

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5156167号  
(P5156167)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 4/64 (2006.01)  
C08F 210/06 (2006.01)C08F 4/64  
C08F 210/06

請求項の数 7 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2002-582103 (P2002-582103)
(86) (22) 出願日	平成14年4月2日(2002.4.2)
(65) 公表番号	特表2004-528447 (P2004-528447A)
(43) 公表日	平成16年9月16日(2004.9.16)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/010515
(87) 国際公開番号	W02002/083754
(87) 国際公開日	平成14年10月24日(2002.10.24)
審査請求日	平成17年4月4日(2005.4.4)
審判番号	不服2010-8607 (P2010-8607/J1)
審判請求日	平成22年4月22日(2010.4.22)
(31) 優先権主張番号	09/834,256
(32) 優先日	平成13年4月12日(2001.4.12)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	60/336,655
(32) 優先日	平成13年12月5日(2001.12.5)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77079 、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ 13501
(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(74) 復代理人	100138519 弁理士 奥谷 雅子
(72) 発明者	ダッタ、スードイン アメリカ合衆国、テキサス州 77019 -6826、ヒューストン、ドリスコル・ ストリート 2203

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロピレン-エチレンポリマー及び製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a ) i ) 有機金属の4族遷移金属化合物及び

i ) 各々のアリール置換基が少なくとも2つの環式芳香族環を有する、ハロゲン化されたテトラ-アリール置換された13族アニオンを含有する活性化助触媒を含有する重合触媒錯体を用いて、溶液法において60以上の中温でプロピレン及びエチレンコモノマーを重合する工程であって、前記触媒錯体が立体特異的ポリプロピレンを製造することができる工程、並びに

b ) 9.1.5重量%以上の量の、プロピレンから誘導される単位、及び5乃至8.5重量%の量の、エチレンから誘導される単位を有するプロピレンコポリマーを回収する工程であって、前記コポリマーが、35より高く、110より低い融点及び85%より大きい三つ組タクティシティーを有する工程、を含む方法。

## 【請求項 2】

有機金属の4族遷移金属化合物が、

$\mu\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  (インデニル) $_2\text{Hf}(\text{Cl})_2$ 、  
 $\mu\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  (インデニル) $_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ 、  
 $\mu\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  (テトラヒドロインデニル) $_2\text{Hf}(\text{Cl})_2$ 、  
 $\mu\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  (テトラヒドロインデニル) $_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ 、  
 $\mu\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$  (インデニル) $_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  及び  
 $\mu\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$  (インデニル) $_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$

10

20

から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記活性化助触媒が N , N ' - ジメチルアニリニウムテトラキス(ヘプタフルオロ - 1 - ナフチル)ボーレートである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

均質な重合条件が連続的重合方法において断熱的に行われる、請求項 1、2、及び 3 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

**【請求項 5】**

均質な重合条件が連続的方法において少なくとも 500 バールの圧力で行われる、請求項 1、2、及び 3 のいずれか 1 請求項に記載の方法。 10

**【請求項 6】**

プロピレンコポリマーが 1 . 0 J / g より大きく、 75 J / g 未満までの融解熱を有する、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

**【請求項 7】**

プロピレンコポリマーが、 90 % より大きい三つ組タクティシティーを有する、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

分野

本発明の態様は、ジエンの実質的な不存在下での、エチレンとプロピレンのコポリマーを包含する。より特定すると、本コポリマーは、定常状態において、単一の反応器を用いる方法において製造される。

**【0002】**

背景

メタロセン触媒を用いて製造されたエチレンプロピレンコポリマーは知られている。多くのそのようなコポリマーは、タクティシティー、組成(重量%コモノマー)又は両方に関して分子間で不均質である。さらに、そのようなポリマーは、又、又はその代わりに、ポリマー鎖内で組成的に不均質であり得る。そのような特徴は、常にではないが、複数の反応器法又はポリマーの逐次的添加の結果であり得る。 30

**【0003】**

凝集体において考えられる場合、そのようなコポリマーの弾性度、曲げ弾性率及び引張強さは、商業的なエラストマー操作における使用のために満足できるレベルには達し得ない。

**【0004】**

米国特許第 5 , 747 , 621 号は、 30 乃至 90 重量% の 135 におけるキシレン中で可溶性の沸騰する n - ヘプタン画分を有する、プロピレンの重合反応から直接得られる分別できる反応器ブレンドポリプロピレンを提示している。この文献の表 2 において、各々の溶媒がその沸点において存在するようである唯一の分別が開示されている。さらに、この表では、ジエチル - エーテル画分は融点を有しないことを示している(非晶質)。 40

**【0005】**

雑誌論文、 Science 、 267 巻、 217 - 219 頁(1995 年) ; Macromolecules 、 31 巻、 6908 - 6916 頁(1998 年) ; 及び Macromolecules 、 32 巻、 8283 - 8290 頁、 3334 - 3340 頁及び 8100 - 8106 頁において、先に記載した米国特許第 5 , 747 , 621 号に開示されたポリマーと同様の特徴を有するプロピレンポリマーが製造され、分別されている。それらのポリマーは、ビス(アリールインデニル)又はビスインデニルメタロセン触媒を用いて製造される。それらの雑誌論文において、それらのポリマーは、沸騰するエーテル及びヘプタン中で分別され、ポリマーの一部は、どちらかにおいて不溶性である。それらのポリプロピレンは、タクティシティー及び分子量に関して組成的に不均質であると記載されている。 50

## 【0006】

米国特許第5,504,172号では、プロピレンエラストマーであり、

(a)前記エラストマーが50乃至95モル%の量のプロピレン単位及び5乃至50モル%の量のエチレン単位を含有し、

(b)  $^{13}\text{C}$  NMRにより測定したときに、頭-尾結合から成る3つのプロピレン単位鎖の三つ組(triad)タクティシティーが90.0%以上であり、及び

(c)  $^{13}\text{C}$  NMRにより決定されるときに、すべてのプロピレン挿入において、プロピレンモノマーの2,1挿入に基く逆に挿入されたプロピレン単位の割合が0.5%以上であり、 $^{13}\text{C}$  NMRにより決定されるときに、プロピレンモノマーの1,3挿入に基く逆に挿入されたプロピレン単位の割合が0.05%以下であるプロピレンエラストマーが提示されている。 10

## 【0007】

米国特許第5,391,629号では、エチレンの-オレフィンとのブロック及びテーパー状コポリマーが提示されている。そのコポリマーは、活性化シクロペンタジエニル触媒系の存在下でエチレンを-オレフィンと逐次的に接触させる方法により製造されている。

## 【0008】

欧州特許(EP)第0374695号では、エチレン-プロピレンコポリマー及びそれらを製造する方法が提示されている。そのコポリマーは、0.5乃至1.5の反応性比生成物  $r_1 r_2$  及び0%より大きいアイソタクチック指数を有する。そのコポリマーは、均質なキラル触媒及びアルモキサン助触媒の存在下で製造される。 20

## 【0009】

従って、融点、並びに弾性度、曲げ弾性率及び引張強さの優れたバランスを示すエチレンプロピレンコポリマーに対する需要がある。そのようなポリマーが、より高い重合温度において製造され得るなら、さらに望ましいであろう。

## 【0010】

-オレフィン、特にプロピレンの立体規則重合に関する重合に温度が影響を与えることは知られている。同様な重合条件での、重合温度における上昇は、鎖に沿った-オレフィン残基のタクティシティーにおける損失と同様に分子量における減少をもたらす。この効果は、1-オレフィンのエチレン又は他の-オレフィンとの共重合と同様に1-オレフィンの単独重合の両方に存する。ポリマーの特徴におけるそれらの変化は、ポリオレフィンのある最終用途に対して不利である。しかし、重合温度を上昇させることは重合反応器の処理量を改良するので、重合温度を上昇させることに商業的な奨励がなされる。このことは、タクティシティー及び分子量のようなポリマー生成物の物理的属性が、より低い温度において現在得られている性質に合うか又はそれを超えることができるなら、これらのポリマーの製造に対してより良好な経済をもたらす。 30

## 【0011】

概要

本願発明者らは、单一の定常状態の反応器中で、メタロセン触媒及び活性剤の存在下で製造されるときに、エチレン-プロピレンコポリマーが、曲げ弾性率、引張強さ及び弾性度の驚くべき予測しないバランスを示すことを見出した。さらに、それらのコポリマーのそれらの及び他の性質は、アイソタクチックポリプロピレン及びエチレン-プロピレンコポリマーのブレンドのような従来のポリマーブレンドとは驚くべき違いを示す。 40

## 【0012】

1つの態様において、本コポリマーは、5重量%又は6重量%又は8重量%又は10重量%の下限から、20重量%又は25重量%の上限までの、エチレンから誘導された単位及び75重量%又は80重量%の下限から、95重量%又は94重量%又は92重量%又は90重量%の上限までの、プロピレンから誘導された単位(前記重量%はプロピレンから誘導された単位及びエチレンから誘導された単位の総重量に基く)を含有する。本コポリマーは、ジエンから誘導された単位が実質的に存在しない。 50

## 【0013】

種々の態様において、本コポリマーの特徴は、いずれかの記載された上限からいずれかの記載された下限の範囲が意図される、下記の特徴のいくつか又は全てを含む：

(i) 110 未満又は90 未満又は80 未満又は70 未満の上限から25 より高い又は35 より高い又は40 より高い又は45 より高い下限までの範囲の融点、；

(ii) 弹性度 0.935 M + 12 又は

弹性度  $\frac{0.935}{M} + 6$  又は

弹性度  $\frac{0.935}{M}$

[弹性度は%においてであり、Mはメガパスカル(MPa)における500%引張弾性率である]

10

のような、500%引張弾性率に対する弹性度の関係；

(iii) 曲げ弾性率  $4.2e^{0.27M} + 50$  又は

曲げ弾性率  $4.2e^{0.27M} + 30$  又は

曲げ弾性率  $4.2e^{0.27M} + 10$  又は

曲げ弾性率  $4.2e^{0.27M} + 2$

(式中、曲げ弾性率はMPaにおいてであり、MはMPaにおける500%引張弾性率である)

のような、500%引張弾性率に対する曲げ弾性率の関係；

(iv) グラム当り1.0ジュール(J/g)より大きい、又は1.5 J/gより大きい、又は4.0 J/gより大きい、又は6.0 J/gより大きい、又は7.0 J/gより大きい下限から、125 J/g未満の、又は100 J/g未満の、又は75 J/g未満の、又は60 J/g未満の、又は50 J/g未満の、又は40 J/g未満の、又は30 J/g未満の、上限までの範囲の融解熱；

20

(v) 炭素-13核磁気共鳴( $^{13}\text{C NMR}$ )により決定されるときに、75%より大きい、又は80%より大きい、又は85%より大きい、又は90%より大きい三つ組タクティシティー；

(vi) 4又は6の下限から8又は10又は12の上限までのタクティシティー指数m/r；

(vii)  $^{13}\text{C NMR}$ により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの2,1挿入に基いて0.5%より大きい、又は0.6%より大きい、逆に挿入されたプロピレン単位の割合；

30

(viii)  $^{13}\text{C NMR}$ により決定されるときに、すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの1,3挿入に基いて0.05%より大きい、又は0.06%より大きい、又は0.07%より大きい、又は0.08%より大きい、又は0.085%より大きい、逆に挿入されたプロピレン単位の割合；

(ix) コポリマーの少なくともX重量%(Xは75又は80又は85又は90又は95又は97又は99)が、8 のインクリメントにおける、ヘキサン中で行われる熱分別の2つの隣接する温度画分において可溶性であるような分子間タクティシティー；

(x) 1.5未満の、又は1.3未満の、又は1.0未満の、又は0.8未満の、反応性比生成物  $r_1 r_2$ ；

40

(xi) 1.5又は1.8の下限から、40又は20又は10又は5又は3の上限までの範囲の分子量分布  $M_w / M_n$ ；

(xii) 15,000-5,000,000の分子量；

(xiii) 18ミリ秒(ms)未満の、又は16ms未満の、又は14ms未満の、又は12ms未満の、又は10ms未満の、固体状態プロトン核磁気共鳴( $^1\text{H NMR}$ )緩和時間；

(xiv) 30%未満の、又は20%未満の、又は10%未満の、又は8%未満の、又は5%未満の、本明細書で定義された弾性度；及び

(xv) 0.5 MPaより大きい、又は0.8 MPaより大きい、又は1.0 MPaより大きい、又は2.0 MPaより大きい、500%引張弾性率。

50

## 【0014】

本コポリマーは、単一の定常状態の反応器において、架橋されたメタロセン触媒の存在下で製造され得る。従って、他の面において、本発明は、反応性条件下で、架橋されたメタロセン触媒の存在下で定常状態反応器においてエチレンとプロピレンを反応させることにより、上記のいくつか又はすべての特徴を有するエチレン・プロピレンコポリマーを製造する方法に関する。

## 【0015】

他の様において、本発明は、以前の触媒と活性剤の組み合わせを用いて、より低い温度において行われた重合法と比較したときに、より高い温度における重合から同様な分子量及び結晶化度又はより高い分子量及び/又は結晶化度をもたらす特定の触媒及び活性剤の組み合わせを用いることにより、先に記載された半結晶質のエチレン・プロピレンコポリマーを製造する溶液重合法を含む。本態様は、先に記載されたポリマーを製造することができる単一部位のメタロセン触媒と組み合わされた嵩高の非配位活性剤の使用に関する。又、他の面において、本態様は又、重合中に重合反応器内に存在するモノマーの、より高い濃度を用いて操作することができる。本発明のそれらの2つの成分の組み合わせは、より高い分子量及びプロピレン残基のタクティシティーのより高い程度の両方を有するコポリマーをもたらす。このように、より小さいアニオンを用いて行われた重合と比較して、同様の分子量及びアイソタクチックプロピレン結晶質を有するコポリマーを製造しながら、それらの嵩高の活性剤系及びより高いモノマー濃度が、より高い温度におけるそれらのコポリマーの重合のために用いられ得る。

## 【0016】

## 説明

多量のプロピレン及び少量のエチレンから構成される熱可塑性ポリマー組成物が企図される。それらのポリマー組成物には、線状の単一の均質な高分子コポリマー構造が含まれる。それらのポリマーは、隣接のアイソタクチックプロピレン単位による制限された結晶化度を有し、下記のような融点を有する。それは、一般的に、タクティシティー及びコモノマー組成における実質的な分子間不均質性が全くなく、実質的にジエンを含有しない。それは、又、分子内組成分布における実質的な不均質性が全くない。又、それらの熱可塑性ポリマー組成物は、予測しないことに軟質で弾性である。

## 【0017】

## コポリマー

コポリマーにおけるモノマー

本発明の態様によって、コポリマーは、5重量%又は6重量%又は8重量%又は10重量%の下限から、20重量%又は25重量%の上限までの、エチレンから誘導された単位を含有する。それらの態様は、又、75重量%又は80重量%の下限から、95重量%又は94重量%又は92重量%又は90重量%の上限までの範囲における、コポリマー中に存在するプロピレンから誘導された単位を含有する。重量によるパーセンテージは、プロピレンから誘導された単位とエチレンから誘導された単位の総重量に基いて、すなわち、100%である、重量%のプロピレンから誘導された単位と重量%のエチレンから誘導された単位の合計に基いて、いる。それらの範囲内で、それらのコポリマーは、実質的な引張強さ及び弾性度をなお維持しながら、示差走査熱量法(DSC)により測定されたときによくやかに結晶質であり、非常に軟質である。後に詳細に定義される弾性度は、それらのコポリマーについての伸びからの寸法回復である。コポリマーについての上記限度より低いエチレン組成において、そのようなポリマーは、結晶質のアイソタクチックポリプロピレンと同様な、一般的に結晶質であり、優れた引張強さを有するが、有利な軟度及び弾性度を有しない。コポリマー成分についての上記の限定よりも高いエチレン組成においては、そのコポリマーは、実質的に非晶質である。より高いエチレン組成のそのような物質は、軟質であり得るが、それらの組成物は、引張強さにおいて弱く、弾性度において乏しい。概略すると、本発明の態様のそのようなコポリマーは、加硫されずに、加硫されたゴムの軟性度、引張強さ及び弾性度特徴を示す。

10

20

30

40

50

## 【0018】

本発明の態様において、本願発明者らは、本コポリマーに、実質的にジエンから誘導された単位が存在しないことを意図している。ジエン類は、化学的架橋反応を容易にするためにポリマー中に組み込まれ得る非共役ジオレフィン類である。「実質的にジエンが存在しない」とは、1%未満のジエン、0.5%未満のジエン、0.1%未満のジエン又は0.05%未満のジエン又は0%のジエンであることと定義される。それらのパーセンテージのすべては、コポリマーにおける重量による。ジエンの存在又は不存在は、当業者によく知られている赤外技術により従来から決定され得る。

## 【0019】

ジエンの供給源には、エチレン及びプロピレンの重合に添加されるジエンモノマー又は触媒におけるジエンの使用が含まれる。そのようなジエンの供給源が何であっても、コポリマー中のそれらの含有における先に概説された限度が意図される。オレフィンのコポリマーの生成のために共役ジエン含有メタロセン触媒が提示されてきた。しかし、そのような触媒により製造されたポリマーは、重合における他のモノマーの組み込みと一致する、触媒からのジエンを組み込む。

## 【0020】

分子量及び多分散性指數

分子量分布(MWD)は、所定のポリマー試料内の分子量の範囲の尺度である。MWDの幅は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比、 $M_w/M_n$ 、又は重量平均分子量に対するZ平均分子量の比、 $M_z/M_w$ のような種々の分子量平均の比により特徴付けられる。

## 【0021】

$M_z$ 、 $M_w$ 及び $M_n$ は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)としても知られるゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定され得る。その技術は、異なるサイズのポリマー分子を分離するために、多孔質ビーズが充填されたカラム、溶離溶媒、及び検出器を有する器具を用いる。典型的な測定において、用いられるGPC器具は、145において操作されるウルトラスチロゲルカラムを装備したWatersクロマトグラフである。用いられる溶離溶媒はトリクロロベンゼンである。カラムは、詳細に知られた分子量の16のポリスチレン標準物質を用いて較正される。試験されたポリマーの保持容量に対する、標準物質から得られるポリスチレン保持容量の相互関係により、ポリマー分子量が与えられる。

## 【0022】

平均分子量 $M$ は、式、

## 【数1】

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

(式中、 $N_i$ は、分子量 $M_i$ を有する分子の数である。)

から計算される。 $n=0$ の場合、 $M$ は数平均分子量 $M_n$ である。 $n=1$ の場合、 $M$ は重量平均分子量 $M_w$ である。 $n=2$ の場合、 $M$ はZ平均分子量 $M_z$ である。望ましいMWD関数(例えば、 $M_w/M_n$ 又は $M_z/M_w$ )は、相当する $M$ 値の比である。 $M$ 及びMWDの測定は、本技術分野でよく知られており、例えば、Slade, P. E. 編のPolymer Molecular Weights Part II, Marcel Dekker, Inc.、ニューヨーク(1975年)、287-368頁; Rodriguez, F. によるPrinciples of Polymer Systems、3版、Hemisphere Pub. Corp. ニューヨーク(1989年)、155-160頁; 米国特許第4,540,753号; VerstratenらによるMacromolecules、21巻(1988年)、3360頁及びそれらに引用された文献により詳細に記載されている。

10

20

30

40

50

**【0023】**

本発明の態様において、15,000乃至5,000,000又は20,000乃至1,000,000の重量平均分子量( $M_w$ )及び1.5又は1.8の下限から、40又は20又は10又は5又は3の上限までの範囲を有する分子量分布 $M_w / M_n$  [ときには「多分散性指数」(PDI)という]を有するコポリマーが含まれる。

**【0024】**

本発明の態様のポリマーに帰する性質の測定において、ブレンドを形成するための第二の又は第三の、1つの又は複数のポリマーの実質的な不存在がある。「実質的な不存在」とは、10重量%未満又は5重量%未満又は2.5重量%未満又は1重量%未満又は0重量%を意味する。

10

**【0025】**

他の態様において、本発明のコポリマーは、下記の式、

$$M_w > 6.10^* P^* e^{(3370/T)}$$

(式中、 $M_w$  = 重量平均分子量、

$T$  = ケルビン度での重合反応温度、

$P$  = リットル当りモルでの、重合反応域における定常状態プロピレン濃度)

の適用により計算ができる重量平均分子量を有する。

**【0026】**融点及び結晶化度

本発明の態様によるコポリマーは、単一の融点を有する。本コポリマーは、110より低い、又は90より低い、又は80より低い又は70より低い上限から、25より高い、又は35より高い、又は40より高い、又は45より高い下限までの範囲の、示差走査熱量法(DSC)による融点( $T_m$ )を有する、エチレンとプロピレンのランダムコポリマーであることができる。図4は、エチレン重量%、すなわち、エチレンから誘導された単位の重量%の関数としての本発明のプロピレン-エチレンコポリマーの融点を示す(三角形の印)。比較のために、図4における菱形の印は、重量%エチレンの関数としての、アイソタクチックポリプロピレンと本発明のコポリマーのブレンドの融点を示す。図4は、本発明のコポリマーは、同じ重量%のエチレンを有するプロピレン-エチレンコポリマー/アイソタクチックポリプロピレンブレンドよりも低い融点を有することを明らかに示している。

20

**【0027】**

本発明の態様には、1.0J/gより大きい、又は1.5J/gより大きい、又は4.0J/gより大きい、又は6.0J/gより大きい、又は7.0J/gより大きい下限から、125J/g未満、又は100J/g未満、又は75J/g未満、又は60J/g未満、又は50J/g未満、又は40J/g未満、又は30J/g未満までの範囲の、DSCにより決定される融解熱を有するコポリマーが含まれる。理論により縛られることを望まないが、本発明の態様のコポリマーは、一般的にアイソタクチックの結晶可能なプロピレン配列を有し、上記の融解熱は、それらの結晶質セグメントの融解によるものであると考えられる。

30

**【0028】**

他の態様において、本発明のコポリマーは、下記の式、

$$H_f > 311^* (E - 18.5)^2 / T$$

(式中、 $H_f$  = 下記のように測定された融解熱、

$E$  = 下記のように測定された、コポリマーのエチレン含量(エチレンから誘導された単位を意味する)

$T$  = ケルビン度での重合反応温度)

の適用により計算ができる融解熱を有する。

40

**【0029】**タクティシティー指数

本明細書において「m/r」として表わされるタクティシティー指数は、 $^{13}C$ 核磁気

50

共鳴(NMR)により決定される。タクティシティー指数m/rは、H.N.Cheng、Macromolecules、17巻、1950頁(1984年)に定義されているように計算される。「m」又は「r」の表示は、一対の隣接するプロピレン基の立体化学、メソを表わす「m」及びラセミを表わす「r」を記載する。1.0のm/r比は、一般的にシンジオタクチックポリマーを記載し、2.0のm/r比は、アタクチック物質を記載する。アイソタクチック物質は、理論的に無限大にほぼ等しい比を有し、多くの副生物のアタクチックポリマーは、50より大きい比をもたらすのに十分なアイソタクチック含量を有する。本発明の態様のコポリマーは、4又は6の下限から8又は10又は12の上限までの範囲のタクティシティー指数m/rを有し得る。

【0030】

10

### 三つ組(triad)タクティシティー

本発明の態様のプロピレン単位のタクティシティーの記載についての補助操作は、三つ組タクティシティーの使用である。ポリマーの三つ組タクティシティーは、m及びr序列の二つの組み合わせとして表わされる、3つの隣接するプロピレン単位の序列、頭-尾結合から成る鎖の相対的なタクティシティーである。それは、本発明のコポリマーについて、通常、コポリマーにおけるプロピレン三つ組のすべてに対する特定のタクティシティーの単位の数の比として表わされる。

【0031】

プロピレンコポリマーの三つ組タクティシティー(mm画分)は、プロピレンコポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトルにより、又、下記の式、

20

【数2】

$$\text{mm 画分} = \frac{\text{PPP(mm)}}{\text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}}$$

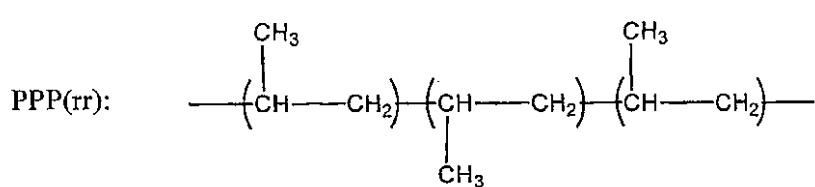
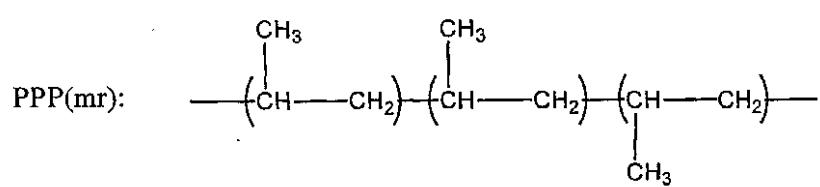
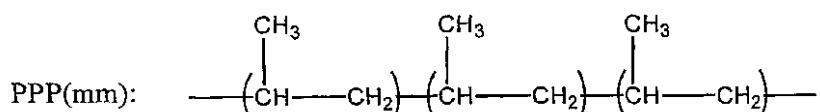
[式中、PPP(mm)、PPP(mr)及びPPP(rr)は、頭-尾結合から成る下記の3つのプロピレン単位鎖における二番目の単位のメチル基から由来するピーク面積を表わす。]

により決定され得る。

【0032】

【化1】

30



40

【0033】

プロピレンコポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトルは、米国特許第5,504,172号に記載されているように測定される。メチル炭素領域[1,000,000当り19-23部(ppm)]に関するスペクトルは、第一領域(21.2-21.9ppm)、第二領

50

域(20.3 - 21.0 ppm)及び第三領域(19.5 - 20.3 ppm)に分けられ得る。そのスペクトルにおける各ピークは、雑誌 Polymer、30巻(1989年)、1350頁における論文を参照して与えられた。

#### 【0034】

第一領域において、PPP(mm)により表わされる3つのプロピレン単位鎖における二番目の単位のメチル基は共鳴する。

#### 【0035】

第二領域において、PPP(mr)により表わされる3つのプロピレン単位鎖における二番目の単位のメチル基は共鳴し、その隣接の単位がプロピレン単位とエチレン単位であるプロピレン単位のメチル基(PPE-メチル基)は共鳴する(20.7 ppmの付近に)。

10

#### 【0036】

第三領域において、PPP(rr)により表わされる3つのプロピレン単位鎖における二番目の単位のメチル基は共鳴し、その隣接の単位がエチレン単位であるプロピレン単位のメチル基(EPE-メチル基)は共鳴する(19.8 ppmの付近に)。

#### 【0037】

#### 三つ組タクティシティーの計算及びプロピレン挿入における誤差

三つ組タクティシティーの計算は、米国特許第5,504,172号に示されている技術において略述される。第二領域と第三領域の総ピーク面積からのピーク面積からプロピレン挿入(2,1及び1,3の両方)における誤差についてのピーク面積の引き算により、頭-尾結合から成る3つのプロピレン単位鎖[PPP(mr)及びPPP(rr)]に基くピーク面積が得られる。従って、PPP(mm)、PPP(mr)及びPPP(rr)のピーク面積が評価され得て、従って、頭-尾結合から成るプロピレン単位鎖の三つ組タクティシティーが決定されることができる。

20

#### 【0038】

本発明の態様のプロピレンコポリマーは、<sup>13</sup>C NMRにより測定されるときに、75%より多い、又は80%より多い、又は82%より多い、又は85%より多い、又は90%より多い3つのプロピレン単位の三つ組タクティシティーを有する。

#### 【0039】

#### プロピレンの挿入：2,1挿入及び1,3挿入における立体誤差及び位置誤差

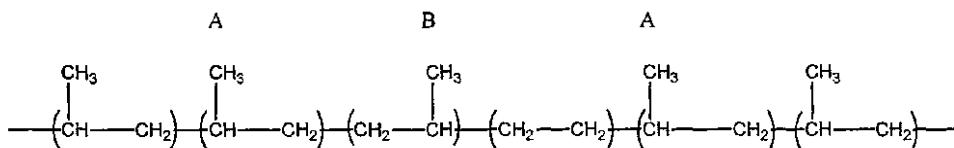
プロピレンの挿入は、2,1挿入(尾-尾)又は1,3挿入(末端-末端)により少程度生じ得る。2,1挿入の例は、下記の構造1及び2において示される。

30

#### 【0040】

構造(1)：

#### 【化2】

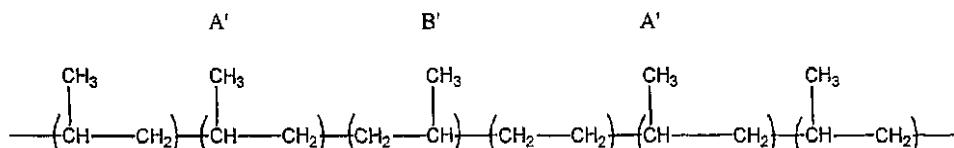


#### 【0041】

40

構造(2)：

#### 【化3】



(式中、nは2以上である。)

炭素Aのピーク及び炭素A'のピークは、第二の領域に現れる。先に記載したように、炭素Bのピーク及び炭素B'のピークは、第三の領域に現れる。第一の乃至第三の領域に

50

現れるピークのうち、頭 - 尾結合から成る 3 つのプロピレン単位鎖に基かないピークは、P P E - メチル基、E P E - メチル基、炭素 A、炭素 A'、炭素 B 及び炭素 B' に基くピークである。

#### 【 0 0 4 2 】

P P E - メチル基に基くピーク面積は、P P E - メチン基(30.8 ppm の付近における共鳴)のピーク面積により評価され得て、E P E - メチル基に基くピーク面積は、E P E - メチン基(33.1 ppm の付近における共鳴)のピーク面積により評価され得る。炭素 A に基くピーク面積は、炭素 B のメチル基が直接結合するメチン炭素(33.9 ppm の付近における共鳴)のピーク面積の 2 倍により評価され得て、炭素 A' に基くピーク面積は、炭素 B' のメチル基の隣接するメチン炭素(33.6 ppm の付近における共鳴)のピーク面積により評価され得る。炭素 B に基くピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.9 ppm の付近における共鳴)のピーク面積により評価され得て、炭素 B' に基くピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.6 ppm の付近における共鳴)により評価され得る。

#### 【 0 0 4 3 】

これらのピーク面積を第二の領域及び第三の領域の総ピーク面積から引くことにより、頭 - 尾結合から成る 3 つのプロピレン単位鎖 [ P P P(m r) 及び P P P(r r) ] に基くピーク面積が得られる。このように、P P P(m m)、P P P(m r) 及び P P P(r r) のピーク面積が評価され得て、頭 - 尾結合から成るプロピレン単位鎖の三つ組タクティシティーが決定され得る。

#### 【 0 0 4 4 】

プロピレンエラストマーにおけるプロピレン挿入のすべてに対する 2,1 - 挿入の割合は、雑誌、Polymer、30巻(1989年)、1350頁における論文における下記の式、

$$2,1 - \text{挿入に基く逆に挿入された単位の割合} (\%) =$$

#### 【 数 3 】

$$\frac{0.25I\alpha\beta(\text{構造 } (i)) + 0.5I\alpha\beta(\text{構造 } (ii))}{I\alpha\alpha + I\alpha\beta(\text{構造 } (ii)) + 0.5(I\alpha\gamma + I\alpha\beta(\text{構造 } (i)) + I\alpha\delta)} \times 100$$

により計算された。

#### 【 0 0 4 5 】

上記式におけるピークの名称付けは、Carman らによる、雑誌、Rubber Chemistry and Technology、44巻(1971年)、781頁における方法によりなされ、I<sub>(i)</sub> は、<sup>+</sup> 第二炭素ピークのピーク面積を示す。ピークがオーバーラップするために、I<sub>(i i)</sub> [構造(i i)] から I<sub>(i)</sub> [構造(i)] のピーク面積を分離することは困難である。その代わりに、相当する面積を有する炭素ピークは、置換され得る。

#### 【 0 0 4 6 】

1,3 - 挿入の測定には、<sup>+</sup> ピークの測定が必要である。2つの構造は、<sup>+</sup> ピークに寄与する：(1)プロピレンモノマーの 1,3 挿入及び(2)プロピレンモノマーの、続いての 2 つのエチレンモノマーの 2,1 - 挿入から。このピークは、1,3 - 挿入ピークとして記載されており、この<sup>+</sup> ピークを記載する米国特許第 5,504,172 号に記載された操作が用られ、それが 4 つのメチレン単位の配列を表わすと理解される。これらの誤差の量の割合(%)は、<sup>+</sup> ピーク(27.4 ppm の付近における共鳴)の面積を、すべてのメチル基ピークと、<sup>+</sup> ピークの面積の 1 / 2 の合計により割り、次に、得た値に 100 を掛けることにより決定された。3 つ以上の炭素原子の<sup>+</sup> - オレフィンが、オレフィン重合触媒を用いて重合される場合、いくつかの逆に挿入されたモノマー単位が、得られるオレフィンポリマーの分子中に存在する。キラルメタロセン触媒の存在下で 3 つ以上の炭素原子の<sup>+</sup> - オレフィンの重合により製造されるポリオレフィンにおいて、2,1 - 挿入

又は 1,3 - 插入が、通常の 1,2 - 插入の他に生じ、オレフィンポリマー分子中に、2,1 - 插入又は 1,3 - 插入のような逆に插入された単位が生成される[K. Soga, T. Shiono, S. Takemura 及び W. Kaminski による Macromolecular Chemistry Rapid Communication, 8巻、305頁(1987頁)を参照]。

#### 【0047】

すべてのプロピレン挿入におけるプロピレンモノマーの 2,1 - 插入に基く本発明の態様の逆に插入されたプロピレン単位の割合は、<sup>13</sup>C NMR により測定されたときに、0.5%より多く、又は 0.6%より多い。プロピレンモノマーの 1,3 - 插入に基く、本発明の態様の逆に插入されたプロピレン単位の割合は、<sup>13</sup>C NMR により測定されたときに、0.05%より多く、又は 0.06%より多く、又は 0.07%より多く、又は 0.08%より多く、又は 0.085 より大きい。10

#### 【0048】

##### 分子構造

##### 均質分布

均質分布は、コポリマーの組成の分子間の差及び重合されたプロピレンのタクティシティーの分子間の差の両方が統計的にほとんどないことと定義される。コポリマーにとって均質分布を有することは、2つの独立した試験：(i) タクティシティーの分子間分布及び(ii) 組成の分子間分布(それらは後に記載される)、の要件に合致しなくてはならない。それらの試験は、重合されたプロピレンのタクティシティー及びコポリマーの組成の各々の統計的にほとんどない分子間差の尺度である。20

#### 【0049】

##### タクティシティーの分子間分布

本発明の態様のコポリマーは、異なる鎖間(分子間で)の重合されたプロピレンのタクティシティーの分子間の差が統計的にほとんどない。このことは、一般的には単一の溶媒中での、一連のゆっくりと上昇させる温度における制御された溶解による熱分別により決定される。典型的な溶媒は、ヘキサン又はヘプタンのような飽和された炭化水素である。Macromolecules, 26巻、2064頁(1993年)における論文に示されているように、それらの制御された溶解操作は、アイソタクチックプロピレン配列における差により、異なる結晶化度の、類似のポリマーを分離するために用いられる。プロピレン単位のタクティシティーが結晶化度の程度を決める本発明の態様のコポリマーについて、この分別操作は、組み込まれたプロピレンのタクティシティーにより分子を分離することが予測された。この操作を後に記載する。30

#### 【0050】

本発明の態様において、少なくとも 75 重量%、又は少なくとも 80 重量%、又は少なくとも 85 重量%、又は少なくとも 90 重量%、又は少なくとも 95 重量%、又は少なくとも 97 重量%、又は少なくとも 99 重量% のコポリマーが、単一の温度画分において、又は 2 つの隣接する温度画分において可溶性であり、残りのコポリマーは、すぐ前の又はすぐ後の温度画分において可溶性である。それらのパーセンテージは、例えば、ヘキサン中、23 で開始される画分であり、次の画分は、23 より約 8 高いインクリメントである。そのような分別要件に合致するとは、ポリマーが、重合されたプロピレンのタクティシティーのわずかな統計的な分子間の差しか有しないことを意味する。40

#### 【0051】

分別のために、沸騰ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びジエチルエーテルさえも用いられる分別が行われた。そのような沸騰溶媒分別において、本発明の態様のポリマーは、各々の溶媒において全体的に可溶性であり、分析用情報を与えない。この理由のために、先に記載したそして本明細書中に詳細に記載される分別を行うことを選び、本発明のポリマーをより完全に記載するためにこれらの伝統的な分別内での点、及び重合されたプロピレンのタクティシティーの予測しない、ほとんどない分子間差を見出した。

#### 【0052】

組成の分子間分布

本発明の態様のコポリマーは、異なる鎖間(分子間で)のエチレンに対するプロピレンの比である組成の分子間の差が統計的にほとんどない。この組成の分析は、先に記載した制御された熱溶解操作により得られるポリマーの画分の赤外分析法による。

## 【0053】

組成の統計的にほとんどない分子間差の尺度とは、それらの画分の各々が、全体のコポリマーの平均重量%エチレン含量の1.5重量%未満(絶対)、又は1.0重量%未満(絶対)、又は0.8重量%未満(絶対)の差しか有しない組成(重量%エチレン含量)を有することである。そのような分別要件に合致するとは、ポリマーが、エチレンに対するプロピレンの比である組成の統計的にわずかな分子間の差しか有しないことを意味する。

10

## 【0054】

均一性

均一性とは、コポリマーの組成及び重合されたプロピレンのタクティシティーの両方の統計的にほとんどない分子内差であると定義される。コポリマーが均一であるためには、2つの独立した試験：(i)タクティシティーの分子内分布及び(ii)組成の分子内分布(それらは後に記載される)、の要件に合致しなくてはならない。それらの試験は、重合されたプロピレンのタクティシティー及びコポリマーの組成の各々の統計的にほとんどない分子内の差の尺度である。

## 【0055】

組成の分子内分布

20

本発明の態様のコポリマーは、同じ鎖(分子内)のセグメントに沿った、エチレンに対するプロピレンの比である、組成の分子内の差が統計的にほとんどない。この組成の分析は、15,000-5,000,000又は20,000-1,000,000の範囲の分子量については、それらのコポリマーの合成のために用いられる方法、及びコポリマーの配列分布分析の結果から推断される。

## 【0056】

方法

重合法は、よく混合された連続的供給重合反応器において行われる单一の段階の定常状態の重合である。本重合は、單一段階重合及び連続的供給反応器の要件を満たす、気相重合又はスラリー重合のような他の重合操作も企図されるが、溶液中で行われ得る。

30

## 【0057】

本方法は、その定常状態操作において、単位時間当たり反応容器から取り出されるポリマーの量に実質的に等しい単位時間当たりに製造されるポリマーの量の除去により例示される、連続式であり、回分式でない方法として記載され得る。「実質的に等しい」ことにより、単位時間当たり製造されるポリマーの量及び単位時間当たりポリマー取り出されるポリマーの量が、0.9:1、又は0.95:1、又は0.97:1、又は1:1の一方対他方の比であることを意図する。そのような反応器において、実質的に均質なモノマー分布が存在する。同時に、複数段階又は複数の反応器(2つ以上)とは異なり、重合は、実質的に单一の工程又は段階において、又は单一の反応器において行われる。それらの条件は、重合が製造される実質的にすべての時間の間、存在する。

40

## 【0058】

モノマー配列分布

エチレン-プロピレンコポリマーの分子特徴を記載するための1つの方法は、モノマー配列分布である。公知の平均組成を有するポリマーから開始して、モノマー配列分布は、分光分析を用いて決定され得る。炭素<sup>13</sup>核磁気共鳴分光法(<sup>13</sup>C NMR)が、この目的のために用いられ、スペクトルピークの統合により二つ組及び三つ組分布を確立するために用いられ得る。( <sup>13</sup>C NMR が、この分析のために用いられない場合、実質的により低い  $r_1 r_2$  生成物が通常得られる。) その反応性比の生成物は、F.W. Bill meyer, Jr. による Textbook of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, ニューヨーク、221頁以降(

50

1957年)においてより完全に記載されている。

**【0059】**

$r_1$  がエチレンの反応性であり、 $r_2$  がプロピレンの反応性である反応性比生成物  $r_1 r_2$  は、下記の式：

$$r_1 r_2 = 4(E E)(P P) / (E P)^2$$

$$r_1 = K_{1,1} / K_{1,2} = [2(E E)(E P)] X$$

$$r_2 = K_{2,2} / K_{2,1} = [2(P P)(E P)] X$$

$$P = (P P) + (E P / 2)$$

$$E = (E E) + (E P / 2)$$

(式中、モル%  $E = [(E) / (E + P)] * 100$ 、 $X =$  反応器における  $E / P$ 、 $K_{1,1}$  及び  $K_{1,2}$  は、エチレンについての動挿入定数であり、 $K_{2,1}$  及び  $K_{2,2}$  は、プロピレンについての動挿入定数である。)

10

の適用により測定された二つ組分布(この命名法において、PP、EE、EP及びPE)から計算され得る。

**【0060】**

当業者に公知であるように、0の反応性比生成物  $r_1 r_2$  は、「交互」共重合体を定義し得て、1の反応性比生成物は、「統計的なランダムな」共重合体を定義するといわれている。換言すると、0.6乃至1.5の反応性比生成物  $r_1 r_2$  を有するコポリマーは、一般的に、ランダムであるといわれる(厳格な理論的用語において、一般的に、1.5より大きい反応性比生成物  $r_1 r_2$  を有するコポリマーのみが、比較的長いホモポリマー配列を有し、「ブロック状」であるといわれる)。本発明のコポリマーは、1.5未満の、又は1.3未満の、又は1.0未満の、又は0.8未満の反応性比生成物  $r_1 r_2$  を有する。本発明の態様のポリマー鎖内のコモノマーの実質的に均一な分布は、一般的に、本明細書に開示された分子量(重量平均)のためのポリマー鎖内のかなりの量のプロピレン単位又は配列の可能性を排除する。

20

**【0061】**

タクティシティーの分子内分布

本発明の態様のコポリマーは、同じ鎖(分子内で)のセグメントに沿ったプロピレン単位のアイソタクチック配向により、タクティシティーの分子内差が統計的にほとんどない。この組成分析は、示差走査熱量法、電子鏡検法及び緩和測定( $T_1$ )の詳細な分析から推論される。タクティシティーにおけるかなりの分子内差の存在において、「互いに」隣接しているアイソタクチックプロピレン残基の数が、統計的値より、ずっと大きい「立体的ブロック」構造が形成される。さらに、よりブロック性のポリマーは、より高い融点及び室温溶媒中の低下した溶解性を有するはずなので、それらのポリマーの融点は、結晶化度に依存する。

30

**【0062】**

$T_1$  : 固体状態  $^1H$  NMR  $T_1$  緩和時間

固体状態プロトンNMR緩和時間( $^1H$  NMR  $T_1$ )の原理及びそのポリマー形態学との関係は、Macromolecules 32(1999年)、1611頁に記載されている。本発明の態様及びポリプロピレン(PP)ホモポリマー(対照試料)の実験の  $T_1$

40

緩和データーが図1に示されており、図1では、時間に対する結晶質強さの自然logをプロットしており、それらのデーターを集めための実験的操作を後に示す。そのデーターを单一の指數関数に適合させるために、線形回帰を、 $t$ データーに対する  $In(I)$  ( $I$  は結晶質シグナルの強さである)において行った。適合の質、 $R^2$ 、を計算する。完全な線状相互関係についての  $R^2$  は 1.0 である。ポリプロピレン(対照)及び本発明のコポリマー(図1に示された)についての  $R^2$  は、それぞれ 0.9945 及び 0.9967 である。従って、ポリプロピレンホモポリマー及び本発明のコポリマーの両方についての  $T_1$

緩和は单一指數関数により良好に適合され得る。その適合から、ポリプロピレンホモポリマー試料及び本発明のコポリマーについての  $T_1$  は、それぞれ 25 ミリ秒(ms)及び 8.7 ms と計算される。 $T_1$  における大きな差は、形態学におけるそれらの差を反映

50

する。

**【0063】**

仮定的ポリプロピレン様領域は、ポリプロピレンホモポリマーにおける  $T_1$  緩和と同様の  $T_1$  緩和を有する。結果として、本発明の態様において、そのような領域が存在する場合、 $T_1$  緩和は、ポリプロピレンホモポリマーの  $T_1$  緩和時間特徴を有する成分を含有する(すなわち、 $T_1 = 25\text{ ms}$ )。図1においてわかるように、本発明の  $T_1$  緩和のみが、単一指數関数により、よく適合され得る。 $T_1$  が  $25\text{ ms}$  である成分の組み込みは、その適合を低下させる。このことは、本発明のポリマーが、長い連続的なアイソタクチックプロピレン単位を含有しないことを示している。本発明の態様において、 $T_1$ 、緩和時間は、 $18\text{ ms}$  未満、又は  $16\text{ ms}$  未満、又は  $14\text{ ms}$  未満、又は  $12\text{ ms}$  未満、又は  $10\text{ ms}$  未満であることができる。  
10

**【0064】**

$T_1$  測定

本実験は、 $500.13\text{ MHz}$  の  $^1\text{H}$  周波数及び  $125.75\text{ MHz}$  の  $^{13}\text{C}$  周波数での Brucker D SX - 500 核磁気共鳴(NMR)分光計で行う。パルス序列は、 $90^\circ$ ( $^1\text{H}$ )パルス、続いてスピニロック及び交差分極("CP"、時間 =  $0.1\text{ ms}$ )であった。 $B_1 = 2^* 60\text{ kHz}$  のスピニロック場の強さを用いる。スピニロックの後に、磁化が、CPにより  $^{13}\text{C}$  に移され、次にシグナルが検知される。 $26.7\text{ ppm}$  における結晶質メチンシグナルを記録し、正規化し、図1において、その自然対数( $\ln$ )をスピニロック時間に対してプロットする。ポリプロピレンホモポリマー試料において、及び「試料4」と標識を付けた、後の実施例において記載されている本発明のポリマーにおいて測定を行った。表1はそのデーターを表わす。  
20

**【0065】**

【表1】

表1

時間(ミリ秒)	$\ln(I)$ (試料4)	$\ln(I)$ (PP)
0.02	0	0
0.5	-0.11394	-0.02496
1	-0.18772	-0.04733
2	-0.32424	-0.09871
5	-0.71649	-0.24692
10	-1.27022	-0.44715
20	-2.34181	-0.79526

**【0066】**

コポリマー製造のための触媒及び活性剤

触媒

典型的なアイソタクチック重合法は、ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物及び(1)非配位適合性アニオン活性剤又は(2)アルモキサン活性剤を含有する触媒の存在下での重合から成る。本発明の1つの態様によると、本方法は、エチレンとプロピレンを、適する重合稀釈剤中で触媒と接触させる工程を含み、その触媒は、1つの態様では、キラルメタロセン化合物、例えば、米国特許第5,198,401号に記載されたようなビス(シクロペンタジエニル)金属化合物、及び活性剤を含有する。米国特許第5,391,629号にも、本発明のコポリマーを製造するのに有用な触媒が記載されている。  
40

**【0067】**

本発明の態様のコポリマーを製造するのに有用な以下に説明する触媒系は、非配位アニオン（NCA）活性剤と、任意に掃去化合物とともに、メタロセンである。重合は溶液、スラリー又は気相において行われる。重合は単一反応器法で行われ得る。スラリー又は溶液重合法は、減圧または過圧と、-25 ~ 110 の範囲における温度を用いることができる。スラリー重合では、固体の粒状ポリマーの懸濁液が液体重合媒体中に形成され、そこへエチレン、プロピレン、水素及び触媒が添加される。溶液重合では、液体媒体がポリマーのための溶媒の役割を果たす。重合媒体として用いられる液体は、ブタン、ペンタン、ヘキサンもしくはシクロヘキサンのようなアルカンもしくはシクロアルカン、又はトルエン、エチルベンゼンもしくはキシレンのような芳香族炭化水素であることができる。スラリー重合でも液体モノマーを使用することができる。使用する媒体は重合条件下では液体であり、比較的不活性でなければならない。溶液重合ではヘキサン又はトルエンが用いられ得る。気相重合法は、例えば、米国特許第4,543,399号、第4,588,790号及び第5,028,670号に記載されている。ポリマー支持体又は無機酸化物、例えばシリカ、アルミナ又はその両方のような適する粒状物質又は多孔質担体上に触媒を担持することができる。メタロセン触媒を担持する方法は米国特許第4,808,561号、第4,897,455号、第4,937,301号、第4,937,217号、第4,912,075号、第5,008,228号、第5,086,025号、第5,147,949号および第5,238,892号に記載されている。10

#### 【0068】

プロピレンとエチレンは、本発明の態様のコポリマーを製造するのに用いられ得るモノマーであるが、任意に、そのようなポリマーにおいて、エチレンを、例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン又は1-オクテンのようなC<sub>4</sub>乃至C<sub>20</sub>の-オレフィンと入れ替えたり、それらの-オレフィンに添加することができる。20

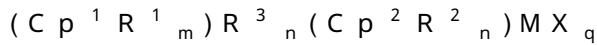
#### 【0069】

##### メタロセン

「メタロセン」及び「メタロセン触媒前駆体」という用語は、本技術分野において、置換され得る1つ又は複数のシクロペントジエニル(Cp)配位子、少なくとも1つの非シクロペントジエニル由来の配位子X、及び0又は1つのヘテロ原子含有配位子Yとともに4、5、又は6族遷移金属Mを有する化合物を意味することが知られている用語であって、配位子はMに配位し、数においてMの原子価数に相当する。メタロセン触媒前駆体は、活性メタロセン触媒、すなわち、オレフィンを配位し、挿入し、重合することができる、空の配位部位を有する有機金属錯体を生成するために、一般的には、適する助触媒（ときには活性剤とも呼ばれる）による活性化を必要とする。30

#### 【0070】

好ましいメタロセンは、配位子として2個のCp環系を有するシクロペントジエニル(Cp)錯体である。Cp配位子が金属とともに曲がったサンドイッチ錯体を形成し、架橋基で硬い形状に固定されていることが好ましい。これらのシクロペントジエニル錯体は以下の一般式：



(式中、Cp<sup>1</sup>及びCp<sup>2</sup>は同じであることが好ましく、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のそれぞれは独立してハロゲン又は20までの炭素原子を含むヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド又はハロカルビル置換有機メタロイド基であり、mは好ましくは1乃至5であり、pは好ましくは1乃至5であり、それらと会合したシクロペントジエニル環の隣り合った炭素原子上の2つのR<sup>1</sup>及び/又はR<sup>2</sup>置換基は結合して4乃至20の炭素原子を含む環を形成することが好ましく、R<sup>3</sup>は架橋基であり、nは2個の配位子間の直接の鎖における原子の数であって、好ましくは1乃至8、最も好ましくは1乃至3であり、Mは、3乃至6の原子価を有する、好ましくは元素周期表で4、5又は6族からの遷移金属であり、好ましくは最高の酸化状態にあり、各Xは非シクロペントジエニル配位子であり、独立して、20炭素原子までを含むヒドロカルビル、オキシヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド、オキシヒドロカルビル置換有機メ4050

タロイド、又はハロカルビル置換有機メタロイド基であり、qはMの原子価マイナス2に等しい)を有する。

【0071】

本発明の上記ビスシクロペンタジエニルメタロセンの様々な例は、米国特許第5,324,800号、第5,198,401号、第5,278,119号、第5,387,568号、第5,120,867号、第5,017,714号、第4,871,705号、第4,542,199号、第4,752,597号、第5,132,262号、第5,391,629号、第5,243,001号、第5,278,264号、第5,296,434号及び第5,304,614号に開示されている。

【0072】

上記のタイプの好ましいビスシクロペンタジエニルメタロセンの例示のしかし非限定的な例は、：

$\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{M}(\text{C}\text{I})_2$ 、  
 $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ 、  
 $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{テトラヒドロインデニル})_2\text{MC}\text{I}_2$ 、  
 $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{テトラヒドロインデニル})_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ 、  
 $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 及び  
 $\mu-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{インデニル})_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$

(式中、MはZr、Hf又はTiである)。

【0073】

のラセミ異性体である。

【0074】

非配位アニオン

先に記載したように、メタロセン又は前駆体は非配位アニオンで活性化される。「非配位アニオン」という用語は、前記遷移金属カチオンに配位しないか、又は前記遷移金属カチオンに弱くしか配位せず、そのために中性ルイス塩基で置換され得るのに十分に不安定なままであるアニオンを意味する。「適合性」非配位アニオンとは、最初に生成した錯体が分解した場合、中性まで分解されないものをいう。さらに、そのアニオンは、中性の4配位メタロセン化合物、及びアニオンからの中性副生成物を形成するように、アニオン性置換基又は断片をカチオンに移動しない。本発明により有用な非配位アニオンは適合性であり、メタロセンカチオンのイオン電荷を釣り合わせるという意味でメタロセンカチオンを安定化するが、十分な不安定さを維持し、重合中にエチレン性又はアセチレン性不飽和モノマーによって置換され得る。さらに、本発明において有用なアニオンは十分な分子サイズという意味で大きく又は嵩高であり得て、重合プロセスにおいて存在し得る重合性モノマー以外のルイス塩基によってメタロセンカチオンが中和されることを大きく阻害するか阻止する。典型的にはアニオンは4オングストローム以上の分子サイズを有する。

【0075】

非配位アニオンで活性化されるメタロセンカチオンを含む配位重合用イオン性触媒の記載は欧州特許出願公開第0 277 003号、欧州特許出願公開第0 277 004号、米国特許第5,198,401号及び第5,278,119号、並びにPCT出願公開WO 92/00333における初期の文献に見られる。これらの文献には、メタロセン(ビスCp及びモノCp)がアニオン性前駆体でプロトン化され、アルキル/ヒドリド基が遷移金属から引き抜かれ、非配位アニオンによってカチオン性で電荷が釣り合う様になる、製造方法が提示されている。活性プロトンを含まないが、活性メタロセンカチオンと非配位アニオンの両方を生成し得るイオン化イオン性化合物の使用も知られている。欧州特許出願公開第0 426 637号、欧州特許出願公開第0 573 403号及び米国特許第5,387,568号を参照。メタロセン化合物をイオン化し得る、ブレンステッド酸以外の反応性カチオンには、フェロセニウム、トリフェニルカルボニウム及びトリエチルシリリウムカチオンが含まれる。水(又は他のブレンステッド酸又はルイス酸)による分解に耐性のある配位錯体を形成し得るいざれかの金属又はメタロイドも用いられ得るか、又は第

10

20

30

40

50

2の活性剤化合物のアニオン中に含有させることができる。適する金属には、アルミニウム、金、プラチナ等が含まれるが、それらに限定されない。適するメタロイドには、硼素、燐、珪素等が含まれるが、それらに限定されない。

#### 【0076】

イオン性触媒を製造する別の方法では、最初は中性ルイス酸であるが、メタロセン化合物とのイオン化反応時にカチオン及びアニオンを生成するイオン化アニオン性前駆体が用いられる。例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素は、アルキル、ヒドリド又はシリル配位子を引き抜き、メタロセンカチオン及び安定化非配位アニオンを生成する。欧州特許出願公開第0427697号及び欧州特許出願公開第0520732号を参照。付加重合用イオン性触媒は又、アニオン基とともに金属酸化基を含有するアニオン性前駆体による遷移金属化合物の金属中心の酸化によっても製造され得る。欧州特許出願公開第0495375号を参照。10

#### 【0077】

例示のためであり、それらに限定されない、本発明のメタロセン化合物をイオン性カチオン化し、続いて、得られた非配位アニオンにより安定化し得る適する活性化剤の例には

、  
 トリエチルアンモニウムテトラフェニルボーレート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボーレート、  
 トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボーレート、  
 トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボーレート、  
 トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボーレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラキス(o,p-ジメチルフェニル)ボーレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラキス(m,m-ジメチルフェニル)ボーレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラキス(p-トリフルオロメチルフェニル)ボーレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボーレート  
 等のようなトリアルキル置換アンモニウム塩；

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ヘプタフルオロナフチル)ボーレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パフルオロ-4-ビフェニル)ボーレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボーレート、  
 N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボーレート、  
 N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボーレート  
 等のようなN,N-ジアルキルアニリニウム塩；  
 ジ-(イソプロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート

、  
 ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボーレート  
 等のようなジアルキルアンモニウム塩；及び

トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボーレート、  
 トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラフェニルボーレート、  
 トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラフェニルボーレート  
 等のようなトリアリールホスホニウム塩。

#### 【0078】

適するアニオン性前駆体の別な例には、安定なカルボニウムイオン、及び適合性非配位アニオンを含む化合物が含まれる。それらには

トロピリリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 トリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 トロピリウムフェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、50

トリフェニルメチリウムフェニル(トリスペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、  
 トロピリリウムテトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボーレート、  
 トリフェニルメチリウムテトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボーレー  
 ト、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボーレート  
 、  
 トロピリウムテトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボーレート、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボーレート  
 、  
 トロピリウムテトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリフェニルメチリウムテトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミネート  
 、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミネー  
 ト、  
 トロピリウムテトラキス(1,2,2-トリフルオロエテニル)ボーレート、  
 トリフェニルメチリウムテトラキス(1,2,2-トリフルオロエテニル)ボーレート、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(1,2,2-トリフルオロエテニル)ボーレート  
 、  
 トロピリウムテトラキス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボーレート、  
 トリフェニルメチリウムテトラキス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボーレ  
 ト、  
 ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボー  
 レート

等が含まれる。

#### 【0079】

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレートの助  
 触媒とともにμ-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(インデニル)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の触媒系が用いられ得る  
 。

#### 【0080】

好ましい態様において、活性化助触媒である前駆体イオン性化合物は、特定された先行  
 技術に例示された置換されたテトラフェニル硼素化合物よりも典型的に、より嵩高の4つ  
 のハロゲン化芳香族配位子を有するアニオン性13族元素錯体を含有する。それらの本発明の芳香族配位子は、2つ以上の環(又は縮合環系)が直接、互いに又は一緒に結合してい  
 る、多環式芳香族炭化水素及び芳香族環集合体から成る。それらの配位子は、同じか又は  
 異なり、直接、金属/メタロイド中央に共有結合されている。好ましい態様において、前  
 記のハロゲン化テトラアリール13族元素アニオン性錯体のアリール基は、少なくとも1  
 つの縮合された多環式芳香族炭化水素又はぶら下がった芳香族環を有する。インデニル、  
 ナフチル、アントラシル、ヘプタレニル及びビフェニル配位子が例である。縮合された芳  
 香族環の数は、環の接続点そして特に、13族元素中央への接続点として選ばれる原子が  
 本質的に四面体構造を可能にする限り、重要でない。従って、例えば、適する配位子には  
 、後に例示された配位子が含まれ、開放された結合は、13属原子になされる。又、追加  
 の配位子の選択には文献、例えば、Nomenc l ature o f O rganic  
 C o m p o u n d s、4-5章(ACS、1974)における多環式化合物の例を参照。

#### 【0081】

10

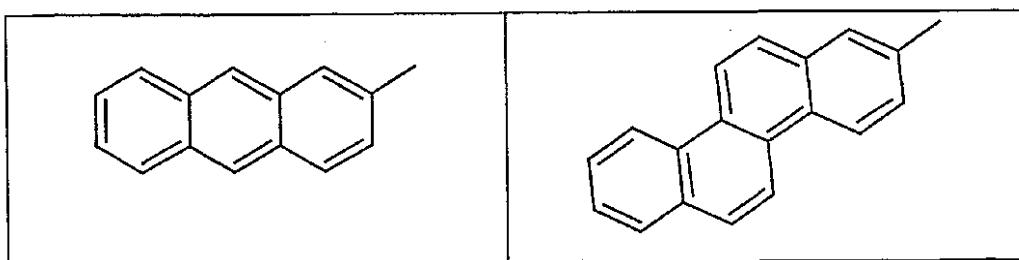
20

30

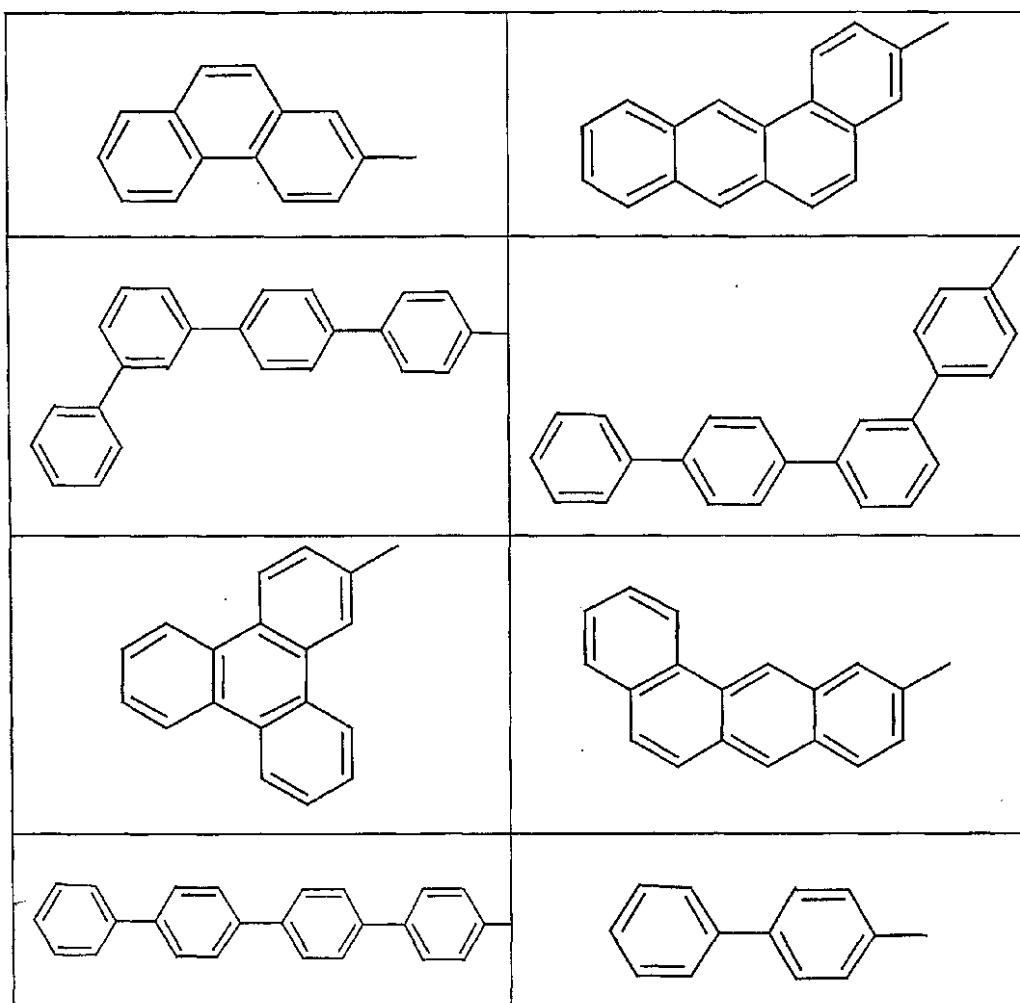
40

【化4】

I



10



20

30

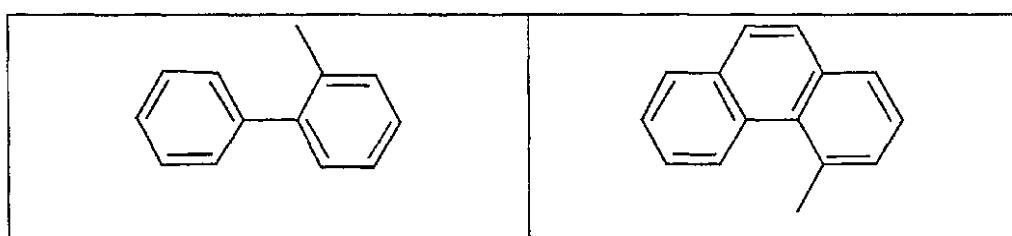
40

【0082】

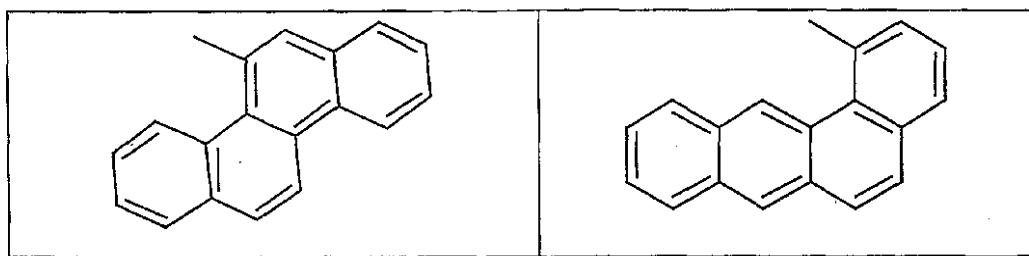
配位子の接続点の選択は、特に重要である。配位子接続点に対してオルトの置換基又は環結合は、本質的に四面体幾何の採用が大きく排除されるように立体的嵩高さを与える。望ましくない接合点の例を下記に示す。

## 【化5】

II



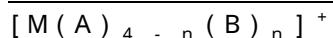
10



## 【0083】

適する混合された配位子 13族錯体は、それらの配位子の数が2つ以下である限り、オルト置換基又は環接続点を有する縮合環もしくは環集合体を含み得る。従って、3つ又は2つの非ヒンダード配位子を有する1つ又は2つのヒンダード縮合環芳香族化合物を有する13族アニオンであり、ヒンダード芳香族化合物が、オルト置換基又はオルト環接合点(実例II)を有する化合物であり、非ヒンダード芳香族化合物は、それらがない(実例I)化合物である13族アニオンが典型的に適している。トリス(ペルフルオロフェニル)(ペルフルオロアントラシル)ボーレートは例示的な錯体である。この錯体において、アントラシル配位子は、オルト置換基を有するヒンダード縮合環であるが、3つの非ヒンダードフェニル配位子を有するその使用は、その錯体に四面体構造を採用させる。従って、一般的にいえば、本発明により有用な13族錯体は典型的には、下記の式、

20



30

(式中、Mは13族元素であり、Aは、先に記載したような非ヒンダード配位子であり、Bは、先に記載したようなヒンダード配位子であり、nは1又は2である)に従う。

## 【0084】

縮合された芳香族環及び芳香族環集合体の両方では、ハロゲン化は、触媒活性化において形成される強度にルイス酸性のメタロセンカチオンによる配位子引き抜きの可能性を低減させる独立した特徴として立体的嵩高さとともに寄与する増大する電荷分散をさせるために非常に好ましい。又、ハロゲン化は、ハフニウムカチオンの、芳香族環の残存する炭素-水素結合との反応を阻止し、過ハロゲン化は、そのような潜在的な望ましくない反応を排除する。従って、アリール配位子の炭素原子における水素原子の少なくとも3分の1がハロゲン原子により置換されることが好ましく、アリール配位子は、過ハロゲン化されることがより好ましい。弗素は、最も好ましいハロゲンである。

40

## 【0085】

ハフニウム化合物の触媒的に活性なカチオン及び適する非配位アニオンを含有するイオン性触媒系を製造する手段は、従来から知られており、例えば、米国特許第5,198,401号、PCT出願公開WO 92/00333及びWO 97/22639を参照。典型的には、その方法は、市販の供給先から得るか、又は引き抜き可能な配位子、例えばヒドリド、アルキル又はシリル基を有する選択された遷移金属化合物を合成し、それらと非配位アニオン源又は前駆体化合物を適する溶媒中で接触させることを含む。そのアニオン前駆体化合物は、好ましいハフニウムメタロセン化合物の原子価要件を完成させる一価のヒ

50

ドリド、アルキル又はシリル配位子を引き抜く。その引き抜きは、ハフノセンを、本発明による安定な、適合性の嵩高の非配位アニオンにより平衡するカチオン状態にしておく。

#### 【0086】

非配位アニオンは、好ましくは、非シクロペンタジエニル配位子の引き抜き時に副生物として非配位アニオン部分を残す遷移金属化合物の非シクロペンタジエニル不安定配位子を引き抜く本質的にカチオン性の錯体を有するイオン性化合物として触媒製造工程に導入される。公知の現場でのアルキル化法は、本発明の好ましい方法態様により、高温条件下で全体の重合効率を干渉する傾向を有する競合反応及び相互作用をもたらし得るので、金属中央における不安定なヒドリド、アルキル又はシリル配位子を有するハフニウム化合物は、本発明のイオン性触媒系には、非常に好ましい。

10

#### 【0087】

本発明の助触媒の非配位アニオンを与えることができる前駆体化合物に適するカチオンは、本技術分野で公知のものを含む。そのようなカチオンには、米国特許第5,198,401号に記載のカチオンのような窒素含有力チオ類、米国特許第5,387,568号のカルベニウム、オキソニウム、又はスルホニウムカチオン、PCT出願公開WO96/08519の金属カチオン類、例えば、Ag<sup>+</sup>、シリリウムカチオン類及びWO97/22635の1族又は2族金属カチオン類の水和塩類が含まれる。この段落中に記載の文献は、引用により本明細書に組み入れられる。

#### 【0088】

本発明のメタロセン化合物のイオン性カチオン化、結果として、得られる非配位アニオンでの安定化ができる非配位アニオンの好ましい前駆体の例には、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、トリ(n-ブチルアンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素等のようなトリアルキル置換アンモニウム塩；N,N-ジメチルアリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、N,N-ジエチルアリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素等のようなN,N-ジアルキルアリニウム塩；ジ(イソプロピル)アンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素等のようなジアルキルアンモニウム塩；トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼素等のようなトリアリールホスホニウム塩が含まれる。

20

30

40

#### 【0089】

適するアニオン性の前駆体のさらなる例には、安定なカルベニウムイオン及び適合性の非配位アニオンを含有する化合物である。それらには、テトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼酸トロピリウム、テトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼酸トリフェニルメチリウム、テトラキス(ペルフルオロナフチル)又はテトラキス(ペルフルオロ-4-ビフェニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)が含まれる。構造的に本質的に同等な硼酸シリリウム又はアルミニ酸シリリウムは同様に適している。

#### 【0090】

50

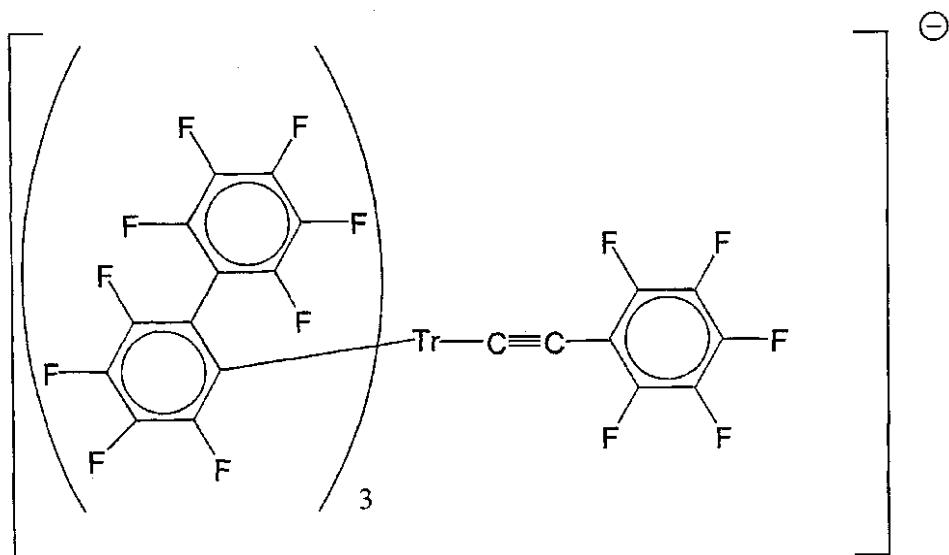
さらに他の態様において、NCA(非配位アニオン)部分は、アセチレン基を含み、ときには、「アセチルアリール」部分と称される。本発明のNCA類の区別される特徴は、13族原子に結合されたアセチレン性官能基の存在である。13族原子は又、少なくとも1つの弗素化(一弗素化から過弗素化まで)された環部分に結合している。第一の環部分の他に、13族原子は、第一の環部分と同様の又は異なる環部分でもあり得て、一弗素化から過弗素化までされ得る2つの他の配位子を有する。弗素化の目的は、引き抜くことができる水素の数を低減させることである。残存する引き抜き可能な水素の量が商業的な重合に干渉しないほど十分に少ないよう、十分な水素が弗素置換されている場合、配位子は実質的に弗素化されているという。

【0091】

10

本発明の例示的なNCAは、

【化6】



20

と示される。

【0092】

30

この開示では、Trは、トリエルを表わし、B及びA1を包含する。Tr=Bの場合、このNCAは、トリ(2',3,3',4,4',5,5',6,6'-ノナフルオロビフェン-2-イル)(2-ペルフルオロフェニルエチン-2-イル)硼酸塩と称される。

【0093】

40

本態様による活性剤のカチオン性部分は、好ましくはR<sub>3</sub>PnH(式中、Rは、アルキル又はアリール部分を表わし、Pnはピニクチド、N、P又はAsを表わし、Hは水素である)の形態を有する。適するRは後に示す。このリストは、本発明の範囲を限定するものではなく、カチオン性部分に記載された機能をさせるいずれのRも、本発明の範囲内である。Rには、メチル、フェニル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、3-エチルノニル、イソプロピル、n-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリ-n-プロピルシリル、トリイソプロピルシリル、メチルエチルヘキシルシリル、ジエチルノニルシリル、トリエチルシリルプロピル、2,2-ジメチルオクチル、トリエチルシリルエチル、トリ-n-プロピルシリルヘキシル、トリイソプロピルシリルオクチル及びメチルジエチルシリルオクチルが含まれるが、それらに限定されない。

【0094】

コポリマーの特性及び分析伸び及び引張強さ

伸び及び引張強さを以下のように測定した。本発明のコポリマーは、1,000%より大きい、又は1,200%より大きい、又は1,500%より大きい伸びを有する。

50

**【0095】**

本発明のコポリマーは、300 psi (2.1 MPa) より大きい、又は500 psi (3.5 MPa) より大きい、又は1,000 psi (6.9 MPa) より大きい、引張強さを有する。

**【0096】**

引張及び伸び特性は、ASTM D790に記載された操作に従って20インチ／分(51 cm／分)において測定される。そのデーターを、引張伸びによる試験片における横収縮のための応力に対して補正をせずに、工学単位で報告する。本発明の態様の引張及び伸び特性は、ダンベル形試料を用いて評価する。試料を180 乃至 200 において 15 t (133 kN) の力で 15 分間圧縮成形し、6インチ×6インチ(15 cm×15 cm) の寸法のブラックにする。冷却したブラックを取り出し、試験片をダイとともに取り出す。試料の伸び評価を、マサチュセッツ州、カントン、100 Royal Street の Instron Corporation により製造された Instron 4465 で行う。ディジタルデーターを、Instron Corporation から入手可能な Series IX Material Testing System により回収されたファイルにおいて回収し、ワシントン州のレドモンドの Microsoft Corporation から入手可能なスプレッドシートプログラムである Excel 5 を用いて分析する。

**【0097】**弾性度 20

本発明の態様は、引張変形の後に弾性である。試料の長さにおけるわずかな増加により表わされ、試料の長さの%として表わされる弾性度は、一般的操作 ASTM D790 により測定される。引張伸び中に、コポリマー試料が延伸され、ポリマーは、その延伸力が取り去られたときに元の寸法を回復しようとする。この回復は、完全でなく、緩和された試料の最終的な長さは、もとの試料の長さよりもわずかに長い。弾性度は、試料の長さにおけるわずかな増加により表わされ、延伸されていないもとの試料の長さのパーセントとして表わされる。

**【0098】**

試料の弾性度を測定するためのプロトコールは、伸び及び引張強さの測定について先に記載した操作により行われる、試験片の狭い部分である、ダンベルの変形できる区域をそのもとの長さの 200 %まで予備延伸し、その試料を予備延伸することから成る。これは、分当り 10 インチ(25 cm) の変形速度において行われる。その試料を、同じ速度で緩和させ、もとの試料の予備延伸された試験片である分析用の試験片を形成する。それは、わずかに延伸された又は予備延伸された試料を 48 時間室温で緩和させ、その後に弾性度の測定をする。試料における変形区域の長さを測定し、 $d_1$  とする。48 時間後、試料の変形区域の 200 % の伸びのために分当り 10 インチにおいて再び変形させ、同じ速度で緩和させる。その試料を取り出し、10 分間の緩和の後に、試料を測定し、 $d_2$  の新しい長さの変形区域を有するとする。% として試料の弾性度を  $100 \times (d_2 - d_1) / d_1$  として決定する。

**【0099】**

本発明の態様は、先に記載した操作により測定されたときに 30 % 未満、又は 20 % 未満、又は 10 % 未満、又は 8 % 未満、又は 5 % 未満の弾性度を有する。

**【0100】**

コポリマーの組成の範囲に亘る弾性度のそれらの値は、500 % 引張弾性率により測定されたときに試料の引張強さとともに変化する。コポリマーのこの種類の弾性度は、このように、2つの基準：(a) 測定可能な弾性率とともに 500 % 伸びまでの伸長性(500 % 引張弾性率)及び(b) 先に記載したように、わずかに延伸された試料におけるある伸びから 200 % 伸びまでの弾性度、により表わされる。第一に、本発明の態様のコポリマーは、500 % 伸び(500 % 引張弾性率としても知られる)における 0.5 MPa より大きい、又は 0.75 MPa より大きい、又は 1.0 MPa より大きい、又は 2.0 MPa より 50

り大きい測定可能な引張強さを有しなくてはならぬ、第二に、本コポリマーは、先に記載した弾性度を有しなくてはならない。

#### 【0101】

代替として、500%引張弾性率に対する弾性度の関係が記載され得る。図3に言及すると、本発明のコポリマーについての弾性度がMPaにおける500%引張弾性率に対してプロットされる。そのプロットされたデーターは、本明細書の実施例の表6における試料5乃至14に相当する。そのデーターの線形回帰適合は、

$$\text{弾性度(%)} = 0.9348M - 1.0625$$

(式中、Mは、MPaにおける500%引張弾性率である)

の関係を与える。本発明の態様において、MPaにおける500%引張弾性率の関数として弾性度は、  
10

$$\text{弾性度(%)} = 0.935M + 12 \text{ 又は}$$

$$\text{弾性度(%)} = 0.935M + 6 \text{ 又は}$$

$$\text{弾性度(%)} = 0.935M$$

により定義される。

#### 【0102】

##### 曲げ弾性率

本発明のコポリマーの軟度は、曲げ弾性率によって測定され得る。曲げ弾性率は、T y p e I V のドッグボーン(d o g b o n e)を用いて0.05インチ/分(1.3mm/分)のクロスヘッド速度においてASTM D790により測定される。コポリマーの組成の範囲に亘る曲げ弾性率の値は、500%引張弾性率により測定される試料の引張強さとともに変る。この族のコポリマーの曲げ弾性率は、このように2つの基準:(a)測定可能な弾性率を有する500%伸びまでの伸び率(500%引張弾性率)及び(b)曲げ弾性率、によって表わされる。  
20

#### 【0103】

図2に言及すると、本発明のコポリマーについてのMPaにおける曲げ弾性率がMPaにおける500%引張弾性率に対してプロットされる。そのプロットされたデーターは、本明細書における実施例の表7における試料15乃至19に相当する。そのデーターの単一の指數関数的適合は、  
30

$$\text{曲げ弾性率(MPa)} = 4.1864e^{0.269M}$$

(式中、Mは、MPaにおける500%引張弾性率である)

の関係を与える。本発明の態様において、MPaにおける500%引張弾性率の関数としてのMPaにおける曲げ弾性率は、  
30

$$\text{曲げ弾性率} = 4.2e^{0.27M} + 50 \text{ 又は}$$

$$\text{曲げ弾性率} = 4.2e^{0.27M} + 30 \text{ 又は}$$

$$\text{曲げ弾性率} = 4.2e^{0.27M} + 10 \text{ 又は}$$

$$\text{曲げ弾性率} = 4.2e^{0.27M} + 2$$

によって定義される。

#### 【0104】

##### エチレン組成

エチレンプロピレンコポリマーの組成は、下記のように、ASTM D3900によりエチレン重量%として測定される。150以上のおよびの温度においてプレスされた本コポリマー成分の薄い均質のフィルムをPerkin Elmer PE 1760赤外分光光度計に取り付ける。600cm<sup>-1</sup>から4,000cm<sup>-1</sup>までの試料の完全なスペクトルを記録し、そのコポリマー成分のエチレン重量%が、  
40

$$\text{エチレン重量\%} = 82.585 - 111.987X + 30.045X^2$$

(式中、Xは、常により高い、722cm<sup>-1</sup>又は732cm<sup>-1</sup>におけるピーク高さに対する1155cm<sup>-1</sup>におけるピーク高さの比である)

から計算される。

#### 【0105】

分子量及びPDI

分子量( $M_n$ 及び $M_w$ )及び分子量分布(MWD)を決定するための技術は、米国特許第4,540,753号及びMacromolecules、1988年、21巻、3360頁(Verstrateら)に見出される。

## 【0106】

融点及び融解熱

融点及び融解熱は、示差走査熱量法(DSC)により以下のように測定される。約200

乃至230においてプレスされたポリマーの約6乃至10mgのシートをパンチダイとともに取り出す。これを室温で24時間アニールする。この時間の終わりに、試料を示差走査熱量計(Perkin Elmer 7 Series Thermal Analysis System)に入れ、約-50乃至約-70に冷却する。その試料を20/分において加熱し、約200乃至約220の最終温度を得る。その熱生成量を、典型的には約30乃至約175において最高点まで上げられ、約0乃至約200の温度において生じる試料の融解ピーク下での面積として記録し、融解熱の尺度としてジュールとして測定する。融点は、試料の融解範囲内の最大の熱吸収の温度として記録される。

## 【0107】

分子間組成及びタクティシティー分布測定

本コポリマーの分子間組成分布を下記のように測定する。呼称30gのコポリマーを約1/8インチ(3mm)面を有する小さい立方体に切断する。これを、Chiba-Geigy Corporationから市販されている抗酸化剤であるIrganox 1076 50mgとともに、ねじ蓋クロージャーを有する厚肉ガラス瓶に入れる。次に、425mlのヘキサン(ノルマル及びイソ異性体の主混合物)をその瓶に入れ、密封した瓶を23において24時間維持する。この時間の終わりに、溶液をデカンテーションし、残渣を追加のヘキサンでさらに24時間処理する。この時間の終わりに、2つのヘキサン溶液を合わせて、蒸発させ、23において可溶性のポリマーの残渣を得る。その残渣に、容量を425mlにするのに十分なヘキサンを添加し、その瓶を、覆った循環する水浴中に31において24時間維持する。可溶性のポリマーをデカンテーションし、追加量のヘキサンを31においてさらに24時間添加し、その後にデカンテーションする。このように、段階間での約8の温度増加において、40、48、55及び62において可溶性のコポリマーの画分を得る。約60より高いすべての温度のための溶媒として、ヘキサンの代わりに、ヘプタンが用いられる場合、95までの温度における上昇が使われる。その可溶性のポリマーを乾燥し、重量を量り、先に記載したIR技術により、重量%エチレン含量として組成について分析する。隣接する温度画分において得られた可溶性の画分は、先の指定における隣接画分である。

## 【0108】

実施例実施例1：エチレン／プロピレン共重合

溶媒としてヘキサンを用いて9リットル容の連続流通攪拌槽反応器においてポリマーの連続的重合を行った。液体を満たした反応器は、9分間の滞留時間を有し、圧力を700kPaに維持した。ヘキサン、エチレン及びプロピレンの混合された供給原料を約-30

に予備冷却し、反応器に入る前に、重合熱を除去した。トルエン中の触媒／活性剤溶液及びヘキサン中の掃去剤溶液を別々にそして連続的に反応器に入れ、重合を開始させた。目的の分子量によって、反応器温度を35乃至50に維持した。供給温度を、重合速度によって変化させ、一定の反応器温度に維持した。重合速度を約0.5kg/時間から約4kg/時間まで変化させた。30kg/時間におけるヘキサンを717g/時間におけるエチレン及び5.14kg/時間におけるプロピレンと混合し、反応器に供給した。重合触媒である、1.1モル比のN,N'-ジメチルアニリニウム-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレートで活性化されたジメチルシリル架橋ビスインデニルハフニウムジメチルを0.0135g/時間における速度で導入した。トリイソブチルアル

10

20

30

40

50

ミニウムの希溶液を触媒停止剤の掃去剤として反応器に導入した。この重合には、触媒モル当り約111モルの掃去剤の割合が適していた。重合が定常状態に達した後に、この重合において製造されたポリマーの代表的な試料を回収し、次に水蒸気蒸留し、ポリマーを単離した。重合速度は、3.7 kg / 時間と測定された。この重合において製造されたポリマーは、14%のエチレン含量、13.1のM<sub>L</sub>(1+4)125(ムーニー粘度)を有し、アイソタクチックプロピレン配列を有した。

## 【0109】

本ポリマーの組成におけるバリエーションは、主に、プロピレンに対するエチレンの比を変えることにより得られた。本ポリマーの分子量は、反応器温度を変えることにより又は重合速度に対する総モノマー供給速度の比を変えることにより変化した。

10

## 【0110】

実施例1に記載したように、本発明のポリマーが合成された。それらを以下の表に記載する。表2は、ポリマーのGPC分析、組成分析及びDSC分析の結果を記載する。

## 【0111】

## 【表2】

表2：ポリマーの分析

試料番号	<sup>13</sup> C NMR結果					DSC結果	
	エチレン (重量%)	三つ組 (mm)	2.1挿入 (%)	1.3挿入 (%)	m/r	融解熱 (J/g)	融点(℃)
参考例1	11.0	90.1	0.63	0.098	7.1	19	49
参考例2	18.5	91.3	0.84	0.12	6.2	1.8	50
参考例3	9.4	91.8	0.80	0.086	6.9	27	69
参考例4	14.1	90.6	0.74	0.13	7.7	8.0	51

## 【0112】

## 【表3】

20

表3：コポリマーの画分溶解度(ヘキサン)

試料番号	温度Tにおいて重量%可溶性		
	23°C	31°C	40°C
参考例1	39.2	60.0	0.5
参考例2	97.6	2.1	
参考例3	0.7	52.3	48.1
参考例4	99.3	0.7	

30

## 【0113】

表4は、表3において得られたコポリマーの画分の組成を記載する。4%より多くのポリマーの総質量を有する画分のみを組成のために分析した。

40

## 【表4】

表4：表3において得られるコポリマー成分の割合の組成

試料番号	温度Tにおいて重量%可溶性		
	23°C	31°C	40°C
参考例 1	10.8	11.3	—
参考例 2	17.9	—	—
参考例 3	—	9.9	10.2
参考例 4	14.5	—	—

10

## 【0114】

エチレン含量の測定における実験誤差は、約0.4重量%の絶対誤差であると考えられる。

## 【表5】

表5：ポリマーの機械的性質

試料番号	機械的性質		
	引張強さ (psi、MPa)	500%引張弾性率 (psi、MPa)	弾性度 (%)
参考例 1	3226.5、22.25	1412、9.74	17
参考例 2	334.0、2.30	129、0.889	1.5
参考例 3	5041.3、34.76	2300、15.86	24
参考例 4	1277.7、8.810	387、2.67	0

20

## 【0115】

## 【表6】

表6：ポリマーの機械的性質

30

試料番号	組成	機械的性質	
	エチレン含量 (重量%)	500%引張弾性率 (MPa)	弾性度 (%)
参考例 5	12.4	6.8	3.1
参考例 6	12.0	7.9	1.6
参考例 7	17.0	0.9	1.6
参考例 8	11.1	9.9	18.8
参考例 9	10.8	8.9	6.4
参考例 10	12.1	6.9	3.1
参考例 11	13.4	6.4	1.6
参考例 12	14.8	2.7	0
参考例 13	16.4	0.6	3.1
参考例 14	13.4	7.1	4.7

40

## 【0116】

## 【表7】

表7:ポリマーの機械的性質

試料番号	組成 (重量%)	機械的性質	
		500%引張弾性率 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)
参考例 15	12.0	7.9	26.8
参考例 16	14.8	2.7	9.2
参考例 17	17.0	0.9	5.6
参考例 18	10.8	8.9	40.1
参考例 19	10.0	10.3	93.0

10

## 【0117】

## 実施例2：エチレン／プロピレン共重合

溶媒としてヘキサンを用いて1リットルの内部容量の連続流通攪拌槽反応器においてポリマーの連続的重合を行った。液体を満たした反応器は、約9分間乃至15分間の、変化させた滞留時間(後の表に記載されたように)を有し、圧力を700kPaに維持した。ヘキサン、エチレン及びプロピレンの混合された供給原料を約-30℃に予備冷却し、反応器に入る前に、重合熱を除去した。示された溶液重合温度を維持するために、予備冷却する温度を調整した。トルエン中の触媒／活性剤溶液及びヘキサン中の掃去剤溶液を別々にそして連続的に反応器に入れ、重合を開始させた。表8乃至13に示したように、反応器温度を50℃乃至95℃に維持し、重合速度を0.1kg/時間から0.5kg/時間で変え得た。

20

## 【0118】

ヘキサン、エチレン及びプロピレンを表8乃至12に示された速度で反応器に供給した。重合触媒、ジメチルシリル架橋ビスインデニルハフニウムジメチルを、下記の表において示されたNCAで、1.1モル比で試験管内で活性化させ、0.0135g/時間の速度で重合反応器に導入した。2つのNCA、N,N'-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート(A1)及びN,N'-ジメチルアニリニウムテトラキス(ヘptaフルオロ-1-ナフチル)ボーレート(A2)を用いた。トリイソブチルアルミニウムの希溶液を触媒停止剤の掃去剤として反応器に導入した。この重合には、触媒モル当たり約1.11モルの掃去剤の割合が適していた。5つの滞留時間の定常重合の後に、この重合において製造されたポリマーの代表的な試料を回収した。そのポリマーの溶液を上部から取り出し、次に水蒸気蒸留し、ポリマーを単離した。重合速度を、以下の表に示されたように測定した。この重合において製造されたポリマーを、FT-IRによりエチレン含量について、GPCにより分子量平均について分析した。結晶化度をDSCにより測定し、ポリマー鎖中のプロピレン残基のmm三つ組の量を<sup>13</sup>C-NMRにより決定した。先に記載したように、ポリマーの結晶化度は、アイソタクチックプロピレン残基のみによって依存するので、結晶化度及びmm三つ組決定は、重複する測定である。

30

## 【0119】

以下の表におけるデーターは、2つの異なる組成において製造されるプロピレン／エチレンコポリマーにおける重合条件(温度、NCA及び残存するモノマー濃度)における変化の影響を示す。最初の組成物は、約7重量%のエチレンを含有し、二番目の組成物は、約14%のエチレンを含有する。そのデーターは、それらのプロピレン-エチレンポリマーについての組成範囲で、本発明の利点が得られることを示している。

40

## 【0120】

本実施例は、50℃乃至95℃の上昇する温度の範囲において行われる、A1及びA2の重合における違いを示す。各重合条件温度では、本質的に同じ組成のポリマーを製造するために、同じ重合モノマー、溶媒及び触媒供給が用いられる。いずれの活性剤でも、重

50

合温度における増大は、ポリマーの結晶化度及び分子量を低減させるが、A 1 の A 2 による置換は、結晶化度及び分子量の両方を増大させる。

【0121】

【表8】

表8：重合条件及びポリマー生成物

試料番号	重合反応器				ポリマー				融点 (°C)	
	NCA (°C)	温度 (°C)	ヘキサン (kg/時間)	エチレン (kg/時間)	プロブレン (g/時間)	ポリマー 生成物 (kg/時間)	定常状態 プロピレン (モル/分) 1)	重量%* エチレン	mm% NMR	
参考例20-C	A1	50	3.56	24	438	0.30	0.58	6.5	92	148
実施例21-C	A1	65	3.56	24	438	0.29	0.62	6.8	85	67
参考例22-C	A1	80	3.56	24	438	0.29	0.63	7.1	83	44
参考例23-C	A1	95	3.56	24	438	0.28	0.69	8.4	77	71
参考例24	A2	50	3.56	24	438	0.30	0.59	7.2	93	290
実施例25	A2	65	3.56	24	438	0.29	0.65	7.5	91	215
実施例26	A2	80	3.56	24	438	0.28	0.69	7.7	90	150
実施例27	A2	95	3.56	24	438	0.28	0.68	8.5	89	80
										83

\*エチレンから誘導された単位を意味するヒ理解

【0122】

試料20C乃至23C(比較例)並びに試料24乃至27

本実施例は、95 °Cの温度において行われる、A 1 及びA 2 の重合における違いを例示する。重合の各シリーズの間、ポリマーの組成を本質的に一定に維持するが、モノマーの残存する濃度を徐々に増大させた。A 1 及びA 2 で活性化された重合の両方で、残存するモノマーの濃度における増大は、ポリマーにおけるプロピレン残基の結晶化度を増大させ

10

20

30

40

50

た。

【0123】

【表9】

表9：重合条件及びポリマー生成物

試料番号	NCA 温度 (°C)	重合反応器			ポリマー 生成物 (kg/時間)	プロピレン (g/時間)	エチレン (g/時間)	ヘキサン 溶媒 (kg/時間)	ポリマー				重量平均 分子量 (×1000)	融点 (°C)
		常温28C	A1	A2					定常状態 プロピレン (モル/) 1)	重量%	NMR 重量%	100% <sup>13</sup> C		
参考例29C	A1	95	3.56	24	438	0.28	0.69	8.4	77	77	22	62		
参考例30C	A1	95	3.17	24	438	0.27	0.81	8.7	79	79	25	64		
参考例31C	A1	95	3.17	27.6	504	0.32	0.83	6.9	81	81	26	66		
実施例32	A2	95	3.56	24	579	0.40	0.84	7.4	81	81	28	67		
実施例33	A2	95	3.56	27	438	0.29	0.65	7.8	89	89	87	64		
実施例34	A2	95	3.17	27	504	0.36	0.63	7.8	91	91	88	72		
実施例35	A2	95	3.17	31.2	582	0.40	0.84	7.8	94	94	102	95		
実施例36	A2	95	2.77	31.2	582	0.42	0.85	7.8	95	95	120	102		

【0124】

試料28C乃至31C(比較例)並びに試料32乃至36

本実施例は、95の温度において行われる、A1及びA2の重合における違いを例示する。重合の各シリーズの間、ポリマーの組成を本質的に一定に維持するが、モノマーの残存する濃度を徐々に増大させた。A1及びA2で活性化された重合の両方で、残存するモノマーの濃度における増大は、ポリマーにおけるプロピレン残基の結晶化度を増大させた。本実施例は、より高いエチレン含量を有するプロピレン-エチレンコポリマーが製造

されたことにおいて、すぐ前の実施例におけるデーターとは異なっている。組み合わせたこれらのデーターは、A 1 の、A 2 による置換の影響は、ポリマーのエチレン含量によって制限されないことを示している。

## 【0125】

【表10】

表10：重合条件及びポリマー生成物

試料番号	NCA 温度 (°C)	重合反応器 溶媒 (kg/時間)	エキサン (g/時間)	エチレン (g/時間)	プロパン (g/時間)	ポリマー 生成物 (kg/時間)	ポリマー				
							定常状態 プロピレン (モル/1)	重量% エチレン	重量平均 分子量 (×1000)	融点 (°C)	H <sub>t</sub> (J/g)
参考例 37C	A1	95	3.56	45	438	0.36	0.52	16.9	28	なし	入手不可
参考例 38C	A1	95	3.56	52.2	504	0.37	0.70	14.8	34	なし	入手不可
参考例 39C	A1	95	3.17	52.2	504	0.37	0.79	17.8	34	なし	入手不可
実施例 40C	A1	95	3.17	60	582	0.35	1.13	16.9	45	47	0.14
実施例 41C	A1	95	2.77	60	582	0.41	1.01	15.3	47	48	0.78
実施例 42	A2	95	3.56	45	438	0.36	0.52	17.2	108	45	0.22
実施例 43	A2	95	3.56	52.2	504	0.37	0.70	14.9	107	46	6.4
実施例 44	A2	95	3.17	52.2	504	0.37	0.75	15.1	110	45	6.8
実施例 45	A2	95	3.17	60	582	0.35	1.14	17.6	113	47	5.7
実施例 46	A2	95	2.77	60	582	0.41	1.04	17.0	123	48	6.8

## 【0126】

試料 37C 乃至 41C (比較例) 並びに試料 42 乃至 46

本実施例は、50 乃至 95 の上昇する温度の範囲において行われる、A 1 及び A 2 の重合における違いを示す。各重合条件温度では、本質的に同じ組成のポリマーを製造するために、同じ重合モノマー、溶媒及び触媒供給が用いられる。いずれの活性剤でも、重

合温度における増大は、ポリマーの結晶化度及び分子量を低減させるが、A 1 の、A 2 による置換は、結晶化度及び分子量の両方を増大させる。本実施例は、より高いエチレン含量を有するプロピレン - エチレンコポリマーが製造されたことにおいて、実施例 1 乃至 8 におけるデーターとは異なっている。組み合わせたこれらのデーターは、A 1 の、A 2 による置換の影響は、ポリマーのエチレン含量によって制限されないことを示している。

【0127】

【表11】

表11：重合条件及びポリマー生成物

試料番号	NCA	重合反応器			ポリマー			H <sub>t</sub> (J/g)
		温度 (°C)	ヘキサン 溶媒 (kg/時間)	エチレン (g/時間)	プロピレン (g/時間)	ポリマー 生成物 (kg/時間)	定常状態 プロピレン (モル/l)	
参考例 47C	A1	50	3.56	45	438	0.31	0.66	14.9 43 63
実施例 48C	A1	65	3.56	45	438	0.30	0.68	15.2 36 44 0.7
参考例 49C	A1	80	3.56	45	438	0.29	0.70	15.0 67 なし 入手不可
参考例 50C	A1	95	3.56	45	438	0.30	0.69	15.3 33 なし 入手不可
参考例 51	A2	50	3.56	45	438	0.31	0.65	14.0 245 43 17
実施例 52	A2	65	3.56	45	438	0.30	0.68	15.0 208 44 13
実施例 53	A2	80	3.56	45	438	0.29	0.71	15.5 142 46 9.1
実施例 54	A2	95	3.56	45	438	0.30	0.69	15.3 91 47 2.8

【0128】

試料 47C 乃至 50C (比較試料)並びに試料 51 乃至 54

本実施例において、先に記載したプロピレン濃度よりも高い定常状態プロピレン濃度で

10

20

30

40

50

重合が行われた、アイソタクチックプロピレン結晶化度を有するプロピレン - エチレンポリマーについて同様のデーターが示されている。比較例 69C 乃至 76C は、A1 を用いて製造された同様の組成のポリマーについてのデーターを有する。

【0129】

試料 55 乃至 68 並びに 69C 乃至 76C (比較例)

実施例 55 乃至 68 のポリマーについての融解熱データー並びに比較例 69C 乃至 76C についての融解熱データーを図 5 にプロットした。図 5 は、本発明の活性剤は、比較例よりも高い結晶化度のポリマーを製造する能力を有することを示している。

【0130】

試料 77C 乃至 80C (比較例)

10

比較例 77C 乃至 80C は、実施例 55 乃至 68 におけるデーターと比較するための、A1 を用いて製造されたポリマーの、ムーニー粘度 [ASTM D-1646] によるムーニー単位において 127 における ML(1+4) として測定されたムーニー粘度] の比較を示す。本コポリマーのムーニー粘度は、定常状態のモノマー濃度に非常に依存しているので、そのデーターをモノマー濃度及び重合温度の関数としてプロットする。そのデーターは、A1 を用いて製造されたコポリマーは、同様の又はより高い重合温度において A2 を用いて製造されたコポリマーよりも低いムーニー粘度を有することを示している。これは、図 6 に示されている。

【0131】

【表12】

表12：重合条件及びポリマー生成物

試料番号	NCA	重合反応器					ポリマー			
		温度 (°C)	ヘキサン (kg/時間)	エチレン (g/時間)	プロブレン (g/時間)	ポリマー 生成物 (kg/時間)	定常状態 ヘキサン中 プロビレン 重量%	エチレン 重量%	127 °C に おける ムーニー 粘度	H <sub>i</sub> (J/g)
55	A2	60	3.56	75	812	0.49	10.8	13.70	15.3	45
56	A2	60	3.56	75	812	0.44	12.3	14.70	16.1	46
57	A2	60	3.56	75	812	0.41	13.2	17.92	20.6	46
58	A2	70	3.56	75	812	0.43	12.7	16.10	11.6	47
59	A2	70	3.56	65	812	0.35	14.5	14.70	16.6	46
60	A2	70	3.56	60	812	0.36	14.1	13.57	16.9	46
61	A2	70	3.56	58	812	0.26	16.4	14.76	19.9	46
62	A2	80	3.56	75	812	0.50	11.1	16.20	6.7	45
63	A2	80	3.56	70	812	0.45	12.2	15.97	7.9	45
64	A2	80	3.56	70	812	0.40	13.3	15.41	11	46
65	A2	90	3.56	75	812	0.49	11.1	14.32	4.1	46
66	A2	90	3.56	75	812	0.41	13.2	16.15	4.8	49
67	A2	90	3.56	67	812	0.36	14.2	14.94	5.2	46
68	A2	90	3.56	60	812	0.28	16.0	15.26	6.6	46
									9.8	

【0132】

【表 1 3】

表 13：ポリマー生成物

ポリマー				
試料番号	NCA	エチレン 重量%	融点 (°C)	H <sub>f</sub> (J/g)
69-C	A1	11	45	19
70-C	A1	11.9	46	19
71-C	A1	12.4	46	17
72-C	A1	13	47	16
73-C	A1	14.1	46	8
74-C	A1	14.2	46	8
75-C	A1	16.3	46	3.5
76-C	A1	18.5	45	1.8

【0133】

【表14】

表14：重合条件及びポリマー生成物

試料番号	NCA	重合反応器			ポリマー			127°Cにおける ムーニー粘度
		温度 (°C)	ヘキサン 溶媒 (kg/時間)	エチレン (g/時間)	プロブレン (g/時間)	ポリマー 生成物 (kg/時間)	定常状態 ヘキサン中 プロピレン 重量%	
77-C	A1	60	3.56	75	812	0.49	10.8	12.83
78-C	A1	60	3.56	75	812	0.44	12.3	11.54
79-C	A1	60	3.56	75	812	0.41	13.2	12.31
80-C	A1	60	3.56	75	812	0.43	12.7	14.63
								9.8

10

20

30

40

## 【0134】

本発明を、特定の面及びそれらの態様に関して、かなり詳細に記載してきたが、他の面及び態様も可能である。例えば、エチレンプロピレンコポリマーが例示されているが、他のコポリマーも意図される。従って、特許請求の範囲の精神及び範囲は、本明細書に含まれている種の記載に限定されるべきではない。

## 【0135】

本発明の特定の特徴が、一連の数値的上限及び一連の数値的下限で記載されている。他に示されていなければ、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が、本発明の範囲内であることを認識すべきである。

50

## 【0136】

本明細書中で引用されたすべての特許、試験操作及び他の文献は、そのような開示が本明細書と矛盾しない程度までそしてそのような組み込みが許されるすべての国のために引用により完全に組み込まれる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0137】

本発明のそれらの及び他の特徴、面及び利点は、以上の記載、特許請求の範囲及び図面を参照することにより、より理解されるであろう。

【図1】図1は、ミリ秒における時間に対する結晶質結合性( $H^1$  NMRによる)の自然対数のプロットであり、この記載において示されている $T_1$ は、ラインの勾配である。 10

【図2】図2は、MPaにおける500%引張弾性率に対するMPaにおける曲げ弾性率のプロットである。

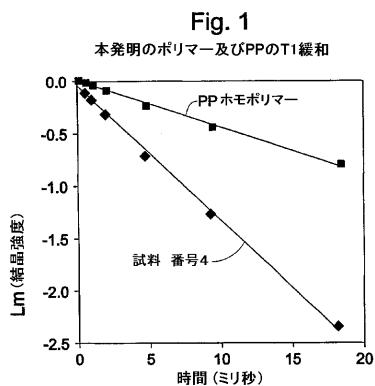
【図3】図3は、MPaにおける500%引張弾性率に対する%における弾性度のプロットである。

【図4】図4は、本発明のコポリマー(三角形の印)のエチレン%、及びアイソタクチックポリプロピレンと本発明のコポリマーのブレンド(菱形の印)のエチレン%に対する、DSCにより決定される、における融点( $T_m$ )のプロットである。

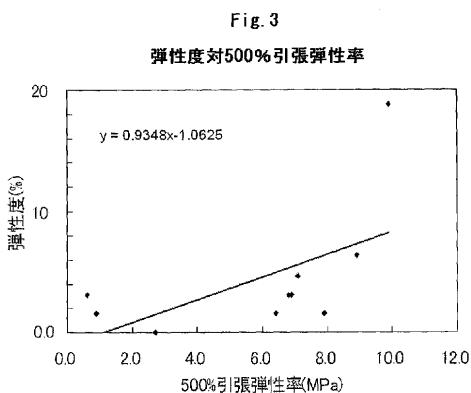
【図5】図5は、本発明の方法を用いて製造された試料と比較試料についての、エチレン含量及び重合温度の関数としてのJ/gでの融解熱のプロットである。

【図6】本発明のコポリマーと比較試料についての、重量%でのヘキサン溶媒中のプロピレン含量及び重合温度の関数としてのムーニー粘度(ML127)のプロットである。 20

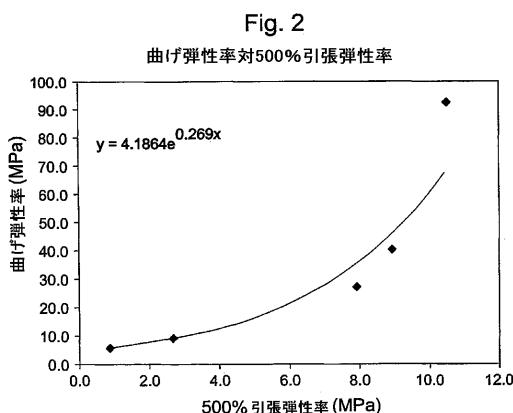
【図1】



【図3】

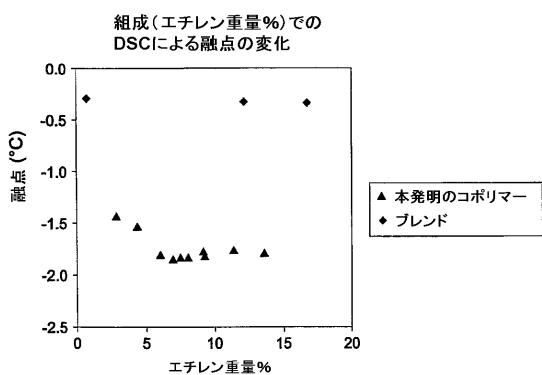


【図2】



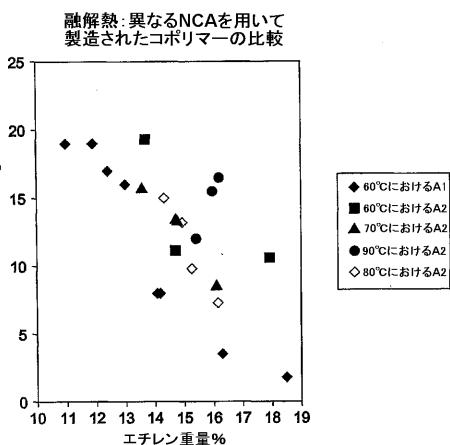
【図4】

Fig. 4



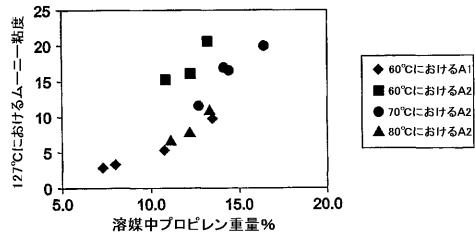
【図5】

Fig. 5



【図6】

Fig. 6



---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/342,186

(32)優先日 平成13年12月19日(2001.12.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ホー、ウェイグオ

アメリカ合衆国、テキサス州 77062、ヒューストン、スペース・センター・ブルーバード・ナンバー 823 16100

(72)発明者 ラヴィシャンカー、ピー・エス

アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キングウッド、ソアリング・パイン・コート 600  
6

(72)発明者 ハリントン、ブルース・エイ

アメリカ合衆国、テキサス州 77062、ヒューストン、オーク・チェイス・ドライブ 142  
39

(72)発明者 ロドリゲス、ジョージ

アメリカ合衆国、テキサス州 77059、ヒューストン、ブラシド・ブラック・コート 138  
27

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 藤本 保

審判官 須藤 康洋

(56)参考文献 国際公開第99/45040(WO, A1)

特開昭62-119215(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60-4/70, C08F 6/00-246/00, C08L 1/00-101/16