

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4188821号
(P4188821)

(45) 発行日 平成20年12月3日(2008.12.3)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

F 1

C08J 5/18 CES
C08F 2/00 Z

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-509015 (P2003-509015)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月26日 (2002.6.26)
 (65) 公表番号 特表2004-530781 (P2004-530781A)
 (43) 公表日 平成16年10月7日 (2004.10.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/007085
 (87) 國際公開番号 WO2003/002639
 (87) 國際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)
 審査請求日 平成17年6月27日 (2005.6.27)
 (31) 優先権主張番号 01115469.7
 (32) 優先日 平成13年6月27日 (2001.6.27)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 500224380
 ボレアリス テクノロジー オイ
 フィンランド国, 06101 ポルボー
 , ピー. オー. ボックス 330
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ピルジョ, ヤースケライネン
 フィンランド国, 06150 ポルボー,
 カスキティエ 20
 (72) 発明者 ガーレイトネル, マルクス
 オーストリア国, 4501 ノイホーフェン,
 コールヴィンケル 4
 (72) 発明者 キルヒベルゲル, マンフリード
 オーストリア国, 4731 ブラムバッカ
 キルヒエン, メリング 21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒存在下、プロピレンとコモノマー、但し上記コモノマーはエチレンである、との重合化を含む方法であって、少なくとも1のスラリー反応器を含む第1の反応領域においてプロピレンをコモノマーと重合化させて、第1の重合化生成物を与えること、上記第1の生成物を、少なくとも1の気相反応器を含む第2の反応領域に移動させること、及び上記第1の重合化生成物の存在下、上記気相反応器においてプロピレンをコモノマーと重合化させることを含む多段階工程において、気相反応器中の温度がスラリー反応器中の温度より高いところの製造方法に従って製造されたプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムにおいて、キシレン可溶物の含有量が6~10重量%であり、かつ溶出液として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いるT R E F法に従って測定されたランダム共重合体におけるコモノマー分布がマルチモーダルであるところのポリマーフィルム。

【請求項 2】

フィルムのシール開始温度、S I T、が $T_m - 30$ 以下であるところの、請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項 3】

フィルムが35%以上の1日から4日までの静止摩擦値(内側-内側)の相対的な減少を有しているところの、請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項 4】

共重合体が、溶出液として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いてT R E F法に従って

測定された、50以上 の溶出間隔を有しているところの、請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項5】

400 MPa以下の引張弾性率MDを有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【請求項6】

10～500 μmの厚さを有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【請求項7】

プロピレン共重合体が1～20g/10分のMFR₂を有するところの、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。 10

【請求項8】

さらに核形成促進剤を含むところの、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【請求項9】

フィルムがキャスト法により製造されたものであるところの、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【請求項10】

プロピレンランダム共重合体のビスブレーク後に製造されたものであるところの、請求項9に記載のポリマーフィルム。 20

【請求項11】

共重合体が3～5の剪断減粘性(SHI)(0/50)を有しているところの、請求項9又は10のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【請求項12】

プロピレンランダム共重合体が6.0g/10分～12.0g/10分のMFR₂を有するところの、請求項9又は10のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コモノマーがエチレン又は少なくとも4の炭素原子を有する-オレフィン、特にエチレン、であり、4.5～12モル%の合計コモノマー含有量を有するプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムに関する。 30

【0002】

フィルムの製造は、プロピレンランダム共重合体の主な用途の一つである。そのようなフィルムは、今度は、主に包装目的、例えば食品包装、のために使用される。

【0003】

これらの用途のため、フィルムの性質、従ってその製造のために使用されるポリマーの性質は本質的である。従ってプロピレンランダム共重合体の製造のための方法の複数の改良並びにフィルムのための複数の改良されたプロピレンランダム共重合体の用途が公知である。 40

【背景技術】

【0004】

例えば、欧洲特許出願公開第0761700号において、プロピレン-エチレンランダム共重合体の製造のための気相製造法及びそのフィルムの製造が開示される。米国特許第5,984,839号において、フィルムのためのプロピレン共重合体組成物及びその製造のための方法が開示される。共重合体組成物はプロピレンホモポリマー相及びプロピレン/エチレン共重合体相を含む。

【0005】

所望されるフィルムの性質の中には、良好な光学的性質、例えば高い透明性、低いヘイズ及び高い光沢、良好なヒートシール性、及び良好な機械的性質がある。 50

【0006】

公知のプロピレンランダム共重合体から製造されるポリマーフィルムは、これらの点に関して、特に上述された性質の全てまたは幾つかに対して満足できる値の組合せについて、まだ改善され得る。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

従って、本発明の1つの目的は、良好な光学的性質、例えば高い透明性、低いヘイズ及び高い光沢を有するプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムを提供することである。さらに、良好なシール性、高い柔軟性及び良好なスリップ性を有するそのようなフィルムを提供することは本発明の目的である。さらに、ブルーミングへの傾向がないか又は低く、かつキシレン可溶物の低い程度を有するそのようなフィルを提供することは本発明の目的である。

10

【発明を実施するための最良の形態】**【0008】**

第一の実施態様における本発明は、触媒存在下、プロピレンとコモノマー、但し上記コモノマーはエチレンである、との重合化を含む方法であって、少なくとも1のスラリー反応器を含む第1の反応領域においてプロピレンをコモノマーと重合化させて、第1の重合化生成物を与えること、上記第1の生成物を、少なくとも1の気相反応器を含む第2の反応領域に移動させること、及び上記第1の重合化生成物の存在下、上記気相反応器においてプロピレンをコモノマーと重合化させることを含む多段階工程において、気相反応器中の温度がスラリー反応器中の温度より高いところの製造方法に従って製造されたプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムにおいて、キシレン可溶物の含有量が6～10重量%であり、かつ溶出液として1，2，4-トリクロロベンゼンを用いるTREF法に従って測定されたランダム共重合体におけるコモノマー分布がマルチモーダルであるところのポリマーフィルムを提供する。

20

【0009】

この実施態様におけるポリマーフィルムは、溶融温度 T_m と関連する低いSITのために、優れたシール性を示す。

30

【0010】

第二の実施態様における本発明は、コモノマーがエチレン又は少なくとも4の炭素原子を有する-オレフィンであり、4.5～12モル%の合計コモノマー含有量を有するプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムにおいて、フィルムが35%以上、好ましくは40%以上の1日から4日までの静止摩擦値（内側～内側）の相対的な減少を有しているところの、プロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムを提供する。

【0011】

この実施態様のポリマーフィルムは、その製造から短い時間内にフィルムがさらに加工されることを許すような、静止摩擦の大きな減少のために、優れた加工性を示している。

【0012】

第三の実施態様における本発明は、コモノマーがエチレン又は少なくとも4の炭素原子を有する-オレフィンであり、4.5～12モル%の合計コモノマー含有量を有するプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムにおいて、TREF法に従って測定されたランダム共重合体におけるコモノマーの分布がマルチモーダル、好ましくはバイモーダルであるところのプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムを提供する。

40

【0013】

TREF（昇温溶出分別法）はポリオレフィンをその溶解度の差によって分別する、一般的な方法である。ポリプロピレンの場合、TREFフラクトグラムはポリマーのアイソタクティシーの分布を定性的に反映することが示された。アイソタクチック鎖の平均の長さは溶出温度の上昇につれてほとんど線形的に増加する（P. V illeらPolymer、第42巻、2001年、1953～1967頁）。その結果は、TREFは、ポリプロ

50

ピレンを厳密には立体規則性によって分別せず、鎖における最も長い結晶可能なシーケエンスに従って分別することをさらに示した。ポリプロピレンポリマー鎖の溶解度は従って立体的な欠陥の濃度及び分布によってのみ影響される。

【0014】

本発明に従って、下に記載された本発明の方法は、プロピレンコモノマーに平坦なコモノマー分布を提供することが見出された。該コモノマーは立体的欠陥として作用し、その結果アイソタクチックなプロピレンモノマーの連続性を中断する。コモノマーの平坦な分布により立体的欠陥の平坦な分布が得られ、すなわち本発明の方法により欠陥の分布、その結果ポリプロピレンポリマーのアイソタクティシーの分布を調整することが可能である。

【0015】

その結果、T R E F 法によりコモノマー分布及、及び従ってその様式 (modality) を決めることが可能であり、該法は実施例の部分に詳細に記載される。

【0016】

用語“共重合体のコモノマー分布の様式”は、T R E F フラクトグラムにおける曲線の形、即ちポリマーの重量画分を溶液温度の関数として表すグラフの外見を意味する。

【0017】

もしポリマーが多段階法、例えば下に記載される方法において各反応器において異なるエチレン含有量を用いることにより製造されるならば、異なる反応器において製造された、異なるポリマー画分はそれぞれそれ自身のコモノマー分布を有し、該分布は互いにかなり異なるであろう。従って得られる最終ポリマーのT R E F 曲線は、異なるポリマー画分のT R E F 曲線の重なりとして得られる。

【0018】

従って、この曲線は例えば2以上のはっきりした極大、1つの極大及び1以上のショルダー、を示し、あるいは個々の画分に対する曲線に比較して少なくともはっきり広幅化されたものになるだろう。T R E F 曲線はそのような形を有しているので、当業者にとって、広幅化された曲線は2以上の異なるT R E F 曲線の重なりに由来しており、その結果マルチモーダルなエチレン分布を示すことが明らかである。

【0019】

そのようなT R E F 曲線を示すポリマーは“マルチモーダルなコモノマー分布”を有すると呼ばれる。

【0020】

従って、“バイモーダルなコモノマー分布”は、最終的なポリマーのT R E F 曲線が異なるエチレン分布を有する2のポリマー画分から由来しているケースを意味する。このT R E F 曲線は例えば2つの異なる極大、1つの極大及びショルダー、を示しているか、又ははっきりと広幅化されている。それはそのような形を有しているので、当業者にとって、曲線が2つの異なるT R E F 曲線の重なりから由来していることが明らかである。

【0021】

好ましくは、マルチモーダルな共重合体は50 以上的溶出間隔を有している。

【0022】

溶出間隔は、T R E F 曲線から決定されるポリマー溶出の温度範囲、即ち $T_{終了} - T_{開始}$ の温度範囲を意味し、ここで $T_{終了}$ は、最後のポリマー画分が溶出される温度、即ち、この温度においてポリマーはカラムから完全に溶出されることを意味し、 $T_{開始}$ はポリマーが溶出し始める温度、即ち、ポリマーの最初の画分が溶出される温度を意味する(溶出された重量画分 > 0)。

【0023】

さらに好ましくは、共重合体は135 以上の溶融温度 T_m を有している。

【0024】

さらに好まれるのは、共重合体が5重量%以下のエチレン含有量を有していることである。

【0025】

10

20

30

40

50

第四の実施態様における本発明は、コモノマーがエチレン又は少なくとも 4 の炭素原子を有する - オレフィンであるプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムにおいて、共重合体が 50 以上 の溶出間隔を有しているところのポリマーフィルムを提供する。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、この実施態様における共重合体は 135 以上 の溶融温度 T_m を有している。

【 0 0 2 7 】

さらに好まれるのは、この実施態様における共重合体が 5 重量 % 以下のエチレン含有量を有していることである。

10

【 0 0 2 8 】

この実施態様の共重合体は、好ましくは下に記載される多段階法に従って製造され、さらに好ましくは、スラリー反応器及び気相反応器からの生成物のエチレン含有量が異なるところの本方法のすべての好ましい実施態様に従って製造される。

【 0 0 2 9 】

第五の実施態様において本発明は、コモノマーがエチレン又は少なくとも 4 の炭素原子を含む - オレフィンであるプロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムにおいて、ランダム共重合体はユニモーダルのポリマーであり、溶出間隔は式、

$$Y = 4 \cdot 5 \cdot m + 16$$

20

ここで Y は で表される溶出間隔であり、m は重量 % で表される共重合体におけるエチレンの百分率である、により決められるところの、プロピレンランダム共重合体を含むポリマーフィルムを提供する。

【 0 0 3 0 】

そのようなユニモーダルなポリマーは好ましくは、スラリー反応器及び気相反応器からの生成物のエチレン含有量が同じであるところの、下に記載される多段階法により製造される。

【 0 0 3 1 】

上述された第二から第五の実施態様のいずれか 1 つに従うポリマーフィルムは $T_m - 30$ 以下、好ましくは $T_m - 33$ 以下のシール開始温度 S I T を有している。

30

【 0 0 3 2 】

第一、第三、第四、又は第五の上述された実施態様のいずれかに従うポリマーフィルムが 35 % 以上、好ましくは 40 % 以上の 1 日から 4 日までの、静止摩擦値（内側～内側）の相対的な減少を有していることがさらに好まれる。

【 0 0 3 3 】

第一及び第二の上述された実施態様のいずれかに従うポリマーフィルムが、T R E F 法に従って測定されたランダム共重合体中のコモノマーの分布がマルチモーダル、好ましくはバイモーダルであるところの、プロピレンランダム共重合体を含むことがさらに好まれる。

40

【 0 0 3 4 】

第一、及び第二の上述された実施態様のいずれかに従うポリマーフィルムは、50 以上の溶出間隔を有しているところの共重合体を含むことがさらに好まれる。

【 0 0 3 5 】

第一及び第二の上述された実施態様のいずれかに従うポリマーフィルムは、ランダム共重合体中がユニモーダルポリマーであって、溶出温度が下の式、

$$Y = 4 \cdot 5 \cdot m + 16$$

ここで Y は で表される溶出間隔であり、m は重量 % で表される共重合体におけるエチレ

50

ンの百分率である、により決められるところの、プロピレンランダム共重合体を含むことがさらに好まれる。

【0036】

以下において、本発明のポリマーフィルムの、上述されたすべての実施態様1～5の全てに対して好ましい実施態様は、適宜、与えられる。

【0037】

本発明のフィルムの製造に使用されるプロピレンランダム共重合体におけるコモノマーはエチレンであることが特に好ましい。

【0038】

本発明のフィルムの製造に使用されるプロピレンランダム共重合体のコモノマーはエチレンであることが特に好ましい。 10

【0039】

さらに好まれるのは、共重合体の合計エチレン含有量が3重量%又はより好ましくは5重量%であることである。

【0040】

さらに好まれるのは、共重合体の合計エチレン含有量は9重量%以下、より好ましくは8重量%以下であることである。

【0041】

多くの用途において、フィルムの引張弾性率は低く、その結果“柔軟な”フィルムが得られることが好ましい。従って本発明のポリマーフィルムは400 MPa以下、好ましくは350 MPa以下の縦方向(MD)の引張弾性率を有していることが好まれる。 20

【0042】

本発明に従うポリマーフィルムは、好ましくは10～500 μm、より好ましくは20～200 μmの厚さを有している。

【0043】

好ましくは、本発明のフィルムの製造のために使用されるプロピレンランダム共重合体は1～20、好ましくは2～12のMFR₂を有する。

【0044】

本発明のポリマーフィルムのキシレン可溶物の含有量は4～15重量%、より好ましくは6～10重量%であることがさらに好まれる。 30

【0045】

本発明のポリマーフィルムのさらなる実施態様において、該フィルムはさらに核形成促進剤を含む。そのような核形成促進剤は例えば安息香酸ナトリウム(CAS 532-32-1)；1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)-ソルビトール(CAS 135861-56-2、M111ad 3988)である。核形成促進剤の使用はポリマーフィルムの結晶化速度を増大させる。それらは主により厚いフィルムの製造のため使用され、その光学的性質を改良するため、及び/又はフィルムのエージング性の改善のために用いられる。

【0046】

本発明のポリマーフィルムは当業者に公知である任意のフィルム製造法により製造され得る。特にフィルムはキャスト法、キャストに引き続いてフィルムの延伸が行われ二軸延伸されたポリプロピレン(BOPP)フィルムを与える方法、ロールスタッカ法、又はインフレートフィルム法により製造され得る。 40

【0047】

本発明のポリマーフィルムはキャスト法又はBOPPをもたらす方法又はインフレートフィルム法において製造されることが好まれる。

【0048】

フィルムがキャスト法により製造される場合、ポリマーはフィルム形成の前に“制御レオロジー”(ビスブレーク)工程を受けることが好ましい。これは例えばポリマーのMFR₂、多分散度指数PI及びM_w/M_nのために必要とされる値を得るために行われる。 50

【0049】

共重合体のビスブレークは通常単軸又は二軸押出し機の中においてフリーラジカル開始剤、例えば過酸化物の存在下、好ましくは不活性雰囲気下、ポリマーの溶融段階において行われる。ビスブレーク法は当業者に周知である。通常、ビスブレークは例えばMFR₂値の著しい増加をもたらす。

【0050】

ビスブレークの後、プロピレンランダム共重合体は6.0～12.0g/10分のMFR₂値を有していることがさらに好まれる。

【0051】

フィルムがインフレートフィルム法において製造される場合、ポリマーは、通常、フィルム製造の前にビスブレーク工程を受けない。プロピレンランダム共重合体のMFR₂は従って、好ましくは1.5～3.0g/10分である。10

【0052】

本発明のポリマーフィルムの製造のために使用されるプロピレンランダム共重合体は、好ましくは、2～7、好ましくは4～6の多分散度、M_w/M_nを有する分子量分布を有する。

【0053】

本発明のキャストフィルムをビスブレークの後に製造するために使用されるポリマーは、3～5、さらに好ましくは3.5～4.5の剪断減粘性指数SHIを有することがさらに好まれる。

【0054】

以下に記載された方法に従って得られる本発明のフィルムの製造のために使用されるプロピレンランダム共重合体は、重合化のために使用された触媒系（单一サイト、又はチーグラー・ナッタ）のために、通常FTIR法に従って測定された、高い程度のアイソタクティシードを有する。20

【0055】

好ましくは、プロピレンポリマーは、90%以上、より好ましくは95%以上、最も好ましくは98%以上のFTIRから測定されたアイソタクティシティの程度を有する（T. Sundell、H. Fagerholm、及びH. Crozier “FT-Raman分光学を用いるポリプロピレンのアイソタクティシティの測定、ポリマー、第37巻、1996年、3227～31頁に記載されているように）。30

【0056】

さらに、プロピレンランダム共重合体を使用することによる本発明のフィルムの製造の前に、慣用の添加剤が少量共重合体に添加されてもよい。

【0057】

共重合体は一般的に用いられる以下のような添加剤：

- フェノール性抗酸化剤、例えば2,6-ジ-tert.ブチル-4-メチルフェノール(CAS 128-37-0、BHT)、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3',5'-ジ-tert.ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)(CAS 6683-19-8、Irganox 1010)；オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert.ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)(CAS 2082-79-3、Irganox 1076)，40

- 燐含有抗酸化剤、例えばトリス(2,4-ジ-tert.ブチルフェニル)-ホスファイト(CAS 31570-04-4、Irgafos 168)；ビス(2,4-ジ-tert.ブチルフェニル)-ペンタエリスリチル-ジ-ホスファイト(CAS 26741-53-7、Ultranox 626)

- C-ラジカル補足剤、例えば5,7-ジ-tert.ブチル-(3-(3,4-ジ-メチルフェニル)3H-ベンゾフラン-2-オン(CAS 181314-48-7、HP136) 50

- 酸補足剤、例えばステアリン酸カルシウム（C A S 1 5 9 2 - 2 3 - 0）；ステアリン酸亜鉛（C A S 5 5 7 - 0 5 - 1）；ハイドロタルサイト（C A S 1 1 0 9 7 - 5 9 - 9）

- UV安定化剤、例えばビス（2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）セバシン酸（C A S 5 2 8 2 9 - 0 7 - 9、T i n u v i n 7 7 0）；2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシ - ベンゾフェノン（C A S 1 8 4 3 - 0 5 - 6、C i m m a s s o r b 8 1）

10

- 抗酸化剤、例えばグリセロールモノステアリン酸エステル（C A S 9 7 5 9 3 - 2 9 - 8）

- 核形成促進剤、例えば安息香酸ナトリウム（C A S 5 3 2 - 3 2 - 1）；1, 3 : 2, 4 - ビス（3, 4 - ジメチルベンジリデン）ソルビトール（C A S 1 3 5 8 6 1 - 5 6 - 2、M i l l a d 3 9 8 8）

- スリップ剤、例えばエルカ酸アミド（C A S 1 1 2 - 8 4 - 5）；オレイン酸アミド（C A S 3 0 1 - 0 2 - 0）

20

- 抗ブロック化剤、例えば天然又は合成シリカ（C A S 7 6 3 1 - 8 6 - 9）

を各単一成分のために100～10, 000 ppmの量において含み得る

【0058】

上述された実施態様の全てにおける本発明のフィルムのために使用されるプロピレンランダム共重合体は、触媒存在下、但しプロピレンとコモノマー、但し上記コモノマーはエチレン又は少なくとも4の炭素原子を含む - オレフィンである、との重合化を含むプロピレンランダム共重合体を製造する方法であって、少なくとも1のスラリー反応器を含む第1の反応領域においてプロピレンをコモノマーと重合化させて、第1の重合化生成物を与えること、上記第1の生成物を、少なくとも1の気相反応器を含む第2の反応領域に移動させること、及び上記第1の重合化生成物の存在下、上記気相反応器においてプロピレンをコモノマーと重合化させることを含む多段階工程において、気相反応器中の温度がスラリー反応器中の温度よりも高いところの、プロピレンランダム共重合体の製造方法において製造されることが好ましい。

30

【0059】

この方法で、調整されたエチレン分布を有するプロピレンランダム共重合体を製造し、その結果製造されたポリマーの性質を微調節することが可能である。このように、本発明方法により、ポリマーの性質は特にフィルムの用途に適合され得、その結果、この種の用途のために優れた性質を有するポリマーが得られる。

【0060】

40

さらに、調整されたコモノマー分布のため、キシレン可溶物（X S）含有量の低い度合いを有するポリマーが得られる。こうして、高いX S含有量を有するポリマーにより起こされる可能性があるところの問題が該方法において回避される。

【0061】

好ましくは、本方法において、気相反応器中の温度は、スラリー反応器中の温度より少なくとも5、好ましくは少なくとも10、最も好ましくは少なくとも15高い。

【0062】

本方法において、気相反応器において製造される生成物のコモノマー含有量は、スラリー反応器において生成される生成物の含有量より低い、等しい、又はより高い。

【0063】

50

もちろん、本発明の方法の多段階性のため、両方の生成物は製造された後、互いに分離不可能に混合されている。気相反応器において製造された生成物の性質、例えばそのエチレンの含有量はそれにもかかわらず、スラリー反応器生成物及び最終ポリマーの対応する値を考慮し、及び生産の比(split)を考慮に入れることにより決められ得る。

【0064】

好ましくは、本発明の方法において、気相反応器において生成された生成物のコモノマーの含有量はスラリー反応器において製造された生成物のそれと同じであるか又はより高く、気相反応器において生成された生成物のコモノマーの含有量はスラリー反応器において製造された生成物のそれより高いことが特に好まれる。

【0065】

好ましくは、気相反応器において製造される生成物のコモノマー含有量は少なくとも0.75モル%(コモノマーとしてのエチレンの場合0.5重量%に相当する)、より好ましくは少なくとも1.5モル%(コモノマーとしてのエチレンの場合1重量%に相当する)、スラリー反応器において製造される生成物のコモノマー含有量より高い。

【0066】

さらに好まれるのは、本方法において使用されるコモノマー及びしたがって得られたポリマーに含まれるコモノマーはエチレンであることである。プロピレン-エチレンランダム共重合体はフィルム用途に特に適切である。

【0067】

本方法において、スラリー反応器において生成される生成物のエチレン含有量は3~6重量%、より好ましくは3~4重量%であることがさらに好ましい。

【0068】

さらに好まれるのは、気相反応器において製造される生成物のエチレン含有量は3~10重量%、より好ましくは4~8重量%である。

【0069】

“スラリー反応器”は任意の反応器、例えば連続又は単純なバッチ攪拌式タンク容器又はポリマーが粒状形をとるところの臨界条件を含めて、バルク又はスラリーにおいて運転するループ反応器を意味する。

【0070】

好ましくは、スラリー反応器はバルク反応器として運転される。“バルク”とは少なくとも60重量%のモノマーを含む反応媒体における重合化を意味する。

【0071】

好ましくは、バルク反応器はループ反応器である。

【0072】

さらに好まれるのは、本発明の方法においてスラリー反応器における温度は60以上、より好ましくは70以上であることである。

【0073】

さらに好まれるのは、気相反応器における温度が80以上、より好ましくは85以上であることである。

【0074】

異なる反応器 - スラリー及び気相反応器 - のそれぞれにおいて、最終的なプロピレンランダム共重合体の一部が生成される。反応器間のこの比は製造される共重合体の所望の性質に従って調節され得る。

【0075】

スラリー反応器及び気相反応器の間の生産比は、10:90~70:30、より好ましくは20:80~65:35、最も好ましくは40:60~60:40であることが好まれる。

【0076】

エチレン又はオレフィンとのプロピレンの重合化に適する全ての触媒、例えば单一サイト触媒及びチーグラー・ナッタ触媒が使用され得る。もし单一サイト触媒が使用される

10

20

30

40

50

ならば、それらは国際特許出願公開第95/12627号及び国際特許出願公開代00/34341号に記載されたものが好ましい。

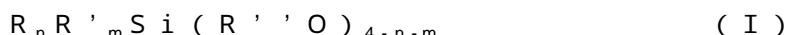
【0077】

本発明の方法の好ましい実施態様において、触媒成分(ビニル修飾された触媒成分をもまた含む)、共触媒成分及び外部電子供与体を含むチーグラー・ナッタ型触媒系が使用される。そのような触媒系は、例えば米国特許5,234,879号、国際特許出願公開第92/19653号、国際特許出願公開第92/19658号及び国際特許出願公開第99/33843号に、及びビニル修飾された触媒成分を含む系は国際特許出願公開第99/24478号及び国際特許出願公開第99/24479号に記載される。これらの文書の内容は参照することにより本明細書に含まれる。

10

【0078】

一般的に、外部供与体は式(I)を有するシランに基づく供与体であり、



ここで

R及びR'は、同じであるか又は異なることができ、直鎖、分岐状、又は環状の脂肪

族又は芳香族基を表し；

R''は、メチル又はエチルであり；

20

nは0～3の整数であり；

mは0～3の整数であり；かつ

n+mは1～3である。

R及びR'の意味における脂肪族基は、飽和又は不飽和であり得る。

【0079】

好ましくは、R及びR'は直鎖のC₁～C₁₂の炭化水素であり、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、及びデカニルを含む。適する飽和分岐状C₁～₈のアルキル基の例として、以下のイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、tert-ブチル、tert-アミル、及びネオペンチルが挙げられる。4～8の炭素原子を含む環状脂肪族基は、例えばシクロペンチル、シクロヘキシリ、メチルシクロペンチル及びシクロヘプチルを含む。

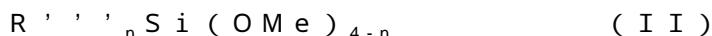
30

【0080】

本発明に従って使用される供与体は、強く配位する供与体であることができ、アルミニウムアルキル及びTiCl₄の存在下、触媒表面、主にMgCl₂の表面と比較的強い錯体を形成する。

【0081】

典型的に、この種の供与体は一般式(II)の構造を有する：



40

ここでR'''は分岐状脂肪族又は環状又は芳香族基であり、nは1又は2であり、好ましくは2である[Harkonenら, Macromol. Chem. 第192巻(1991年)2857～2863ページ]。

【0082】

特に、外部供与体はジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ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及びジtert-ブチルジメトキシシラン、最も好ましくはジシクロペンチルジメトキシシランからなる群から選択される(D供与体)。

【0083】

任意的に、主要な重合化段階の前に予備重合化が行われ得、該予備重合化においてポリマーの全量の10重量%まで、好ましくは0.1～10重量%、及び最も好ましくは0.5

50

~ 5 重量 % が製造される。

【 0 0 8 4 】

以下に、添付された図を参照しながら本発明は実施例によりさらに説明される。

【 実施例 】

【 0 0 8 5 】

1) 測定法

a) T R E F - 法 :

ポリプロピレン試料の画分化は分析TREFを用いて行われた。TREFの外形は、公表された設計 (Wild, L. Trends Polym. Sci. 1993 年、第 1 号、 50 ページ) に類似した手作りの装置を用いて作られた。

10

【 0 0 8 6 】

試料はキシレン中に 130 °C において溶解され (2 ~ 4 mg / ml) 、 130 °C においてカラムに注入され、後者は 1.5 K / h の速度において 20 °C まで冷却された。カラム (長さ 150 mm) は次に 0.5 ml / 分のフロー速度において 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (TCB) で溶出され、その間温度は 20 °C から 130 °C まで 4.5 時間に渡って上昇された。溶出物は 3.41 μm の波長において運転する i.r. で検出され、一定面積に正規化されたフラクトグラムとして示された。

【 0 0 8 7 】

b) キシレン可溶物 (XS) :

キシレン可溶物画分の測定のため、 2.0 g のポリマーが 250 ml の p - キシレンに 135 °C において攪拌下溶解される。 30 ± 2 分後、溶液は環境温度において 15 分間冷却するのを許され、次に 30 分間、 25 ± 0.5 °C において沈降するのをゆるされる。溶液は濾紙を用いて、 2 つの 100 ml のフラスコに濾過される。

20

【 0 0 8 8 】

最初の 100 ml の容器からの溶液は窒素フロー中で気化され、残渣は 90 °C において真空中、一定の重さに達するまで乾燥された。キシレン可溶物画分は以下の式を用いて計算される：

$$XS \% = (100 \cdot m_1 \cdot v_0) / (m_0 \cdot v_1)$$

30

ここで

m_0 = 最初のポリマーの量 (g) 、

m_1 = 残渣の重さ (g) 、

v_0 = 最初の体積 (ml)

v_1 = 分析された試料の体積 (ml)

である。

【 0 0 8 9 】

c) M_w / M_n

M_w / M_n はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を 130 °C において用いて測定された。溶出液として、 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (TCB) が使用された。

40

【 0 0 9 0 】

d) メルトフローレート (MFR)

MFR_2 は、 ISO 1133 に従って 230 °C かつ 2.16 kg の荷重において測定された。

【 0 0 9 1 】

e) 熱的性質

ISO 3146 に従って測定された溶融温度 T_m 、結晶化温度 T_{cr} 、及び結晶性の度合いは Mettler 社の TA 820 示差走査熱量計 (DSC) を用いて、 3 ± 0.5 mg の試料によって測定された。結晶化及び溶融曲線の両方が 30 ~ 225 °C の間ににおける 10 / 分の冷却及び加熱走査の間に得られた。

50

【0092】

溶融及び結晶化温度は吸熱及び発熱のピークとして測定された。結晶度は、完全に結晶化したポリプロピレンの融解熱、即ち 209 J / gとの比較により計算された。

【0093】

f) 粘度関数及び剪断減粘性 (S H I)

粘度測定は動的レオメータ (R D A - I I Q C) により行われた。

【0094】

剪断粘減性指数。S H I はポリプロピレンの M M D について情報を得るための最も感度の高いパラメータである。S H I はゼロ剪断粘度を有する定常剪断応力値、G *において得られた複素粘性率で割ることにより計算される。

10

【0095】

ゼロ剪断粘度は

$$\eta_0 = 1 \text{ i m G}^{'''} / (0)$$

として定義される。

略語 S H I _(0/50) は、ゼロ剪断粘度と 50000 Pa の剪断応力における粘度との比である。

【0096】

2) 共重合体の製造およびその性質

20

連続多段階工程がプロピレン共重合体を製造するために使用された。該工程は予備重合化段階を含み、ループ反応器及び流動床気相反応器が使用された。

【0097】

使用された触媒は高度に活性であり、立体特異的なエステル交換された MgCl₂ で支持されたチーグラー ナッタ触媒であり、それは米国特許第 5,234,879 号に従って 135 におけるチタン化温度において製造された。触媒は共触媒 (トリエチルアルミニウム、T E A L) 及び外部供与体 (供与体 D、ジシクロペンチルジメトキシシラン) と、200 の A 1 / T i 比及び 10 の A 1 / D 比で接触されて、触媒系を生成した。

【0098】

触媒系及びプロピレンは、30 において運転された重合化容器に供給された。予備重合された触媒は次の重合化反応器において使用された。

30

【0099】

プロピレン、エチレン及び水素及び予備重合化された触媒が、バルク反応器として表 1 に示された温度及び 55 bar の圧力において運転されたループ反応器に供給された。

【0100】

次に、ポリマースラリーの流れが、表 1 に示された温度及び 20 bar の温度において運転された気相反応器に供給された。最終ポリマーの所望される性質を制御するために、もっと多くのプロピレン、エチレン及び水素が気相反応器に供給された。

【0101】

比較例 1 及び 2 において、プロピレンランダム共重合体が、1 つの気相反応器及び 1 つのループ反応器の代わりに 2 つのループ反応器が使用された以外は本発明のポリマーと同じ方法で製造され、ここで両方のループ反応器における温度が同じであった (67)。

40

【0102】

ループ / 気相反応器又はループ / ループ反応器 (比較例) の間の比は 70 / 30 ~ 40 / 60 であった。

【0103】

【表1】

表1:

単位		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	
Al/D	モル/モル	10	10	10	10	10	10
Al/Ti	モル/モル	200	200	200	200	200	
生産比		70:30	40:60	45:55	60:40	60:40	
<u>ループ:GPR/2番目のループ)</u>							
<u>ループ</u>							
温度	°C	70	70	70	67	67	
エチレン	重量 %	3.2	3.9	3.4	3.5	4.7	20
MFR ₂	g/10分	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
<u>GPR/2番目のループ</u>							
温度	°C	85	85	85	67	67	
<u>最終生成物</u>							
エチレン	重量 %	3.3	5.1	6.0	3.5	4.7	
MFR ₂	g/10分	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5	30

【0104】

a) ポリマー構造及び性質

表1のポリマーの分析結果は表2に集められた。

【0105】

b) エチレン含有量及び分布

ループ生成物中のエチレン含有量は3.2~3.9重量%の範囲であった。最終的なエチレン含有量は3.3重量%、5重量%~6重量%であった。40

2つのエチレンの高い含有量ポリマーのエチレン分布の相違はT R E F曲線中に明らかに示されている(図2及び3)。

【0106】

【表2】

表2: キャストフィルム及びブロー成型ポリマーの分析試験結果

試料		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	1	2
ペレット							
MFR ₂	g/10分	7.3*	7.9*	7.2*	1.4	8.0*	8.0*
エテン	重量%	3.3	5.1	6.0	5.8	3.2	4.7
	モル%	4.95	7.65	9.0	8.7	4.7	
XS	重量%	5.7	9.1		11.1	6.0	11
溶出間隔	°C	30.2	58.5	60.5	60.5		40.9
PPのT _m	°C	142.8	137.2	137.6	139.2	142.0	136.2
結晶度	%	39.3	32.7	29.9	28.9		34.1
RDA,ゼロ粘度	Pas	2500	2450	2720	24600	2420	
SHI _(0/50)		3.9	3.8	3.7	6.7	3.7	

* ビスブレーク済

【0107】

c) キシレン可溶物(XS)合計エチレン含有量が3.3重量%から6重量%に増加したとき、キシレン可溶物(XS)の含有量は、5.5重量%から11重量%に増加した。あるコモノマー含有量においては、ループと比較してより粘性の低い物質(XS)がGPRにおいて生成された(図4)。スプリットされたエチレンの概念を用いることにより、ループエチレンの含有量が<4重量%である場合、最終生成物のXSは、同じエチレン含有量を有するが、両方の反応器において同じエチレン含有量で生成された高エチレン生成物におけるXSよりずっと低かった。

【0108】

d) 溶融挙動

ループエチレン含有量は生成物の溶融温度を決め、それは、GPR中の増加されたエチレン含有量にもかかわらず137~147であった。

GPRにおけるより高いエチレン含有量が溶融範囲を拡大することが見られた。DSC曲線の形は低いシール開始温度及び良好なシール性を示す(図4)。

【0109】

3) フィルムの製造

本発明、実施例4及び5に従うフィルムの製造のために、実施例2に従うポリマーが使用され、実施例6及び7のフィルムの製造のため、実施例3のポリマーが使用された。

【0110】

比較フィルムの製造のため、ボレアリスから市販入手可能なポリプロピレン共重合体RD226CF(PPランダム共重合体)及びSD233CF(PPランダムヘテロ相共重合体)が使用された。

【0111】

フィルム製造の前に、本発明のフィルムの製造のために使用されるプロピレンランダム共

10

20

30

40

50

重合体及び比較フィルムの製造のために使用されるポリマーに以下の添加剤が添加された。

I r g a n o x B 2 1 5	1 5 0 0 p p m (I r g a n o x 1 0 1 0 及び I r g a f o s 1 6 8 の抗酸化剤混合物)
ステアリン酸カルシウム	1 0 0 0 p p m (酸補足剤)
エルカ酸アミド	1 0 0 0 p p m (スリップ剤)
オレイン酸アミド	1 0 0 0 p p m (スリップ剤)
S y l o b l o c k 4 5	1 8 0 0 p p m (シリカ、抗ブロック化剤)

10

ビスブレークは、本発明に従う実施例の場合、T r i g o n o x 1 0 1 (過酸化物) を、R D 2 2 6 C F (比較例) の場合 T r i g o n o x B を用いて行われた。

【 0 1 1 2 】

キャストフィルム装置において多層フィードブロック及び $6.6 \times 800 \text{ mm}$ のスロットダイを、250 のダイにおける溶融温度、15 の冷却ロール温度、及び 25 のカウンターロール温度で用いて、フィルムが 60 mm のスクリュー直径を有する一軸スクリュー押出し機の上で製造された。引取速度は 30 ~ 50 μm の所望される厚さが達成されるような速度に調節された。

【 0 1 1 3 】

4) フィルム試験のための試験基準

20

縦方向 M D の引張弾性率、降伏応力 M D 及び破壊 M D における伸びは、引張試験 D I N 5 3 4 5 5 に従って測定された。

【 0 1 1 4 】

ヘイズは A S T M D - 1 0 0 3 - 9 2 に従って測定された。

【 0 1 1 5 】

デルタ摩擦 (1 / 4) 、即ち静止摩擦係数値の相対的減少 (内側 / 内側) は摩擦試験 D I N 5 3 3 7 5 から計算された。

【 0 1 1 6 】

ブルーミングは定性的に評価された。

【 0 1 1 7 】

30

6) フィルムの性質

実施例 4 及び 5 のフィルムの製造のために、実施例 2 に従うポリマーが使用され、実施例 6 及び 7 のフィルムの製造のために、実施例 3 のポリマーが使用された。

【 0 1 1 8 】

【表 3】

表 3: フィルムの性質

物質 #		実施例					比較例		
		4	5	6	7	3	4	5	
MFR ₂	g/10 分	8	8	8	8	8	8	8	10
合計 C ₂ 含有量	重量 %	5.1	5.1	6.0	6.0	3.5	3.5	16	
T _m (DSC)	°C	137	137	138	138	142	142	143	
フィルムの厚さ	μm	30	50	30	50	30	50	50	
引張弾性率 MD	MPa	292	302	245	262	411	420	220	20
降伏応力 MD	MPa	1.95	1.88	6.1	4.5	4.4	15.5	9.7	
破壊時伸び MD	%	706	718	697	708	675	702	775	
ヘイズ	%	2.1	2.4	2.5	2.6	1.9	2.0	10.3	
デルタ摩擦 (1/4)*	%	50	n.d.	40	n.d.	30	n.d.	25	
SIT**	°C	104	n.d.	104	n.d.	114	114	n.d.	30
デルタ(T _m - SIT)	°C	33	n.d.	34	n.d.	28	28	n.d.	
ブルーミング *** -		なし	なし	なし	なし	強	強	軽	

* 1 日から 4 日までの静止摩擦値（内側／内側）の相対的な減少

** シール開始温度

*** 室温において 14 日後の定性的判断

【図面の簡単な説明】

40

【0 1 1 9】

【図 1】3 . 3 重量 % の全体のエチレン含有量を有する実施例 1 に従うプロピレン / エチレンランダム共重合体及び対応するループ生成物の T R E F フラクトグラムを示し、ポリマーにおけるエチレンコモノマー分布を示す。

【図 2】約 5 重量 % の全体のエチレン含有量を有する実施例 2 及び比較例 2 (それぞれ 5 . 1 及び 4 . 7) に従うプロピレン / エチレンランダム共重合体の連続 T R E F 関数 (“ T R E F 曲線 ”) を表し、実施例 2 のポリマーにおいてバイモーダルなエチレンコモノマー分布を示す。連続 T R E F 曲線は図 3 に示されたデータから計算された。

【図 3】約 5 重量 % の全体のエチレン含有量を有する実施例 2 及び比較例 2 (それぞれ 5 . 1 及び 4 . 7) に従うプロピレン / エチレンランダム共重合体の T R E F フラクトグラ

50

ムを示す。

【図4】6重量%の全体のエチレン含有量を有する実施例3に従うプロピレン／エチレンランダム共重合体の溶融曲線を示す。

【図5】合計エチレン含有量の関数としての本発明の共重合体の引張弾性率を示す。

【図1】

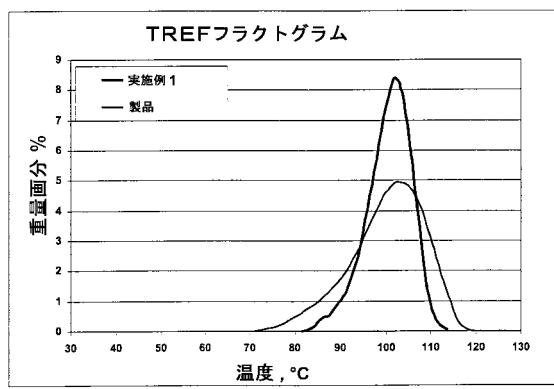


図1

【図2】

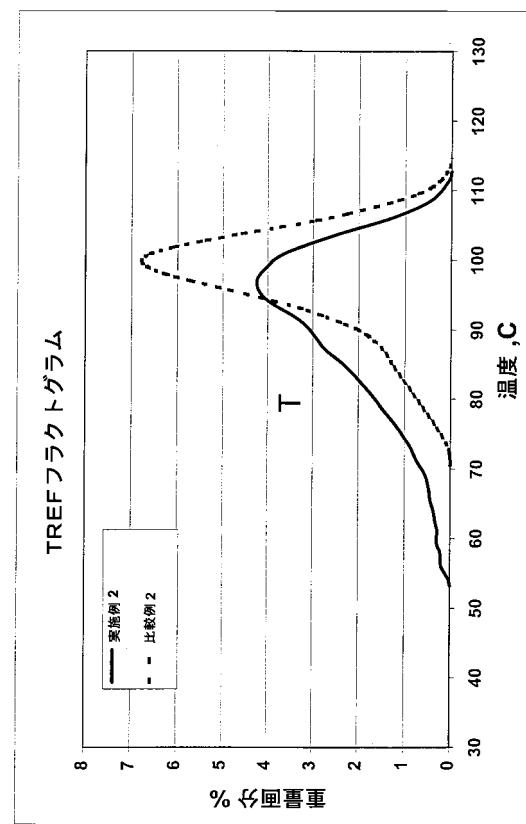
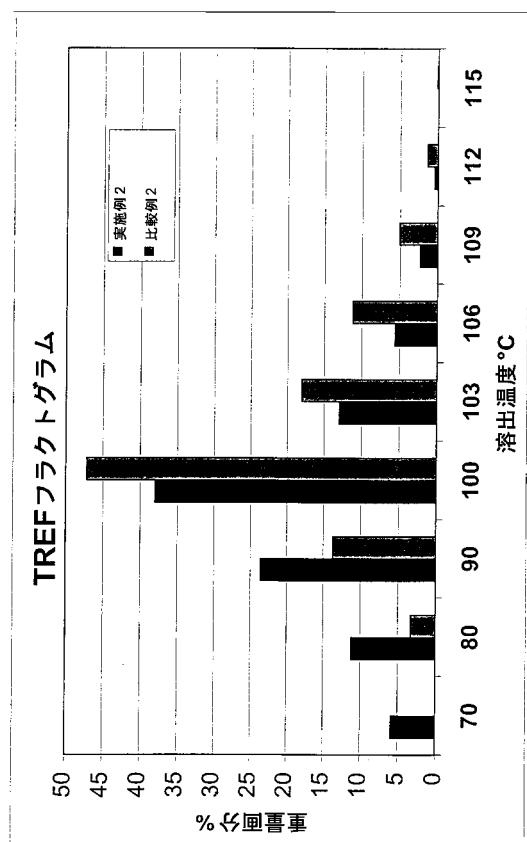


図2

【図3】



【図4】

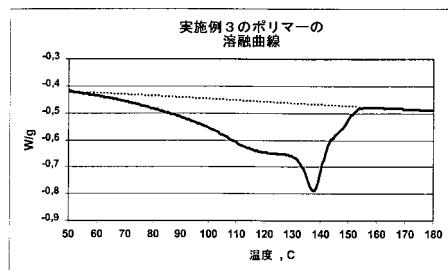


図4

【図5】

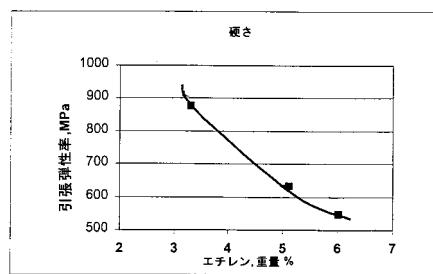


図5

フロントページの続き

(72)発明者 パイビ , ピトカーネン
フィンランド国 , 0 7 1 9 0 ハルキア , リンヌンヘルネ 1 5

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開2 0 0 0 - 2 3 9 4 6 2 (J P , A)
国際公開第0 0 / 0 1 1 0 7 6 (WO , A 1)
特開平1 1 - 2 7 9 3 4 5 (J P , A)
特開平1 1 - 1 0 6 4 3 4 (J P , A)
特開平0 8 - 0 4 8 8 3 7 (J P , A)
特開平0 6 - 0 9 3 1 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , DB名)

C08J 5/18
C08F 2/00- 2/60
C08F 10/00- 10/14
C08F 110/00-110/14
C08F 210/00-210/18