

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-533920

(P2005-533920A)

(43) 公表日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 297/08	C08F 297/08	4J002
C08F 255/02	C08F 255/02	4J026
C08L 23/08	C08L 23/08	4L035
C08L 53/00	C08L 53/00	
DO1F 6/30	DO1F 6/30	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-505564 (P2005-505564)	(71) 出願人	502303902
(86) (22) 出願日	平成15年7月23日 (2003.7.23)		バセル ポリオレフィン ジーエムビーエ
(85) 翻訳文提出日	平成17年1月14日 (2005.1.14)		イチ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/008258		BASELL POLYOLEFINE
(87) 国際公開番号	W02004/011507		GMBH
(87) 国際公開日	平成16年2月5日 (2004.2.5)		ドイツ、50389 ヴェッセリング、ブ
(31) 優先権主張番号	10233700.4		リュウラー ストラッセ 60
(32) 優先日	平成14年7月24日 (2002.7.24)		Bruhler Strasse 60,
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		50389 Wesseling, Ger
(31) 優先権主張番号	60/401,947		many
(32) 優先日	平成14年8月8日 (2002.8.8)	(74) 代理人	100065248
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	ダーン, ウルリヒ, クレメンス
			ドイツ、80801 ミュンヘン、ノルシ
			ュトラッセ 147

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレンポリマー組成物の製造の少なくとも2段階方法

(57) 【要約】

本発明はプロピレンポリマー組成物の少なくとも2段階方法での製造方法に関し、第1段階において、プロピレンおよびプロピレン以外のC₂ C₁₀ 1 アルケンを含むプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーと、少なくとも85重量%のプロピレンを重合によって先ず製造し、第2段階において、エチレンと、プロピレンおよびC₄ C₁₀ 1 アルケンから選択された少なくともモノマーとを重合して、少なくとも90重量%のエチレンを含むエチレンポリマーを生成し、プロピレンポリマー組成物中のエチレンポリマーの含量が10~50重量%の範囲で、かつ、ISO1133に基づく230、2.16kgでのプロピレンポリマー組成物の溶融流量MFRが2~50g/10分を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 段階において、少なくともプロピレン 85 重量%を含み、かつ、プロピレンおよびプロピレン以外の C_2 C_{10} 1 アルケンを有するプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーを重合によって製造し、

第 2 段階において、エチレンと、少なくともプロピレンおよび C_4 C_{10} 1 アルケンから選択されるモノマーとを重合して、少なくともエチレン 90 重量%を含むエチレンポリマーを生成し、

プロピレンポリマー組成物中のエチレンポリマーの量が 10 ~ 50 重量%の範囲で、かつ、ISO 1133 に基づく 230、2.16 kg でのプロピレンポリマー組成物の溶解流量 MFR が 2 ~ 50 g / 10 分を有する、

少なくとも 2 段階方法でのプロピレンポリマー組成物の製造方法。

10

【請求項 2】

第 1 段階で製造されたプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーは、ISO 1133 に基づく 230、2.16 kg での溶解流量 MFR が、5 ~ 150 g / 10 分を有する請求項 1 に請求した方法。

【請求項 3】

第 1 段階でプロピレンホモポリマーを製造し、プロピレンとのエチレンのコポリマーを第 2 段階で製造する請求項 1 または 2 の方法。

【請求項 4】

第 1 と第 2 の重合段階の両方が気相中で行われる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの方法。

20

【請求項 5】

重合活性触媒システムにおいて、第 1 重合段階を圧力 10 ~ 50 バール、温度 50 ~ 100 で行い、

第 1 段階で得られたポリマーを触媒と一緒に中間容器内に導入し、0.01 ~ 5 分間 5 バールよりも低く減圧し、第 1 重合段階の混合ガスの組成とは異なる組成の混合ガスを中間容器内に注入して 5 ~ 60 バールに加圧し、

続いて、ポリマーを触媒と一緒に第 2 重合段階へ移送し、圧力 10 ~ 50 バール、温度 50 ~ 100 でさらに重合する請求項 4 の方法。

【請求項 6】

第 2 段階で形成されるエチレンポリマーを、この重合段階の 1 つまたは複数の反応装置または幾つかの中間容器に幾分のプロピレンなしで導入して製造する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの方法。

30

【請求項 7】

第 2 重合段階が、第 2 段階で形成されたエチレンポリマーの結晶化度よりも小さいエチレン C_3 C_{10} 1 アルケンコポリマーを重合するさらなる段階が引き続き行われて重合する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つの方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに請求したプロピレンポリマー組成物の製造方法に引き続いて、第 2 段階で形成されたエチレンポリマーの結晶化度よりも低いエチレン C_3 C_{10} 1 アルケンコポリマーを混合するポリマー組成物の製造方法。

40

【請求項 9】

第 1 段階で製造されたポリマーがプロピレンコポリマーである請求項 7 または 8 の方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つの方法によって得ることができるプロピレンポリマー組成物。

【請求項 11】

フィルム、繊維または成形品を製造するための請求項 10 に請求したプロピレンポリマー組成物の用途。

50

【請求項 1 2】

請求項 1 0 に請求したプロピレンポリマー組成物を含むフィルム、繊維または成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンポリマー組成物の少なくとも 2 段階方法での製造方法に関し、第 1 段階において、プロピレンおよびプロピレン以外の C_2 - C_{10} 1 アルケンを有するプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーと、少なくとも 85 重量%のプロピレンを重合によって先ず製造し、第 2 段階において、プロピレンおよびさらにモノマーとして用いられる C_4 - C_{10} 1 アルケンとを重合して、少なくとも 90 重量%のエチレンを含むエチレンポリマーを生成し、プロピレンポリマー組成物中のエチレンポリマーの割合が 10 ~ 50 重量%の範囲で、かつ、ISO 1133 に基づく 230、2.16 kg でのプロピレンポリマー組成物の溶融流量 MFR が 2 ~ 50 g / 10 分を有する。

10

さらに、本発明は、上記方法で得られるプロピレンポリマー組成物、フィルム、繊維または成形品としてのプロピレンポリマー組成物の用途、およびプロピレンポリマー組成物を有するフィルム、繊維または成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレンポリマーの強靱性の改良、特に 0 未満の温度範囲における強靱性の改良では、非結晶質または低い結晶化度（例えばエチレンプロピレンコポリマー）のポリマーが、プロピレンポリマーへの強化剤として通常添加される。プロピレンポリマー強化剤が多段階重合方法によって直接製造されるならば最も経済的であると考えられてきた。そのような生成物は、耐衝撃性プロピレンコポリマー、多相プロピレンコポリマー、異相プロピレンコポリマーまたはプロピレンブロックコポリマーと言われる。ポリマー組成物の大きな重量比で標準的に作られる柔軟性に乏しいプロピレンポリマーは、通常マトリックスと言われる物理的凝集相を形成する。

20

【0003】

そのような耐衝撃改質ポリプロピレンにおいて、強靱性の改良は一般的に剛性の減少に関連しているため、2つの性質、すなわち剛性 / 強靱性の比の妥協点を見つける必要がある。しかしながら、プロピレンホモポリマーと比べると、高耐衝撃性プロピレンコポリマーは耐熱変形性および軟化温度が減少するという不利点を有し、それらによって特定の用途に制限される。これは耐衝撃性改質剤として働くエチレンプロピレンコポリマーの存在のためである。

30

【0004】

高耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーは不透明な材料であり、透明性または半透明性が要求される材料には用いることができない。その一方、オレフィンを伴うプロピレンのコポリマーは透明である。これらにおいて、 C_2 - C_{10} 1 アルケンは、通常 1 ~ 10 重量%の量でオレフィンとして一般的に用いられる。しかしながら、これは剛性における有意の減少に関連する。そのようなコポリマーは 0 未満の温度での強靱性の激的な減少が見られる。耐衝撃性改質剤を混合することによって、透明性が有意に悪化させることなく低温強靱性の改良が可能であるが、剛性のさらなる減少がその結果観察される。

40

【0005】

非晶質エチレンプロピレンコポリマーの全部または大部分に代えてポリエチレンを混合することによって、改良された特性を有するプロピレンポリマーの製造が試みられている。EP-A 918068には、ポリプロピレンおよび硬く透明なフィルム状物を細かく粉碎したポリエチレンの配合が開示されている。しかしながら、ポリエチレンの含量は 10 重量%を越えてはいない。EP-A 976785には、予備重合段階にて形成され、ホモポリプロピレンおよびエチレンプロピレンコポリマーと混合された高分子量のポリエチレンの混合物を用いることが開示されている。利点は高溶融強度、良好な透明性および良好な応力白化性である。

50

【0006】

US-A 4,734,459には、良好な低温耐強靱性および良好な応力白化性を有するプロピレンポリマー組成物が開示されている。その組成物は、アイソタクチック指数 >90 を有するポリプロピレンが重合により先ず製造され、次いでエチレン $50\sim95$ 重量%を含むエチレン/1-ブテンコポリマーが重合により製造される2段階の重合方法で得られる。そのようなプロピレンポリマー組成物は、比較できる方法において製造されたプロピレンポリマー組成物（但し、第2段階にて重合されたエチレンを $57\sim88$ 重量%含むエチレン/プロピレンコポリマー）よりも、良好な応力白化性および高剛性が見られる。

【0007】

EP-A 603 723には、プロピレンホモポリマー $70\sim98$ 重量%を含むか、またはモノマー $0.5\sim10$ 重量%とエチレン $60\sim85$ 重量%を含む C_4 、 C_{10} - オレフィンの1つまたはそれ以上と一緒にエラストマーエチレンコポリマー $2\sim30$ 重量%を有するプロピレンコポリマーを含むプロピレンポリマー組成物が開示されている。W0 01/19915には、プロピレンホモポリマー $60\sim95$ 重量%を含むかまたは 15 重量%を上回るモノマーを有するプロピレンコポリマーを含むプロピレンポリマー組成物が開示されており、このポリマーは溶融流量が異なる2つの画分およびモノマー $10\sim40$ 重量%を含む C_4 、 C_{10} - オレフィンの1つまたはそれ以上を有するエチレンコポリマー $5\sim40$ 重量%から構成されている。これらのプロピレンポリマー組成物の不利点は、第2段階の重合においてプロピレン以外の2つのモノマーを用いる必要があるため、製造方法全体が不経済になることにある。

【0008】

経済的に製造でき、特に射出成形またはブロー成形によって成形品の製造に適切であり、良好な低温強靱性と改良された剛性を兼ね備えるプロピレンポリマー組成物を提供することが本発明の目的である。プロピレンコポリマーマトリックスを有するプロピレンポリマー組成物の場合、高い透明性がさらに達成される。さらに、高い耐熱変形性または高い軟化温度のような良好な熱加工特性と、応力白化の低い傾向が達成される。

【0009】

第1段階において、少なくともプロピレン 85 重量%を含み、かつ、プロピレンおよびプロピレン以外の C_2 、 C_{10} 、1-アルケンを有するプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーを重合によって製造し、

第2段階において、エチレンと、少なくともプロピレンおよび C_4 、 C_{10} 、1-アルケンから選択されるモノマーとを重合して、少なくともエチレン 90 重量%を含むエチレンポリマーを生成し、

プロピレンポリマー組成物中のエチレンポリマーの量が $10\sim50$ 重量%の範囲で、かつ、ISO 1133に基づく 230 、 2.16 kgでのプロピレンポリマー組成物の溶融流量MFRが $2\sim50$ g/10分を有する少なくとも2段階方法でのプロピレンポリマー組成物の製造方法によって、我々はこの目的が達成されることを見出した。

【0010】

さらに、本発明の目的は、そのような方法によって得られるプロピレンポリマー組成物であり、プロピレンポリマー組成物の生成物の用途はフィルム、繊維または成形品であり、本発明のプロピレンポリマー組成物を有するフィルム、繊維および成形品である。

【0011】

本発明の方法において、少なくとも2つの異なるポリマーが、少なくとも2段階の重合によって製造される。第1段階の製造のポリマーは、プロピレンと少なくともプロピレン以外の C_2 、 C_{10} 、1-アルケンとからなりかつ少なくともプロピレン 85 重量%を含むプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーである。本発明の目的において、表現プロピレン以外の式 C_2 、 C_{10} 、1-アルケンとは、分枝状または直鎖状、好ましくは直鎖状で、 $2\sim10$ 個の炭素原子を有する1-アルケンに関し、好ましくはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンおよびそれらの混合物である。さらに好ましくは、モノマーがエチレンまたは1-ブテンである。好ましい第1重

10

20

30

40

50

合段階で製造されるプロピレンポリマーは、90～99.5重量%、さらに好ましくは95～98重量%のプロピレンと、0.5～10重量%、さらに好ましくは2～5重量%のコモノマーからなるプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーである。プロピレンコポリマーはプロピレンおよびエチレンのモノマーのみから作られることが特に好ましい。

【0012】

第2重合段階で製造されるエチレンポリマーは、少なくとも90重量%好ましくは95～99.5重量%のエチレンと、10重量%より多くない好ましくは0.5～5重量%のコモノマーを含むエチレンコポリマーである。適当なコモノマーは、分枝状または直鎖状のプロピレンとさらにC₄～C₁₀ 1-アルケンから選択され、好ましくは4～10個の炭素原子を有する直鎖状の1-アルケンであり、特に1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンおよびそれらの混合物である。

10

【0013】

特に好ましいC₄～C₁₀ 1-アルケンは、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンである。第2段階で形成されるエチレンポリマー中のプロピレン含量は、好ましくはC₄～C₁₀ 1-アルケンより大きく、エチレンポリマーはプロピレンおよびエチレンのモノマーのみから作られることが特に好ましい。第2段階で形成されるエチレンポリマーの割合は、プロピレンポリマー組成物の総量に基づき、10～50重量%、好ましくは15～40重量%、さらに好ましくは18～30重量%である。

【0014】

本発明の方法において、重合段階は通常チーグラ ナッタ触媒システムの手段によって行われる。特に、有機アルミニウム化合物b)の形の助触媒と共にチタン含有固形成分a)および電子供与化合物c)を有する触媒システムを用いて作られる。しかしながら、メタロセン化合物または重合活性金属錯体に基づく触媒システムの使用も可能である。

20

【0015】

通常使用されるチーグラ ナッタ触媒システムのチタン含有固形成分a)の製造のために、3価または4価のチタンのハロゲン化物またはアルコキシドが、通常チタン化合物として用いられる。チタンアルコキシドハロゲン化合物または各種チタン化合物の混合物も用いることができる。優先的にはハロゲンとして塩素を含むチタン化合物である。優先的にはチタンとハロゲンのみを含むチタンハロゲン化合物であり、好ましくはチタン塩化物であり、さらに好ましくはチタン四塩化物である。

30

【0016】

チタン含有固形成分a)はさらに少なくとも1つのハロゲン含有マグネシウム化合物を含むことが好ましい。本目的のために、ハロゲンは塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素、好ましくは臭素、特に好ましくは塩素である。ハロゲン含有マグネシウム化合物は、チタン含有固形成分a)の製造で直接使用されるかまたはその製造時に形成される。チタン含有固形成分a)の製造のための適当なマグネシウム化合物は、特にマグネシウムハロゲン化物、特にマグネシウム二塩化物またはマグネシウム二臭化物、または、例えば、ハロゲン化剤との反応、例えばマグネシウムアルキル、マグネシウムアリール、マグネシウムアルコキシドまたはマグネシウムアリールオキシド化合物またはグリニャール化合物といった従来法により得ることができるハロゲンからのマグネシウム化合物である。チタン含有固形成分a)の製造のための適当なハロゲンのないマグネシウム化合物の好ましい例は、n-ブチルエチルマグネシウムおよびn-ブチルオクチルマグネシウムである。好ましいハロゲン化剤は塩素および塩化水素である。しかしながら、チタンハロゲン化物もハロゲン化剤として役立つことができる。

40

【0017】

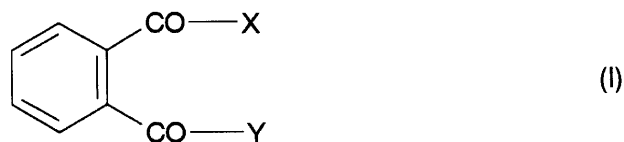
さらに、チタン含有固形成分a)は、電子供与化合物、例えば一官能価または多官能価カルボン酸、カルボキシル無水物またはカルボキシルエステルや、ケトン、エーテル、アルコール、ラクトンまたは有機リンまたは有機シリコン化合物を含むことがさらに有利である。

50

【0018】

チタン含有固形成分のうちの電子供与化合物としては、式(I)

【化1】



のカルボン酸誘導体および特にフタル酸誘導体が好ましく、XおよびYはそれぞれ塩素または臭素原子または C_1 - C_{10} アルコキシラジカルまたは両者が無水官能の酸素を共に意味する。特に好ましい電子供与化合物は、XおよびYはそれぞれ C_1 - C_8 アルコキシラジカルのフタル酸エステルである。フタル酸エステルの好ましい例は、ジエチルフタレート、ジ-n-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジ-n-ペンチルフタレート、ジ-n-ヘキシルフタレート、ジ-n-ヘプチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレートまたはジ-2-エチルヘキシルフタレートである。

10

【0019】

チタン含有固形成分のうちのさらに好ましい電子供与化合物は、3または4員のジエステル、置換または非置換のシクロアルキル-1,2-ジカルボン酸、および置換のベンゾフェノン-2-カルボン酸のモノエステルまたは置換のベンゾフェノン-2-カルボン酸それら自体である。これらのエステルの製造に用いられるヒドロキシ化合物は、通常のエステル化反応におけるアルカノール、例えば1以上の C_1 - C_{10} アルキル類をも担持してもよい C_1 - C_{15} アルカノールまたは C_5 - C_7 シクロアルカノール、または C_6 - C_{10} フェノールである。

20

各種電子供与化合物の混合物を用いることも可能である。

【0020】

チタン含有固形成分a)の製造において、一般的にマグネシウム化合物モル当たり通常電子供与化合物0.05~2.0モル、好ましくは0.2~1.0モル使用される。

加えて、チタン含有固形成分a)は、担体として無機酸化物をさらに含んでいてもよい。通常、平均粒子径5~200 μm 、好ましくは20~70 μm の微粉末無機酸化物が担体として用いられる。本発明の目的のために、平均粒子径は、コールターカウンター分析により測定された粒子サイズ分布の体積基準の平均(中央値)である。

30

【0021】

微粉末無機酸化物の粒子は、主に、平均粒子径1~20 μm 、特に1~5 μm を有する一次粒子にて構成されるのが好ましい。一次粒子は、無機酸化物のヒドロゲルの微粉碎によって通常得られる多孔質で粒状の酸化物粒子である。一次粒子はそれらをさらに加工する前に篩にかけることも可能である。

【0022】

好ましい無機酸化物は、例えばこの多孔物が水または脂肪族アルコールと混合された粉碎ヒドロゲルを噴霧乾燥によって得ることができる。そのような微粉末無機酸化物は市販もされている。

40

【0023】

さらに、微粉末無機酸化物は通常0.1~10 cm^3/g 、好ましくは1.0~4.0 cm^3/g の細孔容積および10~1000 m^2/g 、好ましくは100~500 m^2/g の比表面積を有し、これらの値はDIN66133に基づく水銀ポロシメトリー(porosimetry)およびDIN66131に基づく窒素吸着によって測定される。

【0024】

適当な無機酸化物は、特に、シリコン、アルミニウム、チタンまたは周期律表の1または2族の金属の1つの酸化物である。特に好ましい酸化物は、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物およびシートシリケートおよび特にシリカゲルの形態でのシリコン酸化物である。アルミウムシリケートまたはマグネシウムシリケートのような酸化物を混合して

50

用いることもできる。

【0025】

無機酸化物は、それらの表面に水分を有しているものを担体として用いてもよい。この水分はヒドロキシル基の形成において吸着により一部が物理的に結合および一部が化学的に結合する。無機酸化物の水分含量は、熱または化学処理によって低減または全て除去することができる。化学処理の場合、 SiCl_4 、クロロシランまたはアルミニウムアルキルのような従来の乾燥剤が通常用いられる。適当な無機酸化物の水分含量は、0～6重量%である。さらなる処理なしに市販品からなる無機酸化物の使用が好ましい。

【0026】

マグネシウム化合物および無機酸化物は、無機酸化物モル当たりのマグネシウム化合物の0.1～1.0モル、特に0.2～0.5モルのような量をチタン含有固形成分a)中に存在するのが好ましい。

さらに、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノールまたは2-エチルヘキサノールまたはそれらの混合物のような C_1 - C_8 -アルカノールが、チタン含有固形成分a)の製造において一般的に用いられる。エタノールの使用が好ましい。

【0027】

チタン含有固形成分はそれ自体は公知の方法により製造することができる。

例えば、EP-A 45975、EP-A 45977、EP-A 86473、EP-A 171200、GB-A 2111066、US-A 4,857,613およびUS-A 5,288,824に開示されている。DE-A 19529240からの公知のプロセスが好適に用いられる。

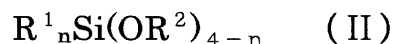
【0028】

助触媒として適するアルミニウム化合物b)は、トリアルキルアルミニウム、および、アルキル基がアルコキシ基または例えば塩素あるいは臭素であるハロゲン原子により置換されたこのタイプの化合物の両方を含む。アルキル基は同一または異なることができる。直鎖状または分枝状のアルキル基が可能である。それぞれ1～8個の炭素原子を有するアルキル基であるトリアルキルアルミニウム、例えば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、トリオクチルアルミニウムまたはメチルジエチルアルミニウムまたはそれらの混合物の使用が好ましい。

【0029】

アルミニウム化合物b)以外に、さらなる助触媒として、一官能価または多官能価のカルボン酸、カルボン酸無水物またはカルボキシルエステル、ケトン、エーテル、アルコール、ラクトンおよび有機リンおよび有機シリコン化合物のような電子供与化合物c)が、チタン含有固形成分a)の製造に用いられる電子供与化合物と同一または異なることができる電子供与化合物c)と共に通常用いられる。化合物c)としての好ましい電子供与化合物は、式(II)の有機シリコン化合物

【化2】



であって、 R^1 は同一または異なって、それぞれ C_1 - C_{20} アルキル基、置換基として C_1 - C_{10} アルキル基をも担持してもよい5～7員のシクロアルキル基、 C_6 - C_{18} アリール基または C_6 - C_{18} アリール- C_1 - C_{10} アルキル基であり、 R^2 は同一または異なって、それぞれ C_1 - C_{20} アルキル基であり、nは1、2または3である。特に好ましい化合物は、 R^1 が C_1 - C_8 アルキル基または5～7員のシクロアルキル基であり、 R^2 が C_1 - C_4 アルキル基であり、nが1または2である。

【0030】

これらの化合物のうち、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、イソプロ

10

20

30

40

50

ピル tert ブチルジメトキシシラン、イソブチル sec ブチルジメトキシシランおよびイソプロピル sec ブチルジメトキシシランを特に挙げることができる。

【0031】

助触媒 b) および c) は、アルミニウム化合物 b) からのアルミニウムとチタン含有固形化合物 a) からのチタンの原子比が 10 : 1 ~ 800 : 1、特に 20 : 1 ~ 200 : 1 であり、アルミニウム化合物 b) と電子供与化合物 c) のモル比が 1 : 1 ~ 250 : 1、特に 10 : 1 ~ 80 : 1 のような量の使用が好ましい。

【0032】

チタン含有固形化合物 a) および助触媒、つまり一般的に用いられるアルミニウム化合物 b) および電子供与化合物 c) は、共にチーグラ ナッタ触媒システムを形成する。

本発明の方法において、メタロセン化合物または重合活性金属錯体に基づく触媒システムは、重合反応器において使用することもできる。

【0033】

本発明の目的のために、メタロセンは有機配位子との周期律表の 3 ~ 12 族の金属錯体であり、この錯体はメタロセニウムイオンの形成に有能な化合物と一緒に効果的な触媒システムを与える。本発明の方法における使用のために、メタロセン錯体は一般的に触媒システムで支持された形態で存在する。担体としてしばしば無機酸化物が使用される。好ましいのはチタン含有固形成分 a) の製造のためにも使用される上記の無機酸化物である。

【0034】

メタロセンは通常中心原子としてチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを含有するものが用いられ、好ましくはジルコニウムである。一般的に、中心原子は 1 つの結合を介して少なくとも 1 つの一般的に置換されたシクロペンタジエニル基さらなる置換基に結合される。さらなる置換基はハロゲン、水素または有機ラジカルが可能であり、好ましくはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素または C₁ - C₁₀ アルキル基である。

好ましいメタロセンは、2 つの置換シクロペンタジエニル基と 2 つの結合を介して結合している中心原子を含み、シクロペンタジエニル基の置換基が、両方のシクロペンタジエニル基に結合していることが特に好ましい。特に好ましい錯体は、そのシクロペンタジエニル基が、隣接する 2 つの炭素原子上の環状基によってさらに置換されたものである。

【0035】

好ましいメタロセン化合物として、中心原子にも結合されるラジカルによって置換されている唯一つのシクロペンタジエニル基を含有する化合物も含む。

適当なメタロセン化合物の例は、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン 9-フローレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチルベンジインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライドおよびジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライドおよび対応するジメチルジルコニウム化合物である。

【0036】

メタロセン化合物は公知でありそれ自体公知の方法によって得ることもできる。加えて、メタロセン触媒システムは助触媒としてメタロセニウムイオンの形成に有能な化合物をさらにも含む。適当な助触媒は、強い、非荷電のルイス酸、ルイス酸陽イオンを有するイオン化合物または陽イオンとしてのブレンステッド酸を含むイオン化合物である。例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートまたは N,N-ジメチルアニリニウム塩である。開環または環状アルミノキサン化合物

10

20

30

40

50

は、メタロセニウムイオンの形成に有能な化合物であり、したがって助触媒として同様に適している。これらは通常トリアルキルアルミニウムと水との反応によって製造することができ、一般的に様々な長さの直鎖状および環鎖状分子の両方の混合物が形成される。さらに、メタロセン触媒システムは、周期律表の1、2または13族の金属の有機金属化合物、例えばn-ブチルリチウム、n-ブチル-n-オクチルマグネシウムまたはトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムまたはトリメチルアルミニウムを含むことができる。

【0037】

本発明の方法は、一般的な反応器カスケード(cascade)の形態での少なくとも2連続重合段階からなる。C₂ - C₁₀ アルケンの重合に使用されている従来の反応器を用いることができる。

10

【0038】

重合は塊状、懸濁、気相または超臨界媒体中で公知の方法により行うことができる。重合は回分式、また好ましくは連続式にて行うことができる。溶液方法、懸濁方法、攪拌気相方法または気相流動床方法は全て可能である。溶剤または懸濁媒体としては、不活性炭化水素、例えばイソブタンまたは他にそれら自身のモノマーを使用することができる。2つまたはそれ以上の反応器にて本発明の1つまたはそれ以上の段階を行うことも可能であり、例えば、プロピレンホモポリマーまたはコポリマーの製造は、この成分の分子量分布の広がり達成するための異なる量の分子量調整剤を使用する反応器カスケードで初めに形成される。反応器のサイズは本発明の方法において決定的に重要ではない。反応器のサイズは反応ゾーンまたは個々の反応ゾーンにおいて達成される生産量によって決定される。

20

【0039】

本発明の方法は、組成が最初の2つの段階のものと異なるさらなるポリオレフィンポリマー組成物を形成するさらなる段階を含むこともできる。その段階の順序は本発明の方法のために重要ではなく、すなわち、プロピレンポリマー組成物の個々の成分はどんな順序の連続重合によっても形成することができるが、第1段階として示される重合段階におけるプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーの製造が初めて、続いてこの上に第2段階として示される重合段階におけるエチレンポリマーの重合を行うことが好ましい。

30

【0040】

第2段階における重合は気相中で行う方法が好ましい。プロピレンホモポリマーまたはコポリマーの前重合はどちらも塊状、すなわち、懸濁媒体として液体プロピレン中または同様に気相中で行うことができる。全ての重合段階が気相中で行われる場合、連続して接続され粉末形態での反応床が縦形攪拌器の手段で動きが維持される攪拌気相反応器のカスケードを用いるのが好ましい。反応床は一般的に各反応器で重合されたポリマーを含む。プロピレンホモポリマーまたはコポリマーの重合が最初に塊状で行われる場合、1つまたはそれ以上のループ反応器および1つまたはそれ以上の気相流動床反応器を用いるのが好ましい。製造はマルチゾーン反応器において行うこともできる。

【0041】

本発明の方法の特に好ましい実施態様は、連続して接続され、粉末形態での反応床が縦形攪拌手段によって動きが維持される攪拌気相反応器のカスケードの使用が好ましい。この目的のために、自由立型螺旋攪拌器を有する反応器が好適に用いられる。

40

【0042】

本発明の方法の第1重合段階におけるプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーの製造は、通例の反応条件下で行われるのが一般的であり、重合活性触媒システムの存在下において、好ましくは圧力10~50バール、さらに好ましくは15~40バール、温度50~100、さらに好ましくは60~90、平均滞留時間0.3~5時間、特に0.8~4時間である。

【0043】

50

第1重合段階で得られるポリマーは、触媒システムを用いて一緒に中間容器 (intermediate vessel) 中に導入するのが好ましい。使用する中間容器は C_2 、 C_{10} 、1-アルケンの重合のために通常用いられる反応器または容器である。適当な中間容器の例は、円筒形容器、攪拌タンクまたはサイクロンである。中間容器内に、第1重合段階から放出されたポリマーを最初に5バール未満、好ましくは3.5バール未満に、0.01~5分間、特に0.2~4分間減圧する。この間、ポリマーkg当たりの C_1 、 C_8 、アルコール0.001g~10g、好ましくは0.001g~1.0gが、さらなる重合反応の調整をよりよく達成するためにプロピレンホモポリマーまたはコポリマーに加えらる。この目的のためにイソプロパノールが特に有用であるが、エタノールまたはグリコールも有用である。

10

【0044】

中間容器の温度は通常10~80、特に20~70である。中間容器内の圧力は、第1重合段階の混合ガスの組成とは異なる組成の混合ガスを注入することにより、再度連続的に5~60バール、特に10~50バールに増大させる。中間容器内の圧力増加は、第2重合段階の混合ガスの組成を有する混合ガスを用いることで好ましく達成される。反応混合物も当該分野の従来 of 帯電防止剤、例えば脂肪アルコールのポリグリコールエーテル、脂肪酸およびアルキルフェノール、アルキルサルフェートおよびアルキルホスフェートおよび第4級アンモニウム化合物と一緒に中間容器内で反応できる。

【0045】

触媒を含むポリマーはその後、中間容器から放出され、第2重合段階へ導入される。第2重合段階において、エチレンの少なくとも90重量%を含有するエチレンポリマーが、その後、好ましくは圧力10~50バール、さらに好ましくは10~40バール、温度50~100、さらに好ましくは60~90、平均滞留時間0.5~5時間、さらに好ましくは0.8~4時間で重合される。

20

【0046】

第2重合段階において、 C_1 、 C_8 、アルコール好ましくはイソプロパノール、グリコールまたはエタノールを、0.001g~10g、特に0.005g~0.5g、プロピレンコポリマーkg当たりに対して加えることができる。この添加は、中間容器内での添加に代えてまたは別に行うことができる。

【0047】

第2重合段階にて生産される少なくとも90重量%のエチレンを含有するエチレンポリマーの割合は、プロピレンポリマー組成物に基いて、10~50重量%、好ましくは12~40重量%、さらに好ましくは15~30重量%である。

30

【0048】

本発明の少なくとも2段階方法で製造されるポリマーの分子量は、例えば水素のような重合技術において通常知られた一般的な調整剤によって制御および設定することができる。調整剤の一部は、触媒活性重合調整剤、すなわち触媒活性作用の化合物に用いることもできる。さらに、帯電防止剤は中間容器だけでなく重合反応器へも導入することができる。

【0049】

本発明のプロピレンポリマー組成物の230、2.16kgでのISO1133に基く溶融流量MFRは、2~50g/10分、好ましくは3~30g/10分の範囲である。第1重合段階で得られるポリマーの溶融流量は5~150g/10分とすることができ、第2重合段階で得られるエチレンポリマーのMFRは独立で2~50g/10分の範囲に変化ができる。

40

【0050】

本発明のプロピレンポリマー組成物において、第2重合段階で形成されるエチレンポリマーの重量平均分子量 M_w の第1重合段階で製造されるプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーの重量平均分子量 M_w に対する比率は、1.1~7、さらに好ましくは1.4~5の範囲である。

50

【0051】

本発明のプロピレンコポリマー組成物は、経済的に製造することができると共に、低温強靭性と剛性の良好な組み合わせを示す。さらに、それらは高い耐熱変形性または高い軟化温度と応力白化の低下といった良好な熱機械特性を有している。第1重合段階で製造されたポリマーである本発明のプロピレンコポリマー組成物は、高い透明性をさらに与えるプロピレンコポリマーである。

【0052】

さらに、本発明のプロピレンポリマー組成物の特性は、特に第1重合段階でのポリマーがプロピレンコポリマーで、低結晶度のエチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーの第2段階で生産されたエチレンポリマーを添加するとさらに改良できる。

10

【0053】

第2重合段階の後、さらなる重合段階においてプロピレンポリマー組成物上でエチレン C_3 C_{10} アルケンコポリマーの重合を行うことができる。異なる実施態様によれば、予め別に製造されていたエチレン C_3 C_{10} アルケンコポリマーを、さらなる方法段階において従来の混合機、例えば2軸押出機のような押出機または混練機にてプロピレンポリマー組成物に混合することができる。

【0054】

第2段階にて形成されたエチレンポリマーよりも結晶性が低い適当なエチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーは、例えば、エチレン50~97モル%および C_3 C_{10} 1-アルケン3~50モル%を含むエチレンのコポリマーである。第2段階にて形成されたエチレンポリマーよりも結晶性が低い好ましいエチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーは、例えば、密度 0.91 g/cm^3 以下のエチレンコポリマーである。エチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーの重量平均分子量は好ましくは20000~250000 g/モル、さらに好ましくは100000~200000 g/モルである。

20

【0055】

エチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーの追加は、プロピレンポリマー組成物の耐衝撃強さを一般的に向上させる。強靭性が増加すると通常減少する剛性は、エチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーのタイプによって影響されるかもしれない。エチレン C_3 C_{10} 1-アルケンコポリマーのタイプによって他の特性も変化する。特に、エチレン/プロピレンコポリマーが用いられると、結果として生じた混合物は良好な耐衝撃強さと良好な透明性を示す。エチレン/1-オクテンコポリマーを用いて生じた混合物は、特に、良好な耐衝撃強さと良好な剛性を有する。エチレン/1-ヘキセンコポリマーが加えられた混合物は、特に良好な耐衝撃強さと良好なノッチ付耐衝撃強靭性を示す。

30

本発明のプロピレンポリマー組成物はとりわけフィルム、繊維および成形品の製品に適している。

【実施例】

【0056】

(実施例1~3および比較例A~C)

本発明による実施例1~3および比較例A~Cは、以下の方法により製造されたチタン含有固形成分を含むチーグラ ナッタ触媒システムを用いて行われた。

40

【0057】

第1の工程において、平均粒径 $30 \mu\text{m}$ 、気孔容積 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ および比表面積 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ を有するシリカゲル微粉末を、 SiO_2 モル当たり0.3モルのマグネシウム化合物を用いて、 n -ブチルオクチルマグネシウムの n -ヘプタン溶液に混合した。シリカゲル微粉末も、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の一次粒子の平均粒子サイズ、直径 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の空隙およびチャンネルを、体積気孔率による巨視的比率および全粒子におけるチャンネル約15%と共に有している。懸濁液は95 で45分間攪拌され、それから20 に冷却され、その後、有機マグネシウム化合物に基き、水素ハロゲン化物の10倍モル量を通した。60分後、反応生成物をマグネシウムモル当たり3モルのエタノールと連続的に攪拌しながら混合した。この混合物を80、0.5時間攪拌し、引き続き、マグネシウム1モルに基く

50

各ケースにおいて、四塩化チタン 7.2 モルおよびフタル酸ジ-n-ブチル 0.5 モルと混合した。混合物を引き続き 100、1 時間で攪拌し、この方法により得られた固形物を濾過し、エチルベンゼンにて数回洗浄した。

【0058】

固形生成物を 10 体積% 強の四塩化チタンのエチルベンゼン溶液にて 125 で、3 時間抽出した。その後、固形生成物を濾過により抽出剤から分離し、四塩化チタン 0.3 重量%のみ含有するまで n-ヘプタンにて洗浄した。

チタン含有固形成分は、Ti 3.5 重量%、Mg 7.4 重量%、Cl 28.2 重量%を含む。

【0059】

チタン含有固形成分に加えて、トリエチルアルミニウムおよびジメトキシイソブチルイソプロピルシランが助触媒として、US-A 4,857,613 および US-A 5,288,824 に教示された同様の方法で用いられた。実施例 1~3 での方法は、連続的にそれぞれ結合され、かつ自立型螺旋攪拌器を備え、それぞれ 200 L の容積を有する 2 つの攪拌オートクレーブ内にて行なわれる。両方の反応器はプロピレンポリマー微粉末の攪拌固定床を有している。

【0060】

プロピレンは気体の形態で第 1 の重合反応器内へ導入され、表 1 に示す平均滞留時間、圧力および温度で重合した。上記固形成分は、通常長い時間で、第 1 の重合反応器から連通した第 2 の重合反応器への材料移送量が表 1 で示されたような量で測定された。この成分は圧力調整のために加えられた新たなプロピレンと一緒に測定された。実施例 3 において、エチレンがされに加えられた。60~最大 90 ml/h の量のトリエチルアルミニウム(ヘプタン溶液 1 モルの形態)および 70~最大 120 ml/h の量のイソブチルイソプロピルジメトキシシラン(ヘプタン溶液 0.125 モルの形態)がさらに触媒成分として反応器内で同様に測定された。溶融流量(ISO 1133 に基く MFR 230 / 2.16 kg)の調整のために、水素も測定された。反応ガス中の水素とエチレンの濃度はガスクロマトグラフィーによって監視された。

【0061】

ポリマー粉末を反応器中に延ばされた管を通して一時的にガス抜きによる間隔を置いて反応器から除去した。第 1 の反応器内で形成されたプロピレンホモポリマーまたはコポリマーは、このように触媒と一緒に不連続的に中間容器へ導入され、そこでイソプロパノール(ヘプタン溶液 0.5 モルの形態)と反応させる。イソプロパノールの添加量は、第 2 反応器で形成されるエチレンポリマーに対する第 1 反応器で得られるプロピレンホモポリマーまたはコポリマーの重量比のごとくであり、その値は表 1 に示されている。中間容器において、圧力はそれぞれのケースで 1 バールに減少し 30 秒間維持され、その後第 2 反応器中の成分に対応するガス混合物の注入により 30 バールに増加した。

【0062】

ポリマー粉末をその後、中間容器から第 2 反応器へ不連続的に導入した。そこで、エチレンとプロピレンの混合物が、表 1 に対応する全圧、温度および平均滞留時間で重合した。各ケースでの反応ガス中のエチレンの割合は、表 1 から見ることができる。第 1 反応器で形成されたポリマーと第 2 反応器で形成されたポリマーの重量比は、イソプロパノールの添加により制御され、同様に表 1 に示されている。第 2 反応器で形成されたエチレンポリマーの割合は、移送量と放出量の差に基く関係、(第 2 反応器からの生産量 - 第 1 反応器からの生産量) / 第 2 反応器からの生産量、によって与えられる。

【0063】

比較例 A~C の重合は、同じチーグラ-ナッタ触媒システムを用いた実施例 1~3 の重合に類似するが、第 2 反応器中のエチレンの濃度を低くして行なわれた。さらに、第 1 反応器で形成されたプロピレンホモポリマーまたはコポリマーは、第 1 反応器から第 2 反応器へ直接接触媒と一緒に送られた。第 2 反応器で形成されたエチレン-プロピレンコポリマーの量を調整するイソプロパノールもそこへ添加された(0.5 モルヘプタン溶液の形態)。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

実施例 1 ~ 3 および比較例 A ~ C の重合条件を 1 に示す。実施例 1 ~ 3 で得られたポリマーの幾つかの分析的な特徴も表 1 に報告する。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

	実施例 1	比較例 A	実施例 2	比較例 B	実施例 3	比較例 C
反応器 I						
圧力 (I) [バール]	32	32	32	32	20	20
温度 (I) [°C]	80	80	80	80	70	70
水素 (I) [体積%]	6.8	7.3	2.2	1.8	1.5	1.4
エチレン (I) [体積%]	0	0	0	0	1.2	2.0
イソブチルイソプロピルジ メトキシシランの量 (0.125 M) [ml/h]	103	104	103	100	69	71
トリエチルアルミニウムの 量 (1 M) [ml/h]	90	90	90	91	60	60
滞留時間 (I) [h]	1.5	1.5	1.5	1.5	2.3	2.3
MFR (I) [g/10 分]	120	150	20	13	9	9
移送材料の量 [kg/h]	30	30	30	30	20	20
PP(I)中のエチレン [重量%]	0	0	0	0	2.4	n.d.
反応器 II						
圧力 (II) [バール]	20	15	20	15	20	23
温度 (II) [°C]	70	70	70	70	70	70
水素 [体積%]	15.5	1.7	14.2	1.1	1.5	1.2
エチレン [体積%]	61.0	30	61.3	30	95.6	30
滞留時間 [h]	1.2	1.4	1.1	1.4	1.8	2.2
生産量 [kg/h]	37.5	33	40	35	25	25
重量比 PP(I):PE(II)	4:1	10:1	3:1	6:1	4:1	4:1
割合 PE(II) [重量%]	20	9	25	14	20	20
PE(II)中のエチレン [重量%]	99.5	65.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MFR (II) [g/10 分]	28	30	6	6	4	3
M _w PP(I) [g/モル]	207 000	n.d.	238 000	n.d.	273 000	n.d.
M _w PE(II) [g/モル]	349 000	n.d.	428 000	n.d.	1233 000	n.d.

10

20

30

40

【 0 0 6 6 】

実施例および比較例の重合にて得られたポリマー粉末に、標準添加剤混合物を粒子化の間添加した。造粒は、ウェルナーアンドブフライダーの 2 軸押出機を長さ / 直径の比 9 : 1 を有するスクリュウを用い、熔融温度 220 および滞留時間約 3 分で行なった。イルガノックス 1010 (チバスペシャリティケミカルズ) の 0.05 重量%、イルガフォス 168 (チバスペシャリティケミカルズ) の 0.05 重量%、カルシウムステアレートの 0.1 重量% およびミラード 3988 (ビス - 3, 4 - ジメチルベンジリデン - ソルビトール、ミリケンケミカル) の 0.24 重量% を含むプロピレンコポリマー組成物が得られた。

プロピレンポリマー組成物の特性を表 2 に示した。

50

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

	実施例 1	比較例 A	実施例 2	比較例 B	実施例 3	比較例 C
MFR (230°C/2.16 kg) [g/10 分] / ISO 1133	28	30	6	6	3	3
引張 E 弾性率 [MPa]/ISO 527	1740	1640	1625	1282	1390	866
降伏応力 [MPa]/ISO 527	33	27	32	27	34	21
シャルピー衝撃強さ (+23°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	83	72	NF	NF	NF	NF
シャルピー衝撃強さ (0°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	55	36	190	158	147	135
シャルピー衝撃強さ (-20°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	44	31	130	107	63	68
耐熱変形性 HDT B [°C]/ISO 75-2 法	109	99	96	70	83	64
ピカーB 軟化温度 [°C]/ISO 306 VST/B50	94	83	92	70	81	58
応力白化 (23°C) [mm]/ドーム法	9.2	14.8	7.9	14.3	0	6.7
応力白化 (60°C) [mm]/ドーム法	9.5	13.4	8.4	13.4	0	7.1
曇り価 (1 mm) [%]/ASTM D 1003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	39	38

NF: 割れなし

【 0 0 6 8 】

本発明による実施例と比較例との比較では、同じ流動性およびほぼ同じか幾分良好な靱性を示し、良好な耐熱変形性および良好な応力白化性が組み合わされた本発明のプロピレンポリマーがはっきりと見られる。

【 0 0 6 9 】

(実施例 4 ~ 6)

上記の標準添加剤混合物の他に、実施例 3 で得られたポリマー粉末は粒子化の間、エチレン - C₃ - C₁₀ - 1 - アルケンコポリマーとも混合された。造粒は実施例 1 ~ 3 で報告された同じ条件下で行なわれた。そこから、イルガノックス 1010 (チバスペシャルティケミカルズ) の 0.05 重量%、イルガフォス 168 (チバスペシャルティケミカルズ) の 0.05 重量%、カルシウムステアレートの 0.1 重量% およびミラード 3988 (ビス - 3, 4 - ジメチルベンジリデン - ソルビトール、ミリケンケミカル) の 0.24 重量% および以下に示すエチレン - C₃ - C₁₀ - 1 - アルケンコポリマーの 10 重量% の各ケースを含むプロピレンコポリマー組成物が得られた。

【 0 0 7 0 】

実施例 4 において、用いたエチレン - C₃ - C₁₀ - 1 - アルケンコポリマーは、ムーニー粘度 (125) : 33、重量平均分子量 M_w : 172000 g / モル、M_w / M_n : 2 およびエチレン含量 : 69 モル% を有するエチレン / プロピレンコポリマーであった。

【 0 0 7 1 】

実施例 5 において、用いたエチレン - C₃ - C₁₀ - 1 - アルケンコポリマーは、比重 : 0.906 g / cm³、MFR (190 / 21.6kg) : 22 g / 10分、重量平均分子量 M_w : 114000 g / モル、M_w / M_n : 2.4 および 1 - ヘキセン含量 : 3 モル% を有するエチレン / 1 - ヘキセンコポリマーであった。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

実施例 6 において、用いたエチレン - C₃ - C₁₀ - 1 - アルケンコポリマーは、比重：0.870 g / cm³、MFR (190 / 2.16kg) : 1 g / 10分、重量平均分子量 M_w : 152000 g / モル、M_w / M_n : 2.2 および 1 - オクテン含量 : 24 モル% を有するエチレン / 1 - オクテンコポリマーであった。

実施例 4 ~ 6 のプロピレンポリマー組成物の特性を、実施例 3 のプロピレンポリマー組成物の特性と一緒に表 3 に報告する。

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
MFR(230°C/2.16 kg) [g/10 分] / ISO 1133	3	2	2	2
引張 E 弾性率[MPa]/ISO 527	1390	1068	1084	1140
降伏応力[MPa]/ISO 527	34	26	26	27
シャルピー衝撃強さ (+23°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	NF	NF	NF	NF
シャルピー衝撃強さ (0°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	147	NF	NF	NF
シャルピー衝撃強さ (-20°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	63	101	161	107
シャルピーノッチ付衝撃強さ (+23°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eA	10.7	9.5	13.7	7.7
曇り価 (1 mm) [%]/ASTM D 1003	39	45	69	62

10

20

【 0 0 7 4 】

実施例 3 と共に実施例 4 ~ 6 の比較では、エチレン - C₃ - C₁₀ - 1 - アルケンコポリマーの添加は、本発明のプロピレンポリマー組成物の耐衝撃強さの増加を、その他の特性を損なうことなく明確に示している。実施例 4 は実施例 3 よりも僅かに透明性が低く、その上実施例 6 においては剛性が僅かな程度減少する。実施例 5 は耐衝撃強さ、特にノッチ付耐衝撃強さがはっきりと減少している。

30

【 0 0 7 5 】

(分析)

用途に関するテストおよびそれら自体のテストのために必要なテスト標本の作製は、表 3 に示す基準に基づいて行なわれた。第 2 反応器で形成されたエチレンポリマーの割合は、マスバランス (mass balance) の方法の他に、B. Monrabal, J. Appl. Polym. Sci. 52(1994), 491-499 に開示されたような CRYSTAF (結晶化分析分別) の方法による分析によっても測定された。ここで、分離は、温度が低下するにつれてポリマー溶液からの結晶化による沈殿方法によって行なわれた。沈殿画分は、擬似連続的、すなわち各ケースにおいて 3 ~ 5 の冷却段階後に徐々に分離され、残留溶液のポリマー含量が測定される。1,2-ジクロロベンゼンが溶媒として用いられ、ポリマー溶液は 0.03 重量% の濃度を有する。冷却は 95 ~ 30 の範囲に速度 0.1 / 分で行なわれた。IR 検出器が 2875 cm⁻¹ で溶液のポリマー含量の測定のために用いられた。

40

【 0 0 7 6 】

生成物画分の測定分析データのために、準備されたポリマーは、キシレン溶液の逐次冷却による分別結晶法により予備的に分離された。この目的のために、画分が最も容易に分

50

離された温度が、連続CRYSTAF(ポリマーに対する温度の溶解度の最小微分曲線)から測定された。ポリマーサンプルはその後キシレン中で加熱により溶解され、その溶液はこの温度で冷却され、その沈殿画分は分離され、続いて残留溶液は20℃に冷却され、沈殿画分が再び分離された。主としてエチレンポリマーからなる画分および主としてプロピレンホモポリマーまたはコポリマーからなる画分が得られた。

【0077】

重量平均分子量 M_w およびモル重量分布 M_w/M_n が、ウォーターズ提供のGPC装置150Cを用いて1,2,4-トリクロロベンゼン中145℃でゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定された。データの評価は、HS-エントウィックラングスゲセルシャフト フォー ピッセンズシャフトリシェ ハード-アンド ソフトウエア mbH, オーバーヒルバーシェイム提供のソフトウエアWin-GPCを用いて行なわれた。カラムは、 $100 \sim 10^7$ g/モルのモル重量を有する標準ポリプロピレンの手段により検量された。

10

【0078】

耐熱変形性HDT BはISO75-2法に基いて行なわれた。Bは寸法120×10×4 mmを有する射出成形試験体がいられる。

E弾性率および降伏応力はISO527-2:1993に基いて測定された。

全長150 mmおよび平行範囲80 mmを有するタイプ1の試験体は、熔融温度250℃、成形面温度30℃にて射出成形された。後結晶化を生じさせるために、試験体は温度および湿度が標準条件下、つまり23/50%の大気湿度で7日間保管された。テストはズウィック-ローエル タイプZ022テスターを用いて行なわれた。E弾性率の測定における置換測定システムは1 μmの分解能を有する。E弾性率の測定値における歪率は、1 mm/分そうでなければ50 mm/分であった。E弾性率の測定値における弾性限度は0.05~0.25%の範囲であった。

20

【0079】

応力白化性はドーム法により評価された。ドーム法において、応力白化は、質量250 gの落槍、直径5 mmの圧子およびドーム半径25 mmを用いて落槍装置によりDIN53443パート1に基いて測定された。落下距離は50 cmであった。用いられた試験体は、直径60 mm、厚さ2 mmの円形ディスク射出成形品であった。試験体は、熔融温度250℃、成形面温度30℃で射出成形された。テストは23および60℃で、各試験体について1回のみ行なった。テストにおいて、試験体が先ず支持リング上にクランプなしで置かれ、続いて落槍が放たれた。5つの試験体は各ケースについてテストされ、平均値が計算された。可視応力白化領域の直径がmmで報告され、円形ディスクのこの領域側と反対側の流れ方向およびそれに対して垂直な衝撃が測定器具によって測定され、2つの値の平均値が計算された。

30

【0080】

曇り価の測定が標準ASTM D 1003に基いて行なわれた。その値はミラード3988の2400ppmを含む試験体について測定された。試験体は端面長さ6×6 cm、厚さ1 mmの射出成形プレートである。試験体は熔融温度250℃、成形面温度30℃にて射出成形された。後結晶化を生じさせるために室温で7日間保管した後、パシフィック サイエントフィック提供のハゼガードシステムXL211のクランプ装置の前の嵌め込み口に試験体をクランプし、続いて測定を行なった。テストは23℃で、各試験体について中央を1回試験した。5つの試験体は各ケースについてテストされ、その平均値が計算された。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/08258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/06 C08L23/12 C08F297/08 C08F2/34 C08J5/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 918 068 A (CHISSO CORP) 26 May 1999 (1999-05-26) cited in the application page 5, column 21 -page 10, column 48; claims; tables	1-4,9-12
X	EP 0 704 463 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 3 April 1996 (1996-04-03) page 2, line 48 page 16, line 1 -page 22, line 29; claims 1,9	1-4,6-12
X	EP 0 433 990 A (HOECHST AG) 26 June 1991 (1991-06-26) claims	1-4,6-12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 November 2003		Date of mailing of the international search report 04/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-8018		Authorized officer Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/08258

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 734 459 A (CECCHIN GIULIANO ET AL) 29 March 1988 (1988-03-29) cited in the application claims 1,3,5; table 2 ---	1-4,6-12
A	EP 0 792 914 A (NITSUI PETROCHEMICAL IND) 3 September 1997 (1997-09-03)	1-9
X	page 5, line 31 - line 34 page 6, line 30 -page 9, line 48; claims ---	10-12
X	EP 0 889 064 A (BASF AG) 7 January 1999 (1999-01-07) column 12, line 37; claim 10 ---	1-4,9-12
X	EP 1 211 289 A (BOREALIS GMBH) 5 June 2002 (2002-06-05) page 3, line 16 -page 4, line 27; claims ---	1,7,8
A	EP 0 603 723 A (HIMONT INC) 29 June 1994 (1994-06-29) cited in the application page 3, line 19 - line 26; claims; table 4 ---	1-12
A	WO 96 11218 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 18 April 1996 (1996-04-18) page 11 -page 17; claims ---	1-12
L	EP 1 110 976 A (BASELL POLYPROPYLEN GMBH) 27 June 2001 (2001-06-27) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08258

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
EP 0918068	A	26-05-1999	AU 3783597 A	06-03-1998			
			EP 0918068 A1	26-05-1999			
			US 2001053831 A1	20-12-2001			
			CN 1227582 A	01-09-1999			
			WO 9806781 A1	19-02-1998			
			KR 2000029909 A	25-05-2000			
			TW 452586 B	01-09-2001			
EP 0704463	A	03-04-1996	CA 2157399 A1	12-10-1995			
			DE 69511023 D1	02-09-1999			
			DE 69511023 T2	27-01-2000			
			EP 0704463 A1	03-04-1996			
			US 5753769 A	19-05-1998			
			CN 1130915 A ,B	11-09-1996			
			DE 69518094 D1	24-08-2000			
			DE 69518094 T2	22-03-2001			
			EP 0816395 A2	07-01-1998			
			WO 9527741 A1	19-10-1995			
			US 5969049 A	19-10-1999			
			EP 0433990	A	26-06-1991	DE 3942364 A1	27-06-1991
AU 647433 B2	24-03-1994						
AU 6830190 A	27-06-1991						
CA 2032803 A1	22-06-1991						
DE 59008936 D1	24-05-1995						
EP 0433990 A2	26-06-1991						
ES 2072361 T3	16-07-1995						
JP 3124558 B2	15-01-2001						
JP 6206921 A	26-07-1994						
US 5280074 A	18-01-1994						
ZA 9010266 A	30-10-1991						
US 4734459	A	29-03-1988				IT 1206128 B	14-04-1989
			AT 46353 T	15-09-1989			
			AU 582175 B2	16-03-1989			
			AU 4555885 A	06-02-1986			
			CA 1276350 C	13-11-1990			
			DE 3572989 D1	19-10-1989			
			EP 0170255 A1	05-02-1986			
			ES 8700294 A1	01-01-1987			
			JP 7042366 B	10-05-1995			
			JP 61042553 A	01-03-1986			
			NQ 852996 A ,B,	31-01-1986			
			EP 0792914	A	03-09-1997	CA 2205205 A1	20-03-1997
						DE 69622986 D1	19-09-2002
DE 69622986 T2	30-04-2003						
EP 0792914 A1	03-09-1997						
KR 247363 B1	15-03-2000						
US 5910539 A	08-06-1999						
CN 1302827 A	11-07-2001						
CN 1165532 A ,B	19-11-1997						
WO 9710299 A1	20-03-1997						
KR 252536 B1	15-04-2000						
EP 0889064	A	07-01-1999	DE 19728141 A1	07-01-1999			
			EP 0889064 A2	07-01-1999			
			JP 11071415 A	16-03-1999			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/08258

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0889064	A		US 6174969 B1	16-01-2001
EP 1211289	A	05-06-2002	EP 1211289 A1	05-06-2002
			AU 2368502 A	11-06-2002
			WO 0244272 A1	06-06-2002
			EP 1358266 A1	05-11-2003
EP 0603723	A	29-06-1994	IT 1256663 B	12-12-1995
			AT 140947 T	15-08-1996
			AU 667410 B2	21-03-1996
			AU 5236493 A	30-06-1994
			DE 69303881 D1	05-09-1996
			DE 69303881 T2	16-01-1997
			EP 0603723 A1	29-06-1994
			ES 2090829 T3	16-10-1996
			JP 7003087 A	06-01-1995
			MX 9307889 A1	29-07-1994
			US 5541260 A	30-07-1996
WO 9611218	A	18-04-1996	IT 1270125 B	28-04-1997
			AT 200499 T	15-04-2001
			AU 694276 B2	16-07-1998
			AU 3803395 A	02-05-1996
			BG 100674 A	31-03-1997
			BR 9506402 A	09-09-1997
			CA 2178077 A1	18-04-1996
			CN 1139934 A , B	08-01-1997
			CZ 9601994 A3	11-12-1996
			DE 69520662 D1	17-05-2001
			DE 69520662 T2	18-10-2001
			DK 742801 T3	21-05-2001
			WO 9611218 A1	18-04-1996
			EP 0742801 A1	20-11-1996
			ES 2156948 T3	01-08-2001
			FI 962329 A	04-06-1996
			GR 3035745 T3	31-07-2001
			HU 75175 A2	28-04-1997
			IL 115515 A	26-07-2000
			JP 9506391 T	24-06-1997
			NO 962298 A	04-06-1996
			PL 314853 A1	30-09-1996
			PT 742801 T	30-08-2001
			RU 2171265 C2	27-07-2001
			SK 87296 A3	09-04-1997
			TR 960285 A2	21-06-1996
			US 5648422 A	15-07-1997
			US 6028140 A	22-02-2000
			ZA 9508316 A	26-04-1996
EP 1110976	A	27-06-2001	DE 19962130 A1	05-07-2001
			AU 1863201 A	03-07-2001
			BR 0016590 A	10-09-2002
			CA 2395218 A1	28-06-2001
			CN 1423664 T	11-06-2003
			WO 0146274 A1	28-06-2001
			EP 1110976 A1	27-06-2001
			EP 1252202 A1	30-10-2002
			JP 2001247729 A	11-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/08258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1110976	A	US 2003130443 A1	10-07-2003
		US 2001004662 A1	21-06-2001

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ビデル, ウォルフガング
ベルギー、ビー - 1 6 4 0 ローデ - セント . ゲネーゼ - ブルセレス、リュ ガブリエル 4

(72) 発明者 ツィマールマン, ハンス - ユルゲン
ドイツ、6 4 6 2 5 ベンシャイム、ヴァイエルウェグ 5 0

(72) 発明者 ローシュ、ヨアチム
ドイツ、6 7 0 6 3 ルードヴィヒシェーフェン、フライセンシュトラッセ 1 6

(72) 発明者 シュバイアー, ゲンサー
ドイツ、6 7 1 5 9 フライデルシャイム、フリードリヒ - ピエツシュ - シュトラッセ 1 4

F ターム(参考) 4J002 BB052 BP021 GG02 GK01

4J026 HA03 HA04 HA27 HA32 HA35 HA39 HB03 HB04 HB27 HB32

HB35 HB39 HE01

4L035 BB31 HH10 MA03 MA04