(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7604095号
(P7604095)

(45)発行日　令和6年12月23日(2024.12.23)

(24)登録日　令和6年12月13日(2024.12.13)

(51)国際特許分類

Ｃ０８Ｌ　23/12　(2006.01)	Ｃ０８Ｌ	23/12
Ｃ０８Ｌ　23/00　(2006.01)	Ｃ０８Ｌ	23/00
Ｃ０８Ｌ　23/06　(2006.01)	Ｃ０８Ｌ	23/06
Ｃ０８Ｌ　23/08　(2006.01)	Ｃ０８Ｌ	23/08
Ｃ０８Ｌ　23/14　(2006.01)	Ｃ０８Ｌ	23/14

ＦＩ

請求項の数　11　（全24頁）

(21)出願番号　特願2019-542421(P2019-542421)
(86)(22)出願日　平成30年1月3日(2018.1.3)
(65)公表番号　特表2020-506274(P2020-506274A)
(43)公表日　令和2年2月27日(2020.2.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2018/012140
(87)国際公開番号　WO2018/147944
(87)国際公開日　平成30年8月16日(2018.8.16)
審査請求日　令和1年8月5日(2019.8.5)
審判番号　不服2021-9679(P2021-9679/J1)
審判請求日　令和3年7月20日(2021.7.20)
(31)優先権主張番号　17160477.0
(32)優先日　平成29年3月13日(2017.3.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

最終頁に続く

(73)特許権者　509004675
エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５２０－２１０１ ベイタウン ベイウェイ ドライヴ ５２００
(74)代理人　100094569
弁理士　田中 伸一郎
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田 和彦
(74)代理人　100109070
弁理士　須田 洋之
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎 一夫
(74)代理人　100123777

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　改善された加工性を有する高溶融強度ポリプロピレン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリプロピレン組成物であって、組成物の質量に対して９５質量％から６０質量％の分枝ポリプロピレンと、組成物の質量に対して５質量％から４０質量％の範囲内の低分子量ポリオレフィンとを含み、

分枝ポリプロピレンが、０．９８未満の分枝指数ｇ’（ｖｉｓ）；０．１ｇ／１０分から２０ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレート（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、２３０℃／２．１６ｋｇ）；少なくとも２０ｃＮの溶融強度（１９０℃）；および少なくとも５のＭｗ／Ｍｎを有し、

低分子量ポリオレフィンが、１００，０００ｇ／ｍｏｌ以下の重量平均分子量；および少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレート（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、２３０℃／２．１６ｋｇ）を有し、

ポリプロピレン組成物は、１秒$^{-1}$の、５秒$^{-1}$の、及び１０秒$^{-1}$の３種類の歪み速度で１９０℃で伸長レオロジーにより測定された場合、分枝ポリプロピレン単独が同じ歪み速度で１９０℃で伸長レオロジーにより測定されたときに示す歪み硬化の、それぞれ少なくとも９０％の歪み硬化を示す、ポリプロピレン組成物。

【請求項２】

低分子量ポリオレフィンが、５０ｇ／１０分から５，０００ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレート（２３０℃／２．１６ｋｇ）を有する、請求項１に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項３】
低分子量ポリオレフィンが、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー、ポリエチレンホモポリマー、ポリエチレンコポリマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項１又は２に記載のポリプロピレン組成物。
【請求項４】
低分子量ポリオレフィンが、５未満のＭｗ／Ｍｎを有する、請求項１から３のいずれか１項に記載のポリプロピレン組成物。
【請求項５】
１９０℃での微小振幅振動性分光法により決定されたとき、分枝ポリプロピレン単独と比較して、５００ｒａｄ／秒で、少なくとも１０％低い複素粘度を示す、請求項１から４のいずれか１項に記載のポリプロピレン組成物。
【請求項６】
ポリプロピレン組成物を生成するためのプロセスであって、
分枝ポリプロピレンおよび低分子量ポリオレフィンの質量に対して、９５質量％から６０質量％の範囲内の分枝ポリプロピレンを、５質量％から４０質量％の範囲内の低分子量ポリオレフィンと合わせるステップであって、
分枝ポリプロピレンが、０．９８未満の分枝指数ｇ’（ｖｉｓ）；０．１ｇ／１０分から２０ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレート（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、２３０℃／２．１６ｋｇ）；少なくとも２０ｃＮの溶融強度（１９０℃）；および少なくとも５のＭｗ／Ｍｎを有し、
低分子量ポリオレフィンが、１００，０００ｇ／ｍｏｌ以下の重量平均分子量；および少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレート（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、２３０℃／２．１６ｋｇ）を有するステップと、
ポリプロピレン組成物を回収するステップとを含み、
ポリプロピレン組成物は、１秒$^{-1}$の、５秒$^{-1}$の、及び１０秒$^{-1}$の３種類の歪み速度で１９０℃で伸長レオロジーにより測定された場合、前記分枝ポリプロピレン単独が同じ歪み速度で１９０℃で伸長レオロジーにより測定されたときに示す歪み硬化の、それぞれ少なくとも９０％の歪み硬化を示す、プロセス。
【請求項７】
低分子量ポリオレフィンが、押出機に直接供給することにより、または低分子量ポリオレフィンと高い分子量のポリオレフィンとのマスターブレンドを初めに形成することにより合わせられる、請求項６に記載のプロセス。
【請求項８】
線状ポリプロピレンを有機過酸化物と合わせて、分枝ポリプロピレンを得るステップを含む、請求項６または７に記載のプロセス。
【請求項９】
ポリプロピレンおよび有機過酸化物の質量に対して０．１質量％から５質量％の範囲内の有機過酸化物を合わせる、請求項８に記載のプロセス。
【請求項１０】
ポリプロピレン組成物を溶融押出して、発泡成形品、熱成形品、および／または押出品を形成するステップをさらに含む、請求項６から９のいずれか１項に記載のプロセス。
【請求項１１】
請求項１から５のいずれか１項に記載のポリプロピレン組成物を含む、発泡成形品、熱成形品、または押出品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（優先権の主張）
本出願は、２０１７年２月７日に出願された仮出願第６２／４５５，７０７号、および２０１７年３月１３日に出願された欧州出願第１７１６０４７７．０号の利益を主張し、

これらの開示は、それらを参照することにより本明細書に組み込まれる。
本開示は分枝ポリプロピレンの改善された加工に関し、特に、分枝ポリプロピレンおよび低分子量ポリオレフィンの混合に関する。
【背景技術】
【０００２】
剪断流動および伸長流動の両方に関与する工業用の押出プロセスにおけるポリプロピレンの適用性は、限定されてきた。これは、部分的に、その低い溶融強度および歪み硬化の不足が原因である。複数の取り組みが、ポリプロピレンの溶融強度および歪み硬化を改善するために本業界で試みられており、この取り組みには、分子量を増大させること、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を広げること、超高分子量テールを追加すること、および／または長鎖分枝（ＬＣＢ）を追加することが含まれる。
溶融強度および歪み硬化が改善されたポリプロピレンが作られているが、これらのポリプロピレンは、非常に高い剪断粘性を持つ傾向があり、それらを加工することが困難となる。高い溶融強度および歪み硬化を有するが、発泡成形および熱成形などの適用するための広範なプロセス操作窓を有するポリプロピレンを発見することが有益であろう。これが達成される１つの手法は、低分子量添加剤の添加によりプロセス温度を低下させて、粘度を減少させることである。しかしながら、この取り組みの課題は、より高い濃度の低分子量添加剤で、歪み硬化が減少することである。より良い取り組みが必要とされる。
関連する刊行物には、米国特許出願公開第２０１５／００１８４６３号；米国特許出願公開第２０１０／２２２４７０号；米国特許出願公開第２００３／０１１９９９６号；米国特許第４，８９７，４５２号；米国特許第６，１０３，８３３号；米国特許第９，４１０，０３４号；欧州特許第１１５９，３０９号Ｂ１；欧州特許出願公開第２３２５２４８号；欧州特許出願公開第２３８６６０１号；欧州特許出願公開第２４３３９８２号；国際公開第２０１０／０４９３７１号；国際公開第２０１４／０７０３８４号；国際公開第２０１５／２００５８６号；国際公開第２０１６／０５３４６８号；および特開２０１０－０４３１６２号公報；ならびにM. E. Shivokhin, L. Urbanczyk, J. Michel, and C. Bailly, in "The influence of molecular weight distribution of industrial polystyrene on its melt extensional and ultimate properties", 56(9) POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, 1012-1020 (September 2016)が含まれる。
【発明の概要】
【０００３】
ポリプロピレン組成物を生成するためのプロセスであって、分枝ポリプロピレンを、少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレート（ＡＳＴＭ Ｄ１２３８、２３０℃／２．１６ｋｇ）を有する低分子量ポリオレフィンと合わせて、ポリプロピレン組成物を得るステップを含む（またはそのステップからなる、またはそのステップから本質的になる）、プロセスが、本明細書に記載される。１０から４０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有する線状ポリプロピレンを、有機過酸化物と合わせて、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有する分枝ポリプロピレンを得るステップであって、ここで、分枝ポリプロピレンの溶融強度が、線状ポリプロピレンの溶融強度を超える、ステップと；０．１～２０ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレート、および少なくとも５のＭｗ／Ｍｎを有する分枝ポリプロピレンを、分枝ポリプロピレンおよびポリプロピレンホモポリマーの質量に対して５から４０質量％までの範囲内の、少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレートおよび５未満のＭｗ／Ｍｎを有するポリプロピレンホモポリマーと合わせて、ポリプロピレン組成物を得るステップとを含み（またはそれらのステップからなり、またはそれらのステップから本質的になり）、ここで、そのポリプロピレン組成物は、０．５から４０ｇ／１０分までの範囲内のメルトフローレート、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有し、かつ分枝ポリプロピレンにより示される歪み硬化の少なくとも９０％を示す。
【０００４】
分枝ポリプロピレン、および少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレートを有する

低分子量ポリオレフィンを含む（または、それらから本質的になる）ポリプロピレン組成物も記載される。とりわけ、分枝ポリプロピレンおよびポリプロピレンホモポリマーの質量に対して９５から６０質量％までの範囲内の、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）、および０．１～２０ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレートを有する分枝ポリプロピレンと；分枝ポリプロピレンおよびポリプロピレンホモポリマーの質量に対して５から４０質量％までの範囲内の、少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレートを有するポリプロピレンホモポリマーとを含む（またはそれらから本質的になる）ポリプロピレン組成物を含む（またはそれから本質的になる）、発泡成形品、熱成形品、および／または押出品が記載され、ここで、そのポリプロピレン組成物は、０．５から４０ｇ／１０分までの範囲内のメルトフローレート、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有し、かつ分枝ポリプロピレンにより示される歪み硬化の少なくとも９０％を示す。

【図面の簡単な説明】

【０００５】

【図１】１秒$^{-1}$の歪み速度での時間の関数としての粘度を示す、比較用混合物および２つの本発明の混合物の伸長レオロジーのトレースである。

【図２】５秒$^{-1}$の歪み速度での時間の関数としての粘度を示す、比較用混合物および２つの本発明の混合物の伸長レオロジーのトレースである。

【図３】１０秒$^{-1}$の歪み速度での時間の関数としての粘度を示す、比較用混合物および２つの本発明の混合物の伸長レオロジーのトレースである。

【図４】剪断粘性の関数としての角周波数を示す、比較用混合物および２つの本発明の混合物の、ＳＡＯＳのトレースである。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

低分子量添加剤である、本明細書で使用される低分子量ポリオレフィンの分子量および濃度の賢明な選択により、高い溶融強度および歪み硬化されたポリプロピレンの剪断粘性を減少させながら、歪み硬化（伸長厚化）のレベルを同時に維持することができることが発見された。この挙動はユニークであり、以前にポリプロピレンでは実証されていなかった。歪み硬化は、熱成形、繊維引抜／紡糸、インフレートフィルム、発泡成形におけるような伸長流動に関与する工業的応用、ならびに剪断および伸長流動変形の両方に関与する他の工業的応用にとって重要である。本発明は、以下に、より詳細に記載され、所望の末端のポリプロピレン組成物をもたらす出発材料およびプロセスの記載に基づいて順序付けられている。

（線状ポリプロピレン）

ここで、本明細書全体にわたって、用語「線状ポリプロピレン」は、０．９８を超える分枝指数ｇ’（ｖｉｓ）を有する「分枝ポリプロピレン」を形成するのに有益な、反応器グレードのポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマーを指す。本発明のあらゆる実施形態において最も好ましい線状ポリプロピレンは、本明細書に記載される特性を有し、かつ当業者に公知のあらゆる手段によっても作ることができるが、最も好ましくは、チーグラー・ナッタのスクシネート含有触媒を使用して生成される。ここで言う特性とは、非過酸化物「添加剤」、例えば、抗酸化剤、アルキルラジカル捕捉剤等との溶融混合前または溶融混合後の、反応器グレードの材料の特性である。任意の実施形態では、望ましい線状ポリプロピレンは、プロピレン由来単位のホモポリマーであるか、または線状ポリプロピレンの質量に対して０．２０、または０．４０、または０．８０質量％から、１．０、または２．０、または４．０、または６．０質量％までの範囲内の、エチレンまたはC_4－C_{12}α－オレフィン由来単位、最も好ましくはエチレン、１－ブテン、または１－ヘキセン由来単位を含むコポリマーであり、その残りは、プロピレン由来単位である。

【０００７】

有益な線状ポリプロピレンを生成するのに適切なチーグラー・ナッタ触媒には、米国特許第４，９９０，４７９号、および米国特許第５，１５９，０２１号、および国際公開第

００／６３２６１号等に記載される固体状チタン担持触媒系が含まれる。簡潔に言えば、チーグラー・ナッタ触媒は：（１）２０～２５℃で液体である芳香族炭化水素中でジアルコキシマグネシウム化合物を懸濁するステップ；（２）ジアルコキシマグネシウム炭化水素組成物を、チタンハライド、および芳香族ジカルボン酸のジエステルと接触させるステップ；および（３）ステップ（２）の生じた官能性ジアルコキシマグネシウム炭化水素組成物を、追加のチタンハライドと接触させるステップにより得ることができる。

「触媒系」には、典型的には、チタン、ならびにマグネシウム、ハロゲン、少なくとも１つの非芳香族「内部」電子供与体、および少なくとも１つ、好ましくは２つ以上の「外部」電子供与体を含む、固体状チタン触媒成分が含まれる。固体状チタン触媒成分は、チーグラー・ナッタ触媒とも言われ、マグネシウム化合物、チタン化合物、および少なくとも内部電子供与体との接触により調製できる。固体状チタン触媒成分の調製で使用されるチタン化合物の例には、式（Ｉ）：

$Ti(OR_n)X_{4-n}$ （Ｉ）

を有する四価チタン化合物が含まれ、式中、Ｒが、ヒドロカルビルラジカルであり、Ｘが、ハロゲン原子であり、ｎが、０～４である。

【０００８】

用語「ヒドロカルビルラジカル」、「ヒドロカルビル」、および「ヒドロカルビル基」は、特に明記しない限り、本明細書全体にわたって交換可能に使用される。本開示の目的のために、ヒドロカルビルラジカルは、適切な場合には、線状、分枝、または環式（芳香族または非芳香族）であることもある、C_1－C_{20}ラジカル、またはC_1－C_{10}ラジカル、またはC_6－C_{20}ラジカル、またはC_7－C_{20}ラジカルであると定義され；かつ他のヒドロカルビルラジカル、および／または元素周期表の第１３～１７族からの元素を含む１つまたは複数の官能基で置換された、ヒドロカルビルラジカルを含む。加えて、２つ以上のそのようなヒドロカルビルラジカルは、縮合環系をともに形成することもあり、その縮合環系は、部分的にまたは完全に水素化した縮合環系を含み、複素環式ラジカルを含んでもよい。

【０００９】

好ましくは、ハロゲン含有チタン化合物は、四ハロゲン化チタンまたは四塩化チタンである。チタン化合物は、単独に、または互いに組み合わせて使用されてもよい。チタン化合物は、炭化水素化合物またはハロゲン化炭化水素化合物で希釈されてもよい。非限定的な例には、$TiCl_4$、$TiBr_4$、および／もしくはTiI_4などの四ハロゲン化チタン；$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Br_3$、および／もしくは$Ti(O-イソ-C_4H_9)Br_3$を含む三ハロゲン化アルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、$Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$、および／もしくは$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$を含む二ハロゲン化ジアルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Cl$、$Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$、および／もしくは$Ti(OC_2H_5)_3Br$を含む一ハロゲン化トリアルコキシチタン；ならびに／または$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$、および／もしくは$Ti(O-n-C_4H_9)_4$を含むテトラアルコキシチタンが含まれる。

好ましくは、固体状チタン触媒成分の調製で使用されるマグネシウム化合物には、被還元性を持つマグネシウム化合物、および／または被還元性を持たないマグネシウム化合物が含まれる。被還元性を持つ適切なマグネシウム化合物は、例えば、マグネシウム－炭素結合またはマグネシウム－水素結合を有するマグネシウム化合物であってもよい。そのような還元可能なマグネシウム化合物の適切な例には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、および／またはハロゲン化ブチルマグネシウムが含まれる。これらのマグネシウム化合物は、単独で使用されてもよいか、または本明細書に記載されるような有機アルミニウム共触媒とともに錯体

を形成してもよい。これらのマグネシウム化合物は、液体または固体であってもよい。

【００１０】

被還元性を持たないマグネシウム化合物の適切な例には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、およびフッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、フェノキシ塩化マグネシウム、およびメチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのハロゲン化アルコキシマグネシウム；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、ｎ－オクタオキシマグネシウム、および２－エチルヘキサオキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウムおよびジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリールオキシマグネシウム；ならびに／またはラウリン酸マグネシウムおよびステアリン酸マグネシウムなどのカルボン酸マグネシウムが含まれる。

非還元可能なマグネシウム化合物は、被還元性を持つマグネシウム化合物から誘導される化合物であってもよいし、または触媒成分を調製する時点で誘導される化合物であってもよい。被還元性を持たないマグネシウム化合物は、例えば、被還元性を持つマグネシウム化合物と、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール等を接触させることにより、被還元性を持つ化合物から誘導されてもよい。

【００１１】

被還元性を持つマグネシウム化合物、および／または被還元性を持たないマグネシウム化合物は、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯体、またはその化合物と他の金属化合物との混合物であってもよい。それらはまた、２つ以上のタイプの上記の化合物の混合物であってもよい。さらに、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、およびアリールオキシ塩化マグネシウムを含むハロゲン含有マグネシウム化合物が使用されてもよい。

担持チーグラー・ナッタ触媒は、共触媒と組み合わせて使用されてもよく、本明細書においてチーグラー・ナッタ共触媒とも言われる。分子中に少なくとも１つのアルミニウム－炭素結合を含む化合物が、共触媒として利用されてもよく、本明細書において有機アルミニウム共触媒とも言われる。適切な有機アルミニウム化合物は、一般式（ＩＩ）：

$R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$ （ＩＩ）

の有機アルミニウム化合物を含み、式中、R^1およびR^2が、同一かまたは異なり、各々が、１から１５個までの炭素原子、または１～４個の炭素原子を含むヒドロカルビルラジカルを表し；Ｘが、ハロゲン原子を表し；ｍが、１、２、または３であり；ｎが、０、１、または２であり；ｐが、０、１、２、または３であり；およびｑが、０、１、または２であり；ならびに、ここで、ｍ＋ｎ＋ｐ＋ｑ＝３である。

【００１２】

他の適切な有機アルミニウム化合物には、一般式（ＩＩＩ）：

$M^1AlR^1_4$ （ＩＩＩ）

により表された、第Ｉ族の金属（周期表、リチウム等）とアルミニウムとの錯体アルキル化化合物が含まれ、式中、M^1は、Ｌｉ、Ｎａ、またはＫなどの第Ｉ族の金属であり、R^1は式（ＩＩ）で定義された通りである。

有機アルミニウム化合物の適切な例には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、およびトリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソフェニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシドおよびジブチルアルミニウムエトキシドなどの、ジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシドおよびブチルアルミニウムセスキブトキシドなどの、アルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式$R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$により表される平均組成を有する部分的にアルコキシル化されたアルキルアルミニウム；二ハロゲン化アルキルアルミニウム、例えば、二塩化エチルアルミニウム、二塩化プロピルアルミニウム、および二臭化ブチルアルミニウムなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミ

ニウム；二水素化アルキルアルミニウム、例えば、二水素化エチルアルミニウムおよび二水素化プロピルアルミニウムなどの、部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；ならびにエチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、およびエチルアルミニウムエトキシブロミドなどの、部分的にアルコキシル化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムが含まれる。

【００１３】

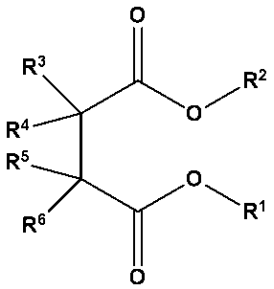
電子供与体は、本明細書に記載された線状ポリプロピレンを生成するのに適切な触媒を形成する際に、上記の金属成分とともに存在する。「内部」および「外部」電子供与体の両方は、本明細書に記載された線状ポリプロピレンを作るのに適切な触媒を形成するのに望ましい。より具体的に、内部電子供与体は、遷移金属ハロゲン化物が金属水素化物または金属アルキルと反応させられるような、触媒の形成反応で使用されてもよい。適切な内部電子供与体の例には、アミン、アミド、エーテル、エステル、ケトン、ニトリル、ホスフィン、スチルベン、アルシン、ホスホルアミド、チオエーテル、チオエステル、アルデヒド、アルコラート、および有機酸の塩が含まれる。

【００１４】

より好ましくは、１つまたは複数の内部供与体は、非芳香族である。非芳香族の内部電子供与体には、脂肪族アミン、アミド、エステル、エーテル、ケトン、ニトリル、ホスフィン、ホスホルアミド、チオエーテル、チオエステル、アルデヒド、アルコラート、カルボン酸、またはそれらの組合せが含まれてもよい。

さらにより好ましくは、非芳香族の内部電子供与体には、置換されているまたは置換されていないC_2－C_{10}ジカルボン酸のC_1－C_{20}ジエステルが含まれる。非芳香族の内部電子供与体は、式（ＩＶ）：

【化１】



(IV)

の１つまたは複数のスクシネート化合物であってもよく、式中、R^1およびR^2が、独立して、C_1－C_{20}の線状もしくは分枝アルキル、アルケニル、またはシクロアルキルヒドロカルビルラジカルであり；およびR^3～R^6が、独立して、水素、ハロゲン、またはC_1－C_{20}の線状もしくは分枝アルキル、アルケニル、またはシクロアルキルヒドロカルビルラジカルであり、ここで、R^3～R^6ラジカルが、ともに結合されておらず、ここで、R^3～R^6ラジカルのうちの少なくとも２つが、環式二価ラジカル、またはその組合せを形成するように結合されている。

【００１５】

式（ＩＶ）のR^3～R^5基は、水素であってもよく、R^6は、第一級分枝、第二級、もしくは第三級アルキル、または３～２０個の炭素原子を有するシクロアルキルラジカルからなる群から選択されるラジカルであってもよい。

【００１６】

内部供与体は、一置換の非芳香族スクシネート化合物であってもよい。適切な例には、ジエチル－ｓｅｃ－ブチルスクシネート（ｓｅｃｂｕｔｙｌｓｕｃｃｉｎａｔｅ）、ジエチルヘキシルスクシネート、ジエチル－シクロプロピルスクシネート、ジエチル－トリメチルシリルスクシネート、ジエチル－メトキシスクシネート、ジエチル－シクロヘキシルスクシネート、ジエチル－（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジエチル－ｔ－ブチ

ルスクシネート、ジエチル－イソブチルスクシネート、ジエチル－イソプロピルスクシネート、ジエチル－ネオペンチルスクシネート、ジエチル－イソペンチルスクシネート、ジエチル－（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）スクシネート、ジイソブチル－ｓｅｃ－ブチルスクシネート、ジイソブチルヘキシルスクシネート、ジイソブチル－シクロプロピルスクシネート、ジイソブチル－トリメチルシリルスクシネート、ジイソブチル－メトキシスクシネート、ジイソブチル－シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル－（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジイソブチル－ｔ－ブチルスクシネート、ジイソブチル－イソブチルスクシネート、ジイソブチル－イソプロピルスクシネート、ジイソブチル－ネオペンチルスクシネート、ジイソブチル－イソペンチルスクシネート、ジイソブチル－（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）スクシネート、ジネオペンチル－ｓｅｃ－ブチルスクシネート、ジネオペンチルヘキシルスクシネート、ジネオペンチルシクロプロピルスクシネート、ジネオペンチルトリメチルシリルスクシネート、ジネオペンチルメトキシスクシネート、ジネオペンチルシクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチル（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジネオペンチルｔ－ブチルスクシネート、ジネオペンチルイソブチルスクシネート、ジネオペンチルイソプロピルスクシネート、ジネオペンチルネオペンチルスクシネート、ジネオペンチルイソペンチルスクシネート、および／またはジネオペンチル（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）スクシネートが含まれる。

【００１７】

式（ＩＶ）と一致する構造を有する内部電子供与体は、R^3からR^6までの少なくとも２つのラジカルを含んでもよく、このラジカルは、水素とは異なり、かつC_1－C_{20}の線状もしくは分枝アルキル、アルケニル、および／またはシクロアルキルヒドロカルビル基から選択され、ヘテロ原子を含むこともある。水素とは異なる２つのラジカルは、同じ炭素原子に連結させられてもよい。適切な例には、ジエチル－２，２－ジメチルスクシネート、ジエチル－２－エチル－２－メチルスクシネート、ジエチル－２－（シクロヘキシルメチル）－２－イソブチルスクシネート、ジエチル－２－シクロペンチル－２－ｎ－プロピルスクシネート、ジエチル－２，２－ジイソブチルスクシネート、ジエチル－２－シクロヘキシル－２－エチルスクシネート、ジエチル－２－イソプロピル－２－メチルスクシネート、ジエチル－２，２－ジイソプロピル－ジエチル－２－イソブチル－２－エチルスクシネート、ジエチル－２－（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）－２－メチルスクシネート、ジエチル－２－イソペンチル－２－イソブチルスクシネート、ジイソブチル－２，２－ジメチルスクシネート、

【００１８】

ジイソブチル－２－エチル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２－（シクロヘキシルメチル）－２－イソブチルスクシネート、ジイソブチル－２－シクロペンチル－２－ｎ－プロピルスクシネート、ジイソブチル－２，２－ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル－２－シクロヘキシル－２－エチルスクシネート、ジイソブチル－２－イソプロピル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２－イソブチル－２－エチルスクシネート、ジイソブチル－２－（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２－イソペンチル－２－イソブチルスクシネート、ジイソブチル－２，２－ジイソプロピルスクシネート、ジネオペンチル－２，２－ジメチルスクシネート、ジネオペンチル－２－エチル－２－メチルスクシネート、ジネオペンチル－２－（シクロヘキシルメチル）－２－イソブチルスクシネート、ジネオペンチル－２－シクロペンチル－２－ｎ－プロピルスクシネート、ジネオペンチル－２，２－ジイソブチルスクシネート、ジネオペンチル－２－シクロヘキシル－２－エチルスクシネート、ジネオペンチル－２－イソプロピル－２－メチルスクシネート、ジネオペンチル－２－イソブチル－２－エチルスクシネート、ジネオペンチル－２－（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）－２－メチルスクシネート、ジネオペンチル２，２－ジイソプロピルスクシネート、および／またはジネオペンチル２－イソペンチル－２－イソブチルスクシネートを含む、２，２－二置換スクシネートが含まれる。

【００１９】
水素とは異なる少なくとも２つラジカルは、式（ＩＶ）のＲ^{3}からＲ^{6}までの間の異なる炭素原子に連結させられてもよい。例には、Ｒ^{3}およびＲ^{5}、またはＲ^{4}およびＲ^{6}が含まれる。このような適切な非芳香族スクシネート化合物には：ジエチル－２，３－ビス（トリメチルシリル）スクシネート、ジエチル－２，２－ｓｅｃ－ブチル－３－メチルスクシネート、ジエチル－２－（３，３，３－トリフルオロプロピル）－３－メチルスクシネート、ジエチル－２，３－ビス（２－エチルブチル）スクシネート、ジエチル－２，３－ジエチル－２－イソプロピルスクシネート、ジエチル－２，３－ジイソプロピル－２－メチルスクシネート、ジエチル－２，３－ジシクロヘキシル－２－メチルスクシネート、ジエチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジエチル－２，３－ビス（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジエチル－２，３－ジ－ｔ－ブチルスクシネート、ジエチル－２，３－ジイソブチルスクシネート、ジエチル－２，３－ジネオペンチルスクシネート、ジエチル－２，３－ジイソペンチルスクシネート、ジエチル－２，３－（１－トリフルオロメチル－エチル）スクシネート、ジエチル－２－イソプロピル－３－イソブチルスクシネート、ジエチル－２－ｔ－ブチル－３－イソプロピルスクシネート、
【００２０】
ジエチル－２－イソプロピル－３－シクロヘキシルスクシネート、ジエチル－２－イソペンチル－３－シクロヘキシルスクシネート、ジエチル－２－シクロヘキシル－３－シクロペンチルスクシネート、ジエチル－２，２，３，３－テトラメチルスクシネート、ジエチル－２，２，３，３－テトラエチルスクシネート、ジエチル－２，２，３，３－テトラプロピルスクシネート、ジエチル－２，３－ジエチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ビス（トリメチルシリル）スクシネート、ジイソブチル－２，２－ｓｅｃ－ブチル－３－メチルスクシネート、ジイソブチル－２－（３，３，３－トリフルオロプロピル）－３－メチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ビス（２－エチルブチル）スクシネート、ジイソブチル－２，３－ジエチル－２イソプロピルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジイソプロピル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジシクロヘキシル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ビス（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジイソブチル－２，３－ジ－ｔ－ブチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジイソブチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジネオペンチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジイソペンチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－（１，１，１－トリフルオロ－２－プロピル）スクシネート、
【００２１】
ジイソブチル－２，３－ｎ－プロピルスクシネート、ジイソブチル－２－イソプロピル－３－イソブチルスクシネート、ジイソブチル－２－テルブチル－３－イソプロピルスクシネート、ジイソブチル－２－イソプロピル－３－シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル－２－イソペンチル－３－シクロヘキシルスクシネート、ジイソブチル－２－ｎ－プロピル－３－（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジイソブチル－２－シクロヘキシル－３－シクロペンチルスクシネート、ジイソブチル－２，２，３，３－テトラメチルスクシネート、ジイソブチル－２，２，３，３－テトラエチルスクシネート、ジイソブチル－２，２，３，３－テトラプロピルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジエチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ビス（トリメチルシリル）スクシネート、ジネオペンチル－２，２－ジ－ｓｅｃ－ブチル－３－メチルスクシネート、ジネオペンチル２－（３，３，３－トリフルオロプロピル）－３－メチルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ビス（２－エチルブチル）スクシネート、ジネオペンチル２，３－ジエチル－２－イソプロピルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ジイソプロピル－２－メチルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ジシクロヘキシル－２－メチルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ビス（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジネオペンチル－２，３－ジ－ｔ－ブチルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ジイソブチルスクシネート、ジ

ネオペンチル－２，３－ジネオペンチルスクシネート、ジネオペンチル－２，３－ジイソペンチルスクシネート、ジネオペンチル２，３－（１，１，１－トリフルオロ－２プロピル）スクシネート、ジネオペンチル－２，３－ｎ－プロピルスクシネート、ジネオペンチル－２－イソプロピル－３－イソブチルスクシネート、ジネオペンチル－２－ｔ－ブチル－３－イソプロピルスクシネート、ジネオペンチル－２－イソプロピル－３－シクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチル－２－イソペンチル－３－シクロヘキシルスクシネート、ジネオペンチル－２－ｎ－プロピル－３－（シクロヘキシルメチル）スクシネート、ジネオペンチル２－シクロヘキシル－３－シクロペンチルスクシネート、ジネオペンチル－２，２，３，３－テトラメチルスクシネート、ジネオペンチル２，２，３，３－テトラエチルスクシネート、ジネオペンチル－２，２，３，３－テトラプロピルスクシネート、および／またはジネオペンチル－２，３－ジエチル－２，３－ジイソプロピルスクシネートが含まれる。

【００２２】

式（ＩＶ）の電子供与体は、環式の多価ラジカルを形成するように連結させられる、同じ炭素原子に結合されている２または４つのR^3～R^6ラジカルを含んでもよい。適切な化合物の例には、１－（エトキシカルボニル）－１－（エトキシアセチル）－２，６－ジメチルシクロヘキサン、１－（エトキシカルボニル）－１－（エトキシアセチル）－２，５－ジメチル－シクロペンタン、１－（エトキシカルボニル）－１－（エトキシアセチルメチル）－２－メチルシクロヘキサン、および／または１－（エトキシカルボニル）－１－（エトキシ（シクロヘキシル）アセチル）シクロヘキサンが含まれる。

【００２３】

好ましくは、内部電子供与体は、ジエチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジ－ｎ－ブチル－２，３－ジイソプロピルスクシネート、ジエチル－２，３－ジシクロヘキシル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２，３－ジシクロヘキシル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２，２－ジメチルスクシネート、ジエチル－２，２－ジメチルスクシネート、ジエチル－２－エチル－２－メチルスクシネート、ジイソブチル－２－エチル－２－メチルスクシネート、ジエチル－２－（シクロヘキシルメチル）－３－エチル－３－メチルスクシネート、ジイソブチル－２－（シクロヘキシルメチル）－３－エチル－３－メチルスクシネート、およびそれらの組合せからなる群から選択されてもよい。

【００２４】

内部供与体と合わせて、２つ以上の外部電子供与体もまた、触媒と組み合わせて使用されてもよい。外部電子供与体は、一般式（Ｖ）：

$R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ （Ｖ）

の有機ケイ素化合物を含んでもよく、式中、R^1およびR^2が、独立して、ヒドロカルビルラジカルを表し、およびｎが、１、２、または３である。

適切な有機ケイ素化合物の例には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソ－プロピルジエトキシシラン、ｔ－ブチルメチル－ｎ－ジエトキシシラン、ｔ－ブチルメチルジエトキシシラン、ｔ－アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス－ｏ－トリルジメトキシシラン、ビス－ｍ－トリルジメトキシシラン、ビス－ｐ－トリルジメトキシシラン、ビス－ｐ－トリルジメトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチル－ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニル－トリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ｎ－プロピル－トリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、［γ］－クロロプロピルトリ－メトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ｔ－ブチルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリエトキシシラン、イソ－ブチルトリエトキシシラン、フェニル

トリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロ－ヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、２－ノルボルナントリエトキシシラン、２－ノルボルナンメチルジメトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、トリメチル－フェノキシシラン、メチルアリルオキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシシラン）、ビニルトリアセトキシシラン、および／またはジメチルテトラエトキシジシロキサンが含まれる。

【００２５】

ｎが０、１、または３である有機ケイ素化合物の適切な例には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチル－フェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ｔ－ブチル－メチルジメトキシシラン、ｔ－ブチルメチルジエトキシシラン、ｔ－アミルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、デシル－トリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリ－メトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、２－ノルボルナントリメトキシシラン、および／または２－ノルボルナントリエトキシシランが含まれる。

【００２６】

好ましくは、外部電子供与体は、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、および／またはシクロヘキシルトリメトキシシランのうちのいずれか１つまたは複数から選択される。

外部電子供与体は、立体規則性を制御するように作用し、これにより、所与の系中で生成されたイソタクチックポリマー対アタクチックポリマーの量に影響を与える。より立体規則性のイソタクチックポリマーは、より結晶質であり、これにより、より高い曲げ弾性率を有する材料がもたらされる。高結晶質のイソタクチックポリマーは、重合中の水素応答性が減少した結果として、低いメルトフローレート（ＭＦＲ）も示す。所与の外部電子供与体の立体規則性能および水素応答性は、典型的には、直接関係する、および反比例する。

【００２７】

上に開示された有機ケイ素化合物は、そのような有機ケイ素化合物に変化可能な化合物を、オレフィンを重合した時点、または予備重合した時点で添加し、有機ケイ素化合物が、オレフィンの重合または予備重合の間にインサイチュで形成されてもよいように使用できる。

任意の実施形態では、線状ポリプロピレンの生成には、２つの外部電子供与体の使用が含まれてもよい。２つの外部電子供与体は、本明細書に記載された外部電子供与体のうちのいずれから選択されてもよい。しかし、特定の実施形態では、第１の外部電子供与体は、式$R^1_2Si(OR^2)_2$を有し、式中、各R^1が、独立して、Ｓｉに隣接する炭素が第二級または第三級炭素原子である、１から１０個までの炭素原子を含むヒドロカルビルラジカルであり、式中、各R^2が、独立して、１から１０個までの炭素原子を含むヒドロカルビルラジカルであり；ならびに第２の外部電子供与体は、式$R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$を有し、式中、各R^3およびR^4が、独立して、１から１０個までの炭素原子を含むヒドロカルビルラジカルであり、およびｎが、１、２、または３であり；ここで、第２の外部電子供与体が、第１の外部電子供与体とは異なる。

【００２８】

任意の実施形態では、第１の外部電子供与体および第２の外部電子供与体は、テトラエ

トキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン（dicyclopentydimethoxysilane）、およびそれらの組合せからなる群から選択されてもよい。チーグラー・ナッタ触媒系は、外部電子供与体の合計ｍｏｌ％に基づいて、２．５ｍｏｌ％～５０ｍｏｌ％未満の第１の外部電子供与体、および５０ｍｏｌ％を超える第２の外部電子供与体を含んでもよい。

任意の実施形態では、線状ポリプロピレンを作るための方法は、プロピレンモノマー（および、コモノマーでもよい）を、本明細書に記載されたようなプロピレン重合条件で触媒系に接触させて、線状ポリプロピレンの質量に対して少なくとも９４．０、または９６．０、または９８．０、または９９．０、または９９．２、または９９．６、または９９．８、または１００質量％のプロピレン由来単位、５を超える（または本明細書に記載されたような）Ｍｗ／Ｍｎ、および１９０℃で伸長レオメーターを使用して決定された少なくとも１０ｃＮの溶融強度（さらに以下に記載される）を含む、線状ポリプロピレンを生成するステップを含み、ここで、任意のコモノマーは、エチレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、およびそれらの組合せから選択されてもよい。

【００２９】

重合プロセスには、予備重合ステップが含まれることもある。予備重合には、有機アルミニウム共触媒の少なくとも一部分と合わせた非芳香族の内部電子供与体を含むチーグラー・ナッタ触媒系を利用するステップが含まれてもよく、ここで、外部電子供与体の少なくとも一部分が存在し、ここで、触媒系が、次の「本」重合プロセスで利用されるよりも高い濃度で利用される。

本重合段階および／または予備重合段階における触媒系の濃度は、０．０１から２００ｍＭまで、またはより好ましくは、０．０５から１００ｍＭまででであってもよく、１リットルの不活性炭化水素媒体当たりのチタン原子として算出される。有機アルミニウム共触媒は、存在するチタン触媒の１グラム当たり、０．１から５００ｇまでのポリマー、またはより好ましくは０．３から３００ｇまでのポリマーを生成するのに十分な量で存在してもよく、触媒成分中に存在するチタン原子の１ｍｏｌ当たり、０．１から１００ｍｏｌまで、またはより好ましくは０．５から５０ｍｏｌまでで存在してもよい。

【００３０】

予備重合は、実行される場合、オレフィンおよび触媒成分が存在する不活性炭化水素媒体中の穏やかな条件下で実施されてもよい。使用される不活性炭化水素媒体の例には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、およびケロシンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、およびキシレンなどの芳香族炭化水素；塩化エチレンおよびクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ならびにそれらの混合物が含まれる。そのような不活性炭化水素は、本重合プロセスで同様に使用できる。また、予備重合で使用されるオレフィンは、本重合で使用される予定のオレフィンと同じであってもよい。予備重合のための反応温度は、生じた予備重合物が、不活性炭化水素媒体に実質的に溶解しない温度であってもよく、－２０から＋１００℃まで、または－２０から＋８０℃まで、または０から４０℃までであってもよい。

予備重合の間に、水素などの分子量制御剤が使用されてもよい。分子量制御剤は、望ましくは、予備重合により得られるポリマーが、意図した生成物と一致する特性を有するような量で使用されてもよい。予備重合は、チタン触媒１グラム当たり、０．１から１０００ｇまでのポリマー、またはより好ましくは０．３から３００ｇまでのポリマーが形成されるように実行される。

プロピレンおよび任意選択のコモノマーの本重合は、気相、液相、バルク相、スラリー相、またはそれらの任意の組合せで実行されてもよい。特に、重合は、不活性炭化水素を反応溶媒として使用するか、またはオレフィン液体をその反応条件下でその溶媒として使用できる、スラリー重合により実行されてもよい。重合プロセスは、本重合の時点、本重合の前、例えば、予備重合の時点、またはそれらの組合せの時点で、チタン触媒成分、１つまたは複数の内部電子供与体、有機アルミニウム共触媒、および２つの外部電子供与体

を、互いに接触させるステップを含む。本重合の前にそれらを接触させる際に、これらの成分のいずれか２つ以上を、自由に選択し、接触させてもよい。その成分のうちの２つ以上は、個々にまたは部分的に接触させられ、その後、触媒系を生成するために、合わせて互いに接触させられてもよい。いかなる場合も、水素を、重合の間に使用して、生じたポリマーの分子量および他の特性を制御してもよい。

【００３１】

任意の実施形態では、重合条件には、２０、または４０、または６０℃から、１２０、または１４０、または１６０、または１８０、または２００℃までの範囲内の重合温度、および大気圧から最大１００ｋｇ／ｃｍ^{2}までの圧力、より好ましくは、２、または６ｋｇ／ｃｍ^{2}から、２０、または５０、または１００ｋｇ／ｃｍ^{2}までの範囲内の圧力が含まれる。重合プロセスは、バッチ式に、半連続式もしくは連続式に、および／または２つ以上の反応器で連続して実行されてもよい。１つを超える反応器で実行された場合の各反応器における条件は、同じまたは異なることもある。その後、反応スラリー（バルクプロピレン中のホモポリマー顆粒）は、反応器から除去されてもよく、ポリマー顆粒は、液体プロピレンから連続的に分離される。その後、ポリマー顆粒は、配合特性および／または機械的特性のための粒状生成物を生成するために、未反応モノマーから分離されてもよい。

【００３２】

いかなる場合も、線状ポリプロピレンは、本明細書に記載されるような望ましい特性を有する。任意の実施形態における線状ポリプロピレンのメルトフローレート（ＭＦＲ）は、０．１、または０．２、または０．５ｇ／１０分から、４、または８、または１０、または２０ｇ／１０分までの範囲内にある。任意の実施形態では、線状ポリプロピレンのＧＰＣ－３Ｄ分析による重量平均分子量（Ｍｗ）は、１００，０００、または１５０，０００、または２００，０００、または２５０，０００ｇ／ｍｏｌから、５００，０００、または５５０，０００、または６００，０００、または８００，０００ｇ／ｍｏｌまでの範囲内にある。任意の実施形態では、線状ポリプロピレンは、少なくとも５、もしくは６、もしくは８であるか、または５、もしくは６、もしくは８から、９、もしくは１０、もしくは１２、もしくは１６までの範囲内の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を有する。任意の実施形態では、本発明において有益な、望ましい線状ポリプロピレンのＧＰＣ－３Ｄ分析によるｚ－平均分子量（Ｍｚ）は、８００，０００、または１，０００，０００、または１，１００，０００ｇ／ｍｏｌから、１，３００，０００、または１，４００，０００、または１，５００，０００、または１，８００，０００、または２，０００，０００ｇ／ｍｏｌまでの範囲内にあり、ｚ－平均分子量および重量平均分子量（Ｍｚ／Ｍｗ）の比は、２．８、もしくは２．９、もしくは３．０を超えるか、または２．８、もしくは２．９、もしくは３．０、もしくは３．５から、４．０、もしくは４．５、もしくは５．０までの範囲内にあり、２．８を超える値は、線状ポリエチレンに対する高分子量部分を示す。

【００３３】

有益な線状ポリプロピレンは、他の望ましい特性を有することもある。任意の実施形態では、線状ポリプロピレンは、２０、もしくは２５、もしくは３０の降伏点における張力、もしくは２５ＭＰａから、４０、もしくは４５、もしくは５０、もしくは５５、もしくは８０ＭＰａまでの範囲内の降伏点における張力（Ｉｎｓｔｒｏｎ　Ｍａｃｈｉｎｅを使用し、５０．８ｍｍ／分（２．０ｉｎ／分）のクロスヘッド速度、および５０．８ｍｍ（２．０ｉｎ）のゲージ長さを用いる、ＡＳＴＭ　Ｄ６３８）を有する。任意の実施形態では、線状ポリプロピレンは、１８００、または１９００、または２０００ＭＰａから、２１００、または２２００、または２４００、または２６００ＭＰａまでの範囲内の１％割線曲げ弾性率を有する（Ｉｎｓｔｒｏｎ　Ｍａｃｈｉｎｅを使用して、１．２７ｍｍ／分（０．０５ｉｎ／分）のクロスヘッド速度、および５０．８ｍｍ（２．０ｉｎ）の支持スパンを使用する、ＡＳＴＭ　Ｄ７９０Ａ）。任意の実施形態では、線状ポリプロピレンは、１９０℃で、少なくとも１０、もしくは１５、もしくは２０ｃＮの溶融強度、または１０、もしくは１５、もしくは２０、もしくは３０ｃＮから、３５、もしくは４０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（以下に記載された伸長レオロジーにより決定される）を有する。任

意の実施形態では、以下に記載された分枝ポリプロピレンの溶融強度は、線状ポリプロピレンの溶融強度を超え、好ましくは、線状ポリプロピレンの溶融強度よりも、少なくとも５、または１０、または１５、または２０ｃＮ高い。

【００３４】

（分枝ポリプロピレン）

ここで、および明細書全体にわたって、用語「分枝ポリプロピレン」は、０．９８、または０．９７、または０．９６未満の分枝指数ｇ’（ｖｉｓ）を有する、ポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーを指す。分枝ポリプロピレンは、他の手段中でも、反応器グレードの分枝ポリプロピレンを形成するための触媒生成、または反応性押出などのあらゆる手段によって形成できる。好ましい分枝ポリプロピレンは、以下にさらに記載されるような他の特徴を有することもある。

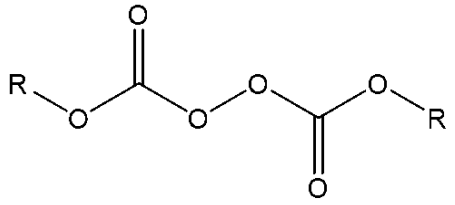
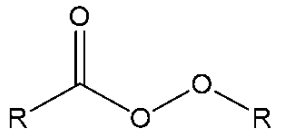
【００３５】

任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、適切な条件下で、線状ポリプロピレンおよび有機過酸化物を合わせることによって形成され、ここで、「有機過酸化物」は、少なくとも１つの－（Ｏ）ＣＯＯ－基および／または－Ｏ－Ｏ－基を含む任意の有機化合物であり、ならびに好ましくは、芳香族および／またはハロゲン化芳香族炭化水素溶媒中で決定された、１００℃未満の１時間半減期温度（$^{1}T_{1/2}$）、好ましくは、２５、または３５、または４５℃から、６５、または７５、または８５、または１００℃までの範囲内の（$^{1}T_{1/2}$）を有する。

【００３６】

任意の実施形態では、有機過酸化物は、（ａ）および（ｂ）から選択される、１つまたは複数の構造を有する化合物から選択され：

【化２】

(a)  および (b) 

式中、各「Ｒ」基は、独立して、水素、Ｃ１またはＣ５－Ｃ２４またはＣ３０直鎖アルキル、Ｃ１またはＣ５－Ｃ２４またはＣ３０第二級アルキル、Ｃ１またはＣ５－Ｃ２４またはＣ３０第三級アルキル、Ｃ７－Ｃ３４アルキルアリール、Ｃ７－Ｃ３４アリールアルキル、およびそれらの置換された形態からなる群から選択される。最も好ましくは、有機過酸化物は、式（ａ）により表された構造から選択される。「置換された」が意味するものは、ハロゲン、カルボキシラート、ヒドロキシル基、アミン、メルカプタン、およびリン含有基などの置換基を有する、炭化水素「Ｒ」基である。特定の実施形態では、各「Ｒ」基は、独立して、オクチル、デシル、ラウリル、ミスリチル、セチル、アラキジル、ベヘニル、エルシル、およびセリル基、ならびにそれらの直鎖、第二級、第三級形態などのC_{8}－C_{20}またはＣ２４の直鎖、第二級、第三級アルキルから選択される。適切な有機過酸化物の詳細な非限定的な例には、ジ－ｓｅｃ－ブチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ（４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネート、ジブチルペルオキシジカーボネート、ジ（２－エチルヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジドデシルペルオキシジカーボネート、ジイコシルペルオキシジカーボネート、およびジテトラコシルペルオキシジカーボネートが含まれる。

本明細書に記載された分枝ポリプロピレンの形成は、任意の実施形態では、線状ポリプロピレンを有機過酸化物と溶融混合することによって、特に、混合／押出の間の、剪断力、および線状ポリプロピレンの少なくとも融点の融解温度まで、例えば、少なくとも１４０、もしくは１５０、もしくは１６０℃まで、または１４０、もしくは１５０、もしくは

１６０℃から、１８０、もしくは２００、もしくは２２０、もしくは２４０、もしくは２６０、もしくは２８０、もしくは３００℃までの範囲内まで放射加熱を適用することによって成し遂げられる。適切な手段には、一軸もしくは二軸スクリュー押出機、またはＢｒａｂｅｎｄｅｒタイプの装置が含まれる。最も好ましくは、有機過酸化物および線状ポリプロピレンの質量に対して０．１、または０．５、または１から、２、または３、または４、または５質量％までの範囲内の有機過酸化物が、線状ポリプロピレンと合わせられる。

【００３７】

任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、押出プロセスから直接、真空下で処置および／または溶媒洗浄することなく、反応器フレークおよび／もしくは顆粒、または押出ペレットへと形成される。

任意の実施形態では、分枝反応および／または架橋反応前に、顆粒が均一にコーティングされ、高い比表面積が利用されるように、過酸化物が、線状ポリプロピレンと反応する前に溶融することが好ましい。任意の実施形態では、本明細書において使用される線状ポリプロピレンの反応器顆粒は、押出ペレットよりも好ましい。そのような線状ポリプロピレン顆粒は、好ましくは、例えば、一軸または二軸スクリュー押出機（「溶融押出」）で溶融混合するように、「合わせる」前に、有機過酸化物と乾式混合される。

【００３８】

任意の実施形態では、有機過酸化物と線状ポリプロピレンとの間の反応の生成物には、二酸化炭素、ならびにアルコール、好ましくは、Ｃ８－Ｃ２４アルコール、および最も好ましくは、その反応で使用される、水酸基当量の有機過酸化物であるアルコールからなる、分解生成物が含まれることもある。アルコールは、典型的には、存在するにしても、分枝ポリプロピレンの質量に対して２、または１、または０．５質量％でしか存在しない。このように記載されるように、分枝ポリプロピレンは、組成物に関して本明細書に記載される特性のうちのいずれかを有することもある。

このように形成されて、本明細書に記載された分枝ポリプロピレンは、さらに処理することなく、そのまま輸送、運送、および／または貯蔵し、かつ低分子量ポリオレフィンとの混合の際に使用して、発泡成形および非発泡成形の両方の、任意数の物品を作ることができる。任意の実施形態では、発泡剤が、輸送後までに活性化せず、そのまま発泡成形品を作ることができるように、上記の加熱／押出プロセスの間に添加されてもよい。好ましくは、低分子量ポリオレフィンも、発泡成形前に分枝ポリプロピレンに混合される。言及されるように、組成物は、そう望まれるのであれば、物品を形成し、かつ発泡成形を成し遂げるために、後に再び加熱／押出されてもよい。

【００３９】

分枝ポリプロピレンは、その前駆体の線状ポリプロピレンと同じレベルのプロピレンおよびコモノマー由来単位を有するであろう。任意の実施形態では、ブタジエン、イソプレン、ノルボルネン、および１，９－デカジエンなどのジエンモノマー（少なくとも２つの共役または非共役炭素－炭素二重結合を有する、直鎖、分枝、または環式のＣ４－Ｃ２０アルケン）は、分枝ポリプロピレン中には存在せず、および／または分枝ポリプロピレンの形成における全てのプロセスのステップにおいて存在しない。本発明の組成物において有益なポリプロピレンは、その線状ポリプロピレン前駆体とは異なるものとして、任意数のパラメーターにより特徴付けられる。任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、少なくとも２０、もしくは３０、もしくは４０ｃＮの溶融強度、または２０、もしくは３０、もしくは４０、もしくは４５ｃＮから、６０、もしくは６５、もしくは８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度を有する。

任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、０．１、または０．２、または０．５ｇ／１０分から、４、または８、または１０、または２０ｇ／１０分までの範囲内のＭＦＲを有する。

【００４０】

任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、１８，０００、または２０，０００、または２４，０００、または２８，０００ｇ／ｍｏｌから、４０，０００、または４４，０

００、または４８，０００、または５０，０００ｇ／ｍｏｌまでの範囲内の、ＧＰＣ－３Ｄ分析による数平均分子量（Ｍｎ）を有する。また任意の実施形態では、そのポリプロピレンは、２５０，０００、または３００，０００、または３５０，０００ｇ／ｍｏｌから、４５０，０００、または５００，０００、または５５０，０００、または６００，０００ｇ／ｍｏｌまでの範囲内の、ＧＰＣ－４Ｄ分析による重量平均分子量（Ｍｗ）を有する。また任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、１，０００，０００、または１，１００，０００、または１，２００，０００ｇ／ｍｏｌから、１，５００，０００、または１，６００，０００、または１，７００，０００、または１，８００，０００ｇ／ｍｏｌまでの範囲内の、ＧＰＣ－４Ｄ分析によるｚ－平均分子量（Ｍｚ）を有する。その高分子量成分または「テール」の指標として、分枝ポリプロピレンは、任意の実施形態において、３．０、もしくは３．２、もしくは３．６を超えるＭｚ／Ｍｗ値、または３．０、もしくは３．２、もしくは３．６から、４．０、もしくは４．５、もしくは５．０、もしくは６．０までの範囲内のＭｚ／Ｍｗ値を有する。また、分枝ポリプロピレンは、３０、もしくは３５、もしくは４０を超えるＭｚ／Ｍｎ、または３０、もしくは３５、もしくは４０から、４４，もしくは４８、もしくは５０、もしくは５５、もしくは６０までの範囲内のＭｚ／Ｍｎを有する。また、分枝ポリプロピレンは、任意の実施形態では、少なくとも５、もしくは６、もしくは８、もしくは１０のＭｚ／Ｍｎ、または５、もしくは６、もしくは８、もしくは１０から、１６、もしくは１８、もしくは２０までの範囲内のＭｚ／Ｍｎを有する。

【００４１】

分枝ポリプロピレンは、ピーク伸長粘度の増大で証明されるような、改善された歪み硬化（線状ポリプロピレンと比較して）を有する。任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、０．０１／ｓｅｃ（１９０℃）の歪み速度において、５０、もしくは５５、もしくは６０ｋＰａ・秒を超えるピーク伸長粘度（アニールした）、または５０、もしくは５５、もしくは６０ｋＰａ・秒から、５００、もしくは５５０、もしくは６００ｋＰａ・秒までの範囲内のピーク伸長粘度（アニールした）を有する。任意の実施形態では、分枝ポリプロピレンは、０．０１／ｓｅｃの歪み速度（１９０℃）において、５００、もしくは５５０、もしくは６００ｋＰａ・秒を超えるピーク伸長粘度（アニールした）、または５００、もしくは５５０、もしくは６００ｋＰａ・秒から、２０００、もしくは２５００、もしくは３０００ｋＰａ・秒までの範囲内のピーク伸長粘度（アニールした）を有する。

【００４２】

（ポリプロピレン組成物）

任意の実施形態では、上記のような分枝ポリプロピレン、および低分子量ポリオレフィンを含む（または、それらから本質的になる）ポリプロピレン組成物が開示される。任意の実施形態では、組成物は、低分子量ポリオレフィンおよび分枝ポリプロピレンの質量に対して５または１０質量％から、１５、または２０、または２５、または３０、または３５、または４０質量％までの範囲内の低分子量ポリオレフィンを含む。最も好ましくは、組成物の残りは、分枝ポリプロピレンおよび添加剤である。

任意の実施形態では、ポリプロピレン組成物は、同じ歪み速度における１９０℃での伸長レオロジーにより測定されたときの、分枝ポリプロピレン単独により示される歪み硬化の少なくとも９０％または９５％を示す。また、任意の実施形態では、ポリプロピレン組成物は、１９０℃での微小振幅振動性分光法（small-amplitude oscillatory spectroscopy）により決定されたとき、分枝ポリプロピレン単独と比較して、５００ｒａｄ／秒で、少なくとも１０％または５％低い複素粘度を示す。任意の実施形態では、その組成物は、発泡成形品、熱成形品、および／または押出品へと形成されてもよい。望ましい物品には、カップ、プレート、食品コンテナ、および絶縁コンテナが含まれる。

「低分子量ポリオレフィン」は、８０，０００または１００，０００ｇ／ｍｏｌ以下の重量平均分子量を有するポリオレフィンポリマーであり、好ましくは、エチレンおよびＣ４－Ｃ１０由来単位を含み、最も好ましくは、プロピレン由来単位を含み、かつエチレン由来単位を含んでもよい。任意の実施形態では、低分子量ポリオレフィンは、少なくとも

５０、もしくは１００、もしくは２００、もしくは５００ｇ／１０分のメルトフローレート（２３０℃／２．１６ｋｇ）、または５０、もしくは１００、もしくは２００、もしくは５００ｇ／１０分から、１５００、もしくは２０００、もしくは５０００ｇ／１０分までの範囲内のメルトフローレート（２３０℃／２．１６ｋｇ）を有する。

【００４３】

任意の実施形態では、低分子量ポリオレフィンは、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー、ポリエチレンホモポリマー、ポリエチレンコポリマー、およびそれらの混合物からなる群から選択される。最も好ましくは、低分子量ポリオレフィンは、ポリプロピレンホモポリマーであり、１または２質量％未満のエチレンまたはＣ４－Ｃ１０由来単位を含むことを意味する。

任意の実施形態では、低分子量ポリオレフィンは、５、または４、または３未満のＭｗ／Ｍｎを有する。

組成物は、分枝ポリプロピレン単独よりも加工可能であるが、独立気泡構造を形成するための望ましいレベルの歪み硬化を維持するので、熱成形品、および特に発泡成形品に適切である。したがって、任意の実施形態では、発泡成形品、熱成形品、および／または押出品は、分枝ポリプロピレンおよびポリプロピレンホモポリマーの質量に対して９５から６０質量％までの範囲内の、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）、および０．１～２０ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレートを有する、分枝ポリプロピレンならびに少量の添加剤と；分枝ポリプロピレンおよびポリプロピレンホモポリマーの質量に対して５から４０質量％までの範囲内の、少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレートを有するポリプロピレンホモポリマーとを含むポリプロピレン組成物を含み、ここで、そのポリプロピレン組成物は、０．５から４０ｇ／１０分までの範囲内のメルトフローレート、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有し、かつ分枝ポリプロピレンにより示される歪み硬化の少なくとも９０％を示す。

【００４４】

ほぼあらゆる混合技術を、成分を合わせ、ポリプロピレン組成物を生成するために使用できる。望ましくは、本発明のプロセスは、線状ポリプロピレンを有機過酸化物と合わせて、分枝ポリプロピレンを得るステップと；分枝ポリプロピレンを低分子量ポリオレフィンと合わせて、ポリプロピレン組成物を得るステップとを含む。望ましくは、低分子量ポリオレフィンおよび分枝ポリプロピレンの質量に対して５または１０質量％から、１５、または２０、または２５、または３０、または３５、または４０質量％までの範囲内の低分子量ポリオレフィンが合わせられる。残りは、抗酸化剤、充填剤、および当技術分野において公知の他の添加剤などの添加剤を含むか、または含まない分枝ポリプロピレンである。その成分は、最も好ましくは、高分子原料を溶融させるが分解温度よりも低い温度、好ましくは１９０から２６０℃までの範囲内の温度で作動する、一軸または二軸スクリュー押出機を使用して溶融混合される。

【００４５】

任意の実施形態では、低分子量ポリオレフィンは、押出機に直接供給することにより、好ましくは、その固体形態で押出機に直接供給することにより、またはより高い分子量のポリオレフィンを含む低分子量ポリオレフィンのマスターブレンドを初めに形成することにより、他の原料と合わせられる。

任意の実施形態では、ポリプロピレン組成物を生成するためのプロセスは、１０から４０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有する線状ポリプロピレンを、有機過酸化物と合わせて、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有する分枝ポリプロピレンを得るステップであって、ここで、分枝ポリプロピレンの溶融強度が、線状ポリプロピレンの溶融強度を超える、ステップと；０．１～２０ｇ／１０分の範囲内のメルトフローレート、および少なくとも５のＭｗ／Ｍｎを有する分枝ポリプロピレンを、分枝ポリプロピレンおよびポリプロピレンホモポリマーの質量に対して５から４０質量％までの範囲内の、少なくとも５０ｇ／１０分のメルトフローレートおよび５未満のＭｗ／Ｍｎを有するポリプロピレンホモポリマーと合わせて、ポリプロピレン組成物を得るステップ

とを含み、ここで、そのポリプロピレン組成物は、０．５から４０ｇ／１０分までの範囲内のメルトフローレート、２０から８０ｃＮまでの範囲内の溶融強度（１９０℃）を有し、かつ分枝ポリプロピレンにより示される歪み硬化の少なくとも９０％を示す。

【００４６】

本発明のポリプロピレン組成物およびプロセスに関する、それらを得るための、本明細書に開示される様々な記述要素および数値範囲は、本発明を記載するために他の記述要素および数値範囲と組み合わせることができ、さらに、所与の要素に関して、あらゆる数的上限は、本明細書に記載されたあらゆる数的下限と組み合わせることができ、これには、そのような組合せを可能とする管轄における例が含まれる。

【実施例】

【００４７】

本発明の特徴を、以下の非限定的な例で実証する。初めに、試験方法および実験手順を記載する。

ＭＦＲ。２３０℃で、２．１６ｋｇの荷重を用いる、ＡＳＴＭ Ｄ１２３８。

【００４８】

ＤＲＩを使用する分子量決定（ＧＰＣ－３Ｄ）。この方法は、本明細書に記載されたポリマーの分子量のモーメントを決定するために使用される２つの異なる方法、示されているように、いわゆる「ＧＰＣ－３Ｄ」法および「ＧＰＣ－４Ｄ」法のうちの最初のものを記載し、各々が、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）に基づいているが、異なる検出方法を使用する。ＧＰＣ－３Ｄ法では、３つのインライン検出器である、示差屈折率検出器（ＤＲＩ）、光錯乱（ＬＳ）検出器、および粘度計を備えた高温ゲル浸透クロマトグラフィー（Ａｇｉｌｅｎｔ ＰＬ－２２０）を使用することにより、数平均分子量（Ｍｎ）値を決定した。３つのＡｇｉｌｅｎｔ ＰＬｇｅｌ １０μｍ Ｍｉｘｅｄ－Ｂ ＬＳカラムを使用した。公称流量は０．５ｍＬ／分であり、公称注入体積は３００μＬである。様々なトランスファーライン、カラム、粘度計、および示差屈折計（ＤＲＩ検出器）を、１４５℃で維持されたオーブン中に収容した。抗酸化剤として６グラムのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を４リットルのＡｌｄｒｉｃｈ試薬グレードの１，２，４－トリクロロベンゼン（ＴＣＢ）中に溶解することにより、実験用の溶媒を調製する。その後、ＴＣＢ混合物を、０．１μｍテフロン（登録商標）フィルターを通して濾過する。その後、そのＴＣＢを、ＧＰＣ－３Ｄに進入させる前に、オンラインデガッサで脱気する。ポリマー溶液を、ガラス製容器中に乾燥ポリマーを配置し、所望量のＴＣＢを添加し、その後、約２時間、連続的に振盪しながら１６０℃で混合物を加熱することにより調製した。全ての量は、質量分析により測定された。質量／体積単位のポリマー濃度を表すように使用されるＴＣＢ密度は、２３℃で１．４６３ｇ／ｍｌ、および１４５℃で１．２８４ｇ／ｍｌであった。注入濃度は、０．５から２．０ｍｇ／ｍｌまでであり、より低い濃度は、より高い分子量の試料のために使用される。各試料を実行する前に、ＤＲＩ検出器および粘度計をパージした。その後、装置中の流量を、０．５ｍｌ／分まで増大させ、ＤＲＩを、第１の試料を注入する前に、８時間安定させる。試料を実行する少なくとも１～１．５時間前に、ＬＳレーザーの電源を入れる。クロマトグラムにおける各点の濃度「ｃ」を、式：

$$c = (K_{DRI} / I_{DRI}) / (dn/dc)$$

を使用して、ベースラインが差し引かれたＤＲＩ信号、I_{DRI}から算出し、式中、K_{DRI}が、ＤＲＩの較正により決定された定数であり、（ｄｎ／ｄｃ）が、そのシステムの屈折率増分である。１４５℃でのＴＣＢの屈折率ｎ＝１．５００であり、λ＝６９０ｎｍである。ＧＰＣ－３Ｄ法のこの記載の全体にわたるパラメーターの単位は、濃度が、ｇ／ｃｍ^{3}で表され、分子量が、ｇ／ｍｏｌで表され、および固有粘度が、ｄＬ／ｇで表されるようなものである。

特に断りのない限り、全ての濃度は、ｇ／ｃｍ^{3}で表現され、全ての分子量は、ｇ／ｍｏｌで表現され、および全ての固有粘度は、ｄＬ／ｇで表現される。ＧＰＣ－３ＤまたはＧＰＣ－４Ｄのデータ処理に関して、使用したＭａｒｋ－Ｈｏｕｗｉｎｋ定数は、Ｋ＝０．０００２２９およびａ＝０．７０５であり、ならびにｄｎ／ｄｃ＝０．１０４８ｍＬ／ｍ

ｇであった。Ａ２（入力値）＝０．０００６であった。
【００４９】
Ｉｒ検出器を使用する分子量決定（ＧＰＣ－４Ｄ）。重量平均およびｚ－平均分子量（Ｍｗ、Ｍｚ）の分布およびモーメントを、マルチチャネルバンドフィルタベース赤外線検出器ＩＲ５、１８アングル光散乱検出器（18-angle light scattering detector）、および粘度計を備えた高温ＧＰＣ（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｃｈａｒ　ＧＰＣ－ＩＲ）を使用して、ＧＰＣ－４Ｄを使用して決定したか、またはＧＰＣ－３Ｄにより行われた場合に非常に類似した方法を使用して決定した。３つのＡｇｉｌｅｎｔ　ＰＬｇｅｌ　１０μｍ　Ｍｉｘｅｄ－Ｂ　ＬＳカラムを使用して、ポリマーの分離をもたらした。３００ｐｐｍの抗酸化剤ＢＨＴを含むＡｌｄｒｉｃｈ試薬グレードのＴＣＢを、移動相として使用した。ＴＣＢ混合物を、０．１μｍテフロン（登録商標）フィルターを通して濾過し、ＧＰＣ機器に進入させる前に、オンラインデガッサで脱気する。公称流量は１．０ｍＬ／分であり、公称注入体積は２００μＬである。トランスファーライン、カラム、検出器を含むシステム全体を、１４５℃で維持されたオーブン中に収容した。所定量のポリマー試料を量り、添加された８０μＬのフローマーカー（ヘプタン）を含む標準バイアル中に密閉する。オートサンプラーにバイアルを装填した後、ポリマーを、８ｍＬの添加されたＴＣＢ溶媒で、機器中で自動的に溶解する。そのポリマーを、約２時間、連続的に振盪しながら１６０℃で溶解させた。濃度計算で使用したＴＣＢ密度は、２３℃で１．４６３ｇ／ｍｌ、および１４５℃で１．２８４ｇ／ｍｌであった。試料溶液濃度は、０．２から２．０ｍｇ／ｍｌまでであり、より低い濃度は、より高い分子量の試料のために使用される。
【００５０】
クロマトグラムにおける各点の濃度「ｃ」を、以下の式：
ｃ＝βＩ
を使用して、ベースラインが差し引かれたＩＲ５広帯域信号強度「Ｉ」から算出し、式中、βが、ポリプロピレン基準を用いて決定された質量定数である。質量回収率を、濃度クロマトグラフィーの積分面積の溶出体積に対する比、および予め決定した濃度に注入ループ体積を乗じたものと等しい注入質量から算出する。
普遍的な較正関係を、７００ｇ／ｍｏｌから１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌまでの範囲の、一連の単分散ポリスチレン（ＰＳ）標準を用いて実施されるカラム較正と組み合わせることにより、従来の分子量（ＩＲ　ＭＷ）を決定する。各溶出体積のＭＷを、以下の式：
【数１】

$$\log M = \frac{\log(K_{PS}/K)}{a+1} + \frac{a_{PS}+1}{a+1}\log M_{PS}$$

を用いて算出し、式中、下付き文字「ＰＳ」を有する変数はポリスチレンを表し、下付き文字のないものは、試験試料である。この方法では、a_{PS}＝０．６７であり、K_{PS}＝０．０００１７５である一方で、「Ｋ」および「ａ」は、本明細書で使用されるようなポリプロピレンに関して、０．０００２２９および０．７０５である。ＧＰＣ－３ＤおよびＧＰＣ－４Ｄの両方の、全ての場合で、Ｍｎ、Ｍｗ、およびＭｚの値は、±１０％の精度を有する。
【００５１】
（分枝指数）
２つの圧力変換器とともにホイートストンブリッジ構成で配置された４つの毛細管を備えた、高温のＶｉｓｃｏｔｅｋ社の粘度計を使用して、上記ＧＰＣからの溶出するポリマーの比粘度を決定した。一方の変換器は、検出器にわたる全圧力降下を測定し、ブリッジの両側面間に位置する他方の変換器は、差圧を測定する。粘度計を流れる溶液の比粘度η_sを、それらの出力から算出する。クロマトグラムの各点の固有粘度［η］を、以下の式：
$\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$

から算出し、式中、ｃは濃度であり、ＤＲＩ出力から決定した。

【００５２】

分枝指数（g'_{vis}）を、以下のように、ＧＰＣ－ＤＲＩ－ＬＳ－ＶＩＳ法の出力を使用して算出する。試料の平均固有粘度［η］$_{avg}$を、

【数２】

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

により算出し、式中、総和は、積分限界間のクロマトグラフスライスｉにわたる。

その後、分枝指数ｇ’（ｖｉｓ）を

【数３】

$$g'(vis) = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^{\alpha}}$$

のように定義し、式中、M_vは、ＬＳレーザー分析により決定された分子量に基づく粘度平均分子量である。Ｚ平均分枝指数（g'_{Zave}）を、Ｃｉ＝ポリマーピーク中のスライスｉのポリマー濃度掛けるスライスの質量の２乗Mi^2を使用して算出する。１に近いｇ’（ｖｉｓ）の値は、線状ポリマーを示し、より低い値は、ｇ’（ｖｉｓ）値が減少すると増大する、あるレベルの分枝を示す。

【００５３】

ＳＡＯＳ。小角振動分光法（Small Angle Oscillatory Spectroscopy）を、低い剪断速度での粘度を決定するために使用した。ポリマー試料を、加熱プレス（Ｃａｒｖｅｒ Ｐｒｅｓｓ またはＷａｂａｓｈ Ｐｒｅｓｓのいずれか）を使用し準備して、直径２５ｍｍおよび厚さ２．５ｍｍの円板を作った。剪断減粘性挙動を特徴付けるために、レオメーターＡＲＥＳ－Ｇ２（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）を使用して、温度１９０℃および１０％の固定歪みで、０．０１から５００ｒａｄ／秒までの範囲の角周波数における小角振動剪断測定を行った。その後、データを、剪断速度に応じて粘度に変換した。選択した歪みにより線形変更範囲内の測定が提供されることを保証するために、歪み掃引測定を行った（１００Ｈｚの角周波数で）。Ｔｒｉｏｓソフトウェアを使用して、データを処理した。

【００５４】

伸長レオロジー。ポリプロピレンの歪み硬化挙動を特徴付けるために、アニールした試料を、据え付けたＳＥＲ取付具とともにＤＨＲ－３レオメーター（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）を使用し試験して、伸長における応力を測定した。上記の手順（ＳＡＯＳ）を使用して、試料を準備し、その後、ほぼ長さ１８ｍｍおよび幅１２．７ｍｍの寸法を有する矩形形状へと切り込んだ。測定を、１、５、および１０秒$^{-1}$のＨｅｎｃｋｙ歪み速度ならびに１９０℃の温度で行った。Ｔｒｉｏｓソフトウェアを使用して、データを処理した。試料を、３分間でおよそ２００℃まで加熱することによりアニールして、圧力を用いることなくポリプロピレンペレットを溶融させた。その後、試料を２つのプレート間でさらに３分間加熱し続けながら、１５００ｐｓｉの圧力を加えた。後に、試料をさらに２０分間２００℃で加熱し続けながら、試料に加えられた圧力を除去した。２０分後、さらに２０分間いかなる圧力も加えることなく、試料を水循環で冷却した。本明細書において報告する溶融強度の値は、±１０％の精度を有する。

成分を混合するための手順。表１に表記された成分を、ＺＳＫ３０ｍｍ押出機を使用して溶融混合して、各例の混合物を生成し、ここで、１５～５０質量％（混合物の全ての成分の質量に基づく）の低分子量ポリオレフィン、この場合は、１５５０ＭＦＲのポリプロピレンホモポリマーを、Ｐａｔｔｅｒｓｏｎ Ｄｏｕｂｌｅ Ｃｏｎｅ Ｂｌｅｎｄｅｒで、５０～８５質量％の分枝ポリプロピレンと予備混合した。出力を約１０ｋｇ／時とし、

窒素をホッパーに適用しながら、Ｃｏｐｅｒｉｏｎ Ｗｅｒｎｅｒ ａｎｄ Ｐｆｌｅｉｄｅｒｅｒ ＺＳＫ ３０mm押出機（二軸共回転スクリュー、Ｌ／Ｄ＝３６）へと、乾燥混合物を供給した。押出機のトルクは約５０％、ダイ圧力は約４００ｐｓｉ、およびスクリュー回転数は約２００ｒｐｍであった。融解温度は、約４３５°Ｆ（２２２℃）であった。最後に、水中ペレタイザーを使用して、例の混合物の各々のペレットを生成した。

【００５５】

１９０から２２０℃までの範囲内の温度で、１．５質量％のＰｅｒｋａｄｏｘ（Ａｋｚｏ Ｎｏｂｅｌ）を用いて上記のように作った、チーグラー・ナッタ生成線状ポリプロピレンホモポリマーを溶融押出することにより、分枝ポリプロピレン（ｂ－ＰＰ）を生成した。全ての例示的な混合物において、ｂ－ＰＰは、０．９８未満のｇ’（ｖｉｓ）、４０±５ｃＮの溶融強度、２．０９ｇ／１０分のＭＦＲ、１５のＭｗ／Ｍｎ、および６のＭｚ／Ｍｗを有する。

全ての混合物において、低分子量ポリオレフィン（ＬＭＷ－ＰＯ）は、１５５０ｇ／１０分のＭＦＲおよび２．５のＭｗ／Ｍｎ（ＧＰＣ－３Ｄ）を有する、ポリプロピレンホモポリマー（１００質量％のプロピレン由来単位）であった。

【００５６】

表１の本発明のポリプロピレン組成物の概要：

・例１は、分枝ポリプロピレン（ポリプロピレンホモポリマー、１００質量％のプロピレン由来単位）とＬＭＷ－ＰＯとの８５：１５の混合物であり、その混成物は、１７．５ｃＮの溶融強度を有しており、延伸比は５に近かった。

・例２は、分枝ポリプロピレン（１００質量％のプロピレン由来単位）と、第三者の配合業者により混合されたＰｏｌｙＯｎｅとの５０：５０の混合物であり；その混成物は、２．５ｃＮの溶融強度を有しており、延伸比は１２に近かった。

・例３は、５０：５０の混合物であるが、分枝ポリプロピレンが、ポリマーの質量に対して約０．５５質量％以下のエチレン由来単位を有する。

・例４は、５０：５０の混合物であるが、分枝ポリプロピレンが、１００質量％のプロピレン由来単位を有するポリプロピレンホモポリマーである。

表1.ポリプロピレン組成物

【表１】

例	b-PP:LMW-PO	MFR、g/10 分	GPC 法	Mn、g/mole	Mw、g/mole	Mw/Mn	Mz/Mw
b-PP	100:0	2.09	4D	30,000	460,000	15.2	6.0
1	85:15	7.14	–	–	–	–	–
2	50:50	63.67	3D	24,000	189,000	7.8	5.2
3	50:50	51.14	–	–	–	–	–
4	50:50	49.38	3D	30,000	190,000	6.5	8.2
LMW-PO	0:100	1550	3D	25,000	60,000	2.5	1.7

【００５７】

図４のＳＡＯＳデータは、ポリプロピレン組成物の粘度、したがって加工性が、分枝ポリプロピレン単独以上に改善されることを実証するが、図１～３のデータは、その組成物が、分枝ポリプロピレンからの望ましいレベルの歪み硬化を依然として有することを実証する。このように、ポリプロピレン組成物は、１９０℃での微小振幅振動性分光法により決定されたとき、分枝ポリプロピレンと比較して、５００ｒａｄ／秒で、少なくとも１０％低い複素粘度を示す一方で、好ましくは、その組成物は、同じ歪み速度における、分枝ポリプロピレンにより示される歪み硬化の少なくとも９０％を示す。

【００５８】

本明細書で使用される場合、「から本質的になる」は、特許請求されるポリマーまたは

ポリマー混合物が、指定された成分だけを含み、その測定された特性を１０または２０％以上変更する追加の成分は含まないことを意味し；最も好ましくは、追加の成分または「添加剤」が、組成物の質量に対して５、または４、または３、または２質量％未満のレベルで存在することを意味する。そのような添加剤には、例えば、充填剤、着色剤、抗酸化剤、アルキルラジカル捕捉剤、抗ＵＶ添加剤、酸捕捉剤、スリップ剤、硬化剤および架橋剤、脂肪族化合物および／または環式化合物含有オリゴマーまたはポリマー（「炭化水素樹脂」とも言う）、ならびに本技術分野で公知の他の添加剤が含まれる。

【００５９】

プロセスに関する場合、句「から本質的になる」は、そのプロセスから生成されたポリマー、ポリマー混合物、または物品の特許請求される特性を１０または２０％以上変更するであろう他のプロセスの特徴が、存在しないこと意味する。

「文献による組み込み」の理論が適用される全ての管轄について、試験方法、特許公開、特許、および参照論文の全ては、それらの全体、またはそれらが参照される関連部分についてのいずれかを参照することにより、本明細書に組み込まれる。

【図面】

【図１】

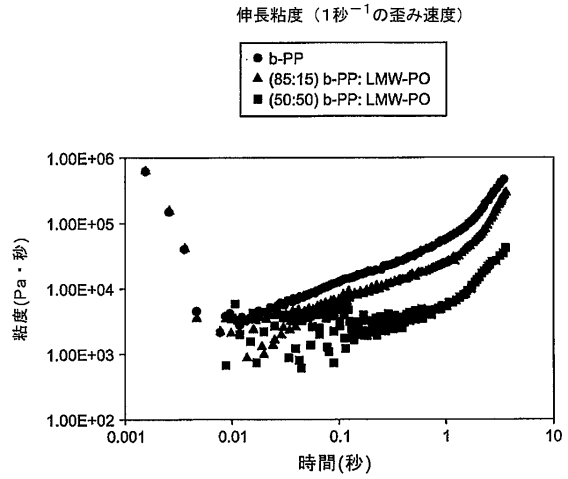


FIG. 1

【図２】

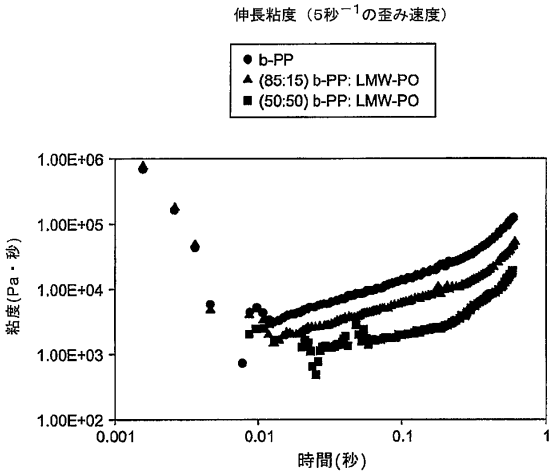


FIG. 2

【図３】

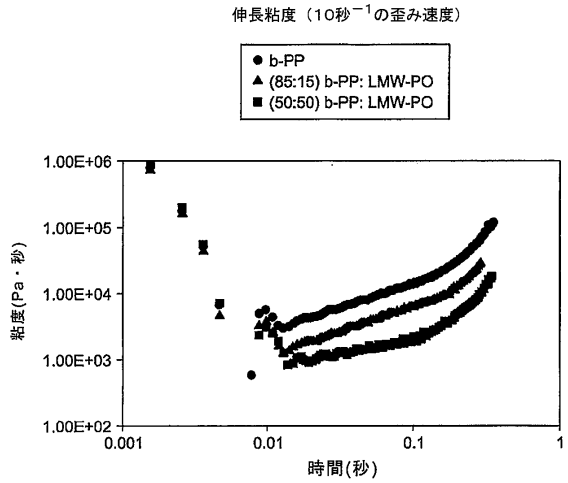


FIG. 3

【図４】

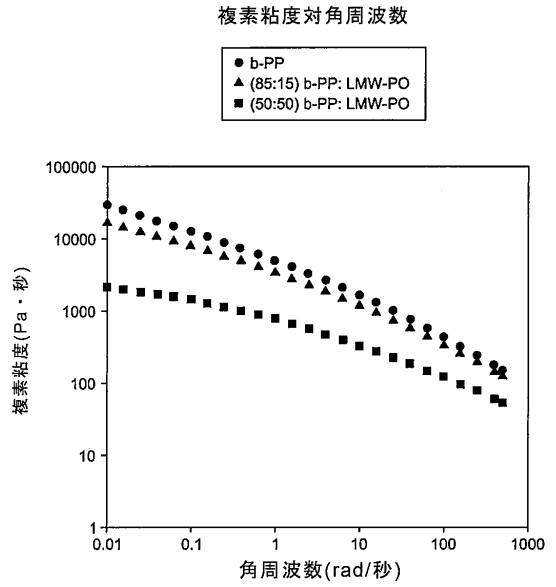


FIG. 4

フロントページの続き

(31)優先権主張番号　62/455,707
(32)優先日　平成29年2月7日(2017.2.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
弁理士　市川 さつき
(74)代理人　100111796
弁理士　服部 博信
(74)代理人　100154988
弁理士　小林 真知
(72)発明者　シュミット サシャ ピー
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７００８ ヒューストン ウェスト トゥウェンティサード ストリート ８０５ ユニット シー
(72)発明者　ペーラート ジョージ ジェイ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７００８ ヒューストン オールストン ストリート １３３８
合議体
審判長　近野 光知
審判官　岡谷 祐哉
審判官　藤井 勲
(56)参考文献　米国特許出願公開第２０１３／０１２３４３１（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１１／０１９３２７２（ＵＳ，Ａ１）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08K
C08L