

(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2005-534761

(P2005-534761A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 10/06

C08F 4/65

F I

C08F 10/06

C08F 4/65

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-525402 (P2004-525402)	(71) 出願人	501468046
(86) (22) 出願日	平成15年7月30日 (2003.7.30)		バセル ポリオレフィン イタリア エス
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月1日 (2005.4.1)		. ピー. エー.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/008491		Basell Poliolefine
(87) 国際公開番号	W02004/013193		Italia S. p. A.
(87) 国際公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		イタリア、20124 ミラノ、ヴィア
(31) 優先権主張番号	02017287.0		ペルゴレシ 25
(32) 優先日	平成14年8月1日 (2002.8.1)		Via Pergolesi 25, 20
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		124 Milano, Italy
(31) 優先権主張番号	60/416, 991	(74) 代理人	100065248
(32) 優先日	平成14年10月8日 (2002.10.8)		弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	メエスターズ, エルス
(81) 指定国	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), AU, BR, CA, CN, CO, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PH, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, YU, ZA		ベルギー、ビー-3722 コルテッセム、ステーションズストラート 30
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 改良された特性を有する高立体規則性ポリプロピレン

(57) 【要約】

97%より高いアイソタクチックペンタド (mmmm) の含量、6と等しいか、または6より高い、式 (a) 比:

【数1】

$$\overline{M_w} / \overline{M_n} \quad (a)$$

により表される分子量分布、および5.5と等しいか、または5.5より低い、式 (b) 比:

【数2】

$$\overline{M_z} / \overline{M_w} \quad (b)$$

の値を有するプロピレンポリマー。前記ポリマーは、チーグラ-ナッタ固体触媒成分と高立体規則性電子供与化合物との特定の組合せの存在下で製造される。積層品、特に二軸配向フィルムおよびシートが、前記ポリマーで製造できる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次の特徴：

1) 97%より高い、NMRにより測定されたアイソタクチックペンタド (mmmm) の含量；

2) 6 と等しいか、または 6 より高い、

## 【数 1】

$$\overline{M_w} / \overline{M_n}$$

10

比で表される分子量分布；および

3) 5.5 と等しいか、または 5.5 より低い、

## 【数 2】

$$\overline{M_z} / \overline{M_w}$$

比の値

を有するプロピレンポリマー。

## 【請求項 2】

プロピレンホモポリマーである請求項 1 のポリマー。

20

## 【請求項 3】

TREFF 法により測定された、10%またはそれ以下の 98 までのステレオブロック含量を有する請求項 1 のポリマー。

## 【請求項 4】

97.5%より高いアイソタクチックペンタドの含量を有する請求項 1 および 2 のポリマー。

## 【請求項 5】

6 ~ 11 の分子量分布を有する請求項 1 ~ 3 のポリマー。

## 【請求項 6】

5 と等しいか、または 5 より低い、

30

## 【数 3】

$$\overline{M_z} / \overline{M_w}$$

比の値を有する請求項 1 ~ 4 のポリマー。

## 【請求項 7】

164 より高い融点を有する請求項 1 ~ 5 のポリマー。

## 【請求項 8】

- Mg、Ti、ハロゲンおよび少なくとも 2 つの電子供与化合物からなる固体触媒成分（前記触媒成分が、供与体の全量に対して 15 ~ 50 モル%の量で存在する少なくとも 1 つの電子供与化合物が以下に記載された条件下で 20 モル%以上抽出されないコハク酸のエステル（非抽出性スクシネート）から選択され、かつ少なくとも別の電子供与化合物が同様の条件下で 30 モル%以上抽出されるコハク酸のエステル（抽出性電子供与化合物）から選択される事実により特徴付けられる）；

40

- 有機金属化合物；

- 高立体規則性電子供与化合物（外部供与体）

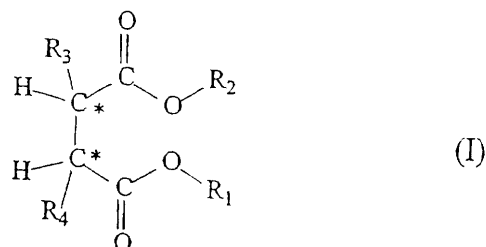
からなる、チーグラ-ナッタ触媒の存在中で行われる 1 つの重合段階のみからなる請求項 1 のポリマーの製造方法。

## 【請求項 9】

コハク酸のエステルが、以下の式 (I)：

50

## 【化 1】



(式中、基  $R_1$  および  $R_2$  は、互いに同一または異なって、任意にヘテロ原子を含む、 $C_1 - C_{20}$  の線状もしくは分枝状のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；かつ基  $R_3$  および  $R_4$  は、互いに同一または異なって、任意にヘテロ原子を含む、 $C_1 - C_{20}$  のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、但しそれらの少なくとも 1 つは分枝状のアルキルであり；前記化合物は、式 (I) の構造中に示される 2 つの不斉炭素原子に対して、純形態または混合物で存在する (S, R) または (R, S) 型の立体異性体である)

10

のスクシネート類から選択される請求項 8 の方法。

## 【請求項 10】

固体触媒成分中の抽出性電子供与化合物が、芳香族カルボン酸のエステルから選択される請求項 8 および 9 の方法。

20

## 【請求項 11】

外部電子供与化合物が、式： $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$  (式中、 $a$  および  $b$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $c$  は 1 ~ 4 の整数であり、かつ合計 ( $a + b + c$ ) は 4 であり； $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、任意にヘテロ原子を含む、1 ~ 18 の炭素原子を有する、アルキル、アルキレン、シクロアルキルまたはアリール基である) のシラン類から選択される請求項 8 ~ 10 の方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 7 のポリマーからなるフィルムまたはシート。

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 7 のポリマーおよび硬質樹脂からなる組成物からなるフィルムまたはシート

30

## 【請求項 14】

請求項 12 または 13 のフィルムまたはシートからなる多層積層品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、溶融状態での加工性が改良された、高レベルの鎖の立体規則性、特に高いアイソタクチックペンタドの含量を有する結晶性プロピレンポリマーおよびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

高立体特異性レベルがチーグラ-ナッタ触媒により達成され、今日、高い機械的特性を有する高結晶性プロピレンポリマーを製造でき、したがって、たとえ物品が小さくかつ薄くても、それらが良好な剛性および機械的耐性を有する物品の製造に適することが知られている。一般の使用されるプロピレンポリマーは、十分に高いレベルの溶融強度、すなわち溶融状態の粘弾性を示す。

## 【0003】

プロピレンポリマーの溶融強度が十分に高くないレベルであると、二次加工工程中に溶融塊の不規則な変形となり、作業性に関する問題が続いて起こることが知られている。

## 【0004】

50

欧州特許出願第 5 7 3 8 6 2 号には、溶融強度がポリマーの分子量分布を広くすることにより著しく改良できることが開示されている。その特許によれば、分子量分布は少なくとも 20 である。その結果として、高結晶性プロピレンポリマーの作業性が改良される。しかしながら、前記のプロピレンポリマーから得られた延伸フィルムの厚さ分布と精度は、未だ完全に満足できるものではない。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明において、重合において適当な条件下でチーグラ-ナッタ固体触媒成分と高立  
体規則性電子供与化合物（外部供与体）との特定の組み合わせを用いることによって、高  
結晶性プロピレンポリマーに典型的な高い剛性およびその他の機械的特性によって依然と  
して特徴付けられるだけでなく、中程度に広い分子量分布であるにもかかわらず改良され  
た作業性によってもまた特徴付けられるプロピレンポリマーを得ることができることを見  
出した。特に、このプロピレンポリマーは広い温度範囲で加工でき、したがってより容易  
に加工できるという利点がある。

10

【0006】

本発明のさらなる実施態様は、前記プロピレンポリマーからなる 2 軸配向フィルムまたはシートに関する。

本発明の積層品、特にフィルムまたはシートの利点は、それらが良好な均一な厚さ、およびまたより高い破断点伸びおよびより高い破断点引張強さを有することである。

20

この積層品、特にフィルムまたはシートは、特に煙草包みのような小包の包装において、および食品包装において特に用いられる。

【0007】

したがって、本発明は、次の特徴：

1) 97%より高い、好ましくは 97.5%より高い、より好ましくは 98%より高い NMR により測定されたアイソタクチックペンタド (mmmm) の含量；

2) 6 と等しいか、または 6 より高い、好ましくは 6 ~ 11 の重量平均分子量と数平均分子量との比

【数 1】

$$(\overline{M_w} / \overline{M_n})$$

30

で表される分子量分布；および

3) 5.5 と等しいか、または 5.5 より低い、好ましくは 5 と等しいか、または 5 より低い、より好ましくは 4.8 までの z 平均分子量と重量平均分子量との比の値

【数 2】

$$(\overline{M_z} / \overline{M_w})$$

を有するプロピレンポリマー、好ましくはプロピレンホモポリマーを提供する。

40

【0008】

任意に前記プロピレンポリマーは、エチレンまたは  $C_4 \sim C_{10}$  - オレフィン類（例えば、1 - ブテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ペンテン）のような少量のコモノマーを含むことができる。一般に、存在するとき、このようなコモノマーは、ポリマーの全重量に対して 5 重量%（エチレンの場合、好ましくは 2 重量%）を超えることはない。

【0009】

本発明のポリマーのためのその他の好ましい特徴は、

- 昇温溶出画分 (Temperature Raising Elution Fractionation) (TREF) 法により測定された、10%またはそれ以下の 98 までのステレオブロック含量；

- 2.5 重量%と等しいか、またはそれより低い、より好ましくは 2 重量%と等しいか

50

、またはそれより低い、室温（約 23）におけるキシレン中の可溶画分の量；

- 6 またはそれ以下、より好ましくは 5.5 またはそれ以下、特に好ましくは 5 より低い多分散性インデックス（P.I.）；

- 114 より高い（TREFにより測定された）主溶出ピーク温度の値；

- 5%と等しいか、またはそれより低い、94までに溶出した画分（TREF）の値；

- 0.1～50 g / 10分、より好ましくは 1～30 g / 10分のMFR値

である。

本発明による好ましいポリマーは、164 またはそれ以上、より好ましくは 165～168 のような 165 またはそれ以上の融点を有している。

10

#### 【0010】

本発明のプロピレンポリマーは、

- Mg、Ti、ハロゲンおよび少なくとも2つの電子供与化合物からなる固体触媒成分（前記触媒成分が、電子供与体化合物の全量に対して15～50モル%の量で存在する少なくとも1つの電子供与化合物が以下に記載された条件下で20モル%以上抽出されないコハク酸のエステル（非抽出性スクシネート）から選択され、かつ少なくとも別の電子供与化合物が同様の条件下で30モル%以上抽出されるコハク酸のエステル（抽出性電子供与化合物）から選択される事実により特徴付けられる）；

- 有機金属化合物；

- 高規則性電子供与化合物（外部供与体）

20

からなるチーグラ-ナッタ触媒を用いる重合で直接得ることができる。

前記触媒成分は、WO02/30998に記載されている。

#### 【0011】

前記で説明したように、固体触媒成分は、前記電子供与化合物に加えて、Ti、Mgおよびハロゲンからなる。特に、触媒成分は、Mgハライド上に担持された少なくともTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物および上記の電子供与化合物からなる。マグネシウムハライドは、チーグラ-ナッタ触媒用の支持体として特許文献で広く知られた活性形態のMgCl<sub>2</sub>が好ましい。米国特許第4,298,718号および第4,495,338号は、チーグラ-ナッタ触媒において前記化合物の使用を記載した最初である。前記特許から、オレフィンの重合用触媒の成分における支持体または共支持体（co-support）として用いられる活性形態のマグネシウムジハライドは、不活性ハライドのスペクトルに現れる最強回折線の強度が減少し、かつ不活性ハライドのスペクトルに現れる最強回折線が、その最大強度がより強い線の角度に対してより低い角度に向って移動したハロ（halo）によって置き換わっているX線スペクトルによって特徴付けられることが公知である。

30

#### 【0012】

好ましいチタン化合物は、TiCl<sub>4</sub>およびTiCl<sub>3</sub>であり、さらにまた、式Ti(OR)<sub>n-y</sub>X<sub>y</sub>（式中、nはチタンの価数であり、yは1とn-1との間の数であり、Xはハロゲンであり、かつRは1～10の炭素原子を有する炭化水素基である）のハロアルコールも用いることができる。

#### 【0013】

40

固体触媒成分の製造は、よく知られ、かつ技術的に記載されたいくつかの方法で実施することができる。

好ましい方法によれば、固体触媒成分は、式Ti(OR)<sub>n-y</sub>X<sub>y</sub>（式中、nはチタンの価数であり、yは1とnとの間の数である）のチタン化合物、好ましくはTiCl<sub>4</sub>を、式MgCl<sub>2</sub>・pROH（式中、pは0.1と6との間、好ましくは2～3.5の数であり、かつRは1～18炭素原子を有する炭化水素基である）の付加物から誘導される塩化マグネシウムと反応させることにより製造することができる。付加物は、その付加物の溶融温度（100～130）で攪拌条件下に操作して、その付加物と混合しない不活性炭化水素の存在下でアルコールと塩化マグネシウムとを混合することにより球状形態で好適に製造することができる。次いで、エマルジョンを素早く急冷し、これにより球状粒子の形

50

態で付加物の可溶化を引き起こす。

【0014】

上記手順に従って製造される球状付加物の例は、米国特許第4,399,054号および米国特許第4,469,648号に記載されている。このように得られる付加物は、Ti化合物と直接反応させることができるか、または温度制御された脱アルコール化(80~130)に予め付して、アルコールのモル数が一般に3より低く、好ましく0.1と2.5との間である付加物を得ることができる。Ti化合物との反応は、冷TiCl<sub>4</sub>(一般に0)中に付加物(脱アルコール化されているかまたはそのまま)を懸濁することにより実施することができる;混合物を80~130まで加熱し、この温度で0.5~2時間維持する。TiCl<sub>4</sub>での処理は1回以上実施することができる。電子供与化合物は、TiCl<sub>4</sub>での処理の間に添加することができる。これらは、TiCl<sub>4</sub>での同一処理において一緒に添加するか、または2以上の処理で別途に添加することができる。

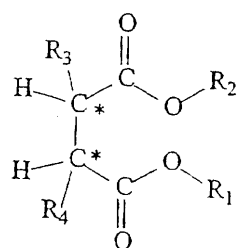
10

用いる製造方法にかかわらず、2以上の電子供与化合物の最終的な量は、MgCl<sub>2</sub>に対するモル比が0.01~1、好ましくは0.05~0.5である量である。

【0015】

上記の抽出不可能なスクシネートの中で、特に好ましいのは下記の式(I):

【化1】



(I)

20

【0016】

(式中、基R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、互いに同一または異なって、任意にヘテロ原子を含んでもよい、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖または分枝鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり;基R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、互いに同一または異なって、任意にヘテロ原子を含んでもよい、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、ただし、これらの少なくとも一方は分枝鎖アルキルであり;前記化合物は、式(I)の構造中に同定される2つの不斉炭素原子に関して、純形態または混合物で存在する(S,R)または(R,S)型の立体異性体である)のスクシネートである。

30

【0017】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルおよびアルキルアリール基である。

特に好ましいのは、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が一級アルキル、特に分枝鎖の一級アルキルから選択される化合物である。好適なR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルである。特に好ましいのは、エチル、イソブチルおよびネオペンチルである。

40

特に好ましいのは、R<sub>3</sub>および/またはR<sub>4</sub>基がイソプロピル、sec-ブチル、2-ペンチル、3-ペンチルのような二級アルキル、またはシクロヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシルメチルのようなシクロアルキルである化合物である。

【0018】

上記化合物の例は、ジエチル2,3-ビス(トリメチルシリル)スクシネート、ジエチル2,3-ビス(2-エチルブチル)スクシネート、ジエチル2,3-ジベンジルスクシネート、ジエチル2,3-ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル2,3-ジイソプロピルスクシネート、ジエチル2,3-ビス(シクロヘキシルメチル)スクシネート、ジエチル2,3-ジイソブチルスクシネート、ジエチル2,3-ジネオペンチルスクシネー

50

ト、ジエチル 2, 3 - ジシクロペンチルスクシネート、ジエチル 2, 3 - ジシクロヘキシルスクシネートの純または混合物の (S, R) (S, R) 形態 (任意にラセミ形態) である。

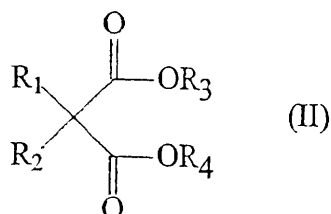
【0019】

抽出可能な電子供与化合物の中で、特に好ましいのは、ベンゾエート、マロネート、フタレートおよびスクシネートのようなモノまたはジカルボン酸系有機酸のエステルである。好ましいのは、芳香族カルボン酸のエステルである。

【0020】

マロネートの中で、特に好ましいのは、式 (II) :

【化 2】



10

【0021】

(式中、 $R_1$  は H または  $C_1 \sim C_{20}$  の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルもしくはアルキルアリール基であり、 $R_2$  は  $C_1 \sim C_{20}$  の直鎖または分枝鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、 $R_3$  および  $R_4$  は、互いに同一または異なって、 $C_1 \sim C_{20}$  の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基または  $C_3 \sim C_{20}$  のシクロアルキル基である)

20

のものである。

【0022】

$R_3$  および  $R_4$  は、好ましくは一級の直鎖または分枝鎖の  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル基であり、より好ましくはイソブチルまたはネオペンチル基のような一級分枝鎖  $C_4 \sim C_{20}$  のアルキル基である。

$R_2$  は、好ましくは、特に  $R_1$  が H である場合、直鎖または分枝鎖の  $C_3 \sim C_{20}$  アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基であり、より好ましくは  $R_2$  は  $C_3 \sim C_{20}$  の二級アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基である。

30

【0023】

芳香族カルボン酸の好ましいエステルは、置換されていてもよい安息香酸およびフタル酸の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルまたはアリールエステルから選択される。上記酸のアルキルエステルが好ましい。特に好ましいのは、 $C_1 \sim C_6$  の直鎖または分枝鎖のアルキルエステルである。具体例は、エチルベンゾエート、*n*-ブチルベンゾエート、*p*-メトキシエチルベンゾエート、*p*-エトキシエチルベンゾエート、イソブチルベンゾエート、エチル *p*-トルエート、ジエチルフタレート、ジ-*n*-プロピルフタレート、ジ-*n*-ブチルフタレート、ジ-*n*-ペンチルフタレート、ジ-*i*-ペンチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、エチル-イソブチルフタレート、エチル-*n*-ブチルフタレート、ジ-*n*-ヘキシルフタレート、ジ-イソブチルフタレートである。

40

【0024】

前記有機金属化合物は、好ましくは、アルキル-A1 化合物の中から、特に、例えば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-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物の中から選択される。上記トリアルキルアルミニウムと混合されていてもよい、アルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウム水素化物またはアルキルアルミニウムセスキクロリド (例えば  $AlEt_2Cl$  および  $Al_2Et_3Cl_3$ ) を使用することもできる。

50

## 【0025】

好適な外部電子供与化合物には、ある種のシラン、エーテル、エステル、アミン、複素環式化合物およびケトンが含まれる。特に、好適な高立体規則性シランは、式  $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$  (式中、 $a$  および  $b$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $c$  は 1 ~ 4 の整数であり、和  $(a + b + c)$  は 4 であり； $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、任意にヘテロ原子を含む、1 ~ 18 炭素原子を有するアルキル、アルキレン、シクロアルキルまたはアリール基である) を有するクラスに含まれる。特に好ましいのは、 $R^5$  および  $R^6$  の少なくとも一方が 3 ~ 10 炭素原子を有する分枝鎖のアルキルおよびシクロアルキル基から選択され、 $R^7$  が  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、特にメチルであるケイ素化合物である。好ましいシランの具体例は、ジシクロペンチルジメトキシシラン、tert-ヘキシルトリメトキシシランおよびジイソプロピルメトキシシランである。ジシクロペンチルジメトキシシランが特に好ましい。

外部供与体は、0.1 ~ 500、好ましくは 1 ~ 300、より好ましくは 3 ~ 100 の有機アルミニウム化合物とその外部電子供与化合物とのモル比が得られる量で使用される。

## 【0026】

この重合は、公知技術、例えば希釈液として不活性炭化水素溶剤を用いるスラリー重合、または反応媒体として液体モノマー（例えば、プロピレン）を用いる塊状重合で実施できる。さらに、1 つ以上の流動または機械攪拌床中で操作する、気相での重合法を実施することができる。

## 【0027】

この重合は、一般には 20 ~ 120、好ましくは 40 ~ 80 の温度で実施される。重合が気相で実施される場合、操作圧力は、一般には 0.5 と 10 MPa の間、好ましくは 1 と 6 MPa の間である。塊状重合では、操作圧力は、一般には 1 と 8 MPa の間、好ましくは 1.5 と 5 MPa の間である。

## 【0028】

単一の重合工程で、広範囲の分子量分布の値が得られること、すなわち、ポリマー生成物の非均質性に起因する問題を回避することを可能にする実質的に単峰性の分布を有することは特に注目値する。

好ましい重合プロセスによれば、本発明のポリマーは、少なくとも 2 つの相互に接続した重合区域で実施される気相重合プロセスにより製造できる。この型のプロセスは、欧州特許出願第 782587 号で説明されている。

## 【0029】

詳細には、上記プロセスは、反応条件下、1 以上のモノマーを触媒の存在下で前記重合区域に供給すること、および当該重合区域からポリマー生成物を回収することを含む。このプロセスにおいて、成長中のポリマー粒子は、迅速な流動化条件下の一方（第 1）の重合区域（上昇管）を通過して上方へ流れ、その上昇管を出て、別（第 2）の重合区域（降下管）に入り、この降下管を通過して、成長中のポリマー粒子は、重力の作用下に緻密化形態で下方へ流れ、その降下管を出て、上昇管に再度導入される。このようにして上昇管と降下管との間のポリマーの循環が確立される。

## 【0030】

降下管中で、固体の高値の密度が達成され、これはポリマーの嵩密度にほぼ等しい。このようにして、ポリマーを上昇管に再導入することが特別な機械的手段の援助なしで可能になるように、圧力の正方向の増大 (positive gain in pressure) が流れの方向に沿って得られる。この方法で、「ループ」循環が設定され、これは、2 つの重合区域間の圧力のバランスおよびその系に導入される損失水頭 (head loss) によって規定される。

## 【0031】

一般に、上昇管における迅速な流動化の条件は、関連のモノマーを含む気体混合物を前記上昇管に供給することによって確立される。この気体混合物の供給は、気体分配器手段（好適である場合）の使用による上昇管中へのポリマーの再導入点より下で行なわれる。上昇管中への輸送気体の速度は、動作条件下の輸送速度より高く、好ましくは 2 ~ 15 m



/ s である。

【 0 0 3 2 】

一般に、上昇管を出たポリマーおよび気体混合物は、固体 / 気体分離区域に運ばれる。固体 / 気体分離は、従来の分離手段を使用することにより達成することができる。分離区域から、ポリマーは降下管に進入する。分離区域を出た気体混合物は、圧縮され、冷却され、そして好適であれば、構成モノマーおよび分子量調整剤の添加を伴って、上昇管へ移される。この移動は気体混合物用の再使用ラインにより達成することができる。

2つの重合区域の間を循環するポリマーの制御は、固体の流れを制御するために好適な手段（例えば機械的バルブ）を使用して、下降管を出るポリマーの量を計測することによって達成される。

10

【 0 0 3 3 】

温度のような操作パラメータは、気相オレフィン重合プロセスにおいて通常であるパラメータ、例えば、50 ~ 120 の間である。

プロセスは、0.5と10MPaの間、好ましくは1.5 ~ 6MPaの動作圧力下で実施することができる。

有利には、1以上の不活性気体が、不活性気体の分圧の合計が好ましくは気体の全圧の5と80%の間であるような量で重合区域で維持される。不活性気体は、例えば窒素またはプロパンであり得る。

【 0 0 3 4 】

種々の触媒が上昇管にその上昇管の任意の点で供給される。しかし、これらはまた、降下管の任意の点でも供給できる。触媒は任意の物理的状態であり得、したがって固体または液体状態の触媒が使用できる。

20

安定剤および色素のような通常の添加物もまた、本発明のポリマーおよび組成物に添加できる。

【 0 0 3 5 】

上記のように、本発明によるプロピレンポリマーは、フィルムおよびシート、特に二軸配向フィルムまたはシートを製造するために特に好適である。

【 0 0 3 6 】

本発明のさらなる実施形態は、向上した伸縮性および障壁特性、特に防湿性を有する積層品、特にフィルムおよびシートを提供する。この製品は、上記ポリマーおよび（例えばコークス炉ガス、分解ナフサ、軽油およびテルペン油およびテルペン樹脂のポリマーのような）硬質樹脂を含むポリマー組成物から作製される。テルペン化合物が好ましい。硬質樹脂は、全体の組成物に対して、一般には0.5 ~ 20重量%、好ましくは0.5 ~ 15重量%の量である。

30

【 0 0 3 7 】

本発明の積層品、すなわちフィルムおよびシートは多層であり得、少なくとも1つの層は上記プロピレンポリマーまたは組成物を含む。

本発明の積層品、すなわちフィルムおよびシートは、上記プロピレンポリマーおよび組成物から、ポリオレフィンフィルム / シートの製造のための、公知のプロセスを用いることにより得られる。

40

【 0 0 3 8 】

次の実施例は、本発明を説明するために提供され、本発明を限定するものではない。

【 0 0 3 9 】

特徴付け

電子供与（ED）化合物の抽出性についての試験

A．固体触媒成分の調製

窒素でバージした500mLの4つ口丸底フラスコ中に、250mLのTiCl<sub>4</sub>を0で導入する。攪拌しながら、10.0gの微小球状のMgCl<sub>2</sub>・2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH（米国特許第4,399,054号の実施例2に記載の方法に従ったが、10,000の代わりに3,000rpmで操作して調製した）を導入する。4.4ミリモルの選択した電

50

子供与化合物もまた添加する。

【0040】

温度を100 に上昇させ、その温度で120分間維持する。次いで、攪拌を停止し、固体の生成物を沈殿させて、上清液を吸い出す。

250 mLの新たなTiCl<sub>4</sub>を添加する。混合物を、攪拌下、120 にて60分間反応させ、次いで上清液を吸い出す。固体(A)を60 の無水ヘキサン(各回100 mL)で6回洗浄し、真空下で乾燥させ、Mgおよび電子供与化合物の定量測定について分析した。電子供与化合物とMgとのモル比(比A)をこうして決定する。

【0041】

B. 固体Aの処理

機械的攪拌装置および濾過隔膜を有する250 mLのジャケット付きガラス反応器に、窒素雰囲気下で、190 mLの無水n-ヘキサン、19ミリモルのAlEt<sub>3</sub>およびAで記載したように調製した2 gの触媒成分を導入する。混合物を攪拌下(400 rpmの攪拌速度)、60 で1時間加熱する。その後、混合物を濾過し、60 のn-ヘキサンで4回洗浄し、最後に真空下、30 で4時間乾燥させる。次いで、固体を、Mgおよび電子供与化合物の定量測定について分析する。電子供与化合物とMgとのモル比(比B)をこうして決定する。

電子供与化合物の抽出率を、以下の式：

$$\text{抽出した電子供与化合物の\%} = (\text{比A} - \text{比B}) / \text{比A}$$

に従って算出する。

【0042】

ポリマー微小構造分析

50 mgの各キシレン不溶性画分を0.5 mLのC<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>に溶解する。

<sup>13</sup>C NMRスペクトルを、Bruker DPX-400(100.61 MHz、90°パルス、パルス間で12秒の遅延)で得る。約3000のトランジェント(transient)を各スペクトルについて蓄積し、mmmmペンタドピーク(21.8 ppm)を参照として使用する。

微小構造分析を文献(Polymer, 1984, 25, 1640, Inoue Y. らによる、およびPolymer, 1994, 35, 339, Chujo R. らによる)に記載のように実施する。

【0043】

キシレン不溶性画分(X.I.)の決定

2.5 gのポリマーを250 mLのo-キシレンに攪拌下、135 で30分間溶解し、次いで、その溶液を25 まで冷却し、30分後に不溶性ポリマーを濾過する。得られる溶液を窒素流中で蒸発させ、残渣を乾燥させて秤量し、可溶性ポリマーの割合を決定し、次いで差分によりX.I.%を決定する。

【0044】

TREF法

1 gのプロピレンポリマーをo-キシレンに135 で溶解し、ガラスビーズを充填したカラム中で25 までゆっくりと冷却する(20時間)ことにより、ポリマーのTREF分画を実施する。まず、o-キシレンでの溶出(600 mL/時)を25 で1時間実施してキシレン可溶性画分を得る。次いで、カラムの温度を25 から95 に0.7 /分の速度で溶出なしで上昇させ、温度を95 で2時間維持した後、この温度で1時間溶出させて単一画分を得る。最後に、温度を95 から120 に3 /時の速度で上昇させながら溶出を継続させ、1 の温度間隔で個々の画分を収集する。本発明によれば、ステレオブロック含量は、ポリマーの総重量に基づいて、100 より低い温度で溶出する25 のキシレンに不溶性の画分の総重量とみなす。

【0045】

メルトフローレート(MFR)

ISO 1133に従って測定する(230 、2.16 kg)。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

分子量

【 数 3 】

( $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ および $\overline{M}_z$ )

1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中でのゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定する。

【 0 0 4 7 】

多分散性指数 (P . I .) の決定

この特性は、試験下のポリマーの分子量分布と厳密に関係する。特に、これは、熔融状態のポリマーの耐クリープ性に反比例する。低弾性率値 (500 Pa) での弾性率分離 (modulus separation) と呼ばれるこの耐性は、0.1 rad / 秒から100 rad / 秒まで増加する振動周波数で動作する、RHEOMETRICS (USA) が販売している平行プレートオメータ モデル RMS - 800 を用いて200 の温度で決定する。弾性率分離値から、等式

$$P . I . = 54 . 6 \times (\text{弾性率分離})^{-1.76}$$

[ 式中、弾性率分離は、

弾性率分離 =  $G' = 500 \text{ Pa}$  での周波数 /  $G'' = 500 \text{ Pa}$  での周波数

( 式中、 $G'$  は保存弾性率であり、 $G''$  は損失弾性率である ) として規定される ]

により P . I . を導くことができる。

【 0 0 4 8 】

曲げ弾性率

ISO 法 178 に従って測定する。

アイゾッド衝撃耐性

ISO 法 180 / 1A に従って測定する。

【 0 0 4 9 】

実施例 1 および 2固体触媒成分の調製

窒素でパージした 500 mL の 4 つ口丸底フラスコ中に、250 mL の  $\text{TiCl}_4$  を 0 で導入する。攪拌しながら、10.0 g の微小球状の  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( 米国特許第 4,399,054 号の実施例 2 に記載の方法に従ったが、10,000 の代わりに 3,000 rpm で操作して調製した ) を導入する。内部供与体として、ジイソブチルフタレート (DIBP) と、ジエチル 2,3 - (ジイソプロピル) スクシネート (DIBIPS) のラセミ形態およびメソ形態の両方のブレンドとを予め混合したものもまた添加する。固体触媒成分中の内部供与体含量を表 1 に示す。

温度を 100 に上昇させ、120 分間維持する。次いで、攪拌を停止し、固体生成物を沈殿させて上清液を吸い出す。

250 mL の新たな  $\text{TiCl}_4$  を添加する。その混合物を、120 で 60 分間反応させ、次いで上清液を吸い出す。固体を 60 の無水ヘキサン (各回 100 mL) で 6 回洗浄する。

【 0 0 5 0 】

重合

70 の窒素流で 1 時間パージした 4 リットルのオートクレープに、7 ミリモルの  $\text{AlEt}_3$  を含む 75 mL の無水ヘキサン、外部電子供与化合物としてのジシクロペンチルジメトキシシラン (量は表 1 に示す) および固体触媒成分を、30 のプロピレン流中で導入する。オートクレープを閉じ、1.5 NL の水素を加え、次いで攪拌下で 1.2 kg の液体プロピレンを供給する。温度を 70 まで 5 分間で上昇させ、この温度で 2 時間重合を実施する。未反応のプロピレンを排出し、ポリマーを回収して真空下 70 で 3 時間乾燥させ、次いで秤量し、o - キシレンで分画して 25 のキシレン不溶 (X . I .) 画分の量およびその微小構造を決定する。

10

20

30

40

50

重合条件を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

実施例 3

重合において外部電子供与化合物として、70 重量%のジシクロペンチルジメトキシシランと30 重量%のシクロヘキシルメチルジメトキシシランの混合物を使用すること以外は実施例 1 を繰り返す。

重合条件を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

実施例 4

欧州特許出願第 7 2 8 7 6 9 号の実施例 1 に記載のように  $MgCl_2$  とエタノールとの付加生成物を脱アルコール化すること以外は実施例 1 を繰り返す。

重合条件を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

比較例 1 ( 1 c )

固体触媒成分の調製

その固体触媒成分が、内部電子供与化合物として、フタレートおよびスクシネート誘導体の代わりに、ジエーテル、すなわち 9 , 9 - ビス ( メトキシメチル ) フルオレンを含むこと以外は、固体触媒成分を上記実施例 1 に従って調製する。

固体触媒成分中の内部供与体含量を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

重合

直前の反応器から来る生成物を直後の反応器へ移動するための装置を備えた、直列の 2 つの反応器において連続して重合を実施する。

気相で、水素およびモノマーを連続的に分析し、所望の濃度が一定に維持されるように供給する。

トリエチルアルミニウム活性剤と外部電子供与化合物としてのジシクロペンチルジメトキシシランとの混合物を、容器中、40 で 13 分間、固体触媒成分と接触させる。

次いで、触媒を過剰の液体プロピレンを含む反応器に移し、20 で約 1 . 5 ~ 2 分間、重合させる。

次いで、プレポリマーを別の反応器に移す。そこで重合が気相で起こり画分 ( A ) を生じる。

上記反応器の生成物を第 2 の反応器に気相で供給して画分 ( B ) を生成させる。

重合条件を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

表 1

実施例		1	2	3	4	1 c
内部 電子 供与体	DIBIPS 含量、重量%	4.54	6.79	6.79	4.63	0
	DIBP 含量、重量%	12.8	11.68	11.68	6.63	0
	ジエーテル含量、重量%	0	0	0	0	16.4
DIBIPS / DIBP モル比		0.35	0.63	0.63	0.75	0
供給した固体触媒成分、g / 時		8.2	7	6.6	6	—
AlEt <sub>3</sub> / 固体触媒成分、g / g		10	13	14	13	6.1
AlEt <sub>3</sub> / 外部供与体重量比		30	15	4	8	5.8
重合温度、℃		70	70	70	75	70

【 0 0 5 6 】

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 のポリマーの物理的および機械的特性を表 2 に示す。機械的特性は射出成形サンプルで測定した。実施例および比較例のブラックを、140 から 155 までの範囲で 5 間隔の温度で引き伸ばす。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

表 2

実施例	1	2	3	4	1 c
mmmm、%	>98	98.52	>98	98.61	98.43
$\overline{M_w} / \overline{M_n}$	9.2	9.6	8.7	—	—
$\overline{M_z} / \overline{M_w}$	4.2	4.1	4.8	—	—
主要な溶出ピーク温度、℃	—	114	—	117	113
9 5℃までのステレオブロック含量、重量%	—	5.2	—	—	6.4
9 8℃までのステレオブロック含量、重量%	—	5.2	—	6.2	6.2
9 4℃までに溶出した画分、%	—	—	—	4.6	4.1
MFR, g/10分	3.5	3.5	2.6	2.6	3.5
キシレン可溶画分、重量%	1.7	1.6	1.4	1.5	1.3
多分散性指数	4.8	5	4.9	4.6	5.5
熔融温度、℃	163	163	163	165.7	162
ポリマーの機械的特性					
曲げ弾性率、MPa	1725	1770	1850	1780-1940	1810-1885
2 3℃でのアイゾッド衝撃耐性、kJ/m <sup>2</sup>	4.5	4.6	6	5.1	4.6

10

20

【 0 0 5 8 】

実施例 5 および比較例 2 ( 2 c )

実施例 4 および比較例 1 のポリマーを、BOPP Stenterパイロットラインで加工して、20 μの平坦な二軸配向フィルムを作成する。フラットダイを通してポリマーをシートとして押出し、これを成型単位で制御条件下で冷却する。成型単位を放置した後、シートを適切な温度に再加熱し、次いでフィルムを異なる速度で稼動する加熱したロールのシステム上に通すことによって縦方向に4×1.1に引き伸ばす。温風オープンに入れられた連続練条機により、引き続いて、横方向の引き伸ばしが達成される。フィルムはこのオープン中で予備加熱し(=予備加熱温度・表に示すような)、次いで多岐レールシステム上を移動する鎖に備え付けられたクリップ(chain-mounted clips)のシステムにより、横方向に8倍引き伸ばす。引き伸ばしの後、フィルムをアニールし、コロナ処理する。側部のエッジを取り除き、最後にフィルムをロールに巻き取る。ラインの速度は70 m/分である。

30

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

表 3

実施例	5	2 c
最小オープン予備加熱温度、℃	162	164
最適オープン予備加熱温度、℃	174	174
20 μ厚フィルムの偏差、μm	1-2	0.5-3

40

【 0 0 6 0 】

実施例 5 は、偏差値に基づいて、本発明によるフィルムが比較例のフィルムより均一な厚さを有することを示す。このポリマーは、比較例 2 のポリマーと比較して、許容可能なフィルムをなおも得られるより低いオープン予備加熱温度で、引き伸ばすことができることも示される。このことは、本発明によるポリマーが、比較例のポリマーと比較して、より容易に加工可能であることを意味する。

【 0 0 6 1 】

実施例 6 ~ 8 および比較例 3 ( 3 c )

50

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 の組成物を、1.0 mm ブラックに圧縮成形し、引き続いて T M (Tenter Frame) 長伸張フレームで二軸配向させる。引き伸ばしは、縦方向に 7 倍および横方向に 7 倍の固定伸張比で同時に生じる。

二軸配向フィルムの最終的なフィルム厚は 20  $\mu$ m である。

フィルム特性は、最適な伸張温度（これは、各温度で 5 つのブラックを試験したときの 0 % の失敗率に対応する）で引き伸ばした配向フィルムサンプルで測定する。

フィルムの特性を表 4 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

表 4 (伸長フレームからの二軸配向フィルム)

実施例	6	7	8	3 c
破断点伸び、%	26	28	28	21
破断点引張強さ、MP a	140	145	146	135
引張弾性率、MP a	2970	2730	2955	3180

10

【 0 0 6 3 】

本発明によるフィルムは、比較例のフィルムに対して、より高い破断点伸びおよびより高い破断点引張強さを示す。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/08491

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F4/651 C08F110/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
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, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 30998 A (BALBONTIN GIULIO ;MORINI GIAMPIERO (IT); BASELL TECHNOLOGY COMPANY) 18 April 2002 (2002-04-18) page 15; examples 3,4; table 2	1-14
X	WO 00 63261 A (BALBONTIN GIULIO ;MORINI GIAMPIERO (IT); MONTELL TECHNOLOGY COMPAN) 26 October 2000 (2000-10-26) page 19 examples 10,11,17-21,23; table 1 examples 31,33,34 example 40 examples 43,45 claims 1,6,8,9,10,11,12,15,16,19,25,37,38-40 -/-	1-14
<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 19 January 2004		Date of mailing of the international search report 29/01/2004
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) 340-3016		Authorized officer Parry, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/08491

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 57099 A (BALBONTIN GIULIO ;MORINI GIAMPIERO (IT); BASELL TECHNOLOGY COMPANY) 9 August 2001 (2001-08-09)	1-7
A	table 1 ---	8-14
T	WO 2003 055831 A (BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.P.A., ITALY) 10 July 2003 (2003-07-10) page 2 -page 3 example 1 -----	8,9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08491

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0230998	A	18-04-2002	AU 1589702 A	22-04-2002
			BR 0107335 A	27-08-2002
			CA 2396232 A1	18-04-2002
			CN 1398270 T	19-02-2003
			WO 0230998 A1	18-04-2002
			EP 1272533 A1	08-01-2003
			HU 0204041 A2	28-03-2003
			US 2003060581 A1	27-03-2003
WO 0063261	A	26-10-2000	AU 4548600 A	02-11-2000
			BR 0006095 A	20-03-2001
			CA 2334743 A1	26-10-2000
			CN 1313869 T	19-09-2001
			WO 0063261 A1	26-10-2000
			EP 1088009 A1	04-04-2001
			HU 0103083 A2	28-11-2001
			JP 2002542347 T	10-12-2002
			NO 20006388 A	29-01-2001
			PL 345209 A1	03-12-2001
WO 0157099	A	09-08-2001	AU 2849701 A	14-08-2001
			WO 0157099 A1	09-08-2001
			EP 1165633 A1	02-01-2002
			JP 2003522231 T	22-07-2003
			US 2002183575 A1	05-12-2002
WO 2003055831	A	10-07-2003	WO 03055831 A1	10-07-2003

---

フロントページの続き

(72)発明者 ニュース, ジーン

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア リパグランデ 6 3

(72)発明者 ガイデチニ, アレサンドロ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア マラグ' 2 9 / イー

F ターム(参考) 4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA16Q AA18Q CA01 CA04 DA04 DA41 FA06  
FA09

4J128 AA01 AA02 AB01 AB02 AC05 AC06 AC15 AC17 BA01B BA02B  
BB00B BB01B BC15B BC16B BC17B BC19B BC36B CA16A CB43A CB44A  
FA07 GA06 GA14