

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5027378号
(P5027378)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年6月29日(2012.6.29)

(51) Int.Cl.

F I

CO8J 5/18 (2006.01)

CO8J 5/18 CES

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/32 Z

CO8F 210/06 (2006.01)

CO8F 210/06

CO8L 23/14 (2006.01)

CO8L 23/14

請求項の数 6 (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2003-542247 (P2003-542247)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成14年11月5日 (2002.11.5)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2005-508416 (P2005-508416A)		エルシー
(43) 公表日	平成17年3月31日 (2005.3.31)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/035566		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02003/040202		O
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成17年9月5日 (2005.9.5)		弁理士 小林 浩
審判番号	不服2009-350 (P2009-350/J1)	(74) 代理人	100095360
審判請求日	平成21年1月5日 (2009.1.5)		弁理士 片山 英二
(31) 優先権主張番号	60/338,881	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成13年11月6日 (2001.11.6)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128484
(31) 優先権主張番号	10/139,786		弁理士 井口 司
(32) 優先日	平成14年5月5日 (2002.5.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アイソタクチックプロピレンコポリマー類を含むフィルム類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) (A) 少なくとも60重量パーセントのプロピレンに由来する単位、および、(B) 少なくとも3重量パーセントのエチレンに由来する単位を含むコポリマー (第1の成分) であり、前記第1の成分は下記 (i) ~ (v) の全ての特徴を有し、

(i) 14.6および15.7ppmにおける位置エラー(regio-error)に対応する¹³C NMRピークであって同等の強度のピーク

(ii) 1.4より大きいB値、

(iii) -1.20より大きい歪み指数(Skewness index) S_{ix} 、

(iv) 本質的に変化しない T_{me} 、および、前記コポリマー中のモノマー量が増加すると減少する T_{max} を有するDSCカーブ、ならびに、

(v) 製造時にチーグラナーナッタ触媒を用いる点でのみ異なる比較コポリマーよりも多いガンマ形態結晶を示すX線回折パターン、

(2) プロピレン-エチレンコポリマーを含む第2の成分と、を含むシーラント組成物であり、前記シーラント組成物は、4重量パーセントから9重量パーセントのエチレンに由来する単位を含む、シーラント組成物。

【請求項 2】

前記第1の成分が少なくとも5重量パーセントのエチレンに由来する単位を有し、前記第2の成分が1重量パーセント未満のエチレンに由来する単位を有するミニランダムプロ

10

20

ピレンーエチレンコポリマーである、請求項1のシーラント組成物。

【請求項3】

前記第1の成分が、7重量パーセントから15重量パーセントのエチレンに由来する単位を有し、前記第2の成分が、1重量パーセント未満のエチレンに由来する単位を有するミニランダムプロピレンーエチレンコポリマーであり、前記シーラント組成物は5重量パーセントから9重量パーセントのエチレンに由来する単位を有する、請求項1のシーラント組成物。

【請求項4】

前記第1の成分が、8重量パーセントから14重量パーセントのエチレンに由来する単位を有し、前記シーラント組成物が、5重量パーセントから9重量パーセントのエチレンに由来する単位を有する、請求項1のシーラント組成物。

【請求項5】

前記第1の成分が、9重量パーセントから13重量パーセントのエチレンに由来する単位を有する、請求項1のシーラント組成物。

【請求項6】

前記第2の成分が、1重量パーセント未満のエチレンに由来する単位を有するミニランダムプロピレンーエチレンコポリマーである、請求項5のシーラント組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリプロピレンを含むフィルム類に関する。1つの態様においては、本発明はプロピレン、ならびに、エチレンおよび不飽和モノマーの少なくとも1つのアイソタクチックコポリマー類を含むフィルム類に関し、他の態様においては、本発明は少なくとも1つのブレンド成分が、プロピレン、ならびに、エチレンおよび不飽和モノマーの少なくとも1つのコポリマーであるポリマーブレンド類を含むフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

多種多様な形態のポリプロピレンは、ポリマー産業の昔からの主要製品である。その形態によってそれは数多くの望ましい特性を示し、その例としては、靱性（例えばノッチ入りアイゾッド、ダート落下などのような数多くの衝撃試験のいずれかにより測定された）、剛性（例えばヤング率のような、数多くのモジュラス試験のいずれかにより測定された）、透明度、耐薬品性、ならびに耐熱性が挙げられる。相互に対抗する多様な特性（例えば、剛性対靱性）のバランスが必要な、特定の特性の組み合わせが求められる場合が多い。

【0003】

一般的にはホモポリマーである結晶性ポリプロピレンは、好適な機械特性（例えば硬度）および耐薬品特性を示すため、多様な成型品に広く用いられる。耐衝撃性が必要な用途（例えば、自動車部品、機器外装、包装材など）向けには、プロピレンおよびエチレンおよび／または1つ以上の α -オレフィン類のコポリマー、または、結晶性プロピレンと、良好な耐衝撃性を示す1つ以上のポリマー、例えばエチレンープロピレン（EP）および／またはエチレンープロピレンージエン（EPDM）ラバーとのブレンドが用いられる。靱性および／または耐熱性を求められる用途（例えばフィルム類）向けには、好適には前記ポリプロピレンは、比較的低いメルトフロー比（MFR）、または代替の表現では、比較的高い重量平均分子量（ M_w ）、を有する。良好なプロセス特性が必要な用途（例えばファイバー類）向けには、好適には前記プロピレンは、比較的狭い多分散性または分子量分布（MWD）、例えば3.5より低い、を有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

結晶性プロピレンはアイソタクチック構造を有し、チーグラナーナッタ（Z-N）またはメタロセン触媒を用いて容易に製造される。メタロセン触媒は、高アイソタクチックイン

10

20

30

40

50

デックスおよび比較的狭いMWDを有するプロピレンのホモまたはコポリマー類を製造するのに効果的であるが、高 M_w 、例えば300,000より大きい、プロピレンのホモまたはコポリマー類をメタロセン触媒を用いて経済的に製造することは、特に溶液法においては、比較的難しい。その上、前記産業では、特にフィルム用途向けの新規なポリプロピレンポリマー類に、引き続き興味が持ち続けられている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

第1の態様においては、本発明は卓越したマシン方向(MD)引裂特性を有するフィルムに関する。このフィルムは、MD引裂が少なくとも75グラム/ミルである少なくとも1つの層を有し、この層は、

(A) 少なくとも50重量パーセント(wt%)のプロピレン、および、

(B) 少なくとも5wt%のエチレンおよび/または1つ以上の不飽和モノマー類、を含むポリマーから製造される。

【0006】

成分(B)不飽和モノマー類の代表は、 $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン類、 $C_{4\sim 20}$ ジエン類、スチレン性化合物類、およびその他である。好適には前記フィルムは(i)約10より低いヘイズ値、(ii)約65より大きい45度グロス、および、(iii)約100g/ミルより大きい、より好適には約150g/ミルより大きい、さらにより好適には175g/ミルより大きい、ならびに場合によっては200g/ミルより大きい、最も好適には250g/ミルより大きい、さらに最も好適には300g/ミルより大きいダート値、のうち少なくとも1つを有する。

【0007】

第2の態様においては、本発明は、少なくとも1層の、約14.6および約15.7ppmにおける領域エラーに対応する ^{13}C NMRピークを有し、そのピークはほとんど同じ強度であることにより特徴づけられるアイソタクチックプロピレンホモポリマーを含むポリマーを含むフィルムである。好適には、前記プロピレンホモポリマーは、実質的にアイソタクチックなプロピレン配列、すなわち、 ^{13}C NMRで測定されたアイソタクチックトリアド(mm)が約0.85より大きい配列、を有することにより特徴づけられる。これらのプロピレンホモポリマー類は、一般的には、チーグラ-ナッタ触媒を用い製造された同等のポリプロピレンホモポリマーよりも、少なくとも50%以上多いこの領域エラーを有する。本明細書中で用いる「同等の」ポリプロピレンとは、同一の、すなわちプラスまたはマイナス10wt%以内の重量平均分子量を有するアイソタクチックプロピレンホモポリマーを意味する。

【0008】

第3の態様においては、本発明は、少なくとも1層の、プロピレン、エチレン、および場合により1つ以上の不飽和性モノマー類、例えば $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン類、 $C_{4\sim 20}$ ジエン類、ビニル芳香族化合物類(例えばスチレン)などのコポリマーを含むフィルムである。これらのコポリマー類は、少なくとも約60重量パーセント(wt%)のプロピレン由来単位、約0.1~35wt%のエチレン由来単位、および0から約35wt%の1つ以上の不飽和モノマー類由来単位を含み、ただしエチレンおよび不飽和モノマー由来単位の合計重量パーセントは約40を超えないことで特徴づけられる。これらのモノマー類はまた、以下の特性のうち少なくとも1つを有することで特徴づけられる。(i)約14.6および約15.7ppmにおける領域エラー(regio-error)に対応する、ほとんど同じ強度の ^{13}C NMRピーク、(ii)前記コポリマー中の前記モノマーの含有量、すなわちエチレンおよび/または前記不飽和モノマー(類)由来単位が少なくとも約3wt%の場合に、約1.4より大きいB値、(iii)約-1.2より大きい歪み指数(skewness index) S_{ix} 、(iv)本質的に変化しない T_{me} 、および、前記コポリマー中の前記モノマー量、すなわちエチレンおよび/または前記不飽和モノマー(類)由来単位が増加すると減少する T_{max} を有するDSCカーブ、ならびに、(v)チーグラ-ナッタ(Z-N)触媒で製造された比較ポリ

10

20

30

40

50

マーよりも多いガンマ形態結晶を示すX線回折パターン。一般的には、この態様のコポリマー類は、これらの特性のうち少なくとも2つを有することにより特徴づけられる。この態様のコポリマー類の特定のもの、これらの特性のうち少なくとも3つを有することにより特徴づけられ、この態様の他のコポリマー類は、これらの特性のうち少なくとも4つまたは5つすべての特性により特徴づけられる。

【0009】

上記サブパラグラフ(v)のX線特性に関し、「比較」コポリマーは、10wt%以内で同一のモノマー組成、および、10wt%以内で同一の M_w を有するものである。例えば、前記プロピレン/エチレン/1-ヘキセンコポリマーが9wt%エチレンおよび1wt%1-ヘキセンであり、 M_w が250,000である場合、比較ポリマーは、8.1~9.9wt%エチレン、0.9~1.1wt%の1-ヘキセン、および、225,000から275,000の間の M_w を有し、チーグラ-ナッタ触媒で製造されたものだろう。

【0010】

第4の態様において、本発明は、プロピレンおよび1つ以上の不飽和モノマー類を含むコポリマーを少なくとも1層含むフィルムである。これらのコポリマー類は、少なくとも約60wt%のプロピレン由来単位、および約0.1から40の間の不飽和モノマー由来単位を有することにより特徴づけられる。これらのモノマー類はまた、以下の特性のうち少なくとも1つを有することで特徴づけられる。(i)約14.6および約15.7ppmにおける領域エラー(regio-error)に対応する、ほとんど同じ強度の ^{13}C NMRピーク、(ii)前記コポリマー中の前記モノマーの含有量、すなわち前記不飽和モノマー(類)由来単位が少なくとも約3wt%の場合に、約1.4より大きいB値、(iii)約-1.2より大きい歪み指数(skewness index) S_{ix} 、(iv)本質的に変化しない T_{me} 、および、前記コポリマー中の前記モノマー量、すなわち前記不飽和モノマー(類)由来単位が増加すると減少する T_{max} を有するDSCカーブ、ならびに、(v)チーグラ-ナッタ(Z-N)触媒で製造された比較ポリマーよりも多いガンマ形態結晶を示すX線回折パターン。一般的には、この態様のコポリマー類は、これらの特性のうち少なくとも2つを有することにより特徴づけられる。この態様のコポリマー類の特定のもの、これらの特性のうち少なくとも3つを有することにより特徴づけられ、この態様の他のコポリマー類は、これらの特性のうち少なくとも4つまたは5つすべての特性により特徴づけられる。

【0011】

第5の態様において、本発明は、少なくとも1層の2つ以上のポリマーのブレンドを含むフィルムであり、前記ブレンドの少なくとも1つの成分、すなわち第1成分は、(i)第3および第4の態様に記載のプロピレン/エチレンおよびプロピレン/不飽和モノマーコポリマー(場合により、個別におよびまとめて「P/E*コポリマー」または類似の語でよばれる)のうち1つ以上、および、(ii)第2の態様のプロピレンホモポリマー(場合により「P*ホモポリマー」または類似の語で呼ばれる)のうち1つ以上、のうち少なくとも1つを含む。第1の成分がブレンドの少なくとも約50重量パーセント含まれることが好適だが、ブレンド中の各ポリマー成分の量は大きく変更可能である。ブレンドは、均一または不均一相性のどちらでもよい。後者の場合、P*ホモポリマーおよび/またはP/E*コポリマーは、連続または不連続(例えば分散)相のどちらでもよい。

【0012】

P/E*コポリマー類は、P/Eコポリマー類の独自のサブセットである。本開示の目的のためには、P/Eコポリマー類は、50重量パーセント以上のプロピレンを含み、EP(エチレン-プロピレン)コポリマー類は、51重量パーセント以上のエチレンを含む。本明細書中で「プロピレンを...含む」、「エチレンを...含む」および類似の語は、それら自身のコンパウンドではなく、ポリマーがプロピレン、エチレン、その他から由来する単位を含むことを意味する。

【0013】

第5の態様のブレンド中の他のポリマー成分(類)は、ブレンドの第1の成分を含むP*

10

20

30

40

50

および／またはP/E*ポリマー以外の、1つ以上の熱可塑性樹脂であってもよい。一般的小さいおおよび好適には、この他のポリマー（類）は、ポリエチレン、エチレン／ α -オレフィン（例えば、LLDPE、HDPE、LDPEなど）、ブチレン／ α -オレフィン、エチレン／スチレンなどのうち1つ以上のようなポリオレフィンである。前記ブレンドは、これらの他の成分を、ブレンドの全重量に対していかなる重量パーセント含んでいてもよい。

【0014】

本発明の他の態様は、本発明のフィルム類より製造された物品、およびこれらの物品を製造する方法を含む。説明となる物品は、食品および非食品包装フィルム類、ボトル類、テープ類、リボン類、押出コーティング類などを含む。これらの物品の多くは、多層のフィルムを含む。これらの物品を製造するために用いるプロセスは、ブ라운フィルム、キャストフィルム、カレンダーリング、押出コーティング、2軸延伸および圧縮成型を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

分子量

本発明に用いる重量平均分子量(M_w)は広範に変更可能だが、しかし一般的には約30,000から1,000,000(M_w の上限または下限は、実務上の配慮でのみ決定されたとの認識のもとで)の間である。好適には、最小の M_w は約50,000、より好適には約75,000、および、さらにより好適には100,000である。「高分子量」、「高重量平均分子量」、「高 M_w 」および類似の語は、重量平均分子量が少なくとも約250,000、好適には少なくとも約300,000、およびより好適には350,000、およびさらに好適には少なくとも約400,000であることを意味する。

【0016】

多分散性

本発明のフィルム類に用いるポリマーの多分散性は、一般的に約2から約6の間である。「狭多分散性」、「狭分子量分布」、「狭MWD」および類似の語は、重量平均分子量(M_w)に対する数平均分子量(M_n)の比率(M_w/M_n)が約3.5より小さく、好適には約3.0より小さく、さらに好適には約2.8より小さく、さらに好適には約2.5より小さく、および、最も好適には約2.3より小さいことを意味する。押出コーティング用途に用いるポリマー類は、一般的に狭多分散性を有する。

本発明のフィルム類で用いるポリマーブレンドの多分散性は、各ブレンド成分の分子量にある程度依存し、ブレンドの各ポリマー成分の多分散性より大きい場合がある。特に、以下に開示されるような複数反応器プロセスのいずれかを用いて製造されるブレンド類は、約2までから約100以上の、広範囲の多分散性を有していてもよい。好適には、そのようなブレンド類の M_w/M_n は約2から約50の間であり、より好適には約2から約20の間であり、最も好適には約2から約10の間である。

【0017】

ゲル透過クロマトグラフィー

【0018】

結晶性プロピレンポリマーの分子量分布は、4つの直線混合ベッドカラム(Polymer Laboratories製(20ミクロン粒径))を装着した、Polymer Laboratories製PL-GPC-220高温クロマトグラフィーユニットによる、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定される。オープン温度は160℃であり、オートサンプラー熱領域は160℃であり、および、暖領域は145℃である。溶媒は、200ppmの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを含む、1,2,4-トリクロロベンゼンである。流速は1.0ミリリットル/分であり、1回の注入量は100マイクロリットルである。サンプルを、窒素パージされた200ppmの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを含む1,2,4-トリクロロベンゼンに溶解して、2.5時間160℃で緩やかに混合し、注入用の約0.2重量%のサンプル溶液を調製する。

【0019】

分子量分布は、狭い分子量分布を持つ標準ポリスチレン (Polymer Laboratories 製、580～7,500,000 g/mol の範囲の EasiCal PS1) をその溶出容積と組み合わせて使用することによって推定する。相当するポリプロピレン分子量は、ポリプロピレンに対する適切な Mark-Houwink 係数 (Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, および A. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763～3782 (1984) に記載) およびポリスチレン (E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971) に記載) を用いて、次の Mark-Houwink 式:

$$\{N\} = KM^a$$

[式中、 $K_{PP} = 1.90 \times 10^{-4}$ 、 $a_{PP} = 0.725$ 、および、 $K_{PS} = 1.26 \times 10^{-4}$ 、 $a_{PS} = 0.702$ である。]

により決定される。

【0020】

示差走査熱量測定

示差走査熱量測定 (DSC) は、半結晶性ポリマー類の熔融および結晶化を調査するために用いられる一般的な技術である。半結晶性ポリマー類を研究するための DSC 測定の一般的原理および DSC の用途は、標準のテキストに記載されている (例えば、E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981)。本発明の実施に用いるコポリマー類の特定のものは、コポリマー中の不飽和モノマーの量の増加に伴い、実質的に同一のままである T_{me} および低下する T_{max} を有する DSC カーブにより特徴づけられる。 T_{me} は熔融が終了する温度を意味する。 T_{max} はピーク熔融温度を意味する。

【0021】

示差走査熱量測定 (DSC) 分析は、TA Instruments, Inc 製のモデル Q1000 DSC を用いて決定される。DSC のキャリブレーションは以下を行う。最初に、サンプルをのせていないアルミニウム DSC パンで、 -90°C から 290°C で DSC を稼働させ、ベースラインを得る。次に、7 ミリグラムの新たなインジウムのサンプルを、サンプルを 180°C まで加熱し、サンプルを 140°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却し、サンプルを 140°C の等温で 1 分間維持し、サンプルを 140°C から 180°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で加熱し、分析する。インジウムサンプルの融解熱および熔融開始を測定し、熔融開始が 15.6°C から 0.5°C 以内および融解熱が 28.71 J/g から 0.5 J/g 以内となるようチェックする。続いて DSC パン内で、脱イオン水の新鮮なサンプルの小滴を、 25°C から -30°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却して分析する。サンプルを -30°C で 2 分間等温に保ち、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で 30°C まで加熱する。熔融開始を測定し、 0°C から 0.5°C 以内となるようにチェックする。

【0022】

プロピレンサンプルを薄いフィルムに 190°C の温度でプレスする。約 5 から 8 mg のサンプルを秤量し、DSC パン上に配置する。蓋をパンに圧着し、閉じた雰囲気を確認する。サンプルパンを DSC セルに配置し、約 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ の高速度で融点から約 30°C 高い温度に加熱する。サンプルを約 3 分間その温度に維持する。続いて、サンプルを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で -40°C まで冷却し、3 分間等温で維持する。つづいて、サンプルを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で完全に熔融するまで加熱する。ピーク熔融温度、結晶開始およびピーク温度、溶解熱および結晶熱、 T_{me} 、ならびにその他所定の DSC 分析のため、得られるエンタルピー曲線进行分析する。

【0023】

B 値

「高 B 値」および類似の語は、プロピレンとエチレンのコポリマー、または、プロピレ

10

20

30

40

50

ン、エチレン、および少なくとも1つの不飽和モノマーのコポリマーのエチレン単位が、ランダムではない状態でポリマー鎖全体に分布していることを意味する。B値は0から2の範囲をとり、1はモノマー単位の完全にランダムな分布を示す。B値が高いほど、コポリマー中のモノマー分布が変化している。B値が低いほど、コポリマー中のモノマー分布はより塊状であるかまたは集合性である。本発明のポリマー類の高B値は、一般的に少なくとも約1.3、好適には少なくとも約1.4、さらに好適には少なくとも約1.5、ならびに最も好適には少なくとも約1.7である。B値は以下のように算出される。

【0024】

プロピレン／エチレンコポリマーのBは、

【数1】

$$B = \frac{f(EP + PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

[式中、f(EP + PE) = EPおよびPEダイアドフラクションの合計、F_EおよびF_P = コポリマー中のエチレンおよびプロピレンそれぞれのモルフラクションである]で決定される。B値は、他のコポリマー類においては各コポリマーダイアドを割り当てることにより、類似の手法で算出可能である。例えば、プロピレン／1-オクテンコポリマーのB値の算出は、以下の式を用いる。

【数2】

$$B = \frac{f(OP + PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

【0025】

メタロセン触媒を用い製造されたプロピレンポリマー類では、B値は一般的に1.1から1.3である。幾何拘束触媒を用い製造されたプロピレンポリマー類では、B値は一般的に0.9から1.0である。対照的に、一般的に活性化された、非メタロセン、金属中心ヘテロアリールリガンド触媒を用い製造される本発明のポリマー類のB値は約1.4より高く、一般的には約1.5から約1.85の間である。言い換えるとこれは、本発明のP/E*コポリマーはいずれも、所定のパーセンテージのエチレンにおけるプロピレンブロックの長さが比較的短いばかりではなく、あったとしても非常に少なく、3つ以上の連続したエチレン挿入の長い配列が、コポリマー中のエチレン含有量が非常に高くなるまでコポリマー中に存在することを意味する。図1および以下の表のデータは説明的なものである。触媒は活性化、非メタロセン、金属中心ヘテロアリールリガンド触媒類であり、これらはP/E*ポリマー類を製造した。触媒Eはメタロセン触媒であり、これはP/E*ポリマー類を製造しなかった。興味深いことに、P/E*ポリマー類のB値は、比較的大量のエチレン、例えば>30モル%を含むポリマーでも高いままである。

【0026】

10

20

30

【表 1】

表 A 選択されたプロピレンポリマー類の B 値

番号	説明	MFR (g/10分)	密度 (kg/dm ³)	エチレン (mol %)	領域エラー 14~16 ppm (mol %) (2つの平均)	B	Tmax (°C)	結晶化度 (%) (Hf から)	Tg (°C)
A-1	触媒 I による P/E*	25.8	0.8864	10.6	0.00	1.40	104.7	37.3	-20.9
A-2	触媒 G による HPP	1.9	0.8995	0.0	1.35	無し	139.5	48.7	-6.9
A-3	触媒 G による P/E*	1.7	0.8740	11.8	0.24	1.67	63.3	24.4	-23.6
A-4	触媒 G による P/E*	1.5	0.8703	12.9	0.32	1.66	57.7	21.9	-24.5
A-5	触媒 H による HPP	2.5	0.9021	0.0	1.18	無し	143.5	61.4	-6.0
A-6	触媒 H による P/E*	1.9	0.8928	4.3	0.57	1.77	120.6	48.3	-13.8
A-7	触媒 H による P/E*	2.2	0.8850	8.2	0.47	1.71	96.0	40.5	-19.3
A-8	触媒 H による P/E*	2.3	0.8741	11.8	0.34	1.79	67.9	27.4	-23.7
A-9	触媒 H による P/E*	2	0.8648	15.8	0.24	1.67	53.7	10.5	-27.6
A-10	触媒 H による P/E*	2.0	0.8581	18.6	0.18	1.70	無し	2.6	-29.9

触媒 I は、ジメチルアミドボラン-ビス- η^5 -(2-メチル-4-ナフチルインデン-1-イル)ジルコニウム η^4 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンである。HPP はポリプロピレンホモポリマーを意味する。

【0027】

【表 2】

表 B 選択されたプロピレン/エチレンコポリマー類の B 値

番号	説明	エチレン (wt %)	領域エラー 14~16 ppm (mol %)(2つの平均)	B	Tmax (°C)	結晶化度 (%) (Hf から)	Tg (°C)
B-1	触媒 J による P/E*	1.6	0.37	1.78	138.2	53.9	-8.1
B-2	触媒 J による P/E*	7.7	0.38	1.66	105.6	38.9	-18.5
B-3	触媒 J による P/E*	7.8	0.41	1.61	107.7	39.6	-18.2
B-4	触媒 J による P/E*	12.3	0.31	1.58	74.7	30.7	-22.5
B-5	触媒 J による P/E*	14.8	0.21	1.67	90.6	31.2	-22.9
B-6	触媒 J による P/E*	12.4	0.31	1.61	67.4	20.8	-26.8
B-7	触媒 J による P/E*	14.7	0.30	1.60	78.1	19.9	-25.9
B-8	触媒 J による P/E*	33.7	0.00	1.67	無し	0.0	-39.2
B-9	触媒 J による P/E*	31.3	0.00	1.67	無し	0.0	-39.2
B-10	触媒 J による P/E*	12.0	0.25	1.61	72.4	33.2	-22.8
B-11	触媒 J による P/E*	8.9	0.37	1.63	91.4	40.1	-19.8
B-12	触媒 J による P/E*	8.5	0.44	1.68	101.7	38.7	-20.0
B-13	触媒 J による P/E*	7.6	0.47	1.68	107.6	43.2	-18.8
B-14	触媒 J による P/E*	7.6	0.35	1.64	106.2	42.4	-18.5
B-15	触媒 J による P/E*	8.6	0.33	1.64	104.4	41.0	-19.5
B-16	触媒 J による P/E*	9.6	0.35	1.65	85.5	38.1	-20.6
B-17	触媒 J による P/E*	8.6	0.37	1.63	104.1	41.8	-19.6
B-18	触媒 J による P/E*	8.6	0.34	1.62	90.8	40.8	-19.6
B-19	触媒 J による P/E*	8.6	0.40	1.58	93.3	41.9	-19.2

【0028】

以下に記載のプロセスは、DSC加熱曲線中に比較的広範囲の融点を有する、エチレンおよび場合により $C_4 \sim C_{20}$ α -オレフィン類のプロピレンインターポリマー類の製造に使用可能である。特定の理論のいずれにも拘束されることを欲しないが、新規プロピレン/エチレンインターポリマー類の高 B 値およびそれらの製造方法は、広幅の溶融挙動を生じるポリマー鎖中のエチレン分布を導くと考えられる。図 2 A および 2 B において、例えば、比較実施例（比較実施例 1）のメタロセンを用いて製造したプロピレン/エチレンコポリマーでは比較的狭い溶融ピークが観察されるが、本明細書の教示を基に製造した同様

10

20

30

40

50

のプロピレンとエチレンのコポリマーの溶融ピークは、幅広い融点を示す。このような幅広い溶融挙動は、例えば比較的低いヒートシール開始温度、または、幅広いホットタックおよび／またはヒートシールウィンドウを要する用途において有用である。

【0029】

熱的特性

図3および4はさらに本発明の実施に用いるP/E*ポリマー類の熱特性を説明する。図3は、本発明のP/E*ポリマー類が、同等の結晶性を有する比較対象のメタロセン触媒製プロピレンポリマー類よりも、高いガラス転移温度(T_g)を有することを示す。これは、P/E*コポリマー類が、従来のメタロセン触媒製プロピレンポリマー類よりも良好な耐クリープ性を示すであろうことを意味する。その上、表AのT_{m a x}データは、P/E*コポリマー類がメタロセン触媒製プロピレンコポリマーよりも、同じ結晶性でより低い融点を有することを示す。これは、換言すれば、P/E*ポリマー類は従来のメタロセン触媒製プロピレンポリマー類よりも加工性が良好(例えば、要する熱が低い)であろうことを意味する。

10

【0030】

図4は、P/E*ポリマー類はまた幾何拘束触媒(CGC)を用いて製造されたプロピレンポリマーよりも同等のエチレン含有量でより低いT_gを有することを表し、換言すると、P/E*ポリマー類はCGCプロピレンポリマー類よりもより良好な低温強度を示すであろうことを意味し、これはP/E*ポリマー類を食品包装用途において魅力的にする。

20

【0031】

昇温溶出分別

結晶性連鎖長分布の決定は、予備スケールで昇温溶出分別(TREF)を用い行うことが可能である。各フラクションの相対質量は、より連続的な分布を推定する根拠として使用可能である。L. Wild, et al., Journal of Polymer Science: Polymer Physics ED., 20, 441 (1982)は、サンプルサイズを縮小し、質量検出器を加え、溶出温度の関数として分布の連続的表示を生成した。この縮小バージョン、分析昇温溶出分別(ATREF)はフラクションを実際に分離することには関係せず、しかし、フラクションの質量分布をより正確に決定することに関係する。

30

【0032】

TREFはもともとエチレンおよび高級α-オレフィン類のコポリマー類に適用されたが、これはまたプロピレンとエチレン(または高級α-オレフィン類)のコポリマー類の分析に使用可能でもある。プロピレンのコポリマー類の分析は、純粋なアイソタクチックプロピレンの溶解および結晶化のため高い温度を要し、しかし、関連のほとんどの共重合生成物は、エチレンのコポリマー類において観察されたものと同様の温度で溶出する。以下の表は、プロピレンのコポリマー類の分析に用いた条件の概要である。特に記載が無い限り、TREFの条件は、Wild, et al. (前記)および、Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp., 45, 25 (1990)のものと一致する。

【0033】

40

【表 3】

表C TRE Fに用いたパラメータ

パラメータ	説明
カラム種類およびサイズ	間隙容量1.5ccのステンレス鋼ショット
物質検出器	単一ビームの2920cm ⁻¹ における赤外検出器
インジェクション温度	150℃
温度制御装置	GCオープン
溶媒	1, 2, 4-トリクロロベンゼン
濃度	0.1から0.3% (重量/重量)
冷却速度1	140℃ to 120℃ @ -6.0℃/分
冷却速度2	120℃ to 44.5℃ @ -0.1℃/分
冷却速度3	44.5℃ to 20℃ @ -0.3℃/分
加熱速度	20℃ to 140℃ @ 1.8℃/分
データ取得速度	12/分

10

【0034】

TRE Fから得られたデータは、溶出温度の関数として、正規化された重量フラクションのプロットとして表される。分離の機構はエチレンのコポリマー類のものと類似であり、ここで結晶性成分（エチレン）のモル含有量は、溶出温度を決定する主要な要因である。プロピレンのコポリマー類の場合、溶出温度を主に決定するのはアイソタクチックプロピレン単位のモル含有量である。図5は、メタロセンにより製造されたプロピレン/エチレンコポリマーに期待される典型的なタイプの分布、およびP/E*コポリマー類の例を表す。

20

【0035】

図5のメタロセン曲線の形は、均質性コポリマーに一般的なものである。この形は、特有のランダムなコモノマーの組み込みに起因する。この曲線の形の顕著な特徴は、高い溶出温度における曲線の鋭さまたは急勾配と比較した、低い溶出温度におけるテイリング（tailing）である。この種の非対称性を反映する統計量は、歪みである。式1は歪み指数、 S_{ix} を、この非対称性の測定値として数学的に表す。

30

【0036】

【数3】

式1.

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

【0037】

値 T_{max} は、TRE F曲線において、50℃から90℃の間で最大重量フラクションが溶出する温度として規定される。 T_i および w_i はそれぞれ、TRE F分布における任意の*i*番目のフラクションの溶出温度および重量フラクションである。30℃より高い溶出の曲線の全面積に関し、分布を正規化した（ w_i の合計が100%と等しい）。従って、この指数は結晶ポリマーの形のみを反映し、非結晶ポリマー（30℃以下でまだ溶液中のポリマー）はいずれも式1に示す計算から除外した。

40

【0038】

ポリマー定義および記載

「ポリマー」は、同一または異なる種類のモノマー類を重合し製造される高分子化合物を意味する。「ポリマー」は、ホモポリマー類、コポリマー類、ターポリマー類、インタ

50

ーポリマー類などを含む。「インターポリマー」の語は、少なくとも2種類のモノマー類またはコモノマー類を重合して製造されるポリマーを意味する。それは、これらに限定されるものではないが、コポリマー類（一般的に2つの異なる種類のモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマー類を指し、しかし、多くの場合3つ以上の異なる種類のモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマーを指す「インターポリマー」と区別無く用いられる）、ターポリマー類（一般的に3つの異なる種類のモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマーを指す）、テトラポリマー類（一般的に4つの異なる種類のモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマーを指す）などを含む。「モノマー」または「コモノマー」の語は同義で用いられ、これらは、ポリマーを製造するために反応器に加えられる重合可能な部分を有する化合物のいずれかを指す。ポリマーが1つ以上のモノマー類を含むと記述される場合、例えばプロピレンおよびエチレンを含むポリマー、においては、ポリマーはもちろんモノマーから由来する単位、例えば $-CH_2CH_2-$ を含み、コモノマーそのもの、例えば $CH_2=CH_2$ ではない。

【0039】

「メタロセン触媒製ポリマー」または類似の語は、メタロセン触媒の存在下で製造されるポリマーのいずれかを意味する。「幾何拘束触媒製ポリマー」、「CGC触媒製ポリマー」または類似の語は、幾何拘束触媒の存在下で製造されるポリマーを意味する。「チーグララーナッタ触媒製ポリマー」、「Z-N触媒製ポリマー」または類似の語は、チーグララーナッタ触媒の存在下で製造されるポリマーを意味する。「メタロセン」は、金属に結合した少なくとも1つの置換または非置換シクロペンタジエニル基を有する金属含有化合物を意味する。本明細書で用いる「幾何拘束触媒」または「CGC」は、米国特許第5,272,236号および5,278,272号に規定および記載されているその語と同一の意味を有する。

【0040】

「ランダムコポリマー」は、モノマーがポリマー鎖全体にランダムに分布するコポリマーを意味する。

【0041】

「プロピレンホモポリマー」および類似の語は、すべての単位が専らまたは実質的にプロピレンから由来するポリマーを意味する。「ポリプロピレンコポリマー」および類似の語は、プロピレンおよびエチレンおよび／または1つ以上の不飽和コモノマー類に由来する単位を含むポリマーを意味する。「コポリマー」の語は、ターポリマー類、テトラポリマー類などを含む。

【0042】

本発明の実施に用いられる不飽和コモノマー類としては、 $C_{4\sim 20}$ α-オレフィン類、特に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-ドデセンなどような $C_{4\sim 12}$ α-オレフィン類； $C_{4\sim 20}$ ジオレフィン類、好適には1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）およびジシクロペンタジエン；スチレン、o-, m-およびp-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルビフェニル、ビニルナフタレンを含む $C_{8\sim 40}$ ビニル芳香族化合物類；ならびに、クロロスチレンおよびフルオロスチレンのようなハロゲン置換 $C_{8\sim 40}$ ビニル芳香族化合物、が挙げられる。本発明の目的のためには、エチレンおよびプロピレンは不飽和コモノマー類の定義には含まれない。

【0043】

本発明の実施に用いるプロピレンコポリマー類は一般的に、コポリマーの少なくとも約60、好適には少なくとも約80、さらに好適には少なくとも約85wt%の量のプロピレン由来の単位を含む。プロピレン／エチレンコポリマー類中のエチレン由来の単位の一般的な量は、少なくとも約0.1、好適には少なくとも約1、および、さらに好適には少なくとも約5wt%であり、これらのコポリマー類中に存在するエチレン由来の単位の最大量は、一般的にはコポリマーの約35wt%を超えず、好適には約30wt%を超えず、

さらに好適には約20wt%を超えない。プロピレン／エチレンコポリマー類中の不飽和モノマー（類）由来の単位の一般的な量は、存在する場合、一般的には、少なくとも約0.01、好適には約1、および、さらに好適には約5wt%であり、これらのコポリマー類中に存在する不飽和モノマー（類）由来の単位の一般的な最大量は、一般的にはコポリマーの約35wt%を超えず、好適には約30wt%を超えず、さらに好適には約20wt%を超えない。エチレンおよびいずれかの不飽和モノマーに由来する単位の合計量は、一般的にコポリマーの約40wt%を超えず、好適には約30wt%を超えず、そして、より好適には約20wt%を超えない。

【0044】

本発明の実施に用いるプロピレンおよび1つ以上の不飽和モノマー類（エチレン以外）を含むコポリマー類はまた、一般的に、コポリマーの少なくとも約60、好適には少なくとも約70、および、より好適には少なくとも約80wt%の量のプロピレン由来の単位を含む。前記コポリマーの1つ以上の不飽和モノマー類は、少なくとも約0.1、好適には少なくとも約1、および、より好適には少なくとも約3重量パーセント含まれ、そして、一般的な最大量はコポリマーの約40wt%を超えず、および、より好適には約30%を超えない。

【0045】

^{13}C NMR

本発明の実施に用いるP/E*ポリマー類は、実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖を有することでさらに特徴づけられる。「実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖」および類似の語は、 ^{13}C NMRで測定したアイソタクチックトリアド（mm）が約0.85より大きく、好適には約0.90より大きく、より好適には約0.92より大きく、最も好適には約0.93より大きい連鎖を意味する。アイソタクチックトリアドは公知であり、例えば、米国特許第5,504,172号およびWO00/01745に記載されており、それらは ^{13}C NMRスペクトルにより決定されたコポリマー分子鎖中のトリアド単位に関するアイソタクチック連鎖について言及する。NMRスペクトルは以下のように決定される。

【0046】

^{13}C NMR分光法は、ポリマー中のモノマーを測定する数多くの公知の方法のうちの1つである。この技術の例として、Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2&3), 201-317 (1989)) 中には、エチレン／ α -オレフィンコポリマー類のモノマー含有量の決定について記述されている。オレフィンインターポリマーのモノマー含有量を決定する基本的な方法は、サンプル中の異なる炭素に対応するピーク強度が、サンプル中の寄与する核の総数に直接比例するような条件下で、 ^{13}C NMRスペクトラムを得ることを含む。この比例関係を確立する方法は公知であり、パルス後の十分な緩和時間の許容、ゲートデカップリング (gated-decoupling) 法の使用、緩和剤の使用などを含む。ピークまたはピーク群の相対的強度は、実際にはコンピュータで生成した積算により得られる。スペクトルを得て、ピークを積算した後に、モノマーに関連づけてピークを帰属する。この帰属は、公知のスペクトルもしくは文献を参照し、または、標準化合物を合成し分析することにより、または、同位体標識モノマーを用いることにより、実施可能である。例えばRandallに記載のように、モノマーのモル%は、モノマーのモル数に対応する積算対インターポリマー中の全てのモノマーのモル数に対応する積算の比率から求められる。

【0047】

このデータは、Varian UNITY Plus 400MHz NMR分光計を用い、100.4MHzの ^{13}C 共鳴周波数に基づいて収集する。緩和剤の存在下、定量的 ^{13}C NMRデータ取得を確実にするよう、取得パラメータを選択する。データは、ゲート ^1H デカップリング、データファイル毎に4000トランジエント (transie

10

20

30

40

50

n t)、7秒のパルス繰返し遅延、24, 200 Hzのスペクトル幅、および、32 kデータポイントのファイルサイズを用い、プローブヘッドを130℃に加熱し取得した。サンプルは、0.025 Mのクロミウムアセチルアセトナート（緩和剤）を含むテトラクロロエタン-d₂/オルトジクロロベンゼンの50/50混合物約3 mLを、10 mm NMRチューブ中の0.4 gサンプルに加えて調製する。チューブのヘッドスペースを、純窒素にて置換することにより酸素をパージする。チューブおよびその内容物をヒートガンにより開始する定期的な還流を用い150℃に加熱し、サンプルを溶解および均質化する。

【0048】

データ収集に続き、化学シフトは21.90 ppmのmmmmペンタドを内部基準とする。

10

【0049】

プロピレン／エチレンコポリマー類において、ポリマー中のパーセントエチレンの算出には以下の手順を用いる。積算領域は以下のように決定される。

【0050】

【表4】

表D：%エチレン決定のための積算領域

領域名	ppm
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	30.4のときピーク
R	30のときピーク
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

20

範囲D = P - (G - Q) / 2、範囲E = R + Q + (G - Q) / 2として計算される。

【0051】

30

【表5】

表E：範囲Dの算出

PPP = (F + A - 0.5 D) / 2	
PPE = D	
EPE = C	
EEE = (E - 0.5 G) / 2	
PEE = G	
PEP = H	
モルP = サムP中心トライアド	
モルE = サムE中心トライアド	
Moles P	= (B + 2A) / 2
Moles E	= (E + G + 0.5B + H) / 2

40

C2値は、上述の2つの方法の平均として算出される（トライアド加重および代数的）が、2つは通常異なる。

【0052】

領域エラーとして得られるプロピレン挿入のモルフラクションは、14.6 ppmおよび

50

15. 7 ppmに現れる2つのメチルの合計の2分の1をプロピレンに起因する14～22 ppmにおける総メチルで除したものと計算される。領域エラーピークのモルパーセントは、モルフラクションの100倍である。

【0053】

トリアドレベル (mm) のアイソタクチック性は、mmトリアド (22.70～21.28 ppm)、mrトリアド (21.28～20.67)、およびrrトリアド (20.67～19.74) の積算から決定される。mmアイソタクチック性は、mmトリアドの強度をmm、mrおよびrrトリアドの合計で除することにより決定される。エチレンコポリマー類では、mr領域は37.5～39 ppm積算を減じることで修正される。mm、mrおよびrrトリアドの領域中にピークを生成する他のモノマー類とのコポリマーでは、これらの領域の積算は、ピークがひとたび同定されたら、標準的なNMR技術を用い干渉するピークの強度を減じることにより、同様に修正される。これは例えば、文献のアサインメント、同位体標識、または公知の他の方法により、様々なレベルのモノマー組込の連続するコポリマーを分析することにより達成可能である。

【0054】

約14.6および約15.7 ppmにおける領域エラーに対応する ^{13}C NMRピークは、成長ポリマー鎖へのプロピレン単位の立体選択的2, 1-挿入エラーの結果であると考えられる。一般的なP/E*ポリマーにおいて、これらのピークの強度はほぼ等しく、これらはホモポリマーまたはコポリマー鎖中への、約0.02から7モルパーセントのプロピレン挿入を表す。いくつかの態様では、これらは約0.005から約20モル%以上のプロピレン挿入を表す。一般的に、領域エラーのレベルが高ければ高いほど、ポリマーの融点およびモジュラスの低下を生じ、領域エラーのレベルが低ければ低いほど、ポリマーの融点およびモジュラスの上昇を生じる。

【0055】

プロピレン以外のモノマー類の性質およびレベルはまた、コポリマーの融点およびモジュラスも制御する。特定の用途のいずれかにおいて、高もしくは低融点または高もしくは低モジュラスのどちらかを有することが望ましい場合がある。領域エラーのレベルは、重合温度、プロセス中のプロピレンおよび他のモノマー類の濃度、(コ)モノマー類の種類、ならびに他の要素を含む、いくつかの方法で制御可能である。多様な個々の触媒構造が本質的に生成する領域エラーは、他の触媒類よりも多かったり、少なかったりする場合がある。例えば、上記表A中では、触媒Gにより製造されたプロピレンホモポリマーは、触媒Hにより製造されたより高い融点を有するプロピレンホモポリマーよりも、高レベルの領域エラーおよび低融点を有する。融点がより高い（またはモジュラスがより高い）ポリマーを所望の場合は、領域エラーが約3モル%のプロピレン挿入よりも少なく、より好適には約1.5モル%のプロピレン挿入よりも少なく、さらに好適には約1.0モル%のプロピレン挿入よりも少なく、および最も好適には約0.5モル%のプロピレン挿入よりも少ないことが好適である。融点（またはモジュラス）がより低いポリマーを所望の場合は、好適には約3モル%のプロピレン挿入よりも高い領域エラーを有し、さらに好適には約6モル%のプロピレン挿入よりも高く、および最も好適には約10モル%のプロピレン挿入よりも高い。

【0056】

ブレンドの成分であるP/E*ポリマーの領域エラーのモル%は、ブレンドの特定のP/E*ポリマー成分の領域エラーのモル%であり、ブレンド全体のモル%ではないことを当業者は理解するであろう。

【0057】

いくつかの ^{13}C NMRスペクトルの比較は、本発明のP/E*ポリマー類に独特な領域エラーをさらに説明する。図6および7はそれぞれ、活性化、非メタロセン、金属中心のヘテロアリーリガンド触媒によりそれぞれ製造された、実施例7および8のプロピレンホモポリマー生成物のスペクトルである。各ポリマーのスペクトルは、これらの本発明のポリマー類の、高程度のアイソタクチック性および特有の領域エラーを示す。図8は、

実施例7のプロピレンホモポリマーの製造に用いたものと同一の触媒により製造された、実施例2のプロピレン-エチレンコポリマーの ^{13}C NMRスペクトルであり、およびこれはまた、図9のプロピレンホモポリマー類のアイソタクチック性が高程度であり、領域エラーが同一であることも示す。エチレンモノマーの存在は、これらの特有の領域エラーの発生を妨げない。図9の ^{13}C NMRスペクトルは、メタロセン触媒を用いて製造された比較実施例1のプロピレン-エチレンコポリマー生成物のものである。このスペクトルは、P/E*ポリマー類の領域エラー（15 ppm周辺）特性を示さない。

【0058】

メルトフローレート（MFR）

本発明で用いるプロピレンホモおよびコポリマー類が有するMFRは、一般的には少なくとも約0.01、好適には少なくとも約0.05、より好適には少なくとも約0.1、および、最も好適には少なくとも約0.2である。最大のMFRは一般的に約1,000を超えず、好適には約500を超えず、より好適には約100を超えず、さらにより好適には約80を超えず、最も好適には約50を超えない。プロピレンホモポリマー類、ならびに、プロピレンおよびエチレンおよび/または1つ以上の $\text{C}_4\sim\text{C}_{20}$ α -オレフィンのコポリマー類のMFRは、ASTM D-1238、条件L（2.16 kg、230℃）に基づき測定される。

【0059】

プロピレンコポリマー類

本発明に用いる特に興味深いプロピレンコポリマー類は、プロピレン/エチレン、プロピレン/1-ブテン、プロピレン/1-ヘキセン、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン、プロピレン/1-オクテン、プロピレン/エチレン/1-ブテン、プロピレン/エチレン/ENB、プロピレン/エチレン/1-ヘキセン、プロピレン/エチレン/1-オクテン、プロピレン/スチレン、および、プロピレン/エチレン/スチレンを含む。

【0060】

触媒の定義および記載

本発明の実施に用いるP*およびP/E*ポリマー類は、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒を、1つ以上の活性剤、例えばアルモキサンと組み合わせて用いて製造する。特定の態様では、前記金属は、ハフニウムおよびジルコニウムのうち1つ以上である。

さらに詳細には、前記触媒の特定の態様においては、ハフニウム金属はジルコニウム金属と比較してヘテロアリールリガンド触媒により好適なことが見いだされた。幅広い補助的リガンド置換基が、触媒性能を促進することがある。特定の態様における触媒は、リガンドおよび金属前駆体を含む組成物であり、場合によりさらに活性剤、活性剤の組み合わせ、または活性剤パッケージを含んでもよい。

【0061】

P*およびP/E*ポリマー類の製造に用いる触媒としてはさらに、補助リガンド-ハフニウム錯体類、補助リガンド-ジルコニウム錯体類、および、場合により活性剤を含む触媒が挙げられ、重合および共重合反応、特にオレフィン類、ジオレフィン類、または他の不飽和化合物であるモノマーとの反応に触媒作用を及ぼす。開示のリガンドを用いるジルコニウム錯体類、ハフニウム錯体類、組成物類または化合物類は、本発明の実施に有用な触媒の範囲内である。金属-リガンド錯体類は、中性または荷電状態でよい。リガンド対金属の比率もまた変化することがあり、正確な比率はリガンドおよび金属-リガンド錯体の性質に依存する。金属-リガンド錯体または錯体類は異なる形態をとってもよく、例えばそれらは単量体、二量体、またはそれらより高次数の場合がある。

【0062】

「非メタロセン」は、触媒の金属が、置換または非置換シクロペンタジエニル環に結合していないことを意味する。代表的な非メタロセン、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒類は、2000年11月7日に出願の米国特許仮出願第60/246,781号および2001年6月28日に出願の第60/301,666号に記載されている。

【0063】

本明細書中で使用される「非メタロセン、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒」は、式 I に記載のリガンドから誘導される触媒を意味する。この句で使用される「ヘテロアリール」は、置換ヘテロアリールを含む。

【0064】

本明細書中で、「式によって特徴づけられる」の句は、制限することを意図せず、一般的に用いられる「含む」と同一の用法で用いられる。本明細書で使用される「独立に選択された」の語は、R 基、例えば、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ が同一でも異なってもよいことを表す（例えば、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ がすべて置換アルキル類でもよく、または R¹ および R² が置換アルキルでもよくかつ R³ がアリールなどでもよい）。単数形の使用は複数形の使用を含み、その逆もまた成立する（例えばヘキサン溶媒はヘキサン類を含む）。名称が付けられた R 基は、一般的に、その名称を有する R 基に対応すると先行技術で認識された構造を有するであろう。「化合物」および「錯体」の語は一般的に、本明細書中では互換性をもって用いられるが、当業者は特定の化合物を錯体として認識可能であり、その逆も成立する。説明を目的とし、代表的な特定の基を本明細書中で規定する。これらの規定は、先行技術で知られる定義を補足および説明することを意図し、除外することを意図しない。

【0065】

「ヒドロカルビル」は、1 から約 30 の炭素原子、好適には 1 から約 24 の炭素原子、最も好適には 1 から約 12 の炭素原子を含む 1 価のヒドロカルビルラジカル類であり、例えばアルキル基類、アルケニル基類、アリール基類などのような、分枝または非分枝、飽和または不飽和種を挙げることができる。「置換ヒドロカルビル」とは 1 つ以上の置換基で置換されたヒドロカルビルを指し、「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」および「ヘテロヒドロカルビル」とは、少なくとも 1 つの炭素原子がヘテロ原子で置き換えられたヒドロカルビルを指す。

【0066】

本明細書における「アルキル」の語は、分枝または非分枝、飽和または不飽和の、非環式炭化水素ラジカルを指す。適切なアルキルラジカル類は、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）などを含む。特定の態様において、アルキル類は、1 から 200 の間の炭素原子、1 から 50 の間の炭素原子、または、1 から 20 の間の炭素原子を含む。

【0067】

「置換アルキル」は、アルキルの炭素原子のいずれかに結合した 1 つ以上の水素原子が、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、アルキルハロ類（例えば CF₃）、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、それらの組み合わせのような他の基で置き換えられている、直前に記載したようなアルキルを指す。適切な置換アルキル類は、例えば、ベンジル、トリフルオロメチルなどを含む。

「ヘテロアルキル」の語は、アルキル中の炭素原子のいずれかに結合する 1 つ以上の炭素原子が、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se および Ge からなる群より選択されるヘテロアトムで置換された、上述のようなアルキルを指す。このヘテロアトムの同一のリストは、本明細書を通じて有用である。炭素原子とヘテロ原子との間の結合は、飽和していても不飽和でもよい。したがって、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、またはセレノで置換されたアルキルは、ヘテロアルキルなる語の範囲内である。適切なヘテロアルキル類は、シアノ、ベンゾイル、2-ピリジル、2-フリルなどを含む。

【0068】

本明細書中で用いる「シクロアルキル」の語は、単環または複数の縮合した環を有する、飽和または不飽和の環状非芳香族炭化水素ラジカルである。適切なシクロアルキルラジカ

10

20

30

40

50

ル類は、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、ビスシクロオクチルなどを含む。特定の態様において、シクロアルキル類は3から200の間の炭素原子、3から50の間の炭素原子、または、3から20の間の炭素原子を含む。

【0069】

「置換シクロアルキル」は、シクロアルキルの炭素原子のいずれかに結合する1つ以上の水素原子が、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、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、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、セレノ、およびこれらの組み合わせのような、他の基で置き換えられたものを含む、直前に記載されたシクロアルキルを指す。適切な置換シクロアルキルラジカル類は、例えば、4-ジメチルアミノシクロヘキシル、4, 5-ジブロモシクロヘプト-4-エンイルなどを含む。

10

【0070】

本明細書で用いる「ヘテロシクロアルキル」は、置換または非置換環状ラジカルの1つ以上またはすべての炭素原子が、窒素、リン、酸素、イオウ、ケイ素、ゲルマニウム、セレン、またはホウ素のようなヘテロ原子で置き換えられた、前述のシクロアルキルラジカルを指す。適切なヘテロシクロアルキル類は、例えば、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、ピペリジニル、ピロリジニル、オキサゾリニルなどを含む。

【0071】

20

「置換ヘテロシクロアルキル」は、ヘテロシクロアルキルのいずれかの原子に結合する1つ以上の水素原子が、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、セレノ、およびこれらの組み合わせのような、他の基で置き換えられた、前述のヘテロアルキルを指す。適切な置換ヘテロシクロアルキルラジカル類は、例えば、N-メチルピペラジニル、3-ジメチルアミノモルホリニルなどを含む。

【0072】

本明細書で用いる「アリール」の語は、単一芳香族環、または互いに縮合した、共有結合した、もしくは、メチレンまたはエチレン原子団のような共通の基に結合した、複数の芳香族環を指す。前記単一または複数の芳香族環は特に、フェニル、ナフチル、アントラセニル、および、ビフェニルを含む場合がある。特定の態様において、アリール類は1から200の間の炭素原子、1から50の間の炭素原子、または、1から20の間の炭素原子を含む。

30

【0073】

「置換アリール」は、前述のアリールであり、炭素原子のいずれかに結合する1つ以上の水素原子が、アルキル、置換アルキル、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、アルキルハロ類（例えば CF_3 ）、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、単一または複数の芳香族環と縮合した、共有結合した、または、メチレンもしくはエチレン原子団のような共通の基に結合した、飽和または不飽和両方の環状炭化水素類のような1つ以上の官能基により置き換えられたものを指す。共通のリンキング基はまた、ベンゾフェノン中のカルボニル、またはジフェニルエーテル中の酸素、またはジフェニルアミン中の窒素でもよい。

40

【0074】

本明細書中で用いる「ヘテロアリール」の語は、芳香族または不飽和環を指し、前記単数または複数の芳香族環の1つ以上の炭素原子は、窒素、酸素、ホウ素、セレン、リン、ケイ素、またはイオウのような単数または複数のヘテロ原子で置換されている。ヘテロアリールは、単数の芳香環、複数の芳香環、または、1つ以上の非芳香族環と結合している1つ以上の芳香環でありうる構造を指す。複数の環を有する構造においては、環は互いに縮合し、共有結合し、または、メチレンもしくはエチレン原子団のような共通の基に結合し

50

ていてもよい。共通の結合基はまた、フェニルピリジルケトン中のカルボニルであってもよい。本明細書で使用する、チオフエン、ピリジン、イソオキサゾール、ピラゾール、ピロール、フランなど、またはこれらの環類のベンゾ縮合類似物のような環類は、「ヘテロアリール」の語で定義される。

【0075】

「置換ヘテロアリール」は、前述のヘテロアリールであり、ヘテロアリール原子団のいずれかの原子に結合する1つ以上の水素原子が、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ボリル、ホスフィノ、アミノ、シリル、チオ、セレノ、およびこれらの組み合わせのような、他の基で置き換えられたものを指す。適切な置換ヘテロアリールラジカル類は、例えば、4-N, N-ジメチルアミノピリジンを含む。

10

【0076】

本明細書中で用いる「アルコキシ」の語は、 $-OZ^1$ ラジカルを指し、ここで Z^1 は、アルキル、置換アルキル、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、シリル基、および、これらの組み合わせよりなる群から選択される。適切なアルコキシラジカル類は、例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、 t -ブトキシなどを含む。関連する語は、 Z^1 がアリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される「アリールオキシ」である。適切なアリールオキシラジカル類の例は、フェノキシ、置換フェノキシ、2-ピリジンオキシ、8-キナリンオキシなどを含む。

20

【0077】

本明細書中で用いる「シリル」の語は、 $-SiZ^1Z^2Z^3$ ラジカルを指し、ここで、各 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロ環、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。

【0078】

本明細書中で用いる「ボリル」の語は、 $-BZ^1Z^2Z^3$ 基を指し、ここで、各 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロ環、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、およびこれらの組み合わせからなる群から独立に選択される。

30

【0079】

本明細書中で用いる「ホスフィノ」の語は、 $-PZ^1Z^2Z^3$ 基を指し、ここで、各 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、水素、置換または非置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロ環、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、およびこれらの組み合わせからなる群から独立に選択される。

【0080】

本明細書中で用いる「ホスフィン」の語は $-PZ^1Z^2Z^3$ 基を指し、ここで、各 Z^1 、 Z^3 、および Z^2 は、水素、置換または非置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロ環、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、およびこれらの組み合わせからなる群から独立に選択される。

40

【0081】

本明細書中で用いる「アミノ」の語は、 $-NZ^1Z^2$ 基を指し、ここで、各 Z^1 および Z^2 は、水素、アルキル、置換アルキル、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、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。

【0082】

50

本明細書中で用いる「アミン」の語は $-N Z^1 Z^2 Z^3$ を指し、ここで、各 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、水素、アルキル、置換アルキル、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、アリール（ピリジン類を含む）、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。

【0083】

本明細書中で用いる「チオ」の語は、 $-S Z^1$ 基を指し、ここで、 Z^1 は、水素、アルキル、置換アルキル、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、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。

10

【0084】

本明細書中で用いる「セレノ」の語は、 $-Se Z^1$ 基を指し、ここで、 Z^1 は、水素、アルキル、置換アルキル、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、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。

【0085】

「飽和」の語は、エチル、シクロヘキシル、ピロリジニルなどように、ラジカル基の原子間に、2重結合および3重結合が存在しないことを指す。

20

【0086】

「不飽和」の語は、ビニル、アセチリド、オキサゾリニル、シクロヘキセニル、アセチルなどのように、ラジカル基の原子間に2重結合および／または3重結合が存在することを指す。

【0087】

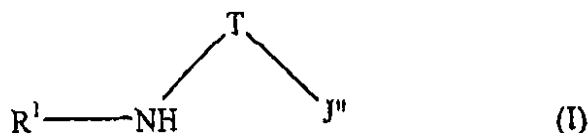
リガンド類

本発明の実施に用いる P^* および P/E^* ポリマー類の製造に用いる触媒類に有用な適切なリガンド類は、アミンおよびヘテロアリール基または置換ヘテロアリール基を有するモノアニオン性リガンド類として、幅広く特徴づけることができる。これらの触媒類のリガンド類は、本発明の目的においては、非メタロセンリガンド類を指し、以下の一般式で特徴づけることができる。

30

【0088】

【化1】

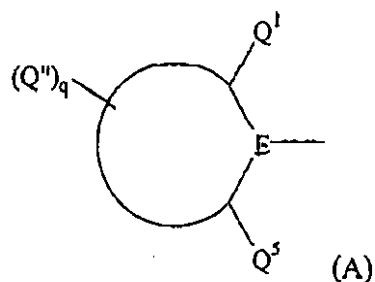


[式中、 R^1 は、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、およびこれらの組み合わせからなる群より非常に一般的に選択される]。多くの態様において、 R^1 は置換シクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、置換アリール、および置換ヘテロアリールからなる群より一般的に選択される、環中に4～8原子を有する環であり、 R^1 は以下の一般式で特徴づけられてもよい。

40

【0089】

【化 2】



[式中、 Q^1 および Q^5 は、前記環上の原子 E に対しオルソ位にある置換基であり、ここで E は炭素および窒素からなる群より選択され、ならびに、 Q または Q^5 のうち少なくとも 1 つは嵩高い (少なくとも 2 原子を有すると定義される)]。

【0090】

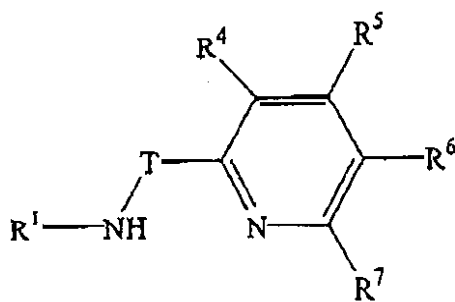
Q^1 および Q^5 は、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリール、置換アリール、およびシリルからなる群より独立に選択され、ただし Q^1 および Q^5 はどちらもメチルではない。 Q''_q は、環上の追加の可能な置換基を示し、ここで q は 1、2、3、4 または 5 であり、 Q'' は水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシル、アリールオキシル、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ハリド、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される。 T は、 $-CR^2R^3-$ および $-SiR^2R^3-$ からなる群より選択される架橋原子団であり、ここで、 R^2 および R^3 は水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシル、アリールオキシル、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ハリド、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。 J' は一般的にヘテロアリールまたは置換ヘテロアリールからなる群より選択される基であり、特定の反応の特定の態様が本明細書に開示される。

【0091】

さらに特定の態様において、適切な非メタロセンリガンド類は、以下の一般式により特徴づけることが可能である。

【0092】

【化 3】



[式中、 R^1 および T は上述の定義通りであり、各 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシル、アリールオキシル、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ハリド、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より独立に選択される]。場合により、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4

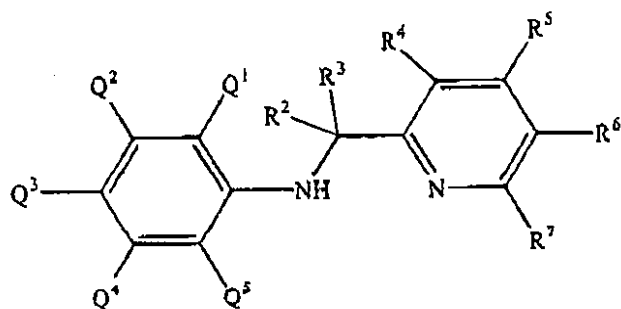
の組み合わせのいずれかが、環構造内で結合してもよい。

【0093】

さらに特定の態様において、リガンド類は以下の一般式により特徴づけることが可能である。

【0094】

【化4】



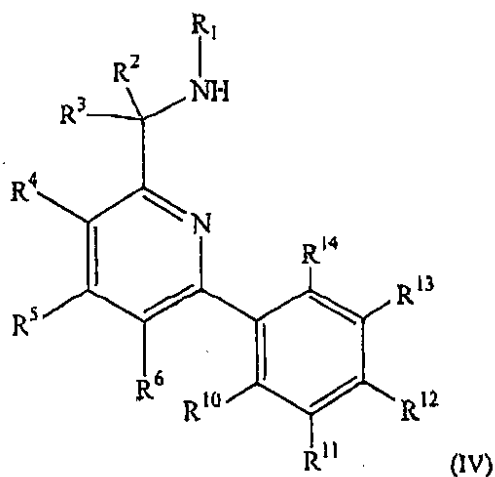
[式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 および Q^7 は上述の定義通りである。 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は、水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。]

【0095】

さらに特定の態様において、適切なリガンド類は以下の一般式により特徴づけることが可能である。

【0096】

【化5】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は上述の定義通りである。]

【0097】

この態様において、 R^7 置換基はアリールまたは置換アリール基と置き換えられ、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素、ハロ、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より独立に選択され、場合により2つ以上の R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} 基は、互いに結合して、3～50の非水素原子を有する縮合環系を形成してもよい。 R^{14} は水素、アルキル、置換アルキル、シク

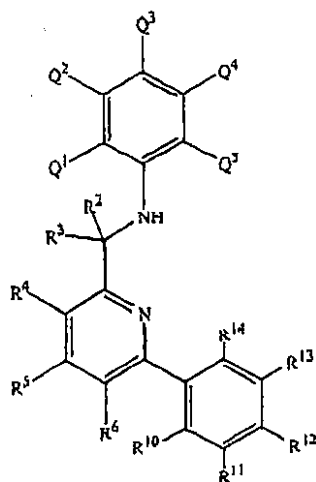
ロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ハリド、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0098】

さらに特定の態様において、リガンド類は以下の一般式により特徴づけることが可能である。

【0099】

【化6】



(V)

[式中、 $R^2 \sim R^6$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、および $Q^1 \sim Q^5$ は全て上述の定義通りである。

]

特定の態様において、 R^2 は好適には水素である。また好適には、各 R^4 および R^5 は水素であり、 R^6 は水素であるか、または R^7 に結合し縮合環を形成するかのどちらかである。また好適には、 R^3 はベンジル、フェニル、2-ビフェニル、*t*-ブチル、2-ジメチルアミノフェニル、(2-(NMe₂)-C₆H₄-)、2-メチルオキシフェニル(2-MeO-C₆H₄-)、アントラセニル、メシチル、2-ピリジル、3,5-ジメチルフェニル、*o*-トリル、9-フェナントレニルからなる群より選択される。また好適には、 R^1 は、メシチル、4-イソプロピルフェニル、(4-Prⁱ-C₆H₄-)、ナフチル、3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-、2-Me-ナフチル、2,6-(Prⁱ)₂-C₆H₃-、2-ビフェニル、2-Me-4-MeO-C₆H₃-、2-Bu^t-C₆H₄-、2,5-(Bu^t)₂-C₆H₃-、2-Prⁱ-6-Me-C₆H₃-、2-Bu^t-6-Me-C₆H₃-、2,6-Et₂-C₆H₃-、2-sec-ブチル-6-Et-C₆H₃-からなる群より選択される。また好適には、 R^7 は、水素、フェニル、ナフチル、メチル、アントラセニル、9-フェナントレニル、メシチル、3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-、2-CF₃-C₆H₄-、4-CF₃-C₆H₄-、3,5-F₂-C₆H₃-、4-F-C₆H₄-、2,4-F₂-C₆H₃-、4-(NMe₂)-C₆H₄-、3-MeO-C₆H₄-、4-MeO-C₆H₄-、3,5-Me₂-C₆H₃-、*o*-トリル、2,6-F₂-C₆H₃-からなる群より選択されるか、 R^7 は R^6 と結合して、例えばキノリンのような縮合環系を形成する。

【0100】

また場合により、2つ以上の R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 基は結合して、ピリジン環に加え3～50の非窒素原子を有する縮合環系を形成、例えばキノリン基を形成してもよい。これらの態様においては、 R^3 は、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、1級および2級アルキル基、および、-PY₂ からなる群より選択され、ここでYはアリール、置換アリール、ヘテロアリール、および置換ヘテロアリールからなる群より選択される。

【0101】

場合により、上記の式 I V および V 中では、 R^6 および R^{10} は互いに結合し、5～50 の非水素原子を有する環系を形成してもよい。例えば、 R^6 および R^{10} が互いにメチレンを形成している場合、環は5つの原子を環の主鎖に有し、それらは他の原子で置換されてもよく、または、されなくてもよい。また例えば、 R^6 および R^{10} が互いにエチレンを形成している場合、環は6つの原子を環の主鎖に有し、それは他の原子で置換されてもよく、または、されなくてもよい。環からの置換基は、ハロ、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択されてもよい。

10

【0102】

特定の態様においては、リガンド類は新規化合物である。新規リガンド化合物の1つの例は、上記式 (I I I) で一般的に特徴づけられる化合物を含み、ここで R^2 は、水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリール、および置換アリールからなる群から選択され、そして、 R^3 は式 $-PZ^1Z^2$ で特徴づけられるホスフィノであり、ここで、各 Z^1 および Z^2 は、水素、置換または非置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロ環、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。これらの化合物の特に好適な態様は、 Z^1 および Z^2 が、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、および置換アリールよりそれぞれ独立に選択され、さらに詳細には、フェニルであり、 Q^1 、 Q^3 および Q^5 はそれぞれ、アルキルおよび置換アルキルからなる群より選択され、各 Q^2 および Q^4 は水素であり、ならびに、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ水素である。

20

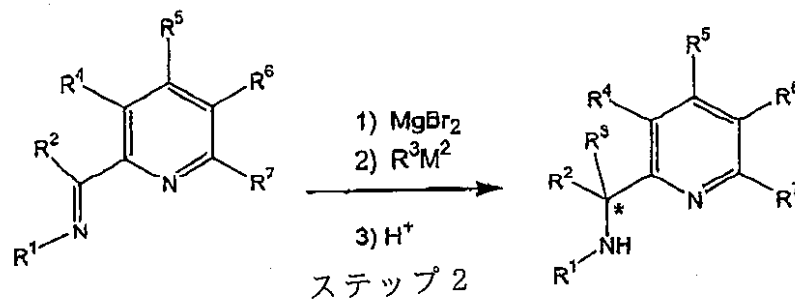
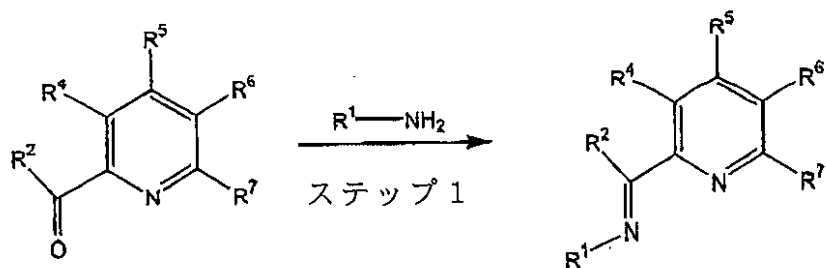
【0103】

リガンドは既知の方法で調製可能である。例えば、Advanced Organic Chemistry, March, Wiley, New York 1992 (4th Ed.) を参照。特に、本発明のリガンド類は、スキーム 1 に概要を示す2段階法を用いて調製してもよい。

30

【0104】

【化 7】



スキーム 1

【0105】

スキーム 1 において、* は R^2 および R^3 が同一でない場合キラル中心を表し、また、 R 基は上記と同一の定義を有する。一般的に、 $R^3 M^2$ はアルキル化試薬、アリール化試薬または水素化試薬のような求核試薬であり、 M^2 は典型金属のような金属、またはホウ素のようなメタロイドである。アルキル化試薬、アリール化試薬、または水素化試薬は、グリニャール、アルキル、アリールリチウム、またはホウ化水素試薬でもよい。スキーム 1、ステップ 2 は最初に錯化試薬の使用を行う。好適には、スキーム 1 の場合のように、臭化マグネシウムを錯化試薬として用いる。錯化試薬の役目は、求核試薬、 $R^3 M^2$ を、イミン炭素に選択的に導くことである。官能基の存在がこの合成アプローチを阻害するところでは、代替の合成手順を用いることができる。例を挙げると、 $R^3 =$ ホスフィノであるリガンド類は、米国特許第 6, 034, 240 号および米国特許 6, 043, 363 号の開示に基づき調製可能である。さらに、米国特許第 6, 103, 657 号の開示に基づき、テトラアルキルハフニウム化合物類、またはテトラ置換アルキルハフニウム化合物類、またはテトラアリールハフニウム化合物類、またはテトラ置換アリールハフニウム化合物類を、ステップ 2 で用いてもよい。スキーム 2 はさらに、以下の合成方法を記述する。

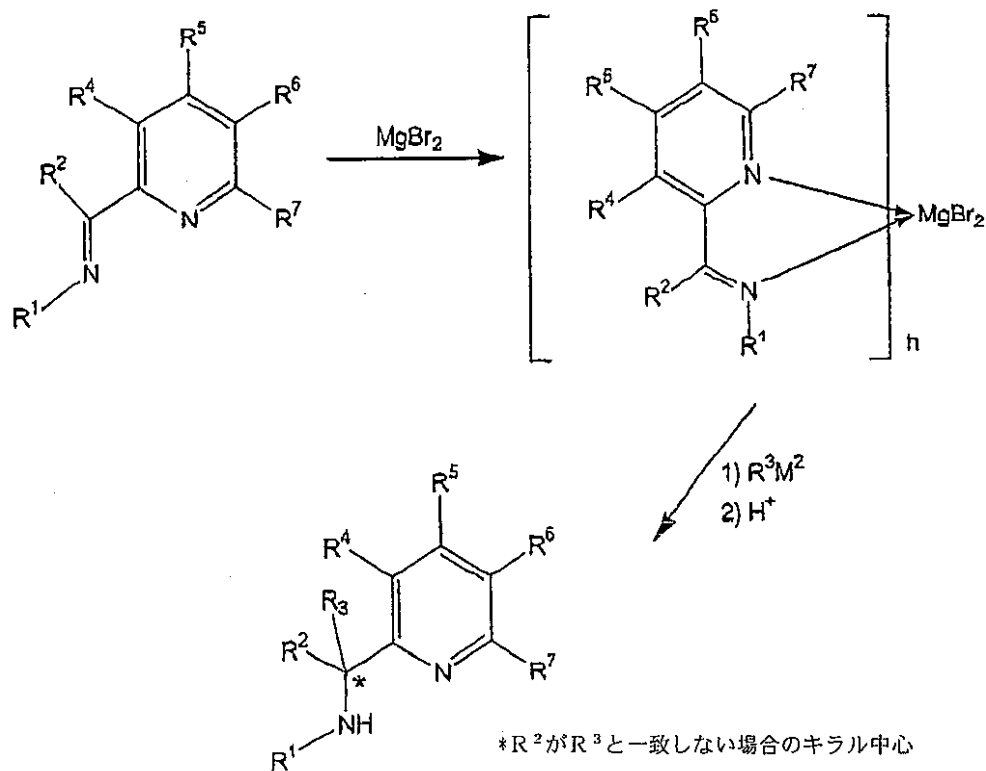
【0106】

10

20

30

【化 8】



スキーム 2

【0107】

スキーム 2 において、 $h = 1$ または 2 であり、臭素イオンはマグネシウムに結合していても、していなくてもよい。錯化の効果は、その後の R^3M^2 による求核試薬のイミン炭素への攻撃を導くことである。スキーム 2 において * で示したように、 R^2 および R^3 は異なり、このアプローチはまた、樹脂の立体規則性を促進する、本発明の補助リガンド上のキラル中心の生成を導く。事情により、 R^3M^2 は、錯化試薬無しでもイミンにうまく加えられることがある。キラリティを有する補助リガンド類は、特に立体特異性ポリマーを導くものは、特定のオレフィン重合反応に重要な場合がある。Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts, Brintzinger, et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, Vol. 34, pp. 1143-1170, および文献中の参照文献、Bercaw et al., J. Am. Chem. Soc., 1999, Vol. 121, 564-573、および Bercaw et al., J. Am. Chem. Soc., 1996, Vol. 118, 11988, 11988-11989. を参照。

【0108】

組成物

一旦所望のリガンドが形成されたら、金属原子、イオン、化合物、または他の金属先駆体化合物と組み合わせてもよい。いくつかの用途において、リガンド類は金属化合物または前駆体と組み合わせられるであろうし、そのような組み合わせの生成物は、生成物が生じる場合に特定されない。例えば、金属または金属前駆体化合物と同時に、反応物、活性化剤類、スカベンジャー類などと一緒にリガンドを反応器に追加してもよい。さらにリガンドは、追加する前または金属前駆体の追加の後、例えば、脱プロトン化反応または他の改質を通じて改質可能である。

【0109】

式 I、II、III、IV および V では、金属前駆体化合物は一般式 $Hf(L)_n$ で特徴

づけることが可能で、ここで、Lはハリド (F、Cl、Br、I)、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、ボリル、シリル、アミノ、アミン、ヒドリド、アリル、ジエン、セレノ、ホスフィノ、ホスフィン、カルボキシラート類、チオ、1, 3-ジオナート類、オキサラート類、カルボナート類、ニトラート類、スルホナート類、および、それらの組み合わせからなる群より独立に選択される。nは1、2、3、4、5または6である。ハフニウム前駆体は、単量体、2量体、またはこれらより高い次数であってもよい。ハフニウム金属は一般的に、若干量のジルコニウム不純物を含むことは公知である。よって、本発明は、市販で妥当な限り純粋なハフニウムを用いる。適切なハフニウム前駆体の特定の例は、これらに限定されるものではないが、 HfCl_4 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 、および $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ を含む。これらの例のルイス塩基付加物は、ハフニウム前駆体としてもまた適切であり、例えば、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスフィン類などは、ルイス塩基類として適切である。

【0110】

式IVおよびVでは、金属前駆体化合物は一般式 $\text{M}(\text{L})_n$ で特徴づけられることが可能で、ここで、Mはハフニウムまたはジルコニウムであり、各Lは、ハリド (F、Cl、Br、I)、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、ボリル、シリル、アミノ、アミン、ヒドリド、アリル、ジエン、セレノ、ホスフィノ、ホスフィン、カルボキシラート類、チオ、1, 3-ジオナート類、オキサラート類、カルボナート類、ニトラート類、スルホナート類、および、それらの組み合わせからなる群より独立に選択される。nは一般的に4である。ハフニウム金属は一般的に、若干量のジルコニウムを不純物として含むことは公知である。よって、本実施は、市販で妥当な限り純粋なハフニウムまたはジルコニウムを用いる。適切なハフニウムおよびジルコニウム前駆体の特定の例は、これらに限定されるものではないが、 HfCl_4 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 、および $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ 、および $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ を含む。これらの例のルイス塩基付加物は、ハフニウム前駆体としてもまた適切であり、例えば、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスフィン類などは、ルイス塩基類として適切である。

【0111】

リガンド対金属前駆体化合物の比率は、一般的には、約0.01:1から約100:1の範囲、より好適には、約0.1:1から約10:1の範囲である。

【0112】

金属-リガンド錯体類

一般的に、リガンドは、混合物が反応物 (例えばモノマー) と接触させられる前または接触と同時に、適切な金属前駆体化合物と混合される。リガンドが金属前駆体化合物と接触される時に金属-リガンド錯体が形成されてもよく、それは触媒の場合があり、または

10

20

30

40

50

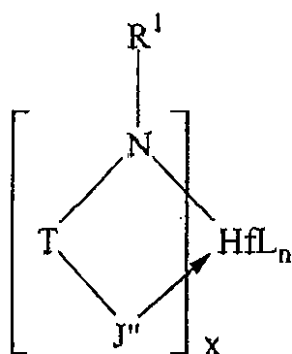
、触媒となるために活性化を要する場合がある。本明細書で検討される金属ーリガンド錯体類は、2，1錯体類または3，2錯体類とよばれ、1つめの数字は配位原子の数を表し、2つめの数字は金属に入った電荷を表す。2，1ー錯体類は、したがって、2つの配位原子および単一のアニオン性電荷を有する。本発明の他の態様は、一般的に金属中心への3，2配位スキームを有する錯体類であり、ここで3，2とは、金属上の3つの配位サイトを占有し、それらのサイトのうち2つはアニオン性で残りのサイトは中性ルイス塩基タイプの配位であるリガンドを指す。

【0113】

最初に2，1ー非メタロセン金属ーリガンド錯体類を見ると、この金属ーリガンド錯体類は、以下の一般式で特徴づけられる。

【0114】

【化9】

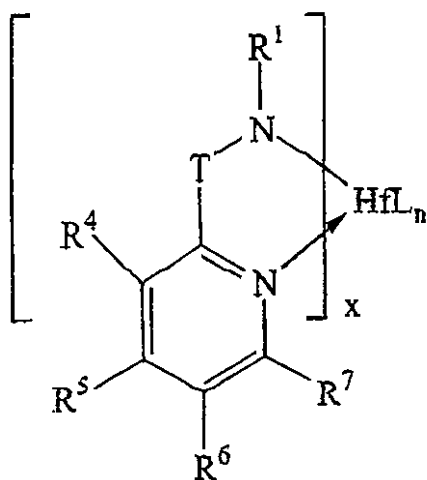


(VI)

[式中、T、J'、R¹、Lおよびnは前記の定義通りであり、xは1または2である]。J'ヘテロアリアルは、供与性結合でも、そうでなくてもよく、しかし、結合として描かれる。さらに詳細には、非メタロセン金属ーリガンド錯体は、下記一般式で特徴づけられる。

【0115】

【化10】



(VII)

[式中、R¹、T、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、Lおよびnは前記の定義通りであり、xは1または2である。]

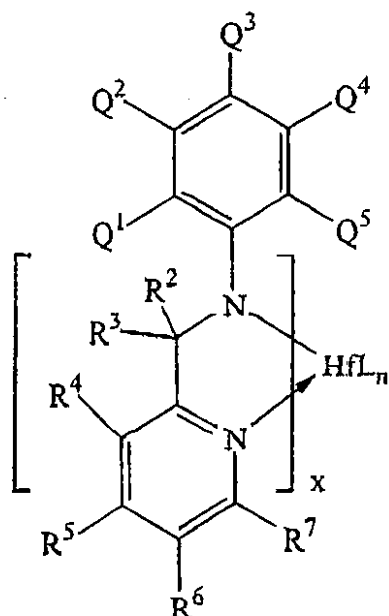
1つの好適な態様においては、x = 1およびn = 3である。さらに、これらの金属ーリガンド錯体類のルイス塩基付加物もまた使用可能であり、例えば、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスフィン類などが、ルイス塩基類として適切である。

【0116】

さらに詳細には、非メタロセン金属ーリガンド錯体類は、下記一般式で特徴づけられる。

【0117】

【化11】

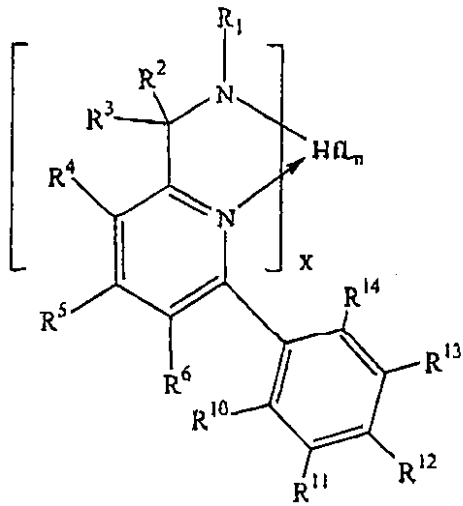


(VIII)

〔式中、変数は一般的には上記の定義通りである〕。よって、例えば、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、水素、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシル、アリールオキシル、シリル、ボリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より独立に選択され；場合により、2つ以上の R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 基は結合して、ピリジン環に加え3～50の非水素原子を有する縮合環系を形成してもよく、例えばキノリン基を形成してもよく；また場合により、 R^2 、 R^3 、および R^4 のいずれかの組み合わせが、環構造に互いに結合していてもよく； Q^1 および Q^5 は、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アリール、置換アリール、およびシリルからなる群より選択され、ただし Q^1 および Q^5 はどちらともメチルではなく；および、各Lはハリド、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、ボリル、シリル、アミノ、アミン、ヒドリド、アリル、ジエン、セレノ、ホスフィノ、ホスフィン、カルボキシラート類、チオ、1,3-ジオナート類、オキサラート類、カルボナート類、ニトラート類、スルホナート類、および、それらの組み合わせからなる群より独立に選択され；nは1、2、3、4、5または6であり；ならびに、 $x=1$ または2である。他の態様において、2, 1金属ーリガンド錯体類は、以下の一般式により特徴づけることが可能である。

【0118】

【化 1 2】



(IX)

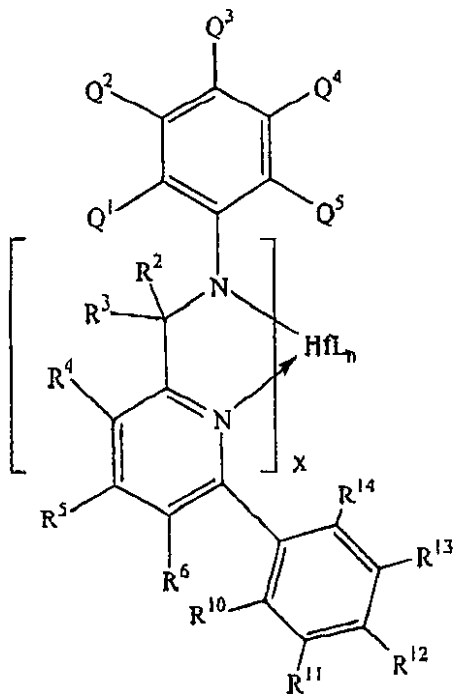
[式中、変数は一般的には上記の定義通りである。]

【0119】

さらに他の態様において、2, 1 金属ーリガンド錯体類は、以下の一般式により特徴づけることが可能である。

【0120】

【化 1 3】



(X)

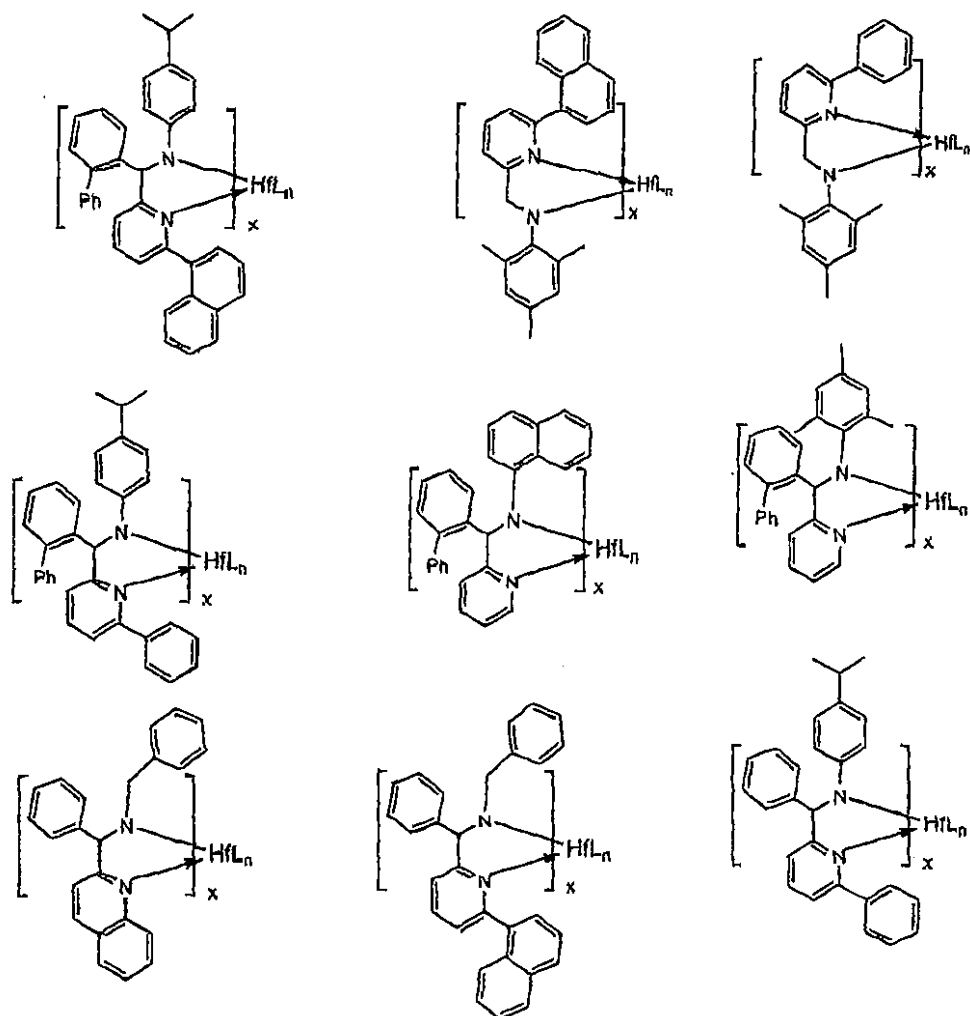
[式中、変数は一般的には上記の定義通りである。]

【0121】

式VI、VII、VIII、IXおよびXの非メタロセン、金属ーリガンド錯体類のさらに詳細な態様は、リガンド類および金属前駆体類についての詳細に関して、上記に説明した通りである。特定の2, 1 金属ーリガンド錯体類の例は、これらに限定されるものではないが、次のものを含む。

【0122】

【化 1 4】

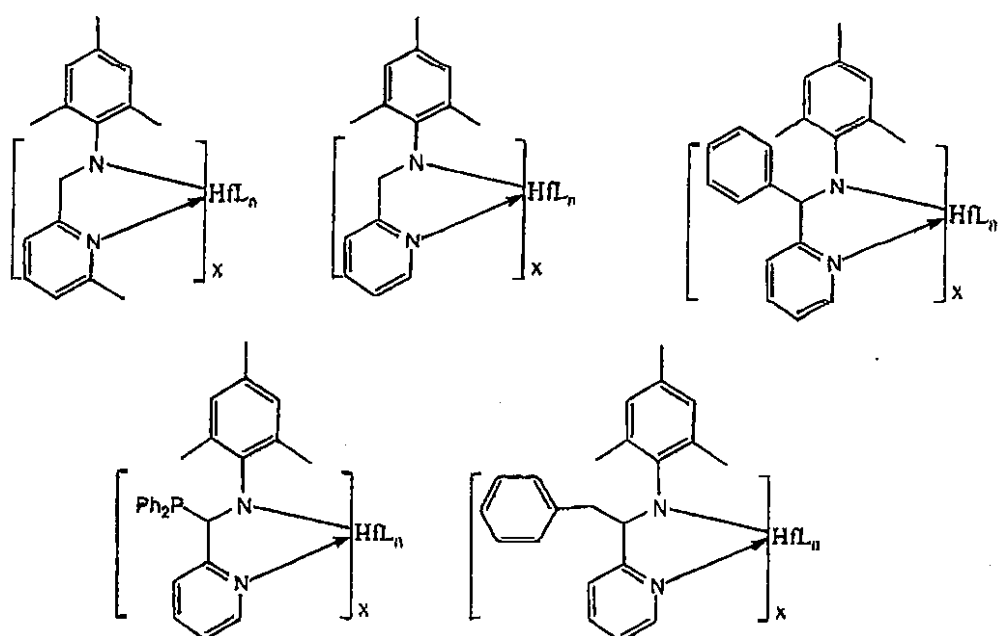


10

20

【 0 1 2 3】

【化 1 5】



40

[式中、L、n、およびxは上記の定義通りであり（例えば、 $x = 1$ または 2 である）、

50

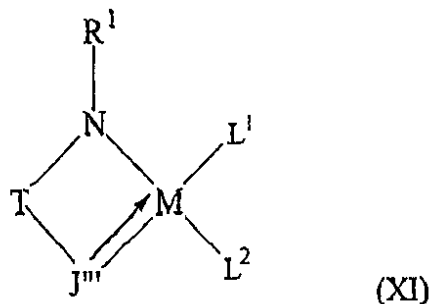
p h = フェニルである。] 好適な実施態様においては、 $x = 1$ および $n = 3$ である。さらに好適な態様においては、L は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、またはアミノからなる群より選択される。

【0124】

本発明の 3, 2 金属ーリガンド非メタロセン錯体類に関しては、この金属ーリガンド錯体類は、下記一般式で特徴づけることが可能である。

【0125】

【化16】



10

[式中、M はジルコニウムまたはハフニウムであり、 R^1 および T は前記の定義通りであり、 J''' は金属 M に 2 つの原子が結合する置換ヘテロアリール類であり、これらの 2 つの原子のうち少なくとも 1 つはヘテロ原子であり、および J''' の 1 つの原子は供与結合を通じて M に結合しており、他は共有結合を通じ；ならびに、 L^1 および L^2 は、ハリド、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、ボリル、シリル、アミノ、アミン、ヒドリド、アリル、ジエン、セレノ、ホスフィノ、ホスフィン、カルボキシラート類、チオ、1, 3-ジオナート類、オキサラート類、カルボナート類、ニトラート類、サルファート類、およびこれらの組み合わせからなる群より独立に選択される。]

20

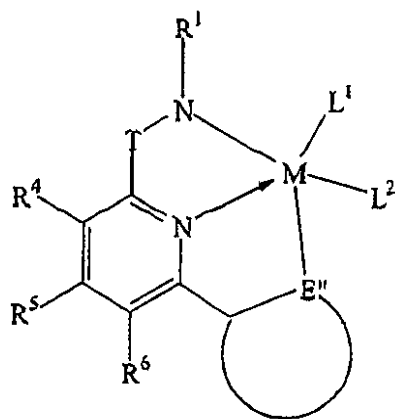
【0126】

さらに詳細には、3, 2 金属ーリガンド非メタロセン錯体類は、下記一般式で特徴づけられる。

30

【0127】

【化17】



40

[式中、M はジルコニウムまたはハフニウムであり、T、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 L^1 、および L^2 は上記の定義通りであり、ならびに E'' は炭素または水素のどちらかであり、環状アリール、置換アリール、ヘテロアリール、または置換アリール基の一部である。]

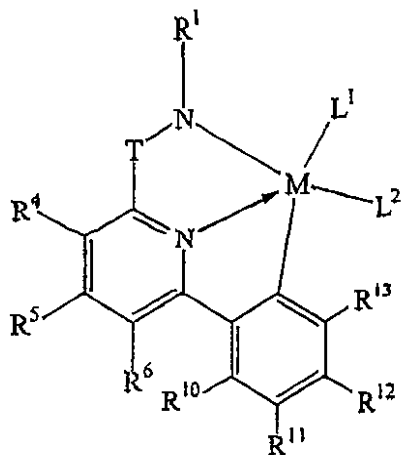
【0128】

50

さらにより詳細には、3, 2 金属ーリガンド非メタロセン錯体類は、下記一般式で特徴づけられる。

【0129】

【化18】



(XIII)

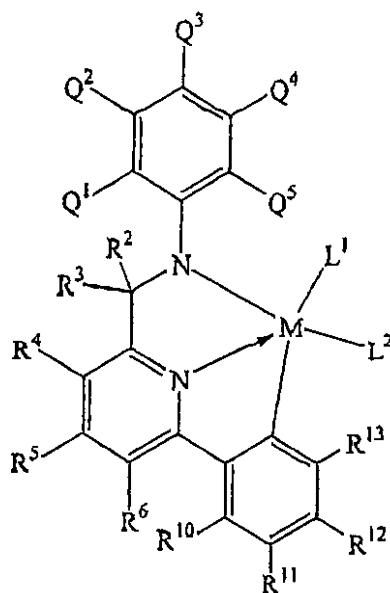
[式中、Mはジルコニウムまたはハフニウムであり、T、R¹、R⁴、R⁵、R⁶、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、L¹およびL²は上記の定義通りである。]

【0130】

さらにより詳細には、3, 2 金属ーリガンド非メタロセン錯体類は、下記一般式で特徴づけられる。

【0131】

【化19】



(XIV)

[式中、Mはジルコニウムまたはハフニウムであり、T、R¹、R⁴、R⁵、R⁶、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、Q¹、Q²、Q³、Q⁴、Q⁵、L¹およびL²は上記の定義通りである。]

【0132】

式XI、XII、XIIIおよびXIVの金属ーリガンド錯体類のさらに詳細な態様は、リガンド類および金属前駆体類についての記載に関して、上記に説明された通りである。

【0133】

上記の式において、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、水素、ハロ、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアルキル、置換ヘテロアルキ

10

20

30

40

50

ル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、シリル、ポリル、ホスフィノ、アミノ、チオ、セレノ、ニトロ、およびそれらの組み合わせからなる群より独立に選択され、場合により、2つ以上の R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} 基は、互いに結合して、3～50の非水素原子を有する縮合環系を形成してもよい。

【0134】

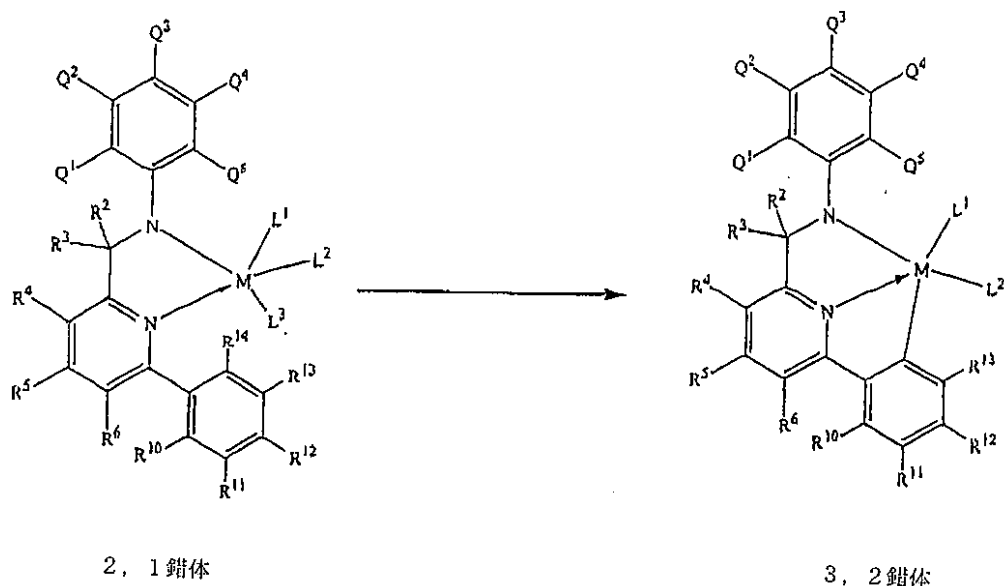
さらに、上記の式中の金属ーリガンド錯体類のルイス塩基付加物もまた適切であり、例えば、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスフィン類などが、ルイス塩基類として適切である。

【0135】

金属ーリガンド錯体類は、当業者に公知の技術により生成可能である。ある態様においては、 R^{14} は水素であり、金属ーリガンド錯体類は、下記のスキーム3に示すメタレーション (metallation) 反応 (インサイチュー (in situ) またはそうでない) により生成される。

【0136】

【化20】



スキーム 3

【0137】

スキーム3において、 R^{14} は水素である（しかし、本発明の他の態様における R^{14} の完全な定義については、上記参照のこと）。左記の2, 1-錯体を右記の3, 2-錯体に転換するメタレーション反応は、数多くの機構により発生可能であり、 L^1 、 L^2 および L^3 用を選択された置換基、および、 $Q^1 \sim Q^5$ 、 $R^2 \sim R^6$ 、 $R^{10} \sim R^{13}$ のような他の置換基に依存すると思われる。1つの態様において、 L^1 、 L^2 および L^3 がそれぞれ $N(CH_3)_2$ の場合、2, 1錯体を約100℃を超える温度に加熱することにより反応を進行させることができる。この態様においては、 L^1 および L^2 は $N(CH_3)_2$ のまま3, 2錯体中に残存すると考えられる。他の態様において、 L^1 、 L^2 および L^3 がそれぞれ $N(CH_3)_2$ の場合、13族試薬（以下に記載）を適切な温度（室温のような）の2, 1錯体に加えることにより、反応を進行させることができる。好適には、この目的のための前記13族試薬は、ジ-イソブチルアルミニウムヒドリド、トリ-イソブチルアルミニウムまたはトリメチルアルミニウムである。この態様において、 L^1 および L^2 は一般的に、13族試薬から生じるリガンド（例えば、アルキルまたはヒドリド）に転換される（例えば、トリメチルアルミニウム、 L^1 および L^2 はそれぞれ3, 2錯体中の各

CH₃である)。スキーム 3 中の 2, 1 錯体は、上記に検討した方法で生成される。

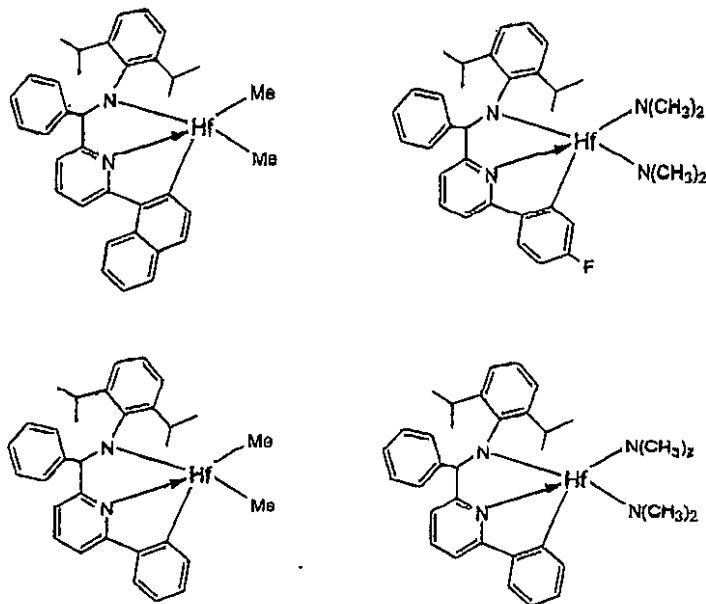
【0138】

スキーム 3 の範囲外の可能性がある代替の態様においては、アイソタクチック性プロピレン製造のため、R¹⁻⁴ は水素またはメチルのどちらかであることが、一般的に好適である。

本発明の 3, 2 錯体類の特定の例は、以下を含む。

【0139】

【化 2 1】



10

20

【0140】

いろいろな参考文献が一見同様でありうる金属錯体を開示する。例えば、米国特許第 6, 103, 657 号および米国特許第 5, 637, 660 号を参照。しかし、本明細書中の特定の態様は、これらの参考文献中に開示される態様と比較して、予想以上に向上した重合能力（例えば、高活性および／または高重合温度および／または高モノマー組込および／または重合中の高程度の立体規則性によりもたらされる高結晶性ポリマー類）を与える。特に、本明細書中の特定の実施例に示すように、ハフニウム金属触媒類の活性は、ジルコニウム触媒類の活性よりはるかに優れている。

30

【0141】

リガンド類、錯体類、または触媒類は、有機または無機の担体に担持されていてもよい。適切な担体は、シリカ類、アルミナ類、クレイ類、ゼオライト類、塩化マグネシウム、ポリエチレングリコール類、ポリスチレン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ペプチド類などを含む。ポリマー性担体類は、架橋していてもしていなくてもよい。同様に、リガンド類、錯体類、または触媒類は、当業者に既知の同様の担体に担持されていてもよい。さらに、本発明の触媒類は、ポリマー生成物のブレンドを生成するために、単一反応器中で他の触媒類と組み合わせたり、および／または、連続した反応器（並列または直列）中で用いられてもよい。担持触媒類は、一般的に非担持触媒類より製造されたものより MWD が大きい P/E* コポリマー類を製造する。しかし、これらの MWD は一般的に約 6 より小さく、好適には約 5 より小さく、より好適には約 4 より小さい。

40

【0142】

金属錯体類を活性化用共触媒と組み合わせるか、または活性化技術を用いることで、上記錯体を触媒的に活性にする。本明細書での使用に適切な活性化共触媒類には、アルモキサン（改質および非改質）のような中性ルイス酸類、13 族置換 C₁₋₃₀ 炭化水素化合物類、特に、各ヒドロカルビルもしくはハロゲン置換ヒドロカルビル基中の炭素数が 1 から 10 のトリ（ヒドロカルビル）アルミニウム化合物類もしくはトリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物類およびそれらのハロゲン化（過ハロゲン化物を含む）誘導体類、より特別に

50

は過フルオロ化トリ（アリアル）ホウ素化合物類、最も特別にはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン；非ポリマー性、相溶性、非配位性、イオン生成（ion forming）化合物（このような化合物を酸化条件下で用いることを含む）、特に、非配位性相溶性アニオン類のアンモニウム塩類、ホスホニウム塩類、オキソニウム塩類、カルボニウム塩類、シリリウム塩類もしくはスルホニウム塩類、または、非配位性相溶性アニオン類のフェロセニウム塩類の使用；バルクエレクトロリシス（bulk electrolysis）（本明細書の下記に、より詳細に説明）；ならびに、前記活性化共触媒類と活性化技術の組み合わせが含まれる。他の金属錯体に関する前述の活性化共触媒および活性化技術は、以下の文献に教示されている。米国特許第5, 153, 157号、第5, 064, 802号、第5, 721, 185号、第5, 350, 723号、ならびに、EP-A-277, 003号およびEP-A-468, 651号（US SN 07/547, 718と同等）。

10

【0143】

活性化共触媒として用いられるアルモキサンは式 $(R^4)_x (CH_3)_y AlO)_n$ のものである（式中、 R^4 は、線状の、分枝または環状の C_1 から C_6 ヒドロカルビルであり、 x は0から約1、 y は約1から0、および、 n は約3から約25の整数である。ただし両端の値を含む）。好適なアルモキサン成分は、改質メチルアルミノキサン類と称され、 R^4 が線状、分枝状または環状の C_3 から C_9 ヒドロカルビルであり、 x が約0.15から約0.50であり、 y が約0.85から約0.5であり、ならびに n が4から20の整数である（両端の値を含む）アルミノキサンであり；より好適には、 R^4 はイソブチル、第三ブチルまたは n -オクチルであり、 x は約0.2から約0.4であり、 y は約0.8から約0.6であり、そして n は4から15の間の整数である（両端の値を含む）。上記アルモキサン類の混合物もまた、使用可能である。

20

【0144】

最も好適には、アルモキサンは、式 $(R^4)_x (CH_3)_y AlO)_n$ （式中、 R^4 は、イソブチルまたは第三ブチルであり、 x は約0.25であり、 y は約0.75であり、そして n は約6から約8である）を有する。

特に好ましいアルモキサン類は改質アルモキサン類と称されるものであり、好適には、アルカン溶媒類、例えばヘプタンに完全に溶解し、トリアルキルアルミニウムの含有量が、もしそれを含んでいたとしても、非常に低い、改質メチルアルモキサン類（MMAO）である。そのような改質アルモキサン類の製造技術は米国特許第5, 041, 584号に開示されている（それらは参照により本明細書に援用される）。本発明の活性化共触媒を活性化するために有用なアルモキサン類はまた、米国特許第4, 542, 199号、第4, 544, 762号、第4, 960, 878号、第5, 015, 749号、第5, 041, 583号、および第5, 041, 585号の開示されているように、製造可能である。様々なアルモキサン類は、例えばAkzo-Nobel Corporationのような商品供給先から得ることが可能であり、MMAO-3A、MMAO-12、およびPMAO-IPを含む。

30

【0145】

中性ルイス酸類の組み合わせ、特に各アルキル基中の炭素数が1から4のトリアルキルアルミニウム化合物と各ヒドロカルビル基中の炭素数が1から10のハロゲン置換トリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの組み合わせ、ならびに、中性ルイス酸類、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランと、非ポリマー性、相溶性、非配位性イオン形成化合物の組み合わせもまた、有用な活性化共触媒類である。

40

【0146】

共触媒として有用な適切なイオン形成化合物は、プロトンを供与可能なブレンステッド酸であるカチオン、および、相溶性、非配位アニオン、 A^- を含む。本明細書中で使用される「非配位性」の語は、第4族金属を含有する前駆体錯体およびそれらから誘導される触媒誘導体に配位しないか、または、このような錯体に僅かに弱く配位されるだけであり、

50

それによって中性のルイス塩基で置換され得る程度の不安定さを残している、アニオンまたは物質を意味する。非配位性のアニオンは、特に、カチオン性金属錯体において電荷バランスアニオンとして機能する場合、アニオン性置換基またはそのフラグメントを該カチオンに輸送しそれにより中性の錯体を形成しないアニオンを指す。「相溶性アニオン」は、最初に形成された錯体が分解するとき中性に劣化することなく、そして次の所望の重合または錯体の他の使用に干渉しないアニオンである。

【0147】

好適なアニオン類は、そのアニオンが2つの成分が混合される場合に形成されることがある活性触媒種（金属カチオン）の電荷を平衡にする能力のある電荷を帯びた金属またはメタロイド核を含む、単一の配位錯体を含むものである。また、前記アニオンは、オレフィン性、ジオレフィン性、および、アセチレン性不飽和化合物、または、エーテル類もしくはニトリル類のような他の中性のルイス塩基によって置きかえられ得る程度に不安定であるべきである。適切な金属としては、これに限定されるものではないが、アルミニウム、金および白金が挙げられる。適切なメタロイド類としては、これに限定されるものではないが、ホウ素、リン及びケイ素が挙げられる。単一の金属またはメタロイド原子を含有する配位錯体を含むアニオン類を含む化合物は、もちろん公知であり、特にアニオン部分に単一のホウ素原子を含有する化合物のように、多くが市販されている。

【0148】

1つの態様においては、共触媒類は下記一般式によって表すことができる。



[式中、 L^* は、中性ルイス塩基であり、 $[L^* - H]^+$ は、ブレンステッド酸であり、 A^{d-} は、 $d-$ の電荷を有する非配位性、相溶性アニオンであり、および、 d は1から3の整数である。]

【0149】

より好適には、 A^{d-} は、式 $[M'^{k+} Q_{n'}]^{d-}$ に対応する。[式中、 k は1から3の整数であり、 n' は2から6の整数であり、 $n' - k = d$ であり、 M' は元素周期表の13族から選択される元素であり、および、 Q は、独立してそれぞれの場合、ヒドリド、ジアルキルアミド、ハリド、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ハロ置換ヒドロカルビル、ハロ置換ヒドロカルビルオキシ、および、ハロ置換シリルヒドロカルビルーラジカル類（過ハロゲン化ヒドロカルビルー、過ハロゲン化ヒドロカルビルオキシ、および、過ハロゲン化シリルヒドロカルビルーラジカル類を含む）から選択され、ここで、前記 Q は20までの炭素を有し、ただし、 Q がハリドであるのは1回以内であることを条件とする。] 適切なヒドロカルビルオキシド Q 基の例は、米国特許第5,296,433号に開示されている。

【0150】

より好適な態様において、 d は1であり、すなわち、前記対イオンは単一負電荷を有し、 A^- である。触媒の調製に特に有用なホウ素を含む活性化共触媒類は、下記一般式により表すことができる。



[式中、 $[L^* - H]^+$ は前に定義した通りであり、 B は、3価の酸化状態にあるホウ素であり、そして Q は、20までの非水素原子を有するヒドロカルビルー、ヒドロカルビルオキシ、フッ素化ヒドロカルビルー、フッ素化ヒドロカルビルオキシ、またはフッ素化シリルヒドロカルビルー基であり、ただし、 Q ヒドロカルビルは1回以内である) によって表すことができる。最も好適には、 Q は、それぞれの場合フッ素化アリール基であり、特にペンタフルオロフェニル基である]。

【0151】

触媒類の製造に活性化用共触媒として用いるホウ素化合物の非制限的な例は、トリ置換アンモニウム塩類、例えば、トリエチルアンモニウムテトラフェニボラート、N，N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボラート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、N，N-ジメチルアニリニウムn-ブチルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリエチルアンモニウムテトラキス（2，3，4，6-テトラフルオロフェニル）ボラート、N，N-ジエチルアニリニウムテトラキス（2，3，4，6-テトラフルオロフェニル）ボラート、および、N，N-ジメチル-2，4，6-トリメチルアニリニウムテトラキス（2，3，4，6-テトラフルオロフェニル）ボラートのようなトリ置換アンモニウム塩類；ジ-（i-プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、および、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートのような、ジアルキルアンモニウム塩類；トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリ（o-トリル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、および、トリ（2，6-ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートのような、トリ置換ホスホニウム塩類；ジフェニルオキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、ジ（o-トリル）オキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、および、ジ（2，6-ジメチルフェニル）オキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートのような、ジ-置換オキシニウム塩類；ジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、ジ（o-トリル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、および、ジ（2，6-ジメチルフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートのような、ジ-置換スルホニウム塩類、を挙げることができる。

10

20

【0152】

好適な $[L^* - H]^+$ カチオン類はN，N-ジメチルアニリニウムおよびトリブチルアンモニウムである。

【0153】

他の適切なイオン形成、活性化共触媒は、カチオン性酸化剤の塩、および、式



30

〔式中、 Ox^{e+} は、 $e+$ の電荷を持つカチオン性酸化剤であり、 e は1から3までの整数であり、ならびに、 A^{d-} および d は前記の定義通りである。〕で表される。

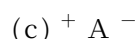
【0154】

カチオン性酸化剤の例としては、フェロセニウム、ヒドロカルビル-置換フェロセニウム、 Ag^+ および Pb^{+2} を挙げることができる。 A^{d-} の好ましい実施形態は、活性化共触媒を含有するブレンステッド酸に関し上記に定義されたアニオンであり、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートである。

【0155】

イオンを形成する別の適切な活性化用共触媒は、配位しない適合性アニオンとカルベニウムイオンの塩である化合物を含むものであり、これは式：

40



〔式中、 $(c)^+$ は C_{1-20} カルベニウムイオンであり、 A^- はこの上で定義した通りである〕で表される。

【0156】

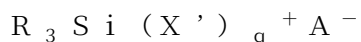
好適なカルベニウムイオンは、トリチルカチオン、すなわち、トリフェニルメチリウムである。

【0157】

イオンを形成する適切なさらなる活性化用共触媒は、配位しない適合性アニオンとシリリ

50

ウムイオンの塩である化合物を含むものであり、これは式：



〔式中、Rは、 $C_{1\sim 10}$ ヒドロカルビルであり、そしてX、qおよび A^- は、この上で定義した通りである〕で表される。

【0158】

好適なシリリウム塩活性化共触媒類は、トリメチルシリリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリエチルシリリウム（テトラキスペンタフルオロ）フェニルボラート、およびそれらのエーテル置換付加物である。シリリウム塩は、以前、J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384、および、Lambert, J. B. による Organometallics, 1994, 13, 2430-2443に、概要が開示された。

10

【0159】

アルコール類、メルカプタン類、シラノール類およびオキシム類とトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの特定の錯体もまた有効な触媒活性剤であり、そして本発明に従って使用できる。このような共触媒類は、米国特許第5, 296, 433号に開示されている。

【0160】

金属錯体類はまた、バルク電解により活性化可能であり、前記バルク電解の技術は、非配位性の不活性アニオンからなる支持電解質の存在下で、電解条件下における金属錯体の電気化学的酸化を含む。活性化共触媒の生成のためさらに発見された電気化学的技術は、非配位性相溶性アニオン源の存在下におけるジシラン化合物の電解である。この技術は、より詳細に米国特許第5, 625, 087号に開示およびクレームされている。

20

【0161】

前記の活性化技術およびイオン生成共触媒類はまた、各ヒドロカルビル基に1から4の炭素を有するトリ（ヒドロカルビル）アルミニウムまたはトリ（ヒドロカルビル）ボラン化合物と組合せて好適に使用される。

【0162】

用いられる触媒／共触媒のモル比率は、好適には1：10, 000から100：1、より好適には1：5000から10：1、最も好適には1：100から1：1の範囲である。1つの態様においては、共触媒を、各ヒドロカルビル基中の炭素数が1から10のトリ（ヒドロカルビル）アルミニウム化合物と組み合わせて用いることも可能である。活性化共触媒類の混合物もまた、使用可能である。これらのアルミニウム化合物類を、酸素、水およびアルデヒドなどのような不純物を重合混合物から補足する有益な能力のために用いることが可能である。好適なアルミニウム化合物類は、各アルキル基中の炭素数が1から6である、特にアルキル基がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、ペンチル、ネオペンチルまたはイソペンチルであるトリアルキルアルミニウム化合物を含む。金属錯体対アルミニウム化合物のモル比率は、好適には1：10, 000から100：1、より好適には1：1000から10：1、最も好適には1：500から1：1である。最も好適なボラン活性化共触媒は、強力なルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランを含む。

30

40

【0163】

いくつかの態様においては、混合触媒の使用を含む、2つ以上の異なる触媒を用いることができる。非メタロセン、金属中心、ヘテロアリーリリガンド触媒に加えて複数の触媒が用いられる場合、1つ以上のオレフィンモノマー類を重合しインターポリマーまたはホモポリマーを製造する能力のある触媒のいずれでも、非メタロセン、金属中心、ヘテロアリーリリガンド触媒と併用して、本発明の実施に用いることができる。ある実施態様においては、好適には、分子量能力および／またはモノマー組込み能力のような追加の選択基準を満たすべきである。異なる置換基を有する2つ以上の非メタロセン、金属中心、ヘテ

50

ロアリールリガンド触媒類を、本明細書に開示される特定の態様の実施に用いることが可能である。本明細書に開示される非メタロセン、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒類と併用される適切な触媒類は、これらに限定されるものではないが、チーグラナーナッタ、メタロセンおよび幾何拘束触媒、ならびに、これらの1つ以上の変形物を含む。これらは公知の、および現時点では未知のオレフィン重合用触媒類のいずれをも含む。本明細書で用いる「触媒」の語は、活性化共触媒と併用して用いられ、触媒系を形成する金属含有化合物を指すと理解されるべきである。本明細書で使用される触媒は、共触媒または活性化方法が不在の場合は、通常は触媒不活性である。しかし、全ての適切な触媒が共触媒無しで触媒不活性ではない。

【0164】

10

適切な種類の触媒類の一つは、米国特許第5,064,802号、第5,132,380号、第5,703,187号、および、第6,034,021号；EP0468651およびEP0514828；ならびに、WO93/19104およびWO95/00526に開示されている幾何拘束触媒類である。他の適切な種類の触媒類は、米国特許第5,044,438号、第5,057,475号、第5,096,867号、および、5,324,800号に開示されているメタロセン触媒類である。幾何拘束触媒類は、メタロセン触媒類であると考えてもよく、両方は場合によりシングルサイト触媒類として先行文献中に言及されている。

【0165】

他の適切な種類の触媒類は、米国特許第5,965,756号および第6,015,868号に開示されているような置換インデニル含有金属錯体類である。他の触媒類は、同時係属中の出願、米国特許出願シリアル番号第09/230,185号、第09/715,380号、第60/215,456号、第60/170,175号、および、第60/393,862号に開示されている。これらの触媒類は、より高分子量のポリマー類を製造する能力を有する傾向がある。本発明で使用するさらに他の触媒類、共触媒類、触媒系類、および活性化手法は、WO96/23010、99/14250、98/41529および97/42241；Scolliard, et al., in J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10008-10009；EP0468537B1；WO97/22635；EP0949278A2、0949279A2および1063244A2；米国特許第5,408,017号、第5,767,208号および第5,907,021号；WO88/05792、88/05793および93/25590；米国特許第5,599,761号および第5,218,071号；WO90/07526；米国特許第5,972,822号、第6,074,977号、第6,013,819号、第5,296,433号、第4,874,880号、第5,198,401号、第5,621,127号、第5,703,257号、第5,728,855号、第5,731,253号、第5,710,224号、第5,883,204号、第5,504,049号、第5,962,714号、第5,965,677および第5,427,991号；WO93/21238、94/03506、93/21242、94/00500、96/00244および98/50392；Wang, et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151；Younkin, et al., Science 2000, 287, 460-462；Chen and Marks, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434；Alt and Koppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221；Resconi, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1253-1345；Ittel, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1169-1203；Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223-1251；米国特許第5,093,415号、第6,303,719号および第5,874,505；ならびにWO96/13530に開示されているものを含む。US09/230,185、および09/715,380、ならびに、米国特許第5,965,756号および第6,150,297号に開示されている触媒類、共触媒類、および、触媒系類もまた有用である。

20

30

40

50

【0166】

プロセスの記載

本発明の実施に用いるP*およびP/E*ポリマー類を含むポリマー類は、他の都合の良いプロセスのいずれかにより製造可能である。1つの態様においては、プロセス試薬、すなわち、(i)プロピレン、(ii)エチレンおよび/または1つ以上の不飽和モノマー類、(iii)触媒、および、(iv)場合により、溶媒および/または分子量調節剤(例えば水素)を、例えば攪拌タンク、ループ、流動床などのいずれかのような適切な仕様の単一反応容器に供給する。プロセス試薬を反応容器内で適当な条件下(例えば、溶液、スラリー、気相、懸濁、高圧)で接触させ、目的のポリマーを生成し、そして次に、反応後の処理のために反応器から生産物を回収する。反応器からの生産物のすべてを一時に回収してもよく(単一パスまたはバッチ反応器の場合)、または、反応物質の一部のみ、通常は少量、であるブリードストリーム(bleed stream)の形で回収してもよい(出力ストリームが試薬の追加と同じ速度で反応器から流出し重合を定常状態に維持する、連続プロセス反応器の場合)。「反応物質」は、一般的には重合の最中または後の、反応器内の内容物を意味する。反応物質は、反応物、溶媒(ある場合)、触媒、ならびに、生成物および副生成物を含む。回収された溶媒および未反応モノマー類は、反応容器にリサイクルして戻すことができる。

10

【0167】

反応器が運転される重合条件は、公知の一般的なチーグラナーナッタ触媒を用いるプロピレンの重合と同様である。一般的には、プロピレンの溶液重合は、重合温度が約-50から約200℃の間、好適には約-10から約150℃の間、そして、さらに好適には約20℃から約150℃の間、そして最も好適には約80から約150℃の間で、ならびに、重合圧力は一般的にはおよそ大気圧から約7MPaの間、好適には約0.2から約5MPaの間で行われる。水素が存在する場合、通常は分圧(重合の気相部分中で測定して)が、約0.1kPaから約5MPa、好適には約1kPaから約3MPaの間で存在する。気相、懸濁、および他の重合スキームは、それらのスキームに一般的な条件を用いるだろう。気相またはスラリー相重合プロセスでは、ポリマーの融点より低い温度で重合を行うことが望ましい。

20

【0168】

本明細書に記載するプロピレン/エチレンコポリマープロセスは、場合により追加の不飽和モノマーを含み、反応器へ供給されるプロピレン対エチレンの比率は、10,000:1から1:10、より好適には1,000:1から1:1、さらにより好適には500:1から3:1の範囲である。本発明のプロピレン/C_{4~20}α-オレフィンコポリマープロセスでは、反応器への供給されるプロピレン対C_{4~20}α-オレフィンの重量比率は、10,000:1から1:20、より好適には1,000:1から1:1、さらにより好適には、1,000:1から3:1の範囲である。

30

【0169】

重合容器から反応質量を回収する反応器後のプロセスは、一般的には触媒の非活性化、触媒残渣の除去、生成物の乾燥などを含む。回収されたポリマーは、そして貯蔵および/または使用できる状態となる。

40

【0170】

本発明に基づき単一反応容器中で製造されたP*およびP/E*ポリマー類は、目的のMFR、狭MWD、14.6および15.7ppmにおける¹³C NMRピーク(およそ等しい強度のピーク)、高B値(P/E*コポリマー類の場合)、および他の決定的な特徴を有するであろう。しかし、プロピレンコポリマーの他の決定的な特性を実質的に変更することなく、広MWD、例えば約2.5から約3.5の間、またはそれより高いMWDを所望の場合、コポリマーは複数反応器システムで製造されることが好ましい。複数反応器のシステムにおいては、MWDの広さを15、好適には10、最も好適には4~8、で製造可能である。

【0171】

50

好適には、広MWDを得るために、単一反応器で用いられる少なくとも2つの触媒は、高重量平均分子量 (M_{wH}) / 低重量平均分子量 (M_{wL}) 比率 (M_{wH}/M_{wL} 、後に定義する) が約1.5から約10の範囲内であり、ならびに、用いられるプロセスは、気相法、スラリー法、または溶液法である。さらに好適には、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、約1.5から約10の範囲内の M_{wH}/M_{wL} を有し、用いられるプロセスは、連続溶液法、特に、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも15%である連続溶液法である。さらに好適には、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、約1.5から約10の範囲内の M_{wH}/M_{wL} を有し、用いられるプロセスは、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも18%である連続溶液法である。最も好適には、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、約1.5から約10の範囲内の M_{wH}/M_{wL} を有し、用いられるプロセスは、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも20%である連続溶液法である。

10

【0172】

1つの態様において、モノマー類は、プロピレン、ならびに、 $C_4 \sim C_{10}$ α -オレフィン類、特に、1-ブテン、1-ヘキセン、および、1-オクテンからなる群より選択される少なくとも1つのオレフィンを含み、そして、前記インターポリマーのメルトフローレート (MFR) は、好適には、約0.1から約500の範囲であり、より好適には、約0.1から約100の範囲であり、さらに好適には約0.2から80の範囲であり、最も好適には0.3~50の範囲である。いくつかの態様では、直列または並列に接続された個別の反応器中で、本発明に記載の触媒類を少なくとも1種の追加の均一もしくは不均一重合用触媒と組み合わせて用い、所望の特性を有するポリマーブレンド類を調製してもよい。このような方法の例は、US 5,947,700号に対応するWO 94/00500号公報、および、1993年1月29日に出願されたUS 5,109,588号に開示されている。これらの態様には、2つの異なる非メタロセン、金属中心、ヘテロアリーリガンド触媒類の使用が含まれる。

20

【0173】

触媒系は、必要な成分を、重合が溶液重合法で実施されるであろう溶媒に添加することにより、均一触媒として調製可能である。前記触媒系はまた、シリカゲル、アルミナ、または、他の適切な無機担体物質のような触媒担体物質に吸着させることにより、不均一触媒として調製して用いることも可能である。不均一または担持形状で調製される場合、シリカを担体物質として用いることが好適である。前記触媒系の不均一形態を、スラリーまたは気相重合において用いてもよい。実用上の制限として、スラリー重合は、ポリマー生成物が実質的に不溶性である液体希釈剤中で行う。好適には、スラリー重合用の希釈剤は、炭素原子が5より少ない1つ以上の炭化水素である。所望の場合、エタン、プロパンまたはブタンのような飽和炭化水素を、希釈剤として全体にまたは部分的に使用してもよい。同様に、 α -オレフィンモノマーまたは異なる α -オレフィンモノマー類の混合物を、希釈剤として全体にまたは部分的に使用してもよい。最も好適には、少なくとも重合される α -オレフィンモノマーまたはモノマー類を、希釈剤の大部分として含む。

30

【0174】

溶液重合条件では、それぞれの反応成分に対して溶媒が用いられる。好適な溶媒の例として、これらに限定されるものではないが、反応温度および圧力で液体である鉱物油類および種々の炭化水素類が挙げられる。有用な溶媒の説明的な例としては、これらに限定されるものではないが、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、およびノナンのようなアルカン類、ならびに、ケロセンおよびExxon Chemicals Inc. より市販のIsopar E (商標) を含む、アルカン類の混合物、シクロペンタンおよびシクロヘキサン、および、メチルシクロヘキサンのようなシクロアルカン、ならびに、ベンゼン、トルエン、キシレン類、エチルベンゼン、および、ジエチルベンゼンのような、芳香族化合物が挙げられる。

40

【0175】

50

重合はバッチ式または連続重合法として実施可能である。触媒類、溶媒または希釈剤（使用の場合）、およびモノマー類（またはモノマー）を反応域に連続供給し、ポリマー生成物をそこから連続的に取り出す、連続法が好適である。インターポリマー類を製造する重合条件は、適用をこれに限定するものではないが、一般的に溶液重合法において有益なものである。適切な触媒類と重合条件が使用されている限りにおいて、気相法およびスラリー重合法は有益であると思われる。

【0176】

以下の手順を実行し、P/E*コポリマーを得ることができる。攪拌タンク反応器にプロピレンモノマーを溶媒およびエチレンモノマーと一緒に連続導入する。この反応器は、エチレンおよびプロピレンモノマーおよびいずれかの溶媒または追加の希釈剤で実質的に構成される液相を含む。所望の場合は、ノルボルナジエン、1,7-オクタジエンまたは1,9-デカジエンなどのような「H」分枝を誘発するジエンをまた少量加えてもよい。非メタロセン、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒類および適切な共触媒を反応器の液相に連続導入する。反応器の温度および圧力を、コイル、ジャケットまたはその両方を冷却または加熱することに加えて、溶媒/モノマー比率、触媒の添加速度を調節することにより、制御してもよい。触媒の添加速度を用いて重合速度を調節する。ポリマー生成物のエチレン含有量は、反応器中のエチレン対プロピレンの比率で決定され、上記比率を、上記成分を反応器に供給する時の個々の供給速度を操作することで調節する。場合により、先行技術で公知のように、他の重合変数、例えば温度、モノマー濃度などの調節、または反応槽に水素の流れを導入することにより、ポリマー生成物の分子量を調節することができる。反応器の流出物を水のような触媒失活剤（catalyst kill agent）に接触させる。場合によりポリマー溶液を加熱し、そして気体状の未反応エチレンおよびプロピレンばかりでなく残存する溶媒または希釈剤を減圧下で蒸発させ、そして必要ならば、揮発物除去用押出機または減圧下で操作される他の揮発物除去装置を用いさらなる揮発物除去を行い、ポリマー生成物を回収する。溶液重合プロセス、特に連続溶液重合においては、定常状態における好適なエチレン濃度の範囲は、全反応器内容物の約0.05重量パーセントから全反応器内容物の約50重量パーセントであり、より好適には、全反応器内容物の約0.5重量パーセントから全反応器内容物の約30重量パーセントであり、最も好適には、全反応器内容物の約1重量パーセントから全反応器内容物の約25重量パーセントである。好適なポリマー濃度の範囲（%固形物としても知られる）は、重量比で、反応器内容物の約3%から反応器内容物の約45%以上であり、より好適には、反応器内容物の約10%から反応器内容物の約40%であり、最も好適には、反応器内容物の約15%から反応器内容物の約40%である。

【0177】

連続法の場合、触媒およびポリマーの反応器内における平均滞留時間は一般に5分から8時間、好適には10分から6時間、さらに好適には10分から1時間である。

【0178】

ある態様においては、エチレンを、反応器に差圧がプロピレンおよびジエンモノマーをあわせた蒸気圧よりも高い圧力に維持されるような量で加える。このポリマーのエチレン含有量はエチレンの差圧対反応器の全圧の比率で決定される。一般的には、10から1000 psi（70から7000 kPa）、最も好適には40から800 psi（30から6000 kPa）のエチレン圧力で、重合プロセスを行う。重合は、一般に25から250℃、好適には75から200℃、そして最も好適には95℃を超え200℃までの温度で行う。

【0179】

他の態様において、プロピレンホモポリマー、または、プロピレンと、エチレンまたはC₄~20α-オレフィン類から選択される少なくとも1つの追加のオレフィン性モノマーとのインターポリマーを製造するプロセスは、以下のステップを含む。1) 制御された追加の非メタロセン、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒を、共触媒および場合によりスカベンジャー成分を含む反応器に供給し、2) プロピレン、および場合により、エチレ

ンまたは $C_4 \sim 20$ α -オレフィン類から独立に選択される1つ以上の追加のオレフィン性モノマーを、場合により溶媒または希釈剤、および、場合により制御量の H_2 と共に、連続的に供給し、ならびに、3) ポリマー生成物を回収する。

【0180】

好適には、プロセスは連続溶液法である。新規なプロセスにおいて、共触媒および場合により共触媒類およびスカベンジャー成分を、反応器に導入される以前に独立に触媒成分と混合することが可能であり、または、別々のストリームを用いてそれぞれ独立に反応器に供給し「反応器内」活性化をさせてもよい。スカベンジャー成分は公知であり、これに限定されるものではないが、アルモキサン類を含むアルキルアルミニウム化合物化合物類を挙げることができる。スカベンジャーの例としては、これらに限定されるものではないが、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、トリオクチルアルミニウム、メチルアルモキサン(MAO)、および、これらに限定されるものではないが、MMAO-3A、MMAO-7、PMAO-IP(全てAkzo Nobelより入手可能)を含む他のアルモキサン類を挙げることができる。

10

【0181】

前述のように、前記プロセスは場合により1つ以上の反応器を用いてもよい。これらの態様において第2の反応器の使用は特に有用であり、そこでは追加の触媒、特にチーグラータッタもしくはクロム触媒、またはメタロセン触媒、特にCGCを用いる。第2の反応器は一般的に追加の触媒を保持する。

【0182】

触媒の選択を含むプロセス条件を適切に選択することにより、注文通りの特性を有するポリマー類を製造することが可能である。溶液重合プロセス、特に連続溶液重合においては、定常状態における好適なエチレン濃度の範囲は、全反応器内容物の約0.02重量%から全反応器内容物の約5重量%であり、好適なポリマー濃度の範囲は、重量基準で反応器内容物の約10%から、反応器内容物の約45%まで、またはそれ以上である。

20

【0183】

一般的には、触媒効率(遷移金属のグラムあたり生産されるポリマーのグラム数の表現で表される)は温度の上昇およびエチレン濃度の減少に伴い低下する。さらに、ポリマー製品の分子量は、一般的に、反応器温度の上昇に伴い低下し、そして、プロピレンおよびエチレン濃度の低下に伴い低下する。ポリオレフィンの分子量もまた、連鎖移動化合物の添加、特に H_2 の添加を通じて、調整可能である。

30

【0184】

本発明に好ましい気相法は、反応成分を反応器の反応領域に連続的に供給し、そして反応器の反応領域から生成物を切り出すことにより、反応器の反応領域にマクロスケールで定常状態をもたらすような連続法である。生成物は、既知の手法に基づき、減圧下および場合により高温(脱揮発分)に暴露することにより、容易に回収される。一般的に、気相法の流動床は50℃以上、好ましくは約60から約110℃、より好ましくは約70から約110℃の温度で操作される。

【0185】

本発明の方法に適する気相法を開示した特許及び特許出願は多数あり、具体例として次のものがある：米国特許第4,588,790号；第4,543,399号；第5,352,749号；第5,436,304号；第5,405,922号；第5,462,999号；第5,461,123号；第5,453,471号；第5,032,562号；第5,028,670号；第5,473,028号；第5,106,804号；第5,556,238号；第5,541,270号；第5,608,019号；第5,616,661号、およびEP出願659,773；692,500；780,404；697,420；628,343；593,083；676,421；683,176；699,212；699,213；721,798；728,150；728,151；728,771；728,772；735,058；およびPCT出願WO94/29032、WO94/25497、WO94/25495、WO94/28032、WO95/13305、

40

50

WO 94/26793、WO 95/07942、WO 97/25355、WO 93/11171、WO 95/13305、およびWO 95/13306。

【0186】

用途

本発明の態様に基づいて製造されたポリマー類は、いくつもの有益な用途を有する。例えば、本発明のポリマー類から製造された加工品は、全ての従来のポリオレフィン加工技術を用いて製造可能である。有用なフィルム製品類は、キャスト成形、ブロー成形、カレンダー成形および押出コーティングされたフィルムを含む（多層フィルム類、温室用フィルム類、透明シュリンクフィルムを含むシュリンクフィルム類、ラミネーションフィルム、2軸延伸フィルム、押出コーティング、ライナー類、透明ライナー類、オーバーラップフィルムおよび農業用フィルムを含む）。単層および多層フィルムは、米国特許第5,685,128号に記載のフィルム構造および加工方法に基づき製造可能である。

10

【0187】

本発明に基づき製造されフィルム類は数多くの有用性を有し、例えば、ティッシュオーバーラップ、結束されたボトル入り水のオーバーラップのようなオーバーラッピングフィルム類；キャンディ袋、パンの袋、封筒ウィンドウのフィルムのような、透明フィルム類；プロデュースバッグ、肉のラップ、チーズのラップなどのような、食料およびスペシャリティ包装用フィルム類；ミルクパウチのようなパウチ類、ワイン向けののようなバッグインボックス、ならびにDow、DuPont、およびExxonにより教示されているような他の垂直形成充填シール（vertical form fill and seal）技術が挙げられる。シュリンクフィルムもまた本発明の範囲内であり、これらは、ダブルバブルフィルム類、テンターフレーム技術、2軸延伸技術（Pahlkeにより開示されたような）のような、多様な技術を用いて製造可能である。本発明のフィルム類はまた、弾力性でもよい。

20

【0188】

ブローフィルム用途に関し、P*および/またはP/E*ポリマー類を含むフィルム類は、類似のエチレン含有量において、従来のチーグラーマナッタ触媒製ポリプロピレンよりも優れた光学特性、例えば低ヘイズおよび高グロス、ならびに、非常に良好な靱性（例えば引裂およびダート）を有する。これらの特性を図および実施例に示す。その上、P*および/またはP/E*ポリマー類より製造されたブローフィルム類は、優秀なホットタックおよびヒートシール特性（例えば、類似のチーグラーマナッタ触媒製ポリプロピレンよりも、前者についてはより広い温度ウィンドウ、および、後者についてはより高いエチレン含有量を有する場合でさえも、より低いシール温度）を示す。

30

【0189】

P*およびP/E*ポリマー類はまた、電線・ケーブルコーティング操作、ならびに、低、中、および高電圧ケーブル被覆、電線・ケーブル電力用途に用いられる半導体層、電線・ケーブル絶縁体、特に、中および高電圧ケーブル絶縁体、電気通信ケーブル被覆、光ファイバ被覆を含む電線・ケーブル被覆に有用であり、その上真空成形操作のためのシート押出物にも有用である。加えて、P*およびP/E*ポリマー類は、高強度発泡体、軟質発泡体、硬質発泡体、架橋性発泡体、緩衝材用途向け高強度発泡体および防音発泡体を含む、発泡体類、ブロー成形ボトル類、冷凍食品包装類、熱成形体、特にカップ・プレート類、トレイ類および容器類、射出成形、ブロー成形、飲用水配水管および高圧管のようなパイプ、ならびに、自動車部品類に用いることができる。当業者は、本明細書に開示する新規ポリマー類および組成物類の他の用途を理解するであろう。

40

【0190】

本発明の実施態様に基づくP*および/またはP/E*ポリマー類、および、少なくとも1つの他の天然または合成ポリマーを含むことにより、有用な組成物もまた適切に製造される。好適な他のポリマー類としては、これらに限定されるものではないが、スチレンーブタジエンブロックコポリマー類、ポリスチレン（耐衝撃性ポリスチレンを含む）、エチレンビニルアルコールコポリマー類、エチレンアクリル酸コポリマー類、他のオレフィン

50

コポリマー類（特にポリエチレンコポリマー類）およびホモポリマー類（例えば、一般的な不均一触媒類を用いて製造されたもの）のような、熱可塑性樹脂類を挙げることができる。例としては、米国特許第4,076,698号に記載のプロセスを用い製造されたポリマー類、米国特許第5,272,236号に記載の他の直鎖状または実質的に直鎖状のポリマー類、および、それらの混合物を挙げることができる。他の実質的に直鎖状のポリマー類、および、一般的なHDPEおよび／またはLDPEもまた、熱可塑性樹脂組成物類に用いてよい。

【0191】

本発明の1つの態様においては、P*およびP/E*ポリマー類は、良好な光学特性が有益な広い範囲の用途に有用である。グロスはASTM D-1746に従って測定する。ヘイズはASTM D-1003に従い測定し、透明度はASTM D-2457に従い測定する。P*およびP/E*ポリマー類を用いヘイズが10%より低いフィルムを製造可能である。さらに、これらのポリマー類はまた、透明度が91%より大きいフィルム類も製造可能である。

【0192】

P*およびP/E*ポリマー類は、単体または1つ以上の他のポリマー類（例えば、P*およびP/E*ポリマー以外のポリマー）との組み合わせのどちらでも、所望または必要な場合、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロック剤、着色剤、無機または有機充填剤などのような多様な添加剤とブレンド可能である。

【0193】

P*およびP/E*ポリマー類は、他のポリマー類とブレンドして、本発明のフィルム層を形成することができる。P*およびP/E*ポリマー類とのブレンドに適切なポリマー類は、多様な供給者から市販されているが、例えば、これらに限定されるものではないが、エチレンポリマー（例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、ULDPE、中密度ポリエチレン（MDPE）、LLDPE、HDPE、均一分枝直鎖状エチレンポリマー、実質的に直鎖状のエチレンポリマー、グラフト改質エチレンポリマー、エチレンスチレンインターポリマー類、エチレン酢酸ビニルインターポリマー、エチレンアクリル酸インターポリマー、エチレン酢酸エチルインターポリマー、エチレンメタクリル酸インターポリマー、エチレンメタクリル酸アイオノマーなど）、ポリカーボネート、ポリスチレン、従来のポリプロピレン（例えば、ホモポリマーポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、ランダムブロックポリプロピレンインターポリマーなど）、熱可塑性ポリウレタン、ポリアミド、ポリ乳酸インターポリマー、熱可塑性ブロックポリマー（例えば、スチレンブタジエンコポリマー、スチレンブタジエンスチレントリブロックコポリマー、スチレンエチレンブチレンスチレントリブロックコポリマーなど）、ポリエーテルブロックコポリマー（例えば、PEBAX）、コポリエステルポリマー、ポリエステル／ポリエーテルブロックポリマー類（例えばHYTEL）、エチレン一酸化炭素インターポリマー（例えば、エチレン／一酸化炭素（ECO）コポリマー、エチレン／アクリル酸／一酸化炭素（EAACO）ターポリマー、エチレン／メタクリル酸／一酸化炭素（EMAACO）ターポリマー、および、スチレン／一酸化炭素（SCO））、ポリエチレンテレフタレート（PET）、塩素化ポリエチレンなど、ならびにそれらの混合物を挙げられる。換言すれば、本発明の実施に用いるポリオレフィン、2つ以上のポリオレフィンのブレンド、または、1つ以上のポリオレフィンと1つ以上のポリオレフィン以外のポリマーとのブレンドでもよい。本発明の実施に用いるポリオレフィンが、1つ以上のポリオレフィンと1つ以上のポリオレフィン以外のポリマーとのブレンドの場合は、前記ポリオレフィンは、ブレンドの総重量の少なくとも約1、好適には少なくとも約50、より好適には少なくとも約90wt%を構成する。

【0194】

1つの実施態様において、P*およびP/E*ポリマー類は従来のポリプロピレンポリマーとブレンドされる。本発明に用いる適切な従来のポリプロピレンポリマー類は、ランダムプロピレンエチレンポリマー類を含み、これらは、例えばMontell Polyo

10

20

30

40

50

le f i n s および E x x o n C h e m i c a l C o m p a n y のような数多くの製造者から市販されている。適切な従来のポリプロピレンポリマー類は、E x x o n から E S C O R E N E および A C H I E V E の名称で供給される。

【0195】

本発明に用いる適切なグラフト改質ポリマーは公知であり、無水マレイン酸および／または他のカルボニル含有エチレン性不飽和有機ラジカルを有する、多様なエチレンポリマー類を含む。グラフト改質ポリマー類の代表は、無水マレイン酸でグラフト改質された均一分枝エチレンポリマーのように、米国特許第 5, 8 8 3, 1 8 8 号に記載されている。

【0196】

本発明に用いられる適切なポリ乳酸 (P L A) ポリマー類は文献に公知である (D. M. B i g g e t a l. , 「E f f e c t o f C o p o l y m e r R a t i o o n t h e C r y s t a l l i n i t y a n d P r o p e r t i e s o f P o l y l a c t i c A c i d C o p o l y m e r s」, A N T E C ' 9 6, p p. 2 0 2 8 - 2 0 3 9, W O 9 0 / 0 1 5 2 1, E P 0 5 1 5 2 0 3 A および E P 0 7 4 8 8 4 6 A 2 を参照)。適切なポリ乳酸ポリマー類は、C a r g i l l D o w より E c o P L A の名称で市販されている。

10

【0197】

本発明に使用される適切な熱可塑性ポリウレタンポリマーは、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y から P E L L E T H A N E の名称で市販されている。

【0198】

適切なポリオレフィン-酸化炭素インターポリマー類は、公知の高圧フリーラジカル重合法を用いて製造可能である。しかし、これらはまた、上述および上記に参照の、いわゆる均一触媒系を用いて製造可能である。

20

【0199】

エチレンアクリル酸インターポリマー類のような、適切なフリーラジカル開始高圧カルボニル含有エチレンポリマー類は、T h o m s o n および W a p l e s の米国特許第 3, 5 2 0, 8 6 1 号、第 4, 9 8 8, 7 8 1 号、第 4, 5 9 9, 3 9 2 号、および第 5, 3 8 4, 3 7 3 号に教示された方法を含む、公知の技術のいずれによっても製造可能である。

【0200】

本発明に使用される、適切なエチレン酢酸ビニルインターポリマーは、E x x o n C h e m i c a l C o m p a n y および D u P o n t C h e m i c a l C o m p a n y を含む、多様な供給者から市販されている。

30

【0201】

適切なエチレン／アルキルアクリル酸インターポリマー類は、多様な供給者から市販されている。本発明に使用される、エチレン／アクリル酸インターポリマー類は、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y から P R I M A C O R の名称で市販されている。本発明に使用される、適切なエチレン／メタクリル酸インターポリマー類は、D u P o n t C h e m i c a l C o m p a n y から N U C R E L の名称で市販されている。

【0202】

塩素化ポリエチレン (C P E)、特に塩素化された実質的に直鎖状のエチレンポリマー類は、公知の技術に基づいてポリエチレンを塩素化することにより製造可能である。好適には、塩素化ポリエチレンは、30重量パーセント以上の塩素を含む。本発明に使用される適切な塩素化ポリエチレンは、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y から T Y R I N の名称で市販されている。

40

【0203】

P * および P / E * ポリマー類が弾性の場合もまた、弾性フィルム類、コーティング類、シート類、ストリップ類、テープ類、リボン類などに成形または加工可能である。本発明の弾性フィルム、コーティングおよびシートは、ブラウンバブルプロセス (例えば、単純なバブルのみならず、トラップドバブル、ダブルバブルおよびテンターフレーミングのような2軸延伸法)、キャスト押出、射出成形プロセス、熱成形プロセス、押出コーティン

50

グプロセス、プロフィール押出、および、シート押出プロセスのような、公知の方法のいずれによっても加工可能である。単純ブラウンバブルプロセスは、例えば、Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416~417およびVol. 18, pp. 191~192に記載されている。キャスト押出法は、例えば、Modern Plastics Mid-October 1989 Encyclopedia Issue, Volume 66, Number 11, 256~257ページに記載されている。射出成形、熱成形、押出コーティング、プロフィール押出、および、シート押出プロセスは、例えば Plastics Materials and Processes, Seymour S. SchwartzおよびSidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1982, 527~563ページ、632~647ページおよび596~602ページに記載されている。

10

【0204】

P*およびP/E*ポリマー類は1つ以上の他のポリマー類とブレンド可能なだけでなく、これらは造核剤、透明剤、剛性剤および／または結晶速度剤とブレンドすることも可能である。これらの添加剤は、従来の用法で通常の量用いる。

【0205】

P*およびP/E*ポリマー類はまた、例えば官能化アジドの使用によって、反応後操作において1つ以上の官能基をポリマー鎖中に加えることにより官能化することができる。場合により、P*およびP/E*ポリマー類はまた、架橋、ビスブレーキング(visebreaking)などの反応後処理に供することが可能である。ビスブレーキングは、高分子量ポリマー類の粘度の低減に特に有用である。これらの反応後処理もまた、それらの通常の方法で用いる。

20

【実施例】

【0206】

以下の実施例は、本発明の様々な実施態様を説明するためのものである。これらは、本明細書および請求項に特に記載されていない限り、本発明を限定するものではない。全ての数値は概算値である。数値による範囲が与えられている場合、他に記載のない限り、その範囲外にある実施態様もまた本発明の範囲内にあることを理解するべきである。以下の実施例において、様々なポリマー類が何種類もの方法で特徴づけられた。これらのポリマー類の性能データもまた得られた。ほとんどの方法または試験は、該当する場合はASTM規格に、または既知の方法に基づき行われた。特に記載のない限り、すべての部およびパーセンテージは、重量基準である。図12A~Jは、以下の実施例に記載された様々な触媒類の化学構造を示す。

30

【0207】

特定の実施態様

テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、トルエン、ヘキサン、およびISOPARE(Exxon Chemicalsより入手可能)を、純粋な乾燥窒素によるページに続き、活性化アルミナおよびアルミナ担持混合金属酸化物触媒(Engelhard Corpより入手可能なQ-5触媒)を充填したダブルカラムを通し用いる。触媒成分の合成および取り扱いは全て、特に記載しない限り、グローブボックス、高真空、またはシュレンク法のいずれかを用い、窒素またはアルゴンの不活性雰囲気下で厳密に乾燥され脱酸素化された溶媒を用いて行う。MMAO-4A、PMAOおよびPMAO-IPは、Akzo-Nobel Corporationより購入可能である。

40

【0208】

(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η₄-1,3-ペンタジエン)(触媒A)の合成

触媒Aは、米国特許第5,556,928号の実施例17に基づき合成可能である。

50

【0209】

ジメチルシリル (2-メチル-s-インダセニル) (t-ブチルアミド) チタニウム 1, 3-ペンタジエン (触媒 B) の合成

触媒 B は、米国特許第 5, 965, 756 号の実施例 23 に基づき合成可能である。

【0210】

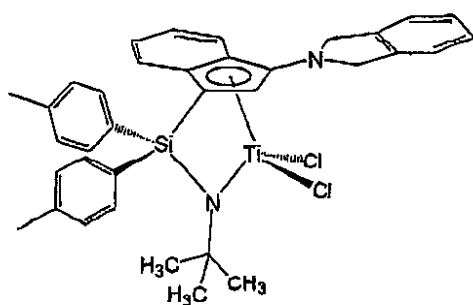
(N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジ-p-トリル-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル) シランアミナート-(2)-N-ジメチルチタニウム (触媒 C) の合成

(1) ジクロロ (N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジ(p-トリル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル) シランアミナート-(2)-N-ジメチルチタニウムの調製

10

【0211】

【化22】



20

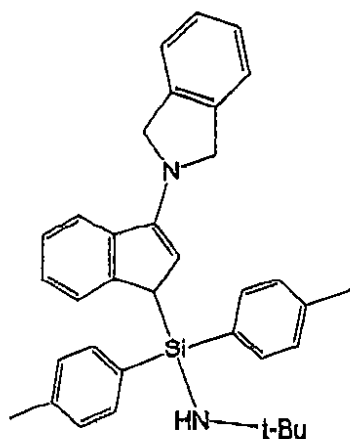
【0212】

(A) N-(tert-ブチル)-N-(1, 1-p-トリル)-1-(3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデニル) シリル アミンの調製:

【0213】

【化23】

30



40

【0214】

THF 20 mL に溶解した N-(tert-ブチル)-N-(1-クロロ-1, 1-ジ(3-p-トリル)シリルアミン) 1.70 g (5.35 mmol) に、THF 20 mL に溶解した 1-(1H-3-インデニル)-1-(2, 3-ジヒドロ-1H-イソインドリニル) リチウム塩 1.279 g (5.35 mmol) を加える。添加後、反応混合物を 9 時間攪拌し、続いて減圧下で溶媒を除去する。残渣を 40 mL のヘキサンで抽出し、濾過する。溶媒を減圧下で除去し、2.806 g の生成物を灰色の生成物として得る。

50

【0215】

^1H (C_6D_6) δ : 1.10 (s, 9H)、2.01 (s, 3H)、2.08 (s, 3H)、4.12 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=1.5\text{Hz}$)、4.39 (d, 1H, $^2J_{\text{H}-\text{H}}=11.1\text{Hz}$)、4.57 (d, 1H, $^2J_{\text{H}-\text{H}}=11.7\text{Hz}$)、5.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=2.1\text{Hz}$)、6.9–7.22 (m, 10H)、7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=7.8\text{Hz}$)、7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=6.9\text{Hz}$)、7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=7.8\text{Hz}$)、7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=7.8\text{Hz}$)。

【0216】

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.37、21.43、33.78、41.09、50.05、56.56、104.28、120.98、122.46、123.84、124.71、124.84、126.98、128.29、128.52、129.05、132.99、133.68、135.08、135.90、136.01、138.89、139.05、139.09、141.27、146.39、148.48。

【0217】

(B) N-(tert-ブチル)-N-(1,1-ポートリル)-1-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデニル)シリル)アミン、ジリチウム塩の調製

2.726 g (5.61 mmol) の N-(tert-ブチル)-N-(1,1-ポートリル)-1-(3-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデニル)シリル)アミンを含む 50 mL のヘキサン溶液に、1.6 M の n-BuLi 溶液 7.4 mL を加える。n-BuLi 溶液の滴下の過程で、黄色の沈殿物が現われる。6 時間攪拌後、黄色の沈殿物をフリット上に集めヘキサン 25 mL で 2 回洗浄しそして減圧下で乾燥すると 2.262 g の生成物を黄色粉末として得る。

【0218】

^1H (C_6D_6) δ : 1.17 (s, 9H)、2.30 (s, 6H)、4.51 (s, 4H)、6.21 (s, 1H)、6.47 (m, 2H)、6.97 (d, 4H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=8.1\text{Hz}$)、7.15 (m, 2H)、7.23 (m, 2H)、7.50 (m, 1H)、7.81 (d, 4H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=7.8\text{Hz}$)、8.07 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}}=7.2\text{Hz}$)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.65、38.83、52.46、59.82、95.33、112.93、114.15、115.78、118.29、122.05、122.60、124.16、124.78、126.94、127.30、133.06、134.75、137.30、141.98、148.17。

【0219】

(C) ジクロロ(N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジ(p-ポートリル)-1-(1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナト-(2-)-N-チタンの調製

ドライボックス中で 1.552 g (4.19 mmol) の $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ を THF 20 mL 中に懸濁させる。この溶液に、THF 30 mL 中に溶解した N-(tert-ブチル)-N-(1,1-ポートリル)-1-(3-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデニル)シリル)アミン、ジリチウム塩 2.206 g (4.19 mmol) を 1 分以内で加える。次いでこの溶液を 60 分間攪拌する。その後、 PbCl_2 (2.75 mmol) 0.76 g を加え溶液を 60 分間攪拌する。続いて減圧下で THF を除去する。残渣を最初に塩化メチレン 60 mL で抽出しろ過する。溶媒を減圧下で除去すると黒色の結晶性固体が残る。ヘキサンを加え (30 mL)、その黒色懸濁物を 10 時間攪拌する。固体をフリット上に集め、ヘキサン 30 mL で洗浄し減圧下で乾燥して 2.23 g の所望の生成物を深紫色の固体として得る。

【0220】

^1H ($\text{THF}-d_8$) δ : 1.40 (s, 9H)、2.46 (s, 3H)、2.48 (s

10

20

30

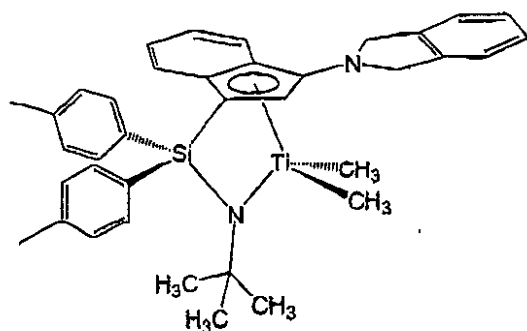
40

50

10

(2) (N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジ(p-トリル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル) シランアミナート-(2-)-N-)-ジメチルチタニウムの調製

【化 2 4】



20

30

40

50

3. 51、134. 02、134. 62、136. 49、136. 84、137. 69、
139. 72、139. 87、143. 84。

【0225】

(1H-シクロペンタ [1] フェナントレン-2-イル) ジメチル (t-ブチルアミド)
シランチタニウムジメチル (触媒D) の合成

触媒Dは、米国特許第6, 150, 297号の実施例2に基づき合成可能である。

【0226】

rac- [ジメチルシリルビス (1- (2-メチル-4-フェニル) インデニル)] ジル
コニウム (1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン) の合成 (触媒E)

触媒Eは、米国特許第5, 616, 664号の実施例15に基づき合成可能である。

【0227】

rac- [1, 2-エタンジイルビス (1-インデニル)] ジルコニウム (1, 4-ジ
フェニル-1, 3-ブタジエン) の合成 (触媒F)

触媒Fは、米国特許第5, 616, 664号の実施例11に基づき合成可能である。

【0228】

触媒Gの合成

ハフニウムテトラキスジメチルアミン：反応はドライボックス中で行われる。攪拌バー
を備える500mLの丸底フラスコに、200mLのトルエンおよびLiNMe₂ (21
g、95%、0.39mol) を充填する。HfCl₄ (29.9g、0.093mol)
(2) を2時間にわたりゆっくりと加える。温度は55℃になる。混合物を、周囲温度で終夜
攪拌する。LiClを濾別する。トルエンを生成物から注意深く蒸発させて留去する。低温
(-78℃) のレシーピングフラスコに接続した真空移送ラインを用い蒸留すること
により、最終精製を行う。このプロセスは、シュレンクライン (Schlenk line)
(3) 上の乾燥ボックス外で行う。物質を110~120℃で300~600ミクロンにおい
て蒸留する。19.2gの白色固体を回収する。

【0229】

2-ホルミル-6-ナフチルピリジン：

乾燥ボックス中で、ナフチルボロン酸 (9.12g、53.0mmol) およびNa₂
CO₃ (11.64g、110mmol) を、290mLの脱ガスした4:1 H₂O/
MeOHに溶解する。この溶液を、8g (43mmol) の2-ブロモ-6-ホルミルピ
リジン、および810mg (0.7mmol) のPd (PPh₃)₄ の、290mLの脱
ガストルエン溶液に加える。充填された反応器を乾燥ボックスからN₂ でガスシールしな
がら除き、N₂ ラインに接続する。2相性溶液を激しく攪拌し、70℃で4時間加熱する
(4) 。室温に冷却し、有機相を分離する。水相を3×75mLのEt₂Oで洗浄する。合わせ
た有機抽出物を3×100mLのH₂Oおよび1×100mLのブラインで洗浄し、Na₂
SO₄を通して乾燥する。真空下で揮発分を除去し、得られる淡黄色の油をヘキサンと
共に磨砕することにより精製した。単離した物質を熱ヘキサン溶液から再結晶し、最終収
量8.75g、収率87%、融点65~66℃である。

【0230】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.2-8.3 (m, 10H)、10.25 (s, 1H)
ppm。 ¹³C NMR (CDCl₃) 120.3、125.64、125.8、12
6.6、127.26、128.23、129.00、129.74、130.00、1
31.39、134.42、137.67、137.97、153.07、160.33
(5) 、194.23 ppm。

【0231】

6-ナフチルピリジン-2- (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミン：

乾燥した500mL三つ口丸底フラスコに、5.57g (23.9mmol) の2-ホル
ミル-6-ナフチルピリジンおよび4.81g (27.1mmol) の2, 6-ジイソ
プロピルアニリンの、3 Åモレキュラーシーブ (6g) および80mgのp-TsOHを
含む238mLの無水THF溶液の溶液を加える。反応器の充填はN₂ 下で行う。反応器
(6)

10

20

30

40

50

はコンデンサに加えてオーバーヘッド機械式攪拌機および熱電対を備える。混合物を N_2 下で加熱し12時間環流する。濾過および真空下で揮発分を除去した後、粗生成物の褐色の油をヘキサン類で摩砕する。生成物を濾別し、冷ヘキサンで洗浄する。薄いオフホワイト色の固体は6.42gである。さらなる精製は行わない。融点142~144℃。

【0232】

^1H NMR ($CDCl_3$) δ 1.3 (d, 12H)、3.14 (m, 2H)、7.26 (m, 3H)、7.5-7.6 (m, 5H)、7.75-7.8 (m, 3H)、8.02 (m, 1H)、8.48 (m, 2H) ppm。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : 23.96、28.5、119.93、123.50、124.93、125.88、125.94、126.49、127.04、127.24、128.18、128.94、129.7、131.58、134.5、137.56、137.63、138.34、148.93、154.83、159.66、163.86 ppm。

10

【0233】

(6-ナフチル-2-ピリジル)-N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)ベンジルアミン:

機械式攪拌機および N_2 スパージ(sparge)を備える250mL三口フラスコに、6-ナフチルピリジン-2-(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミン(6.19mg、15.8mmol)および80mLの無水、脱ガス Et_2O を加える。溶液を-78℃に冷却し、その間、フェニルリチウム(1.8Mシクロヘキサン溶液13.15mL、23.7mmol)を10分にわたり滴下する。1時間かけて室温まで温めた後、溶液を室温で12時間攪拌する。反応物を~50mLの NH_4Cl 水溶液で急冷する。有機相を分離し、ブラインおよび H_2O で洗浄し、 Na_2SO_4 を通して乾燥させる。BioTagクロマトグラフィーシステム(カラム#FK0-1107-19073、5%THF/95%ヘキサン)を用い、生成物を無色の油として単離する。クロマトグラフィーは、粗生成物の油を50mLのヘキサン類に溶解して行う。精製を、ヘキサンストック溶液の半分ずつをそれぞれの操作に用いて、2x~25mLバッチで行う。7.0gの油を単離する(収率93%):

20

【0234】

^1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.90 (d, 12H)、3.0 (m, 2H)、4.86 (s, 1H)、5.16 (s, 1H)、7.00 (m, 3H)、7.1-7.6 (m, 12H)、7.8-7.88 (m, 2H)、7.91-7.99 (d, 1H) ppm。 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) : 24.58、28.30、70.02、121.14、123.62、123.76、123.95、125.71、126.32、126.55、126.74、127.45、128.04、128.74、129.47、131.66、134.49、137.4、138.95、142.68、143.02、143.89、159.36、162.22 ppm。

30

【0235】

触媒G-(Nme_2)₃:

反応はドライボックス中で行われる。100mLの丸底フラスコに、 $Hf(Nme_2)_4$ (2.5g、5.33mmol)、30mLのペンタンおよび攪拌子を入れる。アミン1を40mLのペンタンに溶解し、攪拌されている $Hf(Nme_2)_4$ の溶液に加える。混合物を、周囲温度で16時間(終夜)攪拌する。淡黄色の生成物を濾別し、冷ヘキサンで洗浄する。粉体の乾燥重量は2.45gである。第2の生成物を濾液から回収し、重量は0.63gである。全体の収率は74%である。

40

【0236】

^1H (C_6D_6) δ 0.39 (d, 3H, $J=6.77Hz$)、1.36 (d, 3H, $J=6.9Hz$)、1.65 (d, 3H, $J=6.68Hz$)、1.76 (d, 3H, $J=6.78Hz$)、2.34 (br s, 6H)、2.80 (br s, 6H)、2.95 (br s, 6H)、3.42 (m, 1H, $J=6.8Hz$)、3.78 (m, 1H, $J=6.78Hz$)、6.06 (s, 1H)、6.78 (m, 2H)、6.94 (m, 1H

50

)、7.1-7.4 (m, 13H)、7.8 (m, 2H) ppm。

【0237】

触媒G:

反応はドライボックス中で行われる。100 mL 丸底フラスコに、70 mL のペンタンおよび15 mL の2.0 M トリメチルアルミニウムのヘキサン溶液を投入する。溶液を-40℃に冷却する。前回の反応からのハフニウムトリシアミド化合物(1.07 g、1.28 mmol)を、少量ずつ5~10分間にわたり加える。追加が終わると、白色の粒状残渣が形成される。45~60分後、反応物は、混合物からの微細な黄色の粉状沈殿物となる。2.5時間の総反応時間後、混合物を濾過し、615 mg の触媒Gを、明るい黄色の粉体として単離する。さらなる精製は行わない。

10

【0238】

^1H NMR (C_6D_6) δ 0.51 (d, 3H, $J=6.73\text{ Hz}$)、0.79 (s, 3H)、1.07 (s, 3H)、1.28 (d, 3H, $J=6.73\text{ Hz}$)、1.53 (m, 6H)、3.37 (m, 1H, $J=6.75\text{ Hz}$)、3.96 (m, 1H, $J=6.73\text{ Hz}$)、6.05 (s, 1H)、6.50 (d, 1H, $J=7.75\text{ Hz}$)、6.92 (t, 1H, $J=7.93\text{ Hz}$)、7.1-7.59 (m, 12H)、7.6 (d, 1H)、7.8-8.0 (m, 2H)、8.3 (m, 1H)、8.69 (d, 1H, $J=7.65\text{ Hz}$) ppm。

【0239】

触媒Hの合成

-40℃に冷却した9-ブロモフェナントレン(10.36 mg、41 mmol)の132 mL の無水、脱ガス Et_2O 溶液を、 N_2 下で、27 mL (43.2 mmol) の *n*-BuLi の1.6 M ヘキサン溶液へと加える。溶液をかき混ぜ混合し、-40℃にて3時間反応させ、溶液から無色の結晶が沈殿する。9-フェナントレンリチウムを、6-ナフチルピリジン-2-(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミン(10.6 mg、27.04 mmol)と-40℃に冷却された130 mL の Et_2O とのよく混合された溶液に、スラリーとして加える。1時間かけて室温まで暖めた後、溶液を室温で2時間攪拌する。続いて反応物を NH_4Cl 水溶液で急冷し、水相/有機相の操作に供する。有機相を合わせて、 Na_2SO_4 を通して乾燥する。

20

【0240】

ロータリーエバポレーションによる揮発分の除去により、生成物を溶液より沈殿させる。分離した固体を、冷ヘキサン類で洗浄する。ハウスバキューム(house vacuum)を用い、終夜、物質を70℃で真空乾燥する。乾燥した物質を、白色の固体として分離し、重量は12.3 g であり、収率は80%である。第2の生成物を分離し、重量は0.37 g であり、融点は166~168℃である。

30

【0241】

^1H NMR (C_6D_6) δ 1.08 (dd, 12H)、3.43 (m, 2H)、5.47 (m, 1H)、6.16 (d, 1H)、7.0-7.8 (m, 14H)、8.2 (d, 1H)、8.5-8.6 (m, 4H)、ppm。 ^{13}C NMR (CDCl_3): 24.68、28.22、68.87、120.56、122.89、123.63、123.73、124.07、124.1、125.5、125.59、126.24、126.42、126.52、126.76、126.83、126.9、127.05、127.14、128.0、128.55、129.49、129.55、130.67、130.71、131.52、131.55、132.24、134.39、137.57、143.31、159.1、162 ppm

40

【0242】

触媒H-(Nme_2)₃:

乾燥ボックス中で、6つの異なるテフロンねじ蓋式のガラス圧力管型反応器に、 $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$ (1.55 g、4.37 mmol、全体で9.3 g、26.2 mmol)、10 mL のトルエン、および、前記の方法により単離されたリガンド(2.1 g、3.6

50

8 mmol、全体で12.6 g、22.1 mmol)をそれぞれ投入する。固く密閉された反応器を乾燥ボックスから取り出し、温度が125℃にセットされたヒーターブロック内に置く。反応管を終夜(～16時間)加熱する。冷却した管を乾燥ボックスに入れ、反応管の内容物を500 mLの丸底フラスコにあわせる。フラスコを真空下に置き、ジメチルアミンおよびトルエンを除去する。残された淡黄色／緑色の固体を～125 mLの冷ペンタンで洗浄し、濾過し、13.6 gの淡黄色粉体を収率65%で得る。

【0243】

触媒H:

反応はドライボックス中で行われる。500 mLジャーに、250 mLのペンテンおよび直前に概要を説明した方法により分離したハフニウムアミド(13.6 g、15.5 mmol)を投入する。混合物を-40℃に冷却する。攪拌中の混合物に、70 mLのトリメチルアルミニウムの2.0 Mヘキサン溶液(140 mmol)をゆっくりと加える。3時間後、反応物は、混合物からの黄色の微細な粉状沈殿物となる。混合物をつぎに-40℃に冷却し、濾過する。最初に回収した生成物を、2×60 mLの冷ペンタンで洗浄する。10.24 gの触媒Hを単離し(収率84%)、¹H NMRによる純度は>99%である。

【0244】

アルメエニウムボラート〔メチルビス(水素化タローアルキル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート〕の合成

アルメエニウム(Armeenium)ボラートは、ARMEEN(商標) M2HT(Akzo-Nobelより市販されている)、HCl、およびLiB(C₆F₅)₄から、米国特許第5,919,983号の実施例2に基づき調製される。

一般的な1ガロン連続溶液プロピレン／エチレン

共重合法

精製トルエン溶媒、エチレン、水素、およびプロピレンを、温度調整用ジャケットおよび内部熱電対を備える、1ガロン反応器に供給する。反応器に供給される溶媒は、質量流量コントローラにより計測される。可変スピードダイアフラムポンプで溶媒の流れを制御し、反応器への溶媒圧力を増加させる。プロピレンの供給を質量流量計で測定し、流れを可変スピードダイアフラムポンプで制御する。ポンプの排出から、触媒注入ラインおよび反応器攪拌機のフラッシュフローを与えるため、側留を取り出す。残存する溶媒をエチレンおよび水素と合わせ、反応器に導入する。エチレンストリームを質量流量計で測定し、リサーチコントロール(Research Control)バルブを用いて制御する。質量流量コントローラを用いて、水素をエチレン制御バルブの出口におけるエチレンストリーム中に導入する。溶媒／モノマーの温度を、反応器内に入る前に熱交換機を用いて制御する。このストリームは、反応器の底部に入る。触媒成分溶液は、ポンプおよび質量流量計で計測され、触媒フラッシュ溶媒と合わされる。このストリームは、反応器の底部に入るが、しかし、モノマーストリームとは異なる入口である。反応器を、500 psigにて激しく攪拌しながら、全液体にて運転する。プロセス流れは、底部から入り、上端部から出る。反応器からの排出ラインはトレースされ断熱されるストリームである。少量の水を加えて重合を停止し、他の添加剤および安定剤をこの時点で加えてもよい。ストリームは、溶媒／ポリマー混合物を加熱するために、スタティックミキサーおよび熱交換機を通じて流れる。溶媒および未反応モノマー類を減圧下で除去し、生成物は脱揮発成分押出機を用いて押し出すことにより回収する。押し出されたストランドを水冷し、ペレットへと裁断する。反応器の運転を、プロセス制御コンピュータにより制御する。

【0245】

実施例1

メタロセン触媒E(比較)を用いるプロピレン／エチレン重合

上記に概説される1ガロン連続溶液重合の一般的方法を用いた。2.6 ppmのZrを含む触媒溶液を触媒Eから調製し、4 L触媒貯蔵タンクに加える。溶液を連続ストリーム中で、アルメエニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートを含むトルエン溶

液の連続ストリームおよびPMAO-IPのトルエン溶液の連続ストリームと、Ti:B:A1の比率が1:1.2:30となるように合わせた。反応器温度を約80℃に、および、ポリマー製造率を約毎時3ポンドに保つために十分な速度で、活性化触媒溶液を連続的に反応器内へ供給した。ポリマー溶液は連続的に反応器出口から除去され、各部のポリマー溶液に100ppmの水を含む溶液、およびポリマー安定剤（すなわち、ポリマーの部毎に1000ppmのイルガフォス168および1000ppmのイルガノックス1010）と接触させられた。得られる出力ストリームを混合し、熱交換機中で加熱、混合し、混合物を分離器に導入し、溶融ポリマーを溶媒および未反応モノマー類へと分離した。得られた溶融ポリマーを押出し、水槽中で冷却後にペレットに裁断した。この実施例においては、プロピレン対エチレンの比率は22.0であった。生成物のサンプルを1時間後に回収し、この時以降は、メルトフローレートを各サンプルについて決定した。図9は、比較実施例1の ^{13}C NMRスペクトルを示し、15ppm近くの領域において、領域エラーピークが存在しないことを表す。

10

【0246】

実施例2～6

実施例2～6は、以下の表2-6-1および2-6-2に特に記さない限り、実施例1と同様に行った。触媒Eは比較目的のためリストする。図8は、実施例2のプロピレン/エチレンコポリマー生成物の ^{13}C NMRスペクトルである。図2Aおよび2Bは、比較実施例1および実施例2のプロピレン/エチレンコポリマーのDSC加熱曲線の比較を示す。

20

【0247】

【表6】

表2-6-1 重合条件

実施例	反応器温度 ℃	溶媒フロー lb/時	C2フロー lb/時	C3フロー lb/時	H2フロー SCCM	ポリマー製造率 lbs/時
1 (比較例)	80.5	36.0	0.50	11.00	0	3.13
2	80.5	33.0	0.20	6.00	20.8	3.47
3	80.1	26.0	0.10	6.00	14.1	3.09
4	79.9	26.0	0.20	6.00	20.1	3.25
5	80.0	26.0	0.30	6.00	26.1	3.16
6	80.3	26.0	0.40	6.00	32.1	3.32

30

【0248】

【表7】

表2-6-2 モノマー転化率および活性

実施例	触媒	C3/C2比率	プロピレン 転化率	エチレン 転化率	触媒濃度 ppm (金属)	効率 g金属/gポリマー
1 (比較例)	E	22.00	25.7%	64.8%	2.6	6,145,944
2	G	30.17	53.1%	99.1%	25.6	235,823
3	H	61.07	48.7%	98.4%	55.0	225,666
4	H	30.34	49.7%	99.0%	55.0	259,545
5	H	20.17	46.8%	98.6%	55.0	259,282
6	H	15.00	48.0%	98.7%	55.0	278,579

40

【0249】

【表 8】

表 2-6-3 ポリマー分析データの概要

実施例	MFR (g/10分)	密度 (kg/dm ³)	密度からの 結晶化度 (%)	DSC T _g (°C)	T _{c, o} (°C)	T _{c, p} (°C)
1	72	0.8809	37.9	-26.1	52.3	47.6
2	1.7	0.8740	29.6	-24.8	59.0	49.3
3	2.2	0.8850	42.8	-10.0	76.6	64.5
4	2.3	0.8741	29.7	-23.2	50.8	41.6
5	2	0.8648	18.3	-27.1	30.4	10.9
6	2.0	0.8581	9.9	-29.6	-	-

10

【0250】

【表 9】

表 2-6-4 ポリマー分析データの概要 (続き)

実施例	ΔH_c (J/g)	結晶化度 (%) (H _c より)	T _{m, p} (°C)	T _{m, c} (°C)	ΔH_f (J/g)	結晶化度 (%) (H _f より)
1	40.8	24.7	91.9	114.3	52.1	31.6
2	27.1	16.4	64.5	128.9	38.0	23.0
3	45.0	27.3	102.2	145.7	65.3	39.6
4	30.6	18.5	67.4	145.6	42.9	26.0
5	8.7	5.3	50.0	119.4	13.0	7.9
6	-	-	-	-	-	-

20

【0251】

【表 10】

表 2-6-5 ポリマー分析データの概要 (続き)

実施例	エチレン (wt %)*	エチレン (mol %)*	領域エラー 14~16 ppm (mol %)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	MWD
1	9.5	13.6	0.00	58.5	117.4	2.0
2	8.2	11.8	0.24	132.6	315.7	2.4
3	5.6	8.2	0.46	146.0	318.3	2.2
4	8.2	11.8	0.34	138.5	305.7	2.2
5	11.1	15.8	0.35			
6	13.2	18.6	0.37	127.5	306.8	2.4

30

【0252】

40

【表 1 1】

表 2-6-6 ポリマー分析データの概要 (続き)

実施例	% mm*	% mr*	% rr*
1	98.55	0	1.45
2	98.23	1.09	5.68
3	94.3	2.21	3.43
4	96.37	0	3.63
5	95.3	0.0	4.66
6	95.17	0	4.83

* PPE + EPE で補正

10

【0 2 5 3】

実施例 7 ~ 8

触媒 B および C を用いたプロピレンの単独重合

実施例 7 ~ 8 をエチレンを除いて実施例 1 と同様に行った。方法は実施例 1 に類似であり、以下の表 7-8-1 および 7-8-2 に記載した例外を伴う。図 6 は、触媒 G を用いて製造された実施例 7 のプロピレンホモポリマー生成物の ^{13}C NMR スペクトルを示す。図 7 は、触媒 H を用いて製造された実施例 8 のプロピレンホモポリマー生成物の ^{13}C NMR スペクトルを示す。両方のスペクトルは、高程度のアイソタクチック性を示し、領域エラーピークをより明瞭に示すために、図 7 の Y 軸を図 6 に関連して拡張して示す。図 1 3 A および 1 3 B は、実施例 8 のプロピレンホモポリマーの、DSC 加熱および冷却曲線を示す。

20

【0 2 5 4】

【表 1 2】

表 7-8-1 反応器条件および触媒活性

実施例	反応器温度 ℃	溶媒フロー l b/時	C3 フロー l b/時	H2 フロー SCCM	ポリマー l b/時	触媒	プロピレン転化率	触媒濃度 ppm (金属)	効率 g 金属/g ポリマー
7	99.8	33.1	6.00	1.9	2.30	G	38.3%	25.6	111,607
8	100.3	26.0	6.00	2.6	2.57	H	42.8%	32.5	100,987

30

【0 2 5 5】

【表 1 3】

表 7-8-2 ポリマー分析

実施例	MFR (g/10分)	密度 (kg/dm ³)	密度からの 結晶化度 (%)	DSC T _g (°C)	T _{c, o} (°C)	T _{c, p} (°C)	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	MWD
7	1.9	0.8995	59.7	-6.0	104.2	100.4	114.6	350.8	2.7
8	2.5	0.9021	62.7	-8.1	105.7	103.3	125.5	334.0	2.7

40

【0 2 5 6】

【表 14】

表 7-8-3 ポリマー分析 (続き)

実施例	ΔH_c (J/g)	結晶化度 (%) (Hc より)	$T_{m, p}$ (°C)	$T_{m, c}$ (°C)	ΔH_f (J/g)	結晶化度 (%) (Hf より)	傾斜エラー 14~16 ppm (mol %)	%mm**	%mr**	%rr**
7	76.9	46.6	139.7	153.5	93.7	56.8	2.69	92.12	5.79	2.08
8	83.6	50.7	144.5	158.2	100.6	61.0	2.36	93.93	4.45	1.62

*NMRによって決定

**PPE+EPEによって補正

10

【0257】

実施例 9

本実施例は、本明細書に開示する特定の実施例の B 値の算出を示す。比較実施例 1 のポリマーを以下のように分析する。このデータは、Varian UNITY Plus 400 MHz NMR 分光計を用い、100.4 MHz の ^{13}C 共鳴周波数に基づき得られた。緩和剤の存在下で量的 ^{13}C NMR データ取得を確実にするように、取得パラメータが選択された。

【0258】

データは、ゲート ^1H デカップリング、データファイル毎に 4000 トランジエント (transient)、7 秒のパルス繰返し遅延、24, 200 Hz のスペクトル幅、および、32 k データポイントのファイルサイズを用い、プローブヘッドを 130 °C に加熱し取得した。サンプルは、0.025 M のクロミウムアセチルアセトナート (緩和剤) を含む約 3 mL のテトラクロロエタン-d2 / オルトジクロロベンゼンの 50 / 50 混合物を、10 mm NMR チューブ中の 0.4 g サンプルに加えて調製した。チューブのヘッドスペースを、純窒素にて置換することにより酸素をパージする。チューブおよびその内容物をヒートガンにより開始する定期的な還流とともに 150 °C に加熱し、サンプルを溶解および均質化した。

20

【0259】

データ収集に続き、化学シフトは 21.90 ppm の mmm ペンタドを内部基準とする。

30

【0260】

プロピレン / エチレンコポリマー類において、ポリマー中のパーセントエチレンの算出には以下の手順を用いる。積算領域は以下のように決定される。

【0261】

【表 15】

表 9-1 %エチレン算出のための積算領域

領域名	ppm	積算面積
A	44-49	259.7
B	36-39	73.8
C	32.8-34	7.72
P	31.0-30.8	64.78
Q	30.4 のときピーク	4.58
R	30 のときピーク	4.4
F	28.0-29.7	233.1
G	26-28.3	15.25
H	24-26	27.99
I	19-23	303.1

10

20

【0262】

範囲 D は以下のように算出される： $D = P - (G - Q) / 2$ 。

範囲 E は以下のように算出される： $E = R + Q + (G - Q) / 2$ 。

トリアドは以下のように算出される。

【0263】

表 9-2： トリアドの算出

$$PPP = (F + A - 0.5D) / 2$$

$$PPE = D$$

$$EPE = C$$

30

$$EEE = (E - 0.5G) / 2$$

$$PEE = G$$

$$PEP = H$$

$$\text{モル P (Moles P)} = (B + 2A) / 2$$

$$\text{モル E (Moles E)} = (E + G + 0.5B + H) / 2$$

本実施例では、モル%エチレンは 13.6% となるよう計算される。

この実施例においては、トリアドモルフラクションは、以下のように算出される。

【0264】

表 9-3： トリアドモル算出

40

$$PPP = 0.6706$$

$$PPE = 0.1722$$

$$EPE = 0.0224$$

$$EEE = 0.0097$$

$$PEE = 0.0442$$

$$PEP = 0.0811$$

これより、B 値は

$(0.172 + 0.022 + 0.044 + 0.081) / 2 \times (13.6 \times 86.4) = 1.36$ と計算される。類似の方法で、以下の実施例の B 値は、このように算出される。

【0265】

50

【表 1 6】

表 9-4 : B 値の算出

実施例	B 値
比較例 1	1.36
2	1.68
3	1.7
4	1.78
6	1.7

10

【0 2 6 6】

実施例 1 0

表 1 0 は、本発明および先行例のサンプルの歪み指数、 S_{ix} を示す概要である。すべてのサンプルは、好適な実施態様の記載中の表 C に記載されているように製造および測定され、T R E F に用いられるパラメータとされた。本発明のコポリマー類は、約 (−1.2) より大きい歪み指数を有する。表 1 0 からの結果は、図 1 4 に図示される。

【0 2 6 7】

本発明の実施例は、T R E F により測定した場合、特異であり、および予想できない結果を示す。分布は広い溶出温度範囲をカバーする傾向があるが、同時に突出した狭いピークを与える。さらに、広範囲のエチレン組込にわたって、ピーク温度 T_{max} は、6 0 °C から 6 5 °C に近い。先行技術においては、同様のレベルのエチレン組込では、ピークはより低いエチレン組込のより高い溶出温度側に動く。

20

【0 2 6 8】

従来のメタロセン触媒類では、プロピレンのモルフラクション X_p と、T R E F 溶出温度との近似関係は、最大ピーク T_{max} を以下の式で与える。

【0 2 6 9】

$$\text{Log}_e(X_p) = -289 / (273 + T_{max}) + 0.74$$

【0 2 7 0】

この式に示すように、本発明のコポリマー類では、プロピレンのモルフラクションの自然対数 $\text{Ln} P$ は、従来のメタロセン類よりも大きい。

30

【0 2 7 1】

$$\text{Ln} P > -289 / (273 + T_{max}) + 0.75$$

【0 2 7 2】

【表 17】

表 10 : 歪み指数結果の概要

P/E * サンプル番号	触媒の種類	エチレン含有率 (モル%)	最大ピークの溶出温度 (℃)	S _{ix}
10-1	Catalyst H	8.2	61.4	0.935
10-2	Catalyst J	8.9	60.8	-0.697
10-3	Catalyst J	8.5	61.4	-0.642
10-4	Catalyst J	7.6	65.0	0.830
10-5	Catalyst J	7.6	65.0	0.972
10-6	Catalyst J	8.6	61.4	0.804
10-7	Catalyst J	9.6	60.2	-0.620
10-8	Catalyst J	12.4	60.2	0.921
10-9	Catalyst J	8.6	60.8	-0.434
10-10	Catalyst J	8.6	62.0	1.148
10-11	Catalyst H	---	57.8	1.452
10-12	Catalyst J	---	78.2	1.006
10-13	Catalyst H	4.4	80.0	-1.021
10-14	Catalyst E	7.6	80.6	-1.388
10-15	Catalyst E	10.0	70.4	-1.278
10-16	Catalyst E	10.7	66.2	-1.318
10-17	Catalyst F	11.1	69.2	-1.296
10-18	Catalyst E	10.6	65.6	-1.266

(Catalyst=触媒)

【0273】

実施例 11

DSC分析は、非メタロセン、金属中心、ピリジルアミンリガンド触媒を用いた溶液重合プロセスにより製造されるプロピレン／エチレンコポリマー類は、公知のメタロセン重合プロセスにより製造されるプロピレン／エチレンコポリマー類と、非常に異なる溶融挙動を有することを示す。これらのコポリマー類の、公知のコポリマーと比較して異なる溶融挙動は、これらの物質の新規性を示すばかりではなく、いくつかの用途におけるこれらの物質の有利さを推測するために用いることが可能である。これらのコポリマー類の溶融挙動の新規な側面およびこれらに伴う有用性は、まずDSC分析法の記載をしたのちに、以下に検討される。

【0274】

DSC分析の前に、揮発性の物質（例えば溶媒またはモノマー）はいずれもポリマーから除去される。少量のポリマー、一般的には5から15ミリグラムを、フタ付のDSCパンに正確に計り取る。密封または標準タイプパンのどちらでも適当である。サンプルを含むパンを次にDSCセルの1つのサイドに置き、空の蓋付パンをDSCセルのリファレンスサイドに置く。DSCセルを閉じ、試験中はセルを窒素ガスでゆっくりとパージする。サンプルを、一般的に等温部分および温度が一定速度で上昇または下降するようプログラムされた部分を有する、プログラムされた温度シーケンスへと供する。本明細書に示す結果

はすべて、T A I n s t r u m e n t s 製造の熱流束タイプ D S C 機器（例えばモデル 2 9 1 0 D S C）を用いて得られた。熱流束 D S C の基礎となる測定原理は、T u r i（前出）の 1 6 頁に記載される。このような機器で生成される主要な信号は、経過時間の関数としての、温度（単位：℃）およびサンプルへのまたはサンプルからの示差熱流（単位：ワット）である（すなわち、リファレンスと相対的）。溶融は吸熱性であり、リファレンスと比較してサンプルへの余剰の熱流を伴うが、結晶化は発熱性であり、サンプルからの余剰の熱流を伴う。これらの機器は、インジウムおよび他の狭溶融標準を用いて較正される。較正は、温度スケールが正しいことを確実にし、不可避の熱損失を適切に訂正するために行う。

【0275】

半結晶性ポリマー類の D S C 分析向けの温度プログラムは、いくつかのステップを含む。本明細書に示すデータを生成するために用いた温度プログラムは細部で異なっているが、重要なステップは全体的に不変である。第 1 のステップは、ポリプロピレンホモポリマー類およびコポリマー類のサンプルを完全に溶融するために十分な温度への最初の加熱であり、当該温度は 2 1 0 ℃以上である。この第 1 のステップは、ポリマーサンプルのパンとの極めて良好な熱的接触を確実にするのにも役立つ。本明細書に示すデータについて、この第 1 のステップの詳細、例えば、加熱速度、上限温度、および上限温度における保持時間、は異なるが、いずれの場合も選択されたものは、すべてのサンプルを共通の完全に溶解した開始点へと導くという、このステップの基本的な目的を達成する為には十分なものである。第 2 のステップは、1 0 ℃/分の一定速度で、少なくとも 2 1 0 ℃の上限温度から、0 ℃以下の下限温度へと冷却することを含む。下限温度は、特定のプロピレンポリマーのガラス転移点、または、それよりわずかに低い温度に選択される。ガラス転移点においては結晶化の速度は非常に低くなり、ゆえに、さらなる冷却は結晶化に関して効果が低いだろう。この第 2 のステップは、引き続き溶融挙動を調べる以前に、標準的な結晶条件を得るのに役立つ。下限温度で短時間、一般的には 1 から 3 分間維持した後、第 3 のステップを開始する。第 3 のステップは、サンプルを 0 ℃以下の温度（すなわち前ステップの最終温度）から、2 1 0 ℃以上まで、1 0 ℃/分の一定速度で加熱することを含む。この第 3 のステップは、標準的な結晶条件後、標準的な溶融条件を得るのに役立つ。本明細書に示すすべての溶融挙動は、この第 3 のステップ、すなわちサンプルの 2 度目の溶融より得られたものであった。

【0276】

D S C からの出力データは、時間（秒）、温度（℃）、および熱移動（ワット）から成る。溶融吸熱分析の以降のステップは以下の通りである。第 1 に、熱流量をサンプル質量で除し、特有の熱流量を（単位：W/g）を得る。第 2 に、ベースラインを描いて特有熱流量から差し引き、ベースライン差し引き後の熱流量を得る。本明細書に示す分析においては、直線ベースラインを用いる。ベースラインの下限温度として、ガラス転移の高温側の点を選択する。ベースラインの上限温度を、溶融吸熱の完了から約 5 ~ 1 0 ℃高い温度として選択する。直線ベースラインは理論的に正確ではないが、より簡便で分析に一貫性を与え、そして、特有の溶融熱が約 1 5 ~ 2 0 ジュール/グラム以上のサンプルについては、含まれる誤差が比較的小さい。結果の詳細な点は、機器のベースラインの異なる指示に基づき変更されることが期待されるが、より理論的に正確なベースラインの代わりに直線ベースラインを使用することは、以下に示す結果または結論に実質的な影響を与えない。

【0277】

数多くの数値を、D S C 溶融データから抽出することが可能である。異なるポリマー間の相違または類似を示すために特に有用な数値は、（1）ベースライン差し引き後の熱流量が最大となる（ここで、サンプルへの熱流量は正の値をとる）温度ピーク溶融温度である T_{max} （℃）、（2）ベースライン限界の間の、ベースライン差し引き後の熱流量（ $d q / d t$ ）（W/g）対時間を積分して得られる溶融吸熱下の面積である、特有の溶解熱 Δh_m （J/g）、（3）ピーク溶融温度における、特有の熱流量（ $d q / d t$ ） $_{max}$ （W/g）、（4）特有の溶融熱で正規化された特有の熱流量ピーク（ $d q / d t$ ） $_{ma}$

Δh_m (秒⁻¹)、(5)以下に記載のように決定され算出される、溶融吸熱の最初のモーメント T_1 、(6)以下で決定され算出される最初のモーメントに比較した、溶融吸熱の変量 V_1 (°C)、ならびに、(7)溶融吸熱の広さの1つの測定値である、変量の平方根 $V_1^{1/2}$ (°C)、である。

【0278】

溶融吸熱を分布として扱うことは、その幅を定量する有用な方法である。温度の関数として分布する数量は、ベースライン差し引き後の熱流量 (dq/dt) である。これは計算連鎖法則 (calculus chain rule) を用いて明らかにされた温度分布であり、(dq/dt) = (dq/Dt) (Dt/dt) である (式中、(Dt/dt) は熱速度である)。この分布の最初のモーメント T_a の標準的な定義は、以下の数式で与えられ、ここで、積分はベースラインの限界間で行われる。すべての積分は、(dq/dt) 対時間として最も確実に実行され、代替 (dq/Dt) 対温度とは対照的である。以下の式において、(dq/dt) および T は、時間 t における特有の熱流量および温度である。

【0279】

【数4】

$$T_1 = \frac{\int T \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

最初のモーメントに関する分散 V_1 は、標準的には、以下のように規定される。

【0280】

【数5】

$$V_1 = \frac{\int (T - T_1)^2 \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

【0281】

V_1 および $V_1^{1/2}$ は両方とも、溶融吸熱の幅の尺度である。

【0282】

本発明および比較ポリマーの両方の DSC 分析の結果を表 11-1 に示す。サンプル 1~4 および 17 がホモポリマーであることを除き、すべてのサンプルはプロピレン/エチレンコポリマーである。ポリマー 1~16 は、触媒 H を用いて溶液法で製造された。ポリマー 17~27 は、触媒 E を用いて溶液法で製造された。

【0283】

実験方法に加えてデータ分析法の正確さに関する概念は、反復 (ポリマー 17、20 および 22)、およびほぼ同一の条件下で合成された数組のポリマー (ポリマー 1~4、7~9、10~12、および、13~16) の結果の一致性により与えられる。

【0284】

溶融挙動の相違は、図の補助により最も容易に見られる。図 15 は、サンプル 8 および 22a の溶融吸熱量を比較したものである。これら 2 つのプロピレン/エチレンコポリマーは、ほぼ同一の溶融熱およびモルパーセントエチレン含有量、約 71 J/g および 8 モル % を有する。しかし、これらの類似点にも関わらず、本発明のポリマー (サンプル 8) の溶融挙動は、比較コポリマー (サンプル 22a) とは非常に異なる。同等の溶融熱で比較した場合、サンプル 8 の溶融吸熱は低温側にシフトし、著しく幅広である。これらの溶融挙動の変化は、本発明のコポリマー類に特有でありまた特徴的である。

【0285】

同等の溶融熱の比較は、特に意味深く、関連性がある。これは、同等の溶融熱がほぼ同じレベルの結晶性を意味し、換言すれば、室温におけるモジュラスが類似するであろうことを意味する。したがって、既定のモジュラスまたは剛性では、本発明のコポリマー類は、

一般的な本発明以外のコポリマー類と比較して、有用に幅広くなった溶融範囲を有する。

【0286】

表11-1の結果より導かれる図16-20は、一般的なコポリマー類と比較した本発明のコポリマー類の溶融挙動の相違をさらに強調する。これら5つの図は全て溶融熱の関数として数量がプロットされ、上述のように、相互比較の実施および有用性の推測に特に意味深くかつ関連深い。これらのプロットでは、ポリマーの製造に用いられた触媒の種類、メタロセンまたは非メタロセンタイプによりデータは2つの系列に分けられる。

【0287】

図16は、本発明のコポリマー類のピーク溶融温度がどのように低温側へシフトしているかを示す。このピーク溶融温度のシフトは1例であるが、溶融挙動の変化は全て、結晶ラメラまたは他の種類の主要な結晶の要素において、結晶構造の相違が存在することを意味する。還元すると、そのような結晶構造の相違は、最も合理的に微細構造の相違、例えば本発明のポリマー類を特徴づける異なる種類の誤挿入エラーまたは高いB値、の結果と考えることが可能である。溶融挙動の変化をもたらし微細構造の正確な性質に関わらず、この変化は、本質的に、ひとりでに、本発明のコポリマー類が新規な組成を有することの証拠である。

【0288】

約1%の残存結晶性における、温度 $T_{1\%C}$ プロットを示す図17は、本発明のコポリマー類の溶融挙動の他の非常に異なる側面を示す。特有の溶解熱を名目上の重量%結晶化度へと変換するために用いられるファクターは、 $165\text{ J/g} = 100\text{ 重量\%結晶化度}$ である。（他の変換ファクターを使用すると結果の詳細が変化することがあるが、実質的な結論に変化はない。）この変換ファクターを用い、サンプルの総結晶化度（単位：重量%結晶化度）を、 Δ_{hm} の100倍を 165 J/g で除した値として算出する。そして、この変換ファクターを用いると、1%残存結晶過度は 1.65 J/g に相当する。従って、 $T_{1\%C}$ は、 Δ_{hm} から部分積分を減じると 1.65 J/g であるような、溶融吸熱の部分積分の上限として定義され、ここで、同一の下限およびベースラインをこの部分積分および完全積分に用いる。意外なことに、メタロセン触媒製コポリマー類と比較した非メタロセン触媒製コポリマー類において、この1%残存結晶過度温度は、エチレンレベルの増大に伴い（すなわち、溶融熱の低下に伴い）よりゆっくりと下方にシフトする。この $T_{1\%C}$ の挙動は、溶融 T_{me} の最終温度の挙動と類似する。

【0289】

溶融吸熱の最初の瞬間に関する変動を溶融熱との関数として示す図18は、本発明のコポリマー類の溶融吸熱の幅がより広くなることを直接に示す。

【0290】

溶融熱で正規化した最大熱流量を、溶融熱の関数として示す図19は、溶融吸熱が広くなることをさらに示す。これは、同等の溶融熱において、低いピーク値は、同面積を与えるために分布が広くならざるを得ないことを意味するからである。これらの溶融カーブの形を三角形として概算すると、面積は $1/2 \times \text{底辺} \times \text{高さ}$ 、つづいて、 $b1/b2 = h1/h1$ の式で与えられる。本発明のコポリマー類は、高さが4倍の減少を示し、幅が著しく増大することを意味する。

【0291】

図20は、本発明のポリマー類の溶融範囲がより広いことの有用な側面、すなわち、本発明のポリマー類の、結晶の最後の一部が消失する速度（単位：重量%結晶化度/°C）が、メタロセンポリマー類より顕著に低いことを示す。

【0292】

表11-2中のデータは、この溶融吸熱が広いことの有用性を、実際面として示す。表11-2の項目は、（1）ヒートシールおよびボンディング用途で重要であり、本発明のコポリマー類では大きい、低温でより多くのフラクションの溶融が発生する程度、（2）熱成形、発泡、ブロー成形などのような成形操作で重要な場合があり、そのどちらも本発明のコポリマー類では大きい、高温で結晶が残存する程度および結晶の最後の部分が消失す

10

20

30

40

50

る速度を説明する。

【0293】

【表18】

表11-1：DSCの溶融結果

サンプル*	エチレン (モル%)	Δh_m (J/g)	T_{max} (°C)	T_i (°C)	$(dq/dt)_{max}/\Delta h_m$ (sec ⁻¹)	V_i (°C ²)	$T_{1\%c}$ (°C)	R_f (**)
11-1-1	0.0	90.4	139.0	123.5	0.0109	416	143.0	1.60
11-1-2	0.0	94.3	138.8	122.2	0.0105	505	143.1	1.54
11-1-3	0.0	94.0	139.4	122.4	0.0105	505	143.3	1.60
11-1-4	0.0	95.9	139.5	121.4	0.0102	576	143.4	1.60
11-1-5	1.5	92.4	138.2	118.4	0.0105	630	142.0	1.48
11-1-6	4.3	85.0	120.7	99.2	0.0045	716	135.0	0.40
11-1-7	8.2	67.5	85.9	83.8	0.0023	909	139.7	0.19
11-1-8	8.2	71.2	93.0	84.4	0.0025	835	137.5	0.19
11-1-9	8.2	74.6	108.2	87.0	0.0029	790	134.6	0.23
11-1-10	11.8	51.6	71.7	69.3	0.0024	790	124.4	0.14
11-1-11	11.8	52.5	74.8	69.4	0.0025	781	123.7	0.14
11-1-12	11.8	51.9	73.9	69.4	0.0025	802	124.3	0.14
11-1-13	15.8	24.0	55.2	66.7	0.0031	667	112.0	0.10
11-1-14	15.8	28.7	55.2	66.3	0.0026	795	118.0	0.10
11-1-15	15.8	27.6	55.6	66.0	0.0026	783	116.4	0.10
11-1-16	15.8	26.9	55.2	66.4	0.0026	769	115.7	0.10
11-1-17a	0.0	120.7	160.3	145.3	0.0104	457	165.9	1.43
11-1-17b	0.0	123.9	159.8	144.5	0.0105	486	165.2	1.54
11-1-18	...	90.3	140.6	125.0	0.0076	419	146.1	1.21
11-1-19	...	91.3	139.0	123.9	0.0068	374	145.5	1.05
11-1-20a	4.2	110.2	137.7	121.8	0.0094	337	144.3	0.95
11-1-20b	4.2	96.5	137.9	121.1	0.0100	451	142.7	1.38
11-1-21	...	94.6	136.7	120.3	0.0086	385	140.5	1.43

サンプル*	エチレン (モル%)	Δh_m (J/g)	T_{max} (°C)	T_i (°C)	$(dq/dt)_{max}/\Delta h_m$ (sec ⁻¹)	V_i (°C ²)	$T_{1\%c}$ (°C)	R_f (**)
11-1-22a	8.0	71.4	117.5	105.8	0.0081	197	124.8	0.74
11-1-22b	8.0	69.7	117.0	103.4	0.0080	271	122.8	1.00
11-1-23	...	70.1	110.3	91.0	0.0062	512	115.9	0.95
11-1-24	...	55.9	97.0	78.7	0.0052	436	103.9	0.67
11-1-25	...	19.8	63.0	61.1	0.0044	188	80.1	0.25
11-1-26	...	18.2	56.6	58.8	0.0049	158	75.3	0.27

* 触媒Gで製造される、サンプル11-1-1から-4、触媒H製のサンプル-5から-16、および、触媒E製の-17から-24。

** R_f の単位：重量%結晶化度/°C

【0294】

【表 19】

表 11-2 溶融吸熱の幅広化

サンプル	結晶化開始 (重量%)	$T_i - 30^\circ\text{C}$ における 溶融フラクション	$T_i - 20^\circ\text{C}$ における 溶融フラクション	$T_i + 20^\circ\text{C}$ における 残存フラクション	$T_i + 30^\circ\text{C}$ における 残存フラクション
11-2-8 (発明品)	43.2	0.153	0.229	0.249	0.134
11-2-22a (比較品)	43.3	0.040	0.112	0.019	0.004
11-2-11 (発明品)	31.8	0.143	0.235	0.221	0.131
11-2-25 (比較品)	33.9	0.103	0.170	0.127	0.009

10

【0295】

実施例 12

図 10 および 11 は、本発明のポリマー類および特定の比較ポリマー類の、特定の弾性データを示す。表 12-1 はエラストマーを記載する。

【0296】

試験サンプルは、圧縮成形された試験片であった。ペレット状態のポリマーを、 190°C で 1.5 mm 厚のシートに圧縮成形した。シートを光圧 (light pressure) 下 25°C で、2つのプラテン間において冷却した。試験の前に、試験片を少なくとも 7 日間、雰囲気条件でエージングした。

20

【0297】

引張「ドッグボーン」を、ASTM D-1708 に基づいた形状の刃を用いて、シートから打ち抜いた。5 から 10 mg 片をエージングした試験片から切り出し、第 1 の溶融挙動を測定した。試験片をアルミニウムパンに装填し、TA Instrument Incorporated 製の示差走査熱量計によって分析した。加熱は、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -50 から 230°C に及んだ。

【0298】

試験片は、空気式の掴み具を装着した機械試験装置 (Instron Corp.) を用い、1 軸の張力で試験した。エンジニアリング歪み速度は毎分 400 % であった。破断時の歪み、およびマルチサイクル荷重歪み歴 (multicycle loading strain histories) の両方を用いた。マルチサイクル荷重の場合、試験片は様々な歪み (100 から 900 %) で、荷重をかけられ、および、荷重を除かれる。継続的なサイクルの間には一時停止は用いられなかった。

30

【0299】

表 12-2 は、図 10 および 11 中のデータを示す。表 12-2 中のデータは、同種のエラストマー類の弾性対結晶化度を示す。結晶化度は、材料の剛性 (すなわちモジュラス) を大幅にコントロールするため、弾性用途では重要な特性である。未使用または非伸張のメタロセンポリプロピレン類は、均質性ポリエチレンおよびエチレン-スチレンエラストマー類と同様な弾性対結晶化度を示すが、本発明のエラストマー性ポリマー類は、同一の結晶化度でより高い弾性を示す。予備伸張の後でさえ、本発明のエラストマー性ポリマー類は、メタロセンポリプロピレン類ならびに均一性ポリエチレンおよびエチレン-スチレンエラストマー類の両方と比較して、同一の結晶化度でより優れた弾性を引き続き示す。本発明のポリマー類は、伸張の後でも、市販グレードの SEBS ポリマー、例えば KRAYTON G-1657 と同様な弾性を示す。

40

【0300】

【表 20】

表 12-1 エラストマー類

ポリマー、 サンプル	説明	コモノマー		DSC 結晶性 (wt.%)
		(wt.%)	(mol%)	
1	P/E*ポリマー	11	16	18
2	P/E*ポリマー	13	19	10
A	メタロセン触媒製プロピレン-エチレンコポリマー	-	-	21
B	メタロセン触媒製プロピレン-エチレンコポリマー	-	-	4
C	試験品、エチレン-オクテンコポリマー	41	15	14
D	Affinity EG8100	35	12	6
E	エチレン-スチレンコポリマー	41	16	5
F	Kraton G-1657 (SEBS)	-	-	-

【0301】

【表 21】

表 12-2 : 図 10 および 11 中のデータの弾性値

ポリマー	伸張前 1回目	予備伸張 10回目	平均 (>1回)
1	0.57	0.88	0.88
2	0.75	0.97	0.97
A	0.49	0.85	0.83
B	0.71	0.99	0.99
C	0.52	0.78	0.76
D	0.64	0.92	0.89
E	0.71	0.92	0.90
F	0.90	0.98	0.99

【0302】

実施例 13

表 13-1 に示す P* および P/E* ポリマー類 (サンプル 13-1 から 13-4 は触媒 J を用い溶液重合プロセスで製造された) は、Killion Extruders Inc より入手可能な型番が KN-125 の Killion ブラウンフィルムラインに供給された。フィルム成形中、Killion ラインは直径 1.5 インチ (3.81 cm) のスクリー、直径 3 インチ (7.62 cm) のダイ、および、70 ミル (1778 ミクロン) のダイギャップを備えた。

【0303】

押出機の長さは 50 インチ (125 cm) であり、長さ対直径の比率 (L/D) は 30 である。温度プロファイルは以下の通りである。ゾーン 1、2、3、4、スクリーン交換機、ダイ 1 および ダイ 2 において、370、370、380、380、390、425、395、396 F。溶融温度は約 425 F (218.2 °C) であり、ブローアップ比 (BUR) は 2.0 であり、吐出速度は 10 lb/h であった。スクリー速度は 65 rpm、背圧は 1650 psi、スクリーアンプは 7 amp、および、折り径は約 9.5 インチであった。

【0304】

10

20

30

40

50

得られるフィルムは、厚みが2.0ミル(50ミクロン)であり、表13-2に示すフィルム特性はASTM標準に基づき測定された。

【0305】

比較のため、表1(サンプル13-1-Cから13-5-C)に示す色々な市販品または実験品として入手できるチーグラ-ナッタ触媒製ランダムプロピレン樹脂もまた、Killionラインで上述の操作パラメータと類似のものをを用い成形した。表13-2に示すフィルム特性もまた、標準的なASTM法に基づき測定した。

【0306】

上記フィルム全てのフィルム特性を表13-3に示す。データから見られるように、少なくとも5wt%エチレンを含むP/E*コポリマーのP/E*コポリマーフィルムは、マシン方向(MD)引裂が100g/ミルより大きい。さらに、これらの少なくとも5wt%エチレンを含むP/E*コポリマーのP/E*コポリマーフィルムは、ヘイズ値が10%より小さく、45°グロスが65%より大きい。これらのフィルムダートインパクト強度は、200gより大きい。

【0307】

【表22】

表13-1

樹脂類	MFR	コモノマー類	コモノマー%
13-1-1	2		0
13-1-2	2	Ethylene	3
13-1-3	2	Ethylene	5
13-1-4	2	Ethylene	8
13-1-1-C	2	Ethylene	0.5
13-1-2-C	2	Ethylene	3.2
13-1-3-C	7	Ethylene	5.5
13-1-4-C	2	Ethylene	3
13-1-5-C	5	1-Butene	12

(Ethylene=エチレン, 1-Butene=1-ブテン)

【0308】

【表23】

表13-2 試験方法

試験	方法
ダート-ハ	ASTM D-1709
エレメントルフ引裂-B	ASTM D1922
ヘイズ	ASTM D1003
引張	ASTM D882
45度グロス	ASTM D2457
MFR	ASTM 1238

【0309】

【表 2 4】

表 1 3-3

フィルム特性比較

樹脂/特性	W1%モノマー	MD引裂、g	CD引裂、g	ダート、g	ヘイズ、%	45度グロス	正常化されたMD引裂、g/ミル
13-1	0	13	25	60	28	30	7
13-2	3	16	52	60	5.5	75	8
13-3	5	290	1063	640	5	74	145
13-4	8	740	1327	756	2	88	375
13-1-C	0.5	14	46	60	34	23	7
13-2-C	3	19	56	60	2.4	88	9
13-3-C	3.2	14.8	60	60	16.3	44.1	9
13-4-C	5.5	33	48	69	6.8	72.5	16
13-5-C	12	23	43	68	10	68	12

【0310】

実施例 1 4

市販のチーグラナーナッタポリプロピレン、造核NA-11（旭電化製メチレンビス-（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスフェートナトリウム塩）をブレンド試験のベース樹脂として用いた。色々なP/E*コポリマー類および市販のポリエチレン樹脂を、表14に示す比率でZ-N PPと溶融ブレンドした。続いて、溶融ブレンドされた素材を、実施例13に記載のKillionラインに供給し、ブラウンフィルムを製造した。フィルム特性を実施例13に記載のように測定した。

【0311】

これらのブレンドフィルムのフィルム特性を表14に示す。P/E*コポリマーをZ-N PPにブレンドし、全体に少なくとも5wt%のエチレンを含むブレンドから製造されたフィルムは、マシン方向引裂が100g/ミルより大きい。さらに、これらの少なくとも5wt%エチレンを含むP/E*コポリマーフィルムは、ヘイズ値が10%より小さく、45°グロスが65%より大きく、そして、ダート衝撃強度が200グラムより大きい。

【0312】

【表 2 5】

表 1 4

結果	Ex 14-A H110/50% (13wt%E)	Ex 14-B H110/50% (11wt%E)	Ex 14-C H110/70% (11wt%E)	比較-1 H110-02	比較-2 H110/30% PF1140
45度グロス	83.4	82.1	75.8	63.6	74.3
ヘイズ	4.1	3.3	5.3	7.9	5.1
ダートA	486.0	433.5	600.5	60.0	60.0
CD引裂	500.7	546.0	758.2	38.7	118.0
厚み	2.8	3.0	2.7	1.9	1.8
正規化されたCD引裂、 g/ミル	181.2	185.5	285.2	20.1	65.1
MD引裂、g	582.8	1065.0	696.4	16.0	17.2
厚み、ミル	2.95	2.84	2.66	1.95	1.58
正規化されたMD引裂、 g/ミル	197.7	377.6	265.4	8.3	11.0

【0313】

H110は、MFRが2であり、1000ppmのNA-11により造核されている、0.5wt%エチレンを含むZ-NランダムPPである。

【0314】

PF1140は、密度が0.896g/ccおよびMIが1.6である、The Dow Chemical Company製造のエチレン-オクテンコポリマーである。

【0315】

実施例15

表15-1および15-2のデータならびに図21および図22は、本発明のフィルム類は、本発明の他のフィルムまたはポリエチレンのフィルムのどちらかに付着させた場合、望ましい粘着特性を示すことを表す。このフィルムはA層にフィルムの15wt%が含まれる、A/B構造を持っていた。フィルムは23~27ミクロン厚であった。A層が粘着層であった。フィルムの粘着特性をASTM D4649に従って試験した。

【0316】

図15-1は、2つのA/Bフィルム構造の第1のフィルムのA層を第2のフィルムのB層と接触させ試験した場合の粘着の値を示す。フィルムNo. 15-1-ABおよび15-2-ABの値が100%の粘着の値となるように、粘着の値を正規化した。

【0317】

PP-0125, 1952, 0136 1734と表示されている樹脂は、触媒Jを用いた溶液重合法により製造されたP/E*コポリマーである。Attane SC4106は、MFRが3.3g/10分および密度が0.912g/ccのポリエチレン樹脂であり、Attane SC4107は、MFRが4g/10分および密度が0.904g/ccのポリエチレン樹脂である。DOWLEX SC2106は、MFRが3.3g/10分および密度密度が0.917g/ccであるポリエチレン樹脂である。これら3つのMFRは全て190℃で測定されたものであり、これらはThe Dow Chemical Companyにより製造されたものである。

【0318】

【表26】

表15-1 粘着特性、B/A-B/A試験

フィルム番号	樹脂A	樹脂B	クリング%
15-1-AB	Attane SC4106	Dowlex SC2106	100
15-2-AB	Attane SC4107	Dowlex SC2106	100
15-3-AB	PP-0125 (5% E; MFR 8)	Dowlex SC2106	83
15-4-AB	PP-1952 (8% E; MFR 8)	Dowlex SC2106	147
15-5-AB	PP-0136 (3% E; MFR 25)	Dowlex SC2106	112
15-6-AB	PP-1734 (11% E; MFR 25)	Dowlex SC2106	374

【0319】

表15-2は、2つのA/Bフィルム構造の第1のフィルムのA層を第2のフィルムのA層と接触させ試験した場合の粘着の値を示す。フィルムNo. 15-1-AAおよび15-2-AAの値が100%の粘着の値となるように、粘着の値を正規化した。

【0320】

【表 27】

表 15-2 粘着特性、B/A-A/B試験

フィルム番号	樹脂 A	クリング%
15-1-AA	Attane SC4106	100
15-2-AA	Attane SC4107	100
15-3-AA	PP-0125 (5% E; MFR 8)	68
15-4-AA	PP-1952 (8% E; MFR 8)	134
15-5-AA	PP-0136 (3% E; MFR 25)	103
15-6-AA	PP-1734 (11% E; MFR 25)	500

10

【0321】

実施例 16 および 17 : P/E* 含有シーラント組成物

以下の実施例は、本発明の P/E* ポリマー類のシーリング用途向けシーラント組成物への使用を示す。シーラント用途は、これらに限定されるものではないが、二軸延伸ポリプロピレンフィルムプロセス (BOPP) フィルムシーラント類、キャストフィルムシーラント類、ならびに、バッグ類、袋類、ラップ類、表面保護材およびスナック容器のような、多様なフィルムおよびラミネート構造の接着層 (tie-layer) のような用途に用いる、フィルム類、ラミネート類、および他の物品を含む。フィルム類は単層でも多層でもよく、ブ라운フィルムプロセス、カレンダーフィルムプロセス、キャストフィルムプロセス、BOPP、テンターフィルムプロセス、ならびに、シートおよびプロフィールプロセスのような様々なプロセスにより成形される。

20

【0322】

シーラント組成物は、P/E* ポリマー類単体を含んでいてもよく、または、他の α -オレフィンホモポリマー類および/またはコポリマー類とブレンドした P/E* ポリマー類を含んでいてもよい。P/E* ポリマー類とブレンドするのに好適な α -オレフィンポリマー類は、プロピレンホモポリマー類、および、プロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキサン、4-メチルペンテン、1-ヘプテン、および1-オクテンのような他の α -オレフィン類とのコポリマー類である。

30

【0323】

シーラント組成物に単独で用いられる場合、P/E* ポリマー類は好適には少なくとも3重量%の、エチレン由来単位、より好適には少なくとも約5重量%のエチレン由来単位、さらにより好適には約6重量%から10重量%のエチレン由来単位、最も好適には約7重量%から9重量%のエチレン誘導単位を有する。

40

【0324】

他のプロピレンエチレンコポリマーとブレンドされる場合、ブレンドは、好適には約4wt%から9wt%のエチレン由来単位、より好適には約5wt%から9wt%のエチレン由来単位を有し、P/E* ポリマーは、好適には約7wt%から15wt%のエチレン由来単位、より好適には約8wt%から14wt%のエチレン由来単位、さらにより好適には約9wt%から13wt%のエチレン由来単位、最も好適には約10wt%から12wt%のエチレン由来単位を有する。

【0325】

以下の実施例においては、フィルム類のホットタックは、シールが完全に冷却 (結晶化) する機会を得る前に、ヒートシールを分離するために要する力を測定する「JB Ins

50

「JB Instrument ホットタック試験法」を用いて測定された。この試験は、シールが完全に冷却する機会を得る前に、パウチまたはバッグに材料を充填することをシミュレートする。

【0326】

「JB Instrument ホットタック試験法」は、JB Instrument ホットタック試験機を以下の条件に基づき用いる試験法である。

【0327】

試験片幅： 25.4 mm
 シール時間： 0.5 秒
 シール圧： 0.27 N/mm/mm
 遅延時間： 0.2 秒
 剥離速度： 250 mm/秒
 温度毎のサンプル数： 5
 温度増加幅： 5 °C

10

【0328】

サンプルフィルム類のヒートシール強度は、材料が 23 °C に完全に冷却された後にヒートを分離するために要する力を測定する「JB Instrument ヒートシール強度試験法」を用いて測定された。フィルムサンプルは、試験前に最短でも 24 時間、相対湿度 50 %、温度 23 °C にさらされた。

20

【0329】

フィルムサンプルのシール強度を、Instron 引張試験器モデル #1122 を用い、以下の試験条件に基づき決定した。

【0330】

引張方向： シールから 90 °
 クロスヘッド速度： 500 mm/分
 フルスケール荷重： 5 kg
 サンプル数/スレッシュホールド： FSL の 1 パーセント
 破断基準： 80 パーセント
 ゲージ長さ： 2.0 インチ (50.8 ミリメートル)
 サンプル幅： 1.0 インチ (25.4 ミリメートル)

30

【0331】

ヒートシール開始温度は、2 lb/インチ (0.4 kg/cm) シール強度が得られる最低温度とした。

【0332】

実施例 16 および 17 の全てのフィルムは、実施例 13 および 14 の記載に基づいて製造したブラウンフィルムである。

【0333】

実施例 16 および 17 においては、以下の樹脂を用いた。

40

【0334】

A. P/E* S1 は、3 wt % のエチレン由来単位を含むプロピレンエチレンコポリマーであり、触媒 J を用い米国特許第 5,977,251 号に記載のループ重合プロセスで製造する。

【0335】

B. P/E* S2 は、5 wt % のエチレン由来単位を含むプロピレンエチレンコポリマーであり、触媒 J を用い米国特許第 5,977,251 号に記載のループ重合プロセスで製造する。

【0336】

C. P/E* S3 は、8 wt % のエチレン由来単位を含むプロピレンエチレンコポリ

50

マーであり、触媒 J を用い米国特許第 5, 977, 251 号に記載のループ重合プロセスで製造する。

【0337】

D. P/E^* S4 は、11 wt % のエチレン由来単位を含むプロピレンエチレンコポリマーであり、触媒 J を用い米国特許第 5, 977, 251 号に記載のループ重合プロセスで製造する。

【0338】

E. P/E^* S5 は、13 wt % のエチレン由来単位を含むプロピレンエチレンコポリマーであり、触媒 J を用い米国特許第 5, 977, 251 号に記載のループ重合プロセスで製造する。

10

【0339】

F. H308-02Z は Z-N 触媒製のプロピレンとエチレンのランダムコポリマーであり、0.5 wt % のエチレン由来単位を有し、The Dow Chemical Company より入手可能である。1 wt % より低いエチレン由来単位を含むプロピレン-エチレンコポリマー類は、以降しばしば「ミニランダムプロピレン-エチレンコポリマー類」とよぶ。

【0340】

G. SR256M は Z-N 触媒製のプロピレンとエチレンのランダムコポリマーであり、3 wt % のエチレン由来単位を有し、Basell より入手可能である。このタイプのランダムコポリマー類は、多くの場合「RCP PP」とよぶ。

20

【0341】

H. PF1140 はメルトインデックスが 1.6 および密度が 0.896 g/cc のシングルサイト触媒製エチレン/1-オクテンコポリマーであり、The Dow Chemical Company より入手可能である。

【0342】

I. H110-02Z は Z-N 触媒製のプロピレンとエチレンのランダムコポリマーであり、0.5 wt % のエチレン由来単位、および、1000 ppm の NA-11 造核剤（旭電化より入手可能）を有し、The Dow Chemical Company より入手可能である。

30

【0343】

実施例 16: P/E^* シーラント類

図 23 を参照すると、5 重量 % のエチレン由来単位を有する P/E^* 樹脂は、一般的な Z-N 触媒製プロピレン-エチレンコポリマー類（3 および 5 wt % E, ZNPP と表示される）よりも大変良好なヒートシール挙動を有し、12 wt % の 1-ブテン由来単位を有する Z-N 触媒製プロピレン-1-ブテンコポリマー（12 wt % B, ZNPP と表示される）よりもなお良好なヒートシール挙動さえ示す。意義深いことには、 P/E^* 樹脂は、100 °C のヒートシール開始温度を示す。

【0344】

図 24 を参照すると、 P/E^* 樹脂のホットタックウィンドウが一般的な Z-N 触媒製プロピレン- α -オレフィンコポリマー類よりも広いことを見ることができる。

40

【0345】

実施例 17: P/E^* / α -オレフィンポリマーブレンド類

図 25 を参照すると、Z-N 触媒製ミニランダムプロピレン-エチレンコポリマーとエチレン/1-オクテンコポリマーのブレンドのヒートシール挙動は、通常はブレンド成分の重量平均に基づくことを見ることができる。特に、そのようなブレンドのヒートシール開始温度は、ミニランダム単体のヒートシール開始温度と比較して、通常は大きく低下している。

【0346】

図 26 および 27 を参照すると、ミニランダムプロピレンエチレンコポリマーとブレンドする場合、 P/E^* ポリマー類は通常のブレンドルールに従わないことを見ることがで

50

きる。図26および27からは、P/E*コポリマーと、プロピレンホモポリマー類およびミニランダムプロピレンーエチレンコポリマー類とのブレンドのヒートシール挙動は、P/E*コポリマーのエチレン含有量および/またはブレンドを形成するP/E*コポリマーの量とは比較的關係であることを見ることができる。

【0347】

図28は、ブレンド中のP/E*コポリマーのwt%の増加に伴いブレンドのモジュラスが低下することを示す。図26～28は共に、低モジュラスシーラント組成物はP/E*コポリマー類を用い製造可能であり、それは比較的高いヒートシール開始温度を有するであろうことを示す。低モジュラスは、製品の剛性をより低くするであろう。これは、レトルト用途、および、高ヒートシール開始温度が望ましく、しかしシール領域の剛性が高いことは望ましくない類似の用途において、特に重要である。

10

【0348】

ここで図29および30を参照すると、1wt%より大きいエチレン由来単位を有するP/E*コポリマー類とランダムプロピレンーエチレンコポリマー類のブレンドは、ランダムプロピレンーエチレンコポリマーと比較して、および、ミニランダムプロピレンーエチレンコポリマーとP/E*コポリマー類とのブレンドと比較して、著しく低いシール開始温度を有する。

【0349】

図31は、造核剤、例えばNA-11は、2つ以上のP/E*コポリマー類のブレンド類に好適に添加され、そのようなブレンド類のヒートシール挙動を改良することを示す。

20

【0350】

主にそのような造核剤は、シール強度を保ったままシール開始温度を低くする。図32は、エチレン由来単位の重量%が5.5から6.5wt%であるP/E*コポリマー類のブレンドは、非常に良好なホットタック性能を有することを示す。

【0351】

図32および33は、P/E*コポリマー類のミニランダムプロピレンーエチレンコポリマー類とのブレンドは、エチレン由来単位が2重量%より大きいランダムプロピレンーエチレンコポリマー類と比較して、高い温度で非常に良好なホットタック性能を有し、しかし、低い温度におけるホットタック性能が悪いことを示す。

【0352】

30

実施例18

実施例13の記載に基づき製造されたフィルムの酸素透過性(O₂透過性)および水蒸気透過度(WVTR)を試験した。O₂透過性を、ASTM D8985-81に基づき、1%のO₂濃度で、1気圧および23℃で測定した。WVTRをASTM F1249-90に基づき、37.8℃で測定した。結果を表18に示す。

【0353】

表18に見られるように、本発明のP/E*コポリマー類は、同等のエチレンレベルを有するZ-N触媒製プロピレンーエチレンコポリマーよりも、比較的大きいWVTRおよびO₂透過度を有する。高い透過度は特に、生鮮食品のオーバーラップのような、高O₂透過度およびWVTRが有利なフィルム用途に有益である。

40

【0354】

【表 28】

表 18

P/E* エチレン%wt	O ₂ 透過性 cc-ミル/100平方インチ×日@30℃	WVTR gm-ミル/100平方インチ× 日@37.8℃
0%	-----	0.76
5	394	1.9
8	707	2.68

10

【0355】

実施例 19

P/E*ポリマー類は、同量のエチレン由来単位を有する同等のチーグラナーナッタ（Z-N）触媒製プロピレン-エチレンコポリマー類よりも、低いシュリンク開始温度を有するであろうと思われる。これは、P/E*ポリマー類について挙げられる他の物理特性に加え、より低温で操作可能なシュリンクフィルム類をもたらす。例えば、これは食品包装処理方法において有利であり得る。この用途におけるシュリンク開始温度は、ASTM 2732に基づき決定される収縮が、クロス方向（CD）またはマシン方向（MD）のどちらかに少なくとも20%となる温度として規定される。

20

【0356】

P/E*ポリマー類のポリオレフィン類（特にポリエチレン類）との良好な相溶性、およびP/E*ポリマー類の優れた光学特性（一般的なZ-N触媒製ポリプロピレンと比較して）は、シュリンクフィルム用途においてP/E*ポリマー類とポリオレフィン類とのブレンドがより有利であることを結果づける。特にP/E*ポリマー類と低密度ポリエチレン（LDPE）のブレンドは、LDPEと比較Z-N触媒製プロピレン-エチレンコポリマー類とのブレンドと比較して、光学およびシュリンク特性のバランスがより良好なシュリンクフィルム類を提供するであろう。

【0357】

さらに、上記と同一の有利な点は、P/E*ポリマーとポリオレフィンが共にブレンドされていないが、しかし、多層構造の隣接する層に含まれている多層構造（多層フィルム構造のような）にも適用されるであろう。

30

【0358】

本発明は相当な詳細にわたり記載されたが、この詳細は説明を目的とする。以下のクレームに記載された精神および本発明の範囲から離れることなく、上述の発明に多くの変法および改良を施してもよい。上記に示した全ての刊行物、特に米国特許および特許査定が下された米国特許出願の全てを含む、は、参照により本明細書に完全に援用される。

【図面の簡単な説明】

【0359】

【図1】図1は、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒により製造される、プロピレン/エチレン（P/E*）コポリマーの特異なコモノマー分布を図示する。

40

【図2A】図2Aおよび2Bは、比較実施例1のプロピレン/エチレン（P/E）コポリマー、および実施例2のP/E*コポリマーのDSC加熱曲線をそれぞれ示す。

【図2B】図2Aおよび2Bは、比較実施例1のプロピレン/エチレン（P/E）コポリマー、および実施例2のP/E*コポリマーのDSC加熱曲線をそれぞれ示す。

【図3】図3は、金属中心、ヘテロアリールリガンド触媒により製造される、プロピレン/エチレン（P/E*）コポリマーの特異なコモノマー分布を図示する。

【図4】図4は、P/E*コポリマー、および、同一のエチレン含有率である通常の幾何拘束触媒（CGC）P/Eコポリマーの、Tgデータの比較を示す。

【図5】図5は、通常のメタロセン触媒製P/Eコポリマー、および、P/E*コポリマ

50

一の、T R E Fカーブの比較を示す。

【図6】図6は、触媒Gを用いて製造された実施例7のプロピレン（P^{*}）ホモポリマー生成物の¹³C NMRスペクトルを示す。このスペクトルは、前記生成物の高度なアイソタクチック性を示す。

【図7】図7は、触媒Hを用いて製造された実施例8のP^{*}ホモポリマー生成物の¹³C NMRスペクトルを示す。このスペクトルは、領域エラーピークをより明瞭に示すために、Y軸を図6に関連して拡張して示す。

【図8】図8は、触媒Gを用いて製造された実施例2のP/E^{*}コポリマー生成物の¹³C NMRスペクトルを示す。

【図9】図9は、メタロセン触媒Eを用いて製造された実施例1のP/Eコポリマー生成物の¹³C NMRスペクトルを示し、15 ppm付近領域において、領域エラーピークが存在しないことを表す。

【図10】図10は、様々な非延伸の通常の熱可塑性エラストマー類に対し、非延伸のP/E^{*}コポリマー類の弾性を比較した棒グラフである。

【図11】図11は、様々な予備延伸された通常の熱可塑性エラストマー類に対し、予備延伸されたP/E^{*}コポリマー類の弾性を比較した棒グラフである。

【図12A】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12B】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12C】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12D】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12E】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12F】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12G】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12H】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12I】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図12J】図12A～12Jは、本発明の実施態様に適する様々な触媒類の化学構造を示す。

【図13A】図13Aおよび13Bは、触媒Hを用いて製造された実施例8のP^{*}ホモポリマーの、DSC加熱および冷却曲線を示す。

【図13B】図13Aおよび13Bは、触媒Hを用いて製造された実施例8のP^{*}ホモポリマーの、DSC加熱および冷却曲線を示す。

【図14】図14は、P/E^{*}コポリマーおよびいくつかのP/Eコポリマーの、歪み指数の比較を示す。

【図15】図15は、実施例11のサンプル8および22aの、溶融吸熱量を比較したものである。

【図16】図16は、実施例11の本発明のコポリマー類のサンプルの、ピーク溶融温度の低温側へのシフトを示す。

【図17】図17は、実施例11のDSCサンプル中に約1パーセントの結晶化度が残存する温度のプロットである。

【図18】図18は、さまざまな実施例11のサンプルの溶融吸熱の最初の瞬間に関する変動を、溶融熱との関数として示す。

10

20

30

40

50

【図19】図19は、実施例11の様々なサンプルの、溶融熱で正規化した最大熱流量を、溶融熱の関数として示す。

【図20】図20は、P/E*ポリマー類において結晶の最後の一部が消失する速度が、メタロセン触媒製ポリマー類より顕著に低いことを示す。

【図21】図21は、第1のフィルムのA層を第2のフィルムのB層と接触させ試験した、2つのA/Bフィルム構造のクリングパーセントを示し、ここでA層は両方の構造ともP/E*コポリマーで製造されている。

【図22】図22は、第1のフィルムのA層を第2のフィルムのB層と接触させ試験した、2つのA/Bフィルム構造のクリングパーセントを示す。どちらのA層もP/E*コポリマーから製造されている。

【図23】図23は、チーグラナーナッタ触媒製ポリマー類（「ZN触媒製ポリマー類」）と比較したP/E*コポリマー類の、ヒートシール挙動を示す。

【図24】図24は、チーグラナーナッタ触媒製ポリマー類と比較したP/E*コポリマー類の、ホットタック挙動を示す。

【図25】図25は、プロピレンーエチレンコポリマー類とメタロセン触媒製エチレン・ α -オレフィンコポリマー類とのブレンドのヒートシール挙動を示す。

【図26】図26は、ミニランダム (mini-random) プロピレンーエチレンコポリマー類とP/E*コポリマー類とのブレンドのヒートシール挙動を示す。

【図27】図27は、P/E*コポリマー類とミニランダムプロピレンーエチレンコポリマー類とのブレンドのヒートシール挙動を示す。

【図28】図28は、P/E*コポリマー類とミニランダムプロピレンーエチレンコポリマー類とのブレンドの2%割線モジュラス (ASTM D882に従い決定された) を示す。

【図29】図29は、P/E*コポリマーとランダムプロピレンーエチレンコポリマーとのブレンドのヒートシール挙動を示す。

【図30】図30は、P/E*コポリマーとランダムプロピレンーエチレンコポリマーのブレンドのヒートシール挙動を、P/E*コポリマーとミニランダムプロピレンーエチレンコポリマーのブレンドのヒートシール挙動とを、比較する。

【図31】図31は、P/E*コポリマーに造核剤を加えたブレンド、および加えていないブレンドの、ヒートシール挙動を示す。

【図32】図32は、P/E*コポリマー類とランダムプロピレンーエチレンコポリマーとのブレンドのホットタック挙動を示す。

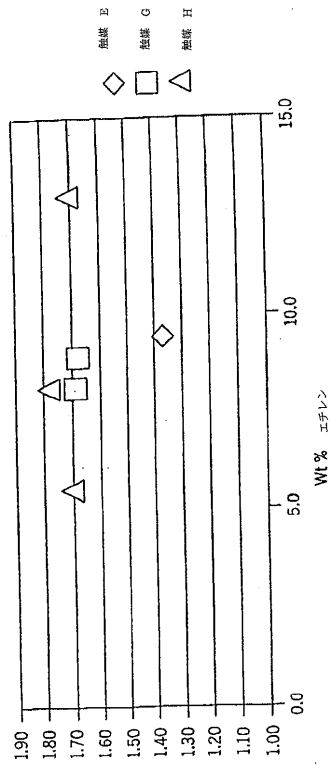
【図33】図33は、P/E*コポリマー類とミニランダムプロピレンーエチレンコポリマーのブレンドのホットタック挙動を示す。

10

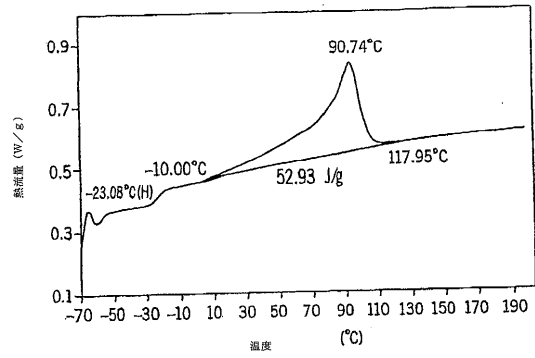
20

30

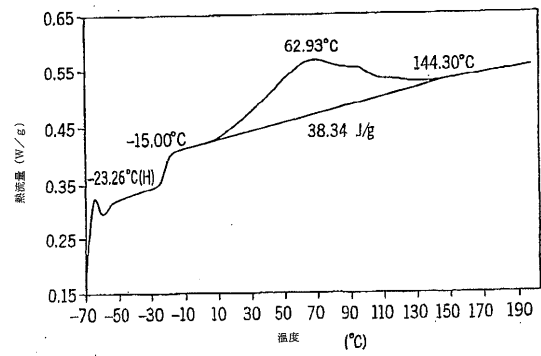
【図 1】



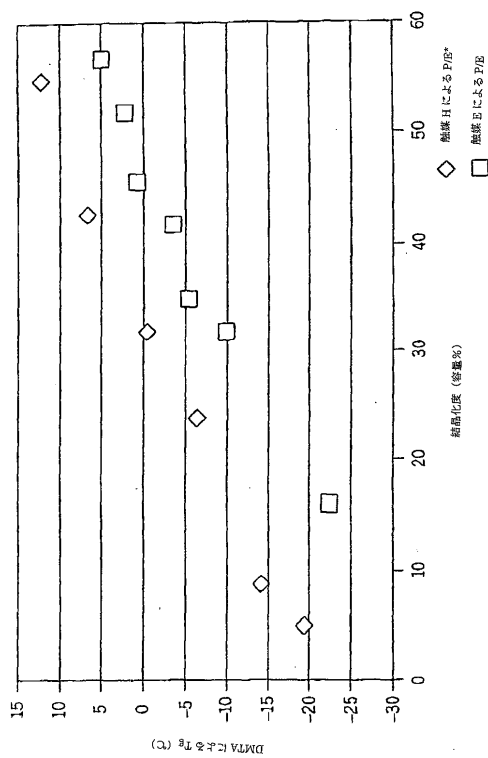
【図 2 A】



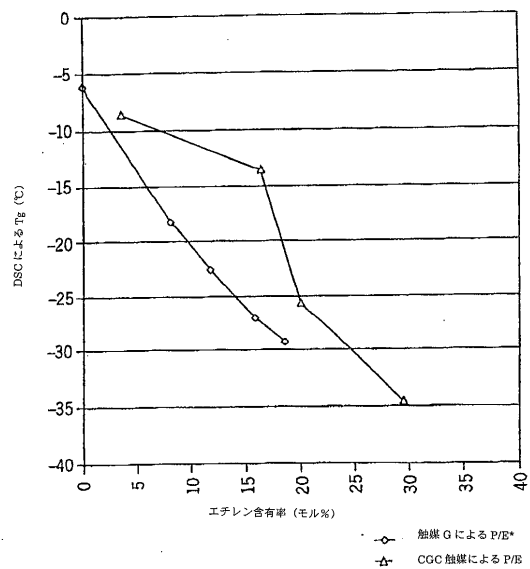
【図 2 B】



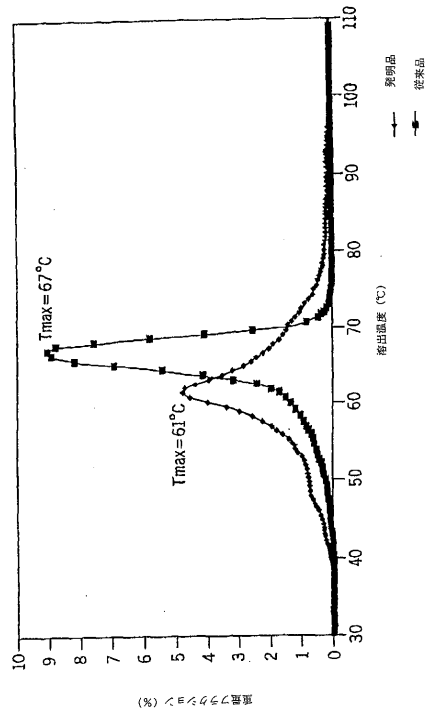
【図 3】



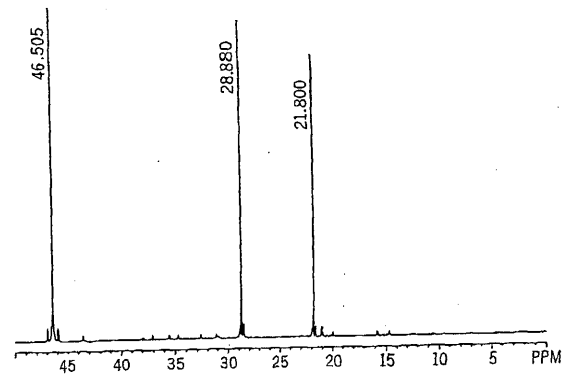
【図 4】



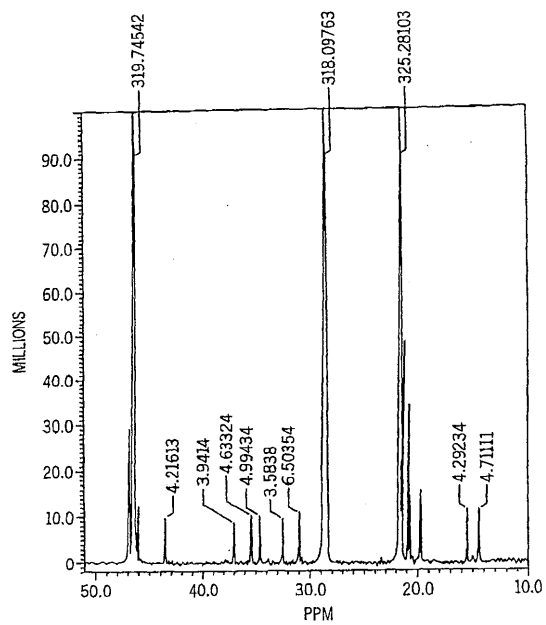
【図 5】



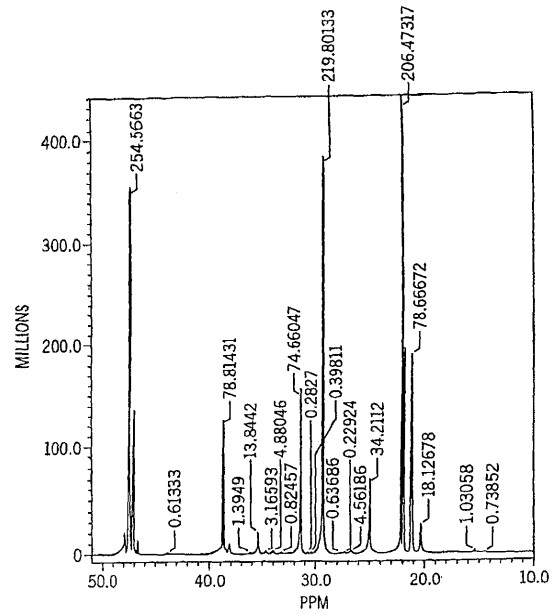
【図 6】



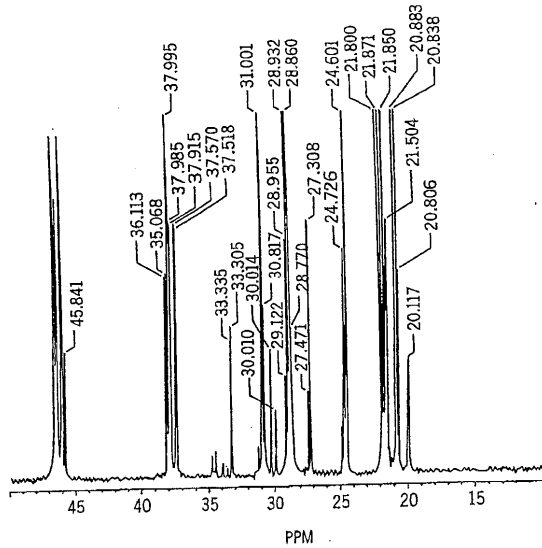
【図 7】



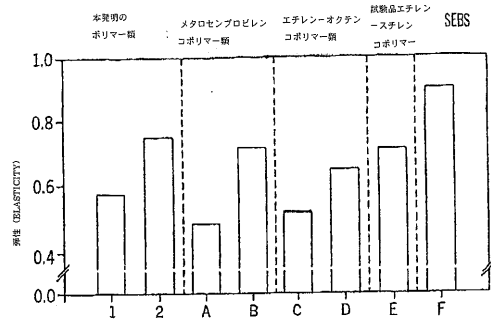
【図 8】



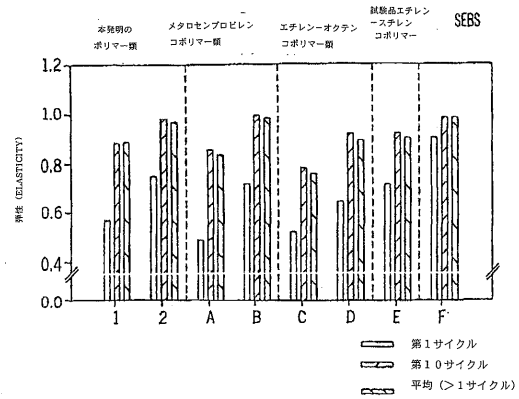
【図 9】



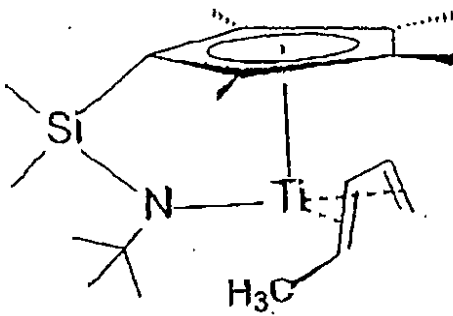
【図 10】



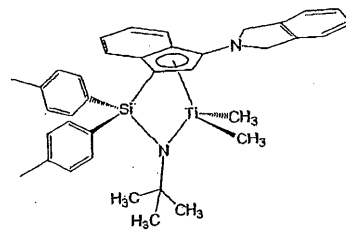
【図 11】



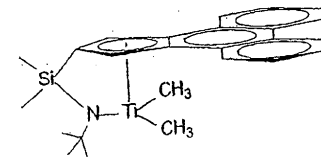
【図 12 A】



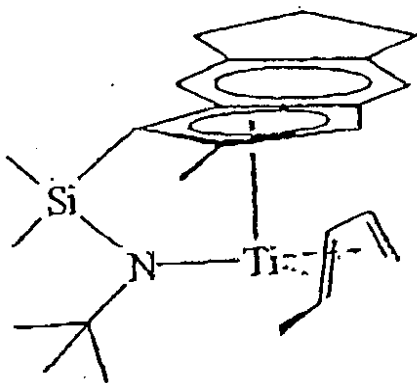
【図 12 C】



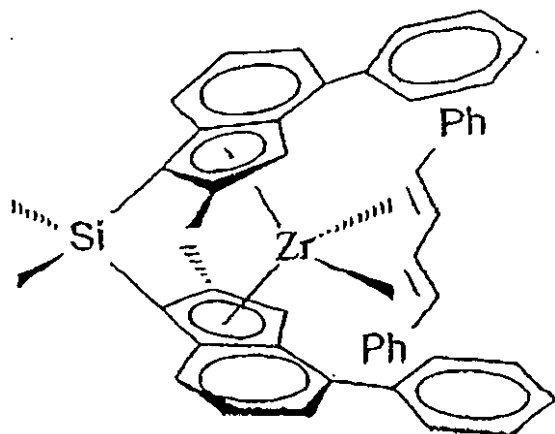
【図 12 D】



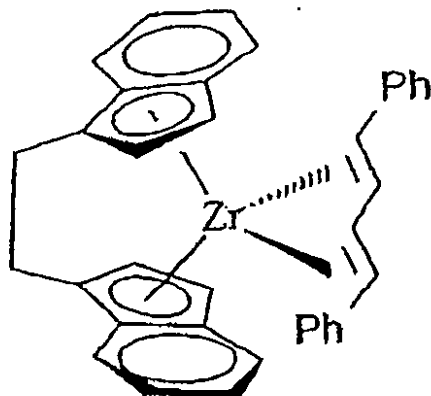
【図 12 B】



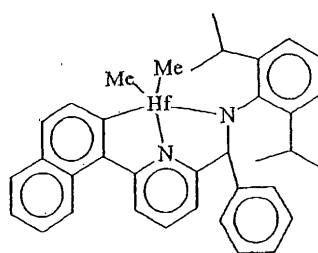
【図 1 2 E】



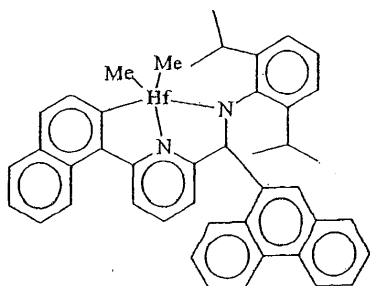
【図 1 2 F】



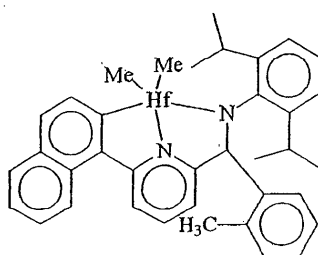
【図 1 2 G】



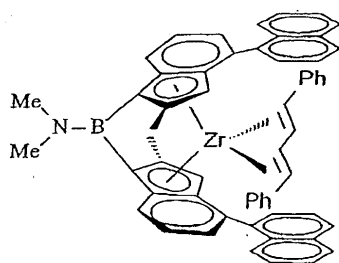
【図 1 2 H】



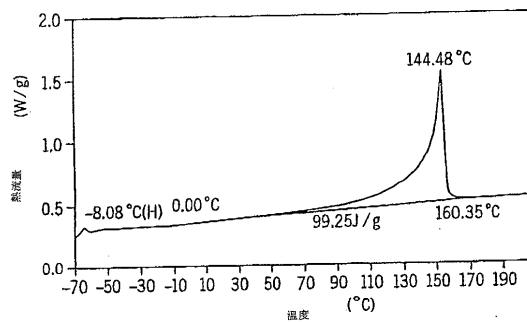
【図 1 2 J】



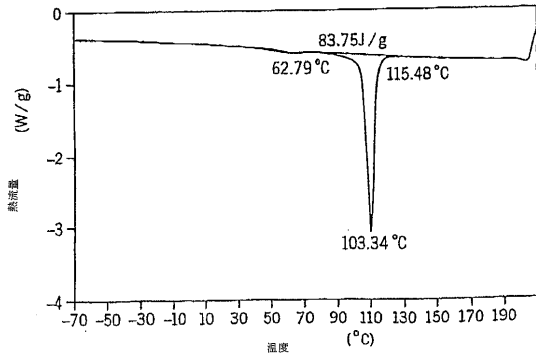
【図 1 2 I】



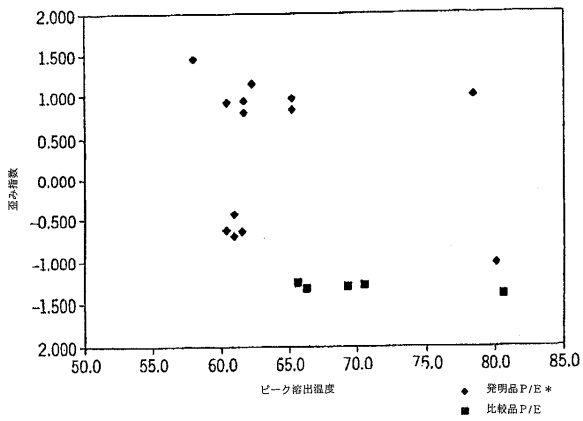
【図 1 3 A】



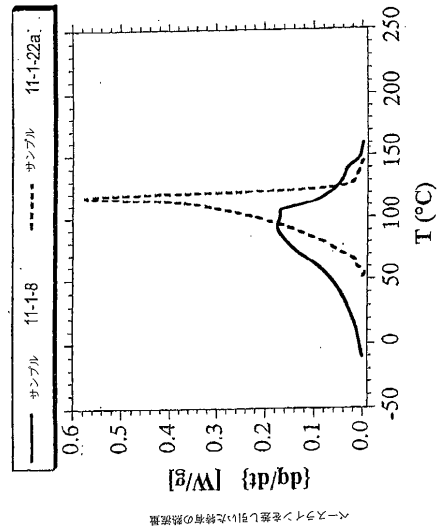
【図 13 B】



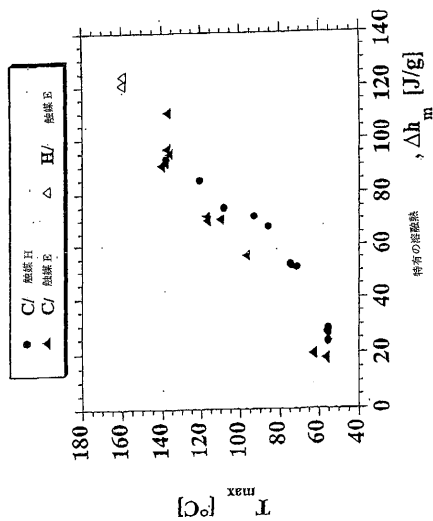
【図 14】



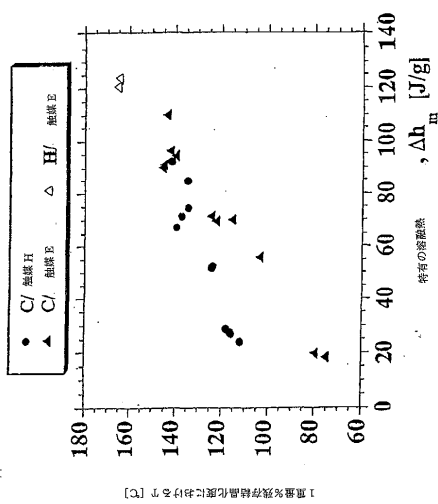
【図 15】



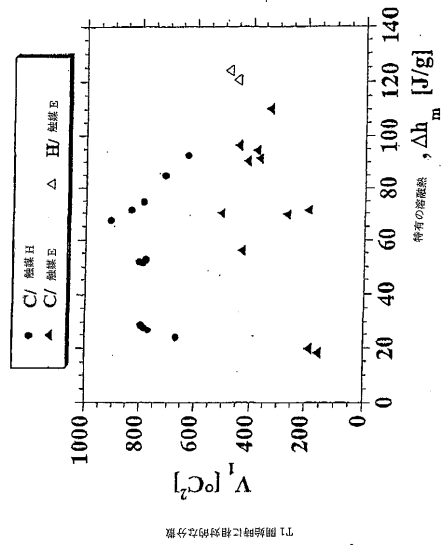
【図 16】



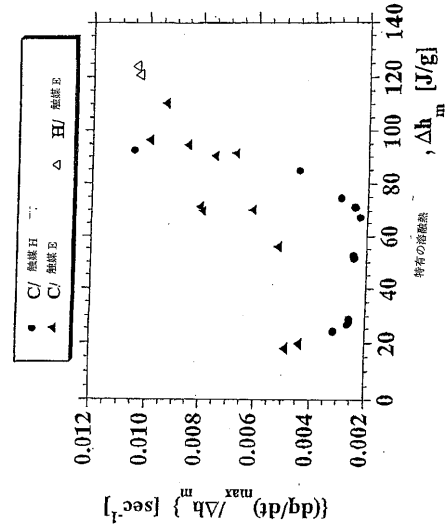
【図 17】



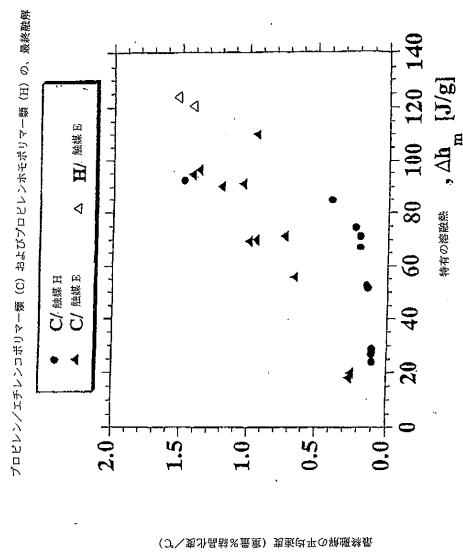
【図 18】



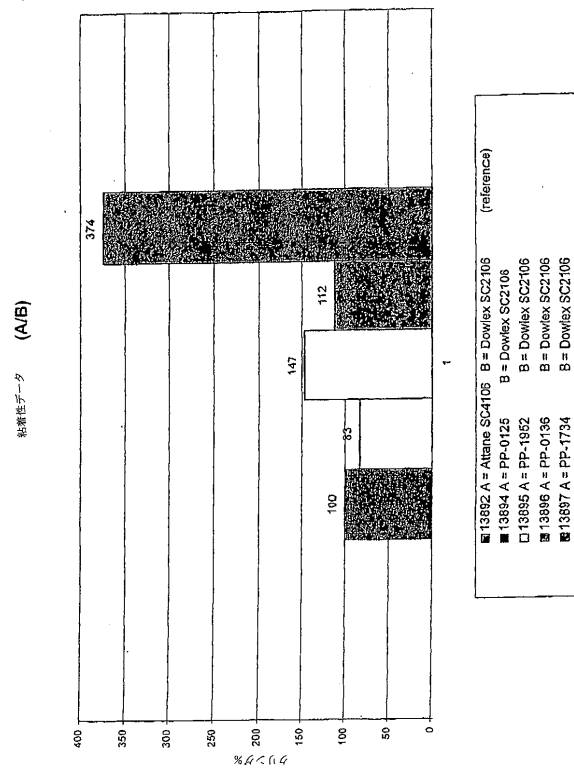
【図 19】



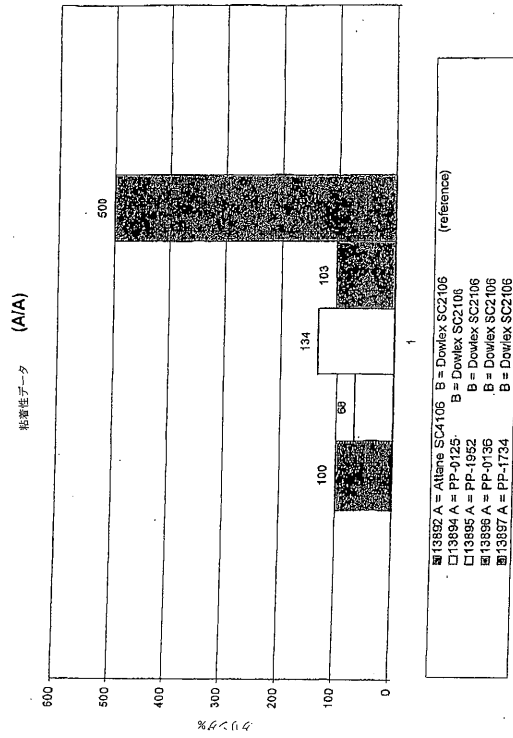
【図 20】



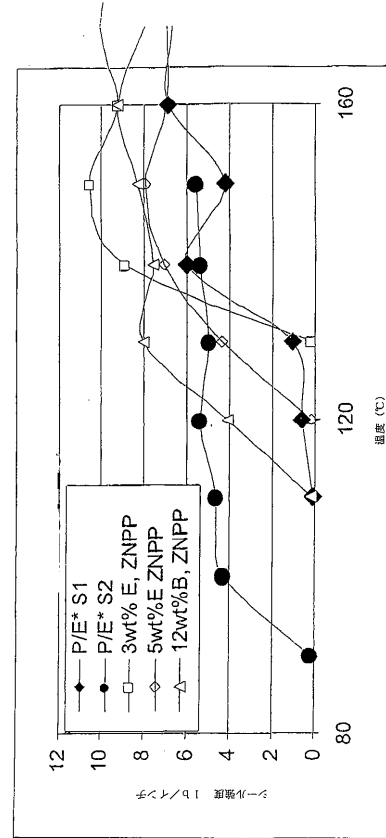
【図 21】



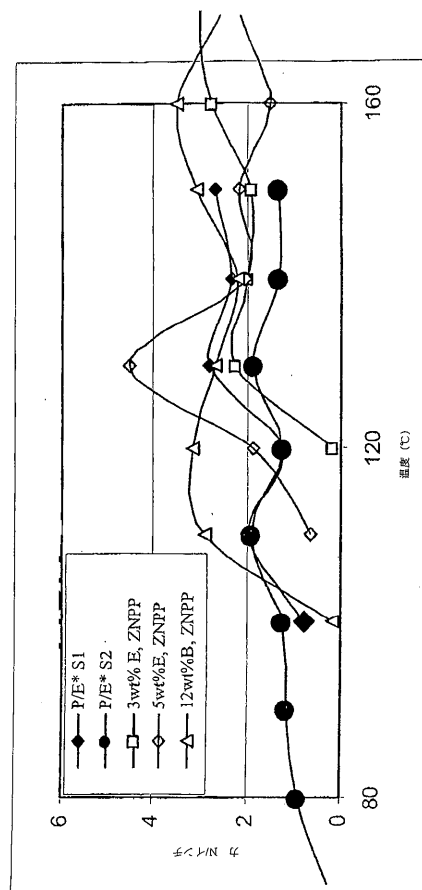
【図 2 2】



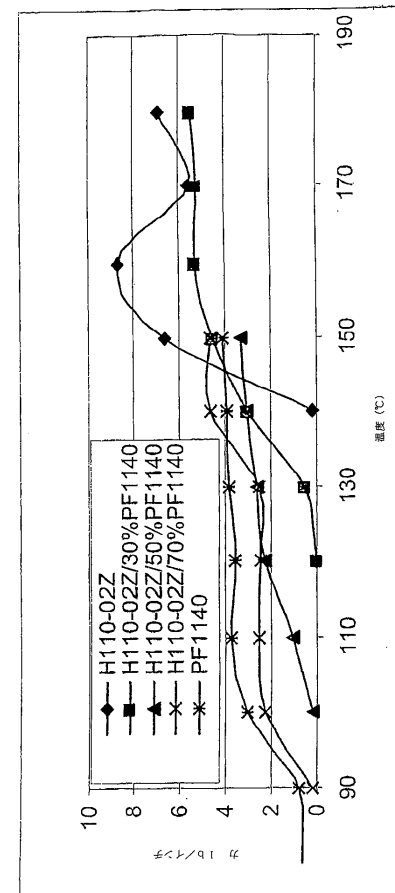
【図 2 3】



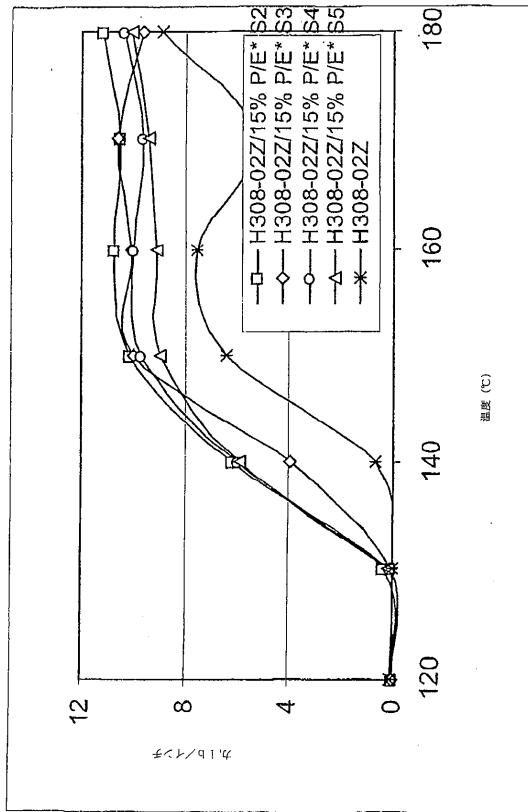
【図 2 4】



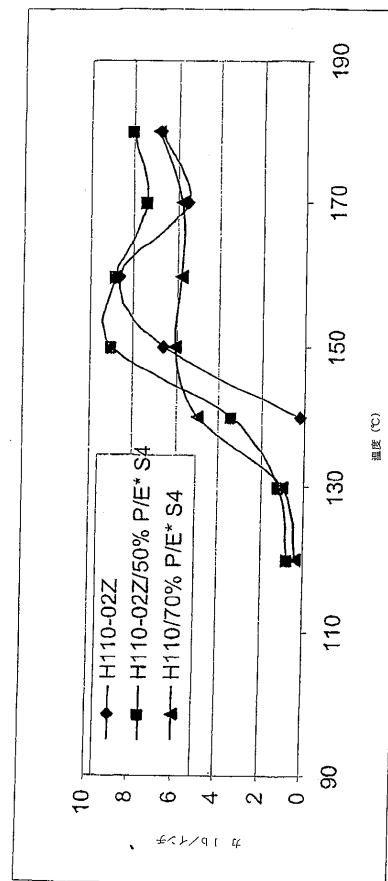
【図 2 5】



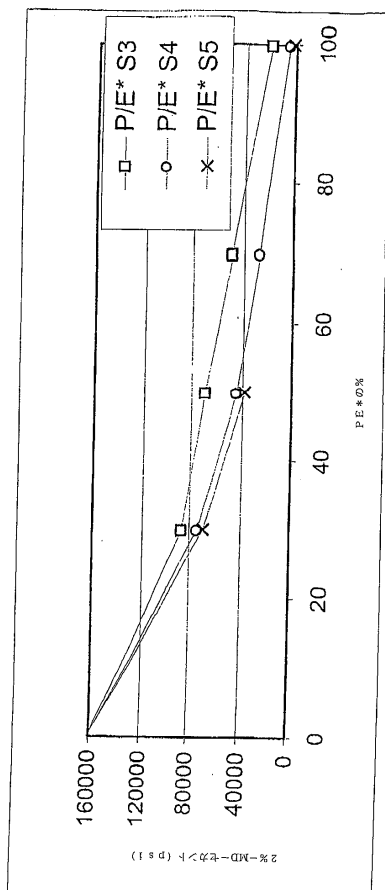
【図 26】



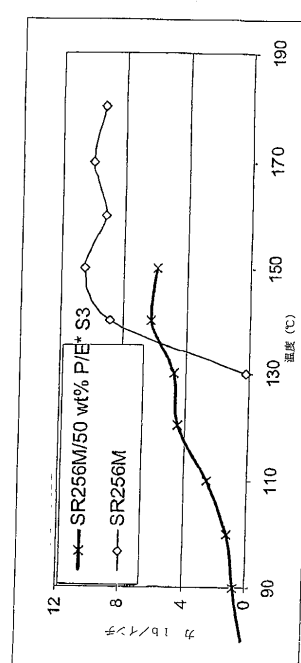
【図 27】



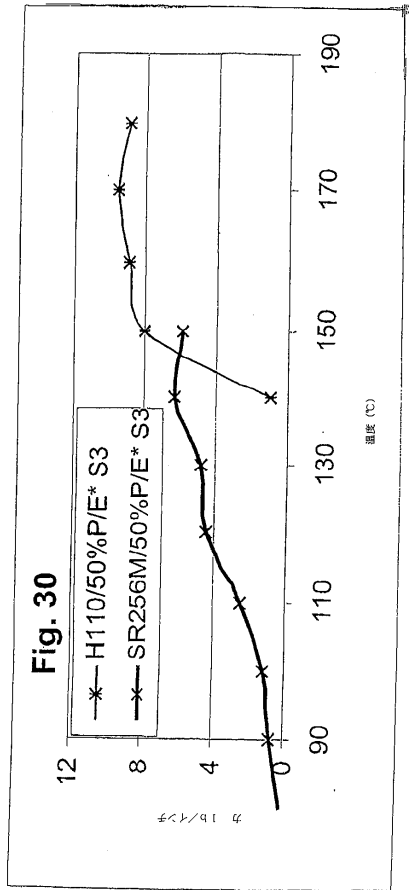
【図 28】



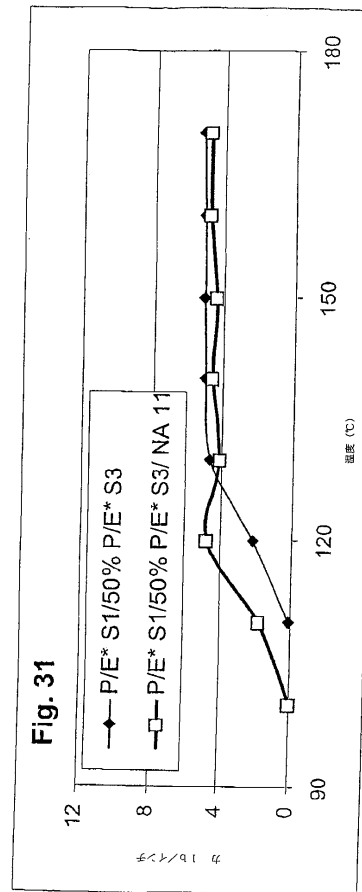
【図 29】



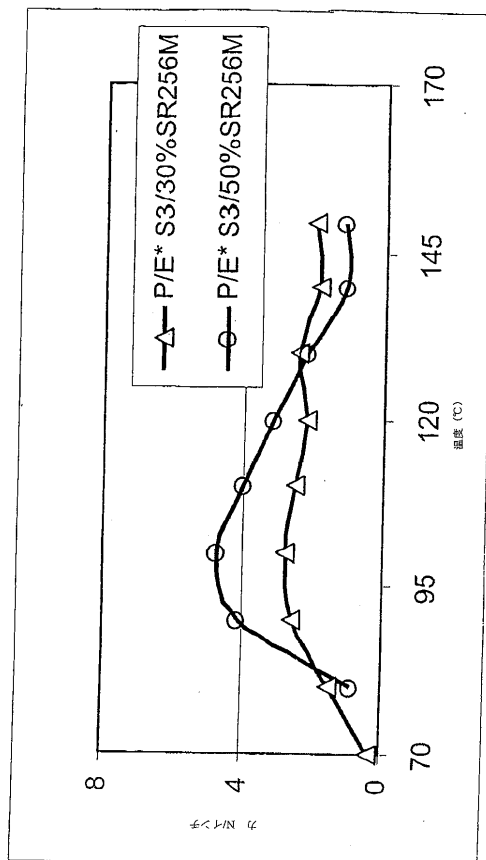
【図 30】



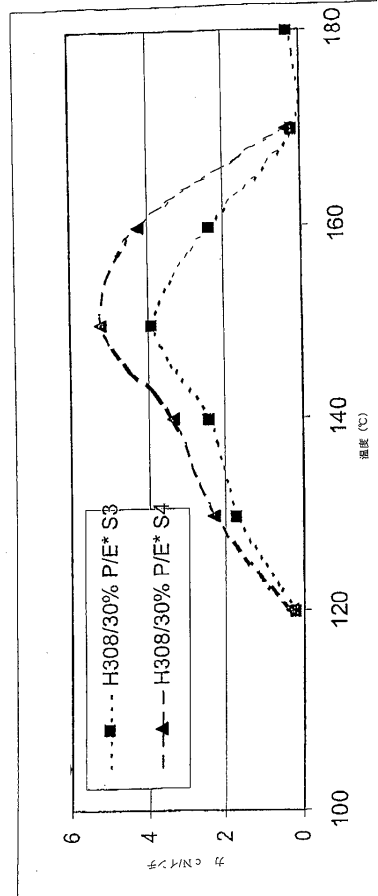
【図 31】



【図 32】



【図 33】



フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 タウ, リーミン

アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, ポインシアナ 113

(72)発明者 チュム, スティーブ

アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, ジュニパー 126

(72)発明者 カランド, シーマ

アメリカ合衆国, テキサス州 77584, ペアランド, パインベンド ドライブ 2815

(72)発明者 ボスニャク, クライヴ

アメリカ合衆国, テキサス州 77459, ミズーリ シティ, ホールズ リトリート 8518

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 近藤 政克

審判官 松浦 新司

(56)参考文献 特開平6-211939 (JP, A)

特開2000-44003 (JP, A)

特開平6-240065 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/18, C08F 4/645