

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2001-522904(P2001-522904A)

【公表日】平成13年11月20日(2001.11.20)

【出願番号】特願2000-520486(P2000-520486)

【国際特許分類】

C O 8 L 23/10 (2006.01)

C O 8 F 4/654 (2006.01)

C O 8 F 10/06 (2006.01)

C O 8 F 297/08 (2006.01)

【F I】

C O 8 L 23/10

C O 8 F 4/654

C O 8 F 10/06

C O 8 F 297/08

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月13日(2005.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

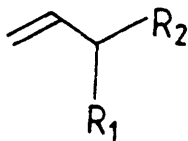
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】



(ここで、 R_1 および R_2 は一緒になって、飽和もしくは不飽和のまたは芳香族の5員環もしくは6員環を形成するか、または独立して1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を有する、重合したビニル化合物0.0001～1重量%を含む、核形成したプロピレンポリマーであって、該ポリマーは、プロピレンホモポリマーまたはブロックコポリマーのホモポリマーマトリックスを含み、23℃でのキシレン可溶画分2.5%未満、126℃より上の結晶化温度かつ50%より上の結晶化度を有し、ホモポリマーまたはホモポリマーマトリックスの引張り弾性率が、2,000MPaより大きく、該ポリマーは、重合されたビニル化合物で変性されかつ強く配位した外部ドナーを含むエステル交換されたチーグラ―ナッタ触媒系の存在下でプロピレンを、モノマーと共に又は単独で、重合することにより作られたものであり、存在しうる未重合ビニル化合物を0.01重量ppm未満しか含有しない該ポリマー。

【請求項2】 ホモプロピレンポリマーマトリックスを含み、さらにゴム状のコポリマーを含むブロックコポリマーを含み、該ブロックコポリマーは、1,400MPaより大きい引張り弾性率を有し、かつ15重量%以下のゴム状物質含量を有する請求項1記載のポリマー。

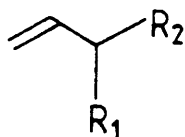
【請求項3】 重合されたビニル化合物が、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニル-2-メチルシクロヘキサンおよびビニルノルボルナンまたは他のシクロア

ルカン単位、3-メチル-1-ブテン、スチレン、p-メチル-スチレン、3-エチル-1-ヘキセン及びそれらの混合物から選ばれる請求項1～2のいずれか1項記載のポリマー。

【請求項4】 核形成したプロピレンホモポリマー、またはブロックコポリマーのホモポリマーマトリックスであって、23℃でのキシレン可溶画分2.5%未満、126℃より上の結晶化温度かつ50%より上の結晶化度を有し、ホモポリマーまたはホモポリマーマトリックスの引張り弾性率が、2,000MPaより大きい上記プロピレンホモポリマー、またはブロックコポリマーのホモポリマーマトリックスの製造方法において、

(A) 式

【化2】



(ここで、 R_1 および R_2 は一緒になって、飽和もしくは不飽和のまたは芳香族の5員環もしくは6員環を形成するか、または独立して1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

の重合したビニル化合物を、主としてフタル酸エステル-低級アルコールの対を用いてエステル交換された触媒系の存在下で重合させて該触媒系を変性し、但し、該触媒系は、触媒成分、助触媒成分および強く配位する外部ドナーを含み、触媒系のプロ触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子ドナーを含む、そして

- プロピレンを、モノマーと共にまたは単独で重合させて、重合したビニル化合物0.001～1重量%を含む、核形成したプロピレンポリマーを作る工程、または、

(B) 主としてフタル酸エステル-低級アルコールの対を用いてエステル交換された触媒系の存在下でプロピレンを、モノマーと共に又は単独で、重合させ、但し、該触媒系は、触媒成分、助触媒成分および強く配位する外部ドナーを含み、触媒系のプロ触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子ドナーを含む、そして重合体を工程Aの核形成したポリマーとブレンドする工程

を含む方法。

【請求項5】 重合されるビニル化合物が、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニル-2-メチルシクロヘキサンおよびビニルノルボルナンまたは他のシクロアルカン単位、3-メチル-1-ブテン、スチレン、p-メチル-スチレン、3-エチル-1-ヘキセン単位及びそれらの混合物から選ばれる請求項4記載の方法。

【請求項6】 触媒が、

- 重合されたビニル化合物を本質的に溶解しない媒体中で変性を行うこと、および
- 未反応のビニル化合物の濃度が0.5重量%未満になるまで、ビニル化合物の重合を続けること

によって変性され、

該変性は、オレフィンモノマーを用いた触媒の何らかの前重合段階よりも本質的に前に行われる請求項5記載の方法。

【請求項7】 触媒の変性が、

- 触媒を反応媒体中に導入すること；
- 助触媒を加えること；
- ビニル化合物を、攪拌した反応媒体に、ビニル化合物／触媒の重量比0.1～2で供給すること；
- 35～65℃の温度にて該触媒の存在下でビニル化合物を重合反応に供すること；および
- 未反応のビニル化合物の最大濃度2000重量ppm未満が得られるまで、重合反応を続けること

によって行われる請求項6記載の方法。

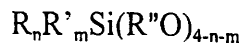
【請求項8】 反応媒体が、イソブタン、プロパン、ペンタン、ヘキサンまたは、反

応物に対して不活性の粘性物質からなる群より選ばれる請求項 6 または 7 記載の方法。

【請求項 9】 110～150℃の範囲のエステル交換温度でフタル酸エステル - 低級アルコールの対を用いてエステル交換された触媒系の存在下でプロピレンが重合される請求項 4～8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】 プロ触媒成分、助触媒成分および外部ドナーを含む触媒系の存在下でプロピレンが重合され、触媒系のプロ触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子ドナーを含み、該外部ドナーが、一般式

【化 3】



ここで、R' および R は同じまたは異なることができ、分岐状もしくは環状の脂肪族または芳香族基を表し、R'' は、メチルまたはエチルであり、n および m は 0 または 1 であり、n + m は 1 または 2 である、
を有する請求項 5～9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】 外部ドナーが、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブ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およびジイソブチルジメトキシシランからなる群より選択される請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 80℃を超える温度でプロピレンが重合される請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】 80℃を超える温度での重合が、少なくとも 1 つのスラリー反応器または気相反応器中で行われる請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】 プロピレンまたはこれと他のオレフィンを、直列に連結された複数の重合反応器中での重合に供すること、および

高分子量の重合生成物と低分子量もしくは中間の分子量の重合生成物を提供するように、反応器のうちの少なくとも 2 つにおいて、分子量調節剤として異なる量の水素を使用すること

によってプロピレンが重合される請求項 1～13 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】 プロピレンホモ - またはコポリマーの分子量分布 (MWD) が、4 より大きい請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】 少なくとも 1 つのループ反応器および少なくとも 1 つの気相反応器を含む、直列の反応器群中でプロピレンが重合され、ループ反応器は、80～110℃の重合温度で運転される請求項 14 または 15 記載の方法。

【請求項 17】 製造されたプロピレンホモポリマーがさらなる反応器へと供給され、そこで、重合生成物はエラストマーと一緒にされて、変性重合生成物を生じる請求項 1～16 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】 変性重合生成物が、改善された衝撃強度の特性を示す請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 プロピレン／エチレンコポリマーの非晶質部分が 10～70 重量 % のエチレン単位を含むような比で、プロピレンおよびエチレンをエラストマーへと共重合することによってエラストマーが製造される請求項 17 または 18 記載の方法。

【請求項 20】 124℃を 超える結晶化温度、1,400MPa より 大きい引張り弾性率 および、15 重量 % 以下の 23℃でのキシレン可溶画分 を有するプロピレンブロックコポリマーが製造される請求項 4～19 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】 プロピレンポリマーが、添加剤、充填剤および強化剤からなる群より選択されるアジュバントとブレンドされ、かつ、コンパウンド される又はされない 請求項 1～20 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 22】 添加剤が、酸化防止剤、酸捕集剤、帯電防止剤、難燃剤、光および熱安定剤、滑剤、核剤、透明化剤、顔料ならびにカーボンブラックからなる群より選択さ

れる請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 3】 充填剤が、マイカ、炭酸カルシウム、タルクおよびウォラストナイトからなる群より選択される請求項 2 1 または 2 2 記載の方法。

【請求項 2 4】 ポリマーが、LD-、LLD-、MD-およびHD-ポリエチレンおよびポリブチレンの群より選択されるポリオレフィンまたは他のポリマーとブレンドされる請求項 2 1 ～ 2 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 5】 強化剤が、切り刻まれたまたは連続の、ガラス繊維、炭素繊維、鋼繊維およびセルロース繊維からなる群より選択される請求項 2 1 ～ 2 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 6】 鋳型または押出しによってポリマー物品を製造するために請求項 4 ～ 2 5 のいずれか 1 項記載のポリマーが使用される方法。

【請求項 2 7】 射出成形、圧縮成形、熱成形、ブロー成形または発泡によってポリマー物品を製造するためにポリマーが使用される請求項 2 6 記載の方法。

【請求項 2 8】 シート、フィルム、カップ、バケツ、びん、自動車部品、器具、キャップ、栓またはふたを製造するためにポリマーが使用される請求項 2 6 または 2 7 記載の方法。

【請求項 2 9】 請求項 1 に従う核形成されたプロピレンポリマーを含むポリマーパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 0】 重合されたビニル化合物が、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニル-2-メチルシクロヘキサンおよびビニルノルボルナンまたは他のシクロアルカン単位、3-メチル-1-ブテン、スチレン、p-メチル-スチレン、3-エチル-1-ヘキセン単位及びそれらの混合物を含む請求項 2 9 記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 1】 核形成されたプロピレンポリマーが、0.05～5 g/10分のメルトフローレート (MFR₂、ISO 1133、230℃、2.16 kg荷重)、核形成なしの対応するポリマーのT_{cr}より7℃を超えて高いT_{cr}、48%を超える結晶化度およびMWD > 4を示す請求項 2 9 または 3 0 記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 2】 核形成されたプロピレンホモポリマー、およびヘテロ相コポリマーのホモポリマーマトリックスが、2%未満の23℃でのキシレン可溶画分、および2,000MPaより大きい引張り弾性率を示す請求項 3 1 記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 3】 124℃を超える結晶化温度、1,400MPaより大きい引張り弾性率、15重量%以下の23℃でのキシレン可溶画分ならびに、7 kJ/m²より大きい0℃での衝撃強度および3 kJ/m²より大きい-20℃での衝撃強度を有するヘテロ相プロピレンコポリマーを含む請求項 2 8 ～ 3 2 のいずれか 1 項記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 4】 多層壁構造を含み、壁の少なくとも1つが核形成なしのプロピレンポリマーを含む請求項 2 8 ～ 3 3 のいずれか 1 項記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 5】 壁が2～5層を含む請求項 3 4 記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 6】 圧力のかからない下水または圧力器具のために適当である請求項 2 8 ～ 3 5 のいずれか 1 項記載のパイプまたは取り付け部品。

【請求項 3 7】 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の核形成されたプロピレンポリマーを含む、光ファイバーケーブルのための緩衝管。

【請求項 3 8】 プロピレンポリマーがエチレンおよびプロピレンポリマーと共重合されて、ヘテロ相の耐衝撃性に変更されたコポリマーを形成している請求項 3 7 記載の緩衝管。

【請求項 3 9】 124℃を超える結晶化温度、1,400MPaより大きい引張り弾性率および、15重量%以下の23℃でのキシレン可溶画分を有する、ヘテロ相プロピレンブロックコポリマーを含む請求項 3 7 または 3 8 記載の緩衝管。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】

従来技術に関連する問題をなくすことならびに、高いアイソタクティシティおよび優れた機械的特性を有する新規な高結晶化度プロピレンポリマーを提供することが本発明の目的である。

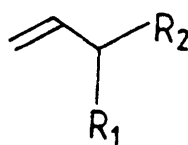
本発明の第2の目的は、上記の種類の新規なプロピレンポリマー組成物を製造するための、高生産性を有する新規な方法を提供することである。

高結晶化度プロピレンポリマー組成物を含む、押出かつ成形した製品を提供することが、本発明のなおさらなる目的である。

これらの目的および他の目的は、以下の明細書から明らかとなる公知の方法および製品よりも勝るその利点と共に、以後に記載および特許請求された本発明によって達成される。

式

【化1】



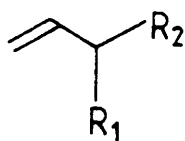
(ここで、 R_1 および R_2 は一緒になって、飽和もしくは不飽和のまたは芳香族の5員環もしくは6員環を形成するか、または独立して1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を有する、重合したビニル化合物0.0001～1重量%を含む、核形成したプロピレンポリマーであって、該ポリマーは、プロピレンホモポリマーまたはブロックコポリマーのホモポリマーマトリックスを含み、23℃でのキシレン可溶画分2.5%未満、126℃より上の結晶化温度かつ50%より上の結晶化度を有し、ホモポリマーまたはホモポリマーマトリックスの引張り弾性率が、2,000MPaより大きく、該ポリマーは、重合されたビニル化合物で変性されかつ強く配位した外部ドナーを含むエステル変換されたチーグラナーナッタ触媒系の存在下でプロピレンを、モノマーと共に又は単独で、重合することにより作られたものであり、存在する未重合ビニル化合物を0.01重量ppm未満しか含有しない該ポリマー。

核形成したプロピレンホモポリマー、またはブロックコポリマーのホモポリマーマトリックスであって、23℃でのキシレン可溶画分2.5%未満、126℃より上の結晶化温度かつ50%より上の結晶化度を有し、ホモポリマーまたはホモポリマーマトリックスの引張り弾性率が、2,000MPaより大きい上記プロピレンホモポリマー、またはブロックコポリマーのホモポリマーマトリックスの製造方法において、

(A) 式

【化2】



(ここで、 R_1 および R_2 は一緒になって、飽和もしくは不飽和のまたは芳香族の5員環もしくは6員環を形成するか、または独立して1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

の重合したビニル化合物を、主としてフタル酸エステル-低級アルコールの対を用いてエステル交換された触媒系の存在下で重合させて該触媒系を変性し、但し、該触媒系は、触媒成分、助触媒成分および強く配位する外部ドナーを含み、触媒系のプロ触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子ドナーを含む、そして-プロピレンを、モノ

マーと共にまたは単独で重合させて、重合したビニル化合物0.0001～1重量%を含む、核形成したプロピレンポリマーを作る行程、または、

(B) 主としてフタル酸エステル-低級アルコールの対を用いてエステル交換された触媒系の存在下でプロピレンを、モノマーと共に又は単独で、重合させ、但し、該触媒系は、触媒成分、助触媒成分および強く配位する外部ドナーを含み、触媒系のプロ触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子ドナーを含む、そして重合体を工程Aの核形成したポリマーとブレンドする工程を含む方法。

本発明は、0.0001～1重量%の重合されたビニル化合物を用いて核形成されていて(核剤を入れられていて)、0.01重量ppm未満(または、ガスクロマトグラフィー-マススペクトル法(GC-MS法)の測定限界より下)の未反応のモノマー状ビニル化合物を含むプロピレンポリマーを提供するという考えに基づく。プロピレンを、任意的にモノマーと共に、強く配位した外部ドナーを含む、エステル交換されたチーグラ-ナッタ触媒系の存在下で重合すると、改善されたアイソタクティシティを有する上記の種類の核形成されたポリマーを生じる。かくして、重合されたビニル化合物で変性したZN触媒系を用いて製造したホモポリマーは、2.5%未満、特に2%未満の23℃でのキシレン可溶物含量、124℃を超える、特に126℃以上の結晶化温度および、2,000 MPaより大きい、特に2,100 MPaより大きい(あるいは2,200 MPaより大きくさえある)引張り弾性率を有する。プロピレンポリマーの製造のために、事実上ゼロまたはほんの微量(好ましくは2000ppm未満、特に1000ppm未満)のモノマー残渣しか含まない変性触媒組成物を用いることによって、別に洗浄段階を必要とせず、高い触媒活性を維持することができる。

最後に、高い重合温度がアイソタクティシティを増加させることがここで観察された。すなわち、重合温度が70℃から90℃に増加されると、キシレン可溶物の量が、20%～25%かまたはそれ以上減少する。

効率的に核形成されたプロピレンポリマーは特に、管、パイプおよび取り付け部品(fitting)の使用のために、ならびに光ケーブルの緩衝管(buffer tube)において使用するのに適している。

より詳細には、本発明のポリマーは、請求項1の特徴部分に記載されたものによって特徴づけられる。

核形成されたポリプロピレン組成物を製造するための本発明の方法は、請求項6の特徴部分に記載されたものによって特徴づけられる。

本発明のポリマー物品は、請求項29および37の特徴部分に記載されたものによって特徴づけられる。

本発明は、多数の著しい利点を達成し、そのうちの幾つかはすでに上記で論じた。特に、本発明の高結晶化度プロピレンポリマーは、高い結晶化度および高い結晶化温度によって特徴づけられることが注意され得る。慣用のポリプロピレンに比べて、本発明のポリマーは良好な機械的特性、例えば高い弾性率、高い耐熱性および水蒸気バリアーを示す。非常に良好でばらつきのない核形成は、慣用の核剤を用いるより良いやり方で透明性を改善する。核形成は、異なる顔料からの効果を支配し;これは、多色の部分におけるばらつきのない収縮およびゆがみを意味する。結晶化度は、ポリマーの高いアイソタクティシティ(好ましくは>98%)により影響され、重合されたビニル化合物を用いた効率的な核形成によって影響される。

高い重合温度によって、触媒の活性は約80%だけ増加される。例えば、例を挙げるために、フィンランド特許第88,047号に従い製造されたエステル交換したMgCl₂担持TiCl₄触媒および、外部ドナーとしてジシクロペンチルジメトキシシラン(また、ドナーDとして知られている)を用いることによって(以下では、この触媒はまた、BC-1/Dと略される)、1時間の重合後、90℃の重合温度で目下使用された触媒の活性は、約80 kg/g触媒であり、それに対して、70℃では、同じ触媒の活性は45 kg/g触媒未満であった。

本発明の組成物は、任意の種類のポリマー物品において使用することができる。この組成物を器具(appliance)、自動車部品、カップ、バケツ(pail)、容器、キャップ(cap)また

は栓(closure)の製造に適用することによって、特定の利点を得られる。この新規な物質はまた、種々のケーブル、管およびパイプ用途に使用できる。例えば、ファイバーオプティック緩衝管(fiber optic buffer tube)、平滑な固い壁パイプ(smooth solid wall pipe)、取り付け部品(fitting)および、屋内または埋められた下水のためのパイプ系細部、例えば弁、チャンバー(chamber)およびマンホール(manhole)、屋内または埋められた下水のための多層パイプおよび取り付け部品(fitting)ならびに、埋められた下水のための構造的壁(structural wall)パイプおよび取り付け部品(fitting)がある。

本発明に従い使用される物質は、費用有効なやり方で、標準のヘテロ相(heterophasic)コポリマーより明らかに高い剛性(物質それ自体の平板(plaque)またはパイプで測定した)および、改善されたもしくは保持された衝撃特性を有するパイプを与える。高HDTおよび高剛性の組合せは、壁厚を減らし、これによってサイクル時間を最適化することができることを意味する。無機物質を充填したPPに比べて、本発明の製品は、減じられた体積価格(volume price)(より低い密度)の故に、低いコストを与える。より良い耐引っ掻き性および高光沢がまた得られる。ポリプロピレンパイプの剛性は、半径方向だけでなく、軸方向でも増加される。さらに、耐圧性(ゆっくりしたクラックの成長特性(Slow Crack Growth Properties))が、標準のポリプロピレンに比べて改善され、これは、より良い長期間特性に至る。

本発明のプロピレンポリマーは製品に優れた機械的特性(その幾つかは上記で論じた)を与えるだけでなく、予備的な試みは、それらがまた、ホモポリマー相およびゴム相の同様の分子量分布(MWD)を有する慣用のポリプロピレンより高い生産量および良いパイプ表面を生じることによって、パイプの押出しを改善することを示す。射出成形に関しては、取り付け部品のためのより速いサイクル時間を得ることができる。

本発明のさらに重要な利点は、本発明のポリマーが低コスト配合を達成し、これは、PVCとほぼ同じだけのパイプ長さ当たりの最終コストを達成するのを可能にするという事実にある。特に、少量のタルクの添加によって、ポリプロピレン組成物の剛性をさらに改善することができ、これは、最終製品のPP原料物質コストを下げる。

次に、以下の詳細な説明によって、本発明をさらに厳密に説明する。