

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6957596号
(P6957596)

(45) 発行日 令和3年11月2日 (2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月8日 (2021.10.8)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 210/16	(2006.01)	CO8F 210/16
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L 53/00
CO8K 3/013	(2018.01)	CO8K 3/013

請求項の数 15 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-504092 (P2019-504092)
(86) (22) 出願日	平成29年7月25日 (2017.7.25)
(65) 公表番号	特表2019-525986 (P2019-525986A)
(43) 公表日	令和1年9月12日 (2019.9.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/043674
(87) 国際公開番号	W02018/022588
(87) 国際公開日	平成30年2月1日 (2018.2.1)
審査請求日	令和2年7月15日 (2020.7.15)
(31) 優先権主張番号	62/368,244
(32) 優先日	平成28年7月29日 (2016.7.29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)

(73) 特許権者	502141050
	ダウ グローバル テクノロジーズ エル
	エルシー
	アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
	, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
	ウェイ 2211
(74) 代理人	100092783
	弁理士 小林 浩
(74) 代理人	100095360
	弁理士 片山 英二
(74) 代理人	100120134
	弁理士 大森 規雄
(74) 代理人	100128761
	弁理士 田村 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多峰性エラストマー生成用混合触媒系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと、少なくとも1つの - オレフィンモノマーとのコポリマーを含む多峰性エラストマーであって、前記多峰性エラストマーが、

20 ~ 90 重量% の高分子量 (HMW) 画分であって、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) に従って測定した場合、少なくとも 50 kg/mol の数平均分子量 (Mn) を有し、かつ前記 HMW 画分が、少なくとも 35 重量% のエチレンおよび少なくとも 30 重量% の - オレフィンモノマーを含む、高分子量 (HMW) 画分と、

低分子量画分 (LMW) 画分であって、前記 LMW 画分が、4 ~ 25 kg/mol の Mn を有し、かつ少なくとも 50 重量% のエチレンおよび少なくとも 29 重量% の - オレフィンモノマーを含み、前記 HMW 画分の Mn 対前記 LMW 画分の Mn の比が、少なくとも 5 対 1 である、低分子量画分 (LMW) 画分と、を含み、

前記多峰性エラストマーが、0.853 ~ 0.875 g/cc の密度、100 rad/s で 2,500 Pa・s 未満のせん断粘度、および 0.1 rad/s で 120,000 Pa・s 未満のせん断粘度を有する、多峰性エラストマー。

【請求項 2】

前記 - オレフィンモノマーが、C₃ - C₁₂ - オレフィンから選択される1つ以上の - オレフィンを含む、請求項 1 に記載の多峰性エラストマー。

【請求項 3】

前記 - オレフィンモノマーが、1 - オクテンである、請求項 1 または 2 に記載の多峰

10

20

性エラストマー。

【請求項 4】

前記 H M W 画分中に組み込まれる前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントが、前記 L M W 画分中に組み込まれる前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントより大きい、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

【請求項 5】

前記 H M W 画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントが、前記 L M W 画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントより少なくとも 4 % 大きい、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

【請求項 6】

前記多峰性エラストマーが、50 ~ 85 重量 % の前記高 H M W 画分を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

【請求項 7】

前記多峰性エラストマーが、0.1 rad / s で 60,000 Pa · s 未満のせん断粘度を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

【請求項 8】

前記 H M W 画分の M n 対前記 L M W 画分の M n の比が、少なくとも 8 対 1 である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の多峰性エラストマーと、ポリプロピレンと、を含む、熱可塑性オレフィン。

【請求項 10】

追加のエラストマー、ブロック複合体、充填剤、または組み合わせを含む、請求項 9 に記載の熱可塑性オレフィン。

【請求項 11】

多峰性エラストマーの製造方法であって、

少なくとも 1 つのエチレンモノマーと、少なくとも 1 つの - オレフィンモノマーと、ピフェニルフェノール錯体を含む第 1 の触媒と、拘束幾何錯体を含む第 2 の触媒と、を反応器系に添加することと、

少なくとも 100 の温度で溶液重合を介して前記多峰性エラストマーを生成することと、を含み、

前記多峰性エラストマーが、20 ~ 90 重量 % の高分子量 (H M W) 画分および低分子量 (L M W) 画分を含み、

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) に従って測定した場合、前記 H M W 画分が、少なくとも 50 kg / mol の数平均分子量 (M n) を有し、前記 H M W 画分が、少なくとも 35 重量 % のエチレンおよび少なくとも 30 重量 % の - オレフィンモノマーを含み、前記 L M W 画分が、4 ~ 25 kg / mol の M n を有し、前記 L M W 画分が、少なくとも 50 重量 % のエチレンおよび少なくとも 29 重量 % の - オレフィンモノマーを含み、

前記多峰性エラストマーが、少なくとも 5 対 1 の前記 H M W 画分の M n 対前記 L M W 画分の M n の比、0.853 ~ 0.875 g / cc の密度、100 rad / s で 2,500 Pa · s 未満のせん断粘度、および 0.1 rad / s で 120,000 Pa · s 未満のせん断粘度を含む、方法。

【請求項 12】

前記多峰性エラストマーが、20 ~ 90 重量 % の高分子量 (H M W) 画分を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 H M W 画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量 % が、前記 L M W 画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量 % より少なくとも 4 % 大きい、請求項 11 または 12 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記反応器系が、単一の反応器を備える、請求項 11～13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記反応器系が、2つの反応器を備える、請求項 11～13のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は、多峰性エラストマーに関し、具体的には、混合触媒系を使用したオレフィン重合から生成された多峰性ポリオレフィンエラストマーに関する。

10

【背景技術】

【0002】

エチレンおよび - オレフィンを含むオレフィン系エラストマーは、様々な触媒系を介して生成される。オレフィン系ポリマーの重合プロセスにおいて使用されるそのような触媒系の選択は、そのようなオレフィン系ポリマーの特徴および特性に寄与する重要な要素である。耐衝撃強度を高めるため、または他の特性を高めながら耐衝撃強度を維持するために、多くの異なるポリマーおよび材料がポリマー配合物に加えられてきた。例えば、熱可塑性オレフィン (TPO) は、望ましい耐衝撃強度特性のため、一般的に使用されているポリマー配合物である。

【0003】

20

TPOは、エチレン系ランダムコポリマー、エチレン/プロピレンゴム (EPM)、またはエチレン/プロピレンジエンモノマーターポリマー (EPDM) などのエラストマー材料と、アイソタクチックポリプロピレンなどのより剛性の高い材料とのブレンドから生成されることが多い。用途に応じて、タルクなどの充填剤を含む他の材料または構成成分を配合物に添加することができる。TPOは、しばしば、剛性 (弾性率) と低温衝撃とのバランス、および広い使用温度を特徴とする。TPOは、しばしば、多くの用途での使用のために、自動車のバンパーフェイス、計器盤、ピラー、エアバッグカバーなどの物品に射出成形される。TPO化合物には、意図された用途に関して容易に充填することを可能にする粘度、ならびに細長い流路にわたる改善された流動性が求められる。

【0004】

30

多峰性エラストマーは、TPO中での使用のための効果的な耐衝撃性改良剤である。しかしながら、多峰性エラストマーは、多峰性エラストマーをTPOにブレンドする際に有害であり得る大量の長鎖分岐および高粘度を有しないように制御される必要がある。したがって、改善された多峰性エラストマーおよびそれを製造する方法の継続的な必要性があり得る。

【発明の概要】

【0005】

本開示の実施形態は、混合触媒系、具体的には拘束幾何触媒およびビフェニルフェノール触媒を用いたオレフィン重合により多峰性エラストマーを生成することによって、この必要性を満たす。本開示の多峰性エラストマー生成物は、耐衝撃性改良剤としての使用のために有効な高分子量画分を有するが、TPO中でブレンドするのに十分な低せん断粘度を有し得る。

40

【0006】

本開示の一実施形態に従って、多峰性エラストマーは、エチレンと、少なくとも1つの - オレフィンモノマーとのコポリマーを含み、多峰性エラストマーが、20～90重量%の高分子量 (HMW) 画分であって、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) に従って測定した場合、少なくとも50 kg/molの数平均分子量 (Mn) を有し、かつHMW画分が、少なくとも35重量%のエチレンおよび少なくとも30重量%の - オレフィンモノマーを含む、高分子量 (HMW) 画分と、低分子量画分 (LMW) 画分であって、LMW画分が、4～25 kg/molのMnを有し、かつ少なくとも50重量%のエチ

50

レンおよび少なくとも29重量%の - オレフィンモノマーを含み、HMW画分のMn対LMW画分のMnの比が、少なくとも5対1である、低分子量画分(LMW)画分と、を含み、多峰性エラストマーが、 $0.853 \sim 0.875 \text{ g/cc}$ の密度、 100 rad/s で2,500 Pa・s未満のせん断粘度、および 0.1 rad/s で120,000 Pa・s未満のせん断粘度を有する。

【0007】

さらなる実施形態は、多峰性エラストマーおよびポリプロピレンを含む熱可塑性オレフィンに関する。

【0008】

多峰性エラストマーの製造方法に従って、方法は、少なくとも1つのエチレンモノマーと、少なくとも1つの - オレフィンモノマーと、ビフェニルフェノール錯体を含む第1の触媒と、拘束幾何錯体を含む第2の触媒とを、1つ以上の反応器を含む反応器系に添加することを含む。方法は、少なくとも100 の温度での溶液重合を介して多峰性エラストマーを生成することを、さらに含む。多峰性エラストマーは、高分子量(HMW)画分および低分子量(LMW)画分を含み、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)に従って測定した場合、HMW画分が、少なくとも50 kg/molの数平均分子量(Mn)を有し、HMW画分が、少なくとも35重量%のエチレンおよび少なくとも30重量%の - オレフィンモノマーを含み、LMW画分が、 $4 \sim 25 \text{ kg/mol}$ のMnを有し、LMW画分が、少なくとも50重量%のエチレンおよび少なくとも29重量%の - オレフィンモノマーを含む。さらには、多峰性エラストマーが、少なくとも5対1のHMW画分のMn対LMW画分のMnの比、 $0.853 \sim 0.875 \text{ g/cc}$ の密度、 100 rad/s で2,500 Pa・s未満のせん断粘度、および 0.1 rad/s で120,000 Pa・s未満のせん断粘度を含む。

【0009】

実施形態の追加の特徴および利点は、以下の発明を実施するための形態および特許請求の範囲に記載され、一部はその説明から当業者に容易に明らかになるか、または本明細書に記載の実施形態を実施することによって認識される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

前述および以下の説明の両方は、様々な実施形態を説明し、特許請求された主題の性質および特徴を理解するための概要または枠組みを提供することを意図していることを理解されたい。添付の図面が、様々な実施形態のさらなる理解を提供するために含まれ、本明細書の一部に組み込まれ、それを構成する。図面は、本明細書に記載される様々な実施形態を例示し、説明と共に、特許請求される主題の原則および動作を説明するのに役立つ。

【0011】

【図1】本開示の1つ以上の実施形態に従って、多峰性エラストマーおよび単峰性エラストマーに対するデータを示すGPC曲線である。

【0012】

【図2】本開示の1つ以上の実施形態に従って、多峰性および単峰性エラストマーについての190 の動的機械分光法(DMS)レオロジーデータのグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示の実施形態は、エチレンと、少なくとも1つの - オレフィンモノマーとのコポリマーを含む多峰性エラストマーに関する。

【0014】

本明細書で使用される「多峰性」という用語は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)曲線における分子量分布(MWD)が、2つ以上の構成成分ポリマー、例えば2つ以上のピークを示すか、または1つの構成成分ポリマーが、さらには、他の構成成分ポリマーのMWDに対して、コブ、肩、または尾として存在してもよいことを意味する。

【0015】

10

20

30

40

50

本開示の1つ以上の実施形態において、多峰性エラストマーは、二峰性エラストマーであり得る。本明細書で使用される「二峰性」という用語は、GPC曲線でのMWDが、二構成成分ポリマーを呈し、一方の構成成分ポリマーが、さらには他方の構成成分ポリマーのMWDに対して、こぶ、肩または尾としてさえ存在し得ることを意味する。二峰性MWDは、2つの主構成成分、すなわち高分子量(HMW)エチレン系ポリマー画分および低分子量(LMW)エチレン系ポリマー画分へとデコンボリュートされ得る。以下にさらに記載されるように、HMW画分は、GPCに従って、LMW画分よりも高い数平均分子量(Mn)およびLMW画分より高いか、またはより低い - オレフィンモノマー含有量を有し得る。デコンボリューション後、それぞれの構成成分のMnおよび重量平均分子量(Mw)が、取得され得る。

10

【0016】

多峰性エラストマー

【0017】

1つ以上の実施形態において、多峰性エラストマーは、20~90重量%のHMW画分を含んでもよく、HMW画分は、GPCに従って測定した場合、少なくとも50kg/molのMnを有する。さらなる実施形態において、多峰性エラストマーは、30~90重量%、または50~85重量%、または50重量%~70重量%のHMW画分を含み得る。さらには、さらなる実施形態において、HMW画分は、75kg/mol超、または100kg/mol超、または150kg/mol超、または200kg/mol超のMnを有し得る。言い換えると、HMW画分分子量の適切な範囲は、50kg/mol~600kg/mol、または100kg/mol~400kg/mol、または150kg/mol~300kg/molを含む。

20

【0018】

多峰性エラストマーは、4~25kg/molのMnを有するLMW画分を含み得る。さらなる実施形態において、LMW画分は、5kg/mol~25kg/mol、または7kg/mol~25kg/mol、または10kg/mol~20kg/molであり得る。さらには、多峰性エラストマーは、10~70重量%、または20~60重量%、または30~50重量%のLMW画分を含み得る。

【0019】

1つ以上の実施形態において、HMW画分のMn対LMW画分のMnの比は、少なくとも5対1、または少なくとも8対1、または少なくとも10対1である。理論に縛られることなく、HMW画分のより高いMnおよびLMW画分のより低いMnは、多峰性エラストマーがTPOの耐衝撃性改良特性を改善し得ることを確実にする一方、また射出成形などの、TPOおよびTPOプロセス中でのブレンド時の良好な加工性も確実にする。多峰性エラストマーの耐衝撃性改良特性は、大部分がHMW画分のより高いMnに起因し得るが、多峰性エラストマーの加工上の利点は、主としてLMW画分に起因し得る。以下でさらに説明されるように、混合触媒系は、LMW画分とHMW画分との間にMn中に所望の変動を引き起こす。

30

【0020】

上記のように、多峰性エラストマーは、エチレンおよび - オレフィンモノマーを重合形態で含む。適切な - オレフィンモノマーは、3~20個の炭素原子(C₃-C₂₀)を含有するものを含み得る。いくつかの実施形態において、 - オレフィン、C₄-C₂₀ - オレフィン、C₄-C₁₂ - オレフィン、C₃-C₁₂ - オレフィン、C₃-C₁₀ - オレフィン、C₃-C₈ - オレフィン、C₄-C₈ - オレフィン、またはC₆-C₈ - オレフィンであってもよい。いくつかの実施形態において、 - オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、および1-デセンからなる群から選択される。特定の実施形態において、 - オレフィンモノマーは、1-オクテンである。

40

【0021】

50

H MW画分およびL MW画分に対して、 α -オレフィンモノマーの様々な組み込みレベルが考慮される。以下でさらに述べられるように、 α -オレフィンモノマーの組み込みの程度は、使用される混合触媒系、すなわち主にL MW画分のオレフィン重合を駆動する拘束幾何錯体(CGC)触媒、および主にH MW画分のオレフィン重合を駆動するビスフェニルフェノール(BPP)触媒に依存する。1つ以上の実施態様において、H MW画分は、少なくとも30重量%の α -オレフィンモノマーまたは少なくとも40重量%の α -オレフィンモノマーを含み得る。他の実施形態において、L MW画分は、少なくとも29重量%の α -オレフィンモノマーまたは少なくとも35重量%の α -オレフィンモノマーを含み得る。さらなる実施形態において、H MW画分およびL MW画分はそれぞれ、50重量%未満の α -オレフィンモノマーを含み得る。

10

【0022】

また、H MW画分に対して、様々な取り込みレベルが考慮される。例えば、H MW画分は、少なくとも35重量%のエチレンモノマー、または少なくとも50重量%のエチレンモノマー、または少なくとも60重量%、または少なくとも70重量%を含み得る。他の実施形態において、L MW画分は、少なくとも50重量%のエチレンモノマー、または少なくとも60重量%のエチレンモノマー、または少なくとも70重量%のエチレンモノマーを含み得る。

【0023】

さらなる実施形態において、H MW画分中に組み込まれる α -オレフィンモノマーの重量パーセントは、L MW画分に組み込まれる α -オレフィンモノマーの重量パーセントよりも大きい。さらには、H MW画分中の α -オレフィンモノマーの重量パーセントは、L MW画分中の α -オレフィンモノマーの重量%より、少なくとも4重量%大きい、または少なくとも5重量%大きい、または少なくとも10重量%大きい、または少なくとも15重量%大きい。多峰性エラストマーは単一または二重反応器系で生成することができるが、二重反応器系は、H MW画分中に組み込まれた α -オレフィンモノマーの量対L MW画分中に組み込まれた α -オレフィンモノマーの量の間のより大きい差を達成し得る。

20

【0024】

1つ以上の実施形態において、多峰性エラストマーは、ASTM D792に従って測定された0.900 g/cc未満の密度を有し得る。さらなる実施形態において、多峰性エラストマーは、0.850~0.880 g/cc、または0.853~0.875 g/cc、または0.860~0.875 g/ccの密度を有する。

30

【0025】

所望のレオロジーおよび加工性を実証することにより、多峰性エラストマーは、0.1 rad/s (V0.1)で、120,000 Pa-s未満、または90,000 Pa-s未満、または60,000 Pa-s未満のせん断粘度、および100 rad/s (V100)で、2500 Pa-s未満、または2000 Pa-s未満、または1200 Pa-s未満のせん断粘度を有し得る。繰り返しになるが、上述の多峰性エラストマーは、低せん断および高せん断粘度によって実証されるように、TPO中への分散のための所望のレオロジーおよびTPOの所望の射出成形加工性を提供するであろう。

40

【0026】

多峰性エラストマーの製造方法

【0027】

上述したように、多峰性エラストマーは、混合触媒系を用いたオレフィン重合によって生成される。本明細書で使用される場合、「混合触媒」は、触媒の組み合わせが使用されること、特に拘束幾何錯体(CGC)触媒およびビスフェニルフェノール(BPP)触媒を意味するが、CGCおよびBPP触媒と一緒にブレンドされること、または同じ反応器に含まれることを必要としない。多峰性エラストマーは、単一の反応器中または直列のカスケード反応器中の原位置を含む任意の数の方法によって、または反応器後ブレンドによって製造することができる。例えば、ループ反応器、等温反応器、撹拌槽型反応器、バッチ

50

式反応器の並列、直列、および／またはそれらの任意の組み合わせなどの１つ以上の従来の反応器を使用した、例えば溶液重合などの様々な重合プロセスを利用できる。

【００２８】

一実施形態において、多峰性エラストマーの製造方法は、ビフェニルフェノール（ＢＰＰ）錯体触媒および拘束幾何錯体（ＣＧＣ）触媒の存在下で、反応器系にエチレンモノマーおよび少なくとも１つの－オレフィンモノマーを添加することと、少なくとも１００の温度の溶液重合を介した多峰性エラストマーを生成することを含む。本明細書で使用される場合、「反応器系」は、直列または並列の、単一の反応器または複数の反応器を意味し得る。単一反応器の実施形態において、エチレン、少なくとも１つの－オレフィンモノマー、ならびにＣＧＣおよびＢＰＰ触媒を単一反応器に添加し、溶液重合は、その単一反応器中で多峰性エラストマーを生成する。二重反応器の実施形態に対して、複数の反応方法が考慮される。例えば、エチレン、少なくとも１つの－オレフィンモノマー、およびＢＰＰ触媒を使用して、１つの反応器中でＨＭＷ画分を生成し、一方、エチレン、少なくとも１つの－オレフィンモノマー、およびＣＧＣ触媒を使用して、第２の反応器中でＬＭＷ画分を生成するように、反応器を平行に配置し得ることが考慮される。続いて、ＬＭＷ画分およびＨＭＷ画分を反応器のうちの１つの中で合わせ、多峰性エラストマーを生成する。

10

【００２９】

ＣＧＣ触媒に対して、様々な実施形態が考慮される。当業者によく知られているように、拘束幾何触媒は、ＣＧＣプロ触媒および共触媒、ならびに他の任意の材料を含む多構成成分触媒系である。本明細書中で使用されるＣＧＣプロ触媒は、元素周期表の３～１０族またはランタニド系列の金属と、束縛誘導部分で置換された非局在化ｎ結合部分とを含む、金属配位錯体を有すると記載され得る。錯体は、非局在化置換ｎ－結合部分の重心と少なくとも１つの残りの置換基の中心との間の金属の角度が、かかる束縛誘導置換基を欠く類似のｎ－結合部分を含有する類似錯体中のかかる角度よりも小さくなるように、金属原子周辺に拘束幾何学形状を有する。

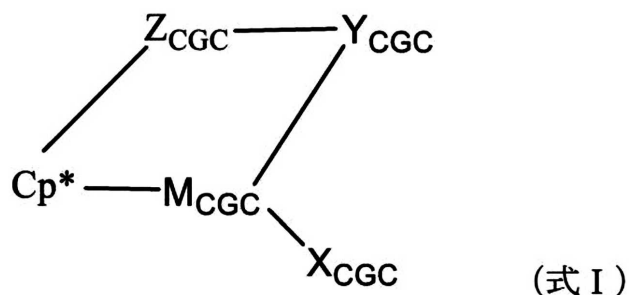
20

【００３０】

さらに、ＣＧＣプロ触媒は、式Ⅰの金属錯体によって定義され得る。

【００３１】

【化１】



30

【００３２】

式中、

M_{CGC} が、３～１０族の金属または元素周期表のランタニド系列であり、 Cp^* が、 M_{CGC} に ５結合様式で結合したシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、

40

Z_{CGC} が、ホウ素を含む部分、または元素周期表の１４族の一員であり、

X_{CGC} が、独立して、それぞれ、最大３０個の非水素原子を有するアニオン性配位子基または中性ルイス塩基配位子基であり、 n が、０、１、２、３、または４であり、 M_{CGC} の原子価より２小さく、

Y_{CGC} が、窒素、リン、酸素、または硫黄を含み、かつ最大２０個の非水素原子を含む Z_{CGC} および M_{CGC} に結合したアニオン性または非アニオン性配位基である。

【００３３】

50

式 (I) の錯体は、カチオン形成共触媒、強ルイス酸、またはそれらの組み合わせなどの 1 つ以上の共触媒との組み合わせによって活性化することができるので、共触媒は、しばしば活性化共触媒と呼ばれる。適切な共触媒は、アルキルアルミニウム、ポリマーまたはオリゴマーアルミノキサン、ならびに不活性、相溶性、非配位性、イオン形成化合物を含み得る。ポリマーアルモキサンまたはオリゴマーアルモキシンの例としては、メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサン、およびイソブチルアルモキサンを挙げることができる。1 つ以上の特定の実施形態において、例示的な適切な共触媒は、修飾メチルアルミノキサン (MMAO)、ビス (水素化タローアルキル) メチル、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (1 -) アミン (RIBS - 2)、またはそれらの組み合わせを含み得るが、それらに限定されない。

10

【0034】

C G C 触媒のさらなる詳細および例は、米国特許第 5, 272, 236 号、同第 5, 278, 272 号、同第 6, 812, 289 号、および国際公開第 93/08221 号で提供され、これらは全て参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

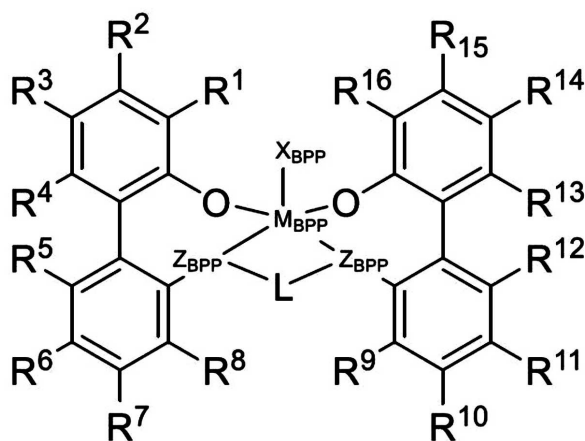
【0035】

また、ビスフェニルフェノール (BPP) 触媒に対しても、様々な実施形態が考慮される。C G C 触媒と同様に、BPP 触媒は、共触媒および活性化共触媒、ならびにさらなる任意の材料を含む多構成成分触媒系である。BPP プロ触媒は、以下の式 I I に示されるような金属錯体を含み得る。

【0036】

20

【化 2】



(式 I I)

30

【0037】

式中、 M_{BPP} が、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり、それぞれ独立して、+2、+3、または+4の形式酸化状態にあり、 n が、0 ~ 3の整数であり、 n が0の場合、 X_{BPP} は存在せず、それぞれ X_{BPP} が、独立して、中性、モノアニオン性、またはジアニオン性の単座配位子であり、または2つの X_{BPP} が一緒になって中性、モノアニオン性、またはジアニオン性である二座配位子を形成し、 X_{BPP} および n が、式 (I) の金属配位子錯体が全体的に中性であるように選択され、それぞれ Z_{BPP} が、独立して、O、S、N ($C_1 - C_{40}$) ヒドロカルビル、または P ($C_1 - C_{40}$) ヒドロカルビルであり、L が、($C_2 - C_{40}$) ヒドロカルビレンまたは ($C_2 - C_{40}$) ヘテロヒドロカルビレンであり、($C_2 - C_{40}$) ヒドロカルビレンが、式 (I) 中の Z 原子 (L が結合している) に結合する2個の炭素原子から10個の炭素原子のリンカー主鎖を含む部分を有し、($C_2 - C_{40}$) ヘテロヒドロカルビレンが、式 (I) 中の Z 原子に連結する3原子から10原子のリンカー主鎖を含む部分を有し、($C_2 - C_{40}$) ヘテロヒドロカルビレンの3原子から10原子のリンカー主鎖の3原子から10原子のそれぞれが、独立して、炭素原子またはヘテロ原子であり、ここでそれぞれヘテロ原子が、独立して、O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)、また

40

50

は $N(R^N)$ であり、それぞれ R^C が、独立して、 $(C_1 - C_{40})$ からなる群から選択され、それぞれ R^P が、 $(C_1 - C_{40})$ ヒドロカルビルであり、それぞれ R^N が、 $(C_1 - C_{40})$ ヒドロカルビルであるか、または存在せず、そして $R^{1 \sim 16}$ が、それぞれ、独立して、 $(C_1 - C_{40})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 - C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^C)_3$ 、 $Ge(R^C)_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 OR^C 、 SR^C 、 NO_2 、 CN 、 CF_3 、 $R^C S(O)-$ 、 $R^C S(O)_2-$ 、 $(R^C)_2 C=N-$ 、 $R^C C(O)O-$ 、 $R^C OC(O)-$ 、 $R^C C(O)N(R)-$ 、 $(R^C)_2 NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0038】

さらなる実施形態において、 $R^{1 \sim 16}$ 部位の少なくとも1つが、 $Si(Y_1)(Y_2)(Y_3)$ 基で置換されてもよく、 Y_1 が、 $(C_3 - C_{40})$ ヒドロカルビルまたは $(C_2 - C_{40})$ ヘテロヒドロカルビルであり、 Y_2 が、 $(C_1 - C_{40})$ ヒドロカルビルまたは $(C_1 - C_{40})$ ヘテロヒドロカルビルであり、さらに、 Y_1 、 Y_2 、および Y_3 が全てイソプロピル基ではないという条件で、 Y_3 が、 $(C_1 - C_{40})$ ヒドロカルビルまたは $(C_1 - C_{40})$ ヘテロヒドロカルビルであり、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^C)_3$ 、 $Ge(R^C)_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 OR^C 、 SR^C 、 $R^C S(O)-$ 、 $R^C S(O)_2-$ 、 $(R^C)_2 C=N-$ 、 $R^C C(O)O-$ 、 $R^C OC(O)-$ 、 $R^C C(O)N(R)-$ 、 $(R^C)_2 NC(O)-$ 、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基のそれぞれが、独立して、非置換または1つ以上の R^S 置換基で置換され、それぞれ R^S が、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、パーフルオロ置換、非置換 $(C_1 - C_{18})$ アルキル、 F_3C- 、 FCH_2O- 、 F_2HCO- 、 F_3CO- 、 R_3Si- 、 R_3Ge- 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 R_2P- 、 R_2N- 、 $R^2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 、もしくは $R_2NC(O)-$ 、または R^S のうちの2つが、一緒になって非置換 $(C_1 - C_{18})$ ヒドロカルビレンを形成し、それぞれ R が、独立して、非置換 $(C_1 - C_{18})$ ヒドロカルビルである。

【0039】

混合触媒系内では、BPP触媒は、CGCと同じ共触媒または異なる共触媒を含み得る。適切なBPP共触媒は、上で提供された共触媒のリストから選択され得る。

【0040】

BPP触媒のさらなる詳細および例は、米国特許公開第2015/0344602号、同第2015/0337063号、および同第2015/0337062号、ならびに米国特許第9,000,108号で提供され、これらは全てその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0041】

熱可塑性オレフィン

【0042】

上述のように、本多峰性エラストマーは、耐衝撃性改良剤として熱可塑性オレフィン(TPO)に組み込まれる。本開示に従って、TPOは、多峰性エラストマー、ポリプロピレン、および任意の追加の実施形態、例えば追加のエラストマー、ブロック複合体、充填剤、または組み合わせなどを含む。

【0043】

TPO内の多峰性エラストマーに対して、様々な量が考慮される。1つ以上の実施形態において、TPOは、TPO組成物の総重量に基づいて、10～40重量%、または15～30重量%の多峰性エラストマー、または16～27重量%、または18～25重量%を含み得る。

【0044】

ポリプロピレン

【0045】

TPOのポリプロピレンは、多峰性エラストマー組成物とのブレンドを介して強化され

10

20

30

40

50

たマトリックスポリマーである。様々なポリプロピレン組成物が適切であると考慮される。ポリプロピレンポリマー基材は、ホモポリマーポリプロピレンのアイソタクチック形態のポリプロピレンを含んでもよく、および／または他の形態のポリプロピレン（例えば、シンジオタクチックまたはアタクチック）も使用することができる。プロピレンポリマー基材は、ランダムコポリマーポリプロピレンの総重量に基づいて、0.5重量％～5.0重量％のエチレン含有量を有するランダムコポリマーポリプロピレンを含み得る。プロピレンポリマー基材は、プロピレンポリマー基材の総重量に基づいて、95重量％～100重量％のランダムコポリマーポリプロピレンを含み得る。ポリプロピレンポリマー基材は、プロピレン中に分散したゴム相を含む耐衝撃性コポリマーを含み得る。使用されるポリプロピレンの分子量、したがってメルトフローレートは、用途に応じて変わり得る。様々なポリプロピレンポリマーの考察は、例えば、Modern Plastics Encyclopedia / 89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86 - 92に含まれる。

10

【0046】

プロピレンポリマー基材は、その中に清澄剤および／または核剤を含むことができる。例えば、清澄剤および／または核剤は、ポリプロピレン鎖が熔融状態で結晶化および凝集する方法を変え得る。これらの薬剤は、結晶化開始温度を上昇させる可能性がある。清澄剤（または清浄剤）は、通常、有機非ポリマー分子である。清澄剤は、一般的に、成核剤としても作用し得るが、成核剤は必ずしも清澄剤ではない。例示的な清浄剤は、ジベンジリデンソルビトールの化学誘導体を含み、ポリプロピレン樹脂の加工窓内に融解温度を有し得る。成核剤は、一般的に、小さい平均粒径および高い融点を有する無機材料である。有核樹脂が押出機内で熔融される際、成核剤は、典型的には固体のままであり、周囲にポリプロピレン球晶が形成され得る部位を提供し得る。例示的な成核剤は、安息香酸の化学誘導体である。例えば、成核剤は、安息香酸ナトリウム、カオリン、および／またはタルクであり得る。

20

【0047】

具体的なTPOの実施形態は、ポリプロピレンとブレンドした多峰性エラストマーおよび以下に詳述するようなブロック複合体相溶化剤を含み得る。かかる実施形態において、ポリプロピレンは、アイソタクチック形態のホモポリマーポリプロピレンであり得るが、他の形態のポリプロピレン（例えば、シンジオタクチックまたはアタクチック）もまた、使用され得る。しかしながら、ポリプロピレン耐衝撃性コポリマー（例えば、エチレンをプロピレンと反応させる二次共重合工程が用いられるもの）およびランダムコポリマー（また、反応器で改質され、通常プロピレンを用いて共重合されるエチレンを含有する）もまた、本明細書に開示されるTPO配合物に使用できる。様々なポリプロピレンポリマーの完全な考察は、Modern Plastics Encyclopedia / 89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86 - 92に含まれ、この全開示は、参照によって本明細書に組み込まれる。

30

【0048】

本開示において使用するためのポリプロピレンの分子量、したがってメルトフローレートは、用途に応じて変わる。本明細書で有用なポリプロピレンのメルトフローレート（MFR）は、一般的に、ASTM D1238に従って2.16kgの荷重で230で測定した場合、約0.1グラム／10分（g／10分）～約200g／10分、好ましくは約0.5g／10分～約150g／10分であり、特に、約4g／10分～約100g／10分である。上記のように、プロピレンポリマーはポリプロピレンホモポリマーであり得るか、またはそれはランダムコポリマーもしくは（すでにゴム相を含有する）耐衝撃性コポリマーでさえあり得る。耐衝撃性コポリマーの例としては、Lyondell Basell IndustriesからのPro-fax SD242またはSK Global ChemicalからのYUPLENE BX3900が挙げられる。適切なホモポリマーの例としては、BraskemからのH734-52RNAまたはLyondell Basell IndustriesからのAdstif HA801Uが挙げられ

40

50

る。ランダムコポリマーの例としては、B r a s k e mからの6 D 4 3が挙げられ、適切なランダムプロピレン - エチレンプラスチックおよびエラストマーの例としては、V I S T A M A X X (商 標) (E x x o n M o b i l 製)、およびミシガン州ミッドランドのT h e D o w C h e m i c a l C o . からのV E R S I F Y (商 標) を挙げる事ができる。

【 0 0 4 9 】

T P O中には様々な量のポリプロピレンが、考慮される。例えば、T P Oは、3 0 ~ 8 5 重量%、または4 0 ~ 8 5 重量%、または5 0 ~ 8 5 重量%、または5 0 ~ 8 0 重量%を含み得る。

【 0 0 5 0 】

ブロック複合体相容化剤

【 0 0 5 1 】

T P Oの製造中、多峰性エラストマー、ポリプロピレン、および他の任意の構成成分 (例えば追加のエラストマー) を組み合わせるために、ブロック複合体またはブロック複合体相容化剤が使用される。ブロック複合体は、ポリプロピレンマトリックス中の多峰性エラストマーの分散性を強化し得る。

【 0 0 5 2 】

「ブロックコポリマー」または「セグメント化コポリマー」という用語は、線状に結合された2つ以上の化学的に固有の領域またはセグメント (「ブロック」と称される) を含むポリマー、すなわち、吊り下げまたは接ぎ木の様式ではなく、重合官能基に対して端から端まで結合 (共有結合) されている化学的に区別された単位を含むポリマーを指す。一実施形態において、ブロックは、そこに組み込まれるモノマーの量またはタイプ、密度、結晶化度の量、結晶化度のタイプ (例えば、ポリエチレン対ポリプロピレン)、そのような組成のポリマーに起因する結晶のサイズ、タクチシティのタイプもしくは程度 (アイソタクチックまたはシンジオタクチック)、部位規則性もしくは部位不規則性、長鎖分岐もしくは超分岐を含む分岐の量、均質性、または任意の他の化学的もしくは物理的特性においても異なる。本開示のブロックコポリマーは、好ましい実施形態において、触媒と組み合わせたシャトリング剤の効果による多分散性 (P D I または M_w / M_n) およびブロック長分布の両方の独特の分布を特徴とする。

【 0 0 5 3 】

「ブロック複合体」という用語は、ソフトコポリマーと、ハードコポリマーと、ソフトセグメントおよびハードセグメントを有するブロックコポリマー、例えばジブロックと、を含むポリマーを指し、ここで、ブロックコポリマーのハードセグメントは、ブロック複合体中のハードポリマーと実質的に同じ組成であり、ブロックコポリマーのソフトセグメントは、ブロック複合体のソフトコポリマーと実質的に同じ組成である。ブロックコポリマーは、線状または分岐状であり得る。

【 0 0 5 4 】

「ハード」セグメントは、モノマーが9 0 モルパーセント超、好ましくは9 3 モルパーセント超、より好ましくは9 5 モルパーセント超、最も好ましくは9 8 モルパーセント超の量で存在する、重合単位の高結晶性ブロックを指す。言い換えると、ハードセグメント中のモノマー含有量は、最も好ましくは2 モルパーセント未満、およびより好ましくは5 モルパーセント未満、および好ましくは7 モルパーセント未満、および1 0 モルパーセント未満である。いくつかの実施形態において、ハードセグメントは、全てまたは実質的に全てのモノマー (例えば、プロピレン単位) を含む。

【 0 0 5 5 】

一方、「ソフト」セグメントは、モノマー含有量が、1 0 モル%超および9 0 モル%未満、ならびに好ましくは2 0 モル%超および8 0 モル%未満、ならびに最も好ましくは3 3 モル%超および7 5 モル%未満である、重合単位の非晶質ブロック、実質的に非晶質ブロック、またはエラストマーブロックを指す。

【 0 0 5 6 】

ブロック複合体のモノマーおよび追加のコモノマーに対して、様々なオレフィンが考慮される。一実施形態において、モノマーは、プロピレンであり、追加のコモノマーは、エチレンである。

【0057】

特に、コモノマーがエチレンである場合、それは好ましくは10モル%~90モル%、より好ましくは20モル%~80モル%、最も好ましくは33モル%~75モル%の量で存在する。好ましくは、コポリマーは、90モル%~100モル%のプロピレンであるハードセグメントを含む。ハードセグメントは、90モル%超、好ましくは93モル%超、より好ましくは95モル%超のプロピレン、最も好ましくは98モル%超のプロピレンであり得る。そのようなハードセグメントは、80 超、または100 超、または115

10

超、または120 超の対応する融点(T_m)を有する。さらに、ブロック複合体は、100 超、好ましくは120 超、より好ましくは125 超の T_m を有する。好ましくは、ブロック複合体のMFRは、0.1~1000 dg/分、より好ましくは0.1~50 dg/分、より好ましくは0.1~30 dg/分である。さらに、本開示のこの実施形態のブロック複合体は、10,000~約2,500,000、好ましくは35000~約1,000,000、より好ましくは50,000~約300,000、好ましくは50,000~約200,000の重量平均分子量(M_w)を有する。

【0058】

本発明のブロック複合体ポリマーは、従来のランダムコポリマー、ポリマーの物理的ブレンド、および連続的なモノマー添加を介して調製されたブロックコポリマーから区別され得る。ブロック複合体は、1)以下に記載されるように、同等の量のコモノマーに対するより高い溶融温度、ブロックインデックスおよびブロック複合体インデックスなどの特徴によって、ランダムコポリマーから、2)ブロックインデックス、ブロック複合体インデックス、より良好な引っ張り強度、改善された破壊強度、より微細な形態、改善された光学特性、およびより低い温度でのより大きな耐衝撃強度などの特徴によって、物理的ブレンドから、3)分子量分布、レオロジー、せん断減粘性、レオロジー比、およびブロック多分散性が存在することによって、連続的なモノマー添加により調製されたブロックコポリマーから区別されてもよい。

20

【0059】

ブロック複合体は、ブロック複合体インデックス(BCI)によって定義され得る。本明細書では、ブロック複合体インデックス(BCI)という用語は、ブロックコポリマーの重量パーセンテージを100%で割ったもの(すなわち、重量分率)に等しくなるように定義される。ブロック複合体インデックスの値は、0~1.0の範囲になり得、1.0は、100%のブロックコポリマーに等しく、ゼロは、従来のブレンドまたはランダムコポリマーなどの材料に対してであり得る。別の言い方をすると、不溶性画分に対して、BCIは、1.000であり、可溶性画分に対しては、BCIには、ゼロの値が割り当てられる。1つ以上の実施態様において、BCIは、約0.4未満または約0.1~約0.3であり得る。他の実施形態において、BCIは、約0.4超および最大約1.0である。さらに、BCIは、約0.4~約0.7、約0.5~約0.7、または約0.6~約0.9の範囲であり得る。いくつかの実施形態において、BCIは、約0.3~約0.9、約0.3~約0.8、または約0.3~約0.7、約0.3~約0.6、約0.3~約0.5、または約0.3~約0.4、または約0.4~約0.5の範囲である。他の実施形態において、BCIは、約0.4~約1.0、約0.5~約1.0、または約0.6~約1.0、約0.7~約1.0、約0.8~約1.0、または約0.9~約1.0の範囲にある。

30

40

【0060】

特に、BCIは、ポリマーが単にiPPホモポリマー(すなわち、ハードセグメント)とエチレン-プロピレン(EP)コポリマー(すなわち、ソフトセグメント)とのブレンドである場合、別様に存在しないであろう相当量のエチレンを、不溶性画分が含有することが示されていることに基づく。この「余分なエチレン」を説明するために、物質収支の

50

計算を実施し、キシレン不溶性および可溶性画分の量、ならびに画分のそれぞれに存在するエチレン重量%から、ブロック複合体インデックスを推定することができる。この「余分なエチレン」を説明するために、物質収支の計算を実施し、キシレン不溶性および可溶性画分の量、ならびに画分のそれぞれに存在するエチレン重量%から、ブロック複合体インデックスを推定することができる。

【0061】

方程式1に従って、それぞれの画分からのエチレン重量%を合計すると、(ポリマー中の)エチレン全重量%が得られる。また、この物質収支式を使用して、2構成成分ブレンド、または延長して3構成成分もしくはn構成成分ブレンド中のそれぞれの構成成分の量を定量化することもできる。

【0062】

【数1】

$$Wt\%C_2_{\text{全体}} = w_{\text{不溶性}} (wt\%C_2_{\text{不溶性}}) + w_{\text{可溶性}} (wt\%C_2_{\text{可溶性}}) \quad \text{方程式1}$$

【0063】

方程式2～4を適用して、不溶性画分中に存在するソフトブロック(余分エチレンの供給源を提供する)の量を計算する。方程式2の左辺に不溶性画分の C_2 重量%を代入することにより、方程式3および方程式4を使用して、iPPハードセグメント重量%およびEPソフトセグメント重量%を計算することができる。EPソフト中のエチレンの重量%は、キシレン可溶性画分中の重量%エチレンに等しくなるように設定されることに留意されたい。iPPブロック中の重量%エチレンは、ゼロに設定されるか、またはそのDSC融点もしくは他の組成測定値から別様に分かっている場合、その値をその場所に代入することができる。

【0064】

【数2】

$$Wt\%C_2_{\text{全体的またはキシレン不溶性}} = w_{\text{iPPハード}} (wt\%C_2_{\text{iPP}}) + w_{\text{EPソフト}} (wt\%C_2_{\text{EPソフト}}) \quad \text{方程式2}$$

$$w_{\text{iPPハード}} = \frac{wt\%C_2_{\text{全体またはキシレン不溶性}} - wt\%C_2_{\text{EPソフト}}}{wt\%C_2_{\text{iPPハード}} - wt\%C_2_{\text{EPソフト}}}$$

方程式3

$$w_{\text{EPソフト}} = 1 - w_{\text{iPPハード}} \quad \text{方程式4}$$

【0065】

不溶性画分中に存在するEPコポリマーを有するための唯一の方法である、不溶性画分中に存在する「余分の」エチレンを明らかにした後、EPポリマー鎖は、iPPポリマーブロックに連結される必要がある(または、それは、キシレン可溶性画分中に抽出されている)。したがって、iPPブロックが結晶化する際、それは、EPブロックが可溶化する可能性を低減し、および/または可溶化を防ぎ得る。

【0066】

BCIを推定するために、それぞれのブロックの相対量を考慮する必要がある。これを見積もるために、EPソフトとiPPハードとの間の比率が使用される。EPソフトポリマーとiPPハードポリマーとの比率は、ポリマー中で測定された総エチレンの物質収支からの方程式2を使用して計算することができる。あるいは、それはまた、重合中のモノマーおよびモノマー消費の物質収支からも推定することができる。iPPハードの重量分率およびEPソフトの重量分率は、方程式2を使用して計算され、iPPハードがエチレンを全く含有していないと推測される。EPソフトのエチレン重量%は、キシレン可溶性画分中に存在するエチレンの量である。

【0067】

例えば、iPP-EPポリマーが全体で C_2 47重量%を含有し、 C_2 67重量%を有

10

20

30

40

50

するEPソフトポリマーおよびゼロのエチレンを含有するiPPホモポリマーを生成する条件下で製造される場合、EPソフトおよびiPPハードの量は、各々70重量%および30重量%である。EPの割合が70重量%で、iPPが30重量%の場合、EP:iPPブロックの相対比は2.33:1と表すことができる。したがって、当業者が、ポリマーのキシレン抽出を行い、40重量%の不溶性および60重量%の可溶性を回収する場合、これは予想外の結果であり、これはブロックコポリマーの画分が存在するという結論に繋がる。その後、不溶性画分のエチレン含有量がC₂25重量%と測定される場合、方程式2~4を解き、この追加のエチレンを考慮し、不溶性画分中に存在するEPソフトポリマー37.3重量%およびiPPハードポリマー62.7重量%をもたらすことができる。

10

【0068】

総ポリマー組成のされた推定と、ハードおよびソフトブロックの組成を見積もるために使用される分析測定における誤差とに応じて、ブロック複合体インデックスの計算値において5~10%の相対誤差がでる場合がある。そのような推定値は、DSC融点、NMR分析、またはプロセス条件から測定されるiPPハードブロック中のC₂重量%を含む(キシレン可溶分の組成から、またはNMRによって、またはソフトブロックのDSC融点(検出される場合)によって推定されるソフトブロック中のC₂平均重量%)。しかし全体的に、ブロック複合体インデックスの計算が、不溶性画分中に存在するEPコポリマーを有するための唯一の方法である、不溶性画分中に存在する「追加の」エチレンの予想外の量を合理的に説明し、EPポリマー鎖は、iPPポリマーブロックに連結される必要がある(または、それは、キシレン可溶性画分中に抽出されている)。

20

【0069】

ブロック複合体ポリマーおよび結晶ブロック複合体ポリマーは、好ましくは、付加重合条件下で、付加重合可能なモノマーまたはモノマーの混合物を、少なくとも1つの付加重合触媒、共触媒、および鎖シャットリング剤を含む組成物と接触させることを含むプロセスによって調製される。プロセスは、定常状態重合条件下で操作される2つ以上の反応器、またはプラグ流重合条件下で操作される反応器の2つ以上の区画中で、異なるプロセス条件下で、成長するポリマー鎖の少なくともいくつかを形成することを特徴とする。具体的な実施形態において、本開示のブロック複合体は、ブロック長の可能性が最も高い分布を有するブロックポリマーの画分を含む。

30

【0070】

ブロック複合体および結晶ブロック複合体の生成に有用で適切なプロセスは、例えば、2008年10月30日に公開された米国特許出願公開第2008/0269412号に見出すことができ、これらは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。特に、重合は、触媒構成成分、モノマー、ならびに任意に溶媒、補助剤、捕捉剤、および重合助剤が1つ以上の反応器または区画に連続的に供給され、そこからポリマー生成物が連続的に除去される連続的な重合、好ましくは連続的な溶液重合として実施されることが望ましい。この文脈において使用される場合、「連続的」および「連続的に」という用語の範囲内にあるのは、反応物質の断続的な添加および規則的または不規則な小間隔での生成物の除去が存在し、そのため経時的に、全体的なプロセスが実質的に連続的であるそれらのプロセスである。さらには、前述したように、連鎖シャットリング剤は、第1の反応器または区画の出口、あるいは第1の反応器の出口の少し前、あるいは第1の反応器もしくは区画と、第2のまたは任意の後続の反応器もしくは区画との間を含む重合中の任意の時点で添加され得る。直列に連結された反応器または区画のうちの少なくとも2つの間の、モノマー、温度、圧力の相違、または重合条件の他の相違により、同じ分子内におけるコモノマー含量、結晶化度、密度、タクチシティ、部位規則性、または他の化学的もしくは物理的相違などの異なる組成のポリマーセグメントは、異なる反応器または区画で形成される。それぞれのセグメントまたはブロックのサイズは、連続的ポリマー反応条件によって決定され、好ましくはポリマーサイズの最も可能性の高い分布である。

40

【0071】

50

ブロック複合材が連続的プロセスで生成される場合、ブロック複合材は1.7~15、または1.8~3.5、または1.8~2.2、または1.8~2.1のPDIを有することができる。バッチまたは半バッチプロセスで生成される場合、ブロック複合体は、1.0~2.9、または1.3~2.5、または1.4~2.0、または1.4~1.8のPDI値を有し得る。ブロック複合体は、例えば、米国特許出願公開第2011/0082257号、同第2011/0082258号および同第2011/0082249号に記載されており、それら全ては、ブロック複合体の説明、それらを製造するプロセスおよびそれらを分析する方法に関して本明細書に参照により組み込まれる。

【0072】

一実施形態において、ブロック複合体は、TPOの総重量に基づいて、2重量%~15重量%、好ましくは2重量%~10重量%、より好ましくは2重量%~5重量%の量で存在する。

【0073】

添加剤と充填剤

【0074】

酸化防止剤（例えば、ヒンダードフェノール（例えば、Irganox（商標）1010）、亜リン酸塩（例えば、Irgafos（商標）168））、粘着添加剤（例えば、PIB）、粘着防止剤、顔料、充填剤（例えば、タルク、珪藻土、ナノフィラー、粘土、金属粒子、ガラス繊維または粒子、カーボンブラック、他の強化繊維など）などの追加の添加剤もまた、配合物に含むことができる。好ましくは、組成物は、TPOの総重量に基づいて、0~30重量%、または0~20重量%、または5~20重量%の量でタルクを含む。いくつかの実施形態において、望ましいTPOは、タルクを含まずに生成される。他の添加剤は、0.01~1重量%の量で存在してもよい。

【0075】

一般物品の製造

【0076】

本開示のTPO組成物は、任意の従来の押出成形、カレンダー加工、吹込成形（例えば、Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218「Extrusion-Blow Molding」に記載されているもの）、射出成形（例えば、Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268「Introduction to Injection Molding」およびpp. 270-271「Injection Molding Thermoplastics」に記載されているもの（これらは参照により本明細書に組み込まれる））、発泡または熱成形プロセスを用いて、部品、シートまたは製品の他の物品へと製造できる。そのようなプロセスの具体例としては、シート押出、異形押出、および射出成形が挙げられる。そのようなプロセスは、滑らかなまたはエンボス加工された表面を有する物品または製品を生成することができる。組成物の構成成分は、予備混合されたプロセスに供給され得るか、または構成成分は、組成物が押出成形、カレンダー加工、吹込成形、発泡または熱成形プロセスで形成されるように、変換押出成形機などの加工機器に直接供給され得る。組成物は、物品の製造の前に、別のポリマーとブレンドされ得る。そのようなブレンドは、様々な従来技法のいずれかによって行われてもよく、その一つは、本発明の熱可塑性エラストマー組成物と、他のポリマーのペレットとの乾燥ブレンドである。

【0077】

本発明の組成物から製造され得る物品の部分的な（包括的からは遠い）リストとしては、自動車のボディ部品、例えば計器盤、計器盤フォーム、燃料タンク、自動車コンテナー、バンパーフェイス、ボディサイドモールディング、自動車構造リブ、内装用ピラー、外装用トリム、内装用トリム、エアダム、エアダクト、グリルおよびホイールカバー、な

10

20

30

40

50

らびに自動車以外の用途、例えば、ポリマーフィルム、ポリマーシート、フォーム、チューブ、繊維、コーティング、ゴミ箱、例えば、冷凍容器を含む保管または包装容器などが挙げられる。当然ながら、当業者はまた、ポリマーを組み合わせて、屈折率を有利に使用して、冷凍容器などの最終用途物品の透明性を改善または維持することもできる。

【 0 0 7 8 】

その他の物品としては、芝生用家具、芝刈り機および他の庭用電化製品部品、冷蔵庫および他の家電製品部品、レクリエーション用車両部品、ゴルフカート部品、ユーティリティカート部品、デスクエッジング、玩具およびウォータークラフト部品が含まれる。この組成物はまた、屋根ふき物品などの屋根ふき用途にも使用することができる。組成物はさらに、プラスチック木材、デッキ材、サイディング材、フェイシア、ソフィット、および他の建築物の内外装品などの建築用途で使用する事ができる。組成物はさらに、履物の構成要素を製造するのに使用することができる。組成物はさらに、携帯電話、パーソナルデジタルプレーヤー、パーソナルデジタルアシスタントなどの手持ち式電機装置の構成要素を製造するのに使用することができる。当業者は、過度の実験なしにこのリストを容易に増補することができる。追加の物品には、異形押出品を含む。

10

【 実施例 】

【 0 0 7 9 】

以下の実施例は、上記の本開示の1つ以上の追加の特徴を例示する。以下の多峰性エラストマー、ブロック複合体、および熱可塑性オレフィンを製造するためのプロセスで使用する材料は、以下の表1に提供される。加えて、表1は、同様に研究された比較用のモノモータルエラストマーを列挙する。

20

【 0 0 8 0 】

【表 1 - 1】

表 1 : 材料

製品名または略称	特性	製品供給者
比較用単峰性エラストマー		
ENGAGE (商標) 8842	1のI ₂ (190℃、2.16 kg) および0.857 g/ccの密度を有するエチレン/1-オクテンランダムコポリマー	The Dow Chemical Company、ミッドランド、マイアミ
ENGAGE (商標) 8100	1のI ₂ (190℃、2.16 kg) および0.870 g/ccの密度を有するエチレン/1-オクテンランダムコポリマー	The Dow Chemical Company、ミッドランド、マイアミ
ENGAGE (商標) 8200	5のI ₂ と0.870 g/ccの密度を有するエチレン/1-オクテンランダムコポリマー	The Dow Chemical Company、ミッドランド、マイアミ
触媒		
BPP-A	ハフニウム、ジメチル [[2', 2'' - [1, 4-ブタンジイルビス (オキシ- カッパ. O)] ビス [3-[3, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -9H-カルバゾール-9-イル] -5'-フルオロ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) [1, 1'-ビフェニル] -2-オラト- カッパ. O]] (2-)] -,	該当なし
BPP-B	ハフニウム、[[rel-2', 2'' - [(1R, 2R) -1, 2-シクロヘキサンジイルビス (メチレンオキシ-κO)] ビス [3-(9H-カルバゾール-9-イル) -5-メチル [1, 1'-ビフェニル] -2-オラト- カッパ. O]] (2-)] ジメチル-,	該当なし

10

20

30

【 0 0 8 1 】

【表 1 - 2】

製品名または略称	特性	製品供給者
B P P - C	ハフニウム、[[2'、 2' ' ' - [1, 3-プロパン ジイルビス (オキシ-. カッ パ. O)] ビス [3- [3, 6 -ビス (1, 1-ジメチルエチ ル) - 9 H-カルバゾール- 9] -イル] - 5' -フルオロ - 5- (1, 1, 3, 3-テト ラメチルブチル) [1, 1' - ビフェニル] - 2-オラト-. カップ. O]] (2-)] ジメ チル-,	該当なし
B P P - D	ハフニウム、ジメチル [[2'、2' ' ' - [1, 3 -プロパンジイルビス (オキシ -. カッパ. O)] ビス [3- [3, 6-ビス (1, 1-ジメ チルエチル) - 9 H-カルバゾ ール-] 9-イル] - 3', 5' -ジフルオロ- 5- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチ ル) [1, 1' -ビフェニル] - 2-オラト-. カッパ. O]] (2-)] -	該当なし
C G C - A	チタン、[N- (1, 1-ジメ チルエチル) - 1, 1-ジメチ ル- 1- [(1, 2, 3, 4, 5-. エータ.) - 2, 3, 4, 5-テトラメチル- 2, 4 -シクロペンタジエン- 1-イ ル] シラナミナト (2-) -. カップ. N] [(1, 2, 3, 4-. エータ.) - 1, 3-ペ ンタジエン] -	該当なし
C G C - B	チタン、[N- (1, 1-ジメ チルエチル) - 1, 1-ジメチ ル- 1- [(1, 2, 3, 3 a、7 a-h) - 3- (1-ピ ロリジニル) - 1 H-インデン - 1-イル] シラナミナト (2 -) -. カッパ. N] [(1, 2, 3, 4-h) - 1, 3-ペ ンタジエン] -	該当なし
C G C - C	チタン、[N- (1, 1-ジメ チルエチル) - 1, 1-ジメチ	該当なし

10

20

30

40

【表 1 - 3】

製品名または略称	特性	製品供給者
	ルー 1 - [(1 , 2 , 3 , 3 a , 8 a - . エータ .) - 1 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 2 - メチル - s - インダセン - 1 - イル] シラナミナト (2 -) - . カップ . N] [(1 , 2 , 3 , 4 - . エータ .) - 1 , 3 - ペンタジエン] -	
共触媒		
共触媒 - 1	USP 5, 919, 983 (実施例 2) に実質的に開示されているとおり、長鎖トリアルキルアミン (Akzo - Nobel , Inc . から入手可能な Armeen (商標) M2HT) と、HCl と、Li [B (C ₆ F ₅) ₄] との反応によって調製された、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのメチルジ (C ₁₄ ~ ₁₈ アルキル) アンモニウム塩の混合物である (さらなる精製は実施されず) 。	Boulder Scientific
共触媒 - 2	修飾メチルアルモキサン (MM AO) タイプ 3 A (さらなる精製は実施されず)	Akzo Nobel
共触媒 - 3	トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン	該当なし
追加の構成成分		
ISOPAR (登録商標) E	使用前に 13 - X モレキュラーシーブの床を介してさらに精製された重合反応用の炭化水素溶媒	ExxonMobil Chemical Company
Braskem PP H734-52RNA	52MFR (230℃、2.16kg) ホモポリマーポリプロピレン	Braskem
Yuplene BX3900	60MFR (230℃、2.16kg) 耐衝撃性コポリマーポリプロピレン	SK Global Chemical
Jetfil (登録商標) 700C	約 1.5 ミクロンの平均粒径を有するタルク	Imerys Talc
Irganox (登録商標) B225	酸化防止剤	BASF Dispersion & Pigments Division
CSA-1 (鎖シャトリング剤)	ジエチル亜鉛または DEZ	

【 0083】

多峰性エラストマーの調製

【 0084】

多峰性エラストマーは、二重反応器または単一反応器のいずれかを使用して調製された

10

20

30

40

50

。これらの反応器は、水圧的に満たされており、定常状態の条件で運転された。多峰性エラストマーを生成するために使用された触媒および共触媒を、以下の表 2 に列挙する。本発明の多峰性エラストマーは、ビフェニルフェノール錯体を含む第 1 の触媒と、拘束幾何錯体を含む第 2 の触媒との組み合わせを使用して調製された。比較多峰性エラストマー、比較例 C は、単一反応器中で 2 つのビフェニルフェノール錯体触媒の組み合わせを使用して調製された。単一反応器多峰性エラストマーに対して、エチレンおよびオクテンモノマー、溶媒、水素、触媒、ならびに共触媒が、表 3 および 4 に概説したプロセス条件に従って反応器に供給され、多峰性エラストマーを生成する。多峰性実施例 1 ~ 4 および比較多峰性実施例（比較例 A、比較例 B、および比較例 C）は、連続撹拌槽型反応器中で調製された。多峰性実施例 5 ~ 9 は、ループ反応器中で生成された。

10

【 0 0 8 5 】

上記に詳述した単一反応器多峰性エラストマーに加えて、表 5 は、並列に連結された 2 つの反応器を使用して調製された多峰性エラストマーの加工条件を提供する。ここでは、それぞれの反応器は、水圧的に満たされており、定常状態の条件で運転された。表 5 に概説したプロセス条件に従って、エチレンおよびオクテンモノマー、溶媒（I S O P A R（登録商標）E）、水素、B P P - B 触媒、共触媒 - 1、ならびに共触媒 - 2 が、第 1 の反応器（ループ反応器）に供給された。表 5 に概説したプロセス条件に従って、追加のエチレンおよびオクテンモノマー、溶媒、水素、C G C - A 触媒、共触媒 - 2、および共触媒 - 3 は、第 2 の反応器（連続撹拌槽型反応器）に添加された。両反応器の内容物を合わせ、次いで溶媒を除去して、多峰性エラストマーを生成する。

20

【 0 0 8 6 】

多峰性エラストマー特性は、表 6 に記載される。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

表 2：多峰性エラストマー生成に使用される触媒と共触媒

名称	説明	C G C触媒	B P P触媒	共触媒
実施例 1	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-A	共触媒-1、共触媒-2
比較例 A	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成された比較エラストマー	C G C-B	B P P-A	共触媒-1、共触媒-2
比較例 B	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成された比較エラストマー	C G C-C	B P P-A	共触媒-1、共触媒-2
実施例 2	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-C	B P P-A	共触媒-1、共触媒-2
実施例 3	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-C	B P P-A	共触媒-1、共触媒-2
実施例 4	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2
実施例 5	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2
実施例 6	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2
実施例 7	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2
実施例 8	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2
実施例 9	単一反応器中でC G CおよびB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2
実施例 10	二重反応器中でC G CとB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2、共触媒-3
実施例 11	二重反応器中でC G CとB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2、共触媒-3
実施例 12	二重反応器中でC G CとB P P触媒を介して生成されたエラストマー	C G C-A	B P P-B	共触媒-1、共触媒-2、共触媒-3
比較例 C	単一反応器中で2つのB P P触媒を介して生成されたエラストマー	—	B P P-C、B P P-D	共触媒-1、共触媒-2

【 0 0 8 8 】

【表 3】

表 3：二重触媒、単一反応器多峰性エラストマーのプロセス条件－パート 1

名称	触媒－ 1	触媒 － 1 金属 濃度	触媒 － 1 溶液 流量	触媒－ 2	触媒 － 2 金属 濃度	触媒 － 2 溶液 流量	共触媒 － 1 濃 度	共触媒 － 1 溶 液流量	共触媒 － 2、 アルミ ニウム 濃度	共触媒 － 2、 アルミ ニウム 溶液流 量
		p p m 金 属	l b s / 時間		p p m 金 属	l b s / 時間	p p m 共触媒	l b s /時間	p p m	l b s /時間
実施例 1	BPP-A	0.9	0.204	CGC- A	5.4	0.110	141	0.148	31.7	0.216
比較例 A	BPP-A	13.0	0.096	CGC-B	0.3	0.124	56.2	0.213	31.7	0.192
比較例 B	BPP-A	13.0	0.194	CGC-C	0.9	0.326	225.6	0.139	31.3	0.18
実施例 2	BPP-A	7.8	0.350	CGC-C	14.0	0.145	225.6	0.397	31.3	0.179
実施例 3	BPP-A	26.0	0.199	CGC-C	14.0	0.176	225.6	0.554	31.3	0.194
実施例 4	BPP-B	1.2	0.106	CGC- A	4.6	0.077	113.2	0.109	31.3	0.174
実施例 5	BPP-B	49.9	1.650	CGC- A	100.0	0.803	9990	0.454	476	1.461
実施例 6	BPP-B	49.9	0.868	CGC- A	100.0	0.264	9990	0.183	476	0.579
実施例 7	BPP-B	49.9	0.890	CGC- A	100.0	0.263	9990	0.182	476	0.577
実施例 8	BPP-B	49.9	0.940	CGC- A	24.9	0.372	2996	0.412	476	0.397
実施例 9	BPP-B	49.9	1.077	CGC- A	24.9	0.691	2996	0.561	476	0.538
比較例 C	BPP-C	2.9	0.220	BPP-D	12.0	0.230	134	0.430	30	0.340

10

20

30

【 0 0 8 9 】

【表 4】

表 4：二重触媒、単一反応器多峰性エラストマーのプロセス条件ーパート 2

名称	反応器温度	溶媒流量	C 2 流量	C 8 流量	H 2 流量	C 2 転化 率	生成量
	℃	l b / 時	l b ／時	l b ／時	S C CM	%	l b / 時
実施例 1	130	32.5	3.4	7.1	59	67	3.8
比較例 A	150	25.9	3.6	8.2	115	72	4.5
比較例 B	170	25.3	3.4	8.1	108	70	4.8
実施例 2	170	25.3	3.4	6.9	54	76	4.8
実施例 3	170	29.7	3.4	6.1	54	79	5.0
実施例 4	130	26.0	3.2	5.2	56	72	3.8
実施例 5	170	1188	138	299	2101	77	218
実施例 6	130	1174	131	218	2401	77	195
実施例 7	130	1159	138	198	2401	76	192
実施例 8	130	1044	115	181	2031	77	169
実施例 9	130	1170	141	201	4651	78	201
比較例 C	165	36.0	3.1	6.1	4	93	4.8

【 0 0 9 0 】

【表 5】

表 5：二重触媒、二重反応器多峰性エラストマーのプロセス条件

	実施例 1 0		実施例 1 1		実施例 1 2	
	第 1 の 反応器	第 2 の 反応器	第 1 の 反応器	第 2 の 反応器	第 1 の 反応器	第 2 の 反応器
反応器制御温度 (°C)	110	116	108	114	110	115
溶媒供給量 (l b/時間)	206	180	241	140	275	93
エチレン供給量 (l b/時間)	21.6	18.0	25.2	13.5	28.8	9.0
エチレン供給量 (l b/時間)	36.1	19.2	41.8	13.9	47.7	9.2
反応器エチレン濃度 (g/L)	11.0	14.1	11.0	14.1	11.0	14.0
水素供給量 (SCCM)	364	454	489	336	469	225
触媒	B P P - B	C G C - A	B P P - B	C G C - A	B P P - B	C G C - A
触媒流量 (l b/時間)	0.55	0.72	0.50	0.44	0.53	0.33
触媒濃度 (ppm)	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9
共触媒-1 流量 (l b/時間)	0.55	0	0.50	0	0.53	0
共触媒-1 濃度 (ppm)	399	0	399	0	399	0
共触媒-2 流量 (l b/時間)	0.49	0.26	0.57	0.16	0.66	0.12
共触媒-2 濃度 (ppm)	498	498	498	498	498	498
共触媒-3 流量 (l b/時間)	0	0.26	0	0.16	0	0.12
共触媒-3 濃度 (ppm)	0	6000	0	6000	0	6000
生成量 [l b/時間]	34.4	22.3	39.9	16.5	45.4	11.0

【 0 0 9 1 】

【表 6】

表 6. 多峰性（二重触媒/単一反応器および二重触媒/二重反応器）および単峰性エラストマーの物理的特性

名称	I 2	ムーニー	密度	V0.1	V100	LMW 画分		HMW 画分		HMW 画分	Mn 比	C8 デルタ *
	dg/分		g/cc	Pa-s	Pa-s	Mn	C ₈	Mn	C ₈	重量 %		重量 %
実施例 1	0.2	--	0.867	50,257	773	8.6	39	238	34	35	28	-6
比較例 A	--	33	0.865	12,395	2,163	8.6	36	67	38	95	8	2
比較例 B	--	35	0.868	13,796	2,230	8.6	36	61	35	94	7	-1
実施例 2	--	35	0.867	60,282	1,648	9.6	39	117	34	57	12	-5
実施例 3	--	42	0.866	60,282	1,648	8.3	38	96	35	70	12	-3
実施例 4	--	43	0.866	42,805	1,976	7.4	34	102	39	72	14	5
実施例 5	0.8	--	0.859	15,952	825	4.2	39	92	44	62	22	5
実施例 6	0.7	--	0.860	14,162	1,065	6.6	40	99	44	63	15	4
実施例 7	0.4	--	0.864	22,628	1,190	7.1	37	111	41	59	16	4
実施例 8	0.3	--	0.866	23,897	1,780	6.1	38	89	43	79	15	5
実施例 9	4.2	--	0.866	2,206	540	4.4	37	63	41	59	14	4
実施例 10	1.0	19	0.864	9,804	1,018	9.6	30	95	45	64	10	15
実施例 11	0.6	28	0.863	14,295	1,457	9.7	30	92	45	75	9	15
実施例 12	0.3	39	0.861	22,050	1,973	8.7	30	87	46	86	10	15
比較例 C	0.9	--	0.869	20,022	539	4.7	25	96	53	64	20	28
ENGAGE (商標) 8842 単峰性	1.0	25	0.857	10,308	1,503	--	--	57	--	100	--	--
ENGAGE (商標) 8100 単峰性	1.0	24	0.870	9,224	1,617	--	--	48	--	100	--	--
ENGAGE (商標) 8200 単峰性	5.0	8	0.870	1,511	683	--	--	33	--	100	--	--

--未測定

*HMW C8 重量%-LMW C8 重量%

【 0 0 9 2 】

図 1 を参照すると、GPC データが、単峰性エラストマー比較例である ENGAGE (商標) 8100 と共に、二重触媒、単一反応器多峰性エラストマー実施例（実施例 5）、二重触媒、二反応器多峰性エラストマーの実施例（実施例 10）に対して示される。示されるように、多峰性エラストマーが単一反応器系で生成されたか、二重反応器系で生成されたかに関わらず、多峰性エラストマーは単峰性エラストマーよりも広い分子量分布および高い分子量を有する。表 6 を参照すると、全ての実施例は、単峰性 ENGAGE (商標) 実施例よりも大きい Mn を有する HMW 画分を有する。TPO 化合物に適用するために、耐衝撃性強化性能のために高分子量エラストマーが所望されるが、しかしながら、高分子量は、PP マトリックス中へのエラストマーの分散を可能にし、射出成形加工性のため TPO 化合物の全体的に低い粘度のために、エラストマーの全体的粘度に対して収支をとらなければならない。同じエラストマーの DMS レオロジーデータを、図 2 に示した。示されるように、多峰性実施例 5 および 10 ならびに単峰性エラストマー ENGAGE (商標) 8100 は、非常に類似したせん断粘度を有する。したがって、多峰性エラストマーは、TPO における耐衝撃性強化に望ましいより高い分子量を有し得るが、しかしなが

ら、それらは、単峰性エラストマーに匹敵する高せん断粘度 (V 1 0 0) を維持し、これは加工性にとって望ましい。高せん断粘度は、二軸スクルー押出機内での典型的な混合条件下または射出成形条件下でのエラストマーのレオロジーをより示唆している。

【 0 0 9 3 】

場合によっては、単一反応器中での C G C 触媒と B P P 触媒の組み合わせは、低い粘度および高い M w を有する H M W 画分を可能にしない。例えば、比較例 A および比較例 B は、5 ~ 6 重量 % の L M W 画分のみ有する。エラストマーの V 1 0 0 は、2 0 0 0 P a - s より大きく、本発明の実施例のいずれよりも高いが、H M W の M n 値は、6 7 および 6 1 k g / m o l に過ぎず、本発明の実施例よりも著しく低い。

【 0 0 9 4 】

加えて表 6 に示されるように、2 つの B P P 触媒を含む比較例 C は、2 9 重量 % 未満、具体的には 2 5 重量 % のオクテン取り込みを有する L M W 画分を生成する。以下の表に示されるように、多峰性エラストマーが T P O に組み込まれる場合、2 9 重量 % 未満の - オレフィンおよび 7 1 重量 % を超えるエチレンを有することは有害である。

【 0 0 9 5 】

ブロック複合体相溶化剤 (B C 1、B C 2、および B C 3) の調製

【 0 0 9 6 】

下記の実施例の T P O 化合物に組み込まれるブロック複合体相溶化剤は、B C 1、B C 2、および B C 3 と名付けられる。それらは直列に連結された 2 つの反応器を使用して調製された。それぞれの反応器は液圧で満ちており、定常状態の条件で操作するように設定する。プロピレンおよびエチレンモノマー、溶媒、水素、B P P - B、共触媒 - 1、共触媒 - 2、および C S A - 1 は、表 7 に概説したプロセス条件に従って第 1 の反応器に供給する。以下の表 7 に記載されるような第 1 の反応器の内容物は、第 2 の反応器に直列に流れる。追加のモノマー、溶媒、水素、B P P - B、共触媒 - 1、および任意に共触媒 - 2 は、第 2 の反応器に添加される。

【 0 0 9 7 】

ブロック複合体の特性は表 8 に概説され、ブロック複合体インデックス値は表 9 に記載される。

【 0 0 9 8 】

10

20

【表 7】

表 7—ブロック複合体のポリマープロセス

条件	B C 1		B C 2		B C 3	
	第 1 の 反応器	第 2 の 反応器	第 1 の 反応器	第 2 の 反応器	第 1 の 反応器	第 2 の 反応器
反応器制御温度 (° C)	105	115	105	115	112	110
溶媒供給量 (l b/時間)	421	564	470	489	240	242
プロピレン供給量 (l b/時間)	28.4	74.2	28.5	79.9	22.8	50.9
エチレン供給量 (l b/時間)	51.6	0	52.8	0	27.9	0
反応器プロピレン濃度 (g/L)	2.0	2.0	2.2	2.6	2.0	2.7
水素供給量 (SCCM)	0	0	0	0	9.6	0.3
触媒流量 (l b/時間)	0.30	3.37	0.67	1.80	0.42	0.64
触媒濃度 (ppm)	100	100	75	300	50	500
共触媒-1 流量 (l b/時間)	0.28	3.10	0.31	1.08	0.31	0.40
共触媒-1 濃度 (ppm)	2000	2000	1794	4693	666	8000
共触媒-2 流量 (l b/時間)	0.36	1.85	0.47	0.74	1.08	0.36
共触媒-2 濃度 (ppm)	1000	500	494	1196	1797	1993
C S A 流量 (l b/時間)	1.73	0	2.82	0	0.94	0
C S A 濃度 (ppm)	37,500	0	25,998	0	4,946	0

【 0 0 9 9 】

【表 8】

表 8—ブロック複合体の物理的特性

特性	B C 1	B C 2	B C 3
MFR (230°C、2.16 kg)、dg/分	6.3	6.2	6.4
密度 (g/cc)	0.789	0.879	0.877
Mw、kg/mol	131.6	133.3	154.6
Mw/Mn	2.94	2.67	3.01
総C ₂ 重量%	35.5	33.1	28.5
T _m 、°C	137.1	137.4	141.0
T _c 、(°C)	96.9	97.5	95.8
T _g 、°C	-50.1	-49	-51.4
熔融エンタルピー、(J/g)	48.3	56.9	42.4

【 0 1 0 0 】

【表 9】

表 9－ブロック複合体インデックス

ライン 番号	変数	供給源	BC 1	BC 2	BC 3
1	全体重量% C 2 合計	測定値	35.5	33.1	28.5
2	PPブロック／ポリマー中の重量% C 2	測定値	0.5	0.5	0.25
3	EPブロック／ポリマー中の重量% C 2	測定値	65	65	55
4	重量分率 i P P (ブロックまたはポ リマー中)	計算値	0.457	0.495	0.484
5	重量分率 E P (ブロックまたはポ リマー中)	計算値	0.543	0.505	0.516
6	HTLC分離の分析	—			
7	重量分率キシレン可溶性	測定値	0.281	0.281	0.281
8	重量分率キシレン不溶性	測定値	0.719	0.719	0.719
9	キシレン不溶性の重量% C 2	測定値	24.0	20.6	18.1
10	不溶性の重量分率 P P	計算値	0.636	0.688	0.673
11	不溶性画分中の重量分率 E P	1－ライン 1 0	0.364	0.312	0.327
12	不溶性画分中の重量分率ジブロック	ライン 11／ ライン 5	0.671	0.618	0.633
13	ブロック複合体インデックス (BC I)	計算値	0.482	0.444	0.455

【0101】

TPO 化合

【0102】

TPO 化合物は、水浴およびストランドカッターを備えた C o p e r i o n Z S K - 25 mm 二軸スクリュウ押出機で調製された。化合条件を以下の表 12 に列挙する。全ての構成成分が主供給口を介して添加された。表 10 および表 11 に記載される TPO 配合物のポリマー構成成分は、I r g a n o x (登録商標) B 2 2 5 酸化防止剤とともに乾燥ブレンドされ、ロスインウェイトフィーダーを介して供給された。酸化防止剤粉末をペレットに付着させるのを助けるために、数滴の油がペレットに添加された。下記の表 11 に列挙したタルクを含む TPO 配合物のために、タルクは別個の粉末供給装置を介して主供給口に供給された。

【0103】

【表 10】

表 10：タルクを含まない TPO 配合物

名称	エラストマー	エラスト マー重 量%	BX39 00IC P重量%	BC 1重 量%	I r g a n o x B 2 2 5 重量%
TPO1	実施例 5	17.1	78.3	4.4	0.2
TPO2	実施例 10	17.1	78.3	4.4	0.2
TPO比較 例 A	ENGAGE (商標) 810 0	21.5	78.3	0	0.2

【0104】

【表 1 1】

表 1 1 : タルク充填TPO配合物

名称	エラストマー	エラストマー重量%	H 7 3 4 h P P重量%	B C 2 重量%	B C 3 重量%	タルク 重量%	I r g a n o x B 2 2 5 重量%
T P O 3	実施例 1 0	33.8	53.8	2.25	0	10	0.2
T P O 4	実施例 1 0	31.5	53.8	4.5	0	10	0.2
T P O比較 例 B	ENGAGE (商標) 8 8 4 2	31.5	53.8	4.5	0	10	0.2
T P O 5	実施例 1 0	28	47.8	4	0	20	0.2
T P O比較 例 C	ENGAGE (商標) 8 8 4 2	32	47.8	0	0	20	0.2
T P O比較 例 D	ENGAGE (商標) 8 8 4 2	28	47.8	4	0	20	0.2
T P O比較 例 E	ENGAGE (商標) 8 2 0 0	32	57.8	0	0	20	0.2
T P O比較 例 F	ENGAGE (商標) 8 8 4 2	20	59.8	0	0	20	0.2
T P O比較 例 G	比較例 C	16	59.8	0	4	20	0.2

【 0 1 0 5】

【表 1 2】

表 1 2 : 化合条件

Z S K - 2 5	設定点
区画 1 温度、℃	1 3 0
区画 2 温度、° C	1 8 0
区画 3 温度、℃	2 0 0
区画 4 温度、℃	2 0 0
区画 5 温度、℃	2 0 0
区画 6 温度、℃	2 0 0
区画 7 の温 度、℃	2 0 0
区画 8 の温 度、℃	2 0 0
押出機 R P M	3 0 0
総量、l b / 時 間	3 0

【 0 1 0 6】

A S T M D 6 3 8 タイプ I 引っ張り試験片、I S O A 引っ張り試験片、およびフロースパイラルを射出成形した。A x x i c o n モールドベースを備えた K r a u s s - M a f f e i K M 1 1 0 - 3 9 0 / 3 9 0 C L 射出成形機で使用される典型的な成形条件は、表 1 3 にある。スパイラルフローモールドは、2 m m × 5 m m × 1 1 5 0 m m のチャネル寸法を有していた。表 1 3 に列挙される条件に従って成形後の流路長を記録した。

【 0 1 0 7】

【表 1 3】

表 1 3 : 射出成形条件

結果	TPO1-2、TPO比較例A		TPO3-5、TPO比較例B-G	
	ISO引張り	スパイラル	ASTM引張り	スパイラル
供給口温度、℃	30	30	30	30
区画1温度、℃	226	226	226	226
区画2温度、℃	226	226	226	226
区画3温度、℃	226	226	226	226
区画4温度、℃	226	226	226	226
区画5温度、℃	226	226	226	226
ノズル温度、℃	226	226	226	226
成形温度、°F	90	90	90	90
押出機rpm	90	90	90	90
背圧、バー	50	50	50	50
投与遅延、秒	0	0	0	0
投与量、mm	45	48	40	48
サックバック、mm	5	5	5	5
射出速度、mm/秒	40	40	40	70
射出圧力、バー	2000	2000	2000	2000
切替位置、mm/秒	10	47	10	47
保持圧力、バー	425	800	425	1600
保持時間、秒	21	30	21	23
保持時間、秒	21	20	21	20

【0108】

【表 1 4】

表 1 4 : タルクを含まないTPO化合物のTPO特性

名称	MFR、 230℃、 2.16kg、 dg/分	スパイラル フロー長さ 800パー ル、cm	ISO Flex Mod、1% 秒、ksi	シャルピー 強度、23℃、kJ/m ²	シャルピー 強度、0℃、kJ/m ²	シャルピー 強度、-30℃、kJ/m ²	ISO引張り破断歪み、%
TPO1	37.6	93	134	18.2	12.0	7.5	345
TPO2	30.8	90	141	17.9	11.6	7.7	73
TPO比較例A.	30.3	85	147	14.2	9.9	7.0	64

【0109】

10

20

30

【表 15】

表 15：充填TPO化合物のTPO特性

名称	MFR、2 30℃、 2.16k g、dg/ 分	1600バ ールでのス パイラルフ ロー長、c m	アイゾット 強度、2 3℃、kJ /m ²	アイゾット 強度、 0℃、kJ /m ²	アイゾット 強度、 -40℃、 kJ/m ²	ASTM引 っぱり破断 歪み、%
TPO3	14.0	100	70.0	73.0	38.7	>330
TPO4	14.8	101	66.5	67.8	16.8	331
TPO比較 例B	15.4	95	70.3	69.2	7.9	292
TPO5	11.9	97	68.2	71.6	50.0	332
TPO比較 例C	11.9	89	72.5	71.8	14.9	163
TPO比較 例D	13.1	90	73.9	67.7	18.5	274
TPO比較 例E	22.0	100	50.9	24.4	4.4	77
TPO比較 例F	22.2	—	42.7	7.8	5.8	42
TPO比較 例G	26.6	—	37.3	7.4	4.6	20

【0110】

TPO特性は、表14および表15に示される。表14を参照すると、それぞれ多峰性エラストマー実施例5（単一反応器）および10（二重反応器）を含む未充填（タルクを含まない）TPO化合物、TPO1および2は、ENGAGE単峰性エラストマーを含むTPO比較例Aに対してより高い射出成形流量を実証した。さらに、TPO1および2は、TPO比較例Aと比較した際に、改善されたノッチ付き耐衝撃強度を実証した。具体的には、0 および23 の温度でのシャルピー強度に顕著な改善がある。さらには、TPO1および2はまた、特に単一反応器多峰性エラストマーであるTPO1に対して、TPO比較例Aよりはるかに高い引っ張り破断伸びを提供する。

【0111】

タルク充填剤を有するTPO化合物を示す表15を参照すると、改善されたまたは匹敵する射出成形流量との組み合わせで、より良好な低温ノッチ付き耐衝撃強度が達成される。具体的には、TPO3および4の-40 の温度でのアイゾット強度は、ENGAGE（商標）8842単峰性エラストマーを含んだTPO比較例Bよりはるかに大きかった。10重量%のタルクを含んだTPO3は、-40 の温度で、TPO比較例Bより少なくとも4倍大きいアイゾット強度を実証した。20重量%でのタルクでは、TPO5は、-40 の温度で、ENGAGE単峰性エラストマーを含んだTPO比較例CおよびDよりも少なくとも3倍高いアイゾット強度を実証した。TPO5はまた、TPO比較例CおよびDよりも高い射出成形流量を有した。わずかに低い射出成形流量と比較して、TPO5は、TPO比較例Eと比較した際に、TPO比較例Eの少なくとも10倍大きい-40 の温度でのアイゾット強度を有する、はるかに改善されたアイゾット衝撃強度を実証した。

【0112】

表15を再び参照すると、2つのピフェニルフェノール触媒を用いて製造された多峰性エラストマーであるTPO比較例Gは、タルク充填配合物であるTPO比較例Fにおいて、単峰性対照であるENGAGE（商標）8842に対して改善された衝撃性能を示さない。

【0113】

測定基準

【0114】

メルトインデックスまたは I_2 : ASTM D1238、条件190、2.16 kg を使用して測定。

【0115】

メルトフローレートまたは MFR : ASTM D1238、条件230、2.16 kg を使用して測定。

【0116】

ムーニー : ムーニー粘度は、ML1+4の条件を用いて、125 で ASTM D1646 に従って測定された。

10

【0117】

密度は、ASTM D792 に従って測定。

【0118】

動的機械分光法 (DMS) - レオロジー : 25 mm ステンレス鋼平行プレートを用意した Advanced Rheometric Expansion System (ARES) を使用して、試料レオロジーを DMS によって分析した。0.1 ~ 100 rad / 秒の周波数範囲の一定温度動的周波数掃引を、190 の窒素パーズ下で実施した。直径約 25.4 mm の試料を、圧縮成形プラークから切り出した。試料を下部プレート上に置き、5 分間溶融させた。次いで、プレートを 2.0 mm の間隙まで閉じ、試料を直径 25 mm に切り落とした。試験開始する前に、試料を 190 で 5 分間平衡化させた。錯体粘度は、10 % の一定の歪み振幅で測定された。0.1 rad / 秒 (V0.1) および 100 rad / 秒 (V100) での粘度が報告される。

20

【0119】

高温ゲル浸透クロマトグラフィー (HT GPC)

【0120】

Polymer Char Inc (スペイン、バレンシア) からの赤外線濃度検出器 (IR-5) からなる高温ゲル浸透クロマトグラフィーシステム (GPC IR) が、分子量 (MW) および分子量分布 (MWD) の決定に使用された。担体溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) であった。オートサンプラーコンパートメントは 160 で操作され、カラムコンパートメントが 150 で操作された。使用したカラムは、4 つの Polymer Laboratories Mixed ALS、20 ミクロンカラムであった。クロマトグラフィー溶媒 (TCB) および試料調製溶媒は、250 ppm のブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) および窒素を散布した同じ溶媒源からであった。試料は、TCB 中で 2 mg / mL の濃度で調製された。ポリエチレン試料は、160 で 2 時間穏やかに振とうされた。注入量が 200 μ l であり、流量が 1.0 mL / 分であった。

30

【0121】

GPC カラムセットの較正は、21 の狭い分子量分布のポリスチレン標準物を用いて実施された。標準物の分子量は、580 ~ 8,400,000 g / mol の範囲であり、個々の分子量の間に少なくとも一桁の間隔を置いて 6 つの「カクテル」混合物中に配置した。

40

【0122】

ポリスチレン標準物ピーク分子量は、以下の方程式を使用してポリエチレン分子量に変換された (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968) に記載されるように) :

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (1)$$

【0123】

ここで、B は 1.0 の値を有し、実験的に決定された A の値は、約 0.42 である。

【0124】

三次多項式が使用され、方程式 (1) から得られたそれぞれのポリエチレン等価較正点

50

を、それらの観察されたポリスチレン標準の溶出堆積に適合させた。

【 0 1 2 5 】

数、重量、および z 平均分子量は、以下の方程式に従って計算された：

【 0 1 2 6 】

【 数 3 】

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i \left(\frac{w f_i}{M_i} \right)} \quad (2)$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i} \quad (3)$$

10

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i (w f_i * M_i)} \quad (4)$$

【 0 1 2 7 】

式中、 $w f_i$ が、 i 番目の構成成分の重量分率であり、 M_i が、 i 番目の構成成分の分子量である。 20

【 0 1 2 8 】

MWD は、数平均分子量 (Mn) に対する重量平均分子量 (Mw) の比として表される。

【 0 1 2 9 】

正確な A 値は、方程式 (3) を使用して計算された Mw および対応する保持堆積多項式が、標準線状ポリエチレンホモポリマー参照物の既知の Mw 値 $120,000 \text{ g/mol}$ に一致するまで、方程式 (1) の A 値を調整することにより決定された。

【 0 1 3 0 】

GPC デコンボリューション

30

【 0 1 3 1 】

GPC データをデコンボリュートして、2つの分子量構成成分に対して最も可能性の高い適合を得た。商業的および文献両方で利用可能な多くのデコンボリューションアルゴリズムがある。これらは、使用される仮定に応じて、異なる答えを導き得る。ここに要約されたアルゴリズムは、2つの最も可能性の高い分子量分布のデコンボリューション問題（プラス調整可能な誤差項）に対して最適化されている。マクロマーの組み込みおよび反応器条件（すなわち、温度、濃度）の小さな変動に起因する、基礎となる分布の変数を許容するために、基底関数を修正し、正規分布項を組み込んだ。この用語は、それぞれの構成成分の基底関数を、分子量軸に沿って様々な度合に「不鮮明にする」ことを可能にする。利点は、限界（低 LCB、完全濃度および温度制御）において、基底関数が単純で最も可能性の高い Flory 分布になることである。 40

【 0 1 3 2 】

3つの構成成分 ($j = 1, 2, 3$) が導き出され、第3の構成成分 ($j = 3$) が調整可能な誤差項である。GPC データは、正規化され、 \log_{10} 分子量ベクトルに対する重量分率に正しく変換される必要がある。言い換えると、デコンボリューションに対するそれぞれのポテンシャル曲線は、高さが \log_{10} 分子量の既知の間隔で報告される高さベクトル、 h_i からなるべきで、 h_i が、溶出体積ドメインから \log_{10} 分子量ドメインに正しく変換されており、 h_i が正規化される。さらに、これらのデータは Microsoft EXCEL (商標) アプリケーションで利用できるようにする必要がある。

【 0 1 3 3 】

50

デコンボリューションにはいくつかの仮定がたてられる。それぞれの構成成分、 j は、パラメータ μ_j を使用し、正常またはガウス拡散関数を用いてコンボリュートされている最も可能性の高い F l o r y 分布からなる。得られた 3 つの基底関数が、最小化ルーティンであるカイ二乗、 χ^2 中で使用され、G P C データベクトル、 h_i の n ポイントに最も良く適合するパラメータを特定する。

【 0 1 3 4 】

【 数 4 】

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) =$$

10

$$\sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot CumND_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \log_{10} M - h_i \right]^2 \lambda_{j,k} =$$

$$\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j$$

10

【 0 1 3 5 】

20

変数、CumND_{j,k} は、パラメータを以下のように設定した E X C E L (商 標) 関数「NORMDIST(x, mean, standard_dev, cumulative)」を使用して計算される。

$$x = \mu_j + (k - 10) \cdot \sigma_j / 3$$

$$mean = \mu_j$$

$$standard_dev = \sigma_j$$

$$cumulative = TRUE$$

【 0 1 3 6 】

以下の表 1 6 は、それらの変数とそれらの定義を要約する。このタスクには、E X C E L (商 標) ソフトウェアアプリケーション、S o l v e r の使用が適当である。S o l v e r に制約を追加し、正しい最小化を保証する。

30

【 0 1 3 7 】

【表 16】

表 16：変数の定義

変数の名称	定義
$\lambda_{j,k}$	構成要素 j、正規分布スライス k、に対する最も可能性の高い (F l o r y) 分布の数平均分子量の逆数
σ_j	構成要素 j に対する正規 (ガウス) 拡散関数のシグマ (分散の平方根)。
w_j	構成要素 j の重量分率
K	正規化期間 (1.0 / L o g e 10)
M_i	溶出体積スライス i での分子量
h_i	スライス i での l o g 10 (分子量) プロットの高さ
n	L o g 分子量プロットのスライス数
i	L o g 分子量スライスインデックス (1 ~ n)
j	構成要素インデックス (1 ~ 3)
l. k	正規分布スライスインデックス
$\Delta \log_{10} M$	高さ対 l o g 10 M プロットにおける l o g 10 M_i と l o g 10 M_{i-1} の間の平均差

10

20

【0138】

カイ二乗最小化から導き出される 8 つのパラメータは、 μ_1 、 μ_2 、 μ_3 、 w_1 、 w_2 、 w_3 、および w_4 である。項 w_3 はその後、3 つの構成要素の和が 1 に等しくなる必要があるため、 w_1 および w_2 から導き出される。表 17 は、E X C E L プログラムで使用される S o l v e r 制約の要約である。

【0139】

【表 17】

表 17：制約の要約

説明	制約
画分 1 の最大	$w_1 < 0.95$ (ユーザーにより調整可能)
拡散関数の下限	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 > 0.001$ (正である必要がある)
拡散関数の上限	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0.2$ (ユーザーにより調節可能)
正規化された分率	$w_1 + w_2 + w_3 = 1.0$

30

【0140】

ソルバルーティンが、 μ_j のいずれも 0.005 未満の値に移動させないため、理解されるべきである追加の制約は、S o l v e r が正しく初期化されている場合、制約が入力される必要がないにも関わらず、 $\mu_j > 0$ のみ許容される限界を含む。また、 w_j が全

ソルバルーティンが、 μ_j のいずれも 0.005 未満の値に移動させないため、理解されるべきである追加の制約は、S o l v e r が正しく初期化されている場合、制約が入力される必要がないにも関わらず、 $\mu_j > 0$ のみ許容される限界を含む。また、 w_j が全

正であるとして理解される。この制約は、S o l v e r の外部で処理され得る。 w_j が、間

隔 0.0 < P_1 < P_2 < 1.0 (式中、 $w_1 = P_1$ 、 $w_2 = P_2 - P_1$ および $w_3 = 1.0 - P_2$) に沿った 2 点の選択から生じると理解される場合、次いで、 P_1 と P_2 を制約

することは、 w_j に対して上記で要求される制約と同等である。

40

【0141】

表 18 は、O p t i o n s タブ下の S o l v e r s e t t i n g の要約である。

【0142】

【表 18】

表18: Solver setting

標語	値または選択
最大時間 (秒)	1 0 0 0
繰り返し	1 0 0
精密度	0. 0 0 0 0 0 1
Tolerance (%)	5
収束度	0. 0 0 1
推定	タンジェント
誘導	フォーワード
検索	ニュートン
全ての他の選択	選択されていない

10

【0143】

μ_1 、 μ_2 、 w_1 、および w_2 の値に対する最初の推測は、観測されたGPC分布に対して、観察された重量平均、数平均、および z 平均分子量を与える2つの理想Flory構成成分を仮定することによって得ることができる。

【0144】

【数5】

$$M_{n, GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w, GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n, GPC}$$

$$M_{z, GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w, GPC}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

20

【0145】

次いで、 μ_1 、 μ_2 、 w_1 、および w_2 の値が計算された。これらは、小さな誤差項、 w_3 を許容し、最小化ステップのためにSolverに入力する前に表IIの制約を満たすように慎重に調整されるべきである。 j の開始値は、すべて0.05に設定される。

30

【0146】

HT GPC IRからのオクテン含有量の決定：

【0147】

Polymer Char Inc.からのIR-5組成検出器を使用してオクテン含有量が決定された。ポリマーの「メチル」、「メチレン」、および「メジャー」（「メチル」+「メチレン」）のIR固定バンドシグナルが収集され、IR-5組成モードのために処理された。0~40のオクテン重量%および1つのポリオクテン（PO）ホモポリマー（100重量%オクテン）を有する11個のメタロセン溶液生成エチレン/オクテン（EO）コポリマーを使用して、組成物検出器が校正された。全てのポリマーは、それぞれ約40Kまたは100KのMwを有する。ピーク位置のシグナルは、校正に使用された。オクテン重量%とIR-5「メチル」/「測定」シグナル比との線形関係が、これらのEOコポリマーおよびPOポリマーへ構築された。

40

【0148】

樹脂のオクテン重量%分布は、IR-5「メチル」/「測定」シグナルならびにオクテン重量%およびIR-5「メチル」/「測定」シグナル比の線形校正を使用することによって得た。ポリマー鎖末端効果は、それぞれの鎖の末端で1つのビニルと1つのメチルとして修正された。

【0149】

50

二峰性樹脂に対して、それぞれの画分中のオクテンの重量％は以下のように計算された。高重量分率（主ピーク）に対して、オクテン重量％は、主ピーク領域におけるプラトー分布曲線を使用して計算された。低重量画分面積（小さなピーク）に対して、オクテン重量％は、メインピークの汚染および低い溶出低濃度の末端での散乱オクテン重量％シグナルを避けるために、狭いMW範囲（log MWスケールで0.3）で計算される。

【0150】

曲げ弾性率：曲げ弾性率試験は、73°Fおよび50%の相対湿度で少なくとも40時間コンディショニングした後、2mm/分でのISO178または0.05インチ/分でのASTM D790に従って実施された。1%の正割係数が、少なくとも5つの試験片の平均として報告された。試験片は、射出成形されたISO AまたはASTM D638型I引っ張り試験片から試験用に採取された。

10

【0151】

アイゾット衝撃強度：ノッチ付きアイゾット衝撃試験は、62mm×19mm×3.175mmの寸法を有するように、ASTM D638、タイプ1引っ張り試験片から切断した射出成形ASTM試験片に対して行われた。試料にノッチャーを使用してノッチを入れ、ASTM D256に従って深さ10.16±0.05mmのノッチを製作した。それぞれの試料の5つの試験片は、試験温度23、0、および-40でASTM D256を使用して試験された。kJ/m²でのエネルギー値が報告された。

【0152】

シャルピー耐衝撃強度：ノッチ付きシャルピー耐衝撃試験は、ISO A引っ張り試験片から切断した射出成形ISO試験片に行われた。試料に、ISO179に従ってノッチャーを使用してノッチを入れた。それぞれの試料の10個の試験片は、ISO179を使用して、23、0、および-30の試験温度で試験された。kJ/m²でのエネルギー値が報告された。

20

【0153】

引っ張り：引っ張り特性は、射出成形されたASTM D638、タイプ1引っ張り試験片および毎分2インチのクロスヘッド速度を使用したASTM D638、または射出成形されたISO A引っ張り試験片および50mm/分のクロスヘッド速度を使用したISO527に従って測定された。

【0154】

30

示差走査熱量測定（「DSC」）は、ポリマー（例えば、エチレン系（PE）ポリマー）中の結晶化度を測定するために使用される。約5～8mgのポリマー試料を計量し、DSCパンに配置する。蓋は、密閉雰囲気を確保するためにパン上でクリンプされる。試料パンをDSCセルに配置し、次いで、およそ10/分の速度で、PEに対して180の温度（ポリプロピレンまたは「PP」に対しては230）まで加熱する。試料は、この温度で3分間保持される。次いで、試料を10/分の速度でPEに対しては-60（PPに関しては-40）に冷却し、その温度で3分間等温に保持する。次に、試料を、完全に溶融するまで10/分の速度で加熱する（第2の加熱）。結晶化度パーセントは、第2の熱曲線から決定された融解熱（H_f）を、PEについては292 J/g（PPについては165 J/g）の理論融解熱で除算し、この量に100を乗算することによって計算される（例えば、結晶化度％＝（H_f/292 J/g）×100（PEの場合））。

40

【0155】

別段記載がない限り、それぞれのポリマーの融点（複数可）（T_m）は、第2の熱曲線（ピークT_m）から決定され、結晶化温度（T_c）は、第1の冷却曲線（ピークT_c）から決定される。DSCに関して、線状ベースラインに対する最大熱流量での温度は、融点として使用される。線状ベースラインは、溶融の開始（ガラス転移温度を超える）からおよび融点の終点まで構築される。例えば、温度は、10/分で室温から200に上げ、5分間200に維持し、10/分で0に下げ、5分間0に維持してもよく、次いで、温度は、10/分で0から200まで上げてよく、データはこの第2の加

50

熱サイクルから取得されてもよい。

【0156】

高温液体クロマトグラフィー (HTLC) : 高温液体クロマトグラフィー実験方法計測器は、公開された方法 (Lee、D. ; Miller、M. D. ; Meunier、D. M. ; Lyons、J. W. ; Bonner、J. M. ; Pell、R. J. ; Shan、C. L. P. ; Huang、T. J. Chromatogr. A 2011、1218、7173) に若干の変更を加えて行われる HTLC 実験である。2つの Shimadzu (Columbia、MD、USA) LC-20AD ポンプを、それぞれデカンおよびトリクロロベンゼン (TCB) を送達するため使用される。それぞれのポンプは、10 : 10 の固定フロープリッター (部品番号 : 620-PO20-HS、Analytical Scientific Instruments Inc.、カリフォルニア州、米国) に連結されている。スプリッターは、製造業者によると H_2O 中 0.1 mL / 分で 1500 psi の圧力降下を有する。両方のポンプの流量を 0.115 mL / 分に設定する。分割後、小流は、収集した溶媒を 30 分超計量することによって決定すると、デカンおよび TCB の両方について 0.01 mL / 分である。室温での溶媒の質量および密度によって、収集した溶出液の体積を決定する。小流を分離のために HTLC カラムに送達する。主流を溶媒貯蔵器に送り返す。50 μ L の混合機 (Shimadzu) はスプリッターの後に連結され、Shimadzu ポンプからの溶媒を混合する。次いで、混合溶媒は、Waters (ミルフォード、マサチューセッツ州、米国) GPCV2000 のオープン内のインジェクタに送達される。Hypercarb (商標) カラム (2.1 \times 100 mm、5 μ m の粒径) は、インジェクタと 10 ポート VICI バルブ (ヒューストン、テキサス州、米国) との間に連結される。バルブは、2つの 60 μ L の試料ループを備える。このバルブを使用して、第 1 次元 (D1) HTLC カラムから第 2 次元 (D2) SEC カラムへの溶出液の連続的な試料抽出を行う。Waters GPCV2000 のポンプおよび PLgel Rapid (商標) - M カラム (10 \times 100 mm、5 μ m の粒径) は、D2 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) の VICI バルブに連結される。文献に記載されているような連結のために、対称的な構成が用いられる (Brun、Y. ; Foster、P. J. Sep. Sci. 2010、33、3501)。デュアルアングル光散乱検出器 (PD2040、Agilent、サンタクララ、カリフォルニア州、米国) および IR5 推測吸光度検出器が、SEC カラムの後に連結され、濃度、組成、および分子量を測定する。

【0157】

HTLC のための分離 : バイアルを 160 で 2 時間穏やかに振盪することによって、およそ 30 mg を 8 mL のデカン中で溶解する。デカンは、ラジカル捕捉剤として 400 ppm の BHT (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) を含有する。次いで、試料バイアルを注入用 GPCV2000 のオートサンブラに移す。オートサンブラ、インジェクタ、Hypercarb カラムおよび PLgel カラムの両方、10 ポート VICI バルブ、ならびに LS 検出器および IR5 検出器の両方の温度を、分離中 140 に維持する。

【0158】

注入前の初期条件は、以下の通りである。HTLC カラムの流量は、0.01 mL / 分である。D1 Hypercarb カラム中の溶媒組成は、100% デカンである。SEC カラムの流量は、室温で 2.51 mL / 分である。D2 PLgel カラム中の溶媒組成は、100% TCB である。D2 SEC カラム中の溶媒組成は、分離中に変化しない。

【0159】

試料溶液の 311 μ L アリコートは、HTLC カラムに注入される。注入は、以下に記載する勾配を引き起こす。

0 ~ 10 分、100% デカン / 0% TCB ;

10 ~ 651 分、TCB は、0% TCB ~ 80% TCB まで直線的に増加する。

注入はまた、EZ Chrom (商標) クロマトグラフィーデータシステム (Agile

n t) を使用して、15°の角度(LS15)での光散乱信号の収集、ならびにIR5検出器からの「測定」および「メチル」信号(IR_{測定}およびIR_{メチル})を引き起こす。検出器からのアナログ信号は、SS420Xアナログ/デジタル変換器を介してデジタル信号に変換される。収集周波数は、10Hzである。注入はまた、10ポートVICIバルブのスイッチも引き起こす。バルブのスイッチは、SS420X変換器からのリレー信号によって制御される。バルブは、3分ごとに切り替わる。クロマトグラムは0~651分で収集される。それぞれのクロマトグラムは、651/3=217SECクロマトグラムから構成される。

【0160】

勾配分離の後、0.2mLのTCBおよび0.3mLのデカンを使用して、次の分離のためにHTLCカラムを洗浄および再平衡化する。このステップの流量は、0.2mL/分であり、混合機に連結されたShimadzu LC-20ABポンプによって送達される。

【0161】

HTLCのデータ分析：最初に651分の生のクロマトグラムを展開して、217SECクロマトグラムをもたらす。それぞれクロマトグラムは、2D溶出体積の単位で0~7.53mLである。次いで、積分限界が設定され、SECクロマトグラムは、スパイク除去、ベースライン補正、および平滑化を受ける。このプロセスは、従来のSECにおける複数のSECクロマトグラムのバッチ分析と類似する。全てのSECクロマトグラムの和を検査して、ピークの左側(上限積分限界)および右側(下限積分限界)の両方がゼロとしてベースラインにあったことを確認する。そうでない場合、積分限界が調整され、プロセスを繰り返す。

【0162】

1~217のそれぞれのSECクロマトグラムnは、HTLCクロマトグラムでX-Y対を得て、ここで、nは、画分番号である。

$$X_n = \text{溶出体積 (mL)} = D1 \text{ 流量} \times n \times t_{\text{スイッチ}}$$

ここで、t_{スイッチ} = 3分は、10ポートVICIバルブのスイッチ時間である。

【0163】

【数6】

$$Y_N = \text{信号強度 (電圧)} = \sum_{\text{ピーク開始}}^{\text{ピーク終了}} IR_{\text{測定}, n}$$

【0164】

上記の方程式は、IR_{測定}信号を例として使用する。得られたHTLCクロマトグラムは、分離されたポリマー構成成分の濃度を溶出体積の関数として示す。正規化されたIR_{測定} HTLCクロマトグラムは、YとともにdW/dVで表され、これは、溶出体積に対して正規化された重量分率を意味する。

【0165】

また、データのX-Y対も、IR_{メチル}およびLS15信号から得られる。IR_{メチル}/IR_{測定}の比を使用して、校正後の組成を計算する。LS15/IR_{測定値}の比を使用して、校正後の重量平均分子量(M_w)を計算する。

【0166】

校正は、Leeらの同書の手順に従う。20.0、28.0、50.0、86.6、92.0、および95.8重量%Pのプロピレン含量を有する高密度ポリエチレン(HDPE)、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)、およびエチレン-プロピレンコポリマーが、IR_{メチル}/IR_{測定}校正の標準物質として使用される。標準物質の組成は、NMRによって決定される。標準物質は、IR5検出器を用いてSECによって実行される。得られた標準物質のIR_{メチル}/IR_{測定}比は、それらの組成物の関数としてプロットされ、校正曲線を得る。

【 0 1 6 7 】

H D P E 基準が、ルーティン L S 1 5 較正のために使用される。基準の M_w は、L S および R I (屈折率) 検出器を用いて 104.2 kg/mol として G P C によって、予め決定する。G P C は、G P C の標準物質として N B S 1 4 7 5 を使用する。この標準物質は、N I S T による 52.0 kg/mol の認証値を有する。7 ~ 10 mg の標準物質が、8 mL のデカン中で 160 で溶解される。溶液が、100% T C B 中の H T L C カラムに注入される。ポリマーを 0.01 mL/分 で一定の 100% T C B 下で溶出する。したがって、ポリマーのピークは、H T L C カラム空隙体積に現れる。較正定数、 Ω は、L S 1 5 信号の合計 (A_{LS15}) および I R 測定信号の合計 ($A_{IR、測定}$) から決定される。

10

【 0 1 6 8 】

【 数 7 】

$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR、測定} M_w}$$

【 0 1 6 9 】

次いで、実験の L S 1 5 / I R 測定比を、 Ω から M_w に変換する。

【 0 1 7 0 】

20

キシレン可溶性分画分析：2 時間還流の条件下で 200 mL の o - キシレンに溶解した、秤量した樹脂を使用して実施された。次いで、溶液を温度制御された水浴中で 25 に冷却して、キシレン不溶性 (X I) 画分を結晶化させる。溶液が冷却され、不溶性画分が溶液から析出すると、キシレン不溶性画分からのキシレン可溶分 (X S) 画分の分離が、濾紙による濾過によって行われる。残りの o - キシレン溶液は、濾液から蒸発する。X S と X I 画分の両方は、真空オープン内で 100 で 60 分間乾燥され、次いで、秤量される。

【 0 1 7 1 】

C^{13} 核磁気共鳴 (N M R) は、以下を伴う：

【 0 1 7 2 】

30

試料調製：試料は、クロムアセチルアセトネート (緩和剤) 中 0.025 M であるテトラクロロエタン - d₂ / オルトジクロロベンゼンの 50 / 50 の混合物、およそ 2.7 g を、 10 mm の N M R チューブ中の試料、 0.21 g に添加することによって調製される。試料は、チューブおよびその内容物を 150 に加熱することによって、溶解し、均質化される。

【 0 1 7 3 】

データ取得パラメータ：データは、B r u k e r D u a l D U L 高温 C r y o P r o b e を備えた B r u k e r 400 MHz 分光計を使用して、収集される。データは、データファイルあたり 320 回の過渡応答、7.3 秒のパルス繰り返し遅延 (6 秒の遅延 + 1.3 秒の取得時間)、90 度のフリップ角、および 125 の試料温度での逆ゲート付きデカップリングを使用して、取得される。全ての測定は、ロックモードの非回転試料で行われる。試料は、加熱した (130) N M R 試料チェンジャーに挿入する直前に均質化され、データ取得前に 15 分間ブローブ中で熱平衡させる。

40

【 0 1 7 4 】

特許請求の範囲に記載の主題の趣旨および範囲から逸脱することなく、説明した実施形態に様々な修正を加えることができることが当業者には明らかであろう。したがって、本明細書は、そのような修正形態および変形形態が添付の特許請求の範囲およびそれらの均等物の範囲内に入る限り、記載された実施形態の修正形態および変形形態を網羅することが意図される。

なお、本発明には、以下の実施形態が含まれる。

50

[1] エチレンと、少なくとも1つの - オレフィンモノマーとのコポリマーを含む多峰性エラストマーであって、前記多峰性エラストマーが、

20 ~ 90 重量%の高分子量 (H M W) 画分であって、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) に従って測定した場合、少なくとも50 k g / m o l の数平均分子量 (M n) を有し、かつ前記 H M W 画分が、少なくとも35重量%のエチレンおよび少なくとも30重量%の - オレフィンモノマーを含む、高分子量 (H M W) 画分と、

低分子量画分 (L M W) 画分であって、前記 L M W 画分が、4 ~ 25 k g / m o l の M n を有し、かつ少なくとも50重量%のエチレンおよび少なくとも29重量%の - オレフィンモノマーを含み、前記 H M W 画分の M n 対前記 L M W 画分の M n の比が、少なくとも5対1である、低分子量画分 (L M W) 画分と、を含み、

前記多峰性エラストマーが、0 . 853 ~ 0 . 875 g / c c の密度、100 r a d / s で2 , 500 P a - s 未満のせん断粘度、および0 . 1 r a d / s で120 , 000 P a - s 未満のせん断粘度を有する、多峰性エラストマー。

[2] 前記 - オレフィンモノマーが、C₃ - C₁₂ - オレフィンから選択される1つ以上の - オレフィンを含む、前記 [1] に記載の多峰性エラストマー。

[3] 前記 - オレフィンモノマーが、1 - オクテンである、前記 [1] または [2] に記載の多峰性エラストマー。

[4] 前記 H M W 画分中に組み込まれる前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントが、前記 L M W 画分中に組み込まれる前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントより大きい、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

[5] 前記 H M W 画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントが、前記 L M W 画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量パーセントより少なくとも4 % 大きい、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

[6] 前記多峰性エラストマーが、50 ~ 85 重量%の前記高 H M W 画分を含む、前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

[7] 前記多峰性エラストマーが、0 . 1 r a d / s で60 , 000 P a . s 未満のせん断粘度を有する、前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

[8] 前記 H M W 画分の M n 対前記 L M W 画分の M n の比が、少なくとも8対1である、前記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の多峰性エラストマー。

[9] 前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の多峰性エラストマーと、

ポリプロピレンと、を含む、熱可塑性オレフィン。

[10] 追加のエラストマー、ブロック複合体、充填剤、または組み合わせを含む、前記 [9] に記載の熱可塑性オレフィン。

[11] 多峰性エラストマーの製造方法であって、

少なくとも1つのエチレンモノマーと、少なくとも1つの - オレフィンモノマーと、ビフェニルフェノール錯体を含む第1の触媒と、拘束幾何錯体を含む第2の触媒と、を反応器系に添加することと、

少なくとも100 の温度で溶液重合を介して前記多峰性エラストマーを生成することと、を含み、

前記多峰性エラストマーが、高分子量 (H M W) 画分および低分子量 (L M W) 画分を含み、

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) に従って測定した場合、前記 H M W 画分が、少なくとも50 k g / m o l の数平均分子量 (M n) を有し、前記 H M W 画分が、少なくとも35重量%のエチレンおよび少なくとも30重量%の - オレフィンモノマーを含み、前記 L M W 画分が、4 ~ 25 k g / m o l の M n を有し、前記 L M W 画分が、少なくとも50重量%のエチレンおよび少なくとも29重量%の - オレフィンモノマーを含み、

前記多峰性エラストマーが、少なくとも5対1の前記 H M W 画分の M n 対前記 L M W 画分の M n の比、0 . 853 ~ 0 . 875 g / c c の密度、100 r a d / s で2 , 500 P a - s 未満のせん断粘度、および0 . 1 r a d / s で120 , 000 P a . s 未満のせ

10

20

30

40

50

ん断粘度を含む、方法。

[1 2] 前記多峰性エラストマーが、20～90重量%の高分子量（H M W）画分を含む、前記 [1 1] に記載の方法。

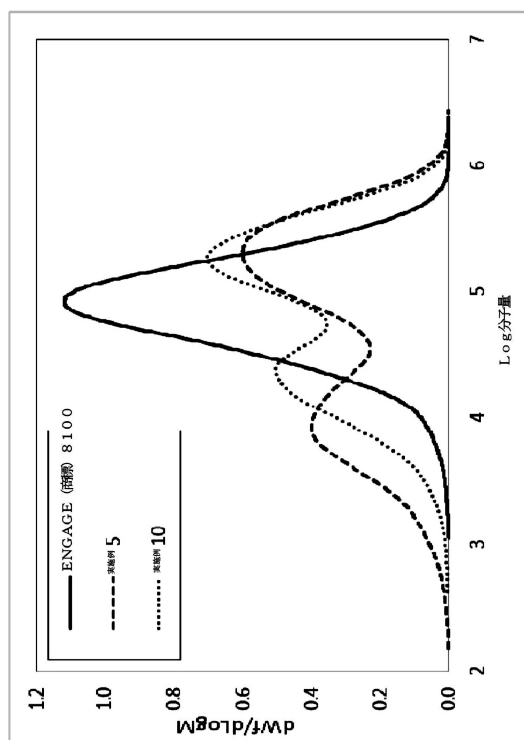
[1 3] 前記H M W画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量%が、前記L M W画分中の前記 - オレフィンモノマーの重量%より少なくとも4%大きい、前記 [1 1] または [1 2] に記載の方法。

[1 4] 前記反応器系が、単一の反応器を備える、前記 [1 1] ～ [1 3] のいずれかに記載の方法。

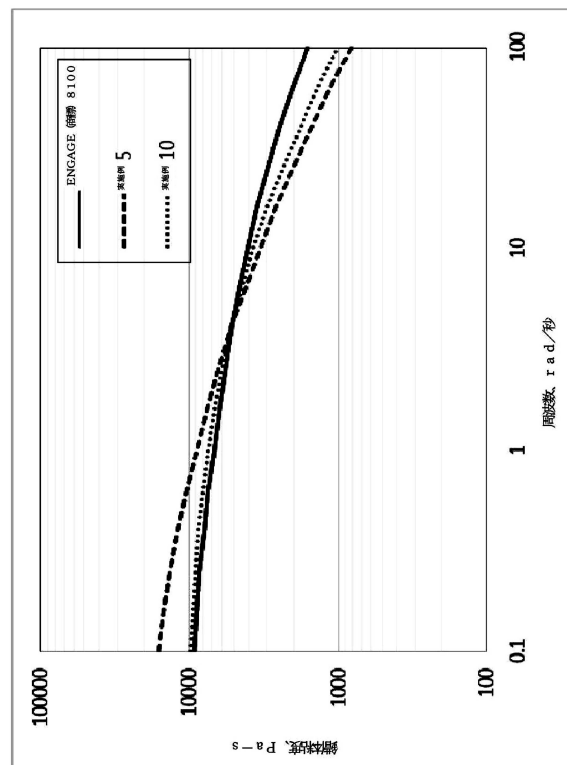
[1 5] 前記反応器系が、2つの反応器を備える、前記 [1 1] ～ [1 3] のいずれかに記載の方法。

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 F 4/6592 (2006.01) C 0 8 F 4/6592

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 エドモンド・エム・カーナハン

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
 ウェイ 2 3 0 ハーバート・エイチ・ダウ・ビルディング

(72)発明者 フィリップ・ピー・フォンテーヌ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
 ウェイ 2 3 0 ハーバート・エイチ・ダウ・ビルディング

(72)発明者 カール・エヌ・アイバーソン

アメリカ合衆国 ニューメキシコ州 8 7 5 4 4 ロス・アラモス ディーア・トレイル 2 1 7
 1

(72)発明者 ジェフリー・シー・マンロ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
 ウェイ 2 3 0 ハーバート・エイチ・ダウ・ビルディング

(72)発明者 デイヴィット・エム・ピアソン

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
 ウェイ 2 3 0 ハーバート・エイチ・ダウ・ビルディング

(72)発明者 キム・ウォルトン

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レイク・ジャクソン ハックルベリー・ドライブ 2
 1 9

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 4 / 2 0 9 2 5 6 (W O , A 1)

特表2 0 1 3 - 5 1 2 2 8 5 (J P , A)

特表2 0 0 1 - 5 0 3 4 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0

6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4