

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5607647号
(P5607647)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 4/654 (2006.01) CO8F 4/654
CO8F 210/06 (2006.01) CO8F 210/06

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-544619 (P2011-544619)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成21年12月31日(2009.12.31)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2012-514123 (P2012-514123A)		エルシー
(43) 公表日	平成24年6月21日(2012.6.21)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/069896		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02010/078480		0
(87) 国際公開日	平成22年7月8日(2010.7.8)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成24年12月3日(2012.12.3)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/141,959	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成20年12月31日(2008.12.31)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
(31) 優先権主張番号	61/141,902		弁理士 大森 規雄
(32) 優先日	平成20年12月31日(2008.12.31)	(74) 代理人	100104282
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン耐衝撃性コポリマーおよび方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の重合反応器において、プロピレンを、マグネシウム部分、チタン部分および置換フェニレン芳香族ジエステルならびにアルミニウム含有共触媒を含む触媒組成物と重合条件下で接触させるステップと、

活性プロピレン系ポリマーを生成させるステップと、

第2の反応器において、活性プロピレン系ポリマーを少なくとも1つのオレフィンと重合条件下で接触させるステップと、

置換フェニレン芳香族ジエステルを含むプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップと

を含む重合方法。

【請求項 2】

VW基準PV3341にしたがって、30 μg/g未滿の揮発性物質含量を有するプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

プロピレン系ポリマー、

プロピレン系ポリマー中に分散されたプロピレン/エチレンコポリマー、および

置換フェニレン芳香族ジエステル

を含む、請求項1に記載の方法により生成されたプロピレン耐衝撃性コポリマー。

【請求項 4】

置換フェニレンジエステルが、プロピレン系ポリマー、プロピレン/エチレンコポリマーおよびその組合せからなる群から選択される部材中に存在する、請求項3に記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

【請求項5】

3-メチル-5-tert-ブチル-1,2フェニレンジベンゾエートを含む、請求項3または4に記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

【請求項6】

VW基準PV3341にしたがって測定して30 $\mu\text{g/g}$ 未滿の揮発性物質含量を有する、請求項3～5のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

【請求項7】

プロピレン系ポリマーが、ASTM D1238-01(230、2.16kg)にしたがって測定して100 g/10分を超えるメルトフローレート(MFR)を有する、請求項3～6のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

【請求項8】

ASTM D1238-01(230、2.16kg)にしたがって測定して40 g/10分を超えるメルトフローレート(MFR)を有する、請求項3～7のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

【請求項9】

請求項3～8のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマーを含む物品。

【請求項10】

VW基準PV3341にしたがって測定して30 $\mu\text{g/g}$ 未滿の揮発性物質含量を有する、請求項9に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(優先権の請求)

本出願は、2008年12月31日出願の米国仮特許出願第61/141,902号および2008年12月31日出願の米国仮特許出願第61/141,959号に関する優先権を請求する。各出願の内容全体を参照により本明細書に組み込む。

【背景技術】

【0002】

より高性能のポリマー必要性が増大し続けているのにしたがって、低い揮発性有機化合物含量を有するプロピレン耐衝撃性コポリマーに対する需要は増大し続けている。ポリマーの揮発性有機化合物(すなわちVOC)含量レベルは、正常な条件または若干高い条件下でいかに多くのVOCが容易に蒸発または気化するかを決定する。低VOC含量プロピレン耐衝撃性コポリマーを重合によって直接製造することは困難である。従来のプロピレン耐衝撃性コポリマーは通常は、VOC含量を許容レベルまで低下させるために、続いてパージプロセスが施される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

改善された特性を有するプロピレン耐衝撃性コポリマー、とりわけ低VOC含量プロピレン耐衝撃性コポリマーの製造のための重合プロセスが望ましい。VOC含量を低下させる後続のパージプロセスを必要としない低VOC含量プロピレン耐衝撃性コポリマーを製造するためのプロセスがさらに望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は1つのプロセスを提供する。一実施形態では、第1の重合反応器において、プロピレンを、置換フェニレン芳香族ジエステルを含む触媒組成物と重合条件下で接触させ

10

20

30

40

50

るステップを含むプロセスを提供する。活性プロピレン系ポリマーは第1の反応器内で生成される。このプロセスは、第2の反応器において、活性プロピレン系ポリマーを少なくとも1つのオレフィンと重合条件下で接触させ、置換フェニレン芳香族ジエステルを含むプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む。

【0005】

一実施形態では、このプロセスは、VW基準PV3341にしたがって測定して約30 $\mu\text{g}/\text{g}$ 未満の揮発性物質含量を有するプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む。

【0006】

本開示は1つの組成物を提供する。一実施形態では、プロピレン系ポリマーおよびそのプロピレン系ポリマー中に分散されたプロピレン/エチレンコポリマーを含むプロピレン耐衝撃性コポリマーを提供する。プロピレン耐衝撃性コポリマーは置換フェニレン芳香族ジエステルも含む。

10

【0007】

本開示は1つの物品を提供する。一実施形態では、上記プロピレン耐衝撃性コポリマーを含む物品を提供する。

【0008】

本開示の利点は、改善されたプロピレン耐衝撃性コポリマーである。

【0009】

本開示の利点は、高いメルトフローを有するプロピレン耐衝撃性コポリマーである。

20

【0010】

本開示の利点は、低い揮発性物質含量を有するプロピレン耐衝撃性コポリマーである。

【0011】

本開示の利点は、揮発性物質含量を減少させるための反応器後(post-reactor)のパージプロセスを必要としないプロピレン耐衝撃性コポリマーである。

【0012】

本開示の利点は、フタレート不含のプロピレン耐衝撃性コポリマーである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示は1つのプロセスを提供する。一実施形態では、第1の重合反応器において、プロピレンを、置換フェニレン芳香族ジエステルを含む触媒組成物と重合条件下で接触させるステップを含む重合プロセスを提供する。このプロセスは、活性プロピレン系ポリマーを生成させるステップをさらに含む。このプロセスは、第2の重合反応器において、活性プロピレン系ポリマーを少なくとも1つのオレフィンと重合条件下で接触させるステップと、置換フェニレン芳香族ジエステルを含むプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップをさらに含む。

30

【0014】

本明細書で用いる「触媒組成物」という用語は、重合条件下でオレフィンと接触させたときオレフィン系ポリマーを生成する組成物である。触媒組成物は、プロ触媒組成物、共触媒、任意選択の外部電子供与体および任意選択の活性制限剤を含む。プロ触媒組成物は、マグネシウム部分、チタン部分および内部電子供与体の組合せを含む。内部電子供与体は置換フェニレン芳香族ジエステルを含む。

40

【0015】

プロ触媒組成物は、内部電子供与体の存在下でプロ触媒前駆体をハロゲン化/チタン化することによって作製される。本明細書で用いる「内部電子供与体」という用語は、得られるプロ触媒組成物中に存在する1つまたは複数の金属に少なくとも1つの電子対を供与するプロ触媒組成物の生成の際に添加されるあるいは形成される化合物である。その内部電子供与体は置換フェニレン芳香族ジエステルである。特定の理論に縛り付けるわけではないが、ハロゲン化およびチタン化の際に、その内部電子供与体は、(1)活性部位の生成を制御し、(2)マグネシウム系支持体上のチタンの位置を制御し、それによって触媒

50

の立体選択性を向上させ、(3)マグネシウム部分およびチタン部分の対応するハロゲン化物への転化を容易にし、(4)その転化の際のハロゲン化マグネシウム支持体の微結晶サイズを制御すると考えられる。したがって、内部電子供与体の提供によって高い立体選択性を有するプロ触媒組成物が得られる。

【0016】

プロ触媒前駆体はマグネシウム部分化合物(MagMo)、マグネシウムチタン混合化合物(MagTi)またはベンゾエート含有塩化マグネシウム化合物(BenMag)であってよい。一実施形態では、プロ触媒前駆体はマグネシウム部分(「MagMo」)前駆体である。「MagMo前駆体」は、マグネシウムを唯一の金属成分として含む。MagMo前駆体はマグネシウム部分を含む。適切なマグネシウム部分の非限定的な例には、無水塩化マグネシウムおよび/またはそのアルコール付加体、マグネシウムアルコキシドもしくはアリアルオキシド、混合マグネシウムアルコキシハライドおよび/または炭酸化マグネシウムジアルコキシドもしくはアリアルオキシドが含まれる。一実施形態では、MagMo前駆体はマグネシウムジ(C₁₋₄)アルコキシドである。さらなる実施形態では、MagMo前駆体はジエトキシマグネシウムである。

10

【0017】

一実施形態では、プロ触媒前駆体はマグネシウム/チタン混合化合物(「MagTi」)である。「MagTi前駆体」は式Mg_dTi(OR^e)_fX_gを有する。式中、R^eは、1~14個の炭素原子を有する脂肪族または芳香族炭化水素基またはCOR'(R'は1~14個の炭素原子を有する脂肪族または芳香族炭化水素基である)であり、各OR^e基は同じか異なっており、Xは独立に、塩素、臭素またはヨウ素であり、好ましくは塩素であり、dは0.5~5.6または2~4であり、fは2~11.6または5~15であり、gは0.5~11.6または1~3である。

20

【0018】

一実施形態では、プロ触媒前駆体はベンゾエート含有塩化マグネシウム物質である。本明細書で用いる「ベンゾエート含有塩化マグネシウム」(「BenMag」)は、ベンゾエート内部電子供与体を含む塩化マグネシウムプロ触媒(すなわち、ハロゲン化プロ触媒前駆体)である。BenMag物質はハロゲン化チタンなどのチタン部分も含むことができる。ベンゾエート内部供与体は不安定であり、プロ触媒合成の間に、他の電子供与体で置き換えられる可能性がある。適切なベンゾエート基の非限定的な例には、安息香酸エチル、安息香酸メチル、エチルp-メトキシベンゾエート、メチルp-エトキシベンゾエート、エチルp-クロロベンゾエートが含まれる。一実施形態では、ベンゾエート基は安息香酸エチルである。適切なBenMagプロ触媒前駆体の非限定的な例には、Dow Chemical Company、Midland、Michiganから市販されているSHAC(商標)103およびSHAC(商標)310という商品名の触媒が含まれる。

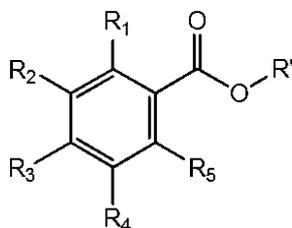
30

【0019】

一実施形態では、BenMagプロ触媒前駆体は次の構造(I)

【化1】

(I)



(式中、R₁~R₅は、H、またはF、Cl、Br、I、O、S、N、PおよびSiを含むヘテロ原子を含むことができるC₁~C₂₀ヒドロカルビルであり、R'は、F、Cl、Br、I、O、S、N、PおよびSiを含むヘテロ原子を任意選択で含むことができる

40

50

$C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基である。好ましくは、 $R_1 \sim R_5$ は H および $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択され、 R' は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルおよびアルコキシルアルキルから選択される) を有するベンゾエート化合物の存在下での、任意のプロ触媒前駆体 (すなわち、MagMo 前駆体または MagTi 前駆体) のハロゲン化による生成物である。

【0020】

内部電子供与体の存在下でプロ触媒前駆体をハロゲン化/チタン化させると、マグネシウム部分、チタン部分および内部電子供与体 (置換フェニレン芳香族ジエステル) の組合せを含むプロ触媒組成物を生成する。一実施形態では、マグネシウム部分およびチタン部分は、塩化マグネシウムおよび塩化チタンなどの対応するハロゲン化物である。特定の理論に縛り付けるわけではないが、ハロゲン化マグネシウムは、その上にハロゲン化チタンが固着し、その中に内部電子供与体が組み込まれた支持体であると考えられる。

10

【0021】

得られるプロ触媒組成物は、全固体重量に対して約 1.0 重量% ~ 約 6.0 重量%、約 1.5 重量% ~ 約 5.5 重量% または約 2.0 重量% ~ 約 5.0 重量% のチタン含量を有する。固体プロ触媒組成物中のチタンとマグネシウムの重量比は、約 1 : 3 ~ 約 1 : 160、約 1 : 4 ~ 約 1 : 50 または約 1 : 6 ~ 1 : 30 であることが適切である。内部電子供与体は約 0.1 重量% ~ 約 20.0 重量% または約 1.0 重量% ~ 約 15 重量% の量で存在する。内部電子供与体は、約 0.005 : 1 ~ 約 1 : 1 または約 0.01 : 1 ~ 約 0.4 : 1 の内部電子供与体とマグネシウムのモル比でプロ触媒組成物中に存在することができる。重量割合はプロ触媒組成物の全重量に対するものである。

20

【0022】

プロ触媒組成物中のエトキシド含量は、前駆体金属エトキシドの金属ハロゲン化物への転化の完全さを示す。置換フェニレン芳香族ジエステルは、ハロゲン化の際にエトキシドをハロゲン化物へ転化させる助けとなる。一実施形態では、プロ触媒組成物は、約 0.01 重量% ~ 約 1.0 重量% または約 0.05 重量% ~ 約 0.5 重量% のエトキシドを含む。重量割合はプロ触媒組成物の全重量に対するものである。

【0023】

一実施形態では、その内部電子供与体は混合された内部電子供与体である。本明細書で用いる「混合内部電子供与体」は、(i) 置換フェニレン芳香族ジエステル、(ii) 得られるプロ触媒組成物中に存在する 1 つまたは複数の金属に電子対を 1 つ供与する電子供与体成分、および (iii) 任意選択の他の成分である。一実施形態では、電子供与体成分は、安息香酸エチルおよび/またはメトキシプロパン - 2 - イルベンゾエートなどのベンゾエートである。混合内部電子供与体を有するプロ触媒組成物は、従来開示されているプロ触媒製造手順によって作製することができる

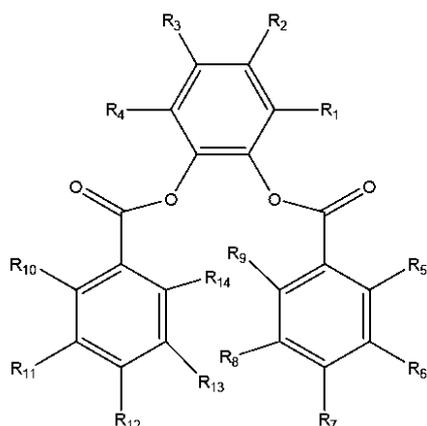
30

【0024】

内部電子供与体は、置換フェニレン芳香族ジエステルおよび任意選択の電子供与体成分を含む。置換フェニレン芳香族ジエステルは、置換 1, 2 - フェニレン芳香族ジエステル、置換 1, 3 フェニレン芳香族ジエステルまたは置換 1, 4 フェニレン芳香族ジエステルであってよい。一実施形態では、内部電子供与体は、以下の構造 (II)

【化2】

(II)



10

を有する 1, 2 - フェニレン芳香族ジエステルである。

【0025】

式中、 $R_1 \sim R_{14}$ は同じかまたは異なっている。 $R_1 \sim R_{14}$ のそれぞれは、水素、1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびその組合せから選択される。 $R_1 \sim R_{14}$ の少なくとも 1 つは水素ではない。

20

【0026】

本明細書で用いる「ヒドロカルビル」および「炭化水素」という用語は、分岐状もしくは非分岐状、飽和もしくは不飽和、環状、多環状、縮合状または非環状の種およびその組合せを含む水素と炭素原子だけを含む置換基を指す。ヒドロカルビル基の非限定的な例には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアルキニル基が含まれる。

【0027】

本明細書で用いる「置換ヒドロカルビル」および「置換炭化水素」という用語は、1 つまたは複数の非ヒドロカルビル置換基で置換されたヒドロカルビル基を指す。非ヒドロカルビル置換基の非限定的な例はヘテロ原子である。本明細書で用いる「ヘテロ原子」は炭素または水素以外の原子を指す。ヘテロ原子は、周期表の IV 族、V 族、VI 族および VII 族からの非炭素原子であってよい。ヘテロ原子の非限定的な例には、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、N、O、P、B、S および Si が含まれる。置換ヒドロカルビル基は、ハロヒドロカルビル基およびケイ素含有ヒドロカルビル基も含む。本明細書で用いる「ハロヒドロカルビル」基という用語は、1 個または複数のハロゲン原子で置換されたヒドロカルビル基を指す。本明細書で用いる「ケイ素含有ヒドロカルビル基」という用語は、1 個または複数のケイ素原子で置換されたヒドロカルビル基である。ケイ素原子は、炭素鎖中にあっても炭素鎖中になくてもよい。

30

【0028】

一実施形態では、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも 1 つ (または 2 つ、3 つ、もしくは 4 つ) の R 基は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびその組合せから選択される。

40

【0029】

一実施形態では、 $R_5 \sim R_{14}$ の少なくとも 1 つの (またはいくつかのもしくはすべての) R 基は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびその組合せから選択される。他の実施形態では、 $R_5 \sim R_9$ の少なくとも 1 つおよび $R_{10} \sim R_{14}$ の少なくとも 1 つは、1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換ヒドロ

50

カルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびその組合せから選択される。

【0030】

一実施形態では、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つおよび $R_5 \sim R_{14}$ の少なくとも1つは、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびその組合せから選択される。他の実施形態では、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つ、 $R_5 \sim R_9$ の少なくとも1つおよび $R_{10} \sim R_{14}$ の少なくとも1つは、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびその組合せから選択される。

10

【0031】

一実施形態では、 $R_1 \sim R_4$ の連続した任意のR基、 $R_5 \sim R_9$ の連続した任意のR基および/または $R_{10} \sim R_{14}$ の連続した任意のR基は結合して分子間環状または分子内環状構造を形成してよい。分子間/分子内環状構造は芳香族であっても芳香族でなくてもよい。一実施形態では、分子間/分子内環状構造は C_5 員環または C_6 員環である。

【0032】

一実施形態では、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基およびその組合せから選択される。任意選択で、 $R_5 \sim R_{14}$ の少なくとも1つは、ハロゲン原子であっても1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基であってもよい。任意選択で、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_9$ および/または $R_{10} \sim R_{14}$ は結合して分子間環状構造または分子内環状構造を形成してよい。分子間環状構造および/または分子内環状構造は芳香族であっても芳香族でなくてもよい。

20

【0033】

一実施形態では、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_9$ および/または $R_{10} \sim R_{14}$ の連続した任意のR基は $C_5 \sim C_6$ 員環のメンバーであってもよい。

【0034】

一実施形態では、構造(II)は R_1 、 R_3 および R_4 を水素として含む。 R_2 は、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基およびその組合せから選択される。 $R_5 \sim R_{14}$ は同じかまたは異なっており、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは、水素、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲンおよびその組合せから選択される。

30

【0035】

一実施形態では、構造(II)は、メチルである R_2 を含み、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0036】

一実施形態では、構造(II)は、エチルである R_2 を含み、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

40

【0037】

一実施形態では、構造(II)は、*t*-ブチルである R_2 を含み、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0038】

一実施形態では、構造(II)は、エトキシカルボニルである R_2 を含み、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0039】

一実施形態では、構造(II)は、それぞれ R_2 、 R_3 および R_4 を水素として含み、 R_1 は、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基およびその組合せから選択される。 $R_5 \sim R_{14}$ は同じか

50

または異なっており、それぞれは水素、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲンおよびその組合せから選択される。

【0040】

一実施形態では、構造(II)は、メチルである R_1 を含み、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0041】

一実施形態では、構造(II)は、水素である R_2 および R_4 を含み、 R_1 と R_3 は同じかまたは異なっている。 R_1 および R_3 のそれぞれは、1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基およびその組合せから選択される。 $R_5 \sim R_{14}$ は同じかまたは異なっており、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは1～20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲンおよびその組合せから選択される。

【0042】

一実施形態では、構造(II)は、同じかまたは異なっている R_1 および R_3 を含む。 R_1 および R_3 のそれぞれは $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基または置換 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基から選択される。 $R_5 \sim R_{14}$ は同じかまたは異なっており、 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基およびハロゲンから選択される。適切な $C_1 \sim C_8$ アルキル基の非限定的な例には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基および2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル基が含まれる。適切な $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基の非限定的な例には、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基が含まれる。さらなる実施形態では、 $R_5 \sim R_{14}$ の少なくとも1つは $C_1 \sim C_6$ アルキル基またはハロゲンである。

【0043】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基である R_1 および*t*-ブチル基である R_3 を含む。 R_2 、 R_4 および $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0044】

一実施形態では、構造(II)は、イソプロピル基である R_1 および R_3 を含む。 R_2 、 R_4 および $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0045】

一実施形態では、構造(II)は、 R_1 、 R_5 および R_{10} のそれぞれをメチル基として含み、 R_3 は*t*-ブチル基である。 R_2 、 R_4 、 $R_6 \sim R_9$ および $R_{11} \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0046】

一実施形態では、構造(II)は、 R_1 、 R_7 および R_{12} のそれぞれをメチル基として含み、 R_3 は*t*-ブチル基である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0047】

一実施形態では、構造(II)は、 R_1 をメチル基として含み、 R_3 は*t*-ブチル基である。 R_7 および R_{12} のそれぞれはエチル基である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0048】

一実施形態では、構造(II)は、 R_1 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} および R_{14} のそれぞれをメチル基として含み、 R_3 は*t*-ブチル基である。 R_2 、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{11} および R_{13} のそれぞれは水素である。

【0049】

一実施形態では、構造(II)は、 R_1 をメチル基として含み、 R_3 は*t*-ブチル基である。 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} および R_{14} のそれぞれは*i*-プロピル基であ

10

20

30

40

50

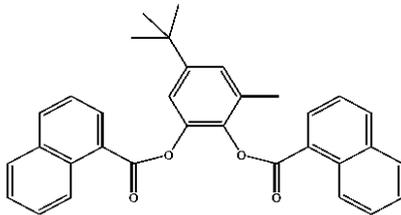
る。R₂、R₄、R₆、R₈、R₁₁およびR₁₃のそれぞれは水素である。

【0050】

一実施形態では、置換フェニレン芳香族ジエステルは、メチル基であるR₁を含み、R₃がt-ブチル基である構造(III)を有する。R₂およびR₄のそれぞれは水素である。R₈およびR₉は、C₆員環のメンバーであって1-ナフトイル部分を形成している。R₁₃およびR₁₄はC₆員環のメンバーであって別の1-ナフトイル部分を形成している。構造(III)を以下に示す。

【化3】

(III)



10

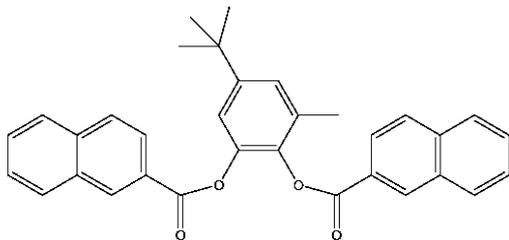
【0051】

一実施形態では、置換フェニレン芳香族ジエステルは、メチル基であるR₁を含み、R₃がt-ブチル基である構造(IV)を有する。R₂およびR₄のそれぞれは水素である。R₆およびR₇はC₆員環のメンバーであって2-ナフトイル部分を形成している。R₁₂およびR₁₃はC₆員環のメンバーであって2-ナフトイル部分を形成している。構造(IV)を以下に示す。

20

【化4】

(IV)



30

【0052】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基であるR₁を含み、R₃はt-ブチル基である。R₇およびR₁₂のそれぞれはエトキシ基である。R₂、R₄、R₅、R₆、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₃およびR₁₄のそれぞれは水素である。

【0053】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基であるR₁を含み、R₃はt-ブチル基である。R₇およびR₁₂のそれぞれはフッ素原子である。R₂、R₄、R₅、R₆、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₃およびR₁₄のそれぞれは水素である。

【0054】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基であるR₁を含み、R₃はt-ブチル基である。R₇およびR₁₂のそれぞれは塩素原子である。R₂、R₄、R₅、R₆、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₃およびR₁₄のそれぞれは水素である。

40

【0055】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基であるR₁を含み、R₃はt-ブチル基である。R₇およびR₁₂のそれぞれは臭素原子である。R₂、R₄、R₅、R₆、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₃およびR₁₄のそれぞれは水素である。

【0056】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基であるR₁を含み、R₃はt-ブチル基である。R₇およびR₁₂のそれぞれはヨウ素原子である。R₂、R₄、R₅、R₆、R₈

50

、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0057】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_6 、 R_7 、 R_{11} および R_{12} のそれぞれは塩素原子である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0058】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_6 、 R_8 、 R_{11} および R_{13} のそれぞれは塩素原子である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0059】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_2 、 R_4 および $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれはフッ素原子である。

【0060】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_7 および R_{12} のそれぞれはトリフルオロメチル基である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0061】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_7 および R_{12} のそれぞれはエトキシカルボニル基である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0062】

一実施形態では、 R_1 はメチル基であり、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_7 および R_{12} のそれぞれはエトキシ基である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0063】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は *t*-ブチル基である。 R_7 および R_{12} のそれぞれはジエチルアミノ基である。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} および R_{14} のそれぞれは水素である。

【0064】

一実施形態では、構造 (II) は、メチル基である R_1 を含み、 R_3 は 2, 4, 4-トリメチルペンタン-2-イル基である。 R_2 、 R_4 および $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0065】

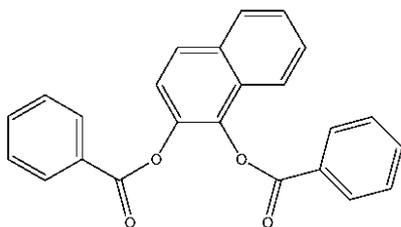
一実施形態では、構造 (II) は、 R_1 および R_3 を含み、そのそれぞれは *sec*-ブチル基である。 R_2 、 R_4 および $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。

【0066】

一実施形態では、置換フェニレン芳香族ジエステルは、 R_1 および R_2 が C_6 員環のメンバーであって 1, 2-ナフタレン部分を形成している構造 (V) を有する。 $R_5 \sim R_{14}$ のそれぞれは水素である。構造 (V) を以下に示す。

【化5】

(V)



【0067】

一実施形態では、置換フェニレン芳香族ジエステルは、 R_2 および R_3 が C_6 員環のメ

10

20

30

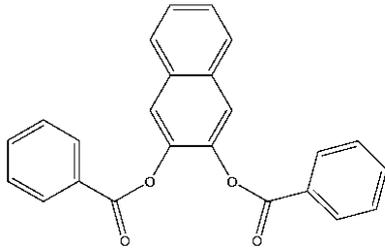
40

50

ンバーであって2, 3-ナフタレン部分を形成している構造(VI)を有する。R₅ ~ R₁₄のそれぞれは水素である。構造(VI)を以下に示す。

【化6】

(VI)



10

【0068】

一実施形態では、構造(II)は、それぞれメチル基であるR₁およびR₄を含む。R₂、R₃、R₅ ~ R₉およびR₁₀ ~ R₁₄のそれぞれは水素である。

【0069】

一実施形態では、構造(II)は、メチル基であるR₁を含む。R₄はi-プロピル基である。R₂、R₃、R₅ ~ R₉およびR₁₀ ~ R₁₄のそれぞれは水素である。

【0070】

一実施形態では、構造(II)は、R₁、R₃およびR₄を含み、そのそれぞれはi-プロピル基である。R₂、R₅ ~ R₉およびR₁₀ ~ R₁₄のそれぞれは水素である。

20

【0071】

触媒組成物は共触媒を含む。本明細書で用いる「共触媒」は、プロ触媒を活性重合触媒に転化させることができる物質である。共触媒は、アルミニウム、リチウム、亜鉛、スズ、カドミウム、ベリリウム、マグネシウムの水素化物、アルキルまたはアリールおよびその組合せを含むことができる。一実施形態では、共触媒は、式R_nAlX_{3-n}(n=1, 2または3であり、Rはアルキルであり、Xはハライドまたはアルコキシドである)で表されるヒドロカルビルアルミニウム化合物である。適切な共触媒の非限定的な例には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリ-n-ヘキシルアルミニウムが含まれる。

【0072】

一実施形態では、共触媒はトリエチルアルミニウムである。アルミニウムとチタンのモル比は、約5:1 ~ 約500:1、約10:1 ~ 約200:1、約15:1 ~ 約150:1、約20:1 ~ 約100:1または約30:1 ~ 約60:1である。他の実施形態では、アルミニウムとチタンのモル比は約35:1である。

30

【0073】

一実施形態では、本発明の触媒組成物は外部電子供与体を含む。本明細書で用いる「外部電子供与体」(すなわち「EED」)はプロ触媒形成とは独立に加えられる化合物であり、それは、1つの電子対を金属原子に供与することができる少なくとも1つの官能基を含む。「混合外部電子供与体」(すなわち「MEED」)は2つ以上の外部電子供与体の混合物である。特定の理論に縛り付けるわけではないが、触媒組成物に1つまたは複数の外部電子供与体を提供すると、ホルマント(formant)ポリマーの以下の特性、すなわち立体規則性のレベル(すなわち、キシレン可溶性物質)、分子量(すなわち、メルトフロー)、分子量分布(MWD)、融点および/またはオリゴマーレベルに影響を及ぼすと考えられる。

40

【0074】

一実施形態では、外部電子供与体は以下のケイ素化合物、二座配位子化合物、アミン、エーテル、カルボキシレート、ケトン、アミド、カルバメート、ホスフィン、ホスフェート、ホスファイト、スルホネート、スルホン、スルホキシドおよび上記の任意の組合せの1つまたは複数から選択することができる。

【0075】

50

一実施形態では、EEDは、一般式(VII)を有するケイ素化合物
【化7】

(VII)



である。

【0076】

式中、Rは出現ごとに独立に、水素、あるいは1つもしくは複数の14、15、16または17族ヘテロ原子を含む1つもしくは複数の置換基で任意選択で置換されたヒドロカルビルまたはアミノ基である。Rは、水素およびハロゲンをカウントしないで最大で20個の原子を含む。R'はC₁₋₂₀アルキル基であり、mは0、1または2である。一実施形態では、RはC₆₋₁₂アリール、アルキルアリールもしくはアラルキル、C₃₋₁₂シクロアリル、C₁₋₂₀直鎖状アルキルもしくはアルケニル、C₃₋₁₂分岐状アルキル、またはC₃₋₁₂環状アミノ基であり、R'はC₁₋₄アルキルであり、mは1または2である。

10

【0077】

EEDのための適切なケイ素化合物の非限定的な例には、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシラン、例えばジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)、ジイソプロピルジメトキシシラン、ビス(ペルヒドロイソキノリン)ジメトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ビス(トリメチルシリルメチル)ジメトキシシランおよびその任意の組合せが含まれる。

20

【0078】

一実施形態では、触媒組成物は活性制限剤(ALA)を含む。本明細書で用いる「活性制限剤」(「ALA」)は、高温(すなわち、約85を超える温度)で触媒活性を低下させる物質である。ALAは、重合反応器の乱調を抑制するあるいはそれを阻止し、重合プロセスの連続性を確実にする。通常、チーグラータッタ触媒の活性は、反応器温度が上昇するとともに増大する。通常、チーグラータッタ触媒はまた生成ポリマーの軟化点温度近傍でも高い活性を保持する。発熱重合反応によって生成する熱は、ポリマー粒子の凝集体形成を引き起こし、最終的にポリマー製造プロセスの連続性の途絶をもたらす恐れがある。ALAは、高温で触媒活性を低下させ、それによって反応器の乱調を阻止し、粒子の凝集を減少させ(または阻止し)、重合プロセスの連続性を確実にする。

30

【0079】

ALAはEEDおよび/またはMEEDの成分であってもなくてもよい。活性制限剤は、カルボン酸エステル、ジエーテル、ポリ(アルケングリコール)、スクシネート、ジオールエステルおよびその組合せであってよい。カルボン酸エステルは脂肪族または芳香族のモノもしくはポリカルボン酸エステルであってよい。適切なカルボン酸エステルの非限定的な例には、安息香酸エステル、脂肪族C₂₋₄₀モノ/ジカルボン酸のC₁₋₄₀アルキルエステル、C₂₋₁₀₀(ポリ)グリコールのC₂₋₄₀モノ/ポリカルボキシレート誘導体、C₂₋₁₀₀(ポリ)グリコールエーテルおよびその任意の組合せが含まれる。カルボン酸エステルのさらなる非限定的な例には、ラウリン酸エステル、ミリスチン酸エステル、パルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、セバシン酸エステルおよび(ポリ)(アルキレン)グリコールおよびその混合物が含まれる。さらなる実施形態では、ALAはミリスチン酸イソプロピルまたはセバシン酸ジ-n-ブチルである。

40

【0080】

触媒組成物は、上記外部電子供与体のいずれかを上記活性制限剤のいずれかと組み合わせて含むことができる。外部電子供与体および/または活性制限剤は、反応器に別個に加えることができる。あるいは、外部電子供与体と活性制御剤を前もって混合しておき、次

50

いでこれを混合物として触媒組成物に加え、かつ/または反応器中に加えることができる。

【0081】

本のプロセスは、第1の重合反応器において、プロピレンを、置換フェニレン芳香族ジエステルを含む触媒組成物と重合条件下で接触させて活性プロピレン系ポリマーを生成させるステップを含む。本明細書で用いる「重合条件」は、触媒組成物とオレフィンとの重合反応を促進して所望のポリマーを生成するのに適した重合反応器内の温度および圧力パラメーターである。重合プロセスは、1つまたは2つ以上の反応器内で稼働する気相重合、スラリー重合またはバルク重合プロセスであってよい。

【0082】

重合反応器における水素の提供は重合条件の1つの要素であることを理解されたい。重合の間、水素は連鎖移動剤であり、得られるポリマーの分子量に（したがってメルトフローレートに）影響を及ぼす。重合プロセスは、プレ重合ステップおよび/またはプレ活性化ステップを含むことができる。

【0083】

1つまたは複数のオレフィンモノマーを、プロピレンと一緒に第1の重合反応器中に導入して触媒と反応させ、ポリマーを生成させる、またはポリマー粒子の流動床を形成させることができる。適切なオレフィンモノマーの非限定的な例には、エチレン（本開示のためには、エチレンは - オレフィンであると考え）、 C_{4-20} - オレフィン、例えば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-デセン、1-ドデセンなどが含まれる。一実施形態では、プロピレンを第1の重合反応器に導入してプロピレンホモポリマーを生成させる。

【0084】

一実施形態では、このプロセスは、第1の重合反応器中で、 $Al : EED$ モル比を5.0未満または2.0~5.0未満に保持するステップを含む。特定の理論に縛り付けるわけではないが、5.0未満の $Al : EED$ モル比（置換フェニレン芳香族ジエステルの存在と併せて）は、ホルマントプロピレン系ポリマーの結晶化度を増進させるあるいは改善させることによって、高い剛性と高いメルトフローを有するプロピレン系ポリマーの生成に寄与すると考えられる。

【0085】

一実施形態では、このプロセスは、単一のEEDを第1の重合反応器に加えるステップを含む。その単一のEEDはDCPDMSである。

【0086】

本発明のプロセスは、MFRを増大させるための慣用的な技術であるビスブレイキングを用いることなく、上記のような、反応器グレードの高い剛性のプロピレン系ポリマーの水素使用限界を超えて高い剛性と高いメルトフローを有するプロピレン系ポリマーを有利に生成する。本明細書で用いる「ビスブレイキング」（または「クラッキング」）という用語は、ポリマーがより小さいポリマー鎖セグメントに熱的および/または化学的に分解することである。ビスブレイキングは通常、ポリマー（ポリプロピレンなど）をフリーラジカル開始剤（過酸化物など）の存在下で熔融状態に置いて、ポリプロピレンをより小さいポリプロピレン鎖セグメントに分解させることを含む。ビスブレイキングはポスト反応器での手順である。プロピレン耐衝撃性コポリマーを製造するための本発明のプロセスは、反応器内重合プロセスであると理解されたい。したがって、プロピレン耐衝撃性コポリマーを製造するための本発明のプロセスはビスブレイキングを含まない。

【0087】

ビスブレイキングは、分解生成物の生成（これはしばしば、においや食品不適合性の問題を引き起こす）、付加コストおよびポリマー剛性の低下などの多くの副次的影響をもたらす。ビスブレイキングはメルトフローを増加させるが、ポリマーの重量平均分子量を低下させる。ビスブレイキングは、当初のポリマーの物理的および化学的構造を変化させる。例えば、ビスブレイキングされたポリプロピレンホモポリマーは、同じMFRを有する

10

20

30

40

50

クラッキングされていないプロピレンホモポリマーと比較して、物理的および/または機械的特性の低下(すなわち、より小さい引張係数、より小さい曲げ弾性率)を示すことになる。

【0088】

一実施形態では、本発明のプロセスはクラッキングされていないプロピレン系ポリマーを生成する。「クラッキングされていない(uncracked)」ポリマーは、ビスブレイキングの順序にかけられていない。言い換えれば、クラッキングされていないポリマーは、熱的および/または化学的に分解していないポリマーである。クラッキングされていないポリマーは、同じMFRでビスブレイキングしたポリマーが示すような、分子量に
10
関係する物理的および/または機械的特性(曲げ弾性率および/または引張特性など)の低下を示さない。さらに、クラッキングされていないポリマーでは、ビスブレイキングしたポリマーで見られるような分解生成物(これはしばしば、においや食品不適合性の問題を引き起こす)は見られない。

【0089】

一実施形態では、このプロセスは、以下の特性、すなわち(i)クラッキングされていないプロピレンホモポリマー、(ii)100g/10分超、または100g/10分~200g/10分のMFR、(iii)3%重量%未満または約0.1重量%~2.0重量%未満のキシレン可溶物含量、および/または(iv)約165超または170超の T_{MF} の1つまたは複数を有するプロピレン系ポリマーを生成させるステップを含む。

【0090】

一実施形態では、クラッキングされていないプロピレン系ポリマーはプロピレンホモポリマーである。さらなる実施形態では、そのプロピレン系ポリマーは、毒性が小さいまたはそれが無い、分解生成物が少ないまたはそれが無い、不快なおい味が少ないまたはそれが無いポリマーである。そのプロピレン系ポリマーはフタレート不含である。

【0091】

活性プロピレン系ポリマーを第2の重合反応器に導入し、第2の反応器において、重合条件下で少なくとも1つのオレフィンと接触させてプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させる。生成プロピレン耐衝撃性コポリマーは置換フェニレン芳香族ジエステル(すなわち、触媒組成物の内部電子供与体)を含む。本明細書で用いる「活性プロピレン系ポリマー」は、重合条件下でオレフィンに曝すとさらに重合できるある量の活性触媒(通常その
30
ポリマー中に混ぜ込まれている)を含むポリマーである。活性プロピレン系ポリマーは、第1の反応器中で実施された上記重合プロセスの生成物である。活性プロピレン系ポリマーは、SCAおよび/またはALAの存在下で製造しても、またその非存在下で製造してもよい。他の実施形態では、第1の重合反応器と第2の重合反応器を直列に連結して(すなわち、連結された気相反応器)操作し、それによって第1の重合反応器からの流出物は第2の重合反応器にチャージされ、1つまたは複数の追加の(または異なる)オレフィンモノマーを第2の重合反応器に加えて重合を続行する。

【0092】

一実施形態では、このプロセスは、VW基準PV3341にしたがって約30 μ g/g未満または約5 μ g/g~約30 μ g/gもしくは約10 μ g/g~約27 μ g/gの揮
40
発性物質含量を有するプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む。特定の理論に縛り付けるわけではないが、置換フェニレン芳香族ジエステルの存在(単独または H_2/C_3 比と組み合わせる)は、得られるプロピレン耐衝撃性コポリマーの揮発性物質含量レベルの低さに寄与すると考えられる。本明細書で用いる「揮発性物質」は、室温またはそれより若干高い温度でポリマーから蒸気として追い出される炭素含有物質である。揮発性物質の非限定的な例は、重合の際に生成する低分子量オリゴマーである。

【0093】

一実施形態では、内部電子供与体は置換フェニレン芳香族ジエステルである。したがって、置換フェニレン芳香族ジエステルは、プロピレン系ポリマー、プロピレン/エチレンコポリマーおよびその組合せの中に存在する。

10

20

30

40

50

【0094】

本発明のプロピレン耐衝撃性コポリマーの揮発性物質含量が少ない量であることは、後続のパージ手順を有利に縮小するまたはそれを排除する。従来プロピレン耐衝撃性コポリマーは通常、特に食品容器の用途などの低い揮発性物質含量を必要とする用途のため、揮発性物質含量を許容レベルまで減少させる窒素パージおよび/または蒸気パージ(数日間)を必要とする。本発明のプロピレン耐衝撃性コポリマーの低い揮発性物質含量は、パージ時間を短縮するかまたはパージ手順を完全に排除する。

【0095】

一実施形態では、重合プロセスは、第2の重合反応器にける水素とプロピレン(「 H_2 / C_3 」)のモル比を0.1超、0.1~0.3または0.2~0.3に保持することを 10
含む。驚くべきことに、本出願者らは、置換フェニレン芳香族ジエステルの存在と併せてこの H_2 / C_3 モル比で重合すると、予想外に最終プロピレン耐衝撃性コポリマーにおける低い揮発性物質含量に寄与することを発見した。

【0096】

チーグラナーナッタ重合の際に H_2 / C_3 モル比を増大させる場合の望ましくない副次的影響は、それに対応して低分子量オリゴマーの生成が増加することである。これらの低分子量オリゴマーは揮発性であり、ホルマントポリマーにおける高い揮発性物質含量に寄与する。驚くべきことに、本発明の触媒組成物において置換フェニレン芳香族ジエステルを提供すると予想外に、 H_2 / C_3 モル比を増大させても、ホルマントポリマーにおける例外的に低い揮発性物質含量(すなわち、 $30 \mu g / g$ 未満の揮発性物質含量)が維持される。 20
別の言い方をすると、置換フェニレン芳香族ジエステルを有する本発明の触媒組成物によって重合の際、高い H_2 / C_3 モル比で、低い揮発性物質含量を有するポリマーの製造が可能になる。

【0097】

一実施形態では、本プロセスは、第2の重合反応器において、活性プロピレン系ポリマーをプロピレンおよびエチレンと重合条件下で接触させ、ASTM D1238にしたがって2.16kg、230 で測定して、約40g/10分超、約60g/10分超、約80g/10分超または40g/10分超~約100g/10分のメルトフローレートを有するプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む。

【0098】

一実施形態では、本プロピレン耐衝撃性コポリマーは、約5重量%~約50重量%、約10重量%~約40重量%または約15重量%~約25重量%のFc値を有する。本明細書で用いる「フラクションコポリマー」(「Fc」)は、異相型コポリマー中に存在する不連続相の重量割合である。Fc値は、プロピレン耐衝撃性コポリマーの全重量をベースとする。

【0099】

一実施形態では、プロピレン耐衝撃性コポリマーは、約20重量%~約90重量%、約30重量%~約80重量%または約40重量%~約60重量%のEc値を有する。本明細書で用いる「エチレン含量」(「Ec」)は、プロピレン耐衝撃性コポリマーの不連続相中に存在するエチレンの重量割合である。Ec値は不連続(すなわちゴム)相の全重量を 40
ベースとする。

【0100】

一実施形態では、本プロセスは、造核剤をプロピレン耐衝撃性コポリマーと熔融ブレンドし、核形成されたプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む。本明細書で用いる「熔融ブレンド」は、ポリマーが軟化しかつ/または熔融し、1つまたは複数の他の化合物と混合されるプロセスである。熔融ブレンドプロセスの非限定的な例には、押し出し法、熔融混合法(回分または連続で)、反応熔融ブレンド法および/または配合法が含まれる。

【0101】

造核剤は、ポリマーの結晶化度を高め、それによってプロピレン耐衝撃性コポリマーの 50

剛性を増大させる。特定の理論に拘泥するわけではないが、造核剤は、冷却の間のより秩序だったより速いポリオレフィン結晶化のための部位を提供すると考えられる。結晶化の過程で、ポリマー結晶は組織化されて、球晶と称されるより大きな超格子構造になる。この球晶はより均一であり、造核剤の非存在下で形成される球晶より小さなサイズである。

【0102】

当技術分野で公知の様々な造核剤を制限なく用いることができる。適切な造核剤の非限定的な例には、安息香酸ナトリウム、アジピン酸アルミニウム、アルミニウム p - t - ブチルベンゾエート、ソルビトールアセタール誘導体、例えば 1, 3, 2, 4 - ジベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4 - ビス (p - メチル - ベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4 - ビス (p - エチルベンジリデン) - ソルビトール、1, 3 - p - クロロベンジリデン - 2, 4 - p - メチルベンジリデン - ソルビトール、1, 3 - O - 2, 4 - ビス (3, 4 - ジメチルベンジリデン) ソルビトール、(Millad (登録商標) 3988 という商品名で Milliken Chemical Spartanburg, SC から市販されている)、1, 3 - O - 2, 4 - ビス (p - メチルベンジリデン) ソルビトール (これも、商品名 Millad (登録商標) 3940 という商品名で Milliken Chemical から市販されている)、ナトリウムビス (4 - t - ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウムビス (4 - t - メチルフェニル) ホスフェート、カリウムビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム 2, 2' - メチレン - ビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスフェート (NA - 11)、ナトリウム 2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスフェート、タルク、炭酸カルシウムおよび上記の任意の組合せが含まれる。

【0103】

本プロセスは、本明細書で開示する 2 つ以上の実施形態を含むことができる。

【0104】

本開示はプロピレン耐衝撃性コポリマーを提供する。一実施形態では、プロピレン/エチレンコポリマー (不連続相) が中に分散された、プロピレン系ポリマー (マトリックスまたは連続相) を含むプロピレン耐衝撃性コポリマーを提供する。プロピレン耐衝撃性コポリマーは置換フェニレン芳香族ジエステルも含む。

【0105】

置換フェニレン芳香族ジエステルは、プロピレン系ポリマー、プロピレン/エチレンコポリマーおよびその組合せの中に存在する。一実施形態では、置換フェニレン芳香族ジエステルは 3 - メチル - 5 - tert - ブチル - 1, 2 フェニレンジベンゾエートである。

【0106】

一実施形態では、プロピレン系ポリマーは、約 100 g / 10 分超、140 g / 10 分超または約 100 g / 10 分 ~ 約 250 g / 10 分の MFR を有する。プロピレン耐衝撃性コポリマーは、上記に開示したような約 40 g / 10 分超 ~ 約 100 g / 10 分のメルトフローレートを有し、約 5 重量% ~ 約 50 重量% の Fc 値、約 20 重量% ~ 約 90 重量% の Ec 値を有する。

【0107】

一実施形態では、プロピレン系ポリマーは約 140 g / 10 分超の MFR を有し、プロピレン耐衝撃性コポリマーは約 80 g / 10 分超の MFR を有する。さらなる実施形態では、プロピレン系ポリマーはプロピレンホモポリマーである。

【0108】

一実施形態では、プロピレン系ポリマーは、以下の特性、すなわち約 4 重量% 未満または約 2 重量% 未満のキシレン可溶物含量、約 170 を超える T_{MF} のうちの 1 つまたは複数 を有する。

【0109】

一実施形態では、プロピレン耐衝撃性コポリマーのどのポリマー成分もクラッキングされていない、すなわちビスプレーキングされていない。言い換えれば、プロピレン耐衝撃性コポリマーはクラッキングされておらず、プロピレン系ポリマーはクラッキングされて

おらず、プロピレン/エチレンコポリマーはクラッキングされていない。

【0110】

一実施形態では、プロピレン耐衝撃性コポリマーは、VW基準PV3341にしたがって測定して約30 μ g/g未満、5 μ g/g～約30 μ g/gまたは10 μ g/g～約27 μ g/gの揮発性物質含量を有する。

【0111】

一実施形態では、プロピレン耐衝撃性コポリマーは核形成されたプロピレン耐衝撃性コポリマーである。

【0112】

本開示は1つの物品を提供する。一実施形態では、プロピレン耐衝撃性コポリマーを含む物品を提供する。プロピレン耐衝撃性コポリマーは、本明細書で開示するような置換フェニレン芳香族ジエステルを含む任意のプロピレン耐衝撃性コポリマーであってよい。

10

【0113】

一実施形態では、本物品は成形された物品である。成形物品は、押出成形物品、射出成形物品、ブロー成形物品、回転成形物品および熱成形物品であってよい。

【0114】

本発明のプロピレン耐衝撃性コポリマーは、低揮発性物質が要求される自動車内装部品などの様々な用途で使用することができ、コップや容器などの多くの食品接触用途に使用することができる。さらに、玩具、ペール、バケツおよび汎用物品などの多くの一般的成形物品は、本発明のプロピレン耐衝撃性コポリマーの高いメルトフロー製品および高い衝撃強度特性および/または低い揮発性物質含量を利用することができる。本発明のプロピレン耐衝撃性コポリマーは、カーペット、室内装飾用品およびおむつ用の繊維を製造するのに用いることもできる。

20

【0115】

一実施形態では、触媒組成物、それから製造されるプロピレン耐衝撃性コポリマーおよび/またはそのプロピレン耐衝撃性コポリマーを含む物品はフタレート不含、あるいはフタレートおよび/またはフタレート誘導体を欠いている、または全く欠いている。

【0116】

プロピレン耐衝撃性コポリマーおよびそれのできた物品は、本明細書で開示する2つ以上の実施形態を含むことができる。

30

【0117】

定義

【0118】

本明細書における元素周期表のすべての参照は、CRC Press, Inc.、2003年によって出版され、そこが著作権を有する元素周期表を指すものとする。また、1つまたは複数の族への任意の参照は、族を番号付けするためのIUPACシステムを用いたこの元素周期表に反映されている族であるものとする。それに反する言及がなされているか、文脈から暗示されるか、または当技術分野で慣用的であるものでない限り、すべての部および割合は重量ベースであるものとする。米国特許実務のため、本明細書で参照する任意の特許、特許出願または出版物の内容を、特に、当技術分野における合成技術、定義(本明細書で提供する任意の定義に矛盾しない程度に)および一般的知見の開示に関して、全体として参照により本明細書に組み込む(またはその均等な米国版を同様に参照により本明細書に組み込む)。

40

【0119】

「含む(comprising)」およびその派生語は、同じものが本明細書で開示されていてもいなくても、任意の追加の成分、ステップまたは手順の存在を排除しないものとする。疑問を避けるためだが、「含む(comprising)」という用語の使用によって本明細書で特許請求されるすべての組成物は、それに反する言及がなされていない限り、ポリマーであってもポリマーでなくても、追加の任意の添加剤、補助剤または化合物を含むことができる。これに対して、「本質的に～からなる(consisting

50

essentially of)」という用語は、実施可能性に本質的でないものを除いて、後続の任意の記述の範囲から他の任意の成分、ステップまたは手順を排除する。「～からなる (consisting of)」という用語は、具体的に表示または記載されていない任意の成分、ステップまたは手順を排除する。「または (or)」という用語は、別段の言及のない限り、挙げられたメンバーを個別に指し、またその任意の組合せを指す。

【0120】

本明細書で表示する任意の数値範囲は、より小さい値からより大きい値までのすべての値を1単位の増分で含む。ただし、より小さい任意の値とより大きい任意の値との間に、少なくとも2つの単位の分離区域 (separation) が存在するものとする。例えば、ある成分の量、または組成値もしくは物理的特性値が、例えばブレンド成分、軟化温度、メルトインデックス等の量などが1～100にあると述べられている場合、1、2、3等の個々のすべての値および1～20、55～70、197～100等のすべての下位範囲は本明細書において明らかに数え上げられるものとする。例えば、1未満の値の場合、1単位は、必要に応じて、0.0001、0.001、0.01または0.1と考えられるものとする。これらは具体的に意図しようとするものの例に過ぎず、数え上げられた下限値と上限値の間の数値の可能なすべての組合せは本明細書において明らかに言及されているものとする。言い換えれば、本明細書で言及される任意の数値範囲は、記載されている範囲内のすべての任意の値または下位範囲を含む。本明細書で論じるように、数値範囲は、参照メルトインデックス、メルトフローレートおよび他の特性について言及されている。

【0121】

本明細書で用いる「ブレンド」または「ポリマーブレンド」という用語は、2つ以上のポリマーのブレンドである。そうしたブレンドは、混和性 (分子レベルで相分離していない) であってもそうでなくてもよい。このようなブレンドは、相分離していてもいなくてもよい。このようなブレンドは、透過電子分光法、光散乱法、X線散乱法および当技術分野で公知の他の方法で判定して、1つまたは複数のドメイン構造を含んでも含まなくてもよい。

【0122】

本明細書で用いる「組成物」という用語は、その組成物、ならびにその組成物の物質から生成する反応生成物および分解生成物を含む物質の混合物を含む。

【0123】

「ポリマー」という用語は、同じタイプまたは異なるタイプのモノマーを重合させることによって得られる高分子化合物である。「ポリマー」は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、インターポリマーなどを含む。「インターポリマー」という用語は、少なくとも2種類のモノマーまたはコモノマーを重合することによって得られるポリマーを意味する。それには、これらに限定されないが、コポリマー (通常、2つの異なる種類のモノマーまたはコモノマーから調製されるポリマーを指す)、ターポリマー (通常、3つの異なる種類のモノマーまたはコモノマーから調製されるポリマーを指す)、テトラポリマー (通常、4つの異なる種類のモノマーまたはコモノマーから調製されるポリマーを指す) などが含まれる。

【0124】

「オレフィン系ポリマー」という用語は、ポリマーの全重量をベースにしてオレフィン、例えばエチレンまたはプロピレンの大部分の重量割合を、重合した形態で含むポリマーである。オレフィン系ポリマーの非限定的な例には、エチレン系ポリマーおよびプロピレン系ポリマーが含まれる。

【0125】

本明細書で用いる「プロピレン系ポリマー」という用語は、重合プロピレンモノマー (重合性モノマーの全重量をベースにして) を大部分の重量割合で含み、任意選択で少なくとも1つの重合コモノマーを含むことができるポリマーを指す。

【0126】

本明細書で用いる「アルキル」という用語は、分岐状もしくは非分岐状、飽和もしくは不飽和非環状の炭化水素基を指す。適切なアルキル基の非限定的な例には、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、2-プロペニル（またはアリル）、ビニル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*i*-ブチル（または2-メチルプロピル）等が含まれる。アルキルは1個および20個の炭素原子を有する。

【0127】

本明細書で用いる「置換アルキル」という用語は、そのアルキルの任意の炭素と結合している1個または複数の水素原子がハロゲン、アリール、置換アリール、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ハロゲン、
10
ハロアルキル、ヒドロキシ、アミノ、ホスフィド、アルコキシ、アミノ、チオ、ニトロおよびその組合せなどの他の基で置き換えられている上記のようなアルキルを指す。適切な置換アルキルには、例えばベンジル、トリフルオロメチルなどが含まれる。

【0128】

本明細書で用いる「アリール」という用語は、メチレンもしくはエチレン部分などの共通する基と一緒に縮合している、共有結合的に連結しているまたは連結している単一芳香族環もしくは複数芳香族環であってよい芳香族置換基を指す。芳香族環には、とりわけ、フェニル、ナフチル、アントラセニルおよびピフェニルが含まれる。アリールは1個および20個の炭素原子を有する。

【0129】

試験方法

【0130】

最終融点 ($T_m(f)$) は最も完全な結晶が溶融する温度であり、これはポリマー結晶化度の尺度と見なされる。これを T_A Q100 示差走査熱量計で測定する。試料を、80 / 分の速度で0 から240 まで加熱し、同じ速度で0 まで冷却し、次いで同じ速度で150 まで再度加熱し、150 で5分間保持し、1.25 / 分で150 から180 まで加熱する。 $T_m(f)$ を、加熱曲線の終点での基線の始まりを算出することによって、この最後のサイクルから判定する。

【0131】

曲げ弾性率 (1% S_FM) を、ASTM D790 - 00 方法 I にしたがって、ASTM D638 の1型射出成形試験片を用いて、1.3 mm / 分で試験して測定する。

【0132】

ISO 弾性コード率を、ISO 527 にしたがって、1.3 mm / 分で試験して測定する。

【0133】

ASTM アイゾット衝撃を ASTM D256 A にしたがって測定する。

【0134】

ISO アイゾット衝撃を ISO 180 にしたがって測定する。

【0135】

ガードナー衝撃を ASTM D5420、方法 GC にしたがって、3.2 mm の厚いディスクを用いて測定する。試験は -30 で実施する。

【0136】

メルトフローレート (MFR) を、ASTM D1238 - 01 の試験方法にしたがって、プロピレン系ポリマーについて 2.16 kg の重量を用いて 230 ° で測定する。

【0137】

揮発性物質含量は教科書 S. A. Liebman and E. J. Levy による編集の Pyrolysis and GC in Polymer Analysis、Marcel Dekker、Inc.、1985 年に記載されている静的ヘッドスペース分析法によって測定する。ガスクロマトグラフィー / ヘッドスペースガスクロマトグラフィー (GC-HS) 分析は自動車業界で広く用いられている。Volkswagen
50

AG社は、プラスチック業界で一般に受け入れられ使用されている基準を開発した。これは「VW基準PV3341」（または「PV3341」）として知られている。PV3341は、2gの試料をヘッドスペースバイアル中に入れ、120 で5時間コンディショニングし、次いでGCに注入する試験である。定量化を、アセトン標準品に対応するピーク面積をベースとした外部標準手法を用いて実施する。

【0138】

キシレン可溶物(XS)は以下の手順にしたがって測定する。0.4gのポリマーを、130 で30分間攪拌しながら20mlのキシレンに溶解させる。次いで溶液を25に冷却し、30分後、不溶性ポリマー画分をろ別する。得られたる液を、Viscotek Viscogel H-100-3078カラムを用いて1.0ml/分の流量のTHF移動相でフローインジェクションポリマーアナリシスにより分析する。カラムを、45 で動作する光散乱、粘度計および屈折計検出器を備えたViscotek Model 302三重検出器配置(Triple Detector Array)に連結する。機器の較正は、Viscotek PolyCAL(商標)ポリスチレン標準品を用いて維持した。

10

【0139】

これに限定されないが、例として本開示の実施例を示す。

【実施例】

【0140】

1. 置換フェニレン芳香族ジエステル

20

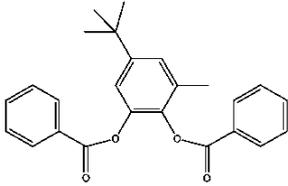
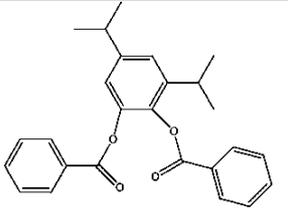
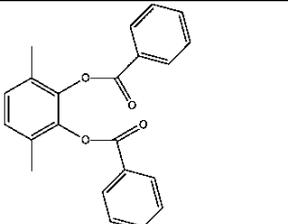
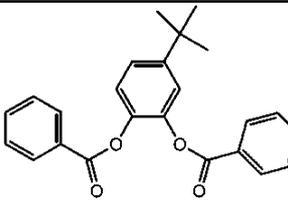
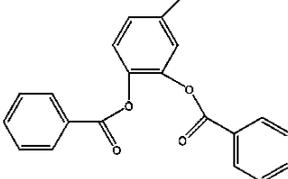
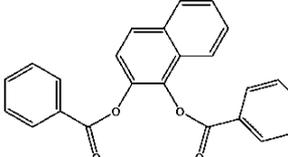
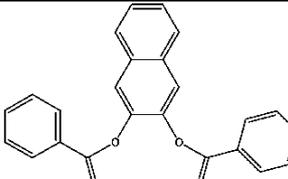
【0141】

置換フェニレン芳香族ジエステルは、2008年12月31日出願の米国仮出願第61/141,959号(ドケット番号68188番)(この内容全体を参照により本明細書に組み込む)にしたがって合成することができる。適切な置換フェニレン芳香族ジエステルの非限定的な例を以下の表1に示す。

【0142】

【表 1 - 1】

表 1

化合物	構造	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
3-メチル-5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジベンゾエート		δ 8.08 (dd, 2H), 8.03 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.50 (tt, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3,5-ジイソプロピル-1,2-フェニレンジベンゾエート		δ 8.08 (dd, 2H), 7.00 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.48 (tt, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.11 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), 3.11 (heptat, 1H), 2.96 (heptat, 1H), 1.30 (d, 6H), 1.26 (d, 6H).
3,6-ジメチル-1,2-フェニレンジベンゾエート		δ 8.08 (d, 2H), 7.51 (t, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.11 (s, 2H), 2.23 (s, 6H).
4-tert-ブチル-1,2-フェニレンジベンゾエート		δ 8.07 (dd, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 7H), 1.37 (s, 9H).
4-メチル-1,2-フェニレンジベンゾエート		δ (ppm) 8.07 (d, 4H), 7.54 (t, 2H), 7.37 (t, 4H), 7.27 (d, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.15 (d, 1H), 2.42 (s, 3H).
1,2-ナフタレンジベンゾエート		δ 8.21-8.24 (m, 2H), 8.08-8.12 (m, 2H), 7.90-7.96 (m, 2H), 7.86 (d, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.50-7.55 (m, 4H), 7.46 (t, 2H), 7.37 (t, 2H).
2,3-ナフタレンジベンゾエート		δ 8.08-8.12 (m, 4H), 7.86-7.90 (m, 4H), 7.51-7.58 (m, 4H), 7.38 (t, 4H)

10

20

30

40

【表 1 - 2】

化合物	構造	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
3-メチル-5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジ(4-メチルベンゾエート)		δ (ppm) 7.98 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.15 (d, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).
3-メチル-5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジ(2,4,6-トリメチルベンゾエート)		δ (ppm) 7.25 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 6.81 (d, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.30 (d, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 1.36 (s, 9H).
3-メチル-5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジ(4-フルオロベンゾエート)		δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3-メチル-5-tert-ブチル-1,2-フェニレンジ(4-クロロベンゾエート)		δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

10

20

【 0 1 4 3 】

2. プロ触媒組成物

【 0 1 4 4 】

触媒 1

周囲温度で、351 gの混合したハロゲン化マグネシウム / チタンアルコレートを、1.69 kgのクロロベンゼンと4.88 kgの塩化チタン (IV) の混合液中で攪拌する。10分後、164.5 gの5-tert-ブチル-3-メチル-1,2-フェニレンジベンゾエートを含む750 mLのクロロベンゼン溶液を加え、続いて追加の0.46 kgのクロロベンゼンを加える。混合物を100 で60分間攪拌し、沈降させ、次いで100 である。固体を3.16 kgのクロロベンゼン中、70 で15分間攪拌し、沈降させ、次いで70 である。固体を2.36 kgのクロロベンゼンと4.84 kgの塩化チタン (IV) の混合液中で攪拌し、10分後、416 gのクロロベンゼン中の109.7 gの5-tert-ブチル-3-メチル-1,2-フェニレンジベンゾエートの溶液を加え、続いて追加の0.20 kgのクロロベンゼンを加える。混合物を105 ~ 110 で30分間攪拌し、沈降させ、次いで105 ~ 110 である。固体を3.10 kgのクロロベンゼンと4.84 kgの塩化チタン (IV) の混合液中、105 ~ 110 で30分間攪拌し、沈降させ、次いで105 ~ 110 である。冷却後、固体を、3.47 kgのヘキサンを用いて45 で2回洗浄し、最後に周囲温度で3.47 kgの2-メチルブタンで洗浄する。固体を真空にかけて残留揮発性物質を除去し、次いで683 gのミネラルと一緒にしてスラリーを得る。

30

40

【 0 1 4 5 】

比較例 1 (CS1) は、SHAC (商標) 320、マグネシウムチタン含有触媒 (MagTi) (ジイソブチルフタレートを含む) である。

【 0 1 4 6 】

比較例 2 (CS2) は、プロ触媒 FV、チーグラナーナッタプロ触媒組成物 (欧州特許出願第 728,769 号に開示されているような 1,3-ジエーテル内部電子供与体を含む) である。FVプロ触媒は以下のようにして調製する。周囲温度で、350 gの混合ハロ

50

ゲン化マグネシウム / チタンアルコレート、72 g の 9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 9 H - フルオレン、および 5.6 L の塩化チタン(IV) とクロロベンゼンの 50 / 50 (体積 / 体積) 混合物を一緒にする。この混合物を 105 ~ 115 で 60 分間攪拌し、沈降させ、100 でろ過する。固体を 2.8 L のクロロベンゼン中、85 で攪拌し、沈降させ、85 でろ過する。固体を、5.6 L の塩化チタン(IV) とクロロベンゼンの新鮮な 50 / 50 混合液中、105 ~ 115 で 30 分間 2 回攪拌し、沈降させ、100 でろ過する。冷却後、固体を、5.2 L のヘキサンを用いて 50 ~ 60 で 2 回洗浄し、5.6 L の 2 - メチルブタンを用いて周囲温度で最終洗浄する。固体を 1.19 kg のミネラルオイルと混ぜ、得られたスラリーを真空にかけて残留揮発性物質を除去した。

【0147】

3. 重合

【0148】

試料 A ~ G の作製を、米国特許第 4, 882, 380 号(その内容全体を参照により本明細書に組み込む) に記載されているような連結された流動床式反応器を用いて気相中で実施する。重合条件は以下の表 2 に示す通りである。

【0149】

試料 A ~ F の作製における最終ステップとして、各試料を半連続的にファイバーパック中に排出し、1000 kg 樹脂当たり約 3 kg 水を用いて、22 で 3 時間までの間、湿潤窒素でスパージ(すなわち不活性化)する。

【0150】

試料 G からの樹脂を反応器から排出した後、1000 kg ポリマー当たり 1 kg の水を用いて 22 で 1 ~ 3 時間、湿潤窒素でパーージして不活性化させる。

【0151】

試料 A ~ G を、以下の表 2 に示すようにして核形成させる。

10

20

【表 2】

表 2

Rx 1 条件	A	B	C	D*	E*	F*	G*
触媒	1	1	1	CS1	CS1	CS2	CS1
Rx 1 H ₂ /C ₃	0.148	0.148	0.147	0.144	0.15	0.075	0.178
Rx 温度(°C)	70	70	70	70	70	70	65
モル分率 Al/DCPDMS	4.6	4.5	4.5	21.0	13.3	4.3	1
モル分率 Al/TEOS	na	na	Na		8.0	na	na
モル分率/Al/PTES	na	na	Na	7.0	na	na	na
モル分率/Al/IPM	na	na	Na	3.5	3.3	2.8	na
Rx 1 Al/SCA	na	na	Na	2.1	2	1.7	na
Rx 1 Al/Ti	49	50	50	49	49	49	40
プロピレン分圧 (kPa)	1930	1933	1940	2215	2208	2202	2622
Rx 1 滞留時間 (時間)	2.3	2.3	5.3	2.7	2.9	3.3	1.3
MFR(g/10分) (ホモポリマー)	145	146	178	139.0	153.0	187.0	61
XS (wt%) (ホモポリマー)	1.8	1.8	1.9	1.7	1.6	1.8	1.6
RX 2 条件							
Rx 2 温度(°C)	70	70	70	70	70	70	70
Rx 2 プロピレン分圧 (kPa)	724	704	704	655	538	565	283
Rx 2 滞留時間 (時間)	2	2.1	4.4	2	2.1	2	1
Rx 2 H ₂ /C ₃	0.266	0.288	0.285	0.023	0.022	0.017	0.096
Rx 2 C ₂ /C ₃	1.75	1.7	1.69	3	3	2.5	1.5
MFR (dg/分)	82	90	88	79	79	86	31
ペレット製品特性							
MFR (g/10分)	101	100	90	78	74	82	33
Ec (%重量)	49.2	50.9	48.9	44.5	45.2	43.4	52
Fc (%重量)	19.8	18.2	19.1	17.3	16.9	18.4	17
ガードナー衝撃 -30°C, J	5.5	2.3	3.7	Na	na	na	na
揮発性物質含量 (µg/g)	21	22	26	47.7	55.6	46.9	125

* = 比較例

【 0 1 5 2 】

2 軸噛み合い型押し出し機を用いて、試料 A ~ G を表 3 に挙げた添加剤と配合する。試料 A ~ F を 25 MM W & P の 2 軸押し出し機を用いて配合し、試料 G を W & P Z S K 280 の 2 軸押し出し機を用いて配合する。これらの試料については配合後のページは実施していない。

10

20

30

40

【表 3】

表 3

1000ppmwの NA-11にて 核形成	A	B	C	D*	E*	F*	G*
ISO 弾性コード [†] (psi)	na	na	Na	1,526	1,529	1,362	1,493 [†]
ISO/ナチ付アイゾット 23°C (KJ/M ²)	na	na	Na	7.49	7.81	10	8.3 [†]
ASTM 1% 割線弾性率 (MPa)	1541	1590	1575	Na	na	na	1539
ASTM RTアイゾット (J/m)	30	27	27	Na	na	na	76

* = 比較例

† = 表に挙げたASTM値との相関をもとに算出した値

10

【表 4】

表 4

添加剤 (ppmw)	実施例A-C	実施例D-F
Irganox 1010 (ヒンダードフェノール系酸化防止剤)	1000	1000
Irgafos 168 (ホスファイト酸化防止剤)	1000	1000
GMS (グリセロールモノステアレート)	na	6000
ステアリン酸カルシウム(酸受容体)	600	600
NA-11で核形成された場合		
NA-11-造核剤	1000	1000

20

【 0 1 5 3 】

試料 A ~ C がそれぞれ比較例試料 D ~ G より高い MFR を有しているにもかかわらず、試料 A ~ C は比較例試料 D ~ G より低い揮発性物質含量を有する。

30

【 0 1 5 4 】

試料 A ~ C は、置換 1, 2 フェニレンジベンゾエート (DCPDMS と一緒に) を含む触媒によって、高いメルトフローおよび低い揮発性物質含量を有するプロピレン耐衝撃性コポリマーが得られることを示している。驚くべきことでありかつ予想外なことに、生成した本発明のプロピレン耐衝撃性コポリマーは揮発性物質含量において優れている。具体的には、試料 A ~ C はそれぞれ、試料 D ~ G より少ない揮発性物質含量を有する。

【 0 1 5 5 】

本発明は、特に本明細書に含まれる実施形態および例示に限定されるものではなく、実施形態の一部および異なる実施形態の要素の組合せを含むこれらの実施形態の変更形態を以下の特許請求の範囲に包含されるものとして含むものとする。

40

上記の開示によって提供される本願発明の具体例として、以下の発明が挙げられる。

[1] 第 1 の重合反応器において、プロピレンを、置換フェニレン芳香族ジエステルを含む触媒組成物と重合条件下で接触させるステップと、

活性プロピレン系ポリマーを生成させるステップと、

第 2 の反応器において、活性プロピレン系ポリマーを少なくとも 1 つのオレフィンと重合条件下で接触させるステップと、

置換フェニレン芳香族ジエステルを含むプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップと

を含む重合方法。

[2] VW 基準 PV 3341 にしたがって、約 30 μg / g 未満の揮発性物質含量を有

50

するプロピレン耐衝撃性コポリマーを生成させるステップを含む、[1]に記載の方法。

[3] プロピレン系ポリマー、
プロピレン系ポリマー中に分散されたプロピレン/エチレンコポリマー、および
置換フェニレン芳香族ジエステル
を含むプロピレン耐衝撃性コポリマー。

[4] 置換フェニレンジエステルが、プロピレン系ポリマー、プロピレン/エチレンコ
ポリマーおよびその組合せからなる群から選択される部材中に存在する、[3]に記載の
プロピレン耐衝撃性コポリマー。

[5] 3 - メチル - 5 - tert - ブチル - 1 , 2 フェニレンジベンゾエートを含む、
[3] または [4] に記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

[6] VW基準PV3341にしたがって測定して約30 μg / g未満の揮発性物質含
量を有する、[3] ~ [5] のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

[7] プロピレン系ポリマーが、ASTM D1238 - 01 (230 、 2 . 16 k
g) にしたがって測定して約100 g / 10分を超えるメルトフローレート(MFR)を
有する、[3] ~ [6] のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

[8] ASTM D1238 - 01 (230 、 2 . 16 k g) にしたがって測定して
約40 g / 10分を超えるメルトフローレート(MFR)を有する、[3] ~ [7] のい
ずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマー。

[9] [3] ~ [8] のいずれかに記載のプロピレン耐衝撃性コポリマーを含む物品。

[10] VW基準PV3341にしたがって測定して約30 μg / g未満の揮発性物質
含量を有する、[8] または [9] に記載の物品。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 シェアード, ウィリアム, ジー.
アメリカ合衆国 テキサス州 77041, ヒューストン, ダヴ オークス コート 12907
- (72)発明者 チェン, リンフォン
アメリカ合衆国 テキサス州 77459, ミズーリ シティ, タスカン ショアズ ドライブ
4015

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特表2005-517746(JP, A)
特開平06-293806(JP, A)
特表2007-505955(JP, A)
特表2001-522904(JP, A)
特表2012-500320(JP, A)
特表2012-514600(JP, A)
特表2012-514125(JP, A)
国際公開第2010/014320(WO, A1)
国際公開第2009/085649(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F4/60-4/70
C08F10/06
C08F210/06
C08F297/08
C08L23/14
CAplus/REGISTRY(STN)