

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6545703号
(P6545703)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 297/08	(2006.01)	C08F 297/08
C08F 210/06	(2006.01)	C08F 210/06
C08F 4/6592	(2006.01)	C08F 4/6592

請求項の数 14 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2016-562068 (P2016-562068)
(86) (22) 出願日	平成27年1月6日 (2015.1.6)
(65) 公表番号	特表2017-502163 (P2017-502163A)
(43) 公表日	平成29年1月19日 (2017.1.19)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/050114
(87) 國際公開番号	W02015/104266
(87) 國際公開日	平成27年7月16日 (2015.7.16)
審査請求日	平成30年1月5日 (2018.1.5)
(31) 優先権主張番号	14150318.5
(32) 優先日	平成26年1月7日 (2014.1.7)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者	511114678 ボレアリス エージー オーストリア国、エーネ 1220 ウィーン、ワーグラマー シュトラッセ 17-19
(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(74) 代理人	100118599 弁理士 村上 博司
(72) 発明者	ワン, ジンボ オーストリア国, 4040 リンツ, フローレルウェグ 12/1/36
(72) 発明者	ドシェフ, ピーター オーストリア国, 4040 リンツ, ハーゲナウ 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヘテロ相ポリプロピレンポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.5~100g/10分のMFR₂を有し、かつシングルサイト触媒作用を用いて得られるヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーであって、

(i) プロピレンホモポリマーマトリックス、または4重量%までのエチレンを有するプロピレンエチレンコポリマーマトリックス、および

(ii) 該マトリックス中に分散されたエチレンプロピレンゴム(EPR)を含み、

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーが20~40%のキシレン低温可溶分含有率(XS)を有し、

ここで、上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのキシレン低温可溶性画分のエチレン含有率は70~90重量%であり；

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのキシレン低温可溶性画分は、3.0d1/g以上の固有粘度(IV)を有し；且つ、

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーの溶融エンタルピー(Hm)は、0~130J/gの温度で10~30J/gである、

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマー。

【請求項 2】

マトリックス成分がホモポリマーである、請求項1に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 3】

10

20

20 ~ 35 重量%の X S 成分が存在する、請求項 1 又は 2 に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 4】

0.7 ~ 60 g / 10 分の MFR₂ を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 5】

C2 (X S) 含有率が 71 ~ 90 重量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 6】

I V (X S) が 3.0 ~ 4.0 d1 / g の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。 10

【請求項 7】

シャルピー衝撃強さが、23 で少なくとも 50 kJ / m² である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 8】

BDTT が 0 以下で生じる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 9】

少なくとも 2 つの融点を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。 20

【請求項 10】

キシレン可溶性画分のガラス転移温度が、-30 ~ -45 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のヘテロ相コポリマー。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーの調製方法であつて、

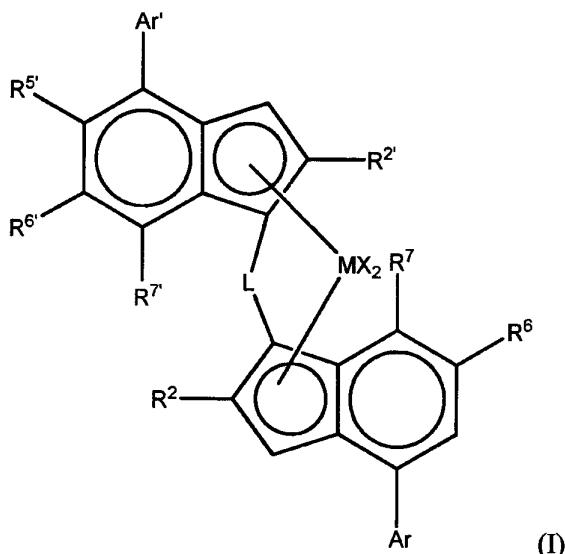
(I) マトリックス成分として、プロピレンホモポリマー・マトリックス、または 4 重量%までのエチレンを有するプロピレンエチレンコポリマー・マトリックスを形成するようにプロピレンおよび任意的にエチレンを重合すること、そしてその後に、

(II) 該マトリックス中に分散されたエチレンプロピレンゴムを形成するようにプロピレンおよびエチレンを、好ましくは気相で、重合すること 30 を含み、

工程 (I) および (II) の両方が、外部担体を有しない同じシングルサイト固体粒状触媒の存在下で、好ましくは (i) 下記式 (I) の錯体と (ii) 第 13 族金属の化合物、例えば Al またはホウ素化合物、を含む助触媒とを含む触媒の存在下で行われる、

上記方法

【化1】



ここで、

Mはジルコニウムまたはハフニウムであり；

各Xはシグマリガンドであり；

Lは、-R'2C-、-R'2C-CR'2-、-R'2Si-、-R'2Si-Si
R'2-、-R'2Ge-から選択される二価の架橋基であり、ここで各R'は独立して
、水素原子、C₁-C₂₀ヒドロカルビル、トリ(C₁-C₂₀アルキル)シリル、C₆
-C₂₀アリール、C₇-C₂₀アリールアルキルまたはC₇-C₂₀アルキルアリール
であり；

R²およびR^{2'}は各々独立して、任意的に第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有していてもよいC₁-C₂₀ヒドロカルビル基であり；

R^{5'}は、任意的に1または複数のヘテロ原子により置換されていてもよい、第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有するC₁-C₂₀ヒドロカルビル基であり；

R⁶およびR^{6'}は各々独立して、水素または、任意的に第14～16族の1もしくは複数のヘテロ原子を有していてもよいC₁-C₂₀ヒドロカルビル基であり；

R⁷およびR^{7'}は各々独立して、水素または、任意的に第14～16族の1もしくは複数のヘテロ原子を有していてもよいC₁-C₂₀ヒドロカルビル基であり；

Arは独立して、任意的に1または複数の基R¹により置換されていてもよい、20個までの炭素原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり；

Ar'は独立して、任意的に1または複数の基R¹により置換されていてもよい、20個までの炭素原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり；

各R¹はC₁-C₂₀ヒドロカルビル基であるか、または隣接する炭素原子上の2つのR¹基が一緒になってAr基と共に縮合5もしくは6員の非芳香族環を形成することができ、上記環自体は任意的に1または複数の基R⁴で置換されていてもよい；および

各R⁴はC₁-C₂₀ヒドロカルビル基である。

【請求項12】

上記触媒が、

上記で定義された式(I)の錯体および助触媒(iii)を得ること、

溶媒中に分散された触媒成分(ii)および(iii)の溶液を含む液体/液体エマルジョン系を形成すること、そして

上記分散した小滴を固化して固体の粒子を形成すること

によって調製される、請求項11に記載のプロピレンエチレンコポリマーの調製方法。

【請求項13】

請求項1～10のいずれか一項に記載のヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを含む

10

20

30

40

50

物品、例えばフィルム。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを物品の製造に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、キシレン可溶性画分とキシレン不溶性画分との特定の比を有するシングルサイト触媒作用を用いて生産されるヘテロ相ポリプロピレンコポリマーに関する。その上、キシレン可溶画分それ自体は、非常に高いコモノマー含量を有し、さらに中庸な結晶化度を示さなければならない。特徴のこの組み合わせは、中庸な結晶化度を有するヘテロ相ポリマーを導き、材料にすぐれた機械的プロファイルを与える。本発明はまた、上記ポリマーを形成するための架橋ビスインデニル - 触媒を使用してプロピレン及びエチレンを重合すること、特に、多工程重合方法において、固体形態であるが外部担体を有しないある種のメタロセン触媒を使用して重合することの方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

結晶性アイソタクチックポリプロピレン (i P P) のおよそ 0 ℃ というガラス転移温度はあらゆる i P P をベースとする材料のゼロ以下の温度範囲における適用範囲を制限する。マトリックス相としての i P P を充分に低いガラス転移温度 (T g) を有するエラストマー性成分と組み合わせることがこの問題を克服するための標準的な手法である。しかし、それでも、およそ - 1 0 ℃ より低い温度での性能は制限されることが多い。

【0 0 0 3】

慣用のヘテロ相ポリプロピレンポリマーは、マトリックス相および部分的に非晶質の C 3 / C 2 相に基づいている。ヘテロ相ポリマーは、不均一チーグラーナッタ触媒を使用して形成されることができ、且つそのようなポリマーは典型的には、結晶性 P E 相並びにマトリックス相及び部分的に非晶質相を含む。対照的に、ヘテロ相コポリマーを製造したシングルサイト触媒は、マトリックス相と主に E P R 相とを有する。しかしながら、これらのポリマーには多数の設計上の問題がある。

【0 0 0 4】

1 つの問題は、部分的にエラストマー性相の粒径に起因する、該エラストマー性成分の該マトリックス中における分散である。また、問題は、エラストマー性成分とマトリックス (P P) 相との粘度比、およびこれら 2 つの相間の相溶性に起因しても生じる可能性がある。不相溶性は材料間の組成の違いの結果である。良好な相溶性はゴム相の高いプロピレン (C 3) 含有率 (したがって低いエチレン (C 2) 含有率) で達成されることが多いが、これはより高い T g を招き、これも非常に低い温度、例えば - 1 0 ℃ 未満、での性能を制限する。

【0 0 0 5】

エラストマー含有率 (すなわち E P R 相) を増大させることにより衝撃強さを改善する試みは必然的に該ポリマーの剛性または引張弾性率を低下させる。また、該エチレン含有率を増大させることは必然的に該ポリマーの耐熱性を低下させる。

【0 0 0 6】

したがって、分散エラストマー相中の C 3 / C 2 比はエチレンプロピレンゴム (E P R) 相のガラス転移点 T g および該マトリックス成分との相溶性の両方を定め、後者は同時に粒径を定める。

【0 0 0 7】

また、本発明者らは、該エラストマー相が衝撃強さを有效地に増大させるにはある分子量の限界 (固有粘度 (I V (E P R)) として表されることが多い) が克服されなければならないが、高過ぎる分子量は組成物の全体の流動性を低下させると共にやはり粒径を増大させるということを見出した。

10

20

30

40

50

【0008】

本発明者らは、少なくとも0.5g/10分のMFR₂値を有する比較的高流動性のヘテロ相コポリマーの製造を追求した。これらの高いフロー値においては、例えば衝撃強さおよび韌性の点で特性バランスに関する問題がある。本発明は、高流動における韌性および衝撃強さの点で優れた特性のバランスを有するヘテロ相コポリマーを提供する。これらの特性は商業的に関連のあるガラス転移温度T_gで達成される。

【0009】

特に、本発明者らは、両方が少なくとも部分的に結晶性である一方、また非常に高いエチレン含量を有するゴム相を有するある種のヘテロ相プロピレンポリマーが高重量平均分子量(Mw)を有することが出来、従って魅力的な機械的特性を見出した。

10

【0010】

請求項1のポリマーと同様のポリマーは当業界で公知である。欧州特許出願公開第1,511,803号明細書には、高流動性であるがポリマーおよびそのEPR相の両方のエチレン含有率が低いヘテロ相コポリマーが開示されている。

【0011】

欧州特許出願公開第2,053,086号明細書は、60~90重量%のマトリックス成分および10~40重量%のEPR成分を有するチーグラーナッタに基づくヘテロ相コポリマーを一般的に記載する。該EPR相内のC2含有率は概して低い。

20

【0012】

国際公開第2013/007650号パンフレットおよび国際公開第2013/007664号パンフレットも、プロピレンホモポリマーマトリックスと該マトリックス内に分散したエチレン-プロピレンコポリマー相とを含み優れた低温衝撃特性を有するヘテロ相ポリプロピレン樹脂を記載する。しかしながら、開示されているポリマーは低い流動性のものであり、該EPR相の粘度は常に該マトリックスよりも低い。

【0013】

国際公開第2009/077032号パンフレットは、ゴム相内にプロピレンモノマー単位を高含量含む相対的に低粘度のキシレン不溶性画分を有するヘテロ相コポリマーを記載する。

【0014】

30

国際公開第2012/028252号パンフレットは、非晶質のキシレン可溶性マトリックスに70重量%に過ぎないエチレンを有する非晶質のキシレン可溶性マトリックス成分を有するヘテロ相ポリプロピレンポリマーを記載する。これらのポリマーは、低粘度を有する。

【0015】

国際公開第2009/077034号パンフレットは、ゴム相内の高エチレン含有率を有することができるヘテロ相プロピレンポリマーを記載する。しかしながら、この文書は、ポリエチレン成分(Hm(PE))の低キシレン可溶分含有率及び低溶融エンタルピーを有するポリマーを一般的に記載する。この文書で使用される触媒は、国際公開第2009/077034号パンフレットでのキシレン可溶性画分における高エチレン含有率で結晶画分を生成しない。それはまた、その低いT_gに反映される。

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0016】**

本発明者らは、高い流動性および良好な衝撃特性を備えたポリマーを追求した。本発明のコポリマーを調製するために、シングルサイト触媒作用の使用が必要とされる。本発明者らは、本明細書に記載されている方法および触媒が本明細書に定義されているヘテロ相プロピレン/エチレンコポリマーの製造にとって理想的であることを見出した。これは、高い生産性および高い触媒活性で達成されることが出来る。その上、我々は、同等の衝撃強度で硬いポリマーを生産した。

50

【0017】

以下で言及するように、該ポリマーの製造に使用される触媒それ自体は新規でなく、他の類似の触媒が公知である。国際公開第2009/054832号パンフレットは、触媒を構成する少なくとも1つのリガンドのシクロペンタジエニル環の2位で分岐している、慣用的に担持されたメタロセン触媒を開示している。

【0018】

国際公開第2007/116034号パンフレットは、2位が線状アルキル基によって置換されているメタロセン化合物を記載する。特に、メチル基を2位に有する化合物ジメチルシリル(2-メチル-4-フェニル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イルジクロロジルコニウムが記載されている。

10

【0019】

国際公開第2006/097497号パンフレットは三環系(テトラヒドロインダセニル)に基づくある種の対称メタロセンを記載している。

【0020】

国際公開第2011/135004号パンフレットおよび国際公開第2011/135005号パンフレットは、rac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tertBuInd)₂ZrCl₂を記載しているが、プロピレン単独重合の文脈においてのみである。

【0021】

しかし、本発明の方法で使用される錯体は国際公開第2013/007650号に記載されており、プロピレンエチレン共重合が示唆されている。しかしながら、本明細書に記載されているプロピレンエチレンコポリマーの製造において明確に使用することは公知ではない。

20

【課題を解決するための手段】**【0022】**

この度、驚くべきことに、以下に記載される固体形態であるが外部担体を有しない特定の錯体が、優れた結果を伴ってプロピレンエチレン重合に使用することができるということが見出された。それらは、本明細書に記載されているヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーの形成を可能にする。

【0023】

30

その上、本発明者らは、第1のスラリー工程に引き続き2つの気相工程に基づく3工程の方法において製造されたポリマーを追求した。そのような設定の問題点は、ゴム相がその中で生成される第3の反応器(GPR2)において許容可能な活性を有するために十分な長寿命を有していなければならぬので、上記シーケンスでの第3の反応器内の触媒活性である。さらに、本発明者らは、室温及び低温の両方で良好な機械的特性を与えるためにGPR2における高分子量の能力を追求した。

【0024】

我々は、驚くべきことに、重量70~90%にゴム相のエチレン含有率を増加することによって、より高い分子量及びより中庸な結晶性ゴムの両方が本明細書に記載の触媒を使用して達成可能であることを見つけ出した。ヘテロ相コポリマーのこの成分は、GPR2反応器において調製することができる。結果として生じるポリマーは、良好な機械的プロファイル、特により高い剛性、を有する。

40

【0025】

したがって、1つの局面から見て、本発明は、0.5~100g/10分のMFR₂を有し、かつシングルサイト触媒作用を用いて得られるヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーであって、

(i) プロピレンホモポリマーマトリックス、または4重量%までのエチレンを有するプロピレンエチレンコポリマーマトリックス、および

(ii) 該マトリックス中に分散されたエチレンプロピレンゴム(EPR)を含み、

50

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーが 20 ~ 40 % のキシレン低温可溶分含有率 (X S) を有し、

ここで、上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのキシレン低温可溶性画分のエチレン含有率は 70 ~ 90 重量 % であり；

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのキシレン低温可溶性画分は、 3.0 d l / g 以上の固有粘度 (I V) を有し；且つ、

上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーの溶融エンタルピー (H m) は、 0 ~ 130 の温度で 10 ~ 30 J / g であるところの上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを提供する。

【 0026 】

10

もう 1 つ別の局面から見て、本発明は、本明細書の上記において定義されたとおりのヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーの調製方法であって、

(I) マトリックス成分として、プロピレンホモポリマーマトリックス、または 4 重量 % までのエチレンを有するプロピレンエチレンコポリマーマトリックスを形成するように、シングルサイト触媒の存在下でスラリー相においてプロピレンおよび任意的にエチレンを重合すること、そしてその後に、

(I I) プロピレンホモポリマーまたはプロピレンエチレンコポリマーを形成するように、上記触媒及び工程 (I) からの生成物の存在下で気相においてプロピレンおよび任意的にエチレンを重合すること、そしてその後に、

(I I I) 該マトリックス中に分散されたエチレンプロピレンゴムを形成するように、上記触媒及び工程 (I I) からの生成物の存在下で上記気相においてプロピレンおよびエチレンを重合すること

を含むところの上記方法を提供する。

【 0027 】

20

もう 1 つ別の局面から見て、本発明は、本明細書の上記で定義されたとおりのヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーの調製方法であって、

(I) マトリックス成分として、プロピレンホモポリマーマトリックス、または 4 重量 % までのエチレンを有するプロピレンエチレンコポリマーマトリックスを形成するようにプロピレンおよび任意的にエチレンを重合すること、そしてその後に、

(I I) 該マトリックス中に分散されたエチレンプロピレンゴムを形成するようにプロピレンおよびエチレンを、好ましくは気相で、重合すること

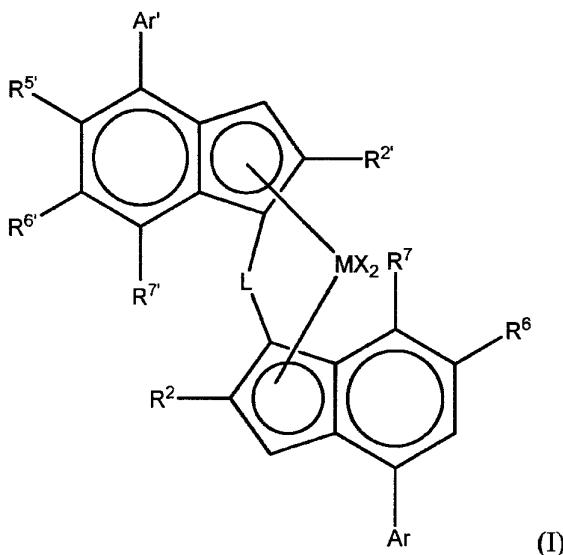
を含み、

工程 (I) および (I I) の両方が、外部担体を有しない同じシングルサイト固体粒状触媒の存在下で、好ましくは (i) 下記式 (I) の錯体と (i i) 第 13 族金属の化合物、例えば A 1 またはホウ素化合物、を含む助触媒とを含む触媒の存在下で行われるところの上記方法を提供する。

【 0028 】

30

【化1】



10

【0029】

ここで、

Mはジルコニウムまたはハフニウムであり；

20

各Xはシグマリガンドであり；

Lは、 $-R'_{2}C-$ 、 $-R'_{2}C-CR'_{2}-$ 、 $-R'_{2}Si-$ 、 $-R'_{2}Si-SiR'_{2}-$ 、 $-R'_{2}Ge-$ から選択される二価の架橋基であり、ここで各R'は独立して、水素原子、 C_1-C_{20} ヒドロカルビル、トリ(C_1-C_{20} アルキル)シリル、 C_6-C_{20} アリール、 C_7-C_{20} アリールアルキルまたは C_7-C_{20} アルキルアリールであり；

R^2 および $R^{2'}$ は各々独立して、任意的に第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有していてもよい C_1-C_{20} ヒドロカルビル基であり；

R^5 は、任意的に1または複数のハロ原子により置換されていてもよい、第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有する C_1-C_{20} ヒドロカルビル基であり；

30

R^6 および $R^{6'}$ は各々独立して、水素または、任意的に第14～16族の1もしくは複数のヘテロ原子を有していてもよい C_1-C_{20} ヒドロカルビル基であり；

R^7 および $R^{7'}$ は各々独立して、水素または、任意的に第14～16族の1もしくは複数のヘテロ原子を有していてもよい C_1-C_{20} ヒドロカルビル基であり；

Ar は独立して、任意的に1または複数の基 R^1 により置換されていてもよい、20個までの炭素原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり；

Ar' は独立して、任意的に1または複数の基 R^1 により置換されていてもよい、20個までの炭素原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり；

各 R^1 は C_1-C_{20} ヒドロカルビル基であるか、または隣接する炭素原子上の2つの R^1 基が一緒にになって Ar 基と共に縮合5もしくは6員の非芳香族環を形成することができ、上記環自体は任意的に1または複数の基 R^4 で置換されていてもよい；および

40

各 R^4 は C_1-C_{20} ヒドロカルビル基である。

【0030】

本発明の上記方法で使用される触媒は、外部担体を有しない固体粒状形態にある。理想的には、該触媒は、

(a) 液体／液体エマルジョン系が形成される、ここで上記液体／液体エマルジョン系は、分散した小滴を形成するように溶媒中に分散された触媒成分(i)および(ii)の溶液を含む、そして

(b) 上記分散した小滴を固化することによって固体粒子が形成されるところの方法によって得られることができる。

50

【0031】

したがって、もう1つ別の局面から見て、本発明は、本明細書の上記で定義されたとおりのプロピレンエチレンコポリマーの調製方法であって、当該方法において、本明細書の上記で定義されたとおりの触媒が、本明細書の上記で定義されたとおりの(i)式(I)の錯体および(ii)助触媒を得ること；溶媒中に分散された触媒成分(i)と(ii)の溶液を含む液体／液体エマルジョン系を形成すること；および上記分散した小滴を固化して固体の粒子を形成することによって調製されるところの上記方法を提供する。

【0032】

もう1つ別の局面から見て、本発明は、本明細書の上記で定義されたとおりのヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを含む物品、例えばフィルム、を提供する。 10

【0033】

もう1つ別の局面から見て、本発明は、本明細書の上記で定義されたとおりのヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを、物品の製造において使用する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明のポリマー中のXS画分におけるIVとC2との間の関係を示す。

【図2】上記ポリマーにおけるC2(XS)重量%とHmとして測定された結晶化度との関係を示す。

【図3】本発明のポリマー対比較例のポリマーについてのシャルピー衝撃データを示す。

【図4】本発明のポリマー対比較例のポリマーについてのシャルピー衝撃データを示す。 20

【発明を実施するための形態】

【0035】

定義

【0036】

記載の全体にわたって、次の定義が使用される。

【0037】

キシレン溶解性または不溶性への言及は常に、23におけるキシレン低温溶解性に基づく。このパラメーターのための試験は本記載の末尾に記載される。

【0038】

外部担体を有しないとは、触媒が外部支持体、例えば、無機支持体、例えばシリカもしくはアルミナ、または有機ポリマー性支持体物質を含有しないことを意味する。 30

【0039】

語 C₁₋₂₀ヒドロカルビル基は、C₁₋₂₀アルキル、C₂₋₂₀アルケニル、C₂₋₂₀アルキニル、C₃₋₂₀シクロアルキル、C₃₋₂₀シクロアルケニル、C₆₋₂₀アリール基、C₇₋₂₀アルキルアリール基もしくはC₇₋₂₀アリールアルキル基または当然これらの基の混合物、例えばアルキルにより置換されたシクロアルキル、を包含する。

【0040】

特に断らない限り、好ましいC₁₋₂₀ヒドロカルビル基はC₁₋₂₀アルキル、C₄₋₂₀シクロアルキル、C₅₋₂₀シクロアルキル-アルキル基、C₇₋₂₀アルキルアリール基、C₇₋₂₀アリールアルキル基またはC₆₋₂₀アリール基、特にC₁₋₁₀アルキル基、C₆₋₁₀アリール基、またはC₇₋₁₂アリールアルキル基、例えばC₁₋₈アルキル基、である。とりわけ特に好ましいヒドロカルビル基はメチル、エチル、ブロピル、イソブロピル、tertブチル、イソブチル、C₅₋₆シクロアルキル、シクロヘキシリメチル、フェニルまたはベンジルである。 40

【0041】

語 ハロは、錯体の定義に関するとき、フルオロ、クロロ、ブロモおよびヨード基、特にクロロ基、を包含する。

【0042】

金属イオンの酸化状態は、主として、当該金属イオンの性質および各金属イオンの個々 50

の酸化状態の安定性によって決められる。

【0043】

本発明の錯体において、金属イオンMは、該金属イオンの原子価を満たし、かつその利用可能な配位部位を占めるようにリガンドXにより配位されることが分かるであろう。これらの - リガンドの性質は、大いに変化することができる。

【0044】

触媒活性は、本出願において触媒1g当たり1時間につき製造されるポリマーの量と定義される。また触媒活性を示すために生産性という用語も時に使用されるが、これは本明細書中で触媒の単位重量当たり製造されるポリマーの量を示す。

【0045】

語 X I または X C U は、本明細書において、キシレン不溶性成分を言及するために使用される。語 X S または X C S は、キシレン可溶性成分を言及するために使用される。

【0046】

本発明は、シングルサイト触媒作用を用いて作製されるヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーに関する。シングルサイト触媒作用の使用を通じて、E P R 成分の性質は、高いM w 及び中庸の折衝性を驚くべきことに達成するために適合されることができる。これは、優れた機械的プロファイル、例えば環境温度および低い温度の両方において高いメルトフローレートで良好な衝撃強さを提供する。良好な特性は、関連する剛性値で達成される。

【0047】

本発明のポリマーにおけるキシレン可溶性成分(X C S)及びキシレン不溶成分(X I または X C U)の重量比が 20 : 80 ~ 40 : 60、好ましくは 20 : 80 ~ 35 : 65、さらにより好ましくは 25 : 75 ~ 35 : 65 である。

【0048】

X C S 画分のエチレン含有率は好ましくは、71 ~ 90 重量%、より好ましくは 75 ~ 85 重量%、の範囲である。

【0049】

本発明のポリマーは、マトリックス成分および部分的に非晶質の上記特性を有するエチレンプロピレンゴム成分を含む。

【0050】

マトリックス相 / 成分

【0051】

マトリックス成分(マトリックス相としても知られる)は、プロピレンホモポリマーまたはプロピレンエチレンコポリマーである。この成分におけるエチレン含有率は低く、4 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下、より好ましくは 2 重量%以下、理想的には 1.5 重量%以下、である。さらにより好ましくは、該マトリックス成分におけるエチレンは 1 重量%未満、例えば 0.5 重量%以下である。したがって、上記マトリックス成分のキシレン不溶性画分のエチレン含有率が 4 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下、例えば 2 重量%以下、理想的には 1.5 重量%以下、であれば好ましい。さらにより好ましくは、該キシレン不溶性画分に 1 重量%未満のエチレン(C₂(X I) < 1 重量%)、例えば 0.5 重量%未満のエチレン(C₂(X I) < 0.5 重量%)、である。

【0052】

このマトリックス成分の M F R₂ は、10 ~ 250 g / 10 分、例えば 20 ~ 200 g / 10 分、好ましくは 25 ~ 100 g / 10 分、の範囲でありうる。

【0053】

該マトリックス成分がホモポリマーであること、すなわちプロピレン繰り返し単位のみを含有すること、が好ましい。

【0054】

本発明のポリマー中には 80 重量%までのこの成分が存在することができる。理想的には、該ヘテロ相コポリマー中に全体として、60 ~ 80 重量%、例えば 65 ~ 80 重量% 又は 65 ~ 75 重量% の該マトリックス成分がある。該ポリプロピレンマトリックス成分

10

20

30

40

50

のガラス転移温度は好ましくは 10 ~ -10 、例えば 5 ~ -5 、の範囲である。

【0055】

該マトリックス相が少なくとも部分的に結晶性であり、したがって該ポリマーが全体として 2 つの結晶性相を含み従って 2 つの融点を含むことを確実にするならば好ましい。

【0056】

該マトリックス成分は理想的にはアイソタクチックプロピレンマトリックス成分である。該マトリックス成分は単一のプロピレンホモポリマーからなりうるが、異なるプロピレンホモポリマーの混合物をまた含みうる。しかしながら、理想的には、単一のプロピレンホモポリマーが存在する。

【0057】

EPR 相 / キシレン可溶性成分

10

【0058】

成分 (II) は、エチレンプロピレンゴム (EPR) である。この成分は、過剰のエチレンを有する。該 EPR 相に他のコモノマーが存在するべきでない。この成分は全体として該ヘテロ相コポリマーの少なくとも 20 重量 %、例えば少なくとも 25 重量 %、を形成する。該ポリマーの 40 重量 % 以下、例えば該ヘテロ相ポリマーの 35 重量 % 以下、を形成するべきである。

【0059】

したがって、該ポリマーの該 EPR 画分が全体として、20 ~ 40 重量 %、例えば 20 ~ 35 重量 %、または、さらにより好ましくは 25 ~ 35 重量 %、である。

20

【0060】

該キシレン可溶性画分 (C2(XS)) のエチレン含有率は、70 ~ 90 重量 %、好ましくは 71 ~ 90 重量 %、最も好ましくは 75 ~ 85 重量 %、である。

【0061】

本発明のポリマーの特性、特に衝撃強さは、より高いエチレン含有率で改善されることが見つけられた。しかしながら、これは該ポリマーの他の重大な特性を損なうことなしに達成される。

【0062】

別の見方では、該 EPR 相のエチレン含有率は、70 ~ 90 重量 %、例えば 71 ~ 85 重量 %、でありうる。

30

【0063】

該 EPR 相は一般に、ランダムコポリマーである。これは該マトリックス相内に分散されるのが好ましく、以下でさらに規定されるように多段重合反応において該マトリックス相の後に該 EPR 相を製造することによって最も良好に達成される。

【0064】

該 EPR / キシレン可溶性相のガラス転移温度は、-20 ~ -60 、例えば -25 ~ -55 、最も好ましくは -30 ~ -45 、の範囲でありうる。

【0065】

該キシレン可溶性成分またはキシレン可溶性相の MFR₂ は、好ましくは 0.01 g / 10 分よりも大きく、好ましくは 0.05 g / 10 分よりも大きく、より好ましくは 0.1 g / 10 分よりも大きい。該キシレン可溶性成分の MFR₂ の上限は好ましくは、2 g / 10 分である。

40

【0066】

ある成分の MFR 値が直接測定されることができないならば、その値は C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler & S. Nestelberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol. Acta, 46 (2007) 1083-1089において定義されている関係に基づいて固有粘度の測定値から計算されることができる。インパクトコポリマーのマトリックス成分の MFR は、ポリマー全体の MFR および XS 画分 (時には XC 画分といわれる) の MFR から、対数混合則を用いて、すなわち下記式を用いて、計算されることがある。

50

【0067】

【数1】

$$MFR(\text{全体}) = 10^{(1-w(EPR))\log_{10}(MFR(\text{マトリックス}))+w(EPR)\log_{10}(MFR(XS))}$$

【0068】

ここで、 $w(EPR)$ は、該XS成分の重量分率により近似される、エラストマー性相の重量分率である。

【0069】

ポリマー特性

【0070】

本発明のポリマーは、ヘテロ相エチレン／プロピレンコポリマーである。ヘテロ相とは、ポリマーが結晶性の部分と非晶質の部分との両方を含有することを意味する。これは、シングルサイト触媒物質、例えば本明細書に定義されているもの、を用いて作製されなければならない。

【0071】

該ポリマーは全体として20～40重量%、例えば20～35重量%または25～35重量%、のキシレン可溶性(XS)画分を有する。

【0072】

また、該ポリマーの該XS部分の全体としての固有粘度(η_V)は該キシレン不溶性部分の全体としての固有粘度(η_V)($\eta_V(XI)$)よりも大きいことが請求項1の好ましい特徴である。該差は、0.1 dL/g以上、例えば0.2 dL/g以上、またはより例えば0.5 dL/g以上、でありうる。

【0073】

固有粘度は分子量の尺度であり、したがって該ポリマーの該XS部分は全体として該キシレン不溶性部分のそれよりもより高い M_w (重量平均分子量)を有すると考えられることができる。

【0074】

別の見方では、該ポリマーのXS部分の全体としての固有粘度(η_V)は、該マトリックス成分の固有粘度(η_V)よりも大きい。

【0075】

別の見方では、該EPR相の η_V は好ましくは、該マトリックス相の η_V よりも大きい。

【0076】

該XS相の η_V を該キシレン不溶性相(XI)の η_V で割った値は好ましくは、1超～5、例えば $\eta_V(XS)/\eta_V(XI)$ は1.2～4、好ましくは1.2～3.0、である。

【0077】

別の見方では、ポリマーのXS部分の全体としての η_V /マトリックス相の η_V は、1～5、例えば1.2～4 dL/g、特に $\eta_V(XS)/\eta_V(M)$ 1.2～3.0、である。

【0078】

別の見方では、ポリマーのEPR部分の η_V /マトリックス相の η_V は、1～5、例えば $\eta_V(EPR)/\eta_V(M)$ 1.2～4、好ましくは1.2～3.0、である。

【0079】

EPR相の実際の η_V またはXS画分の実際の η_V は、3～5 dL/g、例えば3～4 dL/g、の範囲でありうる。

【0080】

好ましくは、上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのキシレン可溶性画分の固有粘度が上記コポリマーのキシレン不溶性画分の固有粘度よりも大きい場合、該差は少なくとも0.2 dL/g、例えば少なくとも0.5 dL/g、である。

10

20

20

30

40

50

【0081】

好ましくは、上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのキシレン可溶性画分の固有粘度が上記コポリマーのマトリックス成分の固有粘度よりも大きい場合、該差は少なくとも0.2 dL/g、例えば少なくとも0.5 dL/g、である。

【0082】

好ましくは、上記ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーのEPR画分の固有粘度が上記コポリマーのマトリックス画分の固有粘度よりも大きい場合、該差は少なくとも0.2 dL/g、例えば少なくとも0.5 dL/g、である。

【0083】

該マトリックス相のIVまたは該キシレン不溶性画分のIVは典型的には、0.5~3 10、例えば1~2 dL/gの範囲であり、及び好ましくは、該EPR相またはXS部分のものよりも低い。

【0084】

該ポリマー全体としてのIVは、0.9~3 dL/g、好ましくは1.0~2.5 dL/gの範囲、でありうる。

【0085】

本発明のコポリマーの全体のMFR₂が0.5~100 g/10分、好ましくは0.7~60 g/10分、より好ましくは1~40 g/10分、特に2~20 g/10分、最も特には2~15 g/10分、の範囲であれば好ましい。

【0086】

該ポリマーの全体としてのエチレン含有率は、10~45重量%、例えば15~40重量%、の範囲でありうる。

【0087】

コモノマーの取り込みは、融点およびポリプロピレンポリマーの結晶化度、並びに従つてDSC(ISO 3146)で決定される場合の溶融エンタルピーの両方を減少させる。

【0088】

しかしながら、これは、上記で定義された通りのEPR相が非晶質であるよりも部分的に結晶性であることが特に好ましい。ポリマーが、明確な順序又は結晶構造を有していない、融点の欠如として表現され、且つDSCにより調べられた場合に溶融エンタルピーを有していない場合に、当該ポリマーは非晶質である。語「部分的に結晶性」は本明細書において、本発明のヘテロ相コポリマーが、130までの温度で測定された場合の溶融エンタルピー、すなわち当該ポリマーアイのポリエチレンピークの10~30 J/gの溶融エンタルピーに対応するレベルで結晶化度を有することを意味する。好ましい範囲は、13~25 J/gである。したがって、これらの値は、そのような高エチレン含有率を有するキシレン可溶性相における結晶化の顕著度を示す。

【0089】

好ましくは、存在するポリプロピレンマトリックスの画分は、130~170の溶融温度で40~90 J/gの溶融エンタルピーを有する。

【0090】

従って、本発明のヘテロ相ポリマーは、該ポリマーのマトリックス相およびEPR相に対応する二つの融点を示すだろう。従って、DSCは、ポリマー上で全体として測定され、且つ2つのピーク(PP及び結晶EPR(またはPE)のピーク)を示す。この「PEピーク」の融解エンタルピーHmが重要であり、且つ10~30 J/gになければならない。これは、EPR画分が、部分的に結晶性であることを示す。あまりにも低い結晶性は、特に衝撃強度およびBDTT性能の観点で、悪化した機械的性能をもたらす。それ故に、XS画分における高エチレン含量と一緒に中庸の結晶性の使用が、機械的性能を最大化する。

【0091】

本発明のヘテロ相ポリマーの引張弾性率は、少なくとも800 MPa、例えば少なくと

10

20

30

40

50

も900 MPa、好ましくは少なくとも950 MPa、でありうる。我々が観察する上記引張弾性率値は、本明細書中で請求される上記ポリマーの性質を考えると非常に高い。

【0092】

該ヘテロ相ポリマーの衝撃特性が優れていることは本発明の1つの特徴である。シャルピーノット付き機器衝撃強さ(ISO 179-1eA)により23で測定される衝撃特性は好ましくは、40 kJ/m²以上、例えば50 kJ/m²以上、特に60 kJ/m²以上である。-20での該値は6.0 kJ/m²以上、例えば7.0 kJ/m²以上である。

【0093】

本発明のポリマーは、優れた脆性-延性遷移温度(BDTT)を有する。当該BDTT遷移は好ましくは、ISO 179-2:2000に従ってシャルピー機器衝撃強さから決定されるとき、10以下、例えば5以下、より好ましくは0以下、の温度で生じる。

【0094】

本発明のポリマーは、二つの融点を有しうる。第1の融点は、130未満であり、且つ第2の融点は130よりも高くすべきである。低い融点は好ましくは、40~80、例えば50~75、の範囲である。

【0095】

高い融点は理想的には、135~160、例えば140~160、特に140~155、の範囲である。

【0096】

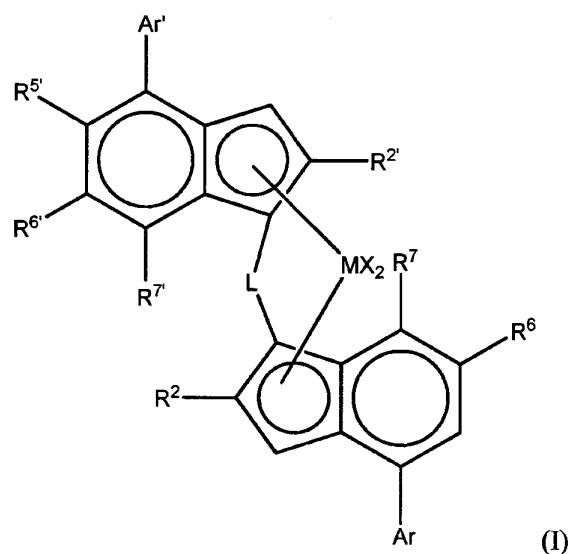
触媒

【0097】

本明細書に記載されているヘテロ相ポリマーは好ましくは、ある種のメタロセン触媒を用いて作製される。好ましく使用される本発明の錯体および、したがって触媒は、下記式(I)の錯体をベースとする：

【0098】

【化2】



【0099】

ここで、

Mはジルコニウムまたはハフニウムであり；

各Xはシグマリガンドであり；

Lは、-R'2C-、-R'2C-CR'2-、-R'2Si-、-R'2Si-SiR'2-、-R'2Ge-から選択される二価の架橋基であり、ここで各R'は独立して

10

20

30

40

50

、水素原子、C₁ - C₂₀ ヒドロカルビル、トリ(C₁ - C₂₀ アルキル)シリル、C₆ - C₂₀ アリール、C₇ - C₂₀ アリールアルキルまたはC₇ - C₂₀ アルキルアリールであり；

R² および R^{2'} は各々独立して、任意的に第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有していてもよいC₁ - C₂₀ ヒドロカルビルラジカルであり；

R^{5'} は、任意的に1または複数のハロ原子により置換されていてもよい、第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有するC₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基であり；

R⁶ および R^{6'} は各々独立して、水素または、任意的に第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有していてもよいC₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基であり；

R⁷ および R^{7'} は各々独立して、水素または、任意的に第14～16族の1または複数のヘテロ原子を有していてもよいC₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基であり；

A_r は独立して、任意的に1または複数の基R¹ により置換されていてもよい、20個までの炭素原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり；

A_{r'} は独立して、任意的に1または複数の基R¹ により置換されていてもよい、20個までの炭素原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり；

各R¹ はC₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基であるか、または隣接する炭素原子上の2つのR¹ 基が一緒になってA_r 基と共に縮合5もしくは6員の非芳香族環を形成することができ、上記環自体は任意的に1または複数の基R⁴ で置換されていてもよい；および

各R⁴ はC₁ - C₂₀ ヒドロカルビル基である。

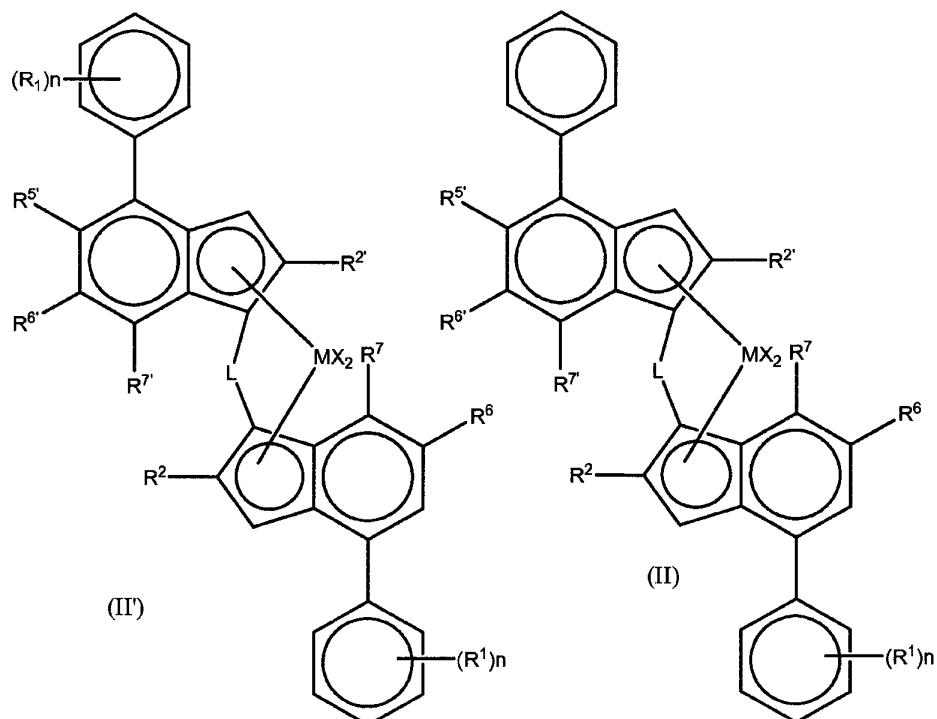
【0100】

20

そのような触媒は、参照により本明細書に組み込まれる国際公開第2013/007650号パンフレットに記載されている。したがって、本発明において使用するのに好ましい錯体は、下記式(II)または(II')のものである。

【0101】

【化3】



30

40

【0102】

ここで、

Mはジルコニウムまたはハフニウムであり；

各Xはシグマリガンドであり、好ましくは各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、

50

C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} アルキル、フェニルまたはベンジル基であり；
 L は $-R'_{2}C-$ 、 $-R'_{2}C-CR'_{2}-$ 、 $-R'_{2}Si-$ 、 $-R'_{2}Si-SiR'_{2}-$ 、 $-R'_{2}Ge-$ から選択される二価の架橋基であり、ここで各 R' は独立して、水素原子、 C_{1-20} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、トリ(C_{1-20} アルキル)シリル、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アリールアルキルまたは C_{7-20} アルキルアリールであり；

各 R^2 または $R^{2'}$ は、 C_{1-10} アルキル基であり；

R^5' は、 C_{1-10} アルキル基または $Z'R^{3'}$ 基であり；

R^6 は、水素または C_{1-10} アルキル基であり；

R^6' は、 C_{1-10} アルキル基または C_{6-10} アリール基であり；

R^7 は、水素、 C_{1-6} アルキル基または $ZR^{3'}$ 基であり；

R^7' は、水素または C_{1-10} アルキル基であり；

Z および Z' は独立して、 O または S であり；

$R^{3'}$ は、 C_{6-10} アリール基または、任意的に 1 または複数のハロ基により置換されていてもよい C_{1-10} アルキル基であり；

R^3 は C_{1-10} アルキル基であり；

各 n は独立して 0 ~ 4、例えば 0、1 または 2、であり；および

各 R^1 は独立して、 C_{1-20} ヒドロカルビル基、例えば C_{1-10} アルキル基、である。

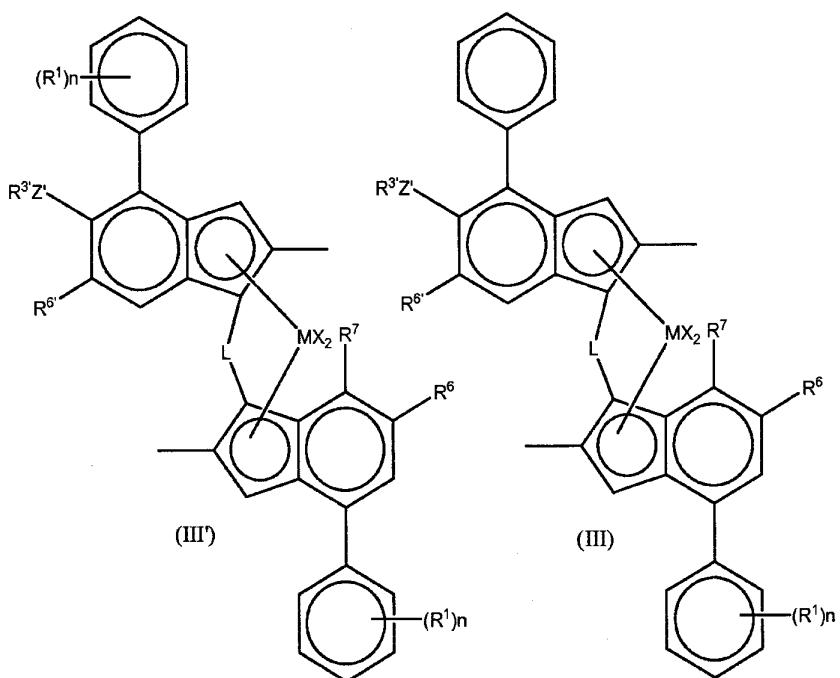
【0103】

20

本発明において使用するのにさらに好ましい錯体は、下記式(III')または(III)のものである：

【0104】

【化4】



【0105】

M はジルコニウムまたはハフニウムであり；

各 X はシグマリガンドであり、好ましくは各 X は独立して水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} アルキル、フェニルまたはベンジル基であり；

L は、 $-R'_{2}C-$ または $-R'_{2}Si-$ から選択される二価の架橋基であり、ここで各 R' は独立して、水素原子、 C_{1-20} アルキルまたは C_{3-10} シクロアルキルであり；

30

40

50

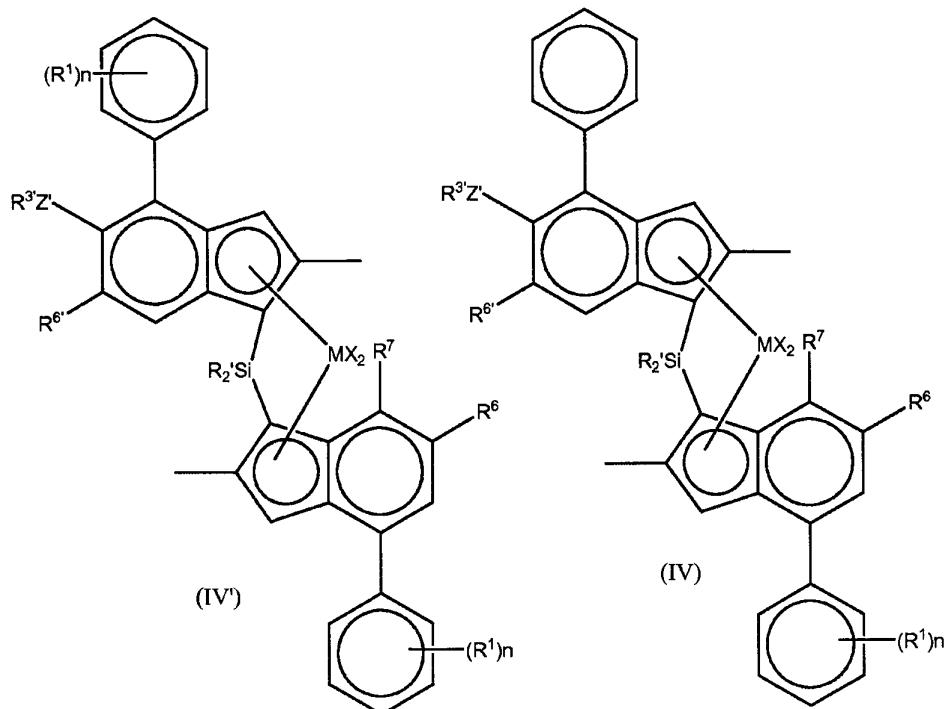
R⁶は、水素またはC_{1～10}アルキル基であり；
R^{6'}は、C_{1～10}アルキル基またはC_{6～10}アリール基であり；
R⁷は、水素、C_{1～6}アルキルまたはOC_{1～6}アルキルであり；
Z'はOまたはSであり；
R^{3'}は、C_{1～10}アルキル基または、任意的に1または複数のハロ基により置換されていてもよいC_{6～10}アリール基であり；
nは独立して、0～4、例えば0、1または2、であり；および
各R¹は独立して、C_{1～10}アルキル基である。

【0106】

本発明で使用するのにさらに好ましい錯体は、下記式(IV')または(IV)のものである： 10

【0107】

【化5】



【0108】

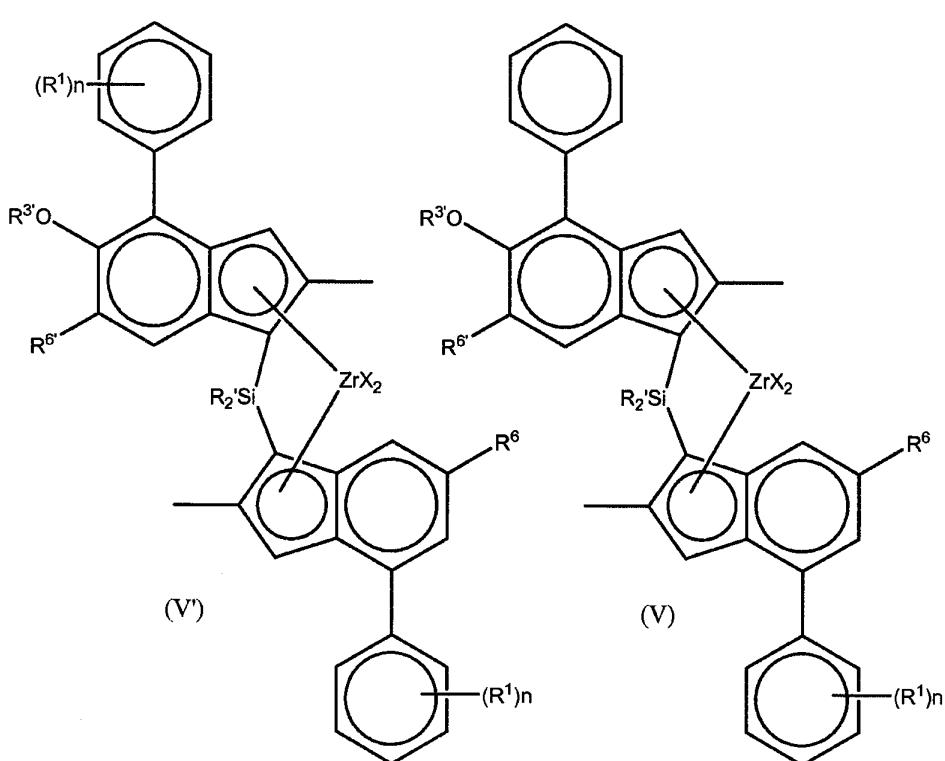
Mはジルコニウムまたはハフニウムであり；
各Xはシグマリガンドであり、好ましくは各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C_{1～6}アルコキシ基、C_{1～6}アルキル、フェニルまたはベンジル基であり；
各R'は独立して、水素原子、C_{1～20}アルキルまたはC_{3～7}シクロアルキルであり； 40

R⁶は、水素またはC_{1～10}アルキル基であり；
R^{6'}は、C_{1～10}アルキル基またはC_{6～10}アリール基であり；
R⁷は、水素、C_{1～6}アルキルまたはOC_{1～6}アルキルであり；
Z'は、OまたはSであり；
R^{3'}は、C_{1～10}アルキル基または、任意的に1または複数のハロ基により置換されていてもよいC_{6～10}アリール基であり；
nは独立して、0、1～2であり；および
各R¹は独立して、C_{3～8}アルキル基である。

【0109】

とりわけ特に、本発明で使用される錯体は、下記式(V')または(V)のものである 50

【 0 1 1



【 0 1 1 1 】

ここで、

各 X はシグマリガンドであり、好ましくは各 X は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} アルキル、フェニルまたはベンジル基であり；

R' は独立して、C₁ - C₆ アルキルまたはC₃ - C₁₀ シクロアルキルであり；

R^1 は独立して、 C_{3-8} アルキルであり；

R^6 は、水素または C_{3-8} アルキル基であり；

R^6 は、 C_{3-8} アルキル基または C_{6-10} アリール基であり；

R^3 は、 C_{1-6} アルキル基または、任意的に 1 または複数のハロ基により置換されてもよい C_{6-10} アリール基であり；および

n は独立して、0、1 または 2 である。

【 0 1 1 2 】

本発明の特定の化合物は以下のものを包含する：

rac-アンチ-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂ ;

rac-アンチ-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac- アンチ - Me₂Si(2-Me-4-(3,5-ジ-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂ ;

rac- アンチ - Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4,6-ジ-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl₂ ;

rac- アンチ -Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC₆F₅)-6-iPr-Ind)ZrCl₂ ;

rac- アンチ -Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂ ;

rac- アンチ -Me₂Si(2-Me-4-(3,5-ジ-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-アンチ- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}-4\text{-}(3,5\text{-ジ-tBuPh})-7\text{-OMe-Ind})(2\text{-Me}-4\text{-Ph}-5\text{-OMe}-6\text{-tBu-Ind})\text{ZrCl}_2$;

rac-アンチ-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂ ;

rac- アンチ -Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂ ;
 rac- アンチ -Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu₂Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂ ;
 rac- アンチ -Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl₂

【 0 1 1 3 】

これらの物質の合成は、国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 7 6 5 0 号パンフレットにおいて論じられている。

【 0 1 1 4 】

助触媒

10

【 0 1 1 5 】

活性の触媒種を形成するためには、当分野で周知である通り、通常助触媒を使用することが必要である。メタロセン触媒を活性化するために使用される有機アルミニウム化合物またはボレートのような第 1 3 族金属の 1 または複数の化合物を含む助触媒が、本発明で使用するために適している。したがって、助触媒は好ましくは、M A O のようなアルモキサンである。ボレート助触媒がまた使用されることができる。B(C₆F₅)₃、C₆H₅N(CH₃)₂H : B(C₆F₅)₄、(C₆H₅)₃C : B(C₆F₅)₄ または Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ の使用が特に好ましい。適切な助触媒は、国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 7 6 5 0 号パンフレットに記載されている。

【 0 1 1 6 】

20

助触媒の適切な量は、当業者に周知である。

【 0 1 1 7 】

製造

【 0 1 1 8 】

本発明のヘテロ相コポリマーを製造するのに使用される触媒は理想的には、固体粒状形態であるが支持されていない形態で提供され、すなわち外部担体は使用されない。本発明の触媒を固体形態であるが外部担体を使用しないで提供するために、液体液体エマルジョン系が使用されることが好ましい。この方法は、触媒成分(i)および(ii)を溶媒中に分散し、上記分散した小滴を固化して固体の粒子を形成することを含む。

【 0 1 1 9 】

30

特に、該方法は、1種または複数の触媒成分の溶液を調製すること、上記溶液を溶媒中に分散させて、上記1種または複数の触媒成分が該分散相の小滴内に存在するところのエマルジョンを形成すること；外部粒状多孔性支持体の不在下で該触媒成分を該分散した小滴内で固定化して、上記触媒を含む固体の粒子を形成すること；および任意的に、上記粒子を回収すること、を含む。

【 0 1 2 0 】

この方法は、添加される外部多孔性支持体材料、例えば無機酸化物、例えばシリカ、を何ら使用することなく、改善されたモルホロジーを有する、例えば予め決定された球状形態および粒径を有する、活性触媒粒子の製造を可能にする。また、望ましい表面特性が得られることができる。国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 7 6 5 0 号パンフレットは、該方法の包括的な詳細も含んでいる。

40

【 0 1 2 1 】

触媒予備重合

【 0 1 2 2 】

不均一な支持されていない触媒（すなわち「自立型」触媒）の使用は、欠点として、重合媒質中にある程度溶解する傾向を有し得る、すなわちある種の活性触媒成分がスラリー重合中に触媒粒子から浸出するかもしれない、それにより該触媒の元の良好なモルホロジーが失われるかもしれない。これらの浸出した触媒成分は非常に活性であり、重合中に問題を起こす可能性がある。したがって、浸出する成分の量は最小にされるべきであり、すなわち全ての触媒成分が不均一形態で保たれるべきである。

50

【0123】

その上、上記自立型触媒は、触媒系における高量の触媒活性種の故に、重合の初めに高温を発生し、これは生成物の融解を起こしうる。両方の効果、すなわち触媒系の部分的溶解および発熱は、汚損、シーティング (sheeting) およびポリマー物質モルホロジーの低下を起こすかもしれない。

【0124】

高い活性または浸出に関連するありうる問題を最小にするためには、重合プロセスで使用する前に触媒を「予備重合する」のが好ましい。これに関する予備重合は、触媒調製方法の一部であり、すなわち固体の触媒が形成された後に行われる工程であることに留意するべきである。この触媒予備重合工程は、慣用のプロセス予備重合工程を同様に含みうる実際の重合構成の一部ではない。該触媒予備重合工程の後、固体の触媒が得られ、そして重合に使用される。

10

【0125】

触媒「予備重合」は、本明細書の上記に記載された液体 - 液体エマルジョンプロセスの固化工程に統一して行われる。予備重合は当分野で記載されている公知の方法、例えば国際公開第2010/052263号パンフレット、国際公開第2010/052260号パンフレットまたは国際公開第2010/052264号パンフレットに記載されている方法、によって行われる。本発明のこの局面の好ましい実施形態は、本明細書に記載されている。

【0126】

20

触媒予備重合工程のモノマーとして、好ましくはアルファ - オレフィンが使用される。好ましいC₂ - C₁₀オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、スチレンおよびビニルシクロヘキセン、が使用される。最も好ましいアルファ - オレフィンは、エチレンおよびプロピレンである。触媒予備重合は、気相中で、または不活性希釈剤中、典型的には油もしくはフッ素化炭化水素、好ましくはフッ素化炭化水素またはフッ素化炭化水素の混合物中、で行われる。好ましくは過フッ素化炭化水素が使用される。そのような(過)フッ素化炭化水素の融点は典型的に、0 ~ 140、好ましくは30 ~ 120、例えば50 ~ 110、の範囲である。

【0127】

30

触媒予備重合がフッ素化炭化水素中で行われる場合、予備重合工程の温度は70未満、例えば-30 ~ 70、好ましくは0 ~ 65の範囲、より好ましくは20 ~ 55の範囲、である。

【0128】

予備重合容器内の圧力は好ましくは、空気および/または湿気の触媒容器中への起こり得る浸出を最小にするために、大気圧より高い。好ましくは該圧力は少なくとも1 ~ 15バール、好ましくは2 ~ 10バール、の範囲である。該予備重合容器は好ましくは、不活性雰囲気中、例えば窒素もしくはアルゴンまたは同様の雰囲気下、に保たれる。

【0129】

40

予備重合は、ポリマーマトリックスの重量 / 予備重合工程前の固体触媒の重量として定義される予備重合度が達成されるまで続けられる。該重合度は25未満、好ましくは0.5 ~ 10.0、より好ましくは1.0 ~ 8.0、最も好ましくは2.0 ~ 6.0、である。

【0130】

触媒予備重合工程の使用は、触媒成分の浸出、したがって局部過熱を最小にするという利点を提供する。

【0131】

予備重合後、触媒は単離され、そして貯蔵することができます。

【0132】

重合

50

【 0 1 3 3 】

本発明のポリマーは、別途に形成された必要な成分をブレンドすることによって調製されることができる。しかしながら、該ポリマーは典型的に（および好ましくは）、当分野で周知の多段方法で作製される。好ましい多段方法は、「ループ - 気相」方法、例えば特許文献、例えば欧州特許出願公開第0887379号明細書にまたは国際公開第92/12182号パンフレットに記載された、Borealis A/S、デンマーク、により開発されたもの（BORSTAR（R）技術として知られる）である。

【 0 1 3 4 】

本発明は好ましくは、ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを形成するために少なくとも二工程方法におけるプロピレンとエチレンの共重合に関する。そのようなポリマーは、インパクト（impact）コポリマーとしてまた公知でありうる。10

【 0 1 3 5 】

本発明の方法における重合は、2つ以上、例えば2つまたは3つ、の重合反応器で実施されうる。該方法はまた、予備重合反応を含みうる。この予備重合工程は、ポリマー合成で日常的に使用される慣用の工程であり、かつ上で論じられた触媒の予備重合工程とは区別されるべきである。

【 0 1 3 6 】

理想的には、本発明の方法は3つの主要な反応器、すなわちバルクで作動する第1の反応器、第1の気相反応器および第2の気相反応器、を使用する。該方法はまた、予備重合工程を利用しうる。20

【 0 1 3 7 】

本発明の方法は、ヘテロ相プロピレンエチレンコポリマーを形成することができる。そのポリマーにおいて、第1の成分、すなわちマトリックス成分、がホモポリマーであり、そして次に、コポリマー性非晶質部分と組み合わせられて本発明のヘテロ相コポリマーを形成することが好ましい。該部分的結晶性EPR画分は好ましくは、2番目に形成され、そして好ましくは気相において形成される。

【 0 1 3 8 】

したがって、理想的には、プロピレンホモポリマーマトリックスが、バルク工程および第1の気相工程において形成され、そしてプロピレンエチレンコポリマーの部分的結晶性相が第2の気相工程において形成される。30

【 0 1 3 9 】

バルクおよび気相共重合反応の場合、使用される反応温度は一般に60～115（例えば70～110）の範囲であり、反応器圧力は一般に気相反応では10～40バールの範囲であり、バルク重合はそれよりも少し高い圧力で作動するだろう。滞留時間は一般に0.25～8時間（例えば0.3～3時間）である。使用される気体は、任意的に非反応性のガス、例えば窒素またはプロパン、との混合物としてのモノマーであるだろう。重合が少なくとも60の温度で起こることは本発明の特別な特徴である。

【 0 1 4 0 】

一般に、使用される触媒の量は、触媒の性質、反応器の種類および条件ならびにポリマー製品に望まれる特性に依存するだろう。当分野で周知のとおり、ポリマーの分子量を制御するために水素が使用されることがある。40

【 0 1 4 1 】

ヘテロ相コポリマーが本発明の触媒を用いて調製されることができ、かつ液相および気相の両方におけるこの触媒の活性は標準的なメタロセンで得られるものよりもずっと良好である。バルクおよび気相におけるより高い活性は、本発明の触媒を好ましい触媒とする。

【 0 1 4 2 】

したがって、一般に、本発明のポリマーの製造において使用される触媒は、50

バルクプロピレン重合における高い活性；

プロピレンコポリマーにおける改善されたエチレンの取り込み；

気相における C₂ / C₃ 共重合において得られる高い活性；
良好なポリマーモルホロジー
を提供することができる。

【 0 1 4 3 】

本発明のヘテロ相ポリプロピレン樹脂は、物品、例えば可撓性のパイプ／チューブ、プロファイル、ケーブル絶縁、シートまたはフィルム、の製造に使用されることができる。これらの物品は医用および汎用包装分野に有用であるが、電力ケーブルまたはジオメンブレンのような技術目的にも有用である。代替的に、上記ヘテロ相ポリプロピレン樹脂は、物品の射出成形用の、例えば自動車分野における工業用途用の、組成物の耐衝撃性改質(impact modification)に使用されることができる。

10

【 0 1 4 4 】

耐衝撃性改質の場合、5～50重量%の本発明のヘテロ相ポリプロピレン樹脂が、本発明のヘテロ相ポリプロピレン樹脂よりも有意により高いMFRを有する別のポリプロピレン樹脂に添加されるだろう。

【 0 1 4 5 】

したがって、本発明はまた、本発明のヘテロ相ポリプロピレン樹脂を含むポリマーブレンド、特にそれと他のプロピレンポリマーとのブレンド、に関する。本発明のヘテロ相ポリプロピレンコポリマーは、そのようなブレンドの5～50重量%、例えば10～40重量%、特にそのようなブレンドの15～30重量%、を形成しうる。

20

【 0 1 4 6 】

該ヘテロ相ポリプロピレンコポリマーは、より高いMFR₂、例えば少なくとも10g/10分、を有するポリプロピレンと混合されてもよい。特に、自動車部品に使用されるポリプロピレンと混合することができる。そのようなポリプロピレンは、ホモポリマーでありうる。好ましくは、それらは、別のEPRのような他のエラストマー性ポリマーでないだろう。

【 0 1 4 7 】

本発明のポリマーは、多種多様な最終製品、例えばフィルム(キャストフィルム、プローフィルム(blown film)またはBOPPフィルム)、成形品(例えば射出成形品、ブロー成形品、ロト成形品)、押出コーティングなど、の製造に有用である。好ましくは、本発明のフィルムを含む物品は、包装に使用される。関心のある包装は、重袋、衛生フィルム、ラミネーションフィルム、および軟包装フィルムを包含する。

30

【 0 1 4 8 】

本発明のフィルムは、それらの優れた低温特性のために、冷凍包装に使用するのに理想的である。

【 0 1 4 9 】

本発明は、以下の非限定的な実施例及び図面を参照することによって例示されるだろう。

。

【 0 1 5 0 】

測定方法：

【 0 1 5 1 】

DSC方法：

40

融点(T_m)、溶融エンタルピー(H_m)及び結晶化温度(T_c)は、5～7mgのポリマーサンプルを閉鎖DSCアルミニウムパンに置き、該サンプルを-10～210に10/分で加熱し、5分、210で保持し、210から-10に冷やし、-10で5分保持し、-10～210に10/分で加熱することによって、ISO 3146に従うDSC 200 TA機器上で決定された。報告されたT_mは、第2の加熱走査からの曲線の最大値であり、且つT_cは、冷却走査の曲線の最大値である。複数の溶融ピークが存在する場合、PPおよびPE部分についてのT_mおよびH_mのための個々の値が識別されることがある。ここで、T_m(PE)は0～130の範囲であり、且つT_m(PP)は131～170の範囲である。

50

【0152】

メルトフローレート

【0153】

メルトフローレート(MFR)はISO 1133に従って決定され、かつg / 10分で表される。該MFRはポリマーの流動性、したがって加工性の指標である。メルトフローレートが高いほど、該ポリマーの粘度は低い。MFRは230で決定され、かつ荷重、例えば2.16kg(MFR2)、で決定されうる。

【0154】

X S画分のMFRはまた、C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler & S. Neste Iberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol Acta, 46 (2007) 1083-1089において規定されている関係を用いて上記画分の固有粘度(IV)から計算されることができる。ポリマー全体のMFRおよびX S画分のMFRから、インパクトコポリマーのマトリックス成分のMFRが、対数混合則を用いて、すなわち次式の有効性を仮定して、計算されることがある：

【0155】

【数2】

$$MFR(\text{全体}) = 10^{(1-w(EPR))\log_{10}(MFR(\text{マトリックス}))+w(EPR)\log_{10}(MFR(XCS))}$$

【0156】

ここで、w(EPR)は、該X S性成分の重量分率により近似される、エラストマー性相の重量分率である。

【0157】

固有粘度は、DIN ISO 1628/1および/3、1999年10月(デカリン中、135)に従って測定される。固有粘度(IV)の値は、ポリマーの分子量と共に増大する。

【0158】

GPC：分子量平均、分子量分布、および多分散性指数(Mn、Mw、Mw/Mn)

分子量平均(Mw、Mn)、分子量分布(MWD)および、多分散性指数PDI = Mw/Mnによって記載されるその広さ(ここで、Mnは数平均分子量であり、Mwは重量平均分子量である)は、ISO 16014-4:2003およびASTM D 6474-99に従ってゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)によって決定された。示差屈折率検出器およびオンライン粘度計を備えたWaters GPC V 2000装置が、Tosoh Bioscienceの2xGMHXL-HTおよび1xG7000HXL-HT TSK-ゲルカラム、ならびに溶媒としての1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB、250mg/Lの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノールで安定化された)と共に、140および1mL/分の一定の流量で使用された。20.5μLのサンプル溶液が分析毎に注入された。カラムセットは、1kg/mol~12000kg/molの範囲の少なくとも15の狭いMWDのポリスチレン(PS)標準と共に普遍較正(ISO 16014-2:2003に従う)を用いて較正された。使用されるPS、PEおよびPPのMark Houwink定数はASTM D 6474-99のものである。全てのサンプルは、GPC装置へのサンプリングの前に、0.5~4.0mgのポリマーを4mL(140)の安定化されたTCB(移動相と同じ)に溶解し、連続的に穏やかに振盪しながら最高160で最大3時間保つことによって調製された。

【0159】

キシレン可溶性画分(XS)の決定：

本発明で規定されかつ記載された通りのキシレン可溶性画分(XS)は、ISO 16152に従って以下のように決定される。2.0gのポリマーが、250mLのp-キシレン中に135で攪拌しながら溶解された。30分後、溶液が、環境温度で15分間冷却することを許された後、25±0.5で30分間沈殿することを許された。該溶液が

10

20

30

40

50

、ろ紙を用いて2つの100m1フラスコ中にろ過された。第1の100m1容器からの溶液は、窒素流中で蒸発させられ、そして残渣が減圧下90で一定の重量が達成されるまで乾燥された。次に、キシレン可溶性画分(パーセント)が以下の通りに決定されることができる:

$$X\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

ここで、 m_0 は初期のポリマー量(グラム)を示し、 m_1 は残渣の重量(グラム)を定め、 v_0 は初期の体積(ミリリットル)を定め、かつ v_1 は分析されたサンプルの体積(ミリリットル)を定める。

【0160】

エチレン含有率(F T I R C 2)

10

【0161】

エチレン含有率は、部位不規則プロパン挿入を説明する方法を用いて13C NMR分光法により得られた結果に対して較正されたフーリエ変換赤外分光法(F T I R)で測定された。ポリプロピレン中のエチレン含有率を測定する際、サンプルの薄膜(厚さ約0.220~0.250mm)が、Graseby Specacプレスを用いて230でホットプレスする(予熱5分、プレス1分、冷却(冷水)5分)ことによって調製された。サンプルのFTIRスペクトルが、Nicollect Protege 460分光計で4000~400cm⁻¹、分解能4cm⁻¹、スキャン64から直ぐに記録された。733cm⁻¹での吸収ピーク(700cm⁻¹~760cm⁻¹のベースライン)の面積および809cm⁻¹での参照ピーク(780cm⁻¹~880cm⁻¹のベースライン)の高さが評価された。結果が、下記式を用いて計算された。

$$E_{tot} = a \times A / R + b$$

ここで、

$A = 733\text{ cm}^{-1}$ での吸収ピークの面積

$R = 809\text{ cm}^{-1}$ での参照ピークの高さ

$E_{tot} = C_2$ 含有率(重量%)

a、bは、13C NMR分光法により決定される既知のエチレン含有率の多数の較正標準のA/Rに対する関係によって決定される較正定数である。

【0162】

結果が、2つの測定値の平均として報告された。

30

【0163】

ガラス転移温度 - D M T A

動的-機械的分析(D M T A)データが、ISO 6721-1(一般原理)および6721-7(捩り振動-非共鳴法)に従って得られる。

【0164】

実験セットアップ:

液体窒素ユニットおよびオーブン(対流および放射加熱)、標準的な捩り矩形ツールおよびソフトウェアオーケストレータV6.5.8を備えたRheometric scientific ARRESレオメーター、または液体窒素ユニットおよびCTD600オーブン(対流および放射加熱)と組み合わせられたTC30温度制御装置、標準的な捩り矩形ツールおよびソフトウェアRHEOPLUS/32 v3.40を有するAnton Paar MCR301レオメーターが使用される。

40

【0165】

サンプル調製

安定化された乾燥ペレットが、100*100*1mmの型内で210で圧縮成形される(ゲル化時間5分、加圧時間25バール/3分、冷却速度25バール/15K/分、脱型温度40)。均一で気泡のないプレートのみが、40*10*1mm³のストライプに打ち抜かれ、かつ少なくとも96時間、室温でコンディショニングされる。

【0166】

実験の実施

50

デバイスが、クランプで固定されたサンプルと共に初期温度（標準的な - 130 ）に冷却される。5分の遅延時間後に、上記実験が、1 Hz の試験周波数、2 K / 分の加熱速度および0.1%の歪みで開始される。

【0167】

測定は、不活性雰囲気（窒素）下でかつ50 g (+/- 20 g) の引張（垂直）力で行われる。

【0168】

貯蔵弾性率 G' の温度依存性、損失弾性率 G''、および損失角正接 tan() が、評価に使用される。

【0169】

転移部分（例えばガラス転移温度、Tg）の決定は、損失正接 tan() 対温度曲線（曲線のピーク）に基づく。

【0170】

シャルピー ノッチ付き衝撃強さ

【0171】

シャルピー 衝撃強さは、ISO 179-1 eA : 2000 に従って、 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ の V - ノッチ付きサンプルに対して 23 (シャルピー 衝撃強さ (23)) および -19 (シャルピー 衝撃強さ (-20)) で決定された。2.9 m / s の標準的な衝撃速度が使用された。

【0172】

$80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ の寸法を有する試験片が、ISO 1873-2 に従って射出成形により調製された ISO マルチバー試験片の中央部分から切り出された。

【0173】

脆性 - 延性遷移温度

【0174】

脆性 - 延性遷移温度 (BDTT) の決定は、ISO 179-1 eA で要求される $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ の幾何学的形状を有する V - ノッチ付き試験片に対して ISO 179-2 : 2000 に従ってシャルピー 機器衝撃強さから決定される a (cN) 値に基づく。

【0175】

a (cN) 値は、1.5 m / 秒の衝撃速度で -40 から +41 まで 3 の間隔で決定され、温度に対してプロットされて、段階的增加の平均値として BDTT を計算する。 BDTT の決定の詳細な説明については、Grein, C. et al, Impact Modified Iso tactic Polypropylene with Controlled Rubber Intrinsic Viscosities: Some New Aspects About Morphology and Fracture, J Appl Polymer Sci, 87 (2003), 1702-1712 が参照される。

【0176】

引張弾性率

引張特性は、EN ISO 1873-2 に記載されている通りの射出成形された試験片 (ISO マルチバー、ドッグボーン形状、4 mm 厚) を用いて ISO 527-2 (クロスヘッド速度 = 50 mm / 分; 23) に従って決定された。

【0177】

予備重合度

ポリマー マトリックスの重量 / 予備重合工程前の固体触媒の重量として計算される。

【0178】

本発明は、以下の非限定的な実施例を参考することによって記載されるだろう。

【実施例】

【0179】

触媒調製：

使用された触媒は、同じメタロセン錯体（国際公開第 2013/007650 号パンフレット中の E2) rac - アンチ - ジメチルシランジイル (2 - メチル - 4 - (4' - t

10

20

30

40

50

e r t - ブチルフェニル) インデン - 1 - イル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 5 - メトキシ - 6 - t e r t - ブチルインデン - 1 - イル) ジルコニウムジクロリドを用いて、国際公開第 2013 / 007650 号パンフレットに記載されている一般手順に従って調整されて、触媒 E 2 P を調製した。

【0180】

それらの組成が、下記に示される：

【0181】

【表1】

表1

触媒	予備重合されていない 触媒中の Al/Zr (モル比)	予備重合度	予備重合された 触媒中の MC
	モル／モル	w/w	#
1	242	3,2	1.24
2	250	3,5	1.12
3	440	3.4	0.65

10

20

【0182】

該手順が、以下に詳細に記載される。

【0183】

触媒 1

触媒合成：グローブボックス内において、80.0 μ l の乾燥しあつ脱気された Fluorin 474 が、セプタムボトル中で 2 mL の MAO と混合され、そして一晩反応させた。翌日、58.7 mg のメタロセン (0.076 mmol、1 当量) が別のセプタムボトル中で 4 mL の MAO 溶液で溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。60 分後、1 mL の上記界面活性剤溶液および 4 mL の上記 MAO - メタロセン溶液が、-10 度で 40 mL の PFC を含有し、かつオーバーヘッド攪拌機 (攪拌速度 = 600 rpm) を装備された 50 mL の乳化ガラス反応器中に順次加えられた。MAO の全量は 5 mL (300 当量) である。赤色のエマルジョンが直ぐに形成され、そして -10 / 600 rpm で 15 分間攪拌された。次に、上記エマルジョンは、2 / 4 テフロン (登録商標) チューブを介して 90 度で 100 mL の熱い PFC に移され、該移行が完了するまで 600 rpm で攪拌され、その後、上記速度は 300 rpm に下げられた。15 分攪拌後、油浴が外され、そして攪拌機が止められた。触媒が PFC 上に沈殿させられ、35 分後に溶媒がサイフォンで除去された。残留する触媒は、50 度で 2 時間アルゴン流上で乾燥された。0.60 g の赤色の固体触媒が得られた。

30

40

【0184】

触媒オフライン予備重合 (Prepping) : 上記触媒は以下の手順に従って予備重合された。オフライン予備重合実験は、ガス供給ラインおよびオーバーヘッド攪拌機を備えた 125 mL の圧力反応器で行われた。乾燥しあつ脱気されたペルフルオロ - 1,3 - デミチルシクロヘキサン (15 cm³) および 557.3 mg の予備重合される触媒がグローブボックス内で該反応器中に装填され、該反応器が密閉された。次に、該反応器が該グローブボックスから取り出され、25 度に保たれた水冷却浴内に入れられた。オーバーヘッド攪拌機および供給ラインが接続され、攪拌速度が 450 rpm に設定された。プロピレン供給装置を反応器中へと開くことによって実験が始まられた。プロピレン供給装置は開いたままにされ、モノマー消費は反応器内の全圧を一定 (約 5 barg) に保つこと

50

により補われた。実験は、所望の重合度 (D P = 3 . 2) を提供するのに充分な重合時間 (14分)まで続けられた。該反応は揮発性成分をフラッシュすることによって停止された。グローブボックス内で、反応器が開かれ、そして中味がガラス容器中に注入された。一定の重量が得られるまでペルフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサンが蒸発されて2.33gの予備重合された触媒が得られた。

【0185】

触媒2

【0186】

触媒合成：グローブボックス内において、80.0μlの乾燥しつつ脱気されたF1u or N 474が、セプタムボトル中で2mLのMAOと混合され、そして一晩反応させた。翌日、58.7mgのメタロセン(0.076mmol、1当量)が別のセプタムボトル中で4mLのMAO溶液で溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

10

【0187】

60分後、1mLの上記界面活性剤溶液および4mLの上記MAO-メタロセン溶液が、-10℃で40mLのPFCを含有し、かつオーバーヘッド攪拌機(攪拌速度=600rpm)を装備された50mLの乳化ガラス反応器中に順次加えられた。MAOの全量は5mL(300当量)である。赤色のエマルジョンが直ぐに形成され、そして-10℃/600rpmで15分間攪拌された。次に、上記エマルジョンは、2/4テフロン(登録商標)チューブを介して90℃で100mLの熱いPFCに移され、該移行が完了するまで600rpmで攪拌され、その後、上記速度は300rpmに下げられた。15分攪拌後、油浴が外され、そして攪拌機が止められた。触媒がPFC上に沈殿させられ、35分後に溶媒がサイフォンで除去された。残留する触媒は、50℃で2時間アルゴン流上で乾燥された。0.81gの赤色の固体触媒が得られた。

20

【0188】

触媒オフライン予備重合(Prepping)：上記触媒は以下の手順に従って予備重合された。オフライン予備重合実験は、ガス供給ラインおよびオーバーヘッド攪拌機を備えた125mLの圧力反応器で行われた。乾燥しつつ脱気されたペルフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン(15cm³)および801.7mgの予備重合される触媒がグローブボックス内で該反応器中に装填され、該反応器が密閉された。次に、該反応器が該グローブボックスから取り出され、25℃に保たれた水冷却浴内に入れられた。オーバーヘッド攪拌機および供給ラインが接続され、攪拌速度が450rpmに設定された。プロピレン供給装置を反応器中へと開くことによって実験が始まられた。プロピレン供給装置は開いたままにされ、モノマー消費は反応器内の全圧を一定(約5bar)に保つことにより補われた。実験は、所望の重合度(DP=3.5)を提供するのに充分な重合時間(17分)まで続けられた。該反応は揮発性成分をフラッシュすることによって停止された。グローブボックス内で、反応器が開かれ、そして中味がガラス容器中に注入された。一定の重量が得られるまでペルフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサンが蒸発されて3.59gの予備重合された触媒が得られた。

30

【0189】

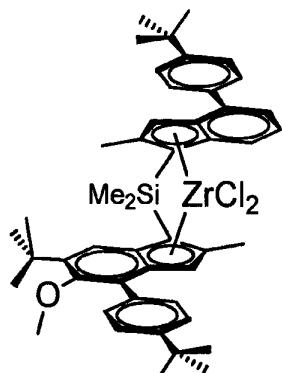
触媒錯体3：

40

メタロセン錯体は、下記式に従う、ラセミ体 アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-インデン-1-イル][2-メチル-4-(4-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチル-インデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(MC2)

【0190】

【化7】



10

【0191】

ラセミ体 アンチ - ジメチルシランジイル [2 - メチル - 4 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - インデン - 1 - イル] [2 - メチル - 4 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - メトキシ - 6 - t e r t - ブチル - インデン - 1 - イル] ジルコニウムジクロリドの合成は、国際公開第2013/007650号パンフレットにおいて見つけられることができる。

【0192】

触媒調整

20

【0193】

グローブボックス内において、 $54\mu\text{l}$ の乾燥しあつ脱気されたパーカルオロアルキルエチルアクリレート（界面活性剤として使用される）混合物が、セプタムボトル中で 2mL のMAOと混合され、そして一晩反応された。翌日、 44.50mg のメタロセンMC $(0.051\text{mmol}$ 、1当量)が、別のセプタムボトル中で 4mL のMAO溶液で溶解され、そしてグローブボックス内で攪拌された。

【0194】

60分後、 1mL の上記界面活性剤溶液および 4mL の上記MAO - メタロセン溶液が、 -10°C で 40mL のPFCを含有しあつオーバーヘッド攪拌機（攪拌速度 = 600rpm ）を備えられた 50mL の乳化ガラス反応器中に順次加えられた。MAOの全量は 5mL (450mmol 、1当量)である。赤色のエマルジョンが直ぐに形成され、そして $-10^{\circ}/60^{\circ}\text{C}$ で 15min 攪拌された。次に、上記エマルジョンは、 $2/4$ テフロン（登録商標）チューブを介して 90°C で 100mL の熱いPFCに移され、該移行が完了するまで 600rpm で攪拌され、その後、上記速度は 300rpm に下げられた。 15min 攪拌後、油浴が外され、そして攪拌機が止められた。触媒がPFC上に沈殿させられ、 35min 後に溶媒がサイフォンで除去された。残留する触媒は、 50°C で 2h アルゴン流上で乾燥された。 1.0g の赤色の固体触媒が得られた。

【0195】

オフライン予備活性化手順：上記で調整された触媒は、下記手順に従って予備重合された。オフライン予備重合実験は、ガス供給ラインおよびオーバーヘッド攪拌機を備えられた 125mL の圧力反応器内で行われた。乾燥しあつ脱気されたペルカルオロ - 1,3-ジメチルシクロヘキサン（PFC）(15mL) および予備重合されるべき所望の量の触媒MC1-Cat (604.6mg) がグローブボックス内で該反応器中に装填され、そして該反応器が密閉された。次に、該反応器が該グローブボックスから取り出され、かつ 25°C に保たれた水冷却浴内に入れられた。次に、オーバーヘッド攪拌機および供給ラインが接続された。実験が、プロピレン供給装置を反応器中へと開き、そして攪拌速度を 450rpm に設定することによって始められた。プロピレン供給装置は開いたままにされ、モノマー消費は反応器内の全圧を一定（約 5bar g ）に保つことにより補われた。上記実験は、所望の重合度（DP）を提供するために充分な重合時間（ 17.5min ）について続けられた。次に、該反応器は、開く前に上記グローブボックス内に戻され、そして中

30

40

50

味がガラス容器中に注入された。一定の重量が得られるまで、PFCが蒸発されて、2.90 g の予備重合された触媒が得られた。重合度(DP)は、重量測定および/または、触媒の灰および/またはアルミニウム含有率の分析によって決定された。予備重合度は、3.8グラム(PP)/g(cat)である。予備重合されたMC2-Catは、PMC2-catとしてマーク付けされる。

【0196】

C E 3において使用された触媒(X)は、国際公開第2010/052263号パンフレットの実施例10に記載された通りに調整された。

【0197】

重合例：バルクプロピレン単独重合とそれに続く気相エチレン/プロピレン共重合

10

【0198】

ヘテロ相組成物は、以下に記載されている通りに、20-L反応器内で、3工程重合(バルク単独重合+気相(GP1)単独重合+気相(GP2)C2/C3共重合)によって調製された。

【0199】

工程1：バルクプロピレン単独重合

0.2bar-gのプロピレンを含有する体積21.2dm³の攪拌されたオートクレーブ(二重螺旋攪拌機)が、追加の3.97kgのプロピレンおよび表に示されたH2の量で充填された。250gのプロピレンの流れを用いて0.73mmolのトリエチルアルミニウム(Aldrich、n-ヘキサン中の1モル溶液)を加えた後、該溶液は20

20

および250rpmで20分攪拌された。次に、触媒が下記に記載される通りに注入された。固体の予備重合された触媒(表に示されている通りの種類、量および重合度)がグローブボックス内の5mLのステンレススチールバイアル中に装填され、該バイアルがオートクレーブに取り付けられた。次に、4mlのn-ヘキサンを含有しつつ10バールのN2で加圧された第2の5mLバイアルが頂部上に追加され、2つのバイアル間のバルブが開かれ、そして固体触媒がN2圧力下で2秒間ヘキサンと接触され、次に250gのプロピレンと共に反応器内にフラッシュされた。攪拌速度が250rpmに上昇され、かつ予備重合が20で10分間行われた。該予備重合工程の終了時に、攪拌速度が350rpmに上昇され、かつ重合温度が80に上昇された。内部反応器温度が71に達したとき、表に示されているH2の量が、サーマルマスフローコントローラを介して、規定された流量で加えられた。反応器温度は重合中を通じて一定に保たれた。重合時間は、温度が、設定された重合温度よりも2低くなったときに開始して測定された。

30

【0200】

工程2：気相：プロピレン単独重合(GP1)

バルク工程が終わった後、攪拌機速度が50rpmに調整され、そして反応器圧力が排気することにより設定圧力よりも0.5バール低く下げられた。次に、攪拌機速度が250rpmに設定され、反応器温度が80に設定され、表に示されているH2の量がMFCを介して添加された。次に、反応器のPおよびTは、標的スプリットが達成されるまで、MFCを介してプロピレン供給により一定に保たれた。

40

【0201】

工程3：気相：エチレン/プロピレン共重合(GP2)

GP1が終わったとき、攪拌機速度が50rpmに低下された。反応器圧力が、排気することにより0.3barに下げられ、温度制御デバイスが70に設定された。次に、反応器が、70g/分の流量で、200gのプロピレンで充填され、そして再び0.3barにフラッシュされた。

【0202】

その後、攪拌機速度が250rpmに調整された。次に、反応器が、選ばれたC3/C2モノマー比(transition feed)、表参照)で充填された。該遷移中の反応器充填の速度は、ガスフローコントローラの最大流量によって制限された。反応器温度が69に達し、かつ反応器圧力が設定値に達したとき、供給されるC3/

50

C₂混合物の組成が、標的のコポリマー組成に変更され、かつ温度および圧力が、標的のゴムスプリットに達するために必要とされるC₃/C₂気体混合物の量が消費されるまで一定に保たれた。

【0203】

攪拌機の速度を20r.p.mに設定し、反応器を30℃に冷却し、および揮発性成分をフラッシュすることによって、反応が停止された。

【0204】

反応器をN₂で二回および減圧/N₂サイクルで一回フラッシュした後、生成物が取り出され、そしてヒュームフードで一晩乾燥された。100gのポリマーに0.2重量%のIonolおよび0.1重量%のPEPQ(アセトン中に溶解)が加えられ、そして次にフード内で一晩、さらに60℃での減圧乾燥オープンで2時間乾燥された。
10

【0205】

さらなる重合データ及び結果が、下記表において示されている。

【0206】

【表 2 - 1】

実験番号	重量 kg	W/W	種類	予備重合	バルク工程		GP1(単独重合)		GP3CH6共締(MFC)																	
					T	H2	全H2	H2添加量 ml/L	TEAI(1E/L)	触媒希釈量 ml	触媒希釈率 %	TEAI(1E/L)	全H2	H2	触媒 量 ml/L	Bar-g	C	分	ml/m ³	NL	P \downarrow	触媒 量 ml/L	ml/m ³	NL	分	ml/m ³
実施例1	2	3.5	203	*	4	0.73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	36	3,5	1,8	20	4435							
実施例2	3	3.8	154	*	4	0.73	20	10	0,0	80	5	1,8	20	80	36	3,0	1,8	20	4421							
比較例1	1	3.2	175	*	4	0.73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	36	3,5	1,8	20	4438							
比較例2	2	3.5	200	*	4	0.73	20	10	0,0	80	4	1,8	30	80	36	3,5	1,8	20	4432							
比較例3	X	3.1	261	*	4	0.73	20	10	0,4	80	2	0,116	30	80	36	2,00	1,8	30	4424							
比較例4	3	3.8	148	*	4	0.73	20	10	0,4	80	2	0,116	30	80	36	3,0	1,8	20	4421							

*ヘキサン

【0207】

【表 2 - 2】

GP溫度 ℃	P Bar	H ₂	N ₂	C ₃ H ₆ -環丙 共給(MFC)	C ₂ H ₄ -環丙 共給(MFC)	GP-C ₃ H ₆ 共給(MFC)	GP-C ₂ H ₄ 共給(MFC)	共給C ₂ /C ₃ wt	總收量 kg	總收量 g/10 分鐘	MFR(2.16)	收量, MFR	
												GP(C ₂ /C ₃)	GP(C ₂ /C ₃)
實施例1	80	34.1	1.100	20.5	33	418	12.90	100	396	3.96	470	3	
實施例2	80	25	1.100	74	34	404	11.76	86	319	3.71	413	10.0	
比較例1	80	29.8	1.480	42	83	501	5.99	220	366	1.66	645	5.7	
比較例2	80	25	1.100	47.17	14	411	29.03	31	285	9.19		7	
比較例3	80	29.9	0.317	66	53	396	7.50	111	326	2.94	416	13.3	
比較例4	80	25	1.100	71	85	375	4.41	171	256	1.50	432	9.8	

【0208】

10

20

30

40

【表3】

	スプリット バルク %	スプリット gp1 %	スプリット gp2 %	スプリット バルク %	スプリット gp1 %	スプリット gp2 %
実施例1	38	32	31	比較例2	47	30
実施例2	39	33	29	比較例3	40	32
比較例1	37	31	32	比較例4	36	33

表3

結果が、以下の表4～7に示される。比較例5の結果は、WO2009/077034の実施例E1の繰り返しを通じて得られる。

【0210】

【表4】

表4

実施例	MFR2 (マトリックス) g/10分	MFR2 (全体) g/10分	IV(XI) dl/g	IV(XS) dl/g	IV 比	XS 重量 %	C2(XS) 重量 %	C2(全体) 重量 %	C2(XI) 重量 %	Mw (XS)	Mn (XS)	PDI (XS)
実施例1	35	3	1.64	3.46	2.11	29.2	79.3	23.3	0.0	290000	122000	2.4
実施例2	35	10	1.64	3.82	2.33	29.2	77.7	22.8	0.0			
比較例1	35	5.7	1.64	2.65	1.62	35.5	68.4	24.5	0.0			
比較例2	35	7	1.64	0.91	0.55	2.6	n.d.	23.1	0.0			
比較例3	35	13.3	1.64	1.20	0.73	26.5	81.0	21.4	0.0			
比較例4	35	9.8	1.64	2.33	1.42	30.8	56.6	17.8	0.0			
比較例5	68	19	1.3	3.4	2.62	16.6	74.9					

【0211】

【表5】

表5 機械的特性

	BDT/°C NIS/ kJ/m ²				
	Tピーケ	-20°C	失敗の種類	23°C	失敗の種類
実施例1	-6	8.4	C	77.5	P
実施例2	-1	8.5	C	66.8	P
比較例1	5	9.7	C	48.9	P
比較例2	36	3.5	C	8.4	C
比較例3	n. a.	2.0	C	8.8	C
比較例4	14	8.1	C	52.6	P

【0212】

【表6】

表6

	引張 弾性率 MPa	伸長 @ ブレーキ/%	T _g (EPR)/°C	T _g (PP)/°C	G'@23°C/MPa
実施例1	962	376	-35.4	1.6	320
実施例2	1105	419	-37.6	2.2	339
比較例1	963	234	-52.0	2.0	530
比較例2	1196	384	-120.0	3.1	488
比較例3	1132	336	-46.5	2.8	451
比較例4	1091	321	-51.4	2.6	368

【0213】

10

20

30

40

【表7】

表7

	DSC/総					
	T _{m1} /°C	T _{m2} /°C	ΔH _{m1} /J/g	ΔH _{m2} /J/g	T _{c1} /°C	T _{c2} /°C
実施例1	64.3	148.8	23.4	67.8	48.0	109.5
実施例2	60.6	149.7	16.5	68.0	44.8	109.4
比較例1	34.6	148.7	3.0	63.4		112.5
比較例2	85.9	148.7	38.7	122.8	70.0	111.8
比較例3	51.0	150.0	6.8	66.0		114.7
比較例4	n.d.	149.9	n.d.	67.8	n.d.	110.8
比較例5		157				

融点 T_{m1}/ΔH_{m1}/T_{c1} は、PE 成分についての値を示し、且つ、
融点 T_{m2}/ΔH_{m2}/T_{c2} は、PP 成分についての値を示す。

10

【図1】

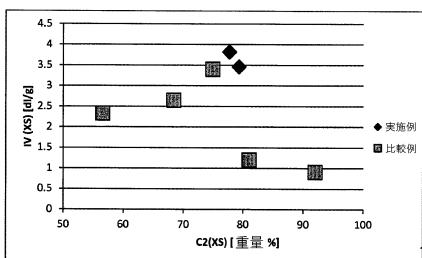


図1 本発明の実施例及び比較例のゴムの C2(XS) 対 IV

【図2】

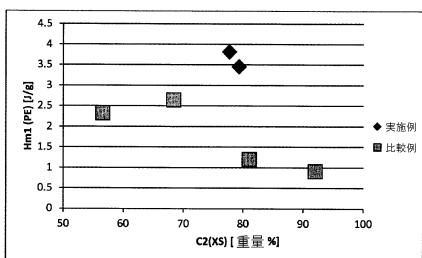
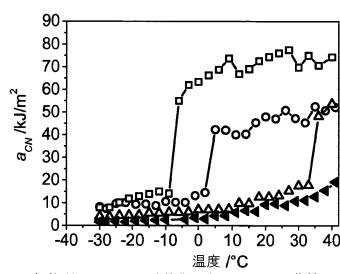


図2 本発明の実施例及び比較例の C2(XS) 対 ΔHm1(PE)

【図3】

図3: ヘテロ相物質についての計装化したシャルピー曲線:
-□- 実施例1 -○- 比較例1 -△- 比較例2 -▲- 比較例3

【図4】

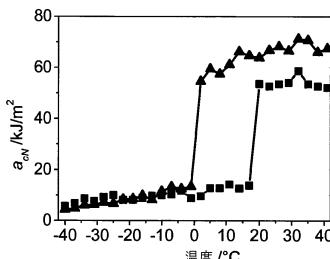


図4: ヘテロ相物質についての計装化したシャルピー曲線 : -△- 実施例2, ■-■- 比較例4

フロントページの続き

(72)発明者 レスコーニ , ルイージ

イタリア国 , 44100 フェラーラ , ヴィア パレストロ 10

(72)発明者 トルッチ , ウィルフリーード

オーストリア国 , 4614 マーシュトレング , エフォーディンガーストラッセ 5

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 国際公開第2009/077034 (WO , A1)

国際公開第2012/028252 (WO , A1)

国際公開第2014/046139 (WO , A1)

特表2014-525950 (JP , A)

特開2009-275103 (JP , A)

国際公開第95/027741 (WO , A1)

特開2005-139282 (JP , A)

特表2016-524028 (JP , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F 297/08

C08F 210/06

C08F 4/6592