

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/027793 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 6/00 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064954
- (22) 国際出願日: 2010年9月1日(01.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2009-204699 2009年9月4日(04.09.2009) JP
 特願 2009-204700 2009年9月4日(04.09.2009) JP
 特願 2009-204701 2009年9月4日(04.09.2009) JP
 特願 2009-228981 2009年9月30日(30.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 川本 尚史 (KAWAMOTO Naoshi) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 綾部 敬士 (AYABE Takashi) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 漆原 剛 (URUSHIHARA Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 岡本 康平 (OKAMOTO Kohei) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5
- 丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). ▲瀬 ▼口 哲哉 (SEGUCHI Tetsuya) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号郵政福祉琴平ビル6階 阿形・本多国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING OF PHENOLIC ANTIOXIDANT AGENT, PROCESS FOR PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER, POLYOLEFIN POWDER, AND FIBERS

(54) 発明の名称: フェノール系酸化防止剤の再生方法、オレフィン重合体の製造方法、ポリオレフィンパウダー、及び繊維

(57) Abstract: Disclosed are: a method for reproducing a phenolic compound from a phenolic antioxidant agent that has been masked with an organoaluminum compound and is contained in an olefin polymer produced while supplying the phenolic antioxidant agent during polymerization, effectively on an industrial scale and in a simple manner; and an olefin polymer produced by the method. Specifically disclosed is a phenolic antioxidant agent recycling method which can reproduce a phenolic compound from a phenolic antioxidant agent that has been masked with an organoaluminum compound and is contained in an olefin polymer produced while supplying the phenolic antioxidant agent during polymerization. The method comprises bringing the olefin polymer with a nitrogen gas which comprises nitrogen and water and/or a proton-donating substance at a ratio of 1 : 1.0×10⁻⁶ to 2.5×10⁻² by volume.

(57) 要約: 重合時に有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、当該マスクングされたフェノール系酸化防止剤から、工業的に簡便かつ効果的にフェノール体を再生する再生方法、およびその方法により得られるオレフィン重合体を提供する。重合時に有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、前記マスクングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生するフェノール系酸化防止剤の再生方法において、窒素1に対する容積比1.0×10⁻⁶~2.5×10⁻²の水及び/又はプロトン供与性物質を含んでなる窒素ガスを前記オレフィン重合体に接触させる。

WO 2011/027793 A1

明 細 書

発明の名称：

フェノール系酸化防止剤の再生方法、オレフィン重合体の製造方法、ポリオレフィンパウダー、及び繊維

技術分野

[0001] 本発明は、高分子材料の安定化に使用されるフェノール系酸化防止剤の再生方法およびオレフィン重合体に関し、詳しくは、重合時に有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、当該マスクングされたフェノール系酸化防止剤から、工業的に簡便かつ効果的にフェノール体を再生する再生方法、及びその方法により得られるオレフィン重合体に関する。

また、本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関し、詳しくは、重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するにあたり、オレフィン重合体に含まれる有機アルミニウムでマスクングされたフェノール系酸化防止剤を工業的に簡便かつ効果的にフェノール体に再生することを可能として、安定化されたオレフィン重合体を製造する方法に関する。

さらに、本発明は、安定化されたオレフィン重合体の製造方法に関し、詳しくは、添加剤の流動性を改善し、スラリー化添加剤の経時における濃度の不均一化が小さく、品質が一定した安定化されたオレフィン重合体を製造する方法に関する。

さらにまた、本発明は、ポリオレフィンパウダー及びそれを用いて得られる繊維に関し、詳しくは、熱安定性が良好で、NO_xガス耐性に優れたポリオレフィン繊維を提供することができるポリオレフィンパウダー及びそれを用いて得られる繊維に関する。

背景技術

[0002] オレフィンの重合前又は重合中に安定剤を添加する方法として、例えば、

特許文献 1 では、フェノール系酸化防止剤の存在下でオレフィンモノマーを重合する方法が提案されている。重合前又は重合中にフェノール系酸化防止剤を添加する方法は、重合後の押出加工等の溶融混練による安定剤の配合工程を省略できる利点が得られるが、テトラキス（3-（3, 5-ジ第三ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル）メタン等のエステル結合を有するフェノール系酸化防止剤は、重合触媒の触媒活性を低下させたり、安定剤と重合触媒の金属との相互作用によって、オレフィンを着色させたりする問題が指摘されており、重合条件の選定、管理が煩雑になる問題があった。

[0003] 本発明者等は、特定のフェノール系酸化防止剤に有機アルミニウム化合物でマスキング処理することにより、前記問題を解決できることを、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4 にて報告している。ただし、有機アルミニウム化合物でマスキングされたフェノール系酸化防止剤は、重合触媒に対する悪影響を抑制するものの、そのままでは安定剤としての作用効果が得られないため、オレフィンモノマーの重合後に、フェノール体に再生する工程が必要である。

[0004] 特許文献 2～4 では、重合工程完了後に、重合触媒残渣の除去工程として用いられるアルコール、水又は水蒸気によってフェノール系酸化防止剤を再生する方法が提案されている。実際に、バッチ式の重合工程完了後に、アルコール、水又は水蒸気による重合触媒失活処理を充分に行うことによって、マスキング処理をされていたフェノール系酸化防止剤はフェノール体に再生されて、十分な安定化効果を示すことができる。

[0005] また、ポリエステル系重合体を用いたメルトブローン法による繊維の製造方法が知られている。メルトブローン法とは、溶融樹脂を押出して微細な樹脂流とし、この樹脂流を高速度の加熱気体と接触させて、微細な繊維径の不連続ファイバーとし、このファイバーを多孔性支持体上に集積させることによって繊維を得る方法である。メルトブローン法の利用により、ポリエステル樹脂繊維の生産性が向上した。このメルトブローン法はその他の種々の素

材でも利用が検討されており、ポリオレフィンでも利用が試みられている。

ポリオレフィンは、熱や光に対する安定性が乏しく、高温となる成形加工や熱や光に曝される使用段階で容易に酸化／劣化し、プラスチック製品として必要な寿命が得られない問題がある。このため、酸化／劣化を防止するために、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン化合物、ヒンダードアミン化合物、紫外線吸収剤、酸捕捉剤などの安定剤を添加することが一般的に行われており、用途に応じて種々の安定剤を選定し、配合するなどして実用化が進められている。

[0006] 安定剤をポリオレフィンに配合する場合、ポリオレフィンと安定剤を混合し、押出加工機器等を用いて造粒する方法が一般的に用いられ、例えば、特許文献5、特許文献6において、ポリオレフィン樹脂に1, 3, 5-トリスー(4-*t*-ブチルー3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート系のフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤を含有させたポリオレフィン樹脂組成物が提案されている。

[0007] しかし、メルトブローン法で繊維を得ようとした場合、ポリオレフィンは極めて高流動（場合によっては、メルトフローレート200～600 g/10 min）であるものが用いられるため、通常の押出機加工機器では造粒ができない問題があった。

[0008] 押出加工機器等を用いる造粒工程を利用することなく、ポリオレフィンを安定化させる方法としては、オレフィン系モノマーの重合前又は重合中に安定剤を添加する方法が検討されている。例えば、特許文献7では、リン系酸化防止剤の存在下に α -オレフィンの重合を行う製法が示されている。リン系酸化防止剤を用いないで α -オレフィンを重合して得られた重合体に酸化防止剤を混合したものと比べると、リン系酸化防止剤の存在下に α -オレフィンの重合したものの方が優れた安定化効果を得られることが示されている。

[0009] オレフィン系モノマーの重合前又は重合中に安定剤を添加する方法は、重合後の押出加工等の熔融混練による安定剤の配合行程を省略できる利点を得

られるが、重合触媒の触媒活性を低下させたり、安定剤と触媒金属との相互作用によってポリオレフィン系樹脂を着色させたりする問題があり、重合条件の選定、管理が煩雑になるとの問題があった。

[0010] 上記重合触媒に対する具体的な影響としては、例えば、特許文献1において、テトラキス〔3-（3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル〕メタンなどのエステル結合を有するフェノール系酸化防止剤はポリオレフィンに対して汎用的に用いられる安定剤であるが、重合触媒の触媒活性を低下させるため、重合前の添加には適していないことが示されていた。

[0011] そのような重合触媒への影響を避ける方法として、特許文献3、特許文献4には、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合前又は重合中に、有機アルミニウム化合物でマスキング処理したフェノール系酸化防止剤を添加して、安定化ポリマーを製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開平5-271335号公報
特許文献2：特開2005-255953号公報
特許文献3：特開2006-052241号公報
特許文献4：特開2006-282985号公報
特許文献5：特開平10-183423号公報
特許文献6：特開昭57-3842号公報
特許文献7：特開昭63-92613号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上記特許文献の方法によるオレフィン重合体の安定化方法を気相重合方法又はバルク重合方法に適用する場合、予め有機アルミニウムでマスキング処理したフェノール系酸化防止剤を調製し、触媒へ添加して重合装置へ供給す

ることになる。その結果、酸素や水分との接触を避けなければならない有機アルミニウム化合物の取扱い工程が従来の重合方法に追加されるため、煩雑であり、作業の安全性や重合活性の安定性を維持する検討の必要があり、工業的利用の障害となる。

[0014] また、フェノール系酸化防止剤は単体では流動性に乏しく、溶媒でスラリー化する必要があるが、溶液拡散性に乏しく、経時でフェノール系酸化防止剤が沈殿して濃度が不均一になるため、バッチ式の重合方法で重合したオレフィン重合体は安定化効果が一定しない問題がある。

[0015] 一方、連続式の重合方法の場合、バッチ式の重合方法と比較して重合触媒の失活処理時間が短いため、フェノール系酸化防止剤を十分に再生できず十分な安定化効果が得られない。また、水処理工程で重合触媒を分解させる手法は、水処理を多量に行えばフェノール系酸化防止剤の再生を確実にする上で好ましいが、処理水の量が増えるとオレフィン重合体中の水分量も増加し、水分量が多いオレフィン重合物を成形した場合、成形品の透明性が低下したり、成形品に気泡が生じたりする等の問題がある。さらに、水処理工程の増大は、水とオレフィン重合体の分離又は乾燥工程に要するエネルギーも増大し、工業的に不利である。

[0016] 加えて、近年の触媒技術、重合プロセス技術の進歩により触媒失活、触媒残渣除去工程は大幅に簡略化されてきており、触媒失活及び触媒残渣除去の処理槽を有しないプロセスが中心になってきている。そのため、新たなプロセスへの設備投資や工程時間の延長を避けつつ、効果的にフェノール系酸化防止剤を再生する手法を開発する必要があった。

[0017] 上記特許文献には、実験室規模でのバッチ式での実施例の記載はあるものの、上記課題の解決方法が記載されておらず、また、上記の課題があることすら開示されていなかった。

[0018] また、上記文献には、繊維への適用を検討したものはなかった。また、ポリオレフィン繊維の製造工程の加熱（熱風）処理時では、NO_xガスを含む熱風に繊維が曝される場合があるが、NO_xガスの影響で繊維が黄変し、ポ

リオレフィン繊維の外観を損ねる問題があった。

[0019] そこで本発明の目的は、重合時に有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、当該マスクングされたフェノール系酸化防止剤から、工業的に簡便かつ効果的にフェノール体を再生する再生方法、およびその方法により得られるオレフィン重合体を提供することにある。

[0020] また、本発明の他の目的は、重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するにあたり、オレフィン重合体に含まれる有機アルミニウムでマスクングされたフェノール系酸化防止剤を工業的に簡便かつ効果的にフェノール体に再生することを可能とし、安定化されたオレフィン重合体を製造する方法を提供することにある。

[0021] また、本発明のさらに他の目的は、添加剤の流動性の悪さや沈殿の問題を回避し、添加剤の経時における濃度の不均一化が小さく、品質が一定した安定化されたオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

[0022] また、本発明のさらに他の目的は、製造工程におけるNO_xガスによる影響を抑制し、十分に安定化されたポリオレフィン繊維を提供することができるポリオレフィンパウダーおよびそれを用いたポリオレフィン繊維を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者等は、上記課題の解決のために鋭意検討を重ねた結果、重合時に有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に対し、水及び/又はプロトン供与性物質を特定の割合で含んでなる窒素ガスを接触させることにより、該オレフィン重合体に含まれる、有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を効果的にフェノール体に再生することができることを見出した。

また、本発明者等は、有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフ

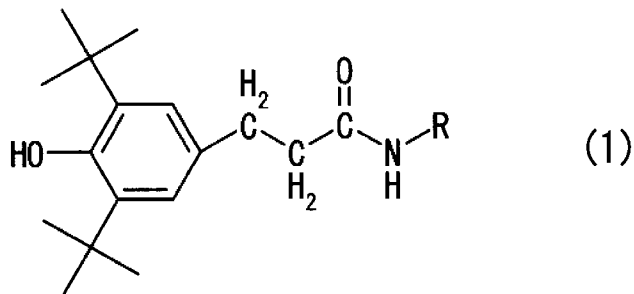
エノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するにあたり、オレフィン重合体に対しスチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを適用することにより上記課題を解決できることを見出した。

さらに、本発明者等は、オレフィンモノマーの重合時にスラリー状の添加剤をポンプ輸送し、助触媒成分と配管内で混合したのちに重合槽へ移送する工程を含むことによって、上記課題を解決できることを見出した。

さらにまた、本発明者等は、オレフィンモノマーの重合前または重合時に、特定のフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスキング処理したもの及びリン系酸化防止剤を添加して、オレフィンモノマーを重合することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

[0024] すなわち、本発明の方法は、重合時に有機アルミニウム化合物によりマスキングされた下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、上記マスキングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生するフェノール系酸化防止剤の再生方法において、

窒素１に対する容積比 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ の水及び／又はプロトン供与性物質を含んでなる窒素ガスを上記オレフィン重合体に接触させることを特徴とするフェノール系酸化防止剤の再生方法である。

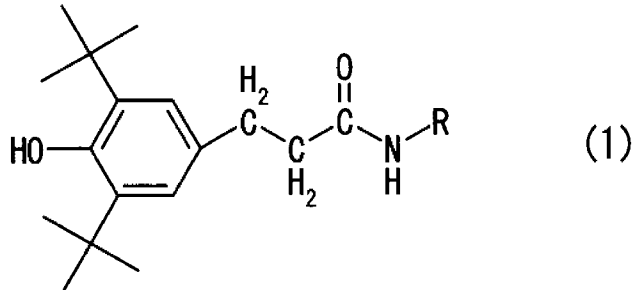


（式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数12～24のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基を表す）

[0025] また、本発明の方法は、重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスキングされた下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を供給して

オレフィンモノマーを重合するオレフィン重合体の製造方法において、

得られたオレフィン重合体を押出機で溶融混練する際に、スチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを押出機内に圧入することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。

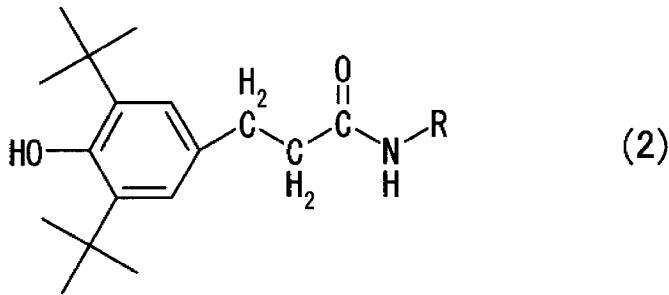


(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数12～24のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基を表す。)

[0026] また、本発明の方法は、オレフィンモノマーの重合時に添加剤および助触媒成分をオレフィンモノマーに供給する、安定化されたオレフィン重合体の製造方法において、

スラリー状の添加剤を、ポンプ輸送して助触媒成分と配管内で混合した後にオレフィンモノマーの重合槽に移送する工程を含むことを特徴とする安定化されたオレフィン重合体の製造方法である。

[0027] また、本発明のポリオレフィンパウダーは、オレフィンモノマーを重合することにより得られるポリオレフィン樹脂組成物からなるポリオレフィンパウダーであって、オレフィンモノマー100質量部に対して、下記一般式(2)で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスクング処理したもの0.001～0.5質量部、および、リン系酸化防止剤0.001～0.5質量部を、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に触媒系又は重合系に添加してなることを特徴とするものである。



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1～30のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基を表す。)

また、本発明の繊維は、上記ポリオレフィンパウダーを用いて得られる繊維である。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、重合時に有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、当該マスクングされたフェノール系酸化防止剤から、工業的に簡便かつ効果的にフェノール体を再生することができる。

また、本発明によれば、重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスクングされたフェノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するにあたり、オレフィン重合体に含まれる有機アルミニウムでマスクングされたフェノール系酸化防止剤を工業的に簡便かつ効果的にフェノール体に再生することを可能とし、安定化されたオレフィン重合体を製造することができる。

また、本発明によれば、添加剤の流動性の悪さや沈殿の問題を回避し、添加剤の経時における濃度の不均一化が小さく、品質が一定した安定化されたオレフィン重合体の製造方法を提供することが可能になる。

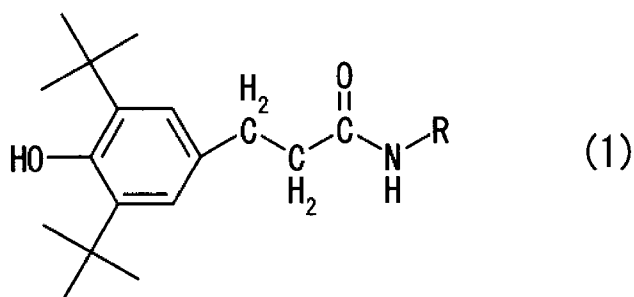
また、本発明によれば、製造工程におけるNO_xガスによる影響を抑制し、十分に安定化されたポリオレフィン繊維を提供することができるポリオレフィンパウダーおよびそれを用いたポリオレフィン繊維を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の実施の形態につき具体的に説明する。

本発明に用いられるフェノール系酸化防止剤としては、有機アルミニウム化合物でマスキング処理しても分解しないものであれば特に限定されず、ステアリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、パルミチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ミリスチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ラウリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミドなどの3-(3,5-ジアルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド化合物や1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが用いられる。

[0030] 上記フェノール系酸化防止剤の中でも、特に、ステアリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、パルミチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ミリスチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ラウリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミドなどの下記一般式(1)、



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1~30のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6~18のアリール基を表す。)で表される化合物は、オレフィン重合体の安定化効果と色調に優れるので好ましい。

[0031] 上記一般式(1)中のRで表される、分岐を有してもよい炭素原子数1~

30のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、第三ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、第三オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられるが、本発明においては、炭素原子数が12~24であるものが特に好ましい。アルキル基の炭素原子数が12より少ないフェノール系酸化防止剤は揮散しやすくなる場合があり、アルキル基の炭素原子数が24を超えると、フェノール系酸化防止剤の分子量に対するフェノールの割合が低下して、安定化効果が低下する場合がある。

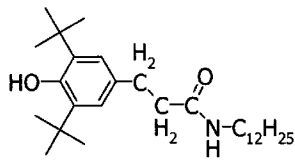
[0032] これらアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、又は、下記のアリール基で中断されていてもよく、アルキル基中の水素原子が、ヒドロキシ基、シアノ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基等の鎖状脂肪族基、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2H-ピラン、4H-ピラン、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピロリジン、ピリンジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、キノリン、イソキノリン、又はシクロアルキル基等の環状脂肪族基、芳香族基で置換されていてもよい。また、これらの中断又は置換は組み合わせられていてもよい。

[0033] 上記一般式(1)中のRで表される、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられ、シクロアルキル基中の水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよく、該アルキル基は酸素原子、又は硫黄原子

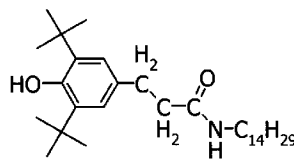
で中断されていてもよい。

[0034] 上記一般式(1)中のRで表される、炭素原子数6~18の置換基を有してもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基、4-第三ブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ベンジル、フェニルエチル基、1-フェニル-1-メチルエチル基等が挙げられる。また、アリール基中の水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよく、該アルキル基は酸素原子、又は硫黄原子で中断されていてもよい。

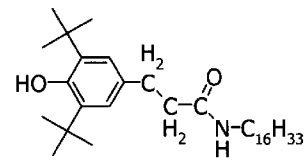
[0035] 一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤の具体的な構造としては、下記化合物No. 1~No. 16が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により制限を受けるものではない。



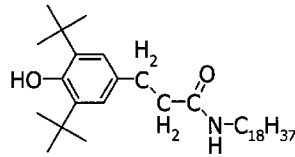
化合物No. 1



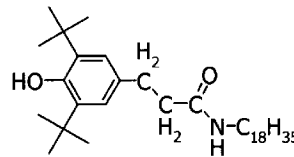
化合物No. 2



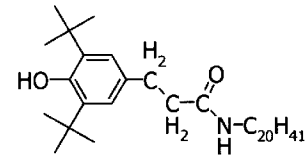
化合物No. 3



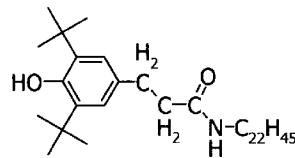
化合物No. 4



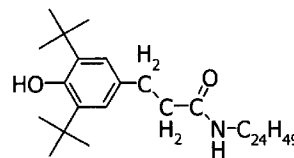
化合物No. 5



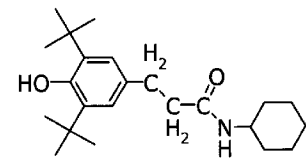
化合物No. 6



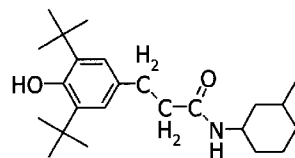
化合物No. 7



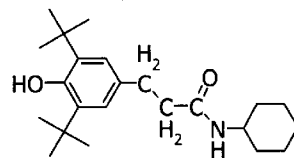
化合物No. 8



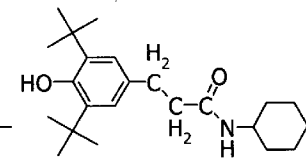
化合物No. 9



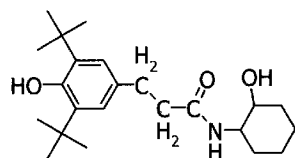
化合物No. 10



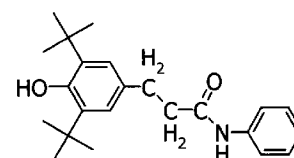
化合物No. 11



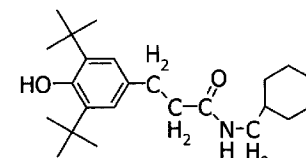
化合物No. 12



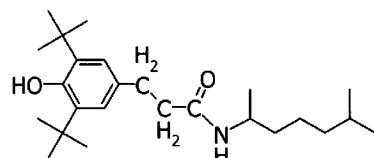
化合物No. 13



化合物No. 14



化合物No. 15

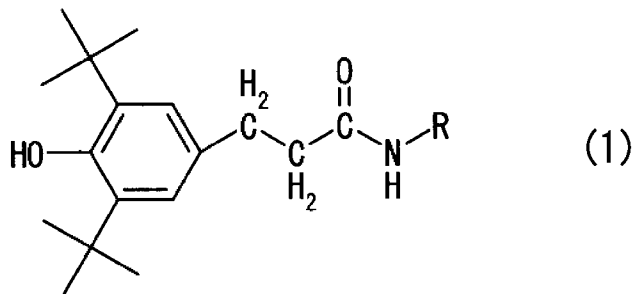


化合物No. 16

[0036] 上記フェノール系酸化防止剤は、オレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは0.001~0.5質量部、より好ましくは0.005~0.3質量部となるように用いられる。

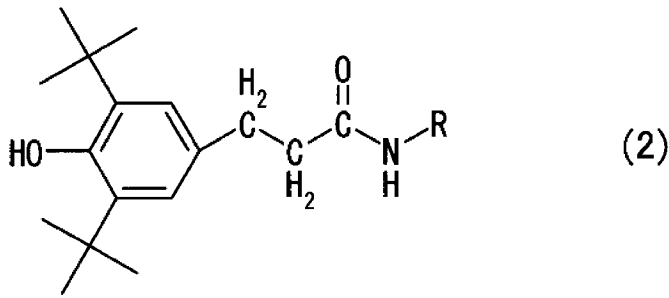
[0037] オレフィンモノマーの重合時に添加剤および助触媒成分をオレフィンモノマーに供給する、安定化されたオレフィン重合体の製造方法において、スラリー状の添加剤を、ポンプ輸送して助触媒成分と配管内で混合した後にオレフィンモノマーの重合槽に移送する工程を含むことを特徴とする安定化され

たオレフィン重合体の製造方法で使用する添加剤は、オレフィン重合体に添加可能なものであれば特に限定されないが、フェノール系酸化防止剤を含むものが好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、有機アルミニウム化合物でマスキング処理しても分解しないものであれば特に限定されず、ステアリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、パルミチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ミリスチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ラウリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミドなどの3-(3,5-ジアルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド化合物や1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが用いられ、特に一般式(1)、



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1~30のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6~18のアリール基を表す。)で表されるフェノール系酸化防止剤が好ましい。

- [0038] 上記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤の置換基、使用量、具体例等については、上記と同様である。
- [0039] 本発明のポリオレフィンパウダーに用いられるフェノール系酸化防止剤は、下記一般式(2)で表される化合物であり、オレフィンモノマー100質量部に対して、好ましくは0.001~0.5質量部、より好ましくは0.005~0.3質量部となるように用いられる。



上記一般式(2)中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1~30、好ましくは炭素原子数12~24のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6~18のアリール基を表す。

[0040] 上記一般式(2)中のRで表される、分岐を有してもよい炭素原子数1~30のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、第二ペンチル基、第三ペンチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、1,5-ジメチルヘキシル基等が挙げられる。

[0041] これらアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、又は、下記のアリール基で中断されていてもよく、アルキル基中の水素原子が、ヒドロキシ基、シアノ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基等の鎖状脂肪族基、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2H-ピラン、4H-ピラン、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピロリジン、ピリンジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、キノリン、イソキノリン、又はシクロアルキル基等の環状脂肪族基、芳香族基で置換されていてもよい。また、これらの中断又は置換は組み合わせられていてもよい。

[0042] 上記一般式(2)中のRで表される、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペ

ンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられ、シクロアルキル基中の水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよく、該アルキル基は酸素原子、又は硫黄原子で中断されていてもよい。

[0043] 上記一般式(2)中のRで表される、置換基を有してもよい炭素原子数6~18のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基、4-第三ブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ベンジル、フェニルエチル基、1-フェニル-1-メチルエチル基等が挙げられる。また、アリール基中の水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよく、該アルキル基は酸素原子、又は硫黄原子で中断されていてもよい

[0044] 一般式(2)で表されるフェノール系酸化防止剤の具体的な構造としては、上記化合物No. 1~No. 16が挙げられる。ただし、本発明は上記の化合物により制限を受けるものではない。

[0045] 上記フェノール系酸化防止剤をマスキングするために使用する有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドライド等が使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましく、特に好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、具体的には、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-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が挙げられる。上記有機アルミニウム化合物はいずれも混合物として使用することができる。また、アルキルアルミニウム又はアルキルアルミニウムヒドライドと水との反応によって得られるアルミノキサンも同様に使用することができる。

[0046] 有機アルミニウム化合物によるフェノール系酸化防止剤のマスキングとは

、フェノール系酸化防止剤のフェノール性ヒドロキシル基の水素を、有機アルミニウム化合物で置換されたものを表し、水、アルコール、酸等の水素供与性化合物で処理することにより、マスキングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生可能なフェノール系酸化防止剤が用いられる。これらの中でも、重合反応において触媒の失活処理に用いられる失活剤と反応してフェノールが再生できるものが好ましく、オレフィン系樹脂の重合触媒による重合系に通常存在し、重合を阻害しない有機アルミニウム化合物とフェノール系酸化防止剤との反応により得られるフェノラート（塩）が特に好ましい。

[0047] 上記マスキングの方法とは、不活性な溶媒中で有機アルミニウム化合物とフェノール系酸化防止剤とを混合・攪拌するだけでよい。この方法による反応において、副生した化合物が重合物へ影響しない場合はそのまま用いることができるが、副生した化合物が重合を阻害する場合は、該化合物を減圧留去等により取り除いてから用いることが好ましい。

[0048] 上記、不活性な溶媒としては、脂肪族及び芳香族炭化水素化合物が挙げられる。脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシン等の飽和炭化水素化合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状飽和炭化水素化合物等が挙げられ、芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレンなどの化合物が挙げられる。これらの化合物のうち、*n*-ヘキサン、又は、*n*-ヘプタンが好ましく用いられる。不活性な溶媒中のトリアルキルアルミニウム塩の濃度は、0.001~0.5 mol/Lの範囲が好ましく、特に好ましくは、0.01~0.1 mol/Lである。

[0049] 本発明に用いられるオレフィン重合体を得るためのオレフィンモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチルー1-ブテン、3-メチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ペンテン、ビニルシクロアルカン、スチレンあるいはこれらの誘導体等が挙げられ

る。

- [0050] 上記オレフィン重合体とは、上記オレフィンモノマーの単独重合、又はオレフィンモノマーを含む共重合によって得られ、例えば、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合体等のポリプロピレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等のポリエチレン、シクロオレフィン等が挙げられる。
- [0051] オレフィンモノマーの重合は、重合触媒の存在下で、窒素等の不活性ガス雰囲気中にて行う必要があるが、上記の不活性な溶媒中で行ってもよい。また、重合を阻害しない範囲で、活性水素化合物、微粒子状担体、有機アルミニウム化合物、イオン交換性層状化合物、無機珪酸塩を添加してもよい。
- [0052] 本発明においては、上記重合触媒は、特に限定されるものではなく、公知の重合触媒を利用可能であり、例えば、周期表第3~11族の遷移金属（例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、鉄、ニッケル、鉛、白金、イットリウム、サマリウム等）の化合物があげられ、代表的なものとしては、チーグラ-触媒、チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分からなるチーグラ-ナッタ触媒、少なくとも一個のシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族~第6族の遷移金属化合物と助触媒成分からなるメタロセン触媒、クロム系触媒等を用いることができる。
- [0053] オレフィンモノマーの重合方法としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、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、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ガソリン留分、水素化ディーゼル留分などの不活性溶媒中での重合であるスラリー重合法、重合を気相中で実施する気相重合法、オレフィンモノマー自体を溶媒として使用するバルク重合法、ポリマーを液状で生成させる溶液重合法、若しくはこれらを組み合わせた重合法、一段重合法又は多段重合法によって、オレフィンモノマーを重合して、オレフィン単独重合体を製造する方法や、プロピレンと、炭

素原子数2～12のオレフィン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィン（プロピレンを除く）単位を共重合して共重合体を製造する方法の重合方法が挙げられ、また、バッチ式、連続式の生産方式がある。

[0054] 本発明においては、バルク重合法、気相重合法又はこれらの組合せを有する重合設備においては、従来の重合設備のまま本発明を適用可能であるため、好ましく用いられ、連続式であるものは工業的に有利であるので好ましい。バッチ式による重合は、マスキングされたフェノール系酸化防止剤が経時で沈降して槽内で固形化する場合がある。また、スラリー重合法、溶液重合法等でも、本発明を利用可能ではあるが、これらの重合法はオレフィン重合体の乾燥工程を要し製造エネルギーが増加するため、省力化の観点からは好ましくない。

[0055] 上記重合法で用いられる重合槽としては、既存の重合設備における連続反応槽をそのまま使用すればよく、サイズ、形状、材質など本発明が従来の重合設備に対して特に限定されることはない。

[0056] 上述のようにして得られるオレフィン重合体に含まれる、有機アルミニウム化合物でマスキングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生する本発明の方法においては、窒素1に対する容積比 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2}$ の水及び/又はプロトン供与性物質を含んでなる窒素ガスを上記オレフィン重合体に接触させる。窒素1に対する容量比が、 1.0×10^{-6} より少ないと、マスキングされたフェノール系酸化防止剤を再生するのに長時間を要し、 2.5×10^{-2} より多いと、得られるオレフィン重合体の水分の含有量が高くなってしまい、成形加工の際、発泡する場合がある。連続式の生産方式に対応させるためには、オレフィン重合体が間欠的に、又は、連続して供給される槽においては、上記窒素ガスをオレフィン重合体に接触させることができる設備であればよく、例えば、円筒状のカラムにおいて間欠的または連続的にカラムの上方からオレフィン重合体が供給され、カラムの底部から窒素ガスが供給されるタイプか、あるいは、槽の上方からオレフィン重合体が供給され、下方から

上記窒素ガスが供給されるタイプで、フェノール体に再生されたフェノール系酸化防止剤を含有するオレフィン重合体を排出できるものであればよい。具体的な槽としては、パージカラム、スチーマーなどが挙げられる。

[0057] 上記プロトン供与性物質とは、水酸基を置換する活性物質を表し、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコールや、フェノール性物質、塩酸、硫酸等の鉱酸が挙げられるが、本発明においては、メタノール、エタノールが好ましく用いられる。

[0058] 重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスキングされた上記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するオレフィン重合体の製造方法において、得られたオレフィン重合体を押出機で溶融混練する際に、スチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを押出機内に圧入することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法では、オレフィン重合体を溶融混練する際にスチーム、または水分を含むガスをオレフィン重合体に接触させることにより、オレフィン重合体に含まれる有機アルミニウム化合物でマスキングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生することが可能となる。上記オレフィン重合体を必要に応じて他の添加剤と混合して押出機で溶融混練する押出機を設置し、押出機内にスチームを導入するものが、特に新規の設備投資の必要がないので、好ましい。

[0059] 上記押出機は、単軸、二軸、多軸等の押出方式の区別なく用いることができ、オレフィン重合体を溶融して混練でき、スチームを押出機に導入できるものであればよい。

[0060] オレフィンモノマーの重合時に添加剤および助触媒成分をオレフィンモノマーに供給する、安定化されたオレフィン重合体の製造方法において、スラリー状の添加剤を、ポンプ輸送して助触媒成分と配管内で混合した後にオレフィンモノマーの重合槽に移送する工程を含むことを特徴とする安定化されたオレフィン重合体の製造方法では、助触媒の供給槽から重合槽へ助触媒を

移送する配管において添加剤を配管に供給するには、添加剤がスラリー状である必要がある。添加剤が液状であれば、そのまま移送可能であるが、固体である場合は、溶媒と混合して懸濁状態（スラリー化）にして供給する方法があげられる。また、スラリー中の添加剤濃度は、固体の添加剤である場合は、1～80質量%の範囲内であることが好ましく、流動状態であることが好ましい。

[0061] 上記溶媒としては、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素が挙げられる。脂肪族炭化水素としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシン等の飽和炭化水素化合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂環式炭化水素が挙げられる。本発明においては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、パラフィンが好ましく用いられる。溶媒中の助触媒の濃度は、0.001～0.5 mol/Lの範囲であるものが好ましく、特に好ましくは、0.01～0.1 mol/Lである。

[0062] オレフィンモノマーは特に限定されず、例えば、上記したものが挙げられる。

[0063] オレフィンモノマーの重合は、上記と同様に行うことができる。

[0064] 上記重合触媒とは、特に限定されるものではなく、上記と同様のものを用いることができる。

[0065] オレフィンモノマーの重合法としては、例えば、上記と同様の方法を挙げることができる。

[0066] 重合槽としては、上記と同様のものを用いることができる。

上記オレフィン重合体とは、上記オレフィンモノマーの単独重合、又はオレフィンモノマーを含む共重合によって得られ、例えば、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合体等のポリプロピレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等のポリエチレン、シクロオレフィンポリマー等が挙げられる。

- [0067] 本発明のポリオレフィンパウダーにおいて、有機アルミニウムでマスキング処理したフェノール系酸化防止剤とは、フェノール系酸化防止剤のフェノール性ヒドロキシル基の水素を、有機アルミニウム化合物で置換したものであり、水、アルコール、酸等の水素供与性化合物で処理することによりフェノールに再生可能となるようにマスキング処理が施されたフェノール系酸化防止剤を表す。これらの中でも、重合反応において触媒の失活処理に用いられる失活剤と反応してフェノールが再生できるものが好ましく、ポリオレフィン樹脂の重合触媒による重合系に通常存在し、重合を阻害しない有機アルミニウム化合物とフェノール系酸化防止剤との反応により得られるフェノレート（塩）が特に好ましい。
- [0068] 有機アルミニウム化合物としては、上記と同様のものを挙げるができる。
- [0069] 上記フェノール系酸化防止剤のマスキングは、不活性な溶媒中でトリアルキルアルミニウム等の金属化合物とフェノール系酸化防止剤とを混合、攪拌するだけでよい。この方法による反応において、副生した化合物が重合物へ影響しない場合は、そのまま用いることができるが、副生した化合物が重合を阻害する場合は、該化合物を減圧留去等により取り除いてから用いることが好ましい。
- [0070] 上記不活性な溶媒としては上記と同様のものを挙げるができる。
- [0071] 上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2，4－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4－ジ第三ブチルー5－メチルフェニル）ホスファイト、トリス〔2－第三ブチルー4－（3－第三ブチルー4－ヒドロキシ－5－メチルフェニルチオ）－5－メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ（デシル）モノフェニルホスファイト、ジ（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4－ジ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス（２，６－ジ第三ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４，６－トリ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ（トリデシル）－４，４’－*n*－ブチリデンビス（２－第三ブチル－５－メチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサ（トリデシル）－１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－第三ブチルフェニル）ブタントリホスファイト、テトラキス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ビフェニレンジホスホナイト、９，１０－ジハイドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）－２－エチルヘキシルホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）－オクタデシルホスファイト、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）フルオロホスファイト、トリス（２－〔（２，４，８，１０－テトラキス第三ブチルジベンゾ〔*d*，*f*〕〔１，３，２〕ジオキサホスフェピン－６－イル）オキシ〕エチル）アミン、２－エチル－２－ブチルプロピレングリコールと２，４，６－トリ第三ブチルフェノールの公知のリン系酸化防止剤を用いることができるが、トリス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイトのように、オレフィンモノマーの重合前に添加しても重合に悪影響しないリン系酸化防止剤が好ましい。

上記リン系酸化防止剤の使用量は、上記ポリオレフィン樹脂１００重量部に対して、０．００１～３重量部、より好ましくは、０．００５～０．５重量部である。

[0072] 本発明のポリオレフィンパウダーに用いられるオレフィンモノマーとしては、上記したものが挙げられる。

[0073] 本発明のポリオレフィンパウダーに用いられる重合触媒としては、上記したものが挙げられる。

[0074] オレフィンモノマーの重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気中にて行う必要

があるが、上記の不活性な溶媒中で行ってもよい。また、重合を阻害しない範囲で、活性水素化合物、微粒子状担体、有機アルミニウム化合物、イオン交換性層状化合物、無機珪酸塩を添加してもよい。

[0075] オレフィンモノマーの重合は、例えば、スラリー重合法、気相重合法、バルク重合法、溶液重合法、若しくはこれらを組み合わせた重合法、一段重合法又は多段重合法によって、オレフィンモノマーを重合して、ポリオレフィン単独重合体を製造する方法や、プロピレンと、炭素原子数2~12のオレフィン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィン（プロピレンを除く）単位を共重合して共重合体を製造する方法で製造できる。また、バッチ式、連続式の区別なく製造することができる。重合の最後に、例えば、水（蒸気）又はアルコールを加えることにより、触媒を分解することができる。

[0076] 上記オレフィン重合体は、必要に応じてさらに通常の他の添加剤を配合することができる。他の添加剤の配合方法としては、重合を阻害するものでなければ、重合時に添加することができる。また、他の添加剤を目的に応じた配合量でオレフィン重合体と混合して、押出機などの成形加工機で熔融混練して造粒、成形する方法が挙げられる。

重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスキングされた下記一般式（1）で表されるフェノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するオレフィン重合体の製造方法において、得られたオレフィン重合体を押出機で熔融混練する際に、スチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを押出機内に圧入することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法では、この成形加工は、スチーム導入時と同時に加工するものであってもよく、後加工であってもよい。

[0077] 他の添加剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物、重金属不活性化剤、造核剤、難燃剤、金属石鹼、ハイドロタルサイト、充填剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、染料、可塑剤等が挙げられ、フェノール系酸化防止剤を追加するものであってもよい。

[0078] また、本発明のポリオレフィンパウダーには、必要に応じてさらに他の通常の添加剤と配合することができる。他の添加剤の配合方法としては、オレフィンモノマーの重合に支障をきたさない程度に、飽和炭素溶媒に溶解してスラリー化したものを、オレフィンモノマーの重合時に添加する方法が挙げられる。また、可能であれば、他の添加剤を、目的に応じた配合量で混合して、押出機などの成形加工機で熔融混練して造粒してもよい。他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物、重金属不活性化剤、造核剤、難燃剤、金属石鹼、ハイドロタルサイト、充填剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、染料、可塑剤等が挙げられ、本発明に用いるフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、又は、その他のフェノール系酸化防止剤を重合後に添加して成形加工してもよい。

[0079] 上記リン系酸化防止剤としては、例えば、上記したものを挙げるができる。

上記リン系酸化防止剤の使用量は、上記オレフィン重合体100重量部に対して、0.001~3重量部、より好ましくは、0.005~0.5重量部である。

[0080] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコ

ールエステル、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三オクチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル〕-5-クロロベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第三アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル〕-5-クロロベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル〕ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-C12~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-〔2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3

、5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等の2-(2-ヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-1, 3, 5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩、又は金属キレート、特にニッケル、クロムの塩、又はキレート類等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤の使用量は、上記オレフィン重合体100質量部に対して、0.001~5質量部、より好ましくは0.005~0.5質量部である。

[0081] 上記、ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、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、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカ

ルポキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルポキシレート、ビス(1, 2, 2, 4, 4-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-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)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-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)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8-12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-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)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-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)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン、ビス{4-(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル)ピペリジル}デカンジオナート、ビス{4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ウンデシルオキシ)ピペリジル}カーボナート、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製T I N U V I N N O R 3 7 1等が挙げられる。

上記ヒンダードアミン系光安定剤の使用量は、上記オレフィン重合体100質量部に対して、0.001~5質量部、より好ましくは0.005~0.5質量部である。

[0082] 上記造核剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、4-第三ブチル安息

香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム及び2ナトリウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボキシレート等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス(4-第三ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート及びリチウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス(メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、及びビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等の多価アルコール誘導体、N, N', N"-トリス[2-メチルシクロヘキシル]-1, 2, 3-プロパントリカルボキサミド(RIKACLEAR PC1)、N, N', N"-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミド、N, N'-ジシクロヘキシル-ナフタレンジカルボキサミド、1, 3, 5-トリ(ジメチルイソプロポイルアミノ)ベンゼン等のアミド化合物等が挙げられる。

上記造核剤の使用量は、上記オレフィン重合体100質量部に対して、0.001~10質量部、より好ましくは0.005~5質量部である。

[0083] 上記難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2, 6-キシレニルホスフェート及びレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)等の芳香族リン酸エステル、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル及びフェニルホスホン酸(1-ブテニル)等のホスホン酸エステル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体等のホスフィン酸エステル、ビス(2-アリルフェノキシ)ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、リン含有ビニルベンジル化合物及び赤リン等のリン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミ

ニウム等の金属水酸化物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、エチレンビステトラブロモフタルイミド、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブロモエチル)シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン及び2, 4, 6-トリス（トリブロモフェノキシ）-1, 3, 5-トリアジン、トリブロモフェニルマレイミド、トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、テトラブロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、及び、臭素化スチレン等の臭素系難燃剤等が挙げられる。

上記難燃剤の使用量は、上記オレフィン重合体100質量部に対して、1～70質量部、より好ましくは、10～30質量部である。

[0084] 上記その他のフェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、ジステアリル（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ホスホネート、トリデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス〔（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、4, 4'-チオビス（6-第三ブチル-m-クレゾール）、2-オクチルチオ-4, 6-ジ（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-第三ブチルフェノール）、ビス〔3, 3-ビス（4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル）ブチリックアシッド〕グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス（2, 6-ジ第三ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-第三ブチル-3-メチルフェノール）、2, 2'-エチリデンビス（4, 6-ジ第三ブチルフェノール）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル

）ブタン、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-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、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス〔2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシナモイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔 β -(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕等が挙げられる。

上記その他のフェノール系酸化防止剤の使用量は、上記オレフィン重合体100質量部に対して、0.001~10質量部、より好ましくは0.01~5質量部である。

[0085] 本発明のポリオレフィンパウダーを用いて得られる繊維は、従来ポリオレフィン繊維が使用されている用途全般に利用することができ、例えば、印刷用基材、壁紙用基材、ワイピング材、各種フィルター材、湿布材、生理用品等の医療衛生材、衣料、衣料用芯地、枕カバー、化粧用基材、自動車用内装材、吸音材、包装材、土木などの産業資材等の用途に利用することができる。

実施例

[0086] 以下、製造例、実施例、比較例及び評価例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によって制限を受けるものではない。尚、製造例とは、オレフィンモノマーを重合して得られるオレフィン重合体

の製造方法の一例であり、実施例とは、オレフィン重合体に含まれる有機アルミニウム化合物によりマスキングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生する方法の一例を表す。

[0087] [製造例1] (バルク重合法)

下記の手順 ([1] 触媒スラリーの調製、[2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理、[3] オレフィンモノマーの重合) に従い、バルク重合法でオレフィン系重合体を得た。

[0088] [1] 触媒スラリーの調製

無水塩化マグネシウム 4.76 g (50 mmol)、デカン 25 mL 及び 2-エチルヘキシルアルコール 23.4 mL (150 mmol) を加えて、130°C で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、さらに無水フタル酸 1.11 g (7.5 mmol) を添加し、130°C を維持しながら 1 時間攪拌して、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。次に、均一溶液を室温に冷却し、-20°C に保持された四塩化チタン 200 mL (1.8 mol) 中に 1 時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、4 時間かけて 110°C まで昇温した。110°C に到達後、ジイソブチルフタレート 2.68 mL (12.5 mmol) を加え、110°C を維持しながら 2 時間攪拌して反応させた。反応終了後、熱時ろ過にて残渣を採取し、該残渣を 200 mL の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び 110°C まで加熱して 2 時間反応させた。反応終了後、再び熱時ろ過で残渣を採取し、110°C のデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離しているチタン化合物が検出されなくなるまで十分に洗浄して固体チタン触媒成分を得た。この固体チタン触媒成分の一部を乾燥して触媒組成を分析したところ、チタン 3.1 重量%、塩素 56.0 重量%、マグネシウム 17.0 重量% 及びイソブチルフタレート 20.9 重量%であった。

以上の製造方法にて合成された固体チタン触媒成分に、ヘプタンスラリーとして 5 mg/mL となるようにヘプタンを加えて触媒スラリーを調製した。

[0089] [2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理

窒素置換した50mlの容器に、ヘプタン18g、トリエチルアルミニウム3g(0.026mol)、及びフェノール系酸化防止剤として上記化合物No. 4を9g加えて、フェノール系酸化防止剤をマスキングした安定剤溶液を調製した。

[0090] [3] オレフィンモノマーの重合(バルク重合法)

窒素置換した1000ml耐圧反応器において、トリエチルアルミニウム35.4mg、上記[2]で調製した安定剤溶液33.3mg、リン系酸化防止剤：トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト30mg、ジシクロペンタジメトキシシラン7.08mg(0.031mmol)及び上記[1]で調製した触媒スラリー(チタン成分として0.0021mmol)を加え、二分間攪拌した。

[0091] 耐圧反応器をプロピレン雰囲気に置換してから、水素圧0.2barGの水素を入れ、プロピレンは、全圧が38.2barGを維持するようにして、継続的に耐圧反応器に導入し、25℃で3分間プレ重合を行った。プレ重合後、プロピレン圧を38.2barGのまま維持し、70℃まで昇温し、1時間重合反応を行った。反応終了後、溶媒を含んだ重合体を窒素雰囲気下の円筒容器に移送し、溶媒はフレアラインに移送して脱溶剤し、白色固体のオレフィン重合体1を得た。

[0092] [製造例2] (気相重合法)

下記の手順([1]触媒スラリーの調製、[2]フェノール系酸化防止剤のマスキング処理、[3]オレフィンモノマーの重合)に従い、オレフィン重合体2を得た。

[0093] [1] 触媒スラリーの調製

上記製造例1の[1]と同じように、触媒スラリーを調製した。

[0094] [2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理

ヘプタン50mlに対して、トリエチルアルミニウム0.15g(1.3mmol)、及びフェノール系酸化防止剤として上記化合物No. 4を10

m g 加えて、2時間攪拌し、フェノール系酸化防止剤のマスキング処理を実施した。

[0095] [3] オレフィンモノマーの重合（気相重合法）

窒素置換した1000mlオートクレーブにヘプタン400mlを加え、トリエチルアルミニウム0.148g（1.3mmol）、ジシクロペンタジメトキシシラン29.7mg（0.13mmol）及び、上記[1]で調製した触媒スラリー（チタン成分として、0.12mg）を加えた。

オートクレーブ内をプロピレン雰囲気置換し、プロピレンで1kgf/cm²Gの圧力をかけ、35℃で10分間プレ重合を行った。プレ重合後、プロピレンをパージし、落圧後、水素150ml（23℃）を導入し、60℃に昇温し、オートクレーブ内をプロピレンで5kgf/cm²Gとなるようにプロピレンを供給し、1時間重合した。得られた重合体において、下記の精製を二回行うことによりオレフィン重合体2を得た。

[0096] （精製）

窒素置換して、重合体をオートクレーブ内に残し、上澄み液のヘプタンをデカンテーションした。重合体に含まれるヘプタンは、オートクレーブを真空に減圧して留去し、重合体を乾燥させた。乾燥した重合体10gをオートクレーブ内に残し、トリエチルアルミニウム44.5mg（3.9mmol）、ジシクロペンタジメトキシシラン89mg（0.39mmol）、[1]で調製した触媒スラリー（チタン成分として、0.37mg）及びリン系酸化防止剤：トリス（2,4-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト30mgを加えた。

プロピレンに置換後、プロピレンをパージして落圧後、水素150ml（23℃）を導入し、プロピレン圧を5kgf/cm²Gに維持したまま70℃に昇温して、1時間の気相重合を行って、重合体を精製した。

[0097] [実施例1-1]

市販の高純度窒素を水に通し、水分量が窒素1に対して容積比で、 1.2×10^{-3} である窒素ガスを得た。

次に、上記製造例 1 で得たオレフィン重合体 1 を、溶媒を含んだまま、パージカラムに移送し、溶媒は窒素雰囲気下でフレアラインに移送し、脱溶剤した。脱溶剤したオレフィン重合体に対して、円筒容器の底部から上記窒素ガスを 100 ml/min の流量で 5 時間流し、オレフィン重合体に含有されるマスキングされたフェノール系酸化防止剤の再生処理を行った。

[0098] [実施例 1-2]

上記実施例 1-1 において、水分量が窒素 1 に対して容積比で 1.2×10^{-3} である窒素ガスを、水分量が窒素 1 に対して容積比で 1.0×10^{-2} である窒素ガスに変えた以外は、上記実施例 1-1 と同様に実施した。

[0099] [比較例 1-1]

上記実施例 1-1 において、水分量が窒素 1 に対して容積比で 1.2×10^{-3} である窒素ガスを、水分量が窒素 1 に対して容積比で 5.3×10^{-7} である窒素ガスに変えた以外は、上記実施例 1 と同様に実施した。

[0100] [比較例 1-2]

上記実施例 1-1 において、水分量が窒素 1 に対して容積比で 1.2×10^{-3} である窒素ガスを、水分量が窒素 1 に対して容積比で 2.7×10^{-2} である窒素ガスに変えた以外は、上記実施例 1 と同様に実施した。

[0101] [比較例 1-3]

上記製造例 1 で得たオレフィン重合体 1 を、溶媒を含んだままパージカラムに移送し、溶媒は窒素下でフレアラインに移送して脱溶剤した。次に、パージカラムの円筒上のカラム下方から、 5 kPa のスチームを 100 ml/min の流量で接触させた。

[0102] [参考例 1]

上記比較例 1-3 において、スチームを接触させたオレフィン重合体を 40°C で 5 時間乾燥させた。

[0103] (安定化効果の評価)

製造例 1 で得たオレフィン重合体に対し、上記実施例 1-1、1-2 及び比較例 1-1~1-3 の方法で得られたオレフィン重合体のそれぞれについ

て、単軸押出機（装置：株式会社東洋精機製作所製プラストミルμ、押出温度：230℃、スクリー回転速度：50rpm）による造粒でペレットに加工した。造粒前後の重量平均分子量の変化によりオレフィン重合体の安定化効果について評価した。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（装置：ウォーターズ社製GPC2000型、カラム：ウォーターズ社製Styragel HT 6Eを2本と、Styragel HT2を1本、測定温度135℃、溶媒：オルトジクロロベンゼン、濃度：6mg/10g）により、測定した。

[0104] 上記（安定化効果の評価）において、押出加工の際、発泡の有無確認を行った。

以上、それぞれの結果について下記表1に示す。

[0105] [表1]

	オレフィン重合体の製造方法	流体	プロトン供与性物質 [窒素に対する容積比]	安定化効果の評価 オレフィン重合体の 重量平均分子量 $M_w \times 10^5$		
				造粒前	造粒後	発泡
実施例 1-1	バルク重合法	窒素ガス	水分 1.2×10^{-3}	4.02	4.05	無
実施例 1-2	バルク重合法	窒素ガス	水分 1.0×10^{-2}	3.99	4.01	無
比較例 1-1	バルク重合法	窒素ガス	水分 5.3×10^{-7}	4.06	3.55	無
比較例 1-2	バルク重合法	窒素ガス	水分 2.7×10^{-2}	4.08	4.05	有
比較例 1-3	バルク重合法	スチーム	—	4.03	4.06	有
参考例 1*	バルク重合法	スチーム	—	4.10	4.08	無

参考例 1*：比較例 1-3の後、40℃×5時間の乾燥工程を実施。

[0106] 表1の比較例 1-1から明らかなように、水分量が窒素1に対して容積比で 1.0×10^{-6} 未満の窒素ガスで処理した場合、オレフィン重合体に含まれているフェノール系酸化防止剤の再生が不十分で、オレフィン重合体の分

子量は著しく低下した。また、比較例 1-2 から明らかなように、水分量が窒素 1 に対して容積比で 1.5×10^{-3} を超える窒素ガス、及び比較例 1-3 から明らかなようにスチームで処理した場合、十分な安定化効果は充分得られるものの、オレフィン重合体の含水量が多くなり、造粒加工時に発泡して生産が安定しなかった。

それに対し、本発明の方法によりフェノール系酸化防止剤を再生することにより、安定化効果に優れたオレフィン重合体を得られた。

尚、参考例 1 より、スチームで処理をしてもオレフィン重合体の乾燥工程を導入すれば、造粒時の発泡の問題は解決可能であるが、乾燥機器を新たに確保しなければならず、設備投資が大きくなり本発明の方法と比べれば工業的に不利である。

[0107] [実施例 2-1]

市販の高純度窒素を水に通し、水分量が窒素 1 に対して容積比で、 1.2×10^{-3} である窒素ガスを得た。

次に、上記製造例 2 で得たオレフィン重合体 2 を、溶媒を含んだまま、窒素ガス雰囲気にした縦型の円筒容器の上部から移送し、円筒容器下部からは、水分量が 1.2×10^{-3} (窒素に対する容量比) の窒素ガスを $100 \text{ mL} / \text{min}$ の流量で 1 時間流し、オレフィン重合体 2 に含有するマスキングされたフェノール系酸化防止剤の再生処理を行った。

[0108] [実施例 2-2]

上記実施例 2-1 において、水分量が 1.2×10^{-3} (窒素に対する容量比) の窒素ガスを、水分量が 1.0×10^{-2} (窒素に対する容量比) の窒素ガスに変えた以外は、同様に実施した。

[0109] [実施例 2-3]

上記実施例 2-1 において、水をメタノールに変えた以外は、上記実施例 2-1 と同様に実施した。

[0110] [実施例 2-4]

上記実施例 2-1 において、水をエタノールに変えた以外は、上記実施例

2-1と同様に実施した。

[0111] [比較例2-1]

上記実施例2-1において、水分量が窒素1に対して容積比で 1.2×10^{-4} である窒素ガスを、水分量が窒素1に対して容積比 5.3×10^{-7} に変えた以外は、上記実施例2-1と同様に実施した。

[0112] [比較例2-2]

上記実施例2-1において、水分量が窒素1に対して容積比で 1.2×10^{-4} である窒素ガスを、水分量が窒素1に対して容積比 2.7×10^{-2} に変えた以外は、上記実施例2-1と同様に実施した。

[0113] [比較例2-3]

上記製造例2で得たオレフィン重合体2を、溶媒を含んだままパージカラムに移送し、溶媒は窒素下でフレアラインに移送して脱溶剤した。次に、パージカラムの円筒上のカラム下方から、5 kPa圧力のスチームを100 ml/minの流量で接触させた。

[0114] [参考例2]

上記比較例2-3において、スチームを接触させたオレフィン重合体を40°Cで5時間乾燥させた。

[0115] (安定化効果の評価)

上記の実施例および比較例で得られたオレフィン重合体のそれぞれについて、単軸押出機（装置：株式会社東洋精機製作所製プラストミル μ 、押出温度：230°C、スクリー回転速度：50 rpm）による造粒を行い、ペレットに加工し、押出加工前後の重量平均分子量の変化によりオレフィン重合体の安定化効果について評価した。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（装置：ウォーターズ社製GPC2000型、カラム：ウォーターズ社製Styragel HT 6Eを2本と、Styragel HT2を1本、測定温度145°C、溶媒：オルトジクロロベンゼン、濃度：4 mg/10 g）により、測定した。

[0116] また、安定化効果の評価において、ペレットを押出加工をしている際に、発泡の有無を確認した。

以上、それぞれの結果について下記表 2 に示す。

[0117] [表2]

	オレフィン重合体の製造方法	流体	プロトン供与性物質 [窒素に対する容積比]	安定化効果の評価 オレフィン重合体の 重量平均分子量 $M_w \times 10^5$		
				造粒前	造粒後	発泡
実施例 2-1	気相重合法	窒素ガス	水分 1.2×10^{-3}	3.66	3.64	無
実施例 2-2	気相重合法	窒素ガス	水分 1.0×10^{-2}	3.49	3.53	無
実施例 2-3	気相重合法	窒素ガス	メタノール	3.52	3.51	無
実施例 2-4	気相重合法	窒素ガス	エタノール	3.60	3.57	無
比較例 2-1	気相重合法	窒素ガス	水分 5.3×10^{-7}	3.58	2.85	無
比較例 2-2	気相重合法	窒素ガス	水分 2.7×10^{-2}	3.58	3.58	有
比較例 2-3	気相重合法	スチーム	—	3.61	3.58	有
参考例 2*	気相重合法	スチーム	—	3.71	3.68	無

参考例 2* : 比較例 2-3 の後、 $40^\circ\text{C} \times 5$ 時間の乾燥工程を実施。

[0118] 表 2 の比較例 2-1 より、水分量が窒素 1 に対して容積比で 1.0×10^{-6} 未満の窒素ガスで処理した場合、オレフィン重合体に含まれているフェノール系酸化防止剤の再生が不十分で、オレフィン重合体の分子量は著しく低下した。また、比較例 2-2 より、水分量が窒素 1 に対して容積比で 2.5×10^{-2} を超える窒素ガス、及び比較例 1-3 よりスチームで処理した場合、十分な安定化効果は充分得られるものの、オレフィン重合体の含水が多くなり、造粒加工時に発泡して生産が安定しなかった。

それに対し、本発明の方法でフェノール系酸化防止剤を再生することにより、安定化効果に優れたオレフィン重合体を得られた。

[0119] また、実施例 2-3 及び 2-4 より、水分の他に、メタノール、エタノールのプロトン供与性物質を用いても、本発明の効果が得られることを確認した。

尚、参考例 2 より、スチームで処理をしてもオレフィン重合体の乾燥工程を導入すれば、造粒時の発泡の問題は解決可能であるが、乾燥工程を新たに導入するのは、設置場所に制約があったり、設備投資が大きくなる場合があり、本発明の方法と比べれば工業的に不利である。

[0120] [製造例 3] (スラリー重合法)

下記の手順 ([1] 触媒スラリーの調製、[2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理、[3] オレフィンモノマーの重合) に従い、スラリー重合法でオレフィン重合体 3 を得た。

[0121] [1] 触媒スラリーの調製

無水塩化マグネシウム 4.76 g (50 mmol)、デカン 25 mL 及び 2-エチルヘキシルアルコール 23.4 mL (150 mmol) を加えて、130°C で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、さらに無水フタル酸 1.11 g (7.5 mmol) を添加し、130°C を維持しながら 1 時間攪拌して、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。次に、均一溶液を室温に冷却し、-20°C に保持された四塩化チタン 200 mL (1.8 mol) 中に 1 時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、4 時間かけて 110°C まで昇温した。110°C に到達後、ジイソブチルフタレート 2.68 mL (12.5 mmol) を加え、110°C を維持しながら 2 時間攪拌して反応させた。反応終了後、熱時ろ過にて残渣を採取し、該残渣を 200 mL の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び 110°C まで加熱して 2 時間反応させた。反応終了後、再び熱時ろ過で残渣を採取し、110°C のデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離しているチタン化合物が検出されなくなるまで十分に洗浄して固体チタン触媒成分を得た。この固体チタン触媒成分の一部を乾燥して触媒組成を分析したところ、チタン 3.1 重量%、塩素 56.0 重量%、マグネシウム 17.0 重量% 及びイソブチルフタレート 20.9 重量% であ

った。

以上の製造方法にて合成された固体チタン触媒成分において、ヘプタンスラリーとして5mg/mLとなるようにヘプタンを加えて触媒スラリーを調製した。

[0122] [2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理

トルエン50mLに対して、トリイソブチルアルミニウム3g及びフェノール系酸化防止剤として上記化合物No. 4を2g加えて、室温で2時間攪拌し、フェノール系酸化防止剤がマスキングされた安定剤溶液を得た。

[0123] [3] オレフィンモノマーの重合

窒素置換した1000mLオートクレーブにヘプタン400mL、リン系酸化防止剤：トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト30mg、及び上記[2]フェノール系酸化防止剤のマスキング処理で得られた安定剤溶液50mLを加え、23°Cで5分間攪拌した。さらに、ジシクロペンタジメトキシシラン1.14g(5.0mmol)及び上記[1]で調製した触媒スラリー(チタン成分として、5mmol)を加え、二分間攪拌した。

オートクレーブ内をプロピレン雰囲気置換し、プロピレン圧1kgf/cm²Gの圧力で、35°Cで10分間プレ重合した。プレ重合後、プロピレンをパージし、水素150mL(23°C)を導入し、プロピレンで5kgf/cm²Gに圧力をかけ、70°Cに昇温し、そのまま圧力を維持して1時間重合した。

重合後、オートクレーブ内を窒素置換し、溶媒を留去してオレフィン重合体3を得た。

[0124] [実施例3-1]

上記製造例3で得られたオレフィン重合体3を用いて、二軸押出機(装置：株式会社池貝製PCM-30、押出温度：230°C、スクリー回転速度：50rpm)で造粒した。造粒の際は、オレフィン重合体3を二軸押出機にフィードするまで窒素下で行い、さらに二軸押出機のヘッド部付近と、ス

クリューの中央部付近で、ベントの引き込みを行いながら、オレフィン重合体1のフィード口からベントまでの間に、スチームを15 kPaの圧力、100 ml/minの流量でバレル内に圧入し、ペレットを得た。

[0125] [実施例3-2]

実施例3-1において、スチームの導入の代わりに、水分が窒素に対する容積比で0.1%の窒素ガスを100 ml/minの流量で導入した以外は実施例3-1と同様に実施して、ペレットを得た。

[0126] [比較例3-1]

上記実施例3-1において、オレフィン重合体の造粒の際、スチームの導入とベントの引き込みを行わなかった以外は、上記実施例3-1と同様に実施してペレットを得た。

[0127] [製造例4] (バルク重合)

下記の手順 ([1] 触媒スラリーの調製、 [2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理、 [3] オレフィンモノマーの重合) に従い、バルク重合法でオレフィン重合体4を得た。

[0128] [1] 触媒スラリーの調製

無水塩化マグネシウム4.76 g (50 mmol)、デカン25 mL及び2-エチルヘキシルアルコール23.4 mL (150 mmol)を加えて、130°Cで2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、さらに無水フタル酸1.11 g (7.5 mmol)を添加し、130°Cを維持しながら1時間攪拌して、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。次に、均一溶液を室温に冷却し、-20°Cに保持された四塩化チタン200 mL (1.8 mol)中に1時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、4時間かけて110°Cまで昇温した。110°Cに到達後、ジソブチルフタレート2.68 mL (12.5 mmol)を加え、110°Cを維持しながら2時間攪拌して反応させた。反応終了後、熱時ろ過にて残渣を採取し、該残渣を200 mLの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110°Cまで加熱して2時間反応させた。反応終了後、再び熱時ろ過で残渣を採取し、110°Cのデカン及びヘキサン

にて、洗液中に遊離しているチタン化合物が検出されなくなるまで十分に洗浄して固体チタン触媒成分を得た。この固体チタン触媒成分の一部を乾燥して触媒組成を分析したところ、チタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%及びイソブチルフタレート20.9重量%であった。

以上の製造方法にて合成された固体チタン触媒成分において、ヘプタンスラリーとして5mg/mLとなるようにヘプタンを加えて触媒スラリーを調製した。

[0129] [2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理

トルエン50mLにトリイソブチルアルミニウム3g、フェノール系酸化防止剤として上記化合物No. 4を2g加え、室温で2時間攪拌し、フェノール系酸化防止剤がマスキングされた安定剤溶液を得た。

[0130] [3] オレフィンモノマーの重合

窒素置換した2000mL耐圧反応器にトリエチルアルミニウム40mg (0.35mmol)、上記[2]フェノール系酸化防止剤のマスキング処理で得た安定剤溶液0.25mL、及びリン系酸化防止剤：トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト30mg、ジシクロペンタジメトキシシラン7.08mg (0.031mmol)及び上記[1]で調製した触媒スラリー(チタン成分が0.021mmol)を加え、2分間攪拌した。

耐圧反応器をプロピレン雰囲気に変換してから、水素は、水素圧0.2barG、プロピレンは全圧が38.2barGとなるように維持しながら、プロピレンの導入を継続的に行い、25°Cで3分間プレ重合した。プレ重合後、プロピレンの全圧を38.2barGに維持しながら、70°Cに昇温し、1時間重合反応を行った。反応終了後、溶媒を含んだ重合体を窒素雰囲気の下筒容器に移送した。溶媒は、窒素下でフレアラインに移送して脱溶剤し、オレフィン重合体4を得た。得られたオレフィン重合体はそのまま窒素雰囲気下にて保存した。

[0131] [実施例4-1]

上記製造例 4 で得られたオレフィン重合体 4 を用いて、二軸押出機（装置：株式会社池貝製 PCM-30、押出温度：230℃、スクリー回転速度：50 rpm）で造粒した。造粒の際は、オレフィン重合体 4 を二軸押出機にフィードするまで窒素下で行い、さらに二軸押出機のヘッド部付近と、スクリーの中央部付近で、ベントの引き込みをしながら、オレフィン重合体 4 のフィード口からベントまでの間に、スチームを 15 kPa の圧力、100 ml/min の流量でバレル内に圧入し、ペレットを得た。

[0132] [実施例 4-2]

実施例 4-1 において、スチームの導入の代わりに、水分が窒素に対する容積比で 0.1% の窒素ガスを 100 ml/min の流量で導入した以外は実施例 4-1 と同様に実施して、ペレットを得た。

[0133] [比較例 4-1]

上記実施例 4-1 において、オレフィン重合体の造粒の際、スチームの導入とベントの引き込みを行わなかった以外は、上記実施例 4-1 と同様に実施してペレットを得た。

[0134] [製造例 5] (気相重合法)

下記の手順（[1] 触媒スラリーの調製、[2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理、[3] オレフィンモノマーの重合）に従い、気相重合法でオレフィン重合体 5 を得た。

[0135] [1] 触媒スラリーの調製

上記製造例 3 の [1] と同様に実施して、固体チタン触媒成分 5 mg/ml のヘプタンスラリーである触媒スラリーを調製した。

[0136] [2] フェノール系酸化防止剤のマスキング処理

ヘプタン 50 ml に対して、トリエチルアルミニウム 3 g 及びフェノール系酸化防止剤として上記化合物 No. 4 を 2 g 加えて、2 時間攪拌し、フェノール系酸化防止剤がマスキングされた安定剤溶液を得た。

[0137] [3] オレフィンモノマーの重合 (気相重合法)

窒素置換した 1000 ml オートクレーブにヘプタン 400 ml を加え、

トリエチルアルミニウム 148 mg (1.3 mmol)、ジシクロペンタジメトキシシラン 29.7 mg (0.13 mmol) 及び、上記 [1] で調製した触媒スラリー (Ti 成分として、0.0026 mmol) を加えた。

オートクレーブ内をプロピレン雰囲気置換し、プロピレンで 1 kgf/cm²G の圧力をかけ、35°C で 10 分間プレ重合した。プレ重合後、プロピレンをパージし、落圧後、水素 150 ml (23°C) を導入し、60°C に昇温し、オートクレーブ内にプロピレンを供給して全圧を 5 kgf/cm²G 圧に維持しながら、70°C に昇温して、1 時間重合した。得られた重合体において、下記の精製を二回行うことによりオレフィン重合体 5 を得た。

[0138] (精製方法)

オートクレーブ内を窒素置換して、重合体をオートクレーブ内に残し、上澄み液のヘプタンをデカンテーションした。重合体に含まれるヘプタンは、オートクレーブを減圧して留去し、重合体を乾燥させた。乾燥した重合体 10 g をオートクレーブ内に残し、トリエチルアルミニウム 44.5 mg (3.9 mmol)、ジシクロペンタジメトキシシラン 89 mg (0.39 mmol)、[1] で調製した触媒スラリー (チタン成分として、0.0078 mmol)、[2] で調製した安定剤溶液 0.25 ml、及びリン系酸化防止剤としてトリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト 30 mg を加えた。

オートクレーブ内をプロピレンに置換し、プロピレンをパージして落圧後、水素 150 ml (23°C) を導入し、オートクレーブ内にプロピレンを供給して、全圧を 5 kgf/cm²G に維持しながら、70°C に昇温して、1 時間の気相重合を行い、目的のオレフィン重合体 5 を精製した。

[0139] [実施例 5-1]

上記製造例 5 で得られたオレフィン重合体 5 を用いて、二軸押出機 (装置: 株式会社日本製鋼所 TEX-30α、押出温度: 230°C、スクリー回転速度: 100 rpm) で造粒した。造粒の際は、オレフィン重合体 5 を二軸押出機にフィードするまで窒素下で行い、さらに二軸押出機のヘッド部付

近と、スクリーンの中央部付近で、ベントの引き込みをしながら、二軸押出機のオレフィン重合体5のフィード口からベントまでの間にスチームを15 kPaの圧力、100 ml/minの流量でバレル内に圧入し、ペレットを得た。

[0140] [実施例5-2]

実施例5-1において、スチームの導入の代わりに、水分が窒素に対する容積比で0.1%の窒素ガスを100 ml/minの流量で導入した以外は実施例5-1と同様に実施して、ペレットを得た。

[0141] [比較例5-1]

上記実施例5-1において、オレフィン重合体5の造粒の際、スチームの導入とベントの引き込みを行わなかった以外は、上記実施例5-1と同様に実施してペレットを得た。

[0142] (安定化効果の評価)

上記各実施例、比較例で得られたペレットについて、単軸押出機（装置：株式会社東洋精機製作所製プラストミル μ 、押出温度：230°C、スクリー一回転速度：50 rpm）による造粒をそれぞれ行い、押出加工前後の重量平均分子量の変化によりオレフィン重合体の安定化効果について評価した。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（装置：ウォーターズ社製GPC2000型、カラム：ウォーターズ社製Styragel HT 6Eを2本と、Styragel HT2を1本、測定温度145°C、溶媒：オルトジクロロベンゼン、濃度：4 mg/10 g）により、測定した。

これらの評価結果について、下記表3に示す。

[0143]

[表3]

	オレフィン重合体の製造方法	後処理加工		安定化効果の評価 オレフィン重合体の 重量平均分子量 $M_w \times 10^5$	
		造粒時に スチーム吹込	造粒時に 含水窒素と 接触	造粒前	造粒後
実施例 3-1	スラリー重合法	○	—	4.03	4.06
実施例 3-2	スラリー重合法	—	○	4.02	3.98
比較例 3-1	スラリー重合法	—	—	4.10	3.60
実施例 4-1	バルク重合法	○	—	4.08	4.10
実施例 4-2	バルク重合法	—	○	4.11	4.03
比較例 4-1	バルク重合法	—	—	4.04	3.59
実施例 5-1	気相重合法	○	—	3.87	3.82
実施例 5-2	気相重合法	—	○	3.91	3.89
比較例 5-1	気相重合法	—	—	3.76	3.17

[0144] 表3の比較例3-1～5-1より、本発明の方法を用いなかったオレフィン重合体は、十分な安定化効果が得られず、押出加工後の重量平均分子量は著しく低下した。それに対し、本発明の製造方法で得られたオレフィン重合体は重量平均分子量の著しい低下は見られず、十分な安定化効果が得られたことが確認された。

[0145] 以上より、本発明はオレフィン重合体を押出機で造粒加工する際に、スチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを押出機内に圧入することによって、本発明の効果を得られることが確認できた。

[0146] (触媒スラリーの調製)

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25mL及び2-エチルヘキシルアルコール23.4mL(150mmol)を加えて、130°Cで2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、さらに無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130°Cを維持しながら1時間攪拌して、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。次に、均一溶液を室温に冷却し、-20°Cに保持された四塩化チタン200mL(1.8mol)中に1時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、4時間かけて110°Cま

で昇温した。110°Cに到達後、ジイソブチルフタレート2.68mL（12.5mmol）を加え、110°Cを維持しながら2時間攪拌して反応させた。反応終了後、熱時ろ過にて残渣を採取し、該残渣を200mLの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110°Cまで加熱して2時間反応させた。反応終了後、再び熱時ろ過で残渣を採取し、110°Cのデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離しているチタン化合物が検出されなくなるまで十分に洗浄して固体チタン触媒成分を得た。この固体チタン触媒成分の一部を乾燥して触媒組成を分析したところ、チタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%及びイソブチルフタレート20.9重量%であった。

以上の製造方法にて合成された固体チタン触媒成分において、ヘプタンスラリーとして5mg/mLとなるようにヘプタンを加えて触媒スラリーを調製した。

[0147]（配管の連結）

フェノール系酸化防止剤を含むスラリー状の添加剤の供給槽A、助触媒であるトリエチルアルミニウムの供給槽B、重合槽C、からなる製造装置において、供給槽Bから重合槽Cへトリエチルアルミニウムを移送する配管1において、供給槽Aから配管1へ移送する配管を連結した。

以下、下記の方法でオレフィンモノマー重合を実施した。

[0148]〔実施例6-1～6-5〕

供給槽Aには、下記表4に記載の通り、スラリー状添加剤を調整した。

供給槽Bには、トリエチルアルミニウム33.3mg（0.29mmol）を供給した。

重合槽Cには、ジシクロペンタジメトキシシラン29.7mg（0.13mmol）及び、トリエチルアルミニウム445mg（3.9mmol）、及び上記触媒スラリーをチタン成分として、0.0026mmolを添加した。

以下、供給槽に供給するスラリー状添加剤の種類以外は、下記の通り、同

様の条件でオレフィンモノマーの重合を行った。

[0149] (重合条件)

供給槽Bから重合槽Cへ配管1で移送すると同時に、供給槽Aからスラリー状溶液を配管1まで移送し、トリエチルアルミニウムとスラリー状添加剤を配管内で混合した。配管内での混合は瞬時に反応して均一な組成になり、重合槽Cに供給した。供給後、ただちに重合槽Cをプロピレン雰囲気置換し、プロピレンで1 kg f / cm² Gの圧力で、35°Cで10分間プレ重合した。プレ重合後、プロピレンをパージし、水素150 ml (23°C) を導入し、重合槽Cにプロピレンを導入して全圧5 kg f / cm² Gの圧力を維持し、70°Cに昇温して、1時間重合した。重合槽Cの窒素置換後、40°Cでエタノール5 mlを加え、重合を停止させた後、50°Cで減圧脱溶媒し、真空状態のまま、40°C×5時間の乾燥処理をしてオレフィン重合体を得た。

スラリー状の添加剤の内訳については、下記表4に示す。

[0150] [比較例6-1]

トリエチルアルミニウムの供給槽Bに、フェノール系酸化防止剤として上記化合物No. 4を10 mg、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト30 mg、トリエチルアルミニウム3.33 mg (0.029 mmol) 及びヘプタン60 mgを予め槽内で混合して、スラリー状にした。しかし、24時間槽内で静置しておいたところ、槽全体にゲルが発生した。

[0151] (スラリー状添加剤の内訳)

[表4]

	スラリー状の添加剤				添加剤と 助触媒との 混合方法	ゲル 発生
	フェノール系 酸化防止剤 ¹⁾	リン系 酸化防止剤 ²⁾	中和剤 ³⁾	溶媒 ⁴⁾		
実施例 6-1	○	—	—	ヘプタン 60mg	配管内	なし
実施例 6-2	○	○	—	ヘプタン 60mg	配管内	なし
実施例 6-3	○	○	○	ヘプタン 120mg	配管内	なし
実施例 6-4	○	○	—	ヘキサン 60mg	配管内	なし
実施例 6-5	○	○	—	シクロヘキサン 60 mg	配管内	なし
比較例 6-1	○	○	—	ヘプタン 60mg	予め槽内 で混合	あり

1) フェノール系酸化防止剤：上記化合物 No. 4 10mg

2) リン系酸化防止剤：トリス（2，4-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト 30mg

3) 中和剤：ステアリン酸カルシウム 50mg

上記1)～3)の添加剤と溶媒を混合して、スラリー状の添加剤にした。

[0152] 上記比較例6-1より、予め槽内で助触媒の有機アルミニウムとフェノール系酸化防止剤を混合して、一日静置した場合、槽全体でゲル化が発生した。

[0153] 上記比較例6-1より、助触媒の有機アルミニウム化合物とフェノール系酸化防止剤をマスキングしたものを、均一な組成で維持するためには、ブレンド槽を設けるなどの設備投資が必要である。また、有機アルミニウム化合物は、保管の安全の配慮が特に必要な化合物であるため、長期的なメンテナンスを継続して行う必要がある。

[0154] オレフィンモノマーの重合は、数ヶ月の長期にわたって行われることもあるため、フェノール系酸化防止剤と有機アルミニウム化合物をブレンドする槽は、安全面と大型化の両面で配慮する必要があるが、設備投資が高くなっ

てしまい、工業的に不利である。

[0155] それに対し、本発明の製造方法は、既存の重合装置において、助触媒の有機アルミニウム化合物を重合槽へ移送する配管に、フェノール系酸化防止剤を含む添加剤スラリーを導入するだけでよく、表4の実施例6-1~6-5より安定したオレフィンモノマーの重合が行えることが確認できた。

[0156] [実施例7-1]

下記の手順（[1] 触媒スラリーの調製、[2] フェノキシド溶液の調製、[3] ホスファイト溶液の調製、[4] オレフィンモノマー（プロピレンモノマー）の重合、[5] 繊維の作製）に従い、繊維を得た。

[0157] [1] 触媒スラリーの調製

無水塩化マグネシウム4.76g（50mmol）、デカン25mL及び2-エチルヘキシルアルコール23.4mL（150mmol）を加えて、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、さらに無水フタル酸1.11g（7.5mmol）を添加し、130℃を維持しながら1時間攪拌して、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。次に、均一溶液を室温に冷却し、-20℃に保持された四塩化チタン200mL（1.8mol）中に1時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、4時間かけて110℃まで昇温した。110℃に到達後、ジイソブチルフタレート2.68mL（12.5mmol）を加え、110℃を維持しながら2時間攪拌して反応させた。反応終了後、熱時ろ過にて残渣を採取し、該残渣を200mLの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃まで加熱して2時間反応させた。反応終了後、再び熱時ろ過で残渣を採取し、110℃のデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離しているチタン化合物が検出されなくなるまで十分に洗浄して固体チタン触媒成分を得た。この固体チタン触媒成分の一部を乾燥して触媒組成を分析したところ、チタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%及びイソブチルフタレート20.9重量%であった。

以上の製造方法にて合成された固体チタン触媒成分に、ヘプタンスラリー

として5mg/mLとなるようにヘプタンを加えて触媒スラリーを調製した。

[0158] [2] フェノキシド溶液の調製

窒素置換したフラスコに、3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-N-オクタデシルプロピオンアミド(上記化合物No. 4) 1.03g(1.94mmol)及び、乾燥ヘプタン65.5mLを加えた。攪拌しながら、トリエチルアルミニウム/ヘプタン溶液3.0mL(1mol/L)を滴下し、フェノキシド溶液を調製した。

[0159] [3] ホスファイト溶液の調製

窒素置換したフラスコに、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト0.9g(1.4mmol)及び乾燥ヘプタン30mLを加えて、ホスファイト溶液を調製した。

[0160] [4] オレフィンモノマー(プロピレンモノマー)の重合

窒素置換したオートクレーブに、乾燥ヘプタン600mL及びトリエチルアルミニウム/ヘプタン溶液2.2mL(1mol/L)を加えた。さらに、上記[2]で調製したフェノキシド溶液1.4mL、上記[3]で調製したホスファイト溶液0.7mL、乾燥ヘプタン100mLにジシクロペンチルジメトキシシラン1.2g(5.3mmol)を攪拌して溶解させたヘプタン溶液4.1mL、及び上記[1]で調製した触媒スラリー4.0mLを順次加えた。

オートクレーブ内をプロピレン雰囲気置換し、水素(7.0L;標準状態換算)を入れ、プロピレン圧1kgf/cm²G、50°Cで5分間プレ重合(600rpm)を行った。その後、プロピレン圧6kgf/cm²、70°Cで1時間重合反応を行った。気体をパーズ後、反応液にエタノール5mlを加え5分間攪拌して重合反応を停止させた後、減圧脱溶媒を行い、次いで、真空中、40°Cで10時間乾燥して、プロピレンモノマーを重合した、ポリプロピレンパウダーを得た。

[0161] [5] 繊維の作製

得られたポリプロピレンパウダー100質量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05質量部を添加して混合し、単軸押出機（装置：株式会社東洋精機製作所製プラストミル μ 、押出温度：230°C、スクリー回転速度：50rpm）で造粒してペレットを得た。該ペレットについて、紡糸機（30mm ϕ 、（株）島津製作所製）へ供給し、ノズル（0.45mm ϕ 、230°C、30ホール）に押出して、巻き取り速度1000m/minで繊維を引き取った。得られた繊維は、6.8デニールのフィラメントを30本集束したものである。また、上記のペレットを用いて、230°C、120kgf/cm²の荷重で5分間プレスし、シートを作製した。プレス後のシートの厚みは2mmであった。

[0162] [実施例7-2]

上記実施例7-1の[3]ホスファイト溶液の調製において、トリス（2,4-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト0.90g（1.4mmol）を2,2'-メチレンビス（4,6-ジ第三ブチルフェニル）-オクタデシルホスファイト0.82g（1.4mmol）に替えた以外は、実施例7-1と同様に実施して、繊維およびシートを作製した。

[0163] [比較例7-1]

上記実施例7-1の[4]オレフィンモノマーの重合において、フェノキシド溶液1.4mL、及びホスファイト溶液0.7mLを用いなかった以外は、実施例7-1[4]と同様に実施して、プロピレン重合物を得た。

得られたプロピレン重合物100質量部に対して、テトラキス[3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、トリス（2,4-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト及びステアリン酸カルシウムがそれぞれ0.05質量部ずつになるようにプロピレン重合物と混合し、単軸押出機（装置：株式会社東洋精機製作所製プラストミル μ 、押出温度：230°C、スクリー回転速度：50rpm）で造粒してペレットを得た。該ペレットについて、紡糸機（30mm ϕ 、（株）島津製作所製）へ供給し、ノズル（0.45mm ϕ 、230°C、30ホール）に押

出して、巻き取り速度1000m/minで繊維を引き取った。得られた繊維は、6.8デニールのフィラメントを30本集束したものである。また、上記のペレットを用いて、230℃、120kgf/cm²の荷重で5分間プレスし、シートを作製した。プレス後のシートの厚みは2mmであった。

[0164] [比較例7-2]

上記実施例7-1の[4]オレフィンモノマーの重合において、フェノキシド溶液1.4mL、及びホスファイト溶液0.7mLを用いなかった以外は、実施例7-1の[4]と同様に実施して、プロピレン重合物を得た。プロピレン重合物100質量部に対し、1,3,5-トリス(3-ヒドロキシ-4-第3ブチル-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイトをそれぞれ0.01質量部ずつ、及びステアリン酸カルシウムを0.05質量部をプロピレン重合物に添加して、よく混合し、単軸押出機(装置:株式会社東洋精機製作所製プラストミルμ、押出温度:230℃、スクリー一回転速度:50rpm)で造粒してペレットを得た。該ペレットについて、紡糸機(30mmφ、(株)島津製作所製)へ供給し、ノズル(0.45mmφ、230℃、30ホール)に押出して、巻き取り速度1000m/minで繊維を引き取った。得られた繊維は、6.8デニールのフィラメントを30本集束したものである。また、上記のペレットを用いて、230℃、120kgf/cm²の荷重で5分間プレスし、シートを作製した。プレス後のシートの厚みは2mmであった。

[0165] [比較例7-3]

上記実施例7-1の[4]オレフィンモノマーの重合において、フェノキシド溶液1.4mLを2.8mLに変更し、ホスファイト溶液0.7mLを用いなかった以外は、実施例7-1と同様に実施して、繊維およびシートを製造した。

[0166] [比較例7-4]

上記実施例7-1の[4]オレフィンモノマーの重合において、ホスファ

イト溶液0.7 mLを1.4 mLに変更し、フェノキシド溶液1.4 mLを用いなかった以外は、実施例7-1と同様に実施して繊維およびシートを製造した。

[0167] [比較例7-5]

上記実施例7-1の[4]オレフィンモノマーの重合において、フェノキシド溶液1.4 mL、及びホスファイト溶液0.7 mLを用いなかった以外は、実施例7-1の[4]と同様に実施して、プロピレン重合物を得た。得られたプロピレン重合物100質量部に対し、化合物No. 4、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ0.01質量部ずつ、及びステアリン酸カルシウム0.05質量部をプロピレン重合物に添加して、よく混合し、単軸押出機(装置:株式会社東洋精機製作所製プラストミル μ 、押出温度:230°C、スクリー回転速度:50 rpm)で造粒してペレットを得た。該ペレットについて、紡糸機(30 mm ϕ 、(株)島津製作所製)へ供給し、ノズル(0.45 mm ϕ 、230°C、30ホール)に押出して、巻き取り速度1000 m/minで繊維を引き取った。得られた繊維は、6.8デニールのフィラメントを30本集束したものである。また、上記のペレットを用いて、230°C、120 kgf/cm²の荷重で5分間プレスし、シートを作製した。プレス後のシートの厚みは2 mmであった。

[0168] [比較例7-6]

上記実施例7-1の[4]オレフィンモノマーの重合において、フェノキシド溶液1.4 mLを用いなかった以外は、実施例7-1の[4]と同様に実施して、プロピレン重合物を得た。得られたプロピレン重合物100質量部に対し、上記化合物No. 4を0.01質量部及びステアリン酸カルシウム0.05質量部をプロピレン重合物に添加して、よく混合し、単軸押出機(装置:株式会社東洋精機製作所製プラストミル μ 、押出温度:230°C、スクリー回転速度:50 rpm)で造粒してペレットを得た。該ペレットについて、紡糸機(30 mm ϕ 、(株)島津製作所製)へ供給し、ノズル(0.45 mm ϕ 、230°C、30ホール)に押出して、巻き取り速度100

0 m/min で繊維を引き取った。得られた繊維は、6.8 デニールのフィラメントを30本集束したものである。また、上記のペレットを用いて、230°C、120 kgf/cm²の荷重で5分間プレスし、シートを作製した。プレス後のシートの厚みは2 mmであった。

[0169] [比較例 7-7]

上記実施例 7-1 の [4] オレフィン系モノマーの重合において、ホスファイト溶液 0.7 mL を用いなかった以外は、実施例 7-1 の [4] と同様に実施して、プロピレン重合物を得た。得られたプロピレン重合物 100 質量部に対し、トリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト 0.01 質量部及びステアリン酸カルシウム 0.05 質量部をプロピレン重合物に添加して、よく混合し、単軸押出機 (装置: 株式会社東洋精機製作所製 プラストミル μ 、押出温度: 230°C、スクリー回転速度: 50 rpm) で造粒してペレットを得た。該ペレットについて、紡糸機 (30 mm ϕ 、(株) 島津製作所製) へ供給し、ノズル (0.45 mm ϕ 、230°C、30 ホール) に押出して、巻き取り速度 1000 m/min で繊維を引き取った。得られた繊維は、6.8 デニールのフィラメントを30本集束したものである。また、上記のペレットを用いて、230°C、120 kgf/cm²の荷重で5分間プレスし、シートを作製した。プレス後のシートの厚みは2 mmであった。

[0170] 上記実施例 7-1、7-2 及び比較例 7-1~7-7 で得られた繊維について、安定性に関する、下記の評価を行った。それぞれの結果について表 5 に示す。尚、表 5 中の安定剤の欄の化合物名の下部にある数字は、添加剤成分を除いた場合のプロピレン重合物 100 質量部に対する割合を表す。また、上記実施例 7-1、7-2 及び比較例 7-1~7-7 で得られたシートについて NO_x ガス変色試験による評価を行った。

[0171] (NO_x ガス変色試験)

下記手順により NO_x ガス変色試験を行った。これらの結果について、下記表 5 に示す。

シートをガラス棒で吊し、ガラスデシケーター内に入れる。

ガラスビーカーに85%リン酸を9.52 g、蒸留水38.10 gを加え、溶解してリン酸水溶液を作り、ガラスデシケーター内にガラスビーカーを置く。

別のガラスビーカーに97%硝酸ナトリウム0.786 g、蒸留水9.52 gを加え、溶解して硝酸ナトリウム水溶液を作る。

上記硝酸ナトリウム水溶液をガラスデシケーター中のリン酸水溶液に一気に加えて、直ちにガラスデシケーターの蓋をし、2%のNO_xガスを発生させる。

ガラスデシケーターの本体と蓋の結合部分をバルカーテープで塞ぎ、さらにビニルテープを貼って、ガス漏れがないようにする。

ガラスデシケーターを40°Cのギヤーオープンに入れ、140時間静置する。

140時間静地後のシートの黄色度(YI)を測定し、NO_xガスで暴露する前のシートの黄色度(初期Y_I)と暴露試験後の黄色度(ΔYI)を求めた。

[0172] (安定性)

繊維を120°Cオープンに15時間静置し、引張試験器で10mm/minの速度で引っ張った。

繊維の伸び率が、200%を超えた場合を○、150%以上~200%以下の場合は△、150%未満の場合は×として評価した。

[0173]

[表5]

	安定剤				評価		
	フェノール系 酸化防止剤	添加 方法 ⁵⁾	リン系 酸化防止剤	添加 方法 ⁵⁾	初期 Y.I.	ΔY.I.	安定性 ⁶⁾
実施例 7-1	化合物 No.4 0.01 質量部	A	化合物 1 ¹⁾ 0.01 質量部	A	1.2	4.3	○
実施例 7-2	化合物 No.4 0.01 質量部	A	化合物 2 ²⁾ 0.01 質量部	A	1.0	4.0	○
比較例 7-1	比較化合物 1 ³⁾	B	化合物 1 ¹⁾ 0.05 質量部	B	2.1	9.0	○
比較例 7-2	比較化合物 2 ⁴⁾	B	化合物 2 ²⁾ 0.01 質量部	B	3.0	7.2	×
比較例 7-3	化合物 No.4 0.02 質量部	A	—	—	1.4	5.4	○
比較例 7-4	—	—	化合物 1 ¹⁾ 0.02 質量部	A	0.8	2.6	×
比較例 7-5	化合物 No.4 0.01 質量部	B	化合物 1 ¹⁾ 0.01 質量部	B	2.7	6.7	×
比較例 7-6	化合物 No.4 0.01 質量部	B	化合物 1 ¹⁾ 0.01 質量部	A	1.7	5.2	×
比較例 7-7	化合物 No.4 0.01 質量部	A	化合物 1 ¹⁾ 0.01 質量部	B	1.9	5.6	△

1) 化合物 1 : トリス (2, 4 - ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト

2) 化合物 2 : 2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ第三ブチルフェニル)
- オクタデシルホスファイト

3) 比較化合物 1 : テトラキス [3 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロ
キシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン

4) 比較化合物 2 : 1, 3, 5 - トリス (3 - ヒドロキシ - 4 - 第三ブチル
- 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート

5) 添加方法

A : オレフィン系モノマーの重合時に安定剤を添加して重合後、ステアリン
酸カルシウムを添加して、230℃の押出温度で造粒。

B : オレフィン系モノマーの重合後、安定剤とステアリン酸カルシウムを添
加して混合し、押出機を用いて230℃の押出温度で造粒。

6) 安定性 : 120℃オープンに15時間静置後、引張試験

[0174] 比較例 7-1、7-2 及び比較例 7-5~7-7 より、オレフィンモノマーの重合後に安定剤を添加して造粒した場合、初期の黄色度 (Y. I.) は高かった。特に、比較例 7-1 は通常一般に用いられる安定剤で配合量を 5 倍にしたにもかかわらず、実施例 7-1 及び 7-2 の本発明の繊維に比べて黄変しており、NO_x ガスの影響を受けやすく、安定剤の添加効果は乏しかった。

また、比較例 7-2 ではフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤の種類を変えたものの、やはり本発明の繊維に比べて安定化効果は乏しかった。

また、比較例 7-3 及び 7-4 より、フェノール系酸化防止剤又はリン系酸化防止剤を単独でオレフィンモノマーの重合時に添加した場合、初期の黄色度の抑制効果はある程度見られた。しかしながら、比較例 7-3 のフェノール系酸化防止剤単独の場合、NO_x ガスの影響を受けやすく、比較例 7-4 のリン系酸化防止剤単独の場合、NO_x ガスの影響は受けにくいものの、繊維自体の安定性に欠け繊維が断裂し易かった。

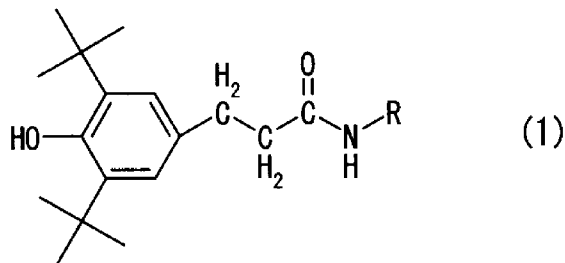
[0175] それに対して、実施例 7-1 および 7-2 から明らかなように本発明にかかるオレフィンパウダーは、NO_x ガスの影響を受けにくく、かつ、得られた繊維の安定性に優れていた。

[0176] 以上より、本発明は、特定のフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスクング処理したものとリン系酸化防止剤を組み合わせ、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に添加することにより、NO_x ガスによる影響を抑制し、黄変の少ない繊維を得られることが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] 重合時に有機アルミニウム化合物によりマスキングされた下記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、前記マスキングされたフェノール系酸化防止剤をフェノール体に再生するフェノール系酸化防止剤の再生方法において、

窒素1に対する容積比 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ の水及び/又はプロトン供与性物質を含んでなる窒素ガスを前記オレフィン重合体に接触させることを特徴とするフェノール系酸化防止剤の再生方法。



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数12~24のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6~18のアリール基を表す)

[請求項2] 前記有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムである請求項1記載のフェノール系酸化防止剤の再生方法。

[請求項3] 前記オレフィン重合体を得るための重合方法が、気相重合方法、バルク重合方法又はこれらの組合せである請求項1記載のフェノール系酸化防止剤の再生方法。

[請求項4] 前記プロトン供与性物質がメタノールまたはエタノールである請求項1記載のフェノール系酸化防止剤の再生方法。

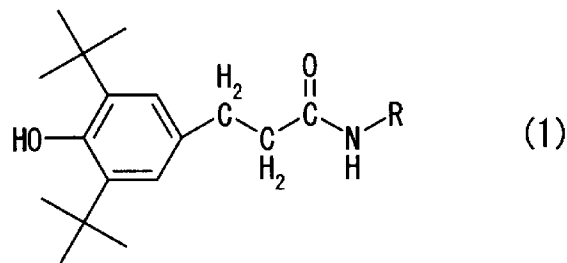
[請求項5] 前記オレフィン重合体に前記窒素ガスを接触させる方法が、円筒状のカラムにおいて、間欠的または連続的に、カラムの上方からオレフィン重合体を供給し、カラムの底部から前記窒素ガスを供給すること

によりオレフィン重合体と前記窒素ガスとを接触させるものである請求項 1 記載のフェノール系酸化防止剤の再生方法。

[請求項6] 前記オレフィン重合体に前記窒素ガスを接触させる方法が、間欠的または連続的に、槽の上部からオレフィン重合体を供給し、槽の下部から窒素ガスを供給することによりオレフィン重合体と前記窒素ガスとを接触させるものである請求項 1 記載の方法。

[請求項7] 重合時に、有機アルミニウム化合物によりマスキングされた下記一般式 (1) で表されるフェノール系酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するオレフィン重合体の製造方法において、

得られたオレフィン重合体を押出機で溶融混練する際に、スチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを押出機内に圧入することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数 12～24 のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数 3～12 のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数 6～18 のアリール基を表す。)

[請求項8] 前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムである請求項 7 記載の製造方法。

[請求項9] 前記オレフィン重合体が、ポリプロピレンである請求項 7 記載の製造方法。

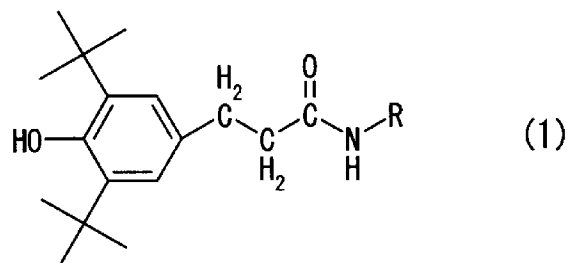
[請求項10] オレフィンモノマーの重合時に添加剤および助触媒成分をオレフィンモノマーに供給する、安定化されたオレフィン重合体の製造方法において、スラリー状の添加剤を、ポンプ輸送して助触媒成分と配管内で混合し

た後にオレフィンモノマーの重合槽に移送する工程を含むことを特徴とする安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項11] 前記助触媒成分が、有機アルミニウム化合物である請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項12] 前記助触媒成分が、トリアルキルアルミニウムである請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項13] 前記添加剤が、下記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤を含むものであって、液状のフェノール系酸化防止剤、粉末のフェノール系酸化防止剤を溶剤に溶解させたもの、又は粉末のフェノール系添加剤を不活性な溶媒と混合しているものである請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数12～24のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基を表す。)

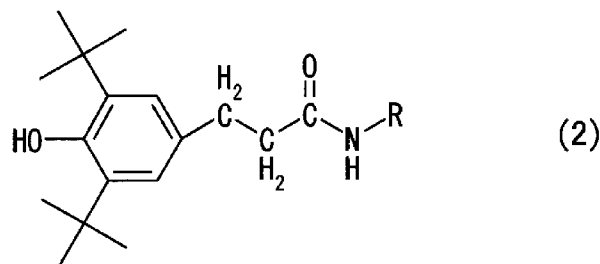
[請求項14] 前記助触媒成分をオレフィンモノマーの重合槽に移送するための配管に、予め溶媒に溶解させた前記添加剤を供給することによって、前記助触媒成分と前記添加剤を配管内で混合する請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項15] 前記溶媒が、脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素から選択されるものである請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項16] 前記配管がラインミキサーを有する配管である請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項17] 前記スラリー状の添加剤中、添加剤成分の濃度が1～80質量%の範囲内である請求項10記載の安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

[請求項18] オレフィンモノマーを重合することにより得られるポリオレフィン樹脂組成物からなるポリオレフィンパウダーであって、オレフィンモノマー100質量部に対して、下記一般式(2)で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスキング処理したものの0.001～0.5質量部、および、リン系酸化防止剤0.001～0.5質量部を、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に触媒系又は重合系に添加してなることを特徴とするポリオレフィンパウダー。



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1～30のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基を表す。)

[請求項19] 前記リン系酸化防止剤が、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトである請求項18記載のポリオレフィンパウダー。

[請求項20] 前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムである請求項18記載のポリオレフィンパウダー。

[請求項21] 前記オレフィンモノマーの重合触媒が、遷移金属触媒である請求項18記載のポリオレフィンパウダー。

[請求項22] 前記オレフィンモノマーの重合触媒が、チーグラマー・ナッタ触媒である請求項18記載のポリオレフィンパウダー。

[請求項23] 請求項18記載のポリオレフィンパウダーを用いて得られる繊維。

[請求項24] 請求項18記載のポリオレフィンパウダーを用いて、メルトブロー

ン法で得られる繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F6/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F4/64(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/00-8/50, C08F10/00, C08K5/13, C08K9/04, C08L23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-255953 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims; paragraphs [0018] to [0030]; examples (Family: none)	10-22 1-17, 23, 24
X Y	JP 2006-52241 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), claims; paragraphs [0048] to [0055]; examples (Family: none)	18-22 1-17, 23, 24
X Y	JP 2006-282985 A (ADEKA Corp.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraphs [0027] to [0038]; examples & US 2008/0214752 A1 & EP 1857468 A1 & WO 2006/095667 A1	18-22 1-17, 23, 24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2010 (17.09.10)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064954

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-206625 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims; paragraphs [0074], [0111] to [0117]; examples (Family: none)	1-9 10-24
Y A	JP 10-183423 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 14 July 1998 (14.07.1998), claims; paragraph [0024] (Family: none)	23,24 1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064954

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064954

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The inventions in claims 1 and 7, the invention in claim 10 and the invention in claim 18 have no same or corresponding special technical feature. The claims include the following three (groups of) inventions.

(Invention 1) Inventions in claims 1-9.

A process for regenerating a phenolic antioxidant represented by general formula (1) described in claim 1 which is masked with an organic aluminum compound and is contained in an olefin polymer produced by supplying the antioxidant during the polymerization into a phenol, wherein the process is characterized by bringing a nitrogen gas containing water and/or a proton donor substance at a proportion of 1.0×10^{-6} to 2.5×10^{-2} by volume relative to the volume of nitrogen (1) into contact with the olefin polymer;

or a process for producing an olefin polymer by polymerizing an olefin monomer while supplying the antioxidant during the polymerization, wherein the process is characterized by injecting a steam or a water-containing nitrogen gas into an extruder during the melt-kneading of the produced olefin polymer in the extruder.

(Invention 2) Inventions in claims 10-17.

A process for producing a stabilized olefin polymer, which comprises supplying an additive and a co-catalyst component to an olefin monomer during the polymerization of the olefin monomer, wherein the process is characterized by comprising a step of transmitting the additive in the form of a slurry through a pump and mixing the additive with the co-catalyst component in a pipe and transporting the mixture into an olefin monomer polymerization vessel.

(Invention 3) Inventions in claims 18-24.

A polyolefin powder comprising a polyolefin resin composition produced by polymerizing an olefin monomer, which is characterized by being prepared by adding the antioxidant that has been masked with an organic aluminum compound in an amount of 0.001 to 0.5 part by mass and a phosphorus-containing antioxidant in an amount of 0.001 to 0.5 part by mass both relative to 100 parts by mass of the olefin monomer to a catalyst system or a polymerization system prior to or during the polymerization of the olefin monomer.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F6/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F4/64(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/00-8/50, C08F10/00, C08K5/13, C08K9/04, C08L23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-255953 A (旭電化工業株式会社) 2005.09.22, 特許請求の範囲、【0018】-【0030】、実施例 (ファミリーなし)	10-22 1-17, 23, 24
X Y	JP 2006-52241 A (旭電化工業株式会社) 2006.02.23, 特許請求の範囲、【0048】-【0055】、実施例 (ファミリーなし)	18-22 1-17, 23, 24
X Y	JP 2006-282985 A (株式会社 ADEKA) 2006.10.19, 特許請求の範囲、【0027】-【0038】、実施例 & US 2008/0214752 A1 & EP 1857468 A1 & WO 2006/095667 A1	18-22 1-17, 23, 24

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.2010

国際調査報告の発送日

28.09.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2005-206625 A (旭電化工業株式会社) 2005.08.04, 特許請求の 範囲、【0074】、【0111】－【0117】、実施例 (ファミリー なし)	1-9 10-24
Y A	JP 10-183423 A (株式会社グランドポリマー) 1998.07.14, 特許請 求の範囲、【0024】 (ファミリーなし)	23, 24 1-22

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1, 7 に係る発明、請求項 10 に係る発明、請求項 18 に係る発明は、それぞれ同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。そして、請求の範囲には以下に示す 3 の発明（群）が含まれる。

（発明 1）請求項 1 - 9 に係る発明

重合時に有機アルミニウム化合物によりマスキングされた請求項 1 の一般式 (1) で表されるフェノール系酸化防止剤を供給して得られるオレフィン重合体に含まれる、前記酸化防止剤をフェノール体に再生する方法において、

窒素 1 に対する容積比 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ の水及び／又はプロトン供与性物質を含んでなる窒素ガスを前記オレフィン重合体に接触させることを特徴とするフェノール系酸化防止剤の再生方法。

または、重合時に、前記酸化防止剤を供給してオレフィンモノマーを重合するオレフィン重合体の製造方法において、

得られたオレフィン重合体を押出機で熔融混練する際に、スチーム、又は水分を含んだ窒素ガスを押出機内に圧入することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

（発明 2）請求項 10 - 17 に係る発明

オレフィンモノマーの重合時に添加剤および助触媒成分をオレフィンモノマーに供給する、安定化されたオレフィン重合体の製造方法において、

スラリー状の添加剤を、ポンプ輸送して助触媒成分と配管内で混合した後にオレフィンモノマーの重合槽に移送する工程を含むことを特徴とする安定化されたオレフィン重合体の製造方法。

（発明 3）請求項 18 - 24 に係る発明

オレフィンモノマーを重合することにより得られるポリオレフィン樹脂組成物からなるポリオレフィンパウダーであって、オレフィンモノマー 100 質量部に対して、有機アルミニウム化合物でマスキングされた前記酸化防止剤 0.001 ~ 0.5 質量部、および、リン系酸化防止剤 0.001 ~ 0.5 質量部を、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に触媒系又は重合系に添加してなることを特徴とするポリオレフィンパウダー。