

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5144860号
(P5144860)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 210/16 (2006.01)

C O 8 F 210/16

C O 8 F 4/643 (2006.01)

C O 8 F 4/643

C O 8 F 210/06 (2006.01)

C O 8 F 210/06

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-558143 (P2000-558143)
 (86) (22) 出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)
 (65) 公表番号 特表2002-519486 (P2002-519486A)
 (43) 公表日 平成14年7月2日(2002.7.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/014967
 (87) 国際公開番号 W02000/001745
 (87) 国際公開日 平成12年1月13日(2000.1.13)
 審査請求日 平成18年6月30日(2006.6.30)
 審判番号 不服2010-23677 (P2010-23677/J1)
 審判請求日 平成22年10月21日(2010.10.21)
 (31) 優先権主張番号 09/108,772
 (32) 優先日 平成10年7月2日(1998.7.2)
 (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・パテント・
 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
 (72) 発明者 ガッドカリ、アビナッシュ・シー
 アメリカ合衆国、テキサス州 77059
 、ヒューストン、ローズブランチ・コート
 13827

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン-オレフィンコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレンと、 C_2 をメタロセン及び活性化助触媒で重合することを含むプロピレン/エチレンコポリマーの製造方法であって、

前記メタロセンが

 $\mu - (CH_3)_2 Si(インデニル)_2 M(CH_3)_2$ $\mu - (CH_3)_2 Si(テトラヒドロインデニル)_2 M(CH_3)_2$ $\mu - (CH_3)_2 Si(インデニル)_2 M(CH_2CH_3)_2$ $\mu - (C_6H_5)_2 C(インデニル)_2 M(CH_3)_2$

(ここで、MはZr、HfまたはTiでなる群から選ばれる)から成る群から選択され、
 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(ペンタフルオロフェニル)
)ボレート、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)
)ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロ-4-ピフェニル)
)ボレート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N，N-ジエチル
 アニリニウムテトラフェニルボレート、及び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レートから成る群から選択され、

前記プロピレン/エチレンコポリマーが

(a) - 2.240 + Aに等しいアイソタクチック指数(Oは存在するオレフィンのモル%であり、Aは66~89の数であり、アイソタクチック指数がゼロより大きい)、及び

10

20

(b) - $0.4492O + B$ に等しいメソ三つ組元素% (Oは存在するオレフィンのモル%であり、Bは93 ~ 100の数であり、メソ三つ組元素%が95%以下である) を有する、プロピレン/エチレンコポリマーの製造方法。

【請求項2】

前記重合が、溶液中で行われる、請求項1に記載のコポリマーの製造方法。

【請求項3】

重合が単一または複数の反応器法で行われる、請求項1乃至2のいずれかに記載のコポリマーの製造方法。

【請求項4】

前記プロピレン/エチレンコポリマーが10 ~ 35モル%のエチレン含有量を有する、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載のコポリマーの製造方法。

10

【請求項5】

前記プロピレン/エチレンコポリマーが、15,000 ~ 2,000,000の数平均 M_w と1.5 ~ 10の M_w/M_n 比を有する、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載のコポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野 本発明は、オレフィンのモル%と1)アイソタクチック指数、2)プロピレンメソ三つ組元素%および3)ガラス転移温度との関係として本明細書に記載されている特有の性質を有するプロピレン/オレフィンコポリマー(PO)に関する。オレフィンには C_2 、 $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィンが含まれるが、最も好ましいオレフィンはエチレン(C_2)である。特に、本発明のコポリマーのアイソタクチック指数は $-2.24O + A$ (ここでOは存在するオレフィンのモル%であり、Aは66 ~ 89の数であり、アイソタクチック指数はゼロより大きい) に等しい。本発明のポリマーのプロピレントクティシティーも $-0.4492EO + B$ に等しいメソ三つ組元素で説明される(ここでOは存在するオレフィンのモル%であり、Bは93 ~ 100の数であり、メソ三つ組元素%は95%未満、好ましくは93%未満、より好ましくは90%未満である)。さらに、本発明のコポリマーは $-1.1082O - C$ (ここでOは存在するオレフィンのモル%、Cは1 ~ 14の数である) に等しいガラス転移温度を有する。本発明のPOコポリマーは、エラストマー性性質と組み合わされたその特有の結晶性において従来技術のPOコポリマーと区別されるが、そのため、本発明のPOコポリマーは、熱可塑性エラストマー(TPEs)として、熱可塑性オレフィン(TPOs)、弾性繊維およびフィルム、動的加硫アロイ(DVAs)における対衝撃性改質剤及び相溶化剤として、接着剤、ポリ塩化ビニル(PVC)代替品、粘度改質剤における硬化性エラストマー等としてのような種々の用途に有用になる。プロピレンの独特の結晶性のため、POコポリマーは結晶性ポリプロピレン(PP)と適合性の高いブレンドを生成することができる。この様なブレンドは、結晶性PPと従来の非結晶質エチレン-プロピレン(EP)コポリマーを含むブレンドよりも優れた性質を有している。さらに、本発明のPOコポリマー、およびそのポリプロピレン(PP)とのブレンドは、配向させると非常に増大した弾性回復と引張強さを有する様になる。

20

30

【0002】

本発明の他の実施態様によれば、本発明のPOコポリマーには少量の非共役ジエンが含まれ、加硫その他の化学変性を助ける。本発明の目的では、「コポリマー」という用語にはエチレンと1種以上の - オレフィンから生成するポリマー、およびエチレン、1種以上の - オレフィンおよび1種以上の非共役ジエンから生成するポリマーが含まれる。好ましい非共役ジエンは5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンまたはそれらの組み合わせ等のエチレン-プロピレンゴムの加硫に有用なモノマーからなる群から選ばれるが、それに限られるものではない。ジエンの量は好ましくは10重量%未満、最も好ましくは5重量%未満である。

40

50

【 0 0 0 3 】

本発明のポリマーは活性化剤と任意には掃去剤を含むキラルメタロセン触媒の存在下に、 C_2 、 $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィン、好ましくはエチレンとプロピレンを重合して製造される。

【 0 0 0 4 】

従来の技術

エチレン - プロピレンコポリマーを製造するためにメタロセンが使用されている。例えば、欧州特許出願第 1 2 8 0 4 6 号は、少なくとも 2 種の非キラルメタロセンを用いる E P コポリマーの製造を開示している。しかしながら、アキラルメタロセンは本来、ゼロより大きいアイソタクチック指数と、本発明の E P コポリマーのエラストマー性性質と組み合

10

【 0 0 0 5 】

欧州特許第 0 3 7 4 6 9 5 号は、アルモキサン助触媒と共にキラルメタロセン触媒を用いる、ゼロより大きいアイソタクチック指数を有する E P コポリマーの製造を開示している。しかしながら、本発明のコポリマーは - $2.24 E t + A$ に等しいアイソタクチック指数（ここで、 $E t$ は存在するエチレンのモル%、 A は 6 6 ~ 8 9 の数、アイソタクチック指数はゼロより大きい）を有する。エチレンのモル%とアイソタクチック指数とのこの関係は、図 1 で明らかな様に欧州特許第 0 3 7 4 6 9 5 号には示されていない。一般に、本発明の E P コポリマーのアイソタクチック指数は、欧州特許第 0 3 7 4 6 9 5 号の E P コポリマーのアイソタクチック指数よりかなり低い。本発明の E P コポリマーのアイソタク

20

【 0 0 0 6 】

米国特許第 5 , 5 0 4 , 1 7 2 号は、ポリプロピレン単位の高メソ三つ組元素タクティシティー%を有する E P コポリマーの製造を開示している。しかしながら、本発明のポリプロピレン単位の高メソ三つ組元素タクティシティーはかなり低く、 - $0.4492 E t + B$ に等しい。ここで $E t$ は存在するエチレンのモル%、 B は 9 3 ~ 1 0 0 の数字、メソ三つ組元素%は 9 5 % 未満である。図 2 に示す様に、エチレンのモル%と三つ組元素タクティシティーのこの関係は米国特許第 5 , 5 0 4 , 1 7 2 号のポリマーに見られる。本発明のコポリマーのメソ三つ組元素タクティシティー%が低いことは、その優れたエラストマー性性質に寄与している。

30

【 0 0 0 7 】

発明の詳細な記載

本発明の P O コポリマーの製造に有用な以下に説明する触媒系は、非配位アニオン (N C A) 活性化剤と、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、スラリーまたは気相で行われるが、液相中が好ましい。重合は単一または複数の反応器法で行われる。スラリーまたは溶液重合法は減圧または過圧と、 - 2 5 ~ 1 1 0 の温度範囲を用いることができる。スラリー重合では、固体または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、 - オレフィンモノマー、水素およ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溶剤の役割を果たす。重合媒体として用いられる液体は、ブタン、ペンタン、ヘキサンまた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、またはトルエン、エチルベンゼンまた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、比較的不活性である必要がある。溶液重合ではヘキサンまたはトルエンを用いることが好ましい。気相重合法は米国特許第 4 , 5 4 3 , 3 9 9 号、第 4 , 5 8 8 , 7 9 0 号および第 5 , 0 2 8 , 6 7 0 号に記載され、米国特許ブラクチスのために引用によりその全てを本明細書に組み込む。ポリマー支持体または無機酸化物、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または多孔性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 , 8 0 8 , 5 6 1 号、第 4 , 8 9 7 , 4 5 5 号、第 4 , 9 3 7 , 3 0 1 号、第 4 , 9 3 7 , 2 1 7 号、第 4 , 9 1 2 , 0 7 5 号、第 5 , 0 0 8 , 2 2 8 号、第 5 , 0 8 6 , 0 2 5 号、第 5

40

50

、147、949号および第5、238、892号に記載され、米国特許プラクチスのために引用によりそのすべてを本明細書に組み込む。

【0008】

プロピレンとエチレンは本発明のPOコポリマーを製造するための好ましいモノマーであるが、エチレンを $C_4 \sim C_{20}$ の他の α -オレフィンと入れ替えることができる。

【0009】

メタロセン

「メタロセン」および「メタロセン触媒前駆体」という用語は、置換し得る1つ又は複数のシクロペンタジエニル(Cp)配位子、少なくとも1個の非シクロペンタジエニル由来の配位子X、およびゼロまたは1個のヘテロ原子含有配位子Yとともに第IV、V、またはVI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、配位数は金属の原子価数に相当する。活性メタロセン触媒を生成するためには、通常はメタロセン触媒前駆体を適する助触媒(活性化剤と呼ばれる)によって活性化する必要があるが、この活性メタロセン触媒とは一般に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いう。

【0010】

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タジエニル(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タジエニル錯体は以下の一般式:

$(Cp^1 R^1_m) R^3_n (Cp^2 R^2_p) M X_q$
(式中、配位子($Cp^1 R^1_m$)の Cp^1 および配位子($Cp^2 R^2_p$)の Cp^2 は同じであることが好ましく、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立にハロゲンまたは20炭素原子まで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また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1~5であり、pは好ましくは1~5であり、シクロペンタジエニル環の隣り合った炭素原子上の2つの R^1 および/または R^2 置換基は結合して4~20炭素原子を含む環を形成することが好ましく、 R^3 は架橋基であり、nは2個の配位子間を直接結ぶ原子数であって、好ましくは1~8、最も好ましくは1~3であり、Mは、3~6の原子価を有する、好ましくは元素周期表で4、5または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、Xはそれぞれ非シクロペンタジエニル配位子であり、独立に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タロイド、また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。

【0011】

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号および第5、304、614号に開示され、米国特許プラクチスのために引用によりそれらのすべてを本明細書に組み込む。

【0012】

本発明で上記Iに記載した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例は、以下のラセミ異性体である:

$\mu - (CH_3)_2 Si(インデニル)_2 MCl_2$
 $\mu - (CH_3)_2 Si(インデニル)_2 M(CH_3)_2$
 $\mu - (CH_3)_2 Si(テトラヒドロインデニル)_2 MCl_2$
 $\mu - (CH_3)_2 Si(テトラヒドロインデニル)_2 M(CH_3)_2$
 $\mu - (CH_3)_2 Si(インデニル)_2 M(CH_2CH_3)_2$

$\mu - (C_6H_5)_2C(インデニル)_2M(CH_3)_2$

ここで、MはZr、HfまたはTiでなる群から選ばれる。

【0013】

非配位アニオン

上記の様に、メタロセンまたはその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、該遷移金属カチオンに配位しないか、または該カチオンに弱くしか配位せず、そのため中性ルイス塩基で十分に置換され得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、中性まで還元されないものを言う。さらに、そのアニオンはアニオン性置換基または断片をカチオンに導入せず、従ってアニオンは中性の4配位メタロセン化合物、およびアニオン由来の中性副生成物を形成する。本発明に有用な非配位アニオンは適合性のアニオンであり、そのイオン電荷を釣り合わせて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またはアセチレン性不飽和モノマーによつて置換され得る。さらに、本発明で有用なアニオンは十分な分子サイズという意味で嵩高であることが好ましく、重合反応中に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。典型例ではアニオンは4オングストローム以上の分子サイズを有する。

【0014】

非配位アニオンで活性化されるメタロセンカチオンから構成される配位重合用イオン性触媒の記載はEP-A-0277003、EP-A-0277004、米国特許第5,198,401号および第5,278,119号、およびWO92/00333に見られる。これらの特許には、メタロセン(ピスCpおよびモノ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、好ましい方法が記載されている。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を生成し得るイオン化合物の使用も知られている。EP-A-0426637、EP-A-0573403および米国特許第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およびトリエチルシリリウムカチオンが含まれる。水(また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ずれかの金属またはメタロイドも、第2の活性化剤化合物として使用し得るか、または第2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。これらの文献の非配位アニオンおよびその前駆体に関する記載は、米国特許ブラクチスのために引用により本明細書に組み込む。

【0015】

イオン性触媒を製造する別な方法では、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により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、ヒドリドまた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。EP-A-0427697およびEP-A-0520732を参照。付加重合用イオン性触媒はまた、金属酸化基とアニオン基を含有するイオン性前駆体により遷移金属化合物の金属中心の酸化によっても生成し得る。EP-A-0495375を参照。これらの文献の非配位アニオンおよびその前駆体を、同様に米国特許ブラクチスのために引用によれ本明細書に組み込む。

【0016】

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のイオン性カチオン化し、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は以下の通りである：

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レート、
 トリメチルアンモニウムテトラキス (p - トリル) ボレート、
 トリメチルアンモニウムテトラキス (o - トリル) ボレート
 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) ボレート

等のようなトリアルキル置換アンモニウム塩；

10

【0017】

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) ボレート、
 N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロ - 4 - ビフェニル) ボレート

、
 N, N - ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、
 N, N - ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、
 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レート
 等のような N, N - ジアルキルアニリニウム塩；

20

【0018】

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レート
 等のようなジアルキルアンモニウム塩；および

【0019】

トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、
 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レート
 等のようなトリアリールホスホニウム塩。

【0020】

適するアニオン性前駆体のまた別な例には、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

30

トロピリリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート
 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) ボレート
 トリフェニルメチリウムフェニル (トリペンタフルオロフェニル) ボレート
 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) ボレー
 ト

40

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) ボレート

50

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)ポーレート
 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)ポーレート
 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)ポーレート
 等が含まれる。

【0021】

特に好ましい触媒系は、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)ポーレートの助触媒とともに $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ である。

10

【0022】

エチレンプロピレンコポリマー

本発明のEPコポリマーは、そのアイソタクチック指数およびプロピレン三つ組元素タクティシティーとエチレン含有量との関係で示される様な独自の性質を有する。アイソタクチック指数および三つ組元素タクティシティーは、以下の方法で本発明のEPコポリマーについて測定された。

【0023】

本発明のコポリマーはプロセス油、および成核剤、抗酸化剤、充填剤等のような他の通常の添加剤とブレンドされ、上記の様々な用途に使用される製品に加工される

【0024】

20

また、本発明のコポリマーと、他の - オレフィンポリマーおよびコポリマー、例えばポリプロピレン、を含むブレンドは、上記の様々な用途に用いられる製品に加工される。一般に、これらの配合物はプロセス油、および成核剤、抗酸化剤、充填剤のような他の通常の添加剤を含む。

【0025】

多分散指数

本発明のコポリマーは好ましくは1.5 ~ 10、より好ましくは1.8 ~ 8、さらに好ましくは2.0 ~ 5の多分散指数(M_w / M_n)を有する。

【0026】

アイソタクチック指数

30

ポリプロピレンのアイソタクチック指数は赤外(IR)分光分析法で測定される。ポリプロピレンのIRスペクトルでは、 997 cm^{-1} と 973 cm^{-1} に2本の観察されるピークが生じる。 997 cm^{-1} の吸光度を 973 cm^{-1} の吸光度で割った商はアイソタクチック指数の尺度であると認められている。ポリプロピレンのアイソタクチック指数は、この商に100を掛けた値と定義されている。

【0027】

本発明で製造されるEPコポリマーは、アイソタクチック指数で測定して特有の結晶性性質を有する。図1は、所定のコポリマーのアイソタクチック指数と、モル%エチレン含有量との関係を示すグラフである。本発明のコポリマーおよびEPA037659から得られるデータがグラフにプロットされている。図1に示す様に、本発明のコポリマーはいずれかの所定のエチレン含量についてEPA037659と比較してより低いアイソタクチック指数を有する。より低いアイソタクチック指数は、相対的により低い結晶性に相当し、それが非常に優れた弾性回復と組み合わせられた高い引張強さおよび破断点伸びのようなより良好なエラストマー性性質に反映する。良好なエラストマー性性質は、上記の可能性のある用途のために重要である。

40

【0028】

三つ組元素タクティシティー

「タクティシティー」とはポリマー中の立体規則度のことである。例えば、隣り合ったモノマーのキラリティーは同様の、または反対の配置のいずれかである。「二つ組元素(diad)」という用語は2個の連続的なモノマーを意図するために用いられ、3個の隣り

50

合ったモノマーは三つ組元素 (triad) と呼ばれる。隣り合ったモノマーのキラリティーが同じ相対配置である場合、二つ組元素はアイソタクチックと呼ばれ、配置が逆である場合、シンディオテックと名付けられる。配置の関係を記載する別な方法は、同じキラリティーを有する隣接モノマー対をメソ (m)、反対の配置のものをラセミ (r) と呼ぶことである。

【0029】

3個の隣接したモノマーが同じ配置を有する場合、三つ組元素の立体規則性は“mm”である。3個のモノマー配列の2個が同じキラリティーであり、第3の単位の相対配置と異なっている場合、この三つ組元素は“mr”タクティシティーを有する。“rr”三つ組元素は、隣のいずれとも反対の配置である中央のモノマー単位を有する。ポリマー中の各タイプの三つ組元素の割合を決定し、100を掛けると、ポリマー中に見出されるそのタイプの百分率が示される。

10

【0030】

三つ組元素タクティシティーはプロピレンコポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルから決定される。 ^{13}C -NMRスペクトルは以下の様にして測定される。 ^{13}C -NMRスペクトルを測定するため、250～350mgのポリマーをNMR試料管(直径10mm)中の重水素化テトラクロロエタンに120℃で完全に溶解する。90°パルス角を用い、パルス間に少なくとも15秒の遅延で完全にプロトンをデカップリングして測定する。

【0031】

共鳴の化学的シフト測定に関して、頭-尾結合から成り、同じ相対キラリティーを有する5個の連続するプロピレン単位の配列における3番目の単位のメチル基を21.83ppmに設定する。他の炭素の共鳴の化学的シフトは、上記の値を基準に用いて決定される。メチル炭素領域(17.0～23ppm)に関するスペクトルは1番目領域(21.1～21.9ppm)、2番目領域(20.4～21.0ppm)、3番目領域(19.5～20.4ppm)および4番目領域(17.0～17.5ppm)に分類される。Polymer、30巻(1989年)、1350頁、またはMacromolecules、17巻(1984年)、1950頁の論文に基づき、スペクトル中の各ピークが指定された。

20

【0032】

1番目領域において、PPP(mm)三つ組元素中の中心メチル基の信号が位置する。

30

【0033】

2番目領域において、PPP(mr)三つ組元素中の中心メチル基と、隣り合うユニット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の信号が共鳴する(PPE-メチル基)。

【0034】

第3番目領域では、PPP(rr)三つ組元素中の中心メチル基と、隣り合うユニットがエチレンユニットである信号が共鳴する(EPE-メチル基)。

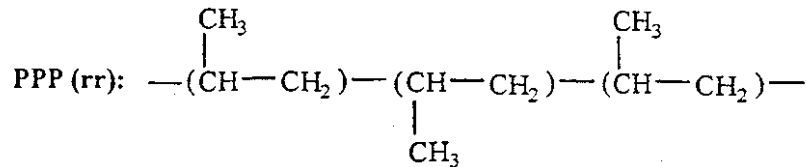
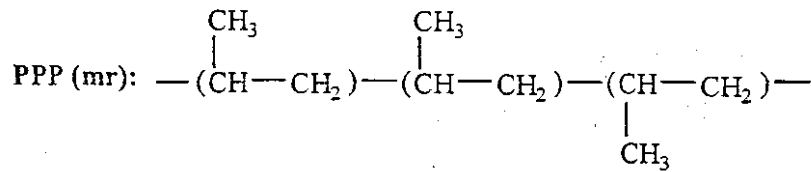
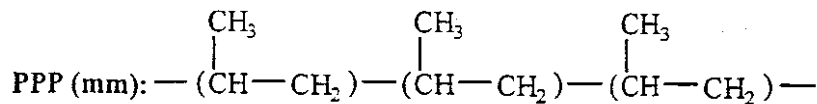
【0035】

PPP(mm)、PPP(mr)およびPPP(rr)は、それぞれ頭-尾結合を有する以下の3個のポリプロピレン単位鎖構造を有する。

40

【0036】

【化1】



10

【0037】

プロピレンコポリマーの三つ組元素タクティシティー（mm率）をプロピレンコポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルと以下の式で決定する。

【0038】

【化2】

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

20

【0039】

上記計算に使用されたピーク面積は、 ^{13}C -NMRスペクトルの三つ組元素領域から直接測定されたものではない。mrおよびrr三つ組元素領域の強度は、それらからEPPおよびEPE配列による面積をそれぞれ差し引く必要がある。EPP面積は、26と27.2ppmの間の信号の差と30.1ppmの信号の面積の半分を差し引いた後に、30.8ppmにおける信号から決定される。EPEによる面積は33.2ppmにおける信号から決定される。

【0040】

30

EPPとEPEの存在についてのmrおよびrr領域の上記調整に加えて、上記式を用いる前にそれぞれの領域について他の調整を行う必要がある。これらの調整は、非頭-尾プロピレン付加による信号を説明するために必要である。mr領域の面積は34と36ppmの間の面積の半分を差し引くことによって調整され、rr領域の面積は33.4と34.0ppmの間に見出される強度を差し引くことによって調整される。従って、mrおよびrr領域に上記調整を行うことにより、mm、mrおよびrr三つ組元素の信号強度を測定し、上記式を当てはめることができる。

【0041】

本発明で製造されるEPコポリマーは、メソ三つ組元素%で測定される独特のプロピレンタクティシティーを有する。図2は、所定のコポリマーのメソ三つ組元素%とそのモル%エチレン含有量との関係を示すグラフである。本発明のコポリマーと、米国特許第5,504,172号のコポリマーのデータをグラフにプロットする。図2に示す様に、米国特許第5,504,172号と比較した場合、本発明のコポリマーは所定のエチレン含有量について、より低いメソ三つ組元素%を有する。より低いメソ三つ組元素含有量%は相対的により低い結晶性に対応し、それが優れた弾性回復とともに高い引張強さおよび破断点伸びに反映する。良好なエラストマー性質は、発明の分野の項において述べた可能な応用分野のいくつかに重要である。

40

【0042】

コポリマーの性質

本発明のコポリマーを特徴付けるために様々な技術が用いられ、そのいくつかは、“St

50

structure Characterization", The Science and Technology of Elastomers, F. Eirich 編、Academic Press、1978年、第3章、G. Ver Strate 著に記載され、米国特許プラクティスのため引用により本明細書に組み込む。

【0043】

ポリマーのガラス転移温度 (T_g) は通常、示差走査熱量計 (DSC) で測定される。本明細書において報告された EP コポリマーの T_g は、調整 DSC (modulated DSC) (MDSC) 法または従来の DSC 法で測定される。

【0044】

本発明のコポリマーは好ましくは 2.5 以下の反応性比積 ($r_1 \times r_2$) を有する。

10

【0045】

通常の DSC 法： DSC は成形ひずみのない試料を 20 で熱量計に載せ、試料を -75 に冷却し、10 / 分で 180 まで走査し、-75 に冷却し、再度走査する標準プロトコルを有する。 T_g と融点 (T_m) が測定される。

【0046】

調整 DSC 法： Thermal Analyzer instruments' Model 2910 を使用した。5 ~ 10 mg のポリマー試料を周囲温度で装置に載せた。一般的な分析手法では、以下に示す順番で以下の熱セグメントに付す。

【0047】

1. 室温から 10 / 分で -60 に温度を下げる。
2. 1.0 分間等温にする。
3. 同時に 60 秒毎に + / - 1.0 調整し、5 / 分で 150 に温度を上げる。
4. 1.0 分間等温にする。
5. 5 / 分で -10 に温度を下げる。
6. 1.0 分間等温にする。
7. 10 / 分で 150 に温度を上げる。
8. 10 / 分で 25 に温度を下げる。

20

【0048】

Thermal Analyzer instruments' Model 2200 コンピューターを用いてデーターを得て分析し、 T_g 、融点 (T_m) および結晶点 (T_c) を評価した。

30

【0049】

高温 GCP (HT-GPC)

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) は、高分子をその流体力学サイズにより分離する液体クロマトグラフィー技術である。その技術を、本発明ではポリオレフィン試料 (例えば PE および PP) の分子量分布を得るために用いる。多孔性充填物質 (架橋スチレン/ジビニルベンゼンゲルの硬質粒子) で充填した一連の分離カラム中に、良溶剤 (1、2、4 - トリクロロベンゼン、TCB) 中のポリオレフィン希溶液を一定の流量の移動相 (TBC) を用いて通過させる。ポリマー分子がバルク溶剤と充填物質の細孔との間で交換を繰り返すことにより、分離が行われる。従って、分離が行われるサイズ範囲と分離度が細孔サイズの分布で決定され、大きい分子が小さい分子の前に溶出する。分離後、溶離時間 (または溶離容積) の関数としてポリマー濃度を測定するために、示差屈折率 (DRI) 計が用いられる。ポリスチレン標準試料を基準にする、あらかじめ定めた検量線により、この生のデーターを濃度に対する分子量データーに変換することができる。その後、数、重量および z - 平均分子量 (それぞれ M_n 、 M_w および M_z) がこれらの結果から計算される。

40

【0050】

検量

一連の狭い分子量範囲のポリスチレン標準試料 (Tosoh Corp.、日本) を流し、そのピーク保持 (溶離) 時間を記録することにより一組のカラムを検量する。 M_{ps} 5

50

00～5, 000, 000の分子量範囲をカバーする全体で16種のPS標準試料が用いられる。各PS標準試料についてのPE-またはPP-等価分子量を指定することにより、これらの結果からPEおよびPPの分子量対保持時間データーを計算する。PEおよびPPについての最終検量曲線は、これらのデーターセットを3次多項式に当てはめることから成る。

【0051】

PPでは”汎用検量”法が用いられ、 $M_{PS}[\eta]_{PS} = M_{PP}[\eta]_{PP}$ が成立すると仮定される。以下のMark-Houwink係数が式 $[\eta] = kM^a$ に用いられる。

【0052】

【表1】

	$k(dL/g)$	α
PS	1.75×10^{-4}	0.67
PP	8.33×10^{-4}	0.80

【0053】

操作条件

装置： Waters 150 - C GPC
 カラム： 3 Shodex AT-806MS (混合床)
 移動相： 濾過したTCB、300ppm抗酸化剤 (Santono x)
 温度： 145 (カラムおよび注入区画室)
 操作時間： 50分
 注入容積： 300 μ L
 流量： 1.0 mL / 分
 DRI感度 256
 DRIスケール係数： 16

【0054】

試料の調製

4～6mgのポリマーを4mL WISPバイアル中にいれて秤量し、1.5mg/mLの濃度にするのに十分なTCBを加え、バイアルをPTFE隔膜で栓をし作業請求番号をラベルした。最も低い分子量成分が溶出する際のDRI信号の乱れ(溶剤ミスマッチピーク)を最小にするため、試料調製物と移動相の双方に同じ起源のTCBを使用することが好ましい。120～160rpmの速度で連続的に攪拌しながら、試料を160～170で3～4時間、シェーカーオープン中に置く。未溶解のゲルまたは固形粒子を含む試料を棄てた後、バイアルを予め加熱した試料回転ラックに移し、その回転ラックを素早くGPCの加熱されたインジェクター区画室に入れた。Waters 150 - C GPCマニュアルの標準操作指針に従って試料のセットを操作した。

【0055】

データー取得および分析

データーを取得し、Watersの“ExpertEase”ソフトウェアを用いて分析した。試料は操作請求および顧客ノート番号により識別した。得られたクロマトグラムで、ピーク前の傾向に基づいて直線状ベースラインを定め、ベースラインからの信号の初期点と最終点の偏差を見積って(および“溶剤ミスマッチ”および“注入”ピークを除外して)ピーク集積限界を設定した。PEまたはPPに適した得られた検量曲線を使用して、DRI信号対保持時間データーを分子量分布データーに変換した。 M_n 、 M_w 、 M_z および回収質量(標準試料に対する)をソフトウェアで計算した。これらの値、生の保持時間データーのプロット、および分子量分布のプロットを含むレポートが作成される。“時間スライス”レポートも得られる。

【0056】

本発明により製造したEPコポリマーは T_g で測定される独特の性質を有する。図3は、

10

20

30

40

50

所定のコポリマーの T_g とそのエチレン含有量モル%との関係を示すグラフである。本発明のコポリマーからのデータをグラフにプロットする。

【0057】

実施例 1 ~ 3

実施例 1 ~ 3 のポリマーを以下の一般的操作で製造した。反応系への供給原料の連続的な流れを用いて 1 l の攪拌された反応器中で重合を行ない、生成物を連続的に回収した。ヘキサンを含む溶剤、およびエチレンおよびプロピレンを含むモノマーを、アルミナおよび分子篩の床で精製した。触媒溶液を調製するためのトルエンも、同じ技術で精製した。それ自体の圧力で質量流量計 / 調節器を経由して気体として流れるエチレンを除いて、供給原料は全て、計量ポンプで反応器に送り込んだ。反応器の冷却ジャケットを通して水を循環して反応器の温度を制御した。反応混合物の過剰の蒸気圧に圧力を保ち、反応体を液相に保った。反応器は液体を満たして操作した。

【0058】

エチレンおよびプロピレン供給原料を一つの流れに合流させ、次いで少なくとも 0.5 l に予備冷却したヘキサン流れと混合した。触媒毒の濃度を更に下げるため、溶剤とモノマー流の混合物が反応器に入る直前にトリイソブチルアルミニウム掃去剤のヘキサン溶液を添加して、 $\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{HfMe}_2$ 触媒と 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)ボレーテ $[(\text{DMAH})\text{B}(\text{pfp})_4]$ 活性化剤を乾燥トルエン中に溶解させることにより触媒溶液を調製した。トルエン中の触媒成分のこの混合物を別個に反応器にポンプで送り込み、別な注入口から反応器に入れた。圧力を大気圧に低減させた圧力制御バルブにより反応器から生成物が出た。これにより、溶液中の未反応のモノマーが蒸気相にフラッシュさせ、気液分離器の上部から排気させる。主としてポリマーと溶剤を含む液相は分離器の底部から流れ出し、それを集めてポリマーを回収した。蒸気ストリップング蒸留とその後の乾燥、または減圧加熱下での溶剤蒸発によりポリマーを回収した。下の表 1 は実施例 1 ~ 3 の重合条件を示す。

【0059】

【表 2】

表 1

実施例 番号	重合温度 (°C)	原料供給速度 (g/時間)				重合時間 (分)	ポリマー収量 (g)
		C_2	C_3	触媒	掃去剤		
1	70	45	335	0.00934	0.000706	30	1061
2	60	18	426	0.00934	0.000706	30	1067
3	61	45.6	502	0.00969	0.00047	20	724

【0060】

実施例 4 ~ 6

実施例 4 ~ 6 のポリマーを以下の一般的な方法で製造した。温度制御用外部ジャケットを取り付けた 5 ガロンのオートクレーブ攪拌槽反応器に 2.9 ポンドの乾燥トルエン(希釈剤)を入れた。トルエンの代わりにヘキサン又は他の不活性溶剤を用いてもよい。次にトリイソブチルアルミニウムの 2.5 % 溶液を反応器に入れた。反応器の内容物を攪拌し、表 2 に示す特定の初期温度に保った。一般的にはエチレン(C_2)とプロピレン(C_3)の供給ラインを一つに繋ぎ、1 本の傾斜管(dip tube)を通して反応器に供給される予備混合モノマー供給原料とした。または、エチレンとプロピレンを個々の導入管により直接供給してもよい。エチレンとプロピレンの流量を、望ましい C_3/C_2 モノマー比となるように調節した。100 ml の乾燥トルエン中の 121 mg の $\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{HfMe}_2$ と 151 mg 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)硼素を触媒ポンベに充填した。このポンベは、反応器への一回添加当たり 15 ml の触媒を反応器に供給できる触媒供給装置の一部である。最初に、30 ~ 45 ml の触媒溶液を反応器に添加し重合を誘導した。重合中に望ましい間隔で更に触媒溶液を添加した。反応器の圧力と温度、および C_3 および C_2 流量を重合反応の間中モニター

し、典型的には10～30分間継続した。一定時間後、反応器の流出液を窒素気圧下に脱蔵単位装置に移した。この単位装置に蒸気を長期間、連続的に流し、希釈剤の蒸発を確保した。希釈剤の蒸発を加速するため、通常は減圧を用いた。殆どの溶剤が蒸発すると、コポリマーが水の上部に浮かんだ。コポリマーを単離、乾燥し、特徴付けた。実施例4～6の反応条件を以下の表2に示す。

【0061】

【表3】

表2

実施例 番号	初期反 応温度	最終反 応温度	$\Delta t =$ 最終温度－ 初期温度	触媒添加順序	平均 C_3/C_2 (Lb/Lb)	重合 時間	粗ポリマー収量
4	8°C	43°C	35°C	重合初期に45ml 4分後 15ml	6.8	10分	約2ポンド
5	9°C	25°C	16°C	重合初期30ml 3分後 15ml 6分後 15ml	6.8	10分	約2ポンド
6	9°C	28°C	19°C	重合初期30ml 7分後 15ml 11分後 15ml	13.2	20分	約2ポンド Lbs

10

【0062】

20

実施例 7

600mlの乾燥トルエン（希釈剤）を乾燥し脱酸素した、攪拌器と温度制御用外部ジャケットを備えた1Lオートクレープに入れた。反応器の温度を0 に下げた。プロピレン供給容器（容積1.1L）から120psi（P）の精製プロピレンガスを反応器に供給した。反応器の圧力を平衡させた後、25psi（P）の精製エチレンガスを反応器に導入した。この操作により、 C_3 高含有量のEPコポリマー合成用の望ましい C_3/C_2 モノマー比が得られた。触媒溶液をドライボックス中で調製し、触媒供給管に移した。触媒溶液は5mlの乾燥トルエン中に24mgの $\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{HfMe}_2$ と15mg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）硼素を含んでいた。触媒溶液を反応器中に注入して0 で重合を誘導した。重合中、反応器の圧力と温度をモニターした。触媒溶液を添加6分後、9 の温度上昇が観察された。最初の温度上昇後、反応器の温度は一定になり、重合時間が長くなるにつれ減少した。重合の間中、反応器の圧力は徐々に減少した。20分間の重合後、反応器を完全にガス抜きし、反応器の内容物を大過剰のアセトンが入ったビーカーに注いだ。沈殿したポリマーを減圧下に100 で、24時間乾燥した。ポリマー収量は19.3gであった。

30

【0063】

実施例 8

500mlの乾燥トルエン（希釈剤）を乾燥し脱酸素した、攪拌器と温度制御用外部ジャケットを備えた1Lオートクレープに導入した。反応器の温度を-10 に下げた。5mlの乾燥トルエン中に12mgの $\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{インデニル})_2\text{HfMe}_2$ と10mg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）硼素を含む触媒溶液を反応器中に注入した。反応器を乾燥窒素でわずかに正圧に保った。 C_3 および C_2 の気体混合物を反応器に導入し、-10 で重合を誘導した。この混合物中の $C_3:C_2$ のモノマーモル比は3.5:1であった。モノマー混合物の原料供給容器から反応器への流入を、両者の間に圧力差がなくなるまで続けた。この時点で反応器の入り口バルブを閉じ、重合を続けた。重合の間中、反応器の圧力と温度をモニターした。モノマー混合物を反応器へ導入してから5分間で18（-10 から8 まで）の温度上昇が観察された。最初の温度上昇後、温度は一定となり、重合時間に増すにつれて減少した。重合中、反応器の圧力は徐々に減少した。重合20分後に反応器を完全にガス抜きし、反応器の内容物を大過剰のアセトンを入れたビーカーに注いだ。沈殿したポリマーを減圧下に100

40

50

で、24時間乾燥した。ポリマー収量は20gであった。

【0064】

【表4】

表3

実施例番号	ID番号	¹³ C NMR (1)			GPC (2)		FTIR (3) IPP 指数	DSC (4)		引張特性		
		C2モル%	C3三つ組元素 %mm	r1×r2	Mw	MWD		Tg (°C)	Tm (°C)	TS(psi)	Eb(%)	Rec(5) (%)
1	35A	28.68	83.8	0.75	118,100	1.8	9.5					
2	35C	11.4	90.63	1.57	124,700	1.8	54.3	-17.2	78.8			
3	39A5	18.92	88.7	0.73	149,000	1.8	29.6	-27.9	44.3	2225	1490	94
4	18758-61	21.3	89	0.85	125,785	2.25	23.2	-30.5	46.3	1380	1800	92
5	18758-62	21	89.64	0.90	187,980	1.65	33.3	-32	41.8	1960	1450	82
6	18758-63	12.72	92.5	0.78	217,540	1.75	45.1	-25.7	42.8, 72	1550	1030	31
7	17450-113-1	25.6	86.4	1.16	154,045	1.7	28.6			1050	1755	77
8	17450-125-1	16	91.07	1.33	188,370	1.7	47.8					

(1) ¹³C NMR: C3のmm%をUS特許第5,504,172の教示により補われた先に記載した方法で計算した。r1×r2はM. Kakugoら、Macromolecules、15巻、1150頁(1982年)に従い計算した。両文献はUS特許ブракチスのために引用により本明細書に組み込まれる。

(2) GPC: ポリプロピレン検量を用いた。

(3) FTIR IPP指数: 997/974cm⁻¹吸光度比

(4) DSC: 報告されたT_g(融点)は最初の溶融。DSC試験時間中、試料は結晶化しなかった。従って、結晶化点は検出されなかった。一般に、C3含有量の高いEPコポリマーは徐々に結晶化する。

(5) 回復率(%): 微量延伸試料を5インチ/minで引張った。インストロン速度、150%の延びで10分間保持し、開放した。残留歪を10分後に測定した。弾性の尺度である回復率を以下の様に計算した: 回復率 % = 100 - (残留歪%)

【0065】

10

20

30

40

50

本発明を特定の実施態様を参照して記述し示してきたが、本発明自体が、本明細書中で必ずしも示されなかった変更が可能であることは、当業者には理解されるであろう。本発明の真の範囲を定めるためには、請求の範囲およびそれと等価な内容のみを参考にすべきである。例えば、本発明で権利請求されたコポリマーを含有する加工製品も、本発明の一部である。このような加工製品には任意に - オレフィンポリマーまたはコポリマー、プロセス油および/または他の添加剤が含まれる。このような特に好ましい - オレフィンの一つはポリプロピレンである。

【図面の簡単な説明】

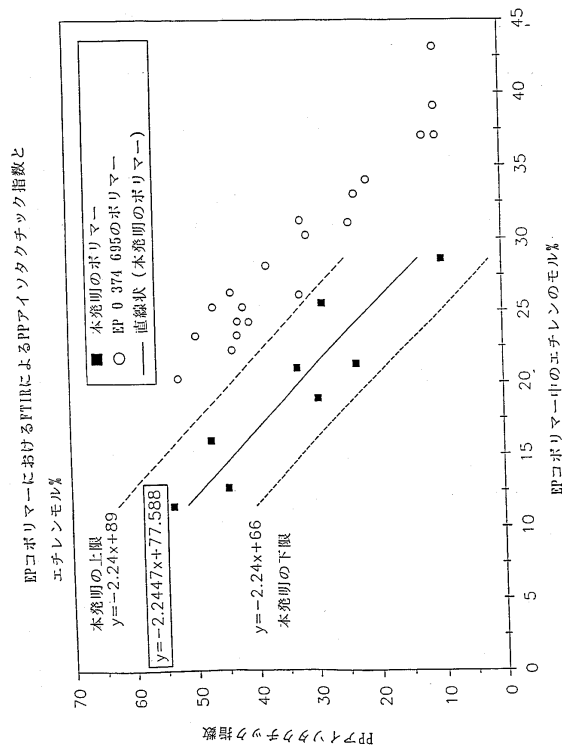
【図 1】 図 1 は x - 軸がエチレンのモル%、y - 軸がアイソタクチック指数を示すグラフである。

10

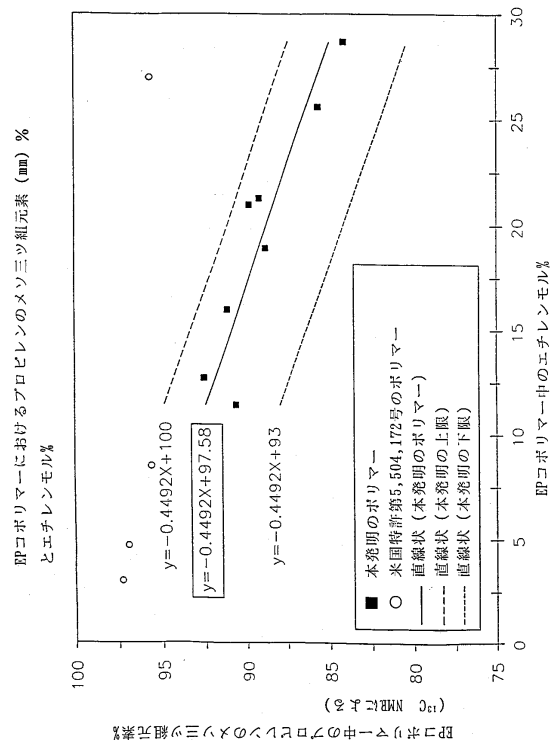
【図 2】 図 2 は x - 軸がエチレンのモル%、y - 軸がメソプロピレン三つ組元素%を示すグラフである。

【図 3】 図 3 は x - 軸がエチレンのモル%、y - 軸がガラス転移温度を示すグラフである。

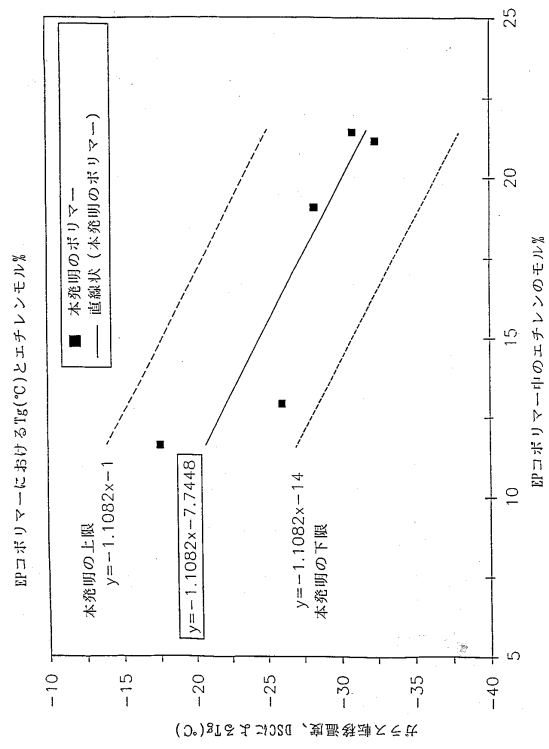
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 コーゼウィズ、チャールズ・シー

アメリカ合衆国、テキサス州 77401、ベレア、ウェルフォード・ドライブ 4810

合議体

審判長 渡辺 仁

審判官 小野寺 務

審判官 加賀 直人

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08C19/00-19/44 C08F4/60-4/70 C08F6/00-246/00 C08F301/00 C08K3/00-13/08 C08L1/00-101/1

4