

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4530657号
(P4530657)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 3/12 (2006.01)

C O 8 J 3/12 C E S Z

C O 8 L 23/00 (2006.01)

C O 8 L 23/00

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-424361 (P2003-424361)
 (22) 出願日 平成15年12月22日(2003.12.22)
 (65) 公開番号 特開2005-179556 (P2005-179556A)
 (43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)
 審査請求日 平成18年9月4日(2006.9.4)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (72) 発明者 森山 幸治
 千葉県市原市姉崎海岸1番1号
 (72) 発明者 勇崎 省一
 千葉県市原市姉崎海岸1番1号

審査官 一宮 里枝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法及び造粒物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

軟質ポリオレフィン系樹脂を熔融状態とし、

次いで、前記樹脂を、樹脂の融点（ $T_m - D$ ）以下の温度まで降温しながら熔融混練する工程を含む、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【請求項2】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂の降温速度が、 $5 \sim 300$ /minである請求項1に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【請求項3】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、炭素数3～20の - オレフィンを、メタロセン触媒を使用して重合した重合体である請求項1又は2に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【請求項4】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記（1）及び（2）を満たす、請求項1～3のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

（1） 融点（ $T_m - D$ ）が $20 \sim 120$ の結晶性樹脂である

（2） 結晶化時間が3分以上である

【請求項5】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記（3）を満たすポリプロピレンである請求項1～4のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

10

20

(3) PP立体規則性指数[m m]が50~90mol%

【請求項6】

前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(4)を満たす1-ブテン重合体である請求項1~4のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(4) PB立体規則性指数{(m m m m)/(m m r r + r m m r)}が20以下

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の造粒方法によって造粒した軟質ポリオレフィン系樹脂造粒物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法に関する。特に、軟質ポリオレフィン系樹脂のべとつきを低減し、造粒物のブロッキング等を防止できる造粒方法に関する。

【背景技術】

【0002】

軟質ポリオレフィン系樹脂は、環境負荷の大きい軟質塩化ビニル樹脂の代替品として、フィルム等の原料に広く使用されている。

軟質ポリオレフィン系樹脂は、その性質上、低分子量成分を多く含むことから、その造粒物の表面が粘着性を示すことがある。このため、重合した軟質ポリオレフィン樹脂を、製品として取り扱いやすいサイズに造粒する際、汎用樹脂の一般的な造粒方法である、シートカット方式、ストランドカット方式、空中ホットカット方式、水中ホットカット方式等で造粒すると、造粒物同士が粘着し塊を形成(ブロッキング)しやすいという問題があった。このため、他の汎用樹脂と比較して、低温で取り扱う必要があり、また、造粒物表面に離型剤を塗布する等の対策が必要であるため、造粒物の生産効率が低いという問題があった。

20

【0003】

軟質ポリオレフィン樹脂の造粒方法としては、例えば、軟質ポリオレフィン樹脂造粒物の中央部と表層部の平均球晶径を制御することによって、軟質ポリオレフィン樹脂造粒体の表面粘着性を改良する方法が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。

また、樹脂を下向きの複数個の出口を有する押出ダイから下方の冷却水槽に向けて押し出し、ダイ出口の下面で回転式カッターにより切断してペレットとし、この切断された直後のペレットに対して、下方より離型剤含有冷却水を散水する方法が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。

30

【0004】

しかしながら、これらの方法は、特定の樹脂組成物を使用する必要や、造粒物表面に離型剤を塗布する必要があった。このため、造粒物の生産性向上の要請から、さらなる改善が求められていた。

【特許文献1】特開平7-258422号公報

【特許文献2】特開平7-88839号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題に鑑み、軟質ポリオレフィン系樹脂を効率的に造粒する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究した結果、軟質ポリオレフィン系樹脂を溶融させ、次いで、この溶融樹脂をその融点以下まで冷却しながら、攪拌・混練した後に造粒することで、得られる造粒物のべとつき感が減少することを見出し、本発明を完成させた。

50

本発明によれば、以下の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法及び造粒物が提供される。

1. 軟質ポリオレフィン系樹脂を熔融状態とし、次いで、前記樹脂を、樹脂の融点 ($T_m - D$) 以下の温度まで降温しながら熔融混練する工程を含む、軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

2. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂の降温速度が、 $5 \sim 300$ /minである1に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

3. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンを、メタロセン触媒を使用して重合した重合体である1又は2に記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

【0007】

4. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(1)及び(2)を満たす、1～3のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(1) 融点 ($T_m - D$) が $20 \sim 120$ の結晶性樹脂である

(2) 結晶化時間が3分以上である

5. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(3)を満たすポリプロピレンである1～4のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(3) PP立体規則性指数 [mm] が $50 \sim 90$ mol %

6. 前記軟質ポリオレフィン系樹脂が、下記(4)を満たす1-ブテン重合体である1～4のいずれかに記載の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法。

(4) PB立体規則性指数 $\{ (mmmm) / (mmrr + rmmr) \}$ が20以下

7. 1～6のいずれかに記載の造粒方法によって造粒した軟質ポリオレフィン系樹脂造粒物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法では、造粒時における樹脂の過度の冷却、又は造粒物表面への離型剤の塗布等が不要であるため、造粒物の生産効率を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法について説明する。

図1は本発明の造粒方法を説明するためのフロー図である。

本発明の造粒方法は、オレフィン単体を重合・溶媒脱揮して得られる重合体を、加熱して熔融状態とし、次いで、この樹脂を、樹脂の融点以下の温度まで冷却しながら攪拌・混練する。この処理を経た樹脂を造粒し、製品である造粒物を得る。

図1に示す工程のうち、重合体回収までの工程については、当技術分野において一般的に実施されている方法が採用できる。

【0010】

回収された重合体について、本発明の造粒方法では、樹脂を加熱し、熔融状態にする。軟質ポリオレフィン系樹脂の加熱温度は、樹脂を熔融状態にすることができる温度であればよく、具体的には樹脂の融点以上、好ましくは、融点 $+ 20$ ～ 融点 $+ 60$ であればよい。

樹脂の熔融には、一般に使用される装置、例えば、熱媒体又は電気ヒーター等を使用できる。

【0011】

次に、熔融状態にした樹脂を、樹脂の融点以下の温度まで降温しながら熔融混練する。

混練機としては、融点以下の樹脂を均一に混練できる能力を有するものであればよく、例えば、バッチ式では、ミキシングロール又はインテンシブミキサー等が、連続式では、単軸混練機又は二軸混練機等を用いることができる。

これら混練機の温度制御は、混練機外周にジャケットを設け、加熱・冷却することで実

10

20

30

40

50

施できる。加熱は、電気ヒーター、熱水、蒸気又は熱油等を用いることができる。冷却方法は、冷却水又は低温油等を用いることができる。攪拌機を有する機器については、軸内に、通水又は通油できるような構造のものを採用することができる。

【0012】

この樹脂の熔融混練時の温度は、樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以上、かつ融点 ($T_m - D$) 以下とする。この際、融点 ($T_m - D$) 以下の温度では、樹脂の粘度が急激に上昇し、均一な混練が困難となる。このため、工業的には、[融点 ($T_m - D$) - 30] ~ 融点 ($T_m - D$) の範囲内の温度が好ましい。

尚、本明細書において、樹脂の融点 ($T_m - D$) は、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、10 mg の試料を窒素雰囲気下、10 で5分間保持した後、10 /分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの、最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義する。

10

【0013】

樹脂の熔融混練時の降温速度は、5 ~ 300 /min であることが好ましい。降温速度が5 /min より遅い場合では、実機において目標温度に到達することができないおそれがあり、300 /min を超える場合では、冷却効率が悪く、また、混練機の能力上困難となるおそれがある。降温速度は、好ましくは5 ~ 100 /min、より好ましくは10 ~ 50 /min である。

【0014】

上記の工程を経た軟質ポリオレフィン系樹脂は、表面のべとつきが低減されるため、通常の造粒方法、例えば、コールドカット方式として、シートカット方式、ストランドカット方式、ホットカット方式として、空中ホットカット方式、水中ホットカット方式等により造粒できる。

20

【0015】

本発明の造粒方法が適用できる軟質ポリオレフィン系樹脂は、特に制限はなく、一般のものに適用できるが、特に、炭素数3 ~ 20の - オレフィンを、メタロセン触媒を使用して重合した重合体に好ましく適用できる。メタロセン触媒を使用して重合した重合体は、分子量及び組成分布が均一であることから、結晶核を誘発する成分が著しく少ないためである。

【0016】

30

炭素数3 ~ 20の - オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等を挙げることができる。これら - オレフィンの単独重合体でもよく、共重合体でもよい。共重合体の場合には、上記の - オレフィンの他、エチレンを含んでいてもよい。好ましくは、プロピレン系重合体及び1 - ブテン系重合体である。

【0017】

メタロセン系軟質ポリオレフィン樹脂は、シクロペンタジエニル環を有する周期律表第4属の遷移金属化合物及びメチルアルミノキサンあるいは周期律表第4属の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物と有機アルミニウム化合物からなるメタロセン系触媒の存在下で、上記の - オレフィンを重合させることにより製造することができる。

40

主触媒のシクロペンタジエニル環を有する周期律表第4属の遷移金属化合物としては、シクロアルカジエニル基又はその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基及びその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基あるいはシリレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするジルコニウム、チタン、及びハフニウム化合物である。即ち、遷移金属化合物は、H. H. Brintzinger et al., J. Organometal. Chem., 288, 63 (1985) に記載のエチレン - ビス - (インデニル) ジルコニウムジクロリドや、J. Am. Chem. Soc., 109, 6544 (1987) に記載のエチレン - ビス - (インデニル

50

）ハフニウムジクロリド、H. Yamazaki et al, Chemistry Letters, 1853 (1989)に記載のジメチルシリルビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドあるいはこれらの錯体のハフニウムジクロリド等のジルコニウム及びハフニウム化合物の立体硬質(stereorigid)キラル(chiral)化合物である。

【0018】

具体的に例示すれば、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(4-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド等を挙げることができる。

【0019】

また、(ジメチルシリレン)(ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(エチレン)(エチレン)-ビス(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げることができる。

【0020】

助触媒の周期律表第4属の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物としては、トリフェニルカルビニウムテトラキス(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(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのようなテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニオン含有化合物や、トリフェニルカルビニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、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)アルミネート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネートのようなテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネートアニオン含有化合物が好適に使用される。

【0021】

また、有機アルミニウム化合物としては、少なくとも分子内に1個のA1-C結合を有するものである。かかる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。これらの有機アルミニウム化合物の内、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合物及びテトラエチルジアルモキサンが好ましい。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が好適に使用される。これらのメタロセン系触媒及び/又は助触媒は担持させて使用してもよく、担体としてはポリスチレン等の有機化合物、シリカ、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

10

【0022】

重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、気相重合法、懸濁重合法等のいずれの方法でもよいし、バッチ式、連続式のいずれでもよい。

また、予め少量の α -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等で予備重合を行ってもよい。重合温度は通常、 $-50 \sim 250$ 、好ましくは、 $0 \sim 150$ の範囲であり、重合時間は通常、 $1 \sim 10$ 時間の範囲であり、圧力は通常、常圧 $\sim 300 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ の範囲である。

20

【0023】

本発明の造粒方法は、以下の性質を有する軟質ポリオレフィン系樹脂に、特に好ましく適用できる。

(1) 融点($T_m - D$)が $20 \sim 120$ の結晶性樹脂である

(2) 結晶化時間が3分以上である

融点($T_m - D$)が 20 未満の結晶性樹脂は、室温での取扱いが困難である場合があり、 120 を超える結晶性樹脂は、本発明の効果が効率的に得られないおそれがある。融点($T_m - D$)は、好ましくは $50 \sim 100$ 、より好ましくは $60 \sim 90$ である。

尚、本発明において結晶性樹脂とは、上記融点($T_m - D$)が観測される樹脂のことをいう。

30

【0024】

また、結晶化時間は3分以上であることが好ましい。結晶化時間が3分未満だと結晶化の促進効果が小さいためである。

結晶化時間は、結晶化の促進効果が顕著になることから、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上である。

尚、結晶化時間は、示差走査型熱量計を用いて、試料を窒素雰囲気下、 190 で3分間溶融状態とした後、液化窒素を導入し急速(約 300 /分)に 25 まで降温後、この温度で保持し、試料温度が 25 になった時点から、結晶化発熱ピークが観測されるまでの時間を意味する。

40

【0025】

このような軟質ポリオレフィン樹脂は、融点以下に降温しても過冷却状態になり、流動性を失わない(結晶化温度以下になってもなかなか結晶化しない)。このため、融点以下の温度でも混練中は流動状態を維持し、混練機から押出されたところで、はじめて結晶化するので、カッティングがしやすい状態にできる。

尚、軟質ポリオレフィン樹脂の融点($T_m - D$)及び結晶化時間は、後述する立体規則性指数を調整することで制御できる。

【0026】

軟質ポリオレフィン系樹脂は、PP立体規則性指数[m m]が $50 \sim 90 \text{ mol}\%$ のポリプロピレンであることが好ましい。

50

50mol%未満では、べたつきが発生するおそれがあり、90mol%を超えると加工性が低下するおそれがある。好ましくは50～80mol%であり、より好ましくは60～80mol%である。

尚、本発明において、PP立体規則性指数[mm]は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等により報告された「Macromolecules, 6925(1973)」で提案された方法に準拠して求めた値を意味する。

【0027】

また、軟質ポリオレフィン系樹脂は、PB立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr + rmmr)}が20以下の1-ブテン重合体であることが好ましい。PB立体規則性指数が20を超えると、柔軟性の低下や加工性の低下が生じる。

尚、本発明において、PB立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr + rmmr)}は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717(1984)」、J. Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201(1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257(1997)」記載の方法に準拠して、メソペンタッド分率(mmmm)及び異常挿入含有量(1,4挿入分率)を求め、PB立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr + rmmr)}を算出する。即ち、¹³C核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量を求め、PB立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr + rmmr)}を算出する。

【0028】

尚、PP立体規則性指数[mm]及びPB立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr + rmmr)}は、触媒の種類の調整や、重合工程時に重合温度、モノマー濃度を調整することによって制御できる。

【実施例】

【0029】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、製造例にて重合した樹脂の物性は、以下の方法により測定した。

(1) 分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)

下記の装置及び条件で測定し、質量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnより算出した。

GPC測定装置

カラム：TOSO GMHHR-H(S)HT

検出器：液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C測定条件

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン

測定温度：145

流速：1.0ミリリットル/分

試料濃度：2.2mg/ミリリットル

注入量：160マイクロリットル

検量線：Universal Calibration

解析プログラム：HT-GPC(Ver.1.0)

【0030】

(2) PP立体規則性指数[mm]及びPB立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr + rmmr)}

上述の方法により測定した。尚、¹³C核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置：日本電子(株)製JNM-EX400型¹³C-NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：230mg/ミリリットル

溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼンと重ベンゼンの９０：１０（容量比）混合溶媒

温度：１３０

パルス幅：４５°

パルス繰り返し時間：４秒

積算：１０００回

（３）ガラス転移温度（ T_g ）、融点（ $T_m - D$ ）及び結晶化時間

示差走査型熱量計（ DSC ：パーキン・エルマー社製、 $DSC - 7$ ）を使用して、上述の方法により測定した。

【００３１】

製造例１

軟質系ポリオレフィン系樹脂として、メタロセン系ポリブテン－１を以下の方法により製造した。

（１）メタロセン触媒〔（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデン）ジルコニウムジクロライドの合成〕

シュレンク瓶に（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（インデン）のリチウム塩の３．０ｇ（６．９７ｍｍｏｌ）をＴＨＦ５０ｍＬに溶解し、－７８℃に冷却した。ヨードメチルトリメチルシラン２．１ｍＬ（１４．２ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下し室温で１２時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル５０ｍＬを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデン）を３．０４ｇ（５．８８ｍｍｏｌ）を得た。（収率８４％）

【００３２】

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に上記で得られた（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデン）を３．０４ｇ（５．８８ｍｍｏｌ）とエーテル５０ｍＬを入れる。－７８℃に冷却し、 $n - BuLi$ （ヘキサン溶液１．５４Ｍ）を７．６ｍＬ（１１．７ｍｍｏｌ）加えた後、室温で１２時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン４０ｍＬで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として３．０６ｇ（５．０７ｍｍｏｌ）を得た。（収率７３％）

$^1H - NMR$ （９０ＭＨｚ，ＴＨＦ－ d_8 ）による測定の結果は、： ０．０４（ s ，１８Ｈ，トリメチルシリル），０．４８（ s ，１２Ｈ，ジメチルシリレン），１．１０（ t ，６Ｈ，メチル），２．５９（ s ，４Ｈ，メチレン），３．３８（ q ，４Ｈ，メチレン），６．２－７．７（ m ，８Ｈ， $Ar - H$ ）であった。

【００３３】

窒素気流下で上記にて得られたリチウム塩をトルエン５０ｍＬに溶解する。－７８℃に冷却し、ここへ予め－７８℃に冷却した四塩化ジルコニウム１．２ｇ（５．１ｍｍｏｌ）のトルエン（２０ｍＬ）懸濁液を滴下した。滴下後、室温で６時間攪拌する。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデン）ジルコニウムジクロライドを０．９ｇ（１．３３ｍｍｏｌ）を得た。（収率２６％）

$^1H - NMR$ （９０ＭＨｚ， $CDCl_3$ ）による測定の結果は、： ０．０（ s ，１８Ｈ，トリメチルシリル），１．０２，１．１２（ s ，１２Ｈ，ジメチルシリレン），２．５１（ dd ，４Ｈ，メチレン），７．１－７．６（ m ，８Ｈ， $Ar - H$ ）であった。

【００３４】

（２）ポリブテン－１の重合

攪拌機付き、内容積０．２０ｍ³のステンレス製反応器に、 n －ヘプタンを２０Ｌ／ｈ、トリイソブチルアルミニウム（日本アルキルアルミ社製）を１６ｍｍｏｌ／ｈ、メチル

10

20

30

40

50

アルミノキサン（アルベマール社製）を 17 mmol/h 、さらに、上記（１）で得た（１，２'-ジメチルシリレン）（２，１'-ジメチルシリレン）-ビス（３-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムクロライドを $17 \text{ } \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。重合温度 60°C で気相部水素濃度を $50 \text{ mol}\%$ 、反応器内の全圧を 0.7 MPaG に保つよう１-ブテンと水素を連続供給し、ポリブテン-１を重合した。

【００３５】

得られた重合溶液に、イルガノックス １０１０（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製） 500 ppm を処方し、内容積 3 m^3 のステンレス製脱揮槽を用いて内温 200°C にて、バッチ操作により脱溶媒を実施した。脱溶媒時間は、 24 時間とした。その後、熔融樹脂をギアポンプで押出し、バットに受け、室温放冷にて固化させポリブテン-１を回収した。放冷時間は、 24 時間とした。

10

【００３６】

得られたメタロセン系ポリブテン-１について評価したところ、分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.8 、分子量（ M_w ）は $70,000$ 、PB 立体規則性指数 $\{(\text{mmmm})/(\text{mmrr} + \text{rmmr})\}$ は 8.24 （ $\text{mmmm} = 71.03$ 、 $\text{mmrr} + \text{rmmr} = 8.62$ ）、ガラス転移温度（ T_g ）は -29°C 、融点（ $T_m - D$ ）は 71°C であった。また、結晶化時間は 30 分間以上であった。

【００３７】

製造例 2

軟質系ポリオレフィン系樹脂として、メタロセン系ポリプロピレンを以下の方法により製造した。

20

（１）攪拌機付き、内容積 0.20 m^3 のステンレス製反応器に、 n -ヘプタンを 30 L/h 、トリイソブチルアルミニウム（日本アルキルアルミ社製）を 15 mmol/h 、メチルアルミノキサン（アルベマール社製）を 15 mmol/h 、さらに、製造例 1（１）で得た（１，２'-ジメチルシリレン）（２，１'-ジメチルシリレン）-ビス（３-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムクロライドを $15 \text{ } \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。重合温度 60°C で気相部水素濃度を $50 \text{ mol}\%$ 、反応器内の全圧を 0.7 MPaG に保つようプロピレンと水素を連続供給し、ポリプロピレンを重合した。

【００３８】

得られた重合溶液にイルガノックス １０１０を 500 ppm 処方し、内容積 3 m^3 のステンレス製脱揮槽を用いて内温 200°C にて、バッチ操作により、脱溶媒を実施した。脱溶媒時間は 24 時間とした。その後、熔融樹脂をギアポンプで押出し、バットに受け、室温放冷にて固化させ、ポリプロピレンを回収した。放冷時間は 24 時間とした。

30

【００３９】

得られたメタロセン系ポリプロピレンについて評価したところ、分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.8 、分子量（ M_w ）は $33,000$ 、PP 立体規則性指数 $[\text{mm}]$ は 67 、ガラス転移温度（ T_g ）は -4°C 、融点（ $T_m - D$ ）は 70°C であった。また、結晶化時間は 6 分間であった。

【００４０】

実施例 1

40

製造例 1 で製造したメタロセン系ポリブテン-１を、加熱ジャケット付ポリマー溶解槽を使用して 100°C に加熱し、熔融状態とした。この熔融状態の樹脂を、二軸混練機（栗本鐵工所製 KRC-S1）を使用して熔融混練した。このときの条件は、スクリュウの回転速度を 96 rpm （混練機内の樹脂の滞留時間が 6 分間となるように調整）とし、混練機出口の樹脂温度が 60°C となるように混練機の温度を設定した（樹脂の降温速度は 6.6°C/min ）。樹脂混練時における混練機の所要動力は、 $0.12 \sim 0.4 \text{ kW}$ であった。

尚、この混練機では、混練中の所要動力は $0.01 \sim 1 \text{ kW}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ kW}$ である。

混練機より吐出されたポリブテン-１（ 15 g ）を、吐出後すぐに二枚の 300×30

50

0 × 6 t m m のスチール板で挟み、60 秒間放置後の粘着性について評価した。その結果、ポリブテン - 1 は容易にスチール板から剥がすことができ、表面粘着性が低いことが確認できた。

【0041】

比較例 1

ポリブテン - 1 樹脂の加熱温度を 80 とした他は、実施例 1 と同様に処理をした（降温速度 3 . 3 / m i n ）。得られた樹脂について実施例 1 と同じ粘着性評価を行なった結果、樹脂をスチール板から剥がすことができず、表面粘着性が高いことが確認できた。

【0042】

比較例 2

ポリブテン - 1 樹脂を 100 まで加熱、溶融した後、二軸混練機を使用せず、そのまま放置し、樹脂温度が 60 になるまで冷却した。このときの降温速度は 3 . 8 / m i n であった。

樹脂温度が 60 になったとき、この樹脂を実施例 1 と同様にして粘着性を評価した結果、樹脂をスチール板から剥がすことができず、表面粘着性が高いことが確認できた。

【0043】

実施例 2

ポリブテン - 1 を 6 分間混練処理することにより、樹脂温度が 40 となるように混練機の温度を調整した（樹脂の降温速度は 10 / m i n ）他は、実施例 1 と同様にして処理をした。得られた樹脂について、実施例 1 と同様にして粘着性を評価した結果、ポリブテン - 1 は容易にスチール板から剥がすことができ、表面粘着性が低いことが確認できた。

【0044】

実施例 3

ポリブテン - 1 に代えて、製造例 2 で製造したメタロセン系ポリプロピレン樹脂を使用した他は、実施例 1 と同様の処理をした。得られた樹脂について、実施例 1 と同様にして粘着性を評価した結果、ポリプロピレンは容易にスチール板から剥がすことができ、表面粘着性が低いことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の軟質ポリオレフィン系樹脂の造粒方法は、造粒時における樹脂の過度の冷却、又は造粒物表面への離型剤の塗布等が不要である。従って、造粒物の生産効率を向上できる。

【図面の簡単な説明】

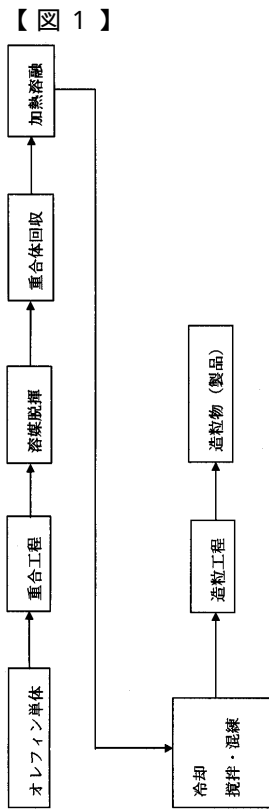
【0046】

【図 1】本発明の造粒方法を説明するためのフロー図である。

10

20

30



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-030152(JP, A)
特開平06-184319(JP, A)
特開平08-208902(JP, A)
特開2000-351851(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	3/00 - 3/28
B29B	7/00 - 11/14
B29B	13/00 - 15/06
B29C	47/00 - 47/96