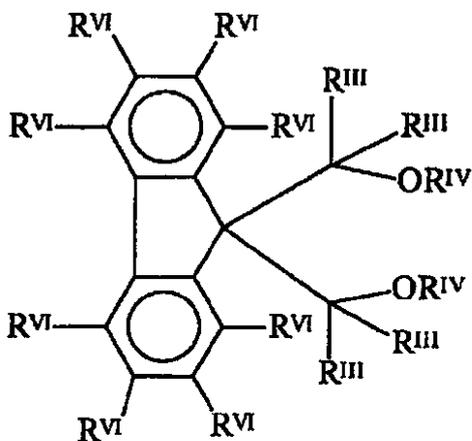
(式中、基 R^{IV} は上記に説明したものと同一意味を有し；基 R^{III} 及び R^V 基は、互いに同一か又は異なり、水素；ハロゲン、好ましくは C_1 及び F ；線状又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基； $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルカリール、及び $C_7 \sim C_{20}$ アラルキル基；からなる群から選択され、 R^V 基の2以上は、互いに結合して、場合によってはハロゲン、好ましくは C_1 及び F ；線状又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基； $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルカリール、及び $C_7 \sim C_{20}$ アラルキル基；からなる群から選択される R^{VI} 基によって置換されている、飽和又は不飽和の縮合環状構造を形成してもよく；該基 R^V 及び R^{VI} は、場合によっては、炭素又は水素原子或いは両方に関する置換基として1以上のヘテロ原子を有する) の1, 3-ジエーテルが特に好ましい。

【0023】

好ましくは、式(I)及び(II)の1, 3-ジエーテルにおいて、全ての R^{III} 基は水素であり、全ての R^{IV} 基はメチルである。更に、 R^V 基の2以上が互いに結合して、場合によっては R^{VI} 基によって置換されている1以上の縮合環状構造、好ましくはベンゼン環を形成している式(II)の1, 3-ジエーテルが特に好ましい。式(III)：

【0024】

【化3】



(III)

【0025】

(式中、 R^{VI} 基は、同一か又は異なり、水素；ハロゲン、好ましくはCl及びF；線状又は分岐鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基； $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルカリール、及び $C_7 \sim C_{20}$ アラルキル基；であり、場合によっては、炭素又は水素原子或いは両方に関する置換基としてN、O、S、P、Si、及びハロゲン、特にCl及びFからなる群から選択される1以上のヘテロ原子を有しており；基 R^{III} 及び R^{IV} は式(II)に関して上記で定義した通りである)

の化合物が特に好ましい。

【0026】

式(II)及び(III)に含まれる化合物の特定の例は：

- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - シクロペンタジエン； 10
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフルオロシクロペンタジエン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 3, 4 - ジシクロペンチルシクロペンタジエン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) インデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3 - ジメチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデン； 20
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラフルオロインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 3, 6 - ジメチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - フェニルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - フェニル - 2 - メチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - シクロヘキシルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) インデン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - トリメチルシリルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - トリフルオロメチルインデン； 30
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチル - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - メチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - シクロペンチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - イソプロピルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - シクロヘキシルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - tert - ブチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - tert - ブチル - 2 - メチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - フェニルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2 - フェニルインデン； 40
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 1H - ベンズインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 1H - 2 - メチルベンズインデン；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) フルオレン；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラメチルフルオレン；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5, 6, 7 - ヘキサフルオロフルオレン；
- ；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3 - ベンゾフルオレン；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - ジベンゾフルオレン；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 7 - ジイソプロピルフルオレン；
- 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 8 - ジクロロフルオレン； 50

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 7 - ジシクロペンチルフルオレン;
 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 8 - ジフルオロフルオレン;
 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロフルオレン;
 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロフルオレン;
 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 4 - tert - ブチルフルオレン;
 である。

【0027】

好ましい方法によれば、固体触媒成分は、式： $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (式中、 n はチタンの価数であり、 y は1～ n の数である)のチタン化合物、好ましくは $TiCl_4$ を、式： $MgCl_2 \cdot pROH$ (式中、 p は0.1～6、好ましくは2～3.5の数であり、 R は、1～18個の炭素原子を有する炭化水素基である)の付加体から誘導された塩化マグネシウムと反応させることによって調製することができる。この付加体は、好適には、付加体と非混和性の不活性化炭化水素の存在下において、付加体の融点(100～130)において攪拌条件下で操作して、アルコールと塩化マグネシウムとを混合することによって、球状形態で調製することができる。次に、エマルジョンを速やかに急冷し、それによって球状粒子の形態で付加体の固化を行う。この手順によって調製される球状付加体の例は、米国特許4,399,054及び米国特許4,469,648において記載されている。かくして得られた付加体は、 Ti 化合物と直接反応させることができ、或いは、アルコールのモル数が概して3よりも低く、好ましくは0.1～2.5である付加体を得るために、予め熱制御脱アルコール(80～130)にかけることができる。 Ti 化合物との反応は、付加体(脱アルコール又はそのまま)を冷 $TiCl_4$ (概して0)中に懸濁し、混合物を80～130に加熱し、この温度で0.5～2時間保持することによって行うことができる。 $TiCl_4$ による処理は1回以上行うことができる。内部ドナーは、 $TiCl_4$ による処理中に加えることができ、電子ドナー化合物による処理は1回以上繰り返すことができる。一般に、式(I)のスクシネートは、 $MgCl_2$ に対して0.01～1、好ましくは0.05～0.5のモル比で用いる。球状形態の触媒成分の調製は、例えば、ヨーロッパ特許出願EP-A-395083、EP-A-553805、EP-A-553806、EP-A-601525、及びWO 98/44001に記載されている。上記の方法にしたがって得られる固体触媒成分は、概して20～500 m^2/g 、好ましくは50～400 m^2/g の表面積(BET法による)、及び0.2 cm^3/g より高く、好ましくは0.2～0.6 cm^3/g の全孔隙率(BET法による)を示す。10,000以下の半径を有する孔による孔隙率(Hg法)は、概して0.3～1.5 cm^3/g 、好ましくは0.45～1 cm^3/g の範囲である。

【0028】

有機アルミニウム化合物は、好ましくは、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリ- n -オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択されるアルキル-Alである。また、トリアルキルアルミニウムと、アルキルアルミニウムハロゲン化物、アルキルアルミニウム水素化物、又はアルキルアルミニウムセスキクロリド、例えば $AlEt_2Cl$ 及び $Al_2Et_3Cl_3$ との混合物を用いることもできる。

【0029】

好ましい外部電子ドナー化合物としては、式： $R^5_a R^6_b Si(OR^7)_c$ (式中、 a 及び b は0～2の整数であり、 c は1～3の整数であり、($a+b+c$)の合計は4であり； R^5 、 R^6 、及び R^7 は、場合によってはヘテロ原子を有する、1～18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である)のケイ素化合物が挙げられる。メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランが特に好ましい。外部電子ドナー化合物は、0.1～50、好ましくは1～10の範囲の有機アルミニウム化合物と該電子ドナー化合物との間の重量比を与える量で用いる。

【0030】

10

20

30

40

50

上記で言及したように、主たる希釈剤として液体プロピレンを用いて液相中で重合プロセスを行うことが好ましい（バルク重合）。好ましくは、バルク重合は、直列に接続した1以上のループ反応器内で行う。特定の態様においては、該プロセスは、プロピレンの存在下で、0.1～120分の範囲、好ましくは1～60分の範囲の時間、上記記載の触媒成分の予備接触を行う第1段階を含む。予備接触は、0～50の範囲、好ましくは5～40の範囲の温度で行うことができる。

【0031】

好ましい態様においては、かくして形成された触媒系を、液体プロピレン中、場合によってはエチレンの存在下において、攪拌容器内で行う予備重合工程にかけて、固体成分1gあたり約0.1g乃至固体触媒成分1gあたり約1000gの量のポリマーを形成する。予備重合工程は、0～80、好ましくは5～50、特に10～30の温度で行うことができる。次に、かくして得られたプレポリマーを、20～50barの範囲の圧力、40～120、好ましくは50～90の範囲の温度で運転するループ反応器に供給する。また、かかる重合温度は、触媒の予備接触及び/又は予備重合のセクションが存在しない場合においても用いることができる。主重合工程において、ポリマー中の所望の含量に到達するのに十分な量のエチレンを気体として加える。Z/N触媒に係る通常のものモノマー反応性パラメーターを認識する当業者であれば、導入するエチレンの好適な量を容易に決定することができる。同様に、プロピレンポリマー組成物の分子量は、水素のような公知の調整剤を用いることによって調整する。場合によっては、クロッキングの問題を最小にするために、EP560035に開示されているもののような静電防止剤を用いることができる。

【0032】

本出願人は、また、ループ反応器のスラリー密度を変化させることによって、プロセスの易操作性に影響を与えることができることも見出した。特に、550kg/m³（液体媒体1m³当たりのポリマーのkgを指す）より低く、好ましくは530より低く、より好ましくは510kg/m³より低いスラリー密度で運転することは、特にコポリマーのエチレン含量が比較的高い場合に望ましい可能性がある。

【実施例】

【0033】

以下の実施例は本発明を例示するために与えるものであり、本発明を制限するものではない。

実施例

プロピレンポリマー材料のデータは、以下の方法にしたがって得た。

【0034】

コモノマー（C2）含量

IR分光法によった。

メルトフローレート（MFR）

ISO 1133（230、2.16kg）にしたがって測定した。

【0035】

全ポリマーに関する分子量及びMWD

分子量及び分子量分布は、13µmの粒径を有する三つの混合床カラムTosohAsasTSKGMHXL-HTを取り付けたAllianceGPCV2000装置（Waters）を用いて145において測定した。カラムの寸法は300×7.8mmであった。用いた移動相は真空蒸留1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB）であり、流速を1.0mL/分に保持した。試料溶液は、試料を攪拌下145においてTCB中で2時間加熱することによって調製した。濃度は1mg/mLであった。劣化を防止するために、0.1g/Lの2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを加えた。326.5µLの溶液をカラムセット中に注入した。580～7500000の範囲の分子量を有する10個のポリスチレン標準試料（Polymer LaboratoriesによるEasiCalキット）（更に、同じ製造者からの11600000～132000

10

20

30

40

50

00のピーク分子量を有する二つの他の標準試料を含ませた)を用いて較正曲線を得た。
Mark-Houwinkの関係式のk値は、

ポリスチレン標準試料に関しては、 $K = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 、 $a = 0.706$ ；

試料に関しては、 $K = 2.01 \sim 2.03 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 、 $a = 0.725$ ；

であると仮定した。

【0036】

実験データを内挿し、較正曲線を得るために三次多項式フィットを用いた。データの収集及び処理は、WatersによるGPCオプションを有するMillennium 4.00を用いることによって行った。

【0037】

固有粘度

テトラヒドロナフタレン中、135において測定した。

曲げ弾性率

ISO 178にしたがって測定した。

【0038】

降伏及び破断応力

ISO 527にしたがって測定した。

降伏及び破断伸び

ISO 527にしたがって測定した。

【0039】

アイゾッド衝撃強度

ISO 180/1Aにしたがって測定した。

延性/脆性遷移温度(D/B)

本方法によれば、二軸耐衝撃性を、自動化したコンピューター制御の打撃ハンマーによる衝撃によって測定した。

【0040】

円形のハンドパンチ(直径38mm)を用いて切断することによって円形の試験片を得た。これを、23及び50RHで少なくとも12時間コンディショニングした後、試験温度の温度自動調節浴内に1時間配置した。環状の支持材上に置いた円形の試験片に対して打撃ハンマーの衝撃(5.3kg、直径1/2インチの半球状のパンチ)を与える間に力-時間曲線を検出した。用いた機械は、CEAST 6758/000タイプ-モデルNo.2であった。

【0041】

D/B遷移温度は、上記記載の衝撃試験にかけた際に試料の50%が脆性破壊を起こす温度である。

127×127×1.5mmの寸法を有するD/B測定のためのブランクを、以下の方法にしたがって作成した。

【0042】

射出成型機は、90トンのクランプ力を有するNegri Bossiタイプ(NB90)であった。

型は、長方形のブランク(127×127×1.5mm)であった。

【0043】

主プロセスパラメータを下記に報告する。

背圧(bar)：20；

射出時間(秒)：3；

最大射出圧力(MPa)：14；

水圧入圧力(MPa)：6～3；

第1の保持水圧(MPa)：4±2；

第1の保持時間(秒)：3；

第2の保持水圧(MPa)：3±2；

10

20

30

40

50

第2の保持時間(秒): 7 ;
 冷却時間(秒): 20 ;
 型温度(): 60 ;
 熔融温度は220 ~ 280 の間であった。

【0044】

曇り度(1mmプラークについて)

本方法によれば、5×5cmの試料を厚さ1mmの成形プラークに切断し、H a z e m e t e r タイプUX-10に接続したG a r d n e r測光ユニット、或いはCフィルターを有するG . E . 1 2 0 9光源を有する同等の装置を用いて、曇り価を測定した。装置を較正するために既知の曇り価の参照資料を用いた。試験するプラークは、以下の方法にしたがって作成した。以下の処理条件下でG B F P l a s t i n i e c t o r G 2 3 5 / 9 0射出成形機を用いて75×75×1mmのプラークを成形した。

10

【0045】

スクリー回転速度: 120rpm ;
 背圧: 10bar ;
 熔融温度: 260 ;
 射出時間: 5秒 ;
 保持圧力への切り替え: 50bar ;
 第1段階保持圧力: 30bar ;
 第2段階圧力: 20bar ;
 保持圧力プロファイル: 第1段階1秒、第2段階10秒 ;
 冷却時間: 20秒 ;
 型水温: 40 ;

20

融点、熔融エンタルピー、及び結晶化温度

示差走査熱量計M e t t l e rを用いたD S C測定によって求めた。インジウム及びビズの標準試料を用いて装置を較正した。秤量した試料(5~10mg)をアルミニウム皿中に密封し、200 に加熱し、結晶の全部を完全に熔融させるのに十分な長さの時間(5分間)、この温度に保持した。引き続き、20 /分で-20 に冷却した。0 で5分間放置した後、試料を20 /分の速度で200 に加熱した。この第2の加熱操作において、ピーク温度を融点(T_m)とした。

30

【0046】

2-1位反転の測定

2, 1位反転は、J . C . R a n d a l lによって" P o l y m e r s e q u e n c e d e t e r m i n a t i o n C a r b o n 1 3 N M R M e t h o d ", A c a d e m i c P r e s s 1 9 7 7において記載されている方法論にしたがって、¹³C-NMR分光法によって測定した。位置反転の量は、S + S メチレン配列の総体的な濃度に基づいて算出した。100.61MHz、フーリエ変換モード、120 において運転するD P X - 4 0 0分光計によって¹³C-NMRスペクトルを得た。試料を、120 において8%wt/vの濃度で1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-d₂中に溶解した。¹H-¹³Cカップリングを除去するために、90°のパルス、パルスとC P D (ワルツ16)との間の遅延15秒で、それぞれのスペクトルを得た。6000Hzのスペクトルウィンドウを用いて約3000の過渡スペクトルを32Kデータポイントで保存した。

40

【0047】

オリゴマー含量

試料を、還流温度においてo-キシレン中に30分間溶解した。その後、溶液を冷却し、25 において1時間保持した。次に、溶液を濾過し、濾過した溶液を蒸発させてキシレン可溶フラクションを得た。

【0048】

キシレン可溶フラクションの分子量分布を以下の条件によって測定した。

50

装置：W a t e r s 1 5 0 C P l u s ；
 カラム：第 1 - S H O D E X H T - G、第 2 - S H O D E X H T - 8 0 6 M ；
 移動相：0 . 1 w / v % の B H T を含む 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン ；
 試料濃度：1 m g / m L ；
 温度：1 4 0 ；
 流速：1 . 0 m L / 分 ；

ポリスチレン標準試料 (S h o w a D e n k o による S H O D E X) を用いることにより、
 較正曲線を得た。汎用較正曲線によってポリスチレンとして得られた分子量を、
 以下の等式によって試料の分子量に変換した。

【 0 0 4 9 】

$$M_{pp} = 0 . 4 7 6 M_{ps}^{1.023}$$

(式中、 M_{pp} 及び M_{ps} は、それぞれ同じ保持時間を有する試料及びポリスチレンの分子量
 である)

試料のオリゴマー含量を以下の等式によって求めた。

【 0 0 5 0 】

$$\text{オリゴマー含量 (重量\%)} = X S (\text{重量\%}) \times W (\%) / 1 0 0$$

(式中、 $X S$ はキシレン可溶フラクションのパーセントであり、 W はその分子量が 1 0 0
 0 未満である G P C 曲線の領域 (図 1) のパーセントである)

実施例 1 ~ 4

ヨーロッパ特許出願 E P 7 2 8 7 6 9 の実施例 1 にしたがって、以下の実施例において
 用いる固体触媒を調製した。共触媒としてトリエチルアルミニウム (T E A l)、及び外部
 ドナーとしてジシクロペンチルジメトキシシランを、表 1 に示す重量比で用いた。

【 0 0 5 1 】

表 1 に報告する条件下において、該表において報告するコポリマーを得るためにエチレン
 供給量を変化させて、ループ反応器内で重合を行った。

上記に記載のようにして得られた触媒泥の形態の触媒系を予備接触容器内に供給し、こ
 こで約 5 k g / 時のプロパンで希釈した。予備接触容器から、触媒系を予備重合ループに
 供給し、ここでプロピレンを 2 0 の温度で供給した。ループ内での触媒の滞留時間は約
 5 分間であった。次に、予備重合ループにおいて得られた予備重合触媒を、表 1 に報告す
 る条件下で運転するループ反応器中に連続的に供給した。報告した重合時間の後、得られ
 たポリマーを反応器から排出し、未反応のモノマーから分離し、乾燥した。かくして得られ
 たポリマーを、次にペレット化し、機械的測定にかけた。その結果を表 1 に報告する。

【 0 0 5 2 】

比較例 1

本発明のポリマーと同等のエチレン含量を有する市場で入手できるポリマー試料を調べ
 た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

【表 1】

表 1

実施例		1	2	3	4	比較例 1
予備接触						
TEA/ドナー	g/g	5	5	4	4	
TEA/C3	g/g	0.2	0.2	0.2	0.2	
T	℃	15	15	15	15	
重合						
C2/C3	Kg/Kg	0.025	0.028	0.028	0.032	
T°	℃	68	68	68	68	
時間	分	67	71	67	69	
スリ密度		500	500	500	500	
H ₂ 供給量	ml-ppm	105	530	105	100	
ポリマーの特性						
MFR	g/10 分	0.4	2.2	0.2	0.2	0.1
C2	重量%	4.8	5.1	5	6	6
Mw/Mn		4.5	5.1	4.8	4.8	4.7
Mz/Mw		3.4	3.3	3.1	3	4.9
2-1 位反転		---	---	---	---	---
X.S.	重量%	8.3	10.1	10.5	12.4	11.8
Tm	℃	129.7	130.9	128.5	127.1	128.7
曲げ弾性率	MPa	670	620	635	540	610
アイゾット 23℃	KJ/m ²	---	71	81	79	78
DB T/T	℃	---	-3	-2	-6.7	-6.5
曇り度(1mm フラーク)	%	34	29	28.3	23.7	24.7

【 0 0 5 4 】

実施例 5 及び比較例 2

実施例 4 において製造されたポリマーを、ペルオキシドによってメルトインデックス 6.9 にビスブレーキングし、分析して以下の結果を得た。比較例 2 のポリマーは、比較例 1 のポリマーをビスブレーキングすることによって得た。

【 0 0 5 5 】

【表 2】

表 2

		実施例 5	比較例 2
MFR	g/10 分	6.9	5.1
曲げ弾性率	MPa	456	455
アイゾット [®] 23℃	KJ/m ²	10.9	12.1
DB T/T	℃	-16	-14
SIT	℃	108	113
曇り度(1mm プレーク)	%	37.7	53.5

10

【0056】

実施例 6 ~ 8 及び比較例 3

実施例 1、2 及び 4 において製造したポリマー、及び比較例 1 のポリマーに、以下に示す配合物を添加し、分析して、下表 3 に示す結果を得た。

【0057】

【表 3】

表 3

実施例		6	7	8	比較例 3
ポリマーの実施例		1	2	4	
ペレットの配合					
Irganox B225	重量%	0.15	0.15	0.15	
ステアリン酸カルシウム	重量%	0.05	0.05	0.05	
Gellal E200	重量%	0.2	0.2	0.2	
特性					
曲げ弾性率	MPa	753	690	540	621
アイゾット [®] 23℃	KJ/m ²	64.5	35	78	82
D/B 遷移温度	℃	2	1.8	-7.3	-5
曇り度(1mm プレーク)	%	12.9	9	12	18

20

30

【0058】

実施例 9 及び比較例 4

実施例 8 において製造された核形成ポリマー及び比較例 3 において製造されたものを、ペルオキシドによってそれぞれメルトインデックス 20 及び 27 にビスブレーキングし、分析し、以下の結果を得た。

40

【0059】

【表 4】

表 4

実施例		9	比較例 4
MFR	g/10分	20	27
曲げ弾性率	MPa	540	530
アイゾット 23℃	KJ/m ²	12	10.5
曇り度(1mm プラーク)	%	18	28.7

10

【0060】

実施例 10、11 及び比較例 5

下表に重合条件及び試料の構造を示す。本実験において用いた触媒系は、実施例 1～4 のものと同じであった。

【0061】

予備接触

固体触媒を、ヘキサン中において、室温で、TEAL 及び外部ドナーと 5 分間接触させた。

【0062】

予備重合

触媒、液体プロピレン、及び水素を、6 L のオートクレーブ中に供給し、温度を 70 に 10 分かけて昇温した。

20

【0063】

重合

この後、重合中、エチレンをオートクレーブ中に連続的に供給し、エチレンの分圧を一定に保持した。報告した重合時間の後、未反応のモノマーを排出し、得られたポリマーを乾燥した。

【0064】

【表 5】

表 5

予備接触		
TEA/ドナー	g/g	10
TEA/C6(ヘキサン)	g/g	0.014
T	℃	RT
重合		
C2分圧	MPa	0.15
T	℃	70
時間	分	60
スラリー密度(最終)	Kg/L	472
H ₂ 供給量(対プロピレン)	μl-ppm	250
ポリマーの特性		
MFR	g/10分	0.15
C2	重量%	5.7
M _w /M _n		5.2
M _z /M _w		2.9
X.S.	重量%	10.7

10

【0065】

ポリマーを、ペルオキシドによってメルトインデックス2.1及び12.3にビスブレーキングし、試料のオリゴマー含量を測定した。比較例5のポリマーは、比較例1のポリマーをビスブレーキングすることによって得た。

【0066】

【表 6】

表 6

実施例		10	11	比較例 5
MFR	g/10分	2.1	12.3	5.1
C2	重量%	5.7	5.7	6
オリゴマー含量	重量%	0.26	0.31	0.44

30

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図 1】キシレン可溶フラクションの分子量分布を示すグラフである。

40

【 図 1 】

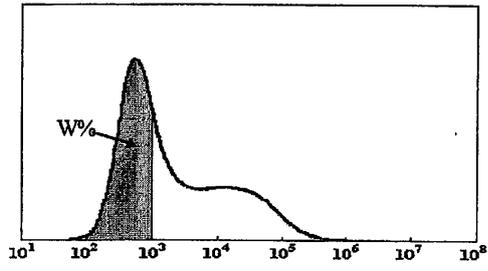


図1：キシレン可溶フラクションの分子量分布

フロントページの続き

- (72)発明者 カヴァリエリ, クラウディオ
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・ランツァ 36/1
- (72)発明者 藤石 博士
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 川崎ディベロップメントセンター内
- (72)発明者 大坪 彰博
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 川崎ディベロップメントセンター内
- (72)発明者 パンタレオーニ, ロベルト
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・ニヴェス・ゲッシ 20

審査官 牧野 晃久

- (56)参考文献 特開平09-020803(JP, A)
特開平10-060041(JP, A)
特表平11-504679(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 10/00 - 210/16
C08F 4/60 - 4/70