

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6893279号
(P6893279)

(45) 発行日 令和3年6月23日(2021.6.23)

(24) 登録日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 110/06 (2006.01) CO8F 110/06
CO8F 4/6592 (2006.01) CO8F 4/6592

請求項の数 16 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2020-500899 (P2020-500899)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成30年11月1日 (2018.11.1)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2020-527181 (P2020-527181A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	令和2年9月3日 (2020.9.3)	(72) 発明者	キム、ソク-ファン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/013198	(72) 発明者	イ、ヒョンソプ 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02019/107774		
(87) 国際公開日	令和1年6月6日 (2019.6.6)		
審査請求日	令和2年1月9日 (2020.1.9)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0160625		
(32) 優先日	平成29年11月28日 (2017.11.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2018-0132203		
(32) 優先日	平成30年10月31日 (2018.10.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記条件を満足するホモポリプロピレン：

(1) GPCによって測定された重量平均分子量が15万～20万(g/mol)であり、分子量分布が2.4以下；

(2) x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、Log Mwが4.5未満である領域の積分値がx軸全体積分値の8%以下；

(3) x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、Log Mwが6より大きい領域の積分値がx軸全体積分値の0.95%以上；および

下記計算式1によって算出される残留応力比率0.20%以上。

[計算式1]

$$\text{残留応力比率} = (RS_1 / RS_0) * 100$$

前記計算式1中、RS₀は235 下でホモポリプロピレンに200%の変形を加えた後0.02秒(t₀)での残留応力であり、RS₁は235 下でホモポリプロピレンに200%の変形を加えた後1.00秒(t₁)での残留応力である。

【請求項2】

GPCによって測定された分子量分布が2.0～2.4である、請求項1に記載のホモポリプロピレン。

【請求項3】

引張降伏強度(Tensile Strength at Yield)が350～4

00 kg / cm²であり、

屈曲強度 (Flexural Strength) が 480 ~ 520 kg / cm²であり、

屈曲モジュラス (Flexural modulus) が 15500 ~ 16800 kg / cm²である、請求項 1 または 2 に記載のホモポリプロピレン。

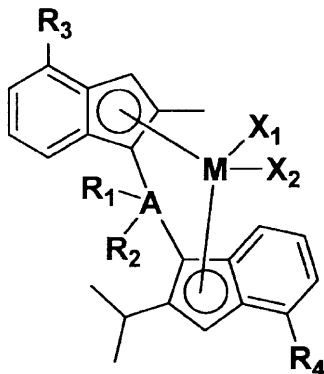
【請求項 4】

下記化学式 1 の化合物 0.1 ~ 5.0 重量% を含む触媒組成物の存在下に、水素投入量 200 ppm 以下の条件でプロピレン単量体を連続重合する段階を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法：

【化 5】

10

[化学式 1]



20

前記化学式 1 中、

M は、4 族遷移金属であり、

X₁ および X₂ は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なるハロゲンであり、

A は、シリコンまたはゲルマニウムであり、

R₁ および R₂ は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なり、C₁₋₂₀ アルキルまたは C₆₋₂₀ アリールであり、

R₃ および R₄ は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なり、C₇₋₄₀ アルキルアリールである。

30

【請求項 5】

前記方法は、

化学式 1 の化合物 0.1 ~ 5.0 重量% を含む触媒組成物およびプロピレン単量体を予備重合反応器に投入する段階；

前記予備重合反応器に投入された触媒組成物およびプロピレン単量体の混合物をループ反応器に連続的に移動させる段階；および

200 ppm 以下の水素が投入されるループ反応器でプロピレン単量体を重合する段階を含む、請求項 4 に記載のホモポリプロピレンの樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記 R₁ および R₂ は、それぞれ独立して C₁₋₆ 直鎖または分枝鎖アルキルである、請求項 4 または 5 に記載のホモポリプロピレンの製造方法。

40

【請求項 7】

前記 R₁ および R₂ は、それぞれ独立してメチル、エチル、tert-ブチルである、請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【請求項 8】

前記 R₃ および R₄ は、それぞれ独立して C₁₋₆ 分枝鎖アルキル基で置換されたフェニル基である、請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【請求項 9】

前記 R₃ および R₄ は、それぞれ独立して tert-ブチルフェニルである、請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

50

【請求項 10】

前記Mはジルコニウムであり、Aはシリコンである、請求項4～9のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

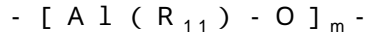
【請求項 11】

前記化学式1の化合物は担体に担持された、請求項4～10のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【請求項 12】

前記触媒組成物は、化学式1の化合物に加えて、下記化学式2で表される化合物、化学式3で表される化合物および化学式4で表される化合物のうちの1種以上を追加的に含む、請求項4～11のいずれかに記載のホモポリプロピレン樹脂の製造方法：

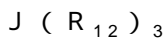
[化学式2]



前記化学式2中、

R₁₁は、互いに同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立してハロゲン；C₁₋₂₀の炭化水素；またはハロゲンで置換されたC₁₋₂₀の炭化水素であり；
mは、2以上の整数であり；

[化学式3]

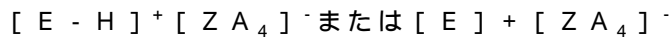


前記化学式3中、

R₁₂は、前記化学式2のR₁₁で定義されたとおりであり；

Jは、アルミニウムまたはボロンであり；

[化学式4]



前記化学式4中、

Eは、中性または陽イオン性ルイス塩基であり；

Hは、水素原子であり；

Zは、13族元素であり；

Aは、互いに同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して1以上の水素原子がハロゲン、C₁₋₂₀の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換または非置換された炭素数6～20のアリール基またはC₁₋₂₀のアルキル基である。

【請求項 13】

前記触媒組成物は、0.1～5重量%の化学式1の化合物を含む触媒組成物に分散剤をさらに含む分散溶液である、請求項4～12のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【請求項 14】

前記予備重合反応器で、触媒組成物およびプロピレン単量体の滞留時間は5～10分になるように維持する、請求項5に記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【請求項 15】

前記ループ反応器で、触媒組成物およびプロピレン単量体の滞留時間は10～120分になるように維持する、請求項5に記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【請求項 16】

前記水素投入量は100～200ppmである、請求項4～15のいずれかに記載のホモポリプロピレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互引用]

本出願は2017年11月28日付韓国特許出願第10-2017-0160625号および2018年10月31日付韓国特許出願第10-2018-0132203号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細

10

20

30

40

50

書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、超高分子量含量が高く剛性に優れた射出用ポリプロピレンおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0003】

最近、自動車軽量化のような目的により、比重の低いポリオレフィン製品が、比重の高いプラスチックや金属を代替するための用途に開発されている。この過程で強度の高いポリオレフィン製品に対する必要性が増加している。

【0004】

ポリオレフィンにはチーグラ-ナッタ触媒を適用した製品が主流になっているが、最近、臭いが少なく低溶出特性を示すメタロセン触媒を適用したポリプロピレン製品(mPP)への転換が加速化している。

【0005】

即ち、オレフィン重合触媒系はチーグラ-ナッタおよびメタロセン触媒系に分類することができ、この2種類の高活性触媒系はそれぞれの特徴に合わせて発展してきた。チーグラ-ナッタ触媒は50年代発明されて以来、既存の商業プロセスに広く適用されてきたが、活性点が複数混在する多活性点触媒(multi-site catalyst)であるため、重合体の分子量分布が広いのが特徴であり、モノマーの組成分布が均一でなく所望の物性確保に限界があるという問題点がある。

【0006】

反面、メタロセン触媒は、遷移金属化合物が主成分である主触媒と、アルミニウムが主成分である有機金属化合物の助触媒との組み合わせからなる。このような触媒は均一系錯体触媒であって単一活性点触媒(single site catalyst)であり、単一活性点特性により分子量分布が狭く、モノマーの組成分布が均一な高分子が得られ、触媒のリガンド構造変形および重合条件の変更によって高分子の立体規則度、共重合特性、分子量、結晶化度などを変化させることができる特性を有している。

【0007】

しかし、前記メタロセン触媒を適用した製品の場合、MWDが狭い特性により、超高分子量含量が低く、これによって射出剛性を増加させるには限界がある。したがって、このような問題点を解決するために、超高分子量含量が高く低分子量含量は低い新たなポリプロピレンを開発することが必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

よって、本発明の目的は、超高分子量含量が高く低分子量含量は低くて製品の射出剛性を向上させることができる射出用ポリプロピレン、具体的にホモポリプロピレンを提供することにある。

【0009】

また、本発明の他の目的は、水素反応性の高い特定メタロセン触媒を用いて低い水素投入重合条件で重合することによって、剛性に優れた前記射出用ポリプロピレンの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、下記条件を満足するホモポリプロピレンを提供する：

(1)GPCによって測定された重量平均分子量が15万~20万(g/mol)であり、分子量分布が2.4以下；

(2)x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、Log Mwが4.5未満である領域の積分値がx軸全体積分値の8%以下；

(3)x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、Lo

10

20

30

40

50

g Mwが6より大きい領域の積分値がx軸全体積分値の0.95%以上；および
残留応力比率0.20%以上。

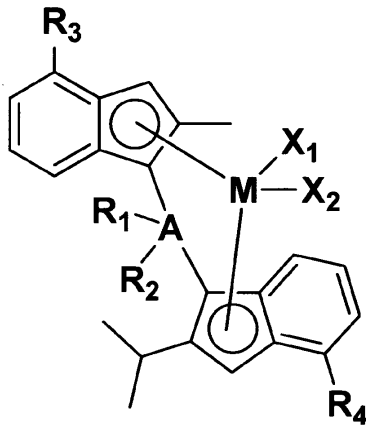
【0011】

また、本発明は、下記化学式1の化合物0.1～5.0重量%を含む触媒組成物の存在下に、水素投入量200ppm以下の条件でプロピレン単量体を連続重合する段階を含む前記ホモポリプロピレンの製造方法を提供する：

【0012】

【化1】

[化学式1]



10

20

【0013】

上記化学式1中、

Mは、4族遷移金属であり、

X₁およびX₂は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なるハロゲンであり、

Aは、シリコンまたはゲルマニウムであり、

R₁およびR₂は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なり、C₁₋₂₀アルキルまたはC₆₋₂₀アリールであり、

R₃およびR₄は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なり、C₇₋₄₀アルキルアリールである。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、水素反応性の高い特定メタロセン触媒を用いて低い水素投入重合条件で重合することによって、狭い分子量分布を示しながらも超高分子量含量が高く低分子量含量は低くて剛性に優れた射出用ポリプロピレン、具体的にホモポリプロピレンを製造することができる。したがって、本発明は、物性に優れたターゲットMI (target MI) 製品を提供することに有用な効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書で使用される用語は、単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであって、発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明白に異なるように意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書で、“含む”、“備える”または“有する”などの用語は、実施された特徴、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在するのを指定しようとするものであって、一つまたはそれ以上の他の特徴や段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加可能性を予め排除しないものに理解されなければならない。

40

【0016】

発明は多様な変更を加えることができ、多様な形態を有することができる。したがって、特定実施例を例示して下記で詳細に説明しようとする。しかし、これは、発明を特定の開示形態に対して限定しようとするのではなく、発明の思想および技術範囲に含まれる全

50

ての変更、均等物乃至代替物を含むと理解されなければならない。

【0017】

以下、本発明の好ましい一実施形態による射出用ホモポリプロピレンおよびその製造方法に関してより具体的に説明する。

【0018】

発明の一実施形態によれば、下記条件を満足するホモポリプロピレンが提供される：

(1) GPCによって測定された重量平均分子量が15万～20万(g/mol)であり、分子量分布が2.4以下；

(2) x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、log Mwが4.5未満である領域の積分値がx軸全体積分値の8%以下；

(3) x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、log Mwが6より大きい領域の積分値がx軸全体積分値の0.95%以上；および残留応力比率0.20%以上。

【0019】

一般に高分子の分子量が高いほど機械的特性が向上すると知られているが、メタロセン触媒を用いて高分子を製造時、MWDが狭くなって超高分子量含量が低く射出剛性が低い問題がある。

【0020】

したがって、本発明では、超高分子量含量が高く低分子量含量は低いながら射出剛性が向上した射出用ポリプロピレンおよびその製造方法を提供しようとする。この時、本発明で提供するポリプロピレンはホモポリプロピレンであり得る。

【0021】

より具体的に、発明の一実施形態による前記ホモポリプロピレンは、GPCによって測定された重量平均分子量が15万～20万(g/mol)であり、分子量分布(MWD = Mw/Mn)が2.4以下である。即ち、本発明は、2.4以下の狭い分子量分布を満足しながらも20万以上のポリプロピレンはもちろん、20万未満の低分子量を有するポリプロピレンを容易に製造することができる。この時、本発明で低分子量のポリプロピレンとは、Mw 5万未満、好ましくはMw 4万～3万以下のポリプロピレンを含むことができる。また、本発明で超高分子量ポリプロピレンはMw 50万以上、好ましくはMw 80万～100万以上のポリプロピレンを含むことができる。前記分子量の意味は、GPC上積分値を限定する基準(log Mw 4.5未満、log Mw 6.0より大きい)に基づいたものであり得る。

【0022】

したがって、本発明のホモポリプロピレンは、15万～20万の低高分子量と狭い分子量分布を有することによって射出時に優れた剛性を示すことができる。より好ましく、前記ホモポリプロピレンの分子量分布は2.0～2.4、より具体的には2.2～2.4であり得る。

【0023】

また、本発明では、射出剛性を高めるために重合体の二重結合鎖末端間の追加反応によって、超高分子量領域の含量を高めたホモポリプロピレンを提供する。このような本発明のホモポリプロピレンは、x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、log Mwが4.5未満である領域の積分値がx軸全体積分値の8%以下であることを特徴とする。また、本発明のホモポリプロピレンは、x軸がlog Mwであり、y軸がdw/dlog MwであるGPC曲線で、log Mwが6より大きい領域の積分値がx軸全体積分値の0.95%以上であることを特徴とする。前記でGPC曲線は、ホモポリプロピレンのログ関数分子量と質量分率をGPCによって測定してxおよびy軸で示したものを意味する。また、前記でMwは、重量平均分子量(weight-average molecular weight)を意味する。

【0024】

また、前記のようにホモポリプロピレンの超高分子領域の含量が増加することによって、既存に比べて重合体の鎖間連結高分子が増加する。したがって、このようなホモポリプロピレンの残留応力比率が増加して、0.20%以上の値を有するようになる。より好ましく、前記残留応力比率は0.25%以上0.5%以下であり得る。残留応力比率の増加は射出強度向上につながるが、過度な残留応力比率を有する場合、加工性低下が発生することがあるので、前記範囲で含まれることが良い。

【0025】

前記残留応力比率は、流変学的物性テストを通じて射出加工性を確認することができるものであって、ホモポリプロピレンに大きな変形 (strain) を加えて応力緩和テスト (stress relaxation test) を行って下記計算式1によって測定することができる。

10

【0026】

[計算式1]

$$\text{残留応力比率} = (RS_1 / RS_0) * 100$$

上記計算式1中、 RS_0 は235 下で前記ホモポリプロピレンに200%の変形を加えた後0.05秒未満のある一つの時点 (t_0) での残留応力であり、 RS_1 は235 下でホモポリプロピレンに200%の変形を加えた後0.05秒~1.50秒の間のある一つの時点 (t_1) での残留応力である。

【0027】

前記計算式1によるホモポリプロピレンの残留応力比率が0.20%以下であれば、射出強度増加効果が低い問題がある。また、その比率が過度に高くても加工性が落ちる問題があるので、その上限値は0.5%以下になるようにすることが良い。

20

【0028】

また、前記計算式1で、 RS_0 は235 下でホモポリプロピレンに200%の変形を加えた直後 [例えば、0.05秒未満のある一つの時点 (t_0)] での残留応力を示す。そして、前記計算式1で、 RS_1 は前記 RS_0 と同一な条件下で前記 t_0 後、約1.5秒以内 [例えば、0.05秒~2.00秒の間のある一つの時点 (t_1)] での残留応力を示す。

【0029】

具体的に、前記計算式1で、前記 t_0 は、0.01秒、或いは0.015秒、或いは0.02秒、或いは0.025秒、或いは0.03秒、或いは0.035秒、或いは0.04秒、或いは0.045秒から選択できる。そして、前記計算式1で、 t_1 は、0.05秒、或いは0.10秒、或いは0.20秒、或いは0.30秒、或いは0.40秒、或いは0.50秒、或いは0.60秒、或いは0.70秒、或いは0.80秒、或いは0.90秒、或いは1.00秒、或いは1.10秒、或いは1.20秒、或いは1.30秒、或いは1.40秒、或いは1.50秒、或いは1.60秒、或いは1.70秒、或いは1.80秒、或いは1.90秒、或いは2.00秒から選択できる。好ましくは、残留応力の測定時、有効なデータを容易に確保するために、前記計算式2で t_0 は0.02秒であり、 t_1 は1.00秒であるのが有利である。

30

【0030】

また、前記ホモポリプロピレンは、引張降伏強度 (Tensile Strength at Yield) が350~400 kg/cm²であり、屈曲強度 (Flexural Strength) が480~520 kg/cm²であり、屈曲モジュラス (Flexural modulus) が15500~16800 kg/cm²であり得る。これは、既存のチーグラ-ナッタ触媒適用Homo PPやメタロセン触媒適用Homo PPより非常に強度が向上した数値である。

40

【0031】

前記ホモポリプロピレンの屈曲強度および屈曲モジュラスは、この分野によく知られたASTM D790方式によって測定された値を意味する。また、前記ホモポリプロピレンの引張降伏強度は、この分野によく知られたASTM D638方式によって測定され

50

た値を意味する。

【0032】

一方、前記のような物性的特徴を有する発明の一実施形態によるホモポリプロピレンは、触媒活性成分として特定メタロセン化合物を含有する触媒組成物の存在下に、低い水素投入量の条件下にプロピレン単量体を重合する段階を含む製造方法によって製造できる。

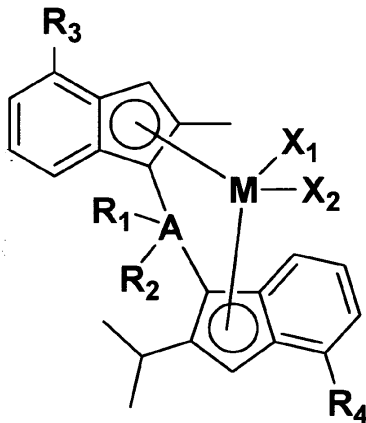
【0033】

より具体的に、本発明の他の実施形態により、本発明は、下記化学式1の化合物0.1~5.0重量%を含む触媒組成物の存在下に、水素投入量200ppm以下の条件でプロピレン単量体を連続重合する段階を含む前記ホモポリプロピレンの製造方法を提供することができる。

【0034】

【化2】

[化学式1]



【0035】

上記化学式1中、

Mは、4族遷移金属であり、

X₁およびX₂は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なるハロゲンであり、

Aは、シリコンまたはゲルマニウムであり、

R₁およびR₂は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なり、C₁₋₂₀アルキルまたはC₆₋₂₀アリールであり、

R₃およびR₄は、それぞれ独立して互いに同一であるかまたは異なり、C₇₋₄₀アルキルアリールである。

【0036】

本発明では、水素反応性の高い前記化学式1の特定メタロセン触媒を適用して低い水素投入重合条件でターゲットMI (target MI) 製品を製造する。本発明は、低い水素含量条件で重合が行われることによって、二重結合鎖末端 (double bond chain end) 間に追加反応を誘導して超高分子量含量の高いホモポリプロピレンを製造することができる。

【0037】

このような方法で提供される前述のとおり超高分子量含量の高いホモポリプロピレンの流変物性および射出物性を測定した結果、剛性が向上するのを確認することができる。また、本発明は、低分子量含量は低いホモポリプロピレンを提供することができる。

【0038】

一方、本明細書で特別な制限がない限り、以下の用語は下記のように定義される。

【0039】

ハロゲン (halogen) は、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、ブロム (Br) またはヨード (I) であり得る。

【0040】

10

20

30

40

50

C₁₋₂₀アルキル基は、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であり得、さらに好ましくは直鎖または分枝鎖アルキル基であり得る。具体的に、C₁₋₂₀アルキル基は、C₁₋₁₅直鎖アルキル基；C₁₋₁₀直鎖アルキル基；C₁₋₅直鎖アルキル基；C₃₋₂₀分枝鎖または環状アルキル基；C₃₋₁₅分枝鎖または環状アルキル基；またはC₃₋₁₀分枝鎖または環状アルキル基であり得る。より具体的に、C₁₋₂₀のアルキル基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、i s o - ブチル基、t e r t - ブチル基、n - ペンチル基、i s o - ペンチル基、n e o - ペンチル基またはシクロヘキシル基などであり得る。

【0041】

C₆₋₂₀アリールは、単環式、二環式または三環式芳香族炭化水素を意味するものであり得る。具体的に、C₆₋₂₀アリールは、フェニル基、ナフチル基またはアントラセニル基などであり得る。

10

【0042】

C₇₋₄₀アルキルアリールは、アリールの1以上の水素がC₁₋₂₀アルキルによって置換された置換基を含むことができる。具体的に、C₇₋₄₀アルキルアリールは、メチルフェニル、エチルフェニル、n-プロピルフェニル、i s o - プロピルフェニル、n - ブチルフェニル、i s o - ブチルフェニル、t e r t - ブチルフェニルまたはシクロヘキシルフェニルなどであり得る。

【0043】

本発明の一実施形態によるホモポリプロピレンの製造に使用される触媒組成物は、前記化学式1の化合物を単一触媒として含む。これにより、従来の2種以上の触媒を混合して使用する場合に比べて製造されるホモポリプロピレンの分子量分布が顕著に狭くなることが可能である。

20

【0044】

前記化学式1で、Mはジルコニウムであってもよく、Aはシリコンであってもよく、また前記Aの置換基であるR₁およびR₂は溶解度を増大させて担持効率性を改善する側面において互いに同一であり、C₁₋₁₀アルキル基であってもよく、より具体的にはC₁₋₆直鎖または分枝鎖アルキル、C₁₋₄直鎖または分枝鎖アルキル基、よりさらに具体的にはそれぞれメチル、エチル、t e r t - ブチルであり得る。

【0045】

また、リガンドである二つのインデニル基の両方とも2番位置は特定のイソプロピル基とメチル基で置換され、二つのインデニル基が同一な触媒より高い水素反応性を有するようにして、低い水素条件でも所望のM I製品を製造することができる長所を示す。

30

【0046】

好ましく、前記R³およびR⁴は、それぞれ独立してC₁₋₆分枝鎖アルキル基で置換されたフェニル基であってもよく、よりさらに具体的にはt e r t - ブチルフェニルのようなC₃₋₆分枝鎖アルキル基で置換されたフェニル基であり得る。また前記フェニル基に対するアルキル基の置換位置は、インデニル基に結合したR₃またはR₄位置とp a r a位置に該当する4番位置であり得る。

【0047】

また、前記化学式1で、X₁およびX₂はそれぞれ独立してクロロであり得る。

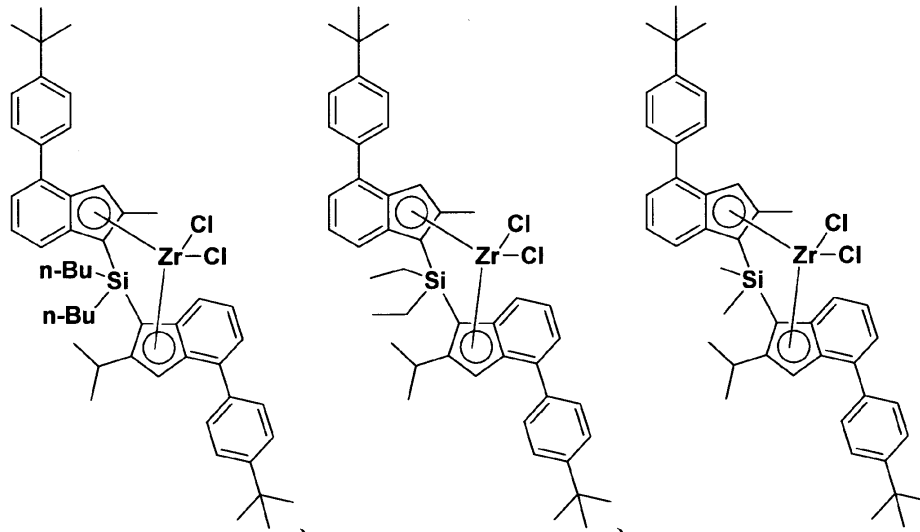
40

【0048】

このような前記化学式1で表される化合物の代表的な例は、下記構造のうちのいずれか一つであり得る：

【0049】

【化3】



10

【0050】

また、本発明ではホモポリプロピレンを製造時、前記化学式1の化合物を触媒を用いて水素投入量を200ppm以下にすることができる。

20

【0051】

したがって、本発明は、2.4以下の狭い分子量分布を満足しながらも20万以上のポリプロピレンはもちろん、20万未満の低分子量を有するポリプロピレンを容易に製造することができ、射出剛性も向上させることができる。

【0052】

また、本発明のホモポリプロピレンは、前記化学式1で表される化合物を含む触媒組成物とプロピレンを使用し、低い含量の水素気体下で接触させる連続重合工程を通じて製造できる。

【0053】

具体的に、前記水素気体は、プロピレンの全体重量に対して、約200ppm以下或いは約100～約200ppm、或いは100～約180ppmになるように低い含量で投入することができる。前記水素気体の使用量が低くても、本発明の触媒は水素反応性が高いため十分な触媒活性を示しながらも製造されるホモポリプロピレンの分子量分布を狭くし、超高分子量含量の高いホモポリプロピレン重合体を製造することができる。

30

【0054】

前記ホモポリプロピレンは連続式重合工程で製造でき、例えば、連続式気相重合工程、溶液重合工程、バルク重合工程、懸濁重合工程、スラリー重合工程または乳化重合工程などオレフィン単量体の重合反応と知られた多様な重合工程を採用することができる。好ましくは、均一な分子量分布を獲得し、製品の商業的生産の側面においては、連続式気相重合工程またはバルク・スラリー重合工程が好ましい。

40

【0055】

具体的な一例として、本発明のホモポリプロピレンの重合方法は、予備重合反応器とループ反応器を用いる連続式スラリー重合方法によって行うことができる。

【0056】

このような本発明の方法は、予備重合反応器およびループ反応器が連続的に設置された反応装置と、化学式1の化合物0.1～5.0重量%を含む触媒組成物を用いることができる。

【0057】

さらに好ましく、本発明のホモポリプロピレンの製造方法は、化学式1の化合物0.1～5.0重量%を含む触媒組成物およびプロピレン単量体を予備重合反応器に投入する段

50

階；前記予備重合反応器に投入された触媒組成物およびプロピレン単量体の混合物をループ反応器に連続的に移動させる段階；および200ppm以下の水素が投入されるループ反応器でプロピレン単量体を重合する段階を含むことができる。

【0058】

本発明では、化学式1の化合物を含む触媒組成物を準備した後、プロピレン単量体と共に予備重合反応器に共に投入して化学式1の化合物とプロピレン単量体を先に接触させる予備重合を行う。

【0059】

そして、予備重合反応器に連結設置されたループ反応器に、化学式1の化合物とプロピレン単量体の予備重合混合物を移動させた後、ループ反応器で本重合を行う。この時、本重合進行時、ループ反応器には水素が投入されるようにする装置が設置されてもよい。

10

【0060】

この時、化学式1の化合物を含む触媒組成物は、分散剤を用いた分散溶液の形態（マッド触媒形態）で反応器に注入することができる。したがって、重合反応器に投入時、触媒組成物は0.1～5重量%の化学式1の化合物を含む触媒組成物に分散剤をさらに含む分散溶液であり得る。前記分散剤は、オイルおよびグリースの混合溶液を使用することができる。前記オイルは、ミネラルオイルを用いることができる。

【0061】

好ましい実施形態により、本発明は、化学式1の含量が0.1～5重量%である触媒（好ましく、担持触媒）を含む触媒組成物を一次的に製造した後（以下、1次触媒組成物）、重合反応に投入する前に2次的に分散剤であるオイル/グリースと混合して分散溶液（以下、2次触媒組成物）状態で使用することができる。したがって、予備重合反応器とループ反応器に投入される触媒組成物は2次触媒組成物であり得る。

20

【0062】

また、前記2次触媒組成物は、オイル/グリースの重量に対する1次触媒組成物の含量が10～30重量%水準になるようにして製造された溶液であり得る。

【0063】

好ましく、本発明で重合反応に投入する触媒組成物は、オイルとグリースの混合物に化学式1を含む前記1次触媒組成物が10～30重量%または10～20重量%で分散した2次触媒組成物を使用するものである。この時、2次触媒組成物で、1次触媒組成物の含量が10重量%未満であれば気相重合が円滑に行われなく、30重量%を超過する場合は重合反応を調節しにくい問題がある。

30

【0064】

また、前記予備重合反応器で、触媒組成物およびプロピレン単量体の滞留時間は5～10分になるように維持することが良い。前記予備重合反応器は、温度0～20、圧力10～30kgf/cm²になるようにすることができる。

【0065】

前記ループ反応器で、触媒組成物およびプロピレン単量体の滞留時間は10～120分になるように維持しても良く、触媒組成物およびプロピレン単量体の滞留時間は50～120分になるように維持することが良い。

40

【0066】

前記ループ反応器で、重合反応は、約40～110または約60～100の温度と約1～100kgf/cm²の圧力下で行うことができる。

【0067】

また、前記重合時間は50分～120分間行うことができる。

【0068】

前記重合反応で、前記触媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどのような溶媒に溶解または希釈された状態で用いられ得る。この時、前記溶媒を少量のアルキルアルミニウムなどで処理することによって、触媒に悪影響を与える恐れがある少量の水または空気などを予め除去す

50

ることができる。

【0069】

一方、前記化学式1の化合物は公知の反応を応用して合成でき、より詳細な合成方法は後述の製造例を参照することができる。

【0070】

前記化学式1の化合物は単一成分として使用されてもよく、担体に担持された担持触媒の状態で使用されてもよい。

【0071】

前記担体としては表面にヒドロキシ基を含有する担体を使用することができ、好ましくは、乾燥されて表面に水分が除去された、反応性の大きいヒドロキシ基とシロキサン基を有しているものが使用できる。例えば、高温で乾燥されたシリカ、シリカ-アルミナ、およびシリカ-マグネシアなどが使用でき、これらは通常、 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 、および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、および硝酸塩成分を含有することができる。

10

【0072】

前記担体の乾燥温度は200~800が好ましく、300~600がさらに好ましく、300~400が最も好ましい。前記担体の乾燥温度が200未満である場合、水分が過度に多いため表面の水分と助触媒が反応するようになり、800を超過する場合には担体表面の気孔が合わせられながら表面積が減り、また表面にヒドロキシ基が多くなってシロキサン基のみ残るようになり、助触媒との反応位置が減少するため好ましくない。

20

【0073】

前記担体表面のヒドロキシ基の量は0.1~10mmol/gが好ましく、0.5~5mmol/gの時さらに好ましい。前記担体表面に存在するヒドロキシ基の量は担体の製造方法および条件または乾燥条件、例えば温度、時間、真空または噴霧乾燥などによって調節することができる。

【0074】

前記ヒドロキシ基の量が0.1mmol/g未満であれば助触媒との反応位置が少なく、10mmol/gを超過すれば担体粒子表面に存在するヒドロキシ基以外に水分に起因したものである可能性があるため好ましくない。

30

【0075】

また、担体に担持される場合、前記化学式1の化合物に対する担体の質量比は1:1~1:1000であるのが好ましい。前記質量比で担体および化学式1の化合物を含む時、適切な担持触媒活性を示して触媒の活性維持および経済性側面において有利である。

【0076】

また、前記助触媒が担持される場合、その含量は担体重量当り、例えば、シリカ1gを基準に8~25mmol、好ましくは10~20mmolの含量範囲で担持できる。

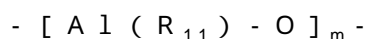
【0077】

また、前記触媒組成物で、化学式1で表される化合物は担体以外に、高い活性と工程安定性を向上させる側面において助触媒を追加的に含むことができる。前記助触媒は、下記の化学式2、化学式3または化学式4で表される化合物のうちの1種以上を含むことができる。

40

【0078】

[化学式2]



上記化学式2中、

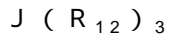
R_{11} は、互いに同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立してハロゲン； C_{1-20} の炭化水素；またはハロゲンで置換された C_{1-20} の炭化水素であり；

20

m は、2以上の整数であり；

[化学式3]

50

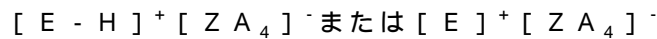


上記化学式 3 中、

R_{12} は、前記化学式 2 の R_{11} で定義されたとおりであり；

J は、アルミニウムまたはボロンであり；

[化学式 4]



上記化学式 4 中、

E は、中性または陽イオン性ルイス塩基であり；

H は、水素原子であり；

Z は、13 族元素であり；

A は、互いに同一であるかまたは異なってもよく、それぞれ独立して 1 以上の水素原子がハロゲン、 C_{1-20} の炭化水素、アルコキシまたはフェノキシで置換または非置換された C_{6-20} のアリアル基または C_{1-20} のアルキル基である。

【 0 0 7 9 】

前記化学式 2 で表される化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサンなどがあり、さらに好ましい化合物はメチルアルミノキサンである。

【 0 0 8 0 】

前記化学式 3 で表される化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*s*-ブチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、エチルジメチルアルミニウム、メチルジエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ-*p*-トリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリイソブチルボロン、トリプロピルボロン、トリブチルボロンなどが含まれ、さらに好ましい化合物はトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムの中から選択する。

【 0 0 8 1 】

前記化学式 4 で表される化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリブチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボロン、トリメチルアンモニウムテトラ(*p*-トリル)ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ(*o*, *p*-ジメチルフェニル)ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ(*p*-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリメチルアンモニウムテトラ(*p*-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボロン、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、ジエチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルボロン、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリメチルホスホニウムテトラフェニルボロン、トリエチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ(*p*-トリル)アルミニウム、トリプロピルアンモニウムテトラ(*p*-トリル)アルミニウム、トリエチルアンモニウムテトラ(*o*, *p*-ジメチルフェニル)アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラ(*p*-トリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、トリメチルアンモニウムテトラ(*p*-トリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、トリブチルアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラフェニルアルミニウム、*N,N*-ジエチルアニリニウムテトラペンタフルオロフェニルアルミニウム、ジエチルアンモニウムテトラペンタテトラフェニルアルミニウム、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルアルミニウム、トリメチルホスホニウムテトラフェニルアルミニウ

10

20

30

40

50

ム、トリプロピルアンモニウムテトラ(p-トリル)ボロン、トリエチルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ボロン、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ボロン、トリフェニルカルボニウムテトラペンタフルオロフェニルボロンなどがある。

【0082】

前記触媒組成物が担体および助触媒を全て含む場合、担体に助触媒化合物を担持させる段階、および前記担体に前記化学式1で表される化合物を担持させる段階を含む製造方法によって製造でき、この時、助触媒と化学式1の化合物の担持順序は必要によって変わってもよい。前記触媒組成物の製造時に反応溶媒としてペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの

10

ような炭化水素系溶媒、またはベンゼン、トルエンなどのような芳香族系溶媒を使用することができる。

【0083】

このような本発明の触媒組成物で、化学式1を含むメタロセン担持触媒の一例を挙げれば、シリカ担体と助触媒を反応させ、沈殿後に上層部の溶媒を除去した後、溶媒で洗浄し、触媒前駆体を添加する工程を行って製造できる。したがって、本発明のメタロセン担持触媒は、担体にアルキルアルミノキサン系助触媒と下記化学式1で表されるメタロセン化合物が順次に担持された形態であり得る。

【0084】

本発明のメタロセン担持触媒を製造する方法は、不活性雰囲気下で反応が行われ得る。

20

【実施例】

【0085】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものに過ぎず、これによって本発明の内容が限定されるのではない。

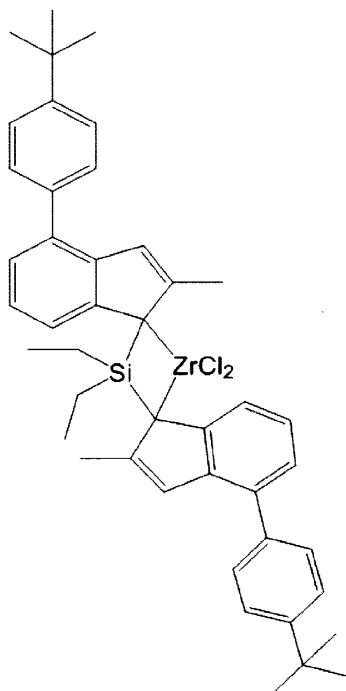
【0086】

[比較例1~4および実施例1~3]
(メタロセン担持触媒製造)

【0087】

【化4】

30



40

【0088】

50

シリカゲル (SYLOPOL 952X、calcinated under 250、100 g) を Ar 条件下に 2 L 反応器に入れ、メチルアルミノキサン (MAO) (766 mL) を常温で徐々に注入して 90 で 15 時間攪拌した。反応終了後、常温にまで冷まし 15 分間放置してカニューレ (cannula) を通じてデカント (decant) した。その後、前記反応結果物にトルエン (400 mL) を入れ、1 分間攪拌し 15 分間放置してカニューレを用いて溶媒をデカントした。

【0089】

そして、表 1 の各触媒 (700 μmol) をトルエン (400 mL) に溶かした後、カニューレを用いて前記反応器に触媒含有溶液を移動させた。50 で 5 時間攪拌した後、常温にまで冷まし 15 分間放置してカニューレを用いて溶媒をデカントした。トルエン (400 mL) を入れて 1 分間攪拌し 15 分間放置してカニューレを用いて溶媒を除去する過程を 2 回行った。同様な方法でヘキサン (400 mL) を入れて 1 分間攪拌し 15 分間放置してカニューレを用いて溶媒をデカントし、帯電防止剤 (Atmer 163.3 g) をヘキサン (400 mL) に溶かした後、前記反応器にカニューレを用いて移動させた。常温で 20 分間攪拌し、ガラスフィルターに反応物を移動させて溶媒を除去した。真空下に 5 時間乾燥し、45 で 4 時間真空乾燥してそれぞれの担持触媒を得た。

【0090】

< ホモポリプロピレン製造 (連続パイロットプラントで製造) >

各触媒組成物をオイル/グリース (oil/grease) と混合して 16 重量% の混合物 (マッド触媒形態) に製造した。そして、前記混合物と 20 kg/h のプロピレンを予備重合反応器 (pre-polymerization reactor、反応器温度 20、圧力 15 kgf/cm²) に共に投入した後 (滞留時間 8 min)、連続的にループ反応器 (loop reactor) に移動させて投入させた。

【0091】

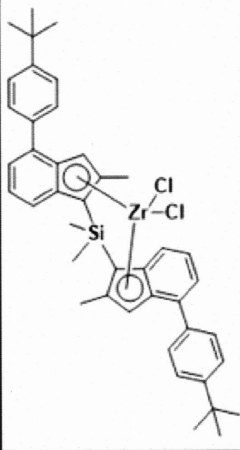
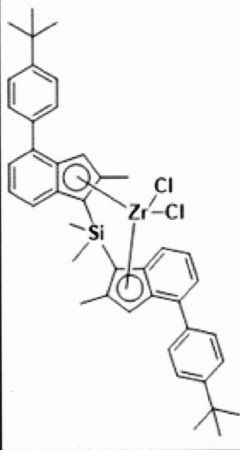
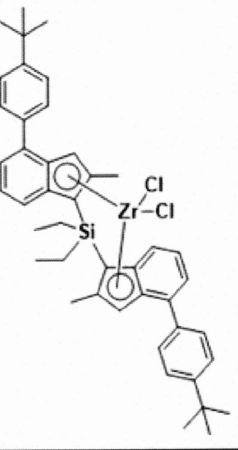
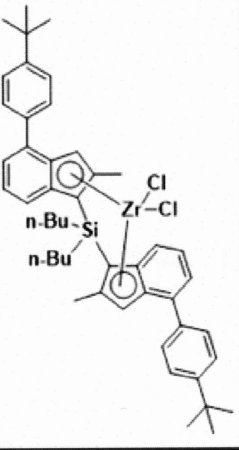
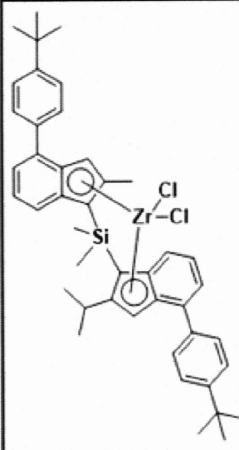
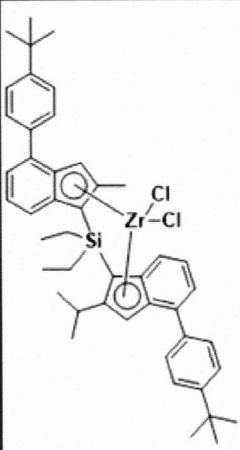
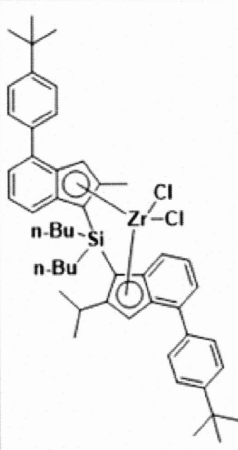
この時、表 2 のような量で水素がプロピレンと共にループ反応器に投入されるようにし、反応器温度は 70 で維持してホモポリプロピレンを製造した (ループ反応器内滞留時間 2 時間、圧力 38 kgf/cm²)。反応終了後、未反応のプロピレンはベント (vent) した。

【0092】

10

20

【表 1】

比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
<p>ZN127VS Purchased from <u>Lyondellbasell</u></p> 			
Ziegler-Natta	mCat1	mCat2	mCat3
実施例 1	実施例 2	実施例 3	
			
mCat4	mCat5	mCat6	

【 0 0 9 3 】

[実験例 1]

通常の方法で実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 の重合体に対して下記の方法で物性を評価した。

【 0 0 9 4 】

(1) 重合体の Mw および分子量分布 (MWD、polydispersity index)、GPC 曲線：ゲル透過クロマトグラフィー (GPC：gel permeation chromatography、Waters 社製造) を用いて重合体の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) を測定し、重量平均分子量を数平均分子量で割って分子量分布 (PDI) を計算した (結果：表 2 参照) 。

【 0 0 9 5 】

具体的に、重合体サンプルを PL - SP 2 6 0 を用いて BHT 0 . 0 1 2 5 % 含まれている 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼンで 1 6 0 、 1 0 時間溶かして前処理し、PL - GPC 2 2 0 を用いて測定温度 1 6 0 でポリスチレンで標準化して数平均分子量、重量平均分子量を測定した。分子量分布は、重量平均分子量と数平均分子量の比で示した。

【 0 0 9 6 】

(2) Log Mw (< 4 . 5) および Log Mw (> 6 . 0) : 前記 GPC 曲線を通じて計算された。

10

20

30

40

50

【0097】

(3) 残留応力比率測定

前記実施例と比較例によるホモポリプロピレンに対して、それぞれ試料を取って235下で200%の変形 (strain) を加えた後、10分間残留応力の変化を測定した。

【0098】

前記残留応力の測定にはTA Instruments社のDiscovery Hybrid Rheometer (DHR) を使用し、直径25mmの上下部プレート (plate) の間に試料を十分にローディングして235下で溶かした後、ギャップ (gap) を1mmに固定して測定した。

10

【0099】

測定された残留応力のデータを土台にして、下記計算式1によって残留応力の比率 (RS%) を算出し、結果を下記表3に示した：

[計算式1]

$$\text{残留応力比率 (Y)} = (RS_1 / RS_0) * 100$$

前記計算式1で、RS₀は235下で合成樹脂試料に200%の変形を加えた後、0.02秒 (t₀) での残留応力であり、RS₁は235下で合成樹脂試料に200%の変形を加えた後、1.00秒 (t₁) での残留応力である。

【0100】

(4) 引張降伏強度 (Tensile Strength at Yield、kg/cm²) : ASTM D790方法で測定した。

20

【0101】

(5) 屈曲モジュラス (Flexural modulus、kg/cm²) : 実施例および比較例のホモポリプロピレンに対して、ASTM D790方法に基づいて測定した。

【0102】

(6) 屈曲強度 (Flexural Strength、kg/cm²) : 実施例および比較例のホモポリプロピレンに対して、ASTM D638方法に基づいて測定した。

【0103】

【表2】

30

	触媒	H ₂ (ppm)	MW	MWD	備考
比較例1	ZN127VS	—	188429	3.00	Peroxide cracking
比較例2	GmCat1	400	187223	2.32	—
比較例3	GmCat2	400	155271	2.37	—
比較例4	GmCat3	400	166380	2.34	—
実施例1	GmCat4	180	174533	2.29	—
実施例2	GmCat5	180	171200	2.30	—
実施例3	GmCat6	180	160079	2.31	—

40

【0104】

比較例および実施例のポリプロピレンに対して、前述の方法でそれぞれGPCおよび流変物性を分析し、結果を表3に示した。

【0105】

【表 3】

	触媒	Mw	LogMw (< 4.5) *	LogMw (> 6.0) *	残留応力 比率 (%)
比較例 1	ZN127VS	188429	9.81 %	0.98 %	0.04
比較例 2	GmCat1	180023	9.91 %	0.27 %	0.04
比較例 3	GmCat2	155271	10.01 %	0.24 %	0.03
比較例 4	GmCat3	172380	9.96 %	0.26 %	0.03
実施例 1	GmCat4	174533	7.81 %	0.99 %	0.26
実施例 2	GmCat5	171200	7.92 %	0.98 %	0.28
実施例 3	GmCat6	168079	7.97 %	0.95 %	0.25

10

【0106】

比較例および実施例のポリプロピレンに対して、前述の方法でそれぞれ射出物性を評価し、結果を表 4 に示した。

【0107】

【表 4】

	触媒	引張降伏強度 (kg/cm^2)	屈曲強度 (kg/cm^2)	屈曲モジュラス (kg/cm^2)
比較例 1	ZN127VS	338	451	15049
比較例 2	GmCat1	330	450	15100
比較例 3	GmCat2	338	467	15363
比較例 4	GmCat3	333	449	14950
実施例 1	GmCat4	371	510	16500
実施例 2	GmCat5	373	507	16752
実施例 3	GmCat6	369	506	16625

20

30

【0108】

前記表 2 ~ 4 の結果を通じて、本発明の実施例 1 ~ 3 は比較例 1 ~ 4 と比較して、低分子量含量が低く、超高分子量含量は高く、射出物性に優れているのを確認することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 チェ、ソン - ミン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 キム、テチン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ホン、テ - シク
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チョン、サン - チン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 パク、ヒ - クァン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 中川 裕文

- (56)参考文献 特表2009 - 512749 (JP, A)
特表2009 - 512751 (JP, A)
特表2003 - 533550 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70
10/00 - 10/14
110/00 - 110/14
CAplus/REGISTRY (STN)