

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6655030号
(P6655030)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年2月4日(2020.2.4)

| (51) Int. Cl. | | F I | |
|---------------|-----------------|------|-----------|
| CO8J | 3/20 (2006.01) | CO8J | 3/20 CESZ |
| CO8J | 3/22 (2006.01) | CO8J | 3/22 |
| CO8L | 23/10 (2006.01) | CO8L | 23/10 |
| CO8K | 5/13 (2006.01) | CO8K | 5/13 |
| CO8K | 5/49 (2006.01) | CO8K | 5/49 |

請求項の数 20 (全 34 頁) 最終頁に続く

| | |
|--------------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-575101 (P2016-575101) |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年6月25日 (2015. 6. 25) |
| (65) 公表番号 | 特表2017-524042 (P2017-524042A) |
| (43) 公表日 | 平成29年8月24日 (2017. 8. 24) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2015/037616 |
| (87) 国際公開番号 | W02015/200586 |
| (87) 国際公開日 | 平成27年12月30日 (2015. 12. 30) |
| 審査請求日 | 平成30年6月22日 (2018. 6. 22) |
| (31) 優先権主張番号 | 62/016, 722 |
| (32) 優先日 | 平成26年6月25日 (2014. 6. 25) |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 509004675 エクソンモービル ケミカル パテント インコーポレイテッド アメリカ合衆国 テキサス州 77520 -2101 ベイタウン ベイウエイ ド ライヴ 5200 |
|-----------|---|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高溶融強度ポリプロピレンおよび溶融強度を保持するための押出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレン組成物をメルトブレンドする方法であって、以下：

(A) 15 g / 10分未満のメルトフローレート (ASTM D1238、230 および荷重 2.16 kg での条件 L)、5 ~ 16 の分子量分布 (M_w / M_n) および 2.8 から 5.0 までの範囲内の z 平均分子量と重量平均分子量との比率 (M_z / M_w) を有する

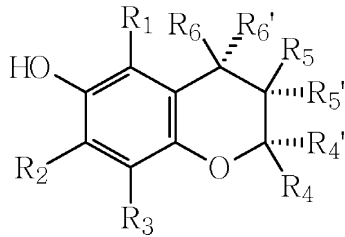
、ベースポリプロピレン、および

(B) 少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも1つのリン系酸化防止剤、および

(C) 成分の全質量を基準として 5 ppm から 4000 ppm までの範囲内の、アルキルラジカル捕捉剤であり、

前記アルキルラジカル捕捉剤が、式：

【化 1】



[式中、

R₁、R₂、R₃、R₆ および R₆' のそれぞれは、独立して、水素、および C₁ ~ C₁₀ の直鎖状アルキルまたは分岐鎖状アルキルから選択され；かつ、R₄ および R₅ ならびに R₄' および R₅' のそれぞれは、独立して、水素、および C₁ ~ C₃₀ の直鎖状または分岐鎖状アルキルから選択される]

の化合物からなる群から選択される 6 - クロモノール含有化合物である、
を準備すること；

前記ベースポリプロピレン、前記酸化防止剤および前記アルキルラジカル捕捉剤を、供給区域からダイ区域までの温度制御された長さを有する押出機内でメルトブレンドすること、その際、前記供給区域での初期溶融温度は 180 未満であり、かつ前記ダイ区域での最終溶融温度は少なくとも 210 であるものとする；
を含む方法。

【請求項 2】

前記アルキルラジカル捕捉剤が、前記成分の全質量を基準として 20 ppm から 3000 ppm までの範囲内で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アルキルラジカル捕捉剤を、少なくとも 1 つの他の成分とのブレンドにより固形物にする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも 1 つのリン系酸化防止剤、前記アルキルラジカル捕捉剤、ポリマーおよび酸捕捉剤から選択されるいずれかの成分のうち少なくとも 2 つを、メルトブレンド前に固形物にする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ベースポリプロピレンを、まず前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤、または前記リン系酸化防止剤、またはその双方とメルトブレンドしてマスターバッチを形成し、次いで前記アルキルラジカル捕捉剤とメルトブレンドする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記押出機にはスクリーンバックが存在しないか、または存在する場合には少なくとも 80 メッシュの粗さである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ベースポリプロピレンが、190 で少なくとも 15 cN の溶融強度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

260 で、前記ベースポリプロピレンに対する前記メルトブレンドされたポリプロピレンの溶融強度の低下が 20 % 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記メルトブレンドされたポリプロピレンの ヘーズ、透明度、引張強さ、弾性率、メルトフローレート、溶融強度 が、前記ベースポリプロピレンに関してメルトブレンド前に測定された ヘーズ、透明度、引張強さ、弾性率、メルトフローレート、溶融強度 の当初の値の ± 20 % 以内である、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項10】

前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤および前記リン系酸化防止剤が、独立して、500ppmから3000ppmまでの範囲内で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

少なくとも、前記メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するのに使用されるベースポリプロピレンを、長さを有する押出機を介してメルトブレンドし、その際、前記押出機の入口から前記押出機の出口までの長さにわたって、少なくとも80の温度変化が存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記メルトブレンドされたポリプロピレンに対して、発泡成形、熱成形、射出成形、ブロー成形、押出被覆またはメルトボンディング/スパンボンディングを行うことにより物品を形成する、請求項1に記載の方法。

10

【請求項13】

以下：

(A) 15g/10分未満のMFR(230/2.16kg)、5~16の分子量分布(M_w/M_n)および2.8から5.0までの範囲内のz平均分子量と重量平均分子量との比率(M_z/M_w)を有する、ベースポリプロピレン、および

(B) 以下：

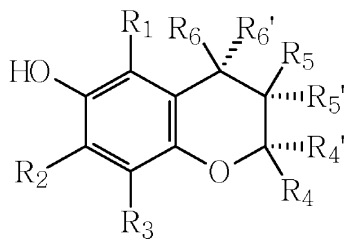
(i) 少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

(ii) 少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、

(iii) 5ppmから4000ppmまでの範囲内のアルキルラジカル捕捉剤であり、前記アルキルラジカル捕捉剤が、式：

20

【化2】



30

[式中、

R₁、R₂、R₃、R₆およびR₆'のそれぞれは、独立して、水素、およびC₁~C₁₀の直鎖状アルキルまたは分岐鎖状アルキルから選択され；かつ、

R₄およびR₅ならびにR₄'およびR₅'のそれぞれは、独立して、水素、およびC₁~C₃₀の直鎖状または分岐鎖状アルキルから選択される]

の化合物からなる群から選択される6-クロマンオール含有化合物である、と、

(iv) オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせと、
の反応生成物

を含む、メルトブレンドされたポリプロピレン。

40

【請求項14】

以下：

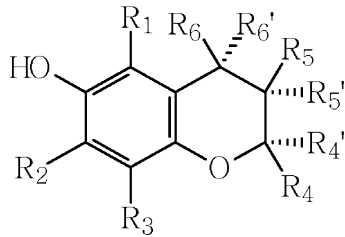
(A) 15g/10分未満のMFR(230/2.16kg)、5~16の分子量分布(M_w/M_n)および2.8から5.0までの範囲内のz平均分子量と重量平均分子量との比率(M_z/M_w)を有する、ベースポリプロピレンと、

(B) 少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

(C) 少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、

(D) 5ppmから4000ppmまでの範囲内の、アルキルラジカル捕捉剤であり、前記アルキルラジカル捕捉剤が、式：

【化3】



[式中、

R₁、R₂、R₃、R₆ および R₆' のそれぞれは、独立して、水素、および C₁ ~ C₁₀ の直鎖状アルキルまたは分岐鎖状アルキルから選択され；かつ、R₄ および R₅ ならびに R₄' および R₅' のそれぞれは、独立して、水素、および C₁ ~ C₃₀ の直鎖状または分岐鎖状アルキルから選択される]

の化合物からなる群から選択される 6 - クロマンオール含有化合物である、と、(E) オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせと、の反応生成物を含む、メルトブレンドされたポリプロピレン。

【請求項 15】

前記メルトブレンドされたポリプロピレンが、190 で少なくとも 15 c N の範囲内の溶融強度を有する、請求項 13 または 14 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレン。

【請求項 16】

前記ベースポリプロピレンの溶融強度に対する前記メルトブレンドされたポリプロピレンの溶融強度の低下が 20 % 未満である、請求項 13 または 14 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレン。

【請求項 17】

前記メルトブレンドされたポリプロピレンが、2.8 から 4.0 の M_z / M_w 値を有する、請求項 13 または 14 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレン。

【請求項 18】

前記メルトブレンドされたポリプロピレンの測定された ヘーズ、透明度、引張強さ、弾性率、メルトフローレート、溶融強度 が、前記ベースポリプロピレンに関して測定された ヘーズ、透明度、引張強さ、弾性率、メルトフローレート、溶融強度 の ± 20 % 以内である、請求項 13 または 14 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレン。

【請求項 19】

前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤および前記リン系酸化防止剤が、独立して、500 ppm から 3000 ppm までの範囲内で存在する、請求項 13 または 14 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレン。

【請求項 20】

請求項 13 または 14 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレンから製造された物品であって、前記メルトブレンドされたポリプロピレンに対して、発泡成形、熱成形、射出成形、ブロー成形、押出被覆またはメルトボンディング / スパンボンディングが行われる、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照により本明細書に援用される 2014 年 6 月 25 日に出願された米国特許出願第 62 / 016722 号の優先権を主張する。

【0002】

発明の分野

10

20

30

40

50

本発明は、メルトブレンドされたポリプロピレン、特に酸化防止剤およびアルキルラジカル捕捉剤と組み合わせられたメルトブレンドされたポリプロピレン、ならびに該ポリプロピレンのメルトブレンド方法に関する。

【0003】

背景

ポリオレフィンおよびポリオレフィン組成物において、いわゆる「一次」酸化防止剤および「二次」酸化防止剤を組み合わせることはよく知られている。一般的な一次酸化防止剤としてはいわゆるヒンダードフェノールが挙げられ、一般的な二次酸化防止剤としてはリン化合物が挙げられる。こうした化合物は、完成したポリオレフィンのペレットおよび物品が例えばUVにより誘発されて分解するのを防ぐのには有用であるが、特定の状況においては、こうした酸化防止剤は、（例えば、450°F、つまり232°Cを上回る）高い溶融温度での処理の際に溶融強度を維持するには不十分である。このことは、高分子量（例えば、500,000g/molを上回る重量平均分子量）のポリプロピレンおよび/または高分子量要素（すなわち「テイル」）を有するポリプロピレンを押し出す際に、分子量を、したがって溶融強度を維持するという特別な要求が存在する場合に、特に該当する。ポリマーの望ましい特性の損失を防ぐタイプの組成物を溶融押し出し、かつペレット化する方法が求められている。

【0004】

関連の刊行物としては、次のものが挙げられる：64 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 145-156 (1999)における、Al-Malaika et al. "The antioxidant role of -tocopherol in polymers II. Melt stabilising effect in polypropylene"; 70 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 89-96 (2000)における、Beese et al. "Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E"; 73 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 491-503 (2001)における、Al-Malaika et al. "The antioxidant role of vitamin E in polymers V. Separation of stereoisomers and characterisation of other oxidation products of dl-tocopherol formed in polyolefins during melt processing"; European TAPPI PLACE Conference、イタリア国ローマ、2003年5月12日~14日における、Stricker et al. "New Stabilizer solutions for polyolefin film grades"; J. J. Fay et al., "Stabilization of Polyolefins: an overview of antioxidant chemistry & effects"、テキサス州ベイタウンでの発表(2013年9月16日); B. van Beusichem et al., "Introduction to Polymer Additives and Stabilization", Ciba Expert Services, Ciba Specialty Chemicals, ポスター(2005年12月); 欧州特許出願公開第1736506号明細書(EP 1736506 A1); 欧州特許出願公開第2014716号明細書(EP 2014716 A1); 欧州特許出願公開第2679630号明細書(EP 2679630 A1); 米国特許第8,883,280号明細書(US 8,883,280); 米国特許第2005/0043450号明細書(US 2005/0043450); 米国特許第2006/0128849号明細書(US 2006/0128849); 米国特許第2013/0023598号明細書(US 2013/0023598); 米国特許第2014/0308502号明細書(US 2014/

10

20

30

40

50

0308502) ; 米国特許第7,772,346号明細書(US 7,772,346) ; 米国特許第6,350,828号明細書(US 6,350,828) ; 国際公開第2012/150019号(WO 2012/150019) ; および国際公開第98/55543号(WO 98/55543)。

【0005】

概要

本明細書では、ポリプロピレン組成物をメルトブレンドする方法であって、以下：

(A) 15 g / 10分未満のメルトフローレート(ASTM D1238、230 および荷重2.16 kgでの条件L) および少なくとも5の分子量分布(M_w / M_n)を有する、ベースポリプロピレン、および

10

(B) 少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも1つのリン系酸化防止剤、および

(C) 成分の全質量を基準として5 ppmから4000 ppmまでの範囲内の、アルキルラジカル捕捉剤

を準備すること；

前記ベースポリプロピレン、前記酸化防止剤および前記アルキルラジカル捕捉剤を、供給区域からダイ区域までの温度制御された長さを有する押出機内でメルトブレンドすること、その際、前記供給区域での初期溶融温度は180 未満であり、かつ前記ダイ区域での最終溶融温度は少なくとも210 であるものとする；および、

20

メルトブレンドされたポリプロピレンを、好ましくは前記ベースポリプロピレンと実質的に同一の測定された特性を示すメルトブレンドされたポリプロピレンを、最も好ましくは前記ベースポリプロピレンと実質的に同一の溶融強度を有するメルトブレンドされたポリプロピレンを、分離すること

を含む方法が開示される。

【0006】

さらに、以下：

(A) 15 g / 10分未満のMFR(230 / 2.16 kg) および少なくとも5の分子量分布(M_w / M_n)を有する、ベースポリプロピレン、および

(B) 以下：

(i) 少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

30

(ii) 少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、

(iii) 5 ppmから4000 ppmまでの範囲内のアルキルラジカル捕捉剤と、

(iv) オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせと、

の反応生成物

を含む、メルトブレンドされたポリプロピレンが開示される。

【0007】

さらに、以下：

(A) 15 g / 10分未満のMFR(230 / 2.16 kg) および少なくとも5の分子量分布(M_w / M_n)を有する、ベースポリプロピレンと、

(B) 少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

40

(C) 少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、

(D) 5 ppmから4000 ppmまでの範囲内の、アルキルラジカル捕捉剤と、

(E) オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせと、

の反応生成物を含む、メルトブレンドされたポリプロピレンが開示される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、表2中のポリプロピレンの溶融強度に対する温度の影響を、延伸倍率の関数として示すグラフである。矢印は、ベースポリプロピレンにアルキルラジカル捕捉剤を混入させた場合の、所与の温度での溶融強度の向上を示す。

【図2】図2は、同一の対照標準および表2における本発明の実施例のうちの1つについ

50

て、溶融温度（溶融物の温度）を溶融強度の関数として示すプロット図である。

【0009】

詳細な説明

本明細書では、高分子量ポリオレフィンの処理（例えばメルトブレンド）に用いられる例えば少なくとも210以上といった高温であっても、その溶融強度が保持されるように、ポリプロピレン組成物をメルトブレンドする方法が開示される。本方法は、15g/10分未満のメルトフローレート（ASTM D1238、メルトインデクサーを用いた、230および荷重2.16kgでの条件L）および少なくとも5の分子量分布（ M_w/M_n ）を有するベースポリプロピレンに、少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、成分の全質量を基準として5ppmから4000ppmまでの範囲内のアルキルラジカル捕捉剤とを加えたものを準備することを含む。次いで、この組成物を押出機の入口部または供給区域の段階で180未満の溶融温度でメルトブレンドするが、本明細書に記載されるように、この溶融温度は、ポリマーが押出機を通して進むにつれて増加する。好ましくは、本発明の方法は、出荷、貯蔵、そして例えば射出成形、熱成形、発泡成形等によるさらなる処理に都合のよい、メルトブレンドされたポリプロピレンのペレットの形成において有用である。

10

【0010】

望ましくは、この有用なベースポリプロピレンは、190で、少なくとも15cNの、または15cNから150cNまでの範囲内の、（または本明細書に記載の範囲内の）溶融強度を有する。ベースポリプロピレンを、210、220、240または260またはそれを上回る温度でメルトブレンドする任意の実施形態において、得られるメルトブレンドされたポリプロピレンが示す測定された特性は、このベースポリプロピレンの測定された特性と実質的に同一である。

20

【0011】

これらの成分の「メルトブレンド」には、例えば単一または二軸スクリュウ押出機、バッチブレンダーおよび当技術分野において知られている他のブレンダーによる、ならびにポリマー成分の溶融物の形成に適した、ならびに該ポリマーの温度で溶融しうるかまたは溶融しえないいずれかの酸化防止剤および/またはアルキルラジカル捕捉剤を含む成分の均質混合物の形成に適した、あらゆる手段を用いることができる。

【0012】

ベースポリプロピレン

ここで、そして本明細書全体を通じて、「ベースポリプロピレン」という用語は、ポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーを指す。このプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーは本発明のメルトブレンド方法において有用であり、これによって「メルトブレンドされたポリプロピレン」と称されるポリマーがもたらされ、最も好ましくは、下記のように測定されるその溶融強度がベースポリプロピレンの溶融強度と同一であるかまたはそれをわずかにしか下回らないポリマーがもたらされる。本発明の任意の実施形態において、最も好ましい「ベースポリプロピレン」は、本明細書に記載の特性を示すとともに、当業者に知られているいずれかの手段により製造されることができ、最も好ましくは、スクシナート含有チーグラマー・ナッタ触媒を用いて製造される。ここでいう特性とは、メルトブレンド前の反応器グレードの材料の特性である。任意の実施形態において、望ましいベースポリプロピレンは、プロピレン誘導単位のホモポリマーであるか、または、エチレン誘導単位もしくは $C_4 \sim C_{12}$ -オレフィン誘導単位、最も好ましくはエチレン誘導単位、1-ブテン誘導単位もしくは1-ヘキセン誘導単位を、該ベースポリプロピレンの0.20質量%、もしくは0.40質量%、もしくは0.80質量%から、1.0質量%、もしくは2.0質量%、もしくは4.0質量%、もしくは6.0質量%までの範囲内で含有し、かつ残分がプロピレン誘導単位であるプロピレンコポリマーである。

30

40

【0013】

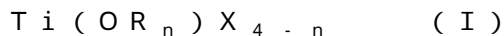
有用なベースポリプロピレンの製造に適したチーグラマー・ナッタ触媒としては、米国特許第4,990,479号明細書（US 4,990,479）および米国特許第5,1

50

59,021号明細書(US 5,159,021)および国際公開第00/63261号(WO 00/63261)等に記載されているチタン担持固体触媒系が挙げられる。簡潔には、チーグラー・ナッタ触媒は、(1)周囲温度で液体である芳香族炭化水素中にジアルコキシマグネシウム化合物を懸濁させ、(2)このジアルコキシマグネシウム炭化水素組成物と、ハロゲン化チタンと、芳香族ジカルボン酸のジエステルとを接触させ、(3)ステップ(2)で得られた官能化ジアルコキシマグネシウム炭化水素組成物と、さらなるハロゲン化チタンとを接触させることにより得ることができる。

【0014】

この「触媒系」は、典型的には、チタンおよびマグネシウム、ハロゲンを含む固体チタン触媒成分と、非芳香族の「内部」電子供与体と、少なくとも1つの、好ましくは2つ以上の「外部」電子供与体とを含む。この固体チタン触媒成分はチーグラー・ナッタ触媒とも称され、これは、マグネシウム化合物と、チタン化合物と、少なくとも内部電子供与体とを接触させることによって調製することができる。この固体チタン触媒成分の調製に使用されるチタン化合物の例としては、式(I)：



[式中、

Rは、炭化水素基であり、

Xは、ハロゲン原子であり、かつ

nは、0から4までである]

を有する4価のチタン化合物が挙げられる。

【0015】

別段の記載がない限り、「炭化水素基」および「炭化水素」は、本明細書全体を通じて互換的に用いられる。本開示の目的のためには、炭化水素基とは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、また必要に応じて環式(芳香族または非芳香族)であってもよい、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、または $C_1 \sim C_{10}$ の基、または $C_6 \sim C_{20}$ の基、または $C_7 \sim C_{20}$ の基であると定義され、これには、他の炭化水素基および/または元素周期表の第13族~第17族からの元素を含む1つ以上の官能基で置換された炭化水素基が含まれる。さらに、2つ以上のこのような炭化水素基が一緒になって縮合環系を形成してもよく、これには、部分的にまたは完全に水素化された縮合環系が含まれ、これらの縮合環系は複素環式基を含んでいてもよい。

【0016】

好ましくは、ハロゲン含有チタン化合物は、四ハロゲン化チタンまたは四塩化チタンである。チタン化合物は、単独で使用されてもよいし、互いに組み合わせて使用されてもよい。チタン化合物を、炭化水素化合物またはハロゲン化炭化水素化合物で希釈することができる。非限定的な例としては、四ハロゲン化チタン、例えば $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ および/または TiI_4 ；アルコキシチタントリハライド、例えば $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ および/または $Ti(O-iso-C_4H_9)Br_3$ ；ジアルコキシチタンジハライド、例えば $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ および/または $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；トリアルコキシチタンモノハライド、例えば $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ および/または $Ti(OC_2H_5)_3Br$ ；および/またはテトラアルコキシチタン、例えば $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ および/または $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ が挙げられる。

【0017】

好ましくは、固体チタン触媒成分の調製に使用されうるマグネシウム化合物としては、還元性を示すマグネシウム化合物および/または還元性を示さないマグネシウム化合物が挙げられる。還元性を示す適したマグネシウム化合物は、例えばマグネシウム-炭素結合またはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物であることができる。このような還元性マグネシウム化合物の適した例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマ

グネシウム、ジブピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、アミルマグネシウムクロリド、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウムおよび/またはブチルマグネシウムハライドが挙げられる。これらのマグネシウム化合物は、単独で使用されてもよいし、本明細書に記載されているような有機アルミニウム助触媒と錯形成することもできる。これらのマグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。

【0018】

還元性を示さないマグネシウム化合物の適した例としては、ハロゲン化マグネシウム、例えば塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムおよびフッ化マグネシウム；アルコキシマグネシウムハライド、例えばメトキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムクロリド、イソプロポキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリドおよびメチルフェノキシマグネシウムクロリド；アルコキシマグネシウム、例えばエトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウムおよび2-エチルヘキソキシマグネシウム；アリーロキシマグネシウム、例えばフェノキシマグネシウムおよびジメチルフェノキシマグネシウム；および/またはマグネシウムカルボキシレート、例えばマグネシウムラウレートおよびマグネシウムステアレートが挙げられる。

【0019】

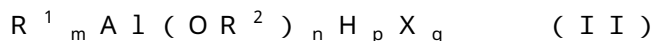
還元性を示さないマグネシウム化合物は、還元性を示すマグネシウム化合物から誘導される化合物であってもよいし、触媒成分の調製時に誘導される化合物であってもよい。還元性を示さないマグネシウム化合物は、還元性を示す化合物から誘導されることができ、この誘導は、例えば、還元性を示すマグネシウム化合物と、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール等とを接触させることにより行われる。

【0020】

還元性を示すマグネシウム化合物および/または還元性を示さないマグネシウム化合物は、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯体であってもよいし、上記のマグネシウム化合物と他の金属化合物との混合物であってもよい。これらは、上記の化合物の2種類以上の混合物であってもよい。さらに、ハロゲン含有マグネシウム化合物、例えば塩化マグネシウム、アルコキシマグネシウムクロリドおよびアリーロキシマグネシウムクロリドを使用することができる。

【0021】

担持されたチーグラ-ナッタ触媒は、助触媒と組み合わせて使用されてもよく、この助触媒は、本明細書中ではチーグラ-ナッタ助触媒とも称される。この助触媒としては、分子中に少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合を含む化合物を利用することができ、これは本明細書中では有機アルミニウム助触媒とも称される。適した有機アルミニウム化合物としては、一般式(II)：



[式中、

R¹およびR²は、同一であるかまたは異なり、かつそれぞれ、1個から15個までの炭素原子を含む炭化水素基、または1個から4個までの炭素原子を含む炭化水素基を表し；

Xは、ハロゲン原子を表し；かつ、

mは、1、2または3であり；

nは、0、1または2であり；

pは、0、1、2または3であり；かつ、

qは、0、1または2であり；かつ、

m + n + p + q = 3である]

の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

他の適した有機アルミニウム化合物としては、一般式 (I I I) :



[式中、

M^1 は、第 I 族金属、例えば Li 、 Na または K であり、かつ、

R^1 は、式 (I I) において定義された通りである]

により表される、第 I 族金属 (周期表、リチウム等) とアルミニウムとのアルキル化錯化合物が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

有機アルミニウム化合物の適した例としては、トリアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトリブチルアルミニウム ; トリアルケニルアルミニウム、例えばトリイソプレニルアルミニウム ; ジアルキルアルミニウムアルコキシド、例えばジエチルアルミニウムエトキシドおよびジブチルアルミニウムエトキシド ; アルキルアルミニウムセスキアルコキシド、例えばエチルアルミニウムセスキエトキシドおよびブチルアルミニウムセスキプロトキシド ; 一般式 $R^1_{2 \sim 5} A l (O R^2)_0 \sim 5$ により表される平均組成を有する、部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム ; 部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、例えばアルキルアルミニウムジハライド、例えばエチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリドおよびブチルアルミニウムジプロミド ; 部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、例えばアルキルアルミニウムジヒドリド、例えばエチルアルミニウムジヒドリドおよびプロピルアルミニウムジヒドリド ; ならびに部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム、例えばエチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムプロトキシクロリドおよびエチルアルミニウムエトキシプロミドが挙げられる。

10

20

【 0 0 2 4 】

電子供与体は、本明細書に記載のベースポリプロピレンの製造に適した触媒を形成する際に、上記の金属成分と共に存在する。「内部」電子供与体および「外部」電子供与体の双方とも、本明細書に記載のベースポリプロピレンの製造に適した触媒の形成にとって望ましい。より具体的には、内部電子供与体は、遷移金属ハロゲン化合物が金属水素化物または金属アルキルと反応する際に、触媒の形成反応において使用されることができる。適した内部電子供与体の例としては、アミン、アミド、エーテル、エステル、ケトン、ニトリル、ホスフィン、スチルベン、アルシン、ホスホルアミド、チオエーテル、チオエステル、アルデヒド、アルコラートおよび有機酸の塩が挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

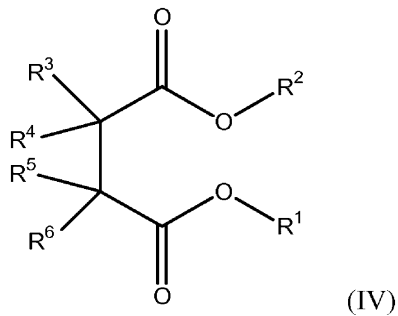
より好ましくは、内部供与体は非芳香族である。非芳香族の内部電子供与体には、脂肪族のアミン、アミド、エステル、エーテル、ケトン、ニトリル、ホスフィン、ホスホルアミド、チオエーテル、チオエステル、アルデヒド、アルコラート、カルボン酸またはその組み合わせが含まれる。

【 0 0 2 6 】

さらに好ましくは、非芳香族の内部電子供与体には、置換または非置換の $C_2 \sim C_{10}$ のジカルボン酸の $C_1 \sim C_{20}$ のジエステルが含まれる。非芳香族の内部電子供与体は、式 (I V) :

40

【化1】



10

[式中、

R^1 および R^2 は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル炭化水素基、アルケニル炭化水素基またはシクロアルキル炭化水素基であり；

R^3 から R^6 までは、独立して、水素であるか、ハロゲンであるか、または $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル炭化水素基、アルケニル炭化水素基もしくはシクロアルキル炭化水素基（その際、前記 R^3 から R^6 までの基が一緒になって結合することはなく、前記 R^3 から R^6 までの基のうち少なくとも2つが結合して環式の2価の基を形成するものとする）であるか、またはその組み合わせである]

によるスクシナートであることができる。

20

【0027】

式(IV)の R^3 から R^5 までの基は水素であることができ、かつ R^6 は、3個から20個までの炭素原子を有する、第1級の分岐鎖状の、第2級のまたは第3級のアルキル基またはシクロアルキル基からなる群から選択される基であることができる。

【0028】

内部供与体は、モノ置換の非芳香族スクシナート化合物であることができる。適した例としては、ジエチル-s-ブチルスクシナート、ジエチルヘキシルスクシナート、ジエチルシクロプロピルスクシナート、ジエチルトリメチルシリルスクシナート、ジエチルメトキシスクシナート、ジエチルシクロヘキシルスクシナート、ジエチル-(シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジエチル-t-ブチルスクシナート、ジエチルイソブチルスクシナート、ジエチル-イソプロピルスクシナート、ジエチル-ネオペンチルスクシナート、ジエチル-イソペンチルスクシナート、ジエチル-(1,1,1-トリフルオロ-2-プロピル)スクシナート、ジイソブチル-s-ブチルスクシナート、ジイソブチルヘキシルスクシナート、ジイソブチル-シクロプロピルスクシナート、ジイソブチル-トリメチルシリルスクシナート、ジイソブチル-メトキシスクシナート、ジイソブチル-シクロヘキシルスクシナート、ジイソブチル-(シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジイソブチル-t-ブチルスクシナート、ジイソブチル-イソブチルスクシナート、ジイソブチル-イソプロピルスクシナート、ジイソブチル-ネオペンチルスクシナート、ジイソブチル-イソペンチルスクシナート、ジイソブチル-(1,1,1-トリフルオロ-2-プロピル)スクシナート、ジネオペンチル-s-ブチルスクシナート、ジネオペンチルヘキシルスクシナート、ジネオペンチルシクロプロピルスクシナート、ジネオペンチルトリメチルシリルスクシナート、ジネオペンチルメトキシスクシナート、ジネオペンチルシクロヘキシルスクシナート、ジネオペンチル(シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジネオペンチル-t-ブチルスクシナート、ジネオペンチルイソブチルスクシナート、ジネオペンチルイソプロピルスクシナート、ジネオペンチルネオペンチルスクシナート、ジネオペンチルイソペンチルスクシナートおよび/またはジネオペンチル(1,1,1-トリフルオロ-2-プロピル)スクシナートが挙げられる。

30

40

【0029】

式(IV)と一致する構造を有する内部電子供与体は、水素とは異なり、かつヘテロ原子を含むことができる $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖状または分岐鎖状のアルキル炭化水素基、アル

50

ケニル炭化水素基および/またはシクロアルキル炭化水素基から選択される R^3 から R^6 までの少なくとも2つの基を含むことができる。水素とは異なる2つの基は、同一の炭素原子に結合していてもよい。適した例としては、2, 2 - 二置換スクシナート、例えばジエチル - 2, 2 - ジメチルスクシナート、ジエチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシナート、ジエチル - 2 - (シクロヘキシルメチル) - 2 - イソブチルスクシナート、ジエチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - プロピルスクシナート、ジエチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシナート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシナート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシナート、ジエチル - 2, 2 - ジイソプロピル - ジエチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシナート、ジエチル - 2 - (1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル) - 2 - メチルスクシナート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2 - ジメチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - (シクロヘキシルメチル) - 2 - イソブチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - プロピルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - (1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル) - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2 - ジイソプロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 2 - ジメチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - (シクロヘキシルメチル) - 2 - イソブチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - シクロペンチル - 2 - n - プロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 2 - ジイソブチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシル - 2 - エチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 2 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - イソブチル - 2 - エチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - (1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル) - 2 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 2 - ジイソプロピルスクシナートおよび/またはジネオペンチル - 2 - イソペンチル - 2 - イソブチルスクシナートが挙げられる。

【0030】

水素とは異なるこれらの少なくとも2つの基は、式(IV)における R^3 から R^6 までの間の異なる炭素原子に結合することができる。例としては、 R^3 および R^5 、または R^4 および R^6 が挙げられる。このような適した非芳香族スクシナート化合物としては、ジエチル - 2, 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシナート、ジエチル - 2, 2 - s - ブチル - 3 - メチルスクシナート、ジエチル - 2 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) - 3 - メチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ビス(2 - エチルブチル)スクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジ - t - ブチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジイソブチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジネオペンチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジイソペンチルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - (1 - トリフルオロメチルエチル)スクシナート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシナート、ジエチル - 2 - t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシナート、ジエチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシナート、ジエチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシナート、ジエチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシナート、ジエチル - 2, 2, 3, 3 - テトラメチルスクシナート、ジエチル - 2, 2, 3, 3 - テトラエチルスクシナート、ジエチル - 2, 2, 3, 3 - テトラプロピルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシナート、ジイソブチル - 2, 2 - s - ブチル - 3 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) - 3 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ビス(2 - エチル

10

20

30

40

50

ブチル)スクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジ - t - ブチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジイソブチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジネオペンチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジイソペンチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - (1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル)スクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - n - プロピルスクシナート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシナート、ジイソブチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシナート、ジイソブチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシナート、ジイソブチル - 2 - n - プロピル - 3 - (シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジイソブチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2, 3, 3 - テトラメチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2, 3, 3 - テトラエチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2, 3, 3 - テトラプロピルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ビス(トリメチルシリル)スクシナート、ジネオペンチル - 2, 2 - ジ - s - ブチル - 3 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - (3, 3, 3 - トリフルオロプロピル) - 3 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ビス(2 - エチルブチル)スクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジエチル - 2 - イソプロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソプロピル - 2 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ビス(シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジ - t - ブチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソブチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジネオペンチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - ジイソペンチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - (1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル)スクシナート、ジネオペンチル - 2, 3 - n - プロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 3 - イソブチルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - t - ブチル - 3 - イソプロピルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - イソプロピル - 3 - シクロヘキシルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - イソペンチル - 3 - シクロヘキシルスクシナート、ジネオペンチル - 2 - n - プロピル - 3 - (シクロヘキシルメチル)スクシナート、ジネオペンチル - 2 - シクロヘキシル - 3 - シクロペンチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 2, 3, 3 - テトラメチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 2, 3, 3 - テトラエチルスクシナート、ジネオペンチル - 2, 2, 3, 3 - テトラプロピルスクシナートおよび/またはジネオペンチル - 2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナートが挙げられる。

【0031】

式(IV)による電子供与体は、同一の炭素原子に結合している R^3 から R^6 までの基のうち2つまたは4つを含むことができ、これらの基は一緒になって結合して環式の多価の基を形成する。適した化合物の例としては、1 - エトキシカルボニル - 1 - エトキシアセチル - 2, 6 - ジメチルシクロヘキサン、1 - エトキシカルボニル - 1 - エトキシアセチル - 2, 5 - ジメチルシクロペンタン、1 - エトキシカルボニル - 1 - エトキシアセチルメチル - 2 - メチルシクロヘキサンおよび/または1 - エトキシカルボニル - 1 - (エトキシ(シクロヘキシル)アセチル)シクロヘキサンが挙げられる。

【0032】

好ましくは、内部電子供与体は、ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジ - n - ブチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシナート、ジエチル - 2, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2, 2 - ジメチルスクシナート、ジエチル - 2, 2 - ジメチルスクシナート、ジエチル - 2

10

20

30

40

50

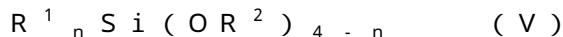
- エチル - 2 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - エチル - 2 - メチルスクシナート、ジエチル - 2 - (シクロヘキシルメチル) - 3 - エチル - 3 - メチルスクシナート、ジイソブチル - 2 - (シクロヘキシルメチル) - 3 - エチル - 3 - メチルスクシナートおよびその組み合わせからなる群から選択されることができる。

【 0 0 3 3 】

内部供与体と併せて、2つ以上の外部電子供与体を触媒と組み合わせて使用することもできる。外部電子供与体としては、これに限定されるものではないが、有機ケイ素化合物、例えばテトラエトキシシラン (TEOS)、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン (MCMS)、プロピルトリエトキシシラン (PTES) およびジシクロペンチジメトキシシラン (DCPMS) が挙げられる。内部型および外部型の電子供与体は、例えば米国特許第 4, 535, 068 号明細書 (US 4, 535, 068); 米国特許第 4, 218, 339 号明細書 (US 4, 218, 339); 米国特許第 4, 395, 360 号明細書 (US 4, 395, 360); 米国特許第 4, 328, 122 号明細書 (US 4, 328, 122); 米国特許第 4, 473, 660 号明細書 (US 4, 473, 660); 米国特許第 5, 652, 303 号明細書 (US 5, 652, 303); および米国特許第 6, 087, 459 号明細書 (US 6, 087, 459) に記載されている。外部電子供与体は、立体規則性を制御する役割を果たす。この立体規則性は、所与の系において製造されるアタクチックポリマーに対するアイソタクチックポリマーの量に影響を与える。より立体規則性が高いアイソタクチックポリマーはより結晶性が高く、これによって高い曲げ弾性率を有する材料がもたらされる。また、高結晶性のアイソタクチックポリマーは、重合時の水素応答の低減の結果として、より低い MFR を示す。所与の外部電子供与体の立体規制能力と水素応答とは直接的に関連しており、反比例する。例えば、DCPMS 供与体は PTES 供与体よりも大幅に低い水素応答を示すが、PTES よりも著しく高い水準の立体規則性をもたらす。

【 0 0 3 4 】

外部電子供与体のうち1つ以上は、一般式 (V) :



[式中、

R¹ および R² は、独立して炭化水素基を表し、かつ

n は、1、2、または3である]

の有機ケイ素化合物を含むことができる。

【 0 0 3 5 】

適した有機ケイ素化合物の例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、t - ブチルメチル - n - ジエトキシシラン、t - ブチルメチルジエトキシシラン、t - アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス - o - トリルジメトキシシラン、ビス - m - トリルジメトキシシラン、ビス - p - トリルジメトキシシラン、ビス - p - トリルジメトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t - ブチルトリエトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2 - ノルボルナントリエトキシシラン、2 - ノルボルナンメチルジメトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、トリメチルフェノキシシラン、メチルアリルオ

キシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシランおよび/またはジメチルテトラエトキシジシロキサンが挙げられる。

【0036】

nが0、1または3である有機ケイ素化合物の適した例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシランおよび/または2-ノルボルナントリエトキシシランが挙げられる。

10

【0037】

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

20

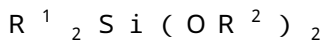
【0038】

上記で開示された有機ケイ素化合物は、こうした有機ケイ素化合物へと変化する化合物をオレフィンの重合または予備重合時に添加する、というようにして使用されることもできるし、こうした有機ケイ素化合物をオレフィンの重合または予備重合時にその場で形成させることもできる。

【0039】

より具体的には、ベースポリプロピレンの製造は、2つの外部電子供与体の使用を含むことができる。この2つの外部電子供与体は、本明細書に記載の外部電子供与体のいずれから選択されてもよい。しかし、特定の一実施形態においては、第1の外部電子供与体は、式

30



[式中、

それぞれのR¹は、独立して、1個から10個までの炭素原子を含む炭化水素基であり、その際、Siに隣接する炭素は、第2級炭素原子または第3級炭素原子であり、かつ、それぞれのR²は、独立して、1個から10個までの炭素原子を含む炭化水素基である]を有し、かつ第2の外部電子供与体は、式



[式中、

それぞれのR³およびR⁴は、独立して、1個から10個までの炭素原子を含む炭化水素基であり、かつ、nは、1、2または3である]を有し、その際、第2の外部電子供与体は、第1の外部電子供与体とは異なる。

40

【0040】

第1の外部電子供与体および第2の外部電子供与体は、テトラエトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジシクロペンチジメトキシシランおよびその組み合わせからなる群から選択されることができる。チーグラ-ナッタ触媒系は、外部電子供与体の全モル%を基準として、2.5モル%から50モル%未満の第1の外部電子供与体と、50モル%を上回る第2の外部電子供与体とを含むこと

50

ができる。

【0041】

2つの外部電子供与体AおよびBは次のように選択されることができ、すなわち、固体チタン触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分と組み合わせられた第1の外部電子供与体(A)の存在下でプロピレンと任意のコモノマーとを重合して得られるポリプロピレンのメルトフローレート(MFR、ASTM D1238 2.16kg、230) (A)と、外部電子供与体(A)を使用する場合と同一の条件下で第2の外部電子供与体(B)の存在下でプロピレンと任意のコモノマーとを重合して得られるポリプロピレンのMFR(B)とが、以下：

$$1.2 \log [MFR(B) / MFR(A)] \leq 1.4$$

の関係に従うように選択されることができ、

【0042】

電子供与体触媒成分の調製に使用されることができ、外部電子供与体は、固体チタン触媒成分の調製において使用される電子供与体であることができる。好ましくは、外部電子供与体(A)および(B)のそれぞれが、有機ケイ素化合物を含むことができる。

【0043】

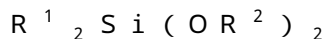
任意の実施形態におけるベースポリプロピレンの製造方法は、プロピレンモノマー(および/またはコモノマー)を本明細書に記載されるようなプロピレン重合条件で触媒系と接触させることにより、ベースポリプロピレンであって、

該ベースポリプロピレンの少なくとも94.0質量%、または96.0質量%、または98.0質量%、または99.0質量%、または99.2質量%、または99.6質量%、または99.8質量%、または100質量%のプロピレンと、

5を上回る(または本明細書に記載されるような)MWDと、

190で伸長レオメーターを使用して測定された(後述)、190での、少なくとも15cNの、もしくは少なくとも20cNの、もしくは少なくとも30cNの、もしくは少なくとも40cNの、もしくは少なくとも50cNの、または、10cN、もしくは20cN、もしくは30cN、もしくは40cNから、50cN、もしくは60cN、もしくは80cN、もしくは150cNまでの範囲内の熔融強度と、

を含むベースポリプロピレンを製造することを含み、その際、前記触媒系は、好ましくは、非芳香族の内部電子供与体を含むチーグラ-ナツタ触媒と、異なる有機ケイ素化合物を含む第1の外部電子供与体および第2の外部電子供与体とを含む。第1の外部電子供与体は、式



[式中、

それぞれのR¹は、独立して、1個から10個までの炭素原子を含む炭化水素基であり、その際、Siに隣接する炭素は、第2級炭素原子または第3級炭素原子であり、かつ、それぞれのR²は、独立して、1個から10個までの炭素原子を含む炭化水素基である]を有することができ、かつ、第2の外部電子供与体は、式



[式中、

それぞれのR³およびR⁴は、独立して、1個から10個までの炭素原子を含む炭化水素基であり、かつ、

nは、1、2または3である]

を有し、その際、第2の外部電子供与体は、第1の外部電子供与体とは異なる。

【0044】

本開示による重合方法は、プロピレンと触媒系とを重合条件下に接触させることを含むことができる。この重合方法は、予備重合工程を含むことができる。この予備重合は、非芳香族の内部電子供与体を有機アルミニウム助触媒の少なくとも一部と組み合わせることを含むことができ、その際、外部電子供与体の少なくとも一部が存在し、その際、この触媒系は、後続の「主」重合方法において使用さ

10

20

30

40

50

れる濃度よりも高い濃度で使用される。

【0045】

予備重合における触媒系の濃度は、チタン原子として計算して、不活性化水素媒体 1 リットル当たり 0.01 ミリモルから 200 ミリモルまでであることができ、より好ましくは、不活性化水素媒体 1 リットル当たり 0.05 ミリモルから 100 ミリモルまでであることができる。有機アルミニウム助触媒は、存在するチタン触媒 1 g 当たり 0.1 g から 500 g までのポリマーを製造するのに十分な量で存在することができ、より好ましくは、存在するチタン触媒 1 g 当たり 0.3 g から 300 g までのポリマーを製造するのに十分な量で存在することができ、かつ、触媒成分中に存在するチタン原子 1 モル当たり 0.1 モルから 100 モルまで存在することができ、より好ましくは、触媒成分中に存在するチタン原子 1 モル当たり 0.5 モルから 50 モルまで存在することができる。

10

【0046】

予備重合は、オレフィンおよび触媒成分が存在する不活性化水素媒体中で温和な条件下で行われることができる。用いられる不活性化水素媒体の例としては、脂肪族炭化水素、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンおよびケロシン；脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタン；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン；ハロゲン化炭化水素、例えば塩化エチレン、クロロベンゼン；ならびにその混合物が挙げられる。予備重合に使用されるオレフィンは、主重合に使用されるオレフィンと同一のものであってもよい。

20

【0047】

予備重合の反応温度は、生じる予備重合体が不活性化水素媒体中で実質的に溶解しない点であることができ、これは、-20 から +100 まで、または -20 から +80 まで、または 0 から 40 までであることができる。

【0048】

予備重合中に、分子量調節剤、例えば水素を使用することができる。分子量調節剤は、望ましくは、予備重合により得られる重合体が目的生成物と一致した特性を示すような量で使用されることができる。予備重合は、チタン触媒 1 g 当たり 0.1 g から 1000 g までのポリマーが形成されるように行われることができ、より好ましくは、チタン触媒 1 g 当たり 0.3 g から 300 g までのポリマーが形成されるように行われることができる。

30

【0049】

オレフィンの重合は、気相、液相、バルク相、スラリー相またはそのいずれかの組み合わせで行われることができる。特に、重合はスラリー重合により行われることができ、その際、反応溶媒として不活性化水素を使用することができ、また溶媒として反応条件下で液体のオレフィンを使用することもできる。

【0050】

この重合方法は、チタン触媒成分と、内部電子供与体と、有機アルミニウム助触媒と、2つの外部電子供与体とを、主重合の際に、主重合の前に、例えば予備重合の際に、またはその組み合わせで、互いに接触させることを含むことができる。これらを主重合の前に接触させる場合、これらの成分のうちいずれか2つ以上を自由に選択して接触させることができる。これらの成分のうち2つ以上を個々にまたは部分的に接触させ、次いですべてを互いに接触させて、触媒系を製造することができる。

40

【0051】

触媒系成分を重合の前に不活性ガス雰囲気中で互いに接触させることもできるし、個々の触媒成分をオレフィン雰囲気中で互いに接触させることもでき、またそのいずれの組み合わせも可能である。また、重合中に水素を使用することで、得られるポリマーの分子量およびその他の特性を制御することができる。

【0052】

重合条件は、20 から 200 までの、より好ましくは 50 から 180 までの重

50

合温度と、大気圧から 100 kg/cm^2 までの、より好ましくは 2 kg/cm^2 から 50 kg/cm^2 までの圧力とを含むことができる。本開示による重合方法は、バッチ式で行われてもよいし、半連続式で行われてもよいし、連続式で行われてもよい。重合は、様々な内部電子供与体、様々な外部電子供与体および/または様々な触媒系を利用して、様々な反応条件下に、2つ以上の反応器を使用して、2段階以上で行われることができる。

【0053】

本開示によるベースポリプロピレンは、バルク連続反応器内で製造されることができる。本開示の1つ以上の実施形態によれば、塩化マグネシウム担持チタン触媒を含む触媒系が利用される。触媒調製は、プロピレン重合用の立体特異性の活性触媒を得るために当技術分野で知られている条件下で、触媒固体と、トリエチルアルミニウムと、外部電子供与体系とを接触させることによって、その場で連続的に行われることができる。次いで、この活性化触媒を予備重合反応器に連続的に供給することができ、そこで、触媒1g当たりポリマーが約100gから約400gの製造効率となるように、プロピレン中で連続的に重合を行う。この予備重合された触媒を、次いでバルクスラリー反応器に連続的に供給することができ、そして重合を、例えば90分間から120分間までの滞留時間にわたって70 から80 までで継続させることができる。次いで、反応スラリー（バルクプロピレン中のホモポリマー粒状物）を反応器から除去することができ、そしてこのポリマー粒状物を液体プロピレンから連続的に分離する。次いで、コンパウンディングおよび/または機械的特性のために粒状物を製造すべく、このポリマー粒状物を未反応モノマーから分離することができる。ベースポリプロピレンのメルトフローレートを制御するために、反応器内で水素を使用することができる。

【0054】

いずれの場合にも、ベースポリプロピレンは、本明細書に記載の望ましい特性を示す。任意の実施形態におけるベースポリプロピレンのメルトフローレート（MFR）は、 15 g/10分未満 、もしくは 10 g/10分未満 、もしくは 8 g/10分未満 、もしくは 6 g/10分未満 、もしくは 4 g/10分未満 であるか、または、任意の実施形態において、 0.50 g/10分 、もしくは 0.80 g/10分 、もしくは 1.0 g/10分 から、 2 g/10分 、もしくは 4 g/10分 、もしくは 8 g/10分 、もしくは 10 g/10分 、もしくは 15 g/10分 までの範囲内である。任意の実施形態において、ベースのポリプロピレンの重量平均分子量（ M_w ）は、 $100,000 \text{ g/モル}$ 、または $150,000 \text{ g/モル}$ 、または $200,000 \text{ g/モル}$ 、または $250,000 \text{ g/モル}$ から、 $500,000 \text{ g/モル}$ 、または $550,000 \text{ g/モル}$ 、または $600,000 \text{ g/モル}$ 、または $800,000 \text{ g/モル}$ までの範囲内である。任意の実施形態において、本発明において有用な望ましいベースポリプロピレンのz平均分子量（ M_z ）は、 $800,000 \text{ g/モル}$ 、または $1,000,000 \text{ g/モル}$ 、または $1,100,000 \text{ g/モル}$ から、 $1,300,000 \text{ g/モル}$ 、または $1,400,000 \text{ g/モル}$ 、または $1,500,000 \text{ g/モル}$ 、または $1,800,000 \text{ g/モル}$ 、または $2,000,000 \text{ g/モル}$ までの範囲内にあり、かつ、z平均分子量と重量平均分子量との比率（ M_z/M_w ）は、2.8を上回るか、もしくは2.9を上回るか、もしくは3.0を上回るか、または、2.8、もしくは2.9、もしくは3.0、もしくは3.5から、4.0、もしくは4.5、もしくは5.0までの範囲内であり、ここで、2.8を上回る値は高分子量のテイルを示す。

【0055】

有用なベースポリプロピレンは、他の望ましい特性を示すことができる。任意の実施形態において、ベースポリプロピレンは、 20 MPa 、または 25 MPa 、または 30 MPa 、または 25 MPa から、 40 MPa 、または 45 MPa 、または 50 MPa 、または 55 MPa 、または 80 MPa までの範囲内の引張降伏強さを示す。任意の実施形態において、ベースポリプロピレンは、 1800 MPa 、または 1900 MPa 、または 2000 MPa から、 2100 MPa 、または 2200 MPa 、または 2400 MPa 、または 2600 MPa までの範囲内の1%割線曲げ弾性率を示す。そして上述したように、任意

の実施形態において、ベースポリプロピレンは、190 で、少なくとも15 cNの、もしくは20 cNの、もしくは30 cNの、もしくは40 cNの、もしくは50 cNの、または、10 cN、もしくは20 cN、もしくは30 cN、もしくは40 cNから、50 cN、もしくは60 cN、もしくは80 cN、もしくは150 cNまでの範囲内の溶融強度を示す。これらのパラメーターは、以下に説明するように測定される。

【0056】

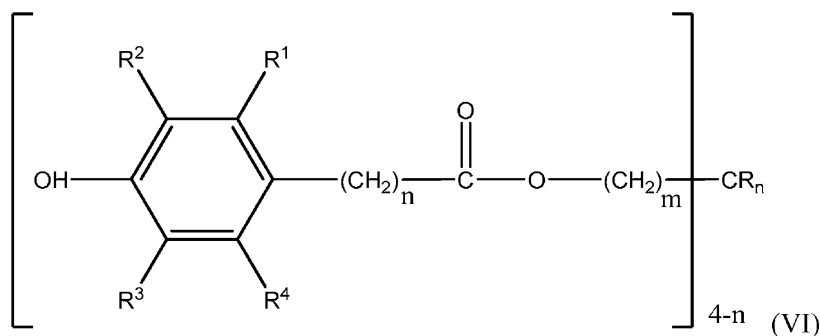
酸化防止剤および捕捉剤

任意の実施形態におけるベースポリプロピレンに、好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤が、そして適宜少なくとも1つのアルキルラジカル捕捉剤がブレンドされる。「ヒンダードフェノール系」および「リン系」の酸化防止剤（「一次」酸化防止剤および「二次」酸化防止剤）は、当技術分野において、例えば、European TAPPI PLACE Conference、イタリア国ローマ、2003年5月12日～14日（Ciba Specialty Chemicals）における、Stricker et al. "New Stabilizer solutions for polyolefin film grades"；欧州特許出願公開第1736506号明細書（EP 1736506 A1）；米国特許第2005/0043450号明細書（US 2005/0043450）；および米国特許第2006/0128849号明細書（US 2006/0128849）に、十分に記載されている。望ましくは、本明細書に記載されるベースポリプロピレンには、少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤および少なくとも1つのリン系酸化防止剤がブレンドされ、最も好ましくはアルキルラジカル捕捉剤もブレンドされる。

【0057】

より具体的には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、つまり「一次」酸化防止剤は、いかなる実施形態においてもHO-Ph-R構造を有する化合物を含み、その際、「Ph」は、アルキル基で置換されていてもよいフェニル基であり、「R」は、アルキル基、ケトン基またはカルボキシレート含有基のいずれであってもよい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤に関する任意の実施形態における特に好ましい構造は、構造（VI）：

【化2】



[式中、

それぞれのR¹からR⁴までは、独立して、水素およびC₁～C₁₂のアルキルから選択され、より好ましくは、水素およびC₄～C₁₀のアルキルから選択され、最も好ましくは、水素、およびC₃～C₈の第2級または第3級のアルキルから選択され；かつ、nは、0、1、2または3であり；

n+mは、独立して、1から5または10までの範囲内であり；かつ

Rは、R¹について定義された通りである]

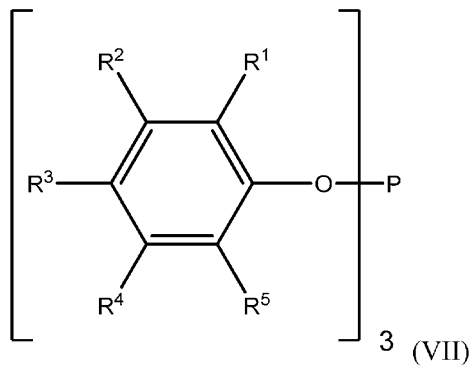
から選択される。このようなリン系酸化防止剤の一例は、BASF社からのイルガノックス（Irganox）（登録商標）1010である。

【0058】

より具体的には、リン系酸化防止剤、つまり「二次」酸化防止剤は、いかなる実施形態においてもP(OR)₃構造を有する化合物を含み、その際、それぞれのRは、独立して

、炭化水素基から選択され、より具体的には、 $C_5 \sim C_{20}$ のアルキル、アリール、アルキルアリールおよびアリールアルキルから選択される。リン系酸化防止剤に関する任意の実施形態における特に好ましい構造は、構造(VII)：

【化3】



10

[式中、

それぞれの R^1 から R^5 までは、独立して、水素および $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルから選択され、より好ましくは、水素および $C_4 \sim C_{10}$ のアルキルから選択され、最も好ましくは、水素、および $C_3 \sim C_8$ の第2級または第3級アルキルから選択される]





から選択される。このようなリン系酸化防止剤の一例は、Ciba社またはBASF社からのイルガフォス(Irgafos)(登録商標)168である。

20

【0059】





好ましくは、これらの一次酸化防止剤および二次酸化防止剤は、成分の全質量を基準として500ppm、もしくは600ppm、もしくは700ppm、もしくは800ppmから、1000ppm、もしくは1200ppm、もしくは1600ppm、もしくは2000ppm、もしくは2500ppm、もしくは3000ppmまでの範囲内で、本発明の組成物中に独立して存在するか、または本発明の方法においてブレンドして使用される。

【0060】

「アルキルラジカル捕捉剤」とは、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン含有化合物、ラクトン、ラクトン含有化合物、クロマノールおよびクロマノール含有化合物から選択される化合物または化合物の組み合わせであり、アルキルラジカル化合物と反応しうることによって該アルキルラジカル化合物を中和する(ラジカル中心が存在しない)ものである。より好ましくは、アルキルラジカル捕捉剤は6-クロマノール含有化合物から選択され；最も好ましくは、トコフェロールおよびその誘導体(例えば、、、、 および $C_{10} \sim C_{26}$ 側鎖)から選択される。

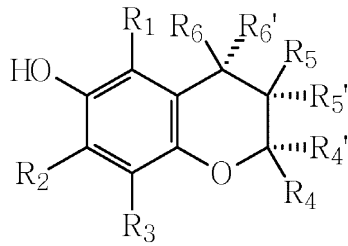
30

【0061】

最も好ましくは、アルキルラジカル捕捉剤は、6-クロマノール含有化合物から選択される。極めて望ましい化合物は、トコフェロールおよびその誘導体(例えば、、、、 および $C_{10} \sim C_{26}$ 側鎖)から選択される。例えば、望ましい6-クロマノール含有化合物は、式(VIII)：

40

【化4】



(VIII)

10

[式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_6 / R_6' のそれぞれは、独立して、水素、および C_{10} の直鎖状アルキル基または分岐鎖状アルキル基から選択され、最も好ましくは、水素、ならびに C_{10} の直鎖状および分岐鎖状アルキル基から選択され、より好ましくは、水素およびメチル基から選択され；かつ、

R_4 および R_5 (ならびに R_4' および R_5') のそれぞれは、独立して、水素、および C_{30} の直鎖状または分岐鎖状アルキル基から選択され、より好ましくは、 R_4 または R_5 (ならびに R_4' および R_5') のいずれか一方は、独立して、 $C_{8} \sim C_{24}$ の分岐鎖状アルキル基から選択され、最も好ましくは、 R_4 または R_5 (ならびに R_4' および R_5') のいずれか一方は、独立して、 $C_{10} \sim C_{20}$ の分岐鎖状アルキル基から選

20

択され、その際、 R_4 または R_5 のもう一方は水素である。例えば、トコフェロールの場合には、 R_1 、 R_2 および R_3 のそれぞれはメチル基であることができ、一方で R_5 および R_6 は水素であり、かつ R_4 は分岐鎖状の $C_{14} \sim C_{18}$ の基である。 R_4 炭素での立体化学は重要ではなく、これはキラル中心の混合物であることができる。]

【0062】

「分岐部」は、主炭素鎖に沿った少なくとも1つの炭素上のいかなるアルキル基であってもよく、好ましくは主炭素鎖に沿った少なくとも1つの炭素上のメチル基であることができる。

【0063】

より長い R_4 および / または R_5 上の置換基または分岐部は、主炭素鎖に沿った少なくとも1つの炭素上のいかなるアルキル基であってもよく、好ましくは主炭素鎖に沿った少なくとも1つの炭素上のメチル基であることができる。最も好ましいアルキルラジカル捕捉剤は、dl-トコフェロールおよびその塩、ならびに $C_{10} \sim C_{30}$ (R_1 から R_4 までおよび / または R_6 基のいずれか) の誘導體である。商業的な一例は、BASF社からのイルガノックス (Irganox) (登録商標) E201 (3, 4-ジヒドロ-2, 5, 7, 8-テトラメチル-2-(4, 8, 12-トリメチルトリデシル)-2H-1-ベンゾピラン-6-オール、トコフェロール、すなわち「ビタミンE」) である。アルキルラジカル捕捉剤は、成分の全質量を基準として 5 ppm、もしくは 20 ppm、もしくは 50 ppm、もしくは 100 ppm から、200 ppm、もしくは 400 ppm、もしくは 800 ppm、もしくは 1000 ppm、もしくは 2000 ppm、もしくは 3000 ppm、もしくは 4000 ppm までの範囲内で、本発明の組成物中に存在するか、または本発明の方法においてブレンドされて使用される。

30

40

【0064】

この一次酸化防止剤と二次酸化防止剤とアルキルラジカル捕捉剤との固形のブレンドを、さらに、酸捕捉剤、例えばステアリン酸カルシウムおよび / または他の脂肪酸塩、酸化亜鉛および / または天然もしくは合成のヒドロタルサイト、例えば DHT-4A と組み合わせることができる。最も好ましくは、1つ以上の酸捕捉剤化合物が、成分の全質量を基準として 400 ppm、または 500 ppm から、1000 ppm、または 2000 ppm までの範囲内で存在する。

50

【0065】

アルキルラジカル捕捉剤は、液体および/または溶液の形態であることができる。メルトブレンドすべきベースポリプロピレンに、成分を固形物の形態で添加することが望ましい場合がある。このように、任意の実施形態において、アルキルラジカル捕捉剤を、「不活性」成分、例えば他のポリマー（例えばポリプロピレン、ポリエチレンもしくはその組み合わせ）、フィラー、例えばタルクもしくはシリカ、または他の成分、例えば本明細書に記載の他の酸化防止剤および/または酸捕捉剤との混合によって固形物にする。好ましくは、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤およびアルキルラジカル捕捉剤を固形のペレット、粒体または粉末にし、かつそのような固形物の形態でベースポリプロピレンと組み合わせる。このように、任意の実施形態において、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、アルキルラジカル捕捉剤、ポリマーおよび酸捕捉剤から選択されるいずれかの成分のうち少なくとも2つを、好ましくはメルトブレンドの前に固形物にし、かついずれの場合にも、固形物、例えば粉末または粒体にし、そのようにしてこれらを溶融押出しの前にベースポリプロピレンに添加することができる。したがって、例えば、1つ以上のヒンダードフェノール化合物をアルキルラジカル捕捉剤と一緒にして固形物にし、次いでベースポリプロピレンと組み合わせ、リン系酸化防止剤および/または酸捕捉剤を別個に添加することができる。あるいは、1つ以上のヒンダードフェノール化合物およびリン系酸化防止剤をアルキルラジカル捕捉剤と組み合わせて固形物にし、この固形物を、酸捕捉剤を伴うかまたは伴わずにベースポリプロピレンに添加することもできる。

10

【0066】

任意の実施形態において、メルトブレンドに有用なポリプロピレン組成物は、ベースポリプロピレンと、少なくとも1つの一次酸化防止剤と、少なくとも1つの二次酸化防止剤と、少なくとも1つの酸捕捉剤と、アルキルラジカル捕捉剤とのブレンドを含むか、または実質的にこれからなるか、またはこれからなる。「実質的に~からなる」とは、ベースポリプロピレンがこれらの添加剤を本明細書に記載の水準以内で含むとともに、例えば着色剤、フィラー、核形成剤、UV安定剤、高分子エラストマー（例えば、EPゴム、EPDM、プラストマー）、LDPE等といった当技術分野で知られている1つ以上の他の添加剤を（組成物全体の質量を基準として）4質量%未満、または2質量%未満、または1質量%未満、または0.5質量%未満で含むことを意味する。

20

【0067】

メルトブレンドの方法

好ましくは、ベースポリプロピレンは、その溶融強度を保持するための条件下に、酸化防止剤およびアルキルラジカル捕捉剤とメルトブレンドされる。特に、本方法および/または添加剤は、ベースポリプロピレンのポリマー鎖の分解、特にベースポリプロピレンの高分子量部分の分解の低減により溶融強度が保持されるように調整される。好ましい実施形態においては、本発明の方法は、ベースポリプロピレン、上記の量の一次酸化防止剤および二次酸化防止剤、ならびに上記の量のアルキルラジカル捕捉剤を、メルトブレンドされたポリプロピレンのペレットを形成するのに望ましい任意の順序で合一し、かつこれらの成分をメルトブレンドすることを含む。「メルトブレンド」とは、成分を、加熱要素および/せん断力により、例えば単軸または二軸スクリー推し機内で望ましい溶融温度にまで加熱することを意味する。任意の実施形態において、固体および/または液体の成分を混合してドライブレンドを形成し、そして推し機に取り付けられたホッパーに加える。好ましくは、酸化防止剤およびアルキルラジカル捕捉剤を、ブレンドによって、固形のペレットにすることによって、または他の手段によって、固形物にする。この固形物は、酸捕捉剤を含むこともできる。

30

40

【0068】

その後、このブレンドを、推し機、例えば単軸または二軸スクリー推し機に供給することで、せん断力によって、1つ以上の推し機バレルからの付加的な加熱を伴って、または伴うことなく、該ブレンドのうちの少なくともポリプロピレン成分の、そして恐らくは他の成分のうちの1つまたはすべての、溶融物が形成される。これらの成分を推し機内で

50

均質に混合し、その際、メルトブレンドされたポリプロピレンのペレットを切断するのに適したダイ区域から熔融材料が出る（その際に材料が冷却される）までの間、少なくともポリプロピレンは熔融状態にある。

【0069】

任意の実施形態において、本発明は、供給区域（ポリマーが押出機に入る箇所、押出機の長さの最初の10%）から、ダイ区域（熔融ポリマーが押出機から出る箇所、押出機の長さの最後の10%）までの温度制御された長さを有する押出機内でベースポリプロピレンおよび酸化防止剤をメルトブレンドし、その際、前記供給区域での初期熔融温度は180未満（または下記の通り）であり、かつ前記ダイ区域での最終熔融温度は少なくとも210（または下記の通り）であることを含む。任意の実施形態において、供給区域でのポリマー熔融物の温度は、好ましくは180未満、もしくは175未満、もしくは170未満、もしくは165未満、もしくは160未満であるか、または、160、もしくは165、もしくは170、もしくは175、もしくは180から、190、もしくは200、もしくは205、もしくは210までの範囲内である。任意の実施形態において、ダイ区域でのポリマー熔融物の温度は、好ましくは、少なくとも210、もしくは少なくとも220、もしくは少なくとも240であるか、または、210、もしくは220、もしくは240から、260、もしくは280、もしくは290、もしくは300までの範囲内である。好ましくは、押出機には、バレルの温度を調節するために、冷却装置、例えば水循環部が備えられており、最も好ましくは、温度を様々な段階で独立して制御することができる冷却装置が備えられている。また、ペレットを冷却するために、および熔融物またはペレット形成から生じる水溶性物質を抽出するために、水等の冷却液を使用することもできる。

10

20

【0070】

メルトブレンドに使用される押出機の背圧を最小限に抑えることが望ましい。任意の実施形態において、押出機にはスクリーンパックが存在しないか、または存在する場合には、粗さは、少なくとも80メッシュであるかもしくは少なくとも40メッシュである。また、押出機の背圧を低減するために、押出機のモーター負荷を低減することができる。

【0071】

任意の実施形態において、こうした処理を行った後のベースポリプロピレンの特性は、処理前の特性と同一、ないし、測定された特性の当初の値（例えば、ヘーズ、透明度、引張強さ、弾性率、メルトフローレート、熔融強度等）の±2%以内、±4%以内、±6%以内、±10%以内、±15%以内、または±20%以内であり；つまり、本明細書に記載されたメルトブレンドされたポリプロピレンの測定された特性は、ベースポリプロピレンに関して測定された同一の特性に対してこれらの許容差の範囲内にある。

30

【0072】

特定の成分をベースポリプロピレンとメルトブレンドして一次マスターバッチを形成し、これをさらに他の成分とブレンドして本発明のメルトブレンドされたポリプロピレンを形成することができる。例えば、ベースポリプロピレンを一次および/または二次酸化防止剤とメルトブレンドしてマスターバッチを形成し、これをその後、所望の量のアルキルラジカル捕捉剤とブレンドすることができる。また、ベースポリプロピレンおよびアルキルラジカル捕捉剤からマスターバッチを形成し、次いでこのマスターバッチに一次および/または二次酸化防止剤を後からブレンドすることもできる。マスターバッチを作製するためのメルトブレンドは、最終的なメルトブレンドされたポリプロピレンを形成するのに用いられる温度と同一の温度で行われてもよいし、これとは異なる温度で行われてもよい。

40

【0073】

望ましくは、例えばメルトブレンドを行うために使用される押出機への供給に用いられる供給区域のブランケットングにより、メルトブレンド方法から酸素が排除される。また、酸素を押出機全体から排除することもできる。酸素の排除は、いずれかの手段により、例えば、押出機および/または付属装置の所望の1つまたは複数の部分に、不活性ガス

50

、例えば窒素、アルゴンまたはそのいくつかの組み合わせでブランケットングを施すことにより、行われることができる。

【0074】

任意の実施形態において、本明細書に記載のメルトブレンドされたポリプロピレンには、フリーラジカル生成化合物および/または有機過酸化物は存在しておらず、また他の実施形態においては、これらが本明細書に記載のメルトブレンド方法における成分（例えば、ペルオキシジカーボナート、ジベンゾイルペルオキシド等）として添加されることはない。

【0075】

いずれの場合にも、メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するためのベースポリプロピレンのメルトブレンドを、温度勾配下に行うことができる。任意の実施形態において、少なくとも、メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するために使用されるベースポリプロピレンを、装置を介して、例えば押出機であって、該押出機の開始段階（該押出機の長さの最初の10%）から該押出機の最終段階（該押出機の長さの最後の10%）までの長さにならって、少なくとも80の、もしくは少なくとも85の、もしくは少なくとも90の、もしくは少なくとも95の、または、80、もしくは85、もしくは90から、95、もしくは100、もしくは105、もしくは110、もしくは120までの範囲内の温度変化が存在する長さ（すなわち、供給区域からダイまでの長さ）を有する押出機を介して、メルトブレンドする。例えば、押出機の入口で、溶融ポリマーの溶融温度は、160から210までの範囲内であり、かつ該押出機の出口（ダイ）での該溶融ポリマーの溶融温度は、210から300までの範囲内である。

【0076】

メルトブレンドされたポリプロピレン

いずれの場合にも、得られるメルトブレンドされたポリプロピレン組成物も、本明細書に開示される本発明の一態様である。好ましくは、メルトブレンドされたポリプロピレンは、15g/10分未満のMFR（230/2.16kg）、および5から16までの範囲内の分子量分布（ M_w/M_n ）を有し、その際、メルトブレンドされたポリプロピレンの特性は、該メルトブレンドされたポリプロピレンがメルトブレンドされる前（該メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するのに使用された「ベースポリプロピレン」）と同一であるかまたは実質的に同一である。

【0077】

「実質的に同一である」とは、こうした処理を行った後のベースポリプロピレンの特性が、処理前の特性と同一、ないし、測定された特性の当初の値の±2%以内、±4%以内、±6%以内、±10%以内、±15%以内、または±20%以内であることを意味し；より具体的には、本発明の任意の実施形態において、メルトブレンド時の、ベースポリプロピレンに対するメルトブレンドされたポリプロピレンの溶融強度の低下は、20%未満であるか、または15%未満であるか、または10%未満である。

【0078】

好ましくは、一次および二次酸化防止剤、ならびにアルキルラジカル捕捉剤は、メルトブレンドされたポリプロピレンとの均質なブレンドであり、かつ、少なくともメルトブレンド方法のいずれかの時点で存在する。これらの成分のうちのいずれか1つ以上の一部またはすべてが、系および/またはベースポリプロピレン自体の中の不純物に由来しうる、溶融ポリマーおよび/または炭素ラジカル種の中または周囲に溶解した酸素としての種と反応する可能性がある。したがって、任意の実施形態において、本発明は、本明細書に記載のベースポリプロピレンを含むとともにさらに、本明細書に開示された量での、少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、5ppmから4000ppmまでの範囲内の、もしくは本明細書に記載の他の量でのアルキルラジカル捕捉剤と、オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせとの反応生成物（ここで、該反応生成物は互いの反応生成物である）を含む（または実質的にこ

10

20

30

40

50

れらからなる、またはこれらからなる)、メルトブレンドされたポリプロピレンを含む。「オキシジェネート」とは、酸素および/または1つ以上の酸素原子を含む炭化水素を意味し;「炭素ラジカル」とは、炭素ベースのラジカルを少なくとも1つ有するいずれかの炭化水素またはポリマー鎖を意味する。最も好ましくは、アルキルラジカル捕捉剤および酸化防止剤によって、ベースポリプロピレンがいずれかのオキシジェネートまたは炭素ラジカルと反応することが防止されることで、該ベースポリプロピレンは、該ベースポリプロピレンがメルトブレンドされる前と同一のままに保たれる。

【0079】

「反応生成物」とは、酸化防止剤および/または捕捉剤が、それ自体と、他の添加剤と、炭素ラジカルと、および/または、例えばメルトブレンドの中または周囲に存在しうる酸素から誘導されるオキシジェネートと化学的に反応するような温度および/またはせん断応力にさらされた該酸化防止剤および/または捕捉剤の生成物を意味する。「反応生成物」とは、分解生成物と称されることもできる。望ましくは、メルトブレンドの間の温度およびせん断応力が高いために炭素および/またはオキシジェネートラジカルが生じる際に、これらとアルキルラジカル捕捉剤とが反応することで、こうしたラジカルによるベースポリプロピレンの分解やその分子量の低減、あるいは該ベースポリプロピレンの特性の変化が防止される。したがって、好ましくは、メルトブレンドによって、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤およびアルキルラジカル捕捉剤のうちの1つ以上の反応生成物が生じるが、ベースポリプロピレンはこの反応には関与しない。

【0080】

しかし、酸化防止剤および捕捉剤の存在下であっても、メルトブレンドすべきベースポリプロピレンの若干量が押出機内でラジカル種と反応しうる場合もある。この場合、本発明は、メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するための、

(A) 15 g / 10分未満のMFR (230 / 2.16 kg) および少なくとも5の分子量分布 (M_w / M_n) を有する、ベースポリプロピレンと、

(B) 独立して、500 ppmから3000 ppmまでの範囲内の、少なくとも1つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、少なくとも1つのリン系酸化防止剤と、

(C) 5 ppmから4000 ppmまでの範囲内の、アルキルラジカル捕捉剤と、の反応生成物を含む。好ましくは、メルトブレンド後の特性は、メルトブレンド前に測定された特性の当初の値と実質的に同一である。

【0081】

このように、メルトブレンドされたポリプロピレンは、ベースポリプロピレンに関して記載されたものと類似の特性を示す。任意の実施形態におけるメルトブレンドされたポリプロピレンのメルトフローレート (MFR) は、15 g / 10分未満、もしくは10 g / 10分未満、もしくは8 g / 10分未満、もしくは6 g / 10分未満、もしくは4 g / 10分未満であるか、または、任意の実施形態において、0.50 g / 10分、もしくは0.80 g / 10分、もしくは1.0 g / 10分から、2 g / 10分、もしくは4 g / 10分、もしくは8 g / 10分、もしくは10 g / 10分、もしくは15 g / 10分までの範囲内である。任意の実施形態において、メルトブレンドされたポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w) は、100,000 g / モル、または150,000 g / モル、または200,000 g / モル、または250,000 g / モルから、500,000 g / モル、または550,000 g / モル、または600,000 g / モル、または800,000 g / モルまでの範囲内である。任意の実施形態において、メルトブレンドされたポリプロピレンは、少なくとも5の、もしくは少なくとも6の、または、5、もしくは6、もしくは7から、8、もしくは10、もしくは12、もしくは16までの範囲内の分子量分布 (MWD) を有する。任意の実施形態において、本発明において有用な望ましいメルトブレンドされたポリプロピレンのz平均分子量 (M_z) は、800,000 g / モル、または1,000,000 g / モル、または1,100,000 g / モルから、1,300,000 g / モル、または1,400,000 g / モル、または1,500,000 g / モル、または1,800,000 g / モル、または2,000,000 g / モルまでの範囲内

10

20

30

40

50

にあり、かつ、 z 平均分子量と重量平均分子量との比率(M_z / M_w)は、2.8を上回るか、もしくは2.9を上回るか、もしくは3.0を上回るか、または、2.8、もしくは2.9、もしくは3.0、もしくは3.5から、4.0、もしくは4.5、もしくは5.0までの範囲内であり、2.8を上回る値は高分子量のテイルを示す。

【0082】

有用なメルトブレンドされたポリプロピレンは、他の望ましい特性を示すことができる。任意の実施形態において、メルトブレンドされたポリプロピレンは、20MPa、または25MPa、または30MPa、または25MPaから、40MPa、または45MPa、または50MPa、または55MPa、または80MPaまでの範囲内の引張降伏強さを示す。任意の実施形態において、メルトブレンドされたポリプロピレンは、1800MPa、または1900MPa、または2000MPaから、2100MPa、または2200MPa、または2400MPa、または2600MPaまでの範囲内の1%割線曲げ弾性率を示す。さらに、任意の実施形態におけるメルトブレンドされたポリプロピレンは、190 で、少なくとも15cNの、もしくは少なくとも20cNの、もしくは少なくとも30cNの、もしくは少なくとも40cNの、もしくは少なくとも50cNの、または、10cN、もしくは20cN、もしくは30cN、もしくは40cNから、50cN、もしくは60cN、もしくは80cN、もしくは150cNまでの範囲内の溶融強度を示す。これらのパラメーターは、以下に説明するように測定される。好ましくは、これらの特性は、メルトブレンド前に測定された特性の当初の値の±2%以内、±4%以内、±6%以内、±10%以内、±15%以内、または±20%以内である。

【0083】

望ましくは、実施例に示されているように、本発明の方法によって、比較的高温で、例えば約210 で、または約220 で、または約240 で、または約250 で、または約260 およびそれよりも高い温度で、ベースポリプロピレンの分解が生じないように、好ましくはベースポリプロピレンの分解が押出の最終区域あるいはダイ区域で生じないように、またはベースポリプロピレンの分解が最小限でしか生じないように、メルトブレンドを行うことが可能となり、このことは、上記で説明した通り、溶融押出時にベースポリプロピレンの特性の変化が生じないかまたはわずかな量でしか生じないことを意味する。このことは、表1におけるデータにおいて、および図1においてグラフにより実証されており、その際、例示的なアルキルラジカル捕捉剤であるビタミンEを一次および二次酸化防止剤と共にベースポリプロピレンに添加した場合に、メルトブレンドの前(「ベースポリプロピレン」と、メルトブレンドの後(「メルトブレンドされたポリプロピレン」と)では、溶融強度が同等であることを確認することができる。

【0084】

メルトブレンドされたポリプロピレン組成物は多くの用途を有し、例えば発泡成形による発泡物品の形成や、熱成形、射出成形、ブロー成形、押出被覆またはメルトボンディング/スパンボンディングといった方法により、様々な物品を形成することができる。

【0085】

本発明の方法および組成物に関して本明細書に開示される多数の記述要素および数値範囲は、本発明を説明するために他の記述要素および数値範囲と組み合わせることができる。さらに、所与の要素に関して、実施例を含む本明細書に記載のいずれかの上限数値と、いずれかの下限数値とを組み合わせることは、このような範囲を認める司法権において可能である。本発明の特徴は、以下の非限定的な実施例において実証される。

【0086】

実施例

ポリマーの分子量(重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 、および z 平均分子量 M_z)および分子量分布(M_w / M_n)を、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて測定する。装置は、示差屈折率検出器(DRI)、オンライン光散乱検出器および粘度計(SEC-DRI-LS-VIS)を具備した、(Waters CorporationまたはPolymer Laboratoriesのいずれかからの)高温サイズ排除クロマト

グラフからなる。特許請求の範囲の目的のために、DRI検出器を使用すべきである。Polymer LaboratoriesのPLgel 10mm Mixed-Bカラム3つを使用する。公称流量は $0.5\text{ cm}^3/\text{分}$ であり、公称注入体積は $300\text{ }\mu\text{L}$ である。135 に保たれたオープン中に、種々の移送導管、カラムおよび示差屈折計(DRI検出器)を収容する。試薬グレードの1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)4リットル中に酸化防止剤としてブチル化ヒドロキシトルエン6gを溶解させることにより、SEC実験用溶剤を調製する。その後、このTCB混合物を $0.7\text{ }\mu\text{m}$ ガラスプレフィルターを通してろ過し、次いで $0.1\text{ }\mu\text{m}$ テフロン(登録商標)フィルターを通してろ過する。その後、SEC開始前に、このTCBをオンライン脱気装置を用いて脱気する。

【0087】

表2に挙げた配合物をいずれも、30mm Werner Pfleiderer二軸スクリー押出機内でコンパウンディングした。スクリー回転数は 160 rpm であり、典型的な出力は、 20 lbs/h であった。これらの配合物を、ホッパーでの窒素パージを行って、表1に示す目標の熔融温度($485^\circ\text{F}/252$ 、 $500^\circ\text{F}/260$ 、および $520^\circ\text{F}/271$)でコンパウンディングした。パレルには、ポリプロピレン熔融物の熔融温度を制御するために冷却器が取り付けられていた。スクリーンパックは、取り外されているか、または粗さが少なくとも80メッシュであるかのいずれかであった。

【0088】

選択したベースポリプロピレンは、ASTM D 1238、条件L(230 、 2.16 kg)に基づいて $1.0\text{ g}/10\text{ 分}$ のメルトフローレートを有するホモポリマーであった。特に、例示的な配合物において使用したベースポリプロピレンはプロピレン誘導単位のホモポリマーであり、これは、米国特許第6,087,459号明細書(US 6,087,459)に記載されているように、プロピルトリエトキシシランおよびジシクロペンチルジメトキシシランの外部供与体ブレンドとともに、アバント(Avant)(登録商標)ZN 168 Mを用いて製造されたものである。

【0089】

この 1.0 のMFRを有するベースポリプロピレンは、 $2.8(\pm 0.2)$ のMWD、 $39\text{ MPa}(\pm 1)$ の引張降伏強さ(ASTM D638、クロスヘッド速度 $50.8\text{ mm}/\text{分}$ ($2.0\text{ インチ}/\text{分}$)、およびゲージ長 50.8 mm (2.0 インチ)、Instronの機器を使用)、 $2050\text{ MPa}(\pm 15)$ の1%割線曲げ弾性率(ASTM D790A、クロスヘッド速度 $1.27\text{ mm}/\text{分}$ ($0.05\text{ インチ}/\text{分}$)、および 50.8 mm (2.0 インチ)の支持スパンを使用、Instronの機器を使用)、および $125(\pm 1)$ のHDT(ASTM D648、荷重 0.45 MPa (66 psi))を有していた。MWDを、上記のようにGPC(DRI)により算出する。

【0090】

またこのベースポリプロピレンは、 $50\text{ cN}(\pm 2)$ の熔融強度を有していた。本明細書における目的のために、特定の温度、例えば 190 でのポリマーの「熔融強度」を、ゴットフェルト(Gottfert)社のレオテンス(Rheotens)熔融強度装置(例えば、ゴットフェルト(Gottfert)社、レオテンス(Rheotens)71.97)を用いて測定した。この測定を、キャピラリーレオメーター(例えば、ゴットフェルト(Gottfert)社、レオグラフ(Rheograph)2002キャピラリーレオメーター)からの、またはキャピラリーダイを備えた押出機からの押出物を 100 mm 押し出した後に、この熔融ポリマースtrandが破断するまで、変速ギヤを用いてギヤ速度を一定の加速度($12\text{ mm}/\text{s}^2$ 、 $10\text{ mm}/\text{s}$ の初期ゼロ力キャリブレーション速度から開始)で増加させてこの押出物を把持することによって行った。Strandにおける力を、リニア可変変位トランスデューサーと組み合わせて天秤ビームを用いて測定した。押出物を延伸させ、次いで破断させるのに要する力が熔融強度と定義される。力をセンチニュートン(cN)で測定した。当技術分野においては、車輪速度の関数としての力の典型的なプロットには、Strandが破断する直前の「レゾナンス」が含まれるこ

10

20

30

40

50

とが知られている。このような場合には、変動間の中線によりプラトローの力を近似した。

【0091】

実施例において使用したベースポリプロピレンの粒状物を、コンパウンディングの前に、500ppmの水準のイルガノックス(Irganox)(登録商標)1010と合した(溶融押出の実施例)。溶融押出中に、表2の添加剤をさらに使用した。質量百分率および/またはppmの値は、成分(ポリプロピレンおよび添加剤)の全質量を基準とする。また、固形物の形態で、ステアリン酸カルシウムおよびDHT-4Aをそれぞれ500ppm加えた。表2に記載のイルガノックス(Irganox)(登録商標)酸化防止剤およびイルガフオス(Irgafos)(登録商標)酸化防止剤の各々を、BASFS社より購入した。レボノックス(Revonox)(登録商標)501を、Chitec Technology社より購入した。最後に、ゲノックス(Genox)(登録商標)EPを、Addivant社より購入した。表2中の試料のコンパウンディング/押出しの間に「実際の」溶融温度を測定する。この測定を、ダイの近傍の押出機の長さの最後の10%で、熱電対温度プローブにより行う。

【0092】

一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、アルキルラジカル捕捉剤、および2つの酸捕捉剤を固形のペレットにし、ベースポリプロピレンとともに押出機に加えた。

【0093】

図1および図2に、本発明のポリプロピレン配合物の溶融押出時の溶融強度の向上を図示する。特に、一次および二次酸化防止剤を用いたメルトブレンド時に、ベースポリプロピレンと共にイルガノックス(Irganox)201(ビタミンE)が存在する場合には、生じるメルトブレンドされたポリプロピレンが、メルトブレンド前の溶融強度の値かまたはその値の近傍の溶融強度を示すことが分かる。500°F(260°C)では、メルトブレンドが520°F(271°C)で行われる場合よりも溶融強度が全体的に高く、本発明によって、520°F(271°C)での溶融強度の大幅な低下が最小限に抑えられることが分かる。

【0094】

表3には、他の望ましいベースポリプロピレンの例が示されており、その際、各行は、本明細書に記載されている有用な「ベースポリプロピレン」の様々な実施形態を表す。

【0095】

【表1】

表1：表2におけるPPと添加剤とのコンパウンディングの例示的な条件

| 温度設定箇所 | °F | °C |
|--------------------|---------|----------|
| 供給区域 | 350 | 177 |
| 区域 1 & 2 | 360 | 182 |
| 区域 3 | 370 | 188 |
| 区域 4 & 5 | 380 | 193 |
| ダイ (ダイ区域) | 400 | 204 |
| ダイまたはダイ近傍で測定した溶融温度 | 表2参照 | 表2参照 |
| スクリー回転数 (rpm) | 160 | 160 |
| 典型的な出力 (lbs/h) | 20 lb/h | 9.1 kg/h |

【0096】

【 表 2 】

表2：酸化防止剤および炭素中心ラジカル捕捉剤とコンパウンディングされたPP

| 試料 識別子 | フェニール系 A/O | | 炭素中心ラジカル捕捉剤 (AO促進剤) | | | | ステアリン酸 カルシウム (ppm) | 目標の 溶融温度 °F (°C) | 実際の 溶融温度 °F (°C) | 190°Cでの Rheotens 溶融強度 (cN) |
|-----------|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----|--------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | Irganox 1010 (ppm) | Irganox 168 (ppm) | Irganox F 201 (ビタミンE) (ppm) | Revinox 501 (ラクトン) (ppm) | Genox EP (ヒドロキシルアミン) (ppm) | | | | | |
| 1-a | 1900 | 2000 | - | - | - | 500 | 485 (252) | 486 (252) | 67.4 | |
| 1-b | 1900 | 2000 | - | - | - | 500 | 500 (260) | 501 (260) | 60.8 | |
| 1-c | 1900 | 2000 | - | - | - | 500 | 520 (271) | 521 (271) | 27.2 | |
| 2-a | 1900 | 2000 | 150 | - | - | 500 | 485 (252) | 485 (252) | 72.8 | |
| 2-b | 1900 | 2000 | 150 | - | - | 500 | 500 (260) | 501 (260) | 72.1 | |
| 2-c | 1900 | 2000 | 150 | - | - | 500 | 520 (271) | 520 (271) | 54.8 | |
| 3-a | 1900 | 2000 | 300 | - | - | 500 | 485 (252) | 485 (252) | 74.2 | |
| 3-b | 1900 | 2000 | 300 | - | - | 500 | 500 (260) | 499 (259) | 68.9 | |
| 3-c | 1900 | 2000 | 300 | - | - | 500 | 520 (271) | 521 (271) | 52.0 | |
| 4-a | 1900 | 2000 | - | 150 | - | 500 | 485 (252) | 485 (252) | 74.0 | |
| 4-b | 1900 | 2000 | - | 150 | - | 500 | 500 (260) | 500 (260) | 65.0 | |
| 4-c | 1900 | 2000 | - | 150 | - | 500 | 520 (271) | 519 (271) | 37.4 | |
| 5-a | 1900 | 2000 | - | - | 1000 | 500 | 485 (252) | 486 (252) | 22.3 | |
| 5-b | 1900 | 2000 | - | - | 1000 | 500 | 500 (260) | 499 (259) | 16.9 | |
| 5-c | 1900 | 2000 | - | - | 1000 | 500 | 520 (271) | 520 (271) | 10.3 | |

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

【表 3】

表3：本発明において有用な望ましいポリプロピレンの特性

| I ₂ (g/10分) | MS (cN) | Mn | Mw | Mz | Mw/Mn | Mz/Mw |
|------------------------|---------|--------|---------|-----------|-------|-------|
| 1.9 | 20.5 | 39,408 | 349,553 | 1,054,980 | 8.87 | 3.02 |
| 1.9 | 15.7 | 37,761 | 369,305 | 1,224,945 | 9.78 | 3.32 |
| 1.4 | 21.9 | 42,084 | 415,998 | 1,549,315 | 9.88 | 3.72 |
| 1.5 | 24.1 | 64,736 | 402,948 | 1,185,285 | 6.22 | 2.94 |
| 1.9 | 19.8 | 53,051 | 383,417 | 1,204,866 | 7.23 | 3.14 |
| 1.8 | 15.6 | 65,099 | 441,627 | 1,567,715 | 6.78 | 3.55 |
| 1.9 | 15.9 | 40,986 | 412,247 | 1,500,753 | 10.06 | 3.64 |
| 1.8 | 21.7 | 64,008 | 446,154 | 1,635,636 | 6.97 | 3.67 |
| 1.8 | 15.9 | 43,658 | 435,706 | 1,639,862 | 9.98 | 3.76 |
| 1.9 | 16 | 52,317 | 425,363 | 1,480,536 | 8.13 | 3.48 |
| 1.9 | 15.5 | 54,875 | 412,965 | 1,496,596 | 7.53 | 3.62 |

10

20

【0098】

本発明の方法および組成物の様々な態様を説明したが、ここでは番号付き段落で記載する。

【0099】

P 1 . 以下 :

(A) 15 g / 10 分未満の MFR (230 / 2.16 kg) および少なくとも 5 の分子量分布 (M_w / M_n) を有する、ベースポリプロピレン、および

30

(B) 以下 :

(i) 少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

(ii) 少なくとも 1 つのリン系酸化防止剤と、

(iii) 5 ppm から 4000 ppm までの範囲内のアルキルラジカル捕捉剤と、

(iv) オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせと、

の反応生成物

を含む (またはこれらからなる、または実質的にこれらからなる)、メルトブレンドされたポリプロピレン。

【0100】

P 2 . 以下 :

40

(A) 15 g / 10 分未満の MFR (230 / 2.16 kg) および少なくとも 5 の分子量分布 (M_w / M_n) を有する、ベースポリプロピレンと、

(B) 少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

(C) 少なくとも 1 つのリン系酸化防止剤と、

(D) 5 ppm から 4000 ppm までの範囲内の、アルキルラジカル捕捉剤と、

(E) オキシジェネート、炭素ラジカルまたはその組み合わせと、

の反応生成物を含む、メルトブレンドされたポリプロピレン。

【0101】

P 3 . ポリプロピレン組成物をメルトブレンドして、番号付き段落 1 または 2 に記載のメルトブレンドされたポリプロピレンを形成する方法であって、以下 :

50

(A) 15 g / 10 分未満のメルトフローレート (ASTM D 1238、230 および荷重 2.16 kg での条件 L) および少なくとも 5 の分子量分布 (M_w / M_n) を有する、ベースポリプロピレン、および

(B) 少なくとも 1 つのヒンダードフェノール系酸化防止剤、および少なくとも 1 つのリン系酸化防止剤、および 5 ppm から 4000 ppm までの範囲内のアルキルラジカル捕捉剤

を準備すること;

前記ベースポリプロピレン、前記酸化防止剤および前記アルキルラジカル捕捉剤を、供給区域からダイ区域までの温度制御された長さを有する押出機内でメルトブレンドすること、その際、前記供給区域での初期溶融温度は 180 未満であり、かつ前記ダイ区域での最終溶融温度は少なくとも 210 であるものとする; および、

メルトブレンドされたポリプロピレンを分離すること

を含む (またはこれらからなる、または実質的にこれらからなる) 方法。

【0102】

P4. 前記メルトブレンドを不活性雰囲気下で行い、最も好ましくは少なくともホッパーが不活性雰囲気下にある、番号付き段落 3 に記載の方法。

【0103】

P5. 前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤、前記リン系酸化防止剤および前記アルキルラジカル捕捉剤を準備し、かつ固形物の形態で前記ベースポリプロピレンと合—する、番号付き段落 3 または 4 に記載の方法。

【0104】

P6. 前記ベースポリプロピレンを、まず前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤、または前記リン系酸化防止剤、またはその双方とメルトブレンドしてマスターバッチを形成し、次いで前記アルキルラジカル捕捉剤とメルトブレンドする、番号付き段落 3 から 5 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0105】

P7. 前記押出機にはスクリーンパックが存在しないか、または存在する場合には少なくとも 80 メッシュの粗さである、番号付き段落 3 から 6 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0106】

P8. 前記メルトブレンドされたポリプロピレンが、少なくとも 15 cN の溶融強度を有する、番号付き段落 3 から 7 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0107】

P9. 前記ベースポリプロピレンの溶融強度に対する前記メルトブレンドされたポリプロピレンの溶融強度の低下が 20 % 以内である、番号付き段落 3 から 8 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0108】

P10. 前記メルトブレンドされたポリプロピレンが、2.8 を上回る M_z / M_w 値を有する、番号付き段落 3 から 9 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0109】

P11. 前記メルトブレンドされたポリプロピレンの測定された特性が、前記ベースポリプロピレンに関して測定された特性値の ± 20 % 以内である、番号付き段落 3 から 10 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0110】

P12. 前記アルキルラジカル捕捉剤が、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン含有化合物、ラクトン、ラクトン含有化合物、クロマノールおよびクロマノール含有化合物から選択される、番号付き段落 3 から 11 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【0111】

P13. 前記アルキルラジカル捕捉剤が、6 - クロマノール含有化合物から選択される、番号付き段落 3 から 12 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

10

20

30

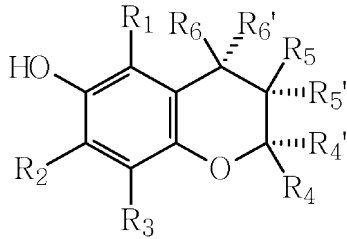
40

50

【 0 1 1 2 】

P 1 4 . 前記アルキルラジカル捕捉剤が、式：

【 化 5 】



10

[式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_6 のそれぞれは、独立して、水素、および C_{10} の直鎖状アルキル基または分岐鎖状アルキル基から選択され；かつ、

R_4 および R_5 (ならびに R_4' および R_5') のそれぞれは、独立して、水素、および C_{30} の直鎖状または分岐鎖状アルキル基から選択される]

の化合物からなる群から選択される 6 - クロマンオール含有化合物である、番号付き段落 3 から 1 3 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 3 】

P 1 5 . 前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤および前記リン系酸化防止剤が、独立して、500 ppm から 3000 ppm までの範囲内で存在する、番号付き段落 3 から 1 4 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

20

【 0 1 1 4 】

P 1 6 . 前記ベースポリプロピレンを、まず前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤、または前記リン系酸化防止剤、またはその双方とメルトブレンドしてマスターバッチを形成し、次いで前記アルキルラジカル捕捉剤とメルトブレンドする、番号付き段落 3 から 1 5 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 5 】

P 1 7 . 少なくとも、前記メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するのに使用されるベースポリプロピレンを、装置を介して、例えば長さを有する押出機を介してメルトブレンドし、その際、該押出機の入口(例えば、供給区域)から該押出機の出口(例えば、ダイ)までの長さにわたって、少なくとも 80 の温度変化が存在する、番号付き段落 3 から 1 6 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

30

【 0 1 1 6 】

P 1 8 . 前記メルトブレンドされたポリプロピレンに対して、発泡成形、熱成形、射出成形、ブロー成形、押出被覆またはメルトボンディング/スパンボンディングを行う、番号付き段落 3 から 1 7 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 7 】

P 1 9 . 前記アルキルラジカル捕捉剤を、少なくとも 1 つの他の成分とのブレンドにより固形物にする、番号付き段落 3 から 1 8 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

40

【 0 1 1 8 】

P 2 0 . 一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、アルキルラジカル捕捉剤、ポリマーおよび酸捕捉剤から選択されるいずれかの成分のうち少なくとも 2 つを、メルトブレンド前に固形物にする、番号付き段落 3 から 1 9 までのいずれかに 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 9 】

さらに、メルトブレンドされたポリプロピレンを形成するための上記のメルトブレンドに適したポリプロピレン組成物を形成するための、ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤、ならびに成分の全質量を基準として 5 ppm から 4000 ppm までの範囲内のアルキルラジカル捕捉剤の使用が開示される。

【 0 1 2 0 】

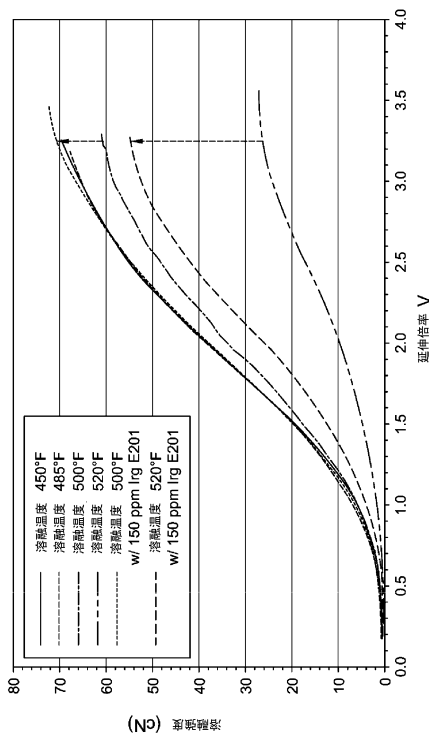
50

「実質的に～からなる」という語句は、言及されている組成物中に、挙げられたもの以外の添加剤（酸化防止剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、過酸化剤、架橋剤、フィラー）が存在しないか、または、存在する場合には、該組成物の0.5質量%以下、もしくは1.0質量%以下、もしくは2.0質量%以下、もしくは4.0質量%以下の水準で存在することを意味し；かつ、方法において「実質的に～からなる」とは、他の主要な方法ステップが存在しないこと、あるいは、他の主要な方法ステップも、特許請求の範囲に記載された組成物の特性に対して、例えば値が特許請求の範囲から逸脱するといった影響を与えないことを意味する。

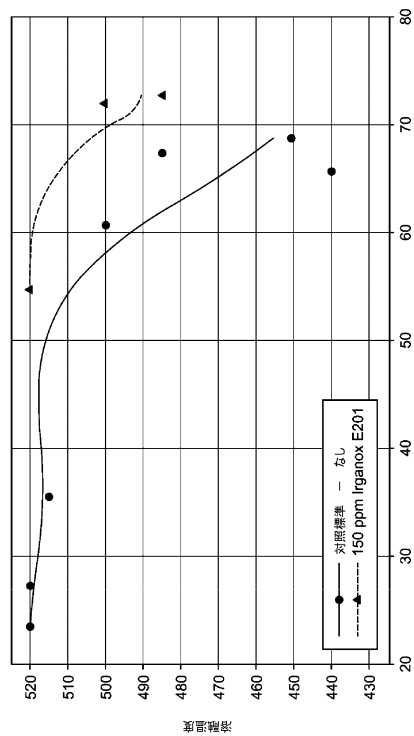
【0121】

「参照による援用」の原則が適用されるいずれの司法権に関しても、試験方法、特許公報、特許文献および参考論文のすべてについて、優先権書類を含め、その内容全体、または参照される当該部分のいずれかが参照により本明細書に援用される。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 K 5/1545 (2006.01) C 0 8 K 5/1545

(73)特許権者 508020155

ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア

B A S F S E

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・
 シュトラッセ 3 8

Carl - Bosch - Strasse 3 8 , 6 7 0 5 6 Ludwigshafen am
 Rhein , Germany

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ジョージ ジェイ . ベイラート

アメリカ合衆国 テキサス ヒューストン オールストン ストリート 1 3 3 8

(72)発明者 モシャ エイチ . ジャオ

アメリカ合衆国 テキサス ヒューストン インスティテュート レーン 5 3 5 3 ユニット
 ナンバー 1 4

(72)発明者 ロズウェル イー . キング

アメリカ合衆国 ニューヨーク プレザントヴィル ベア リッジ ロード 7 0 0

審査官 石塚 寛和

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 6 9 3 1 4 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 3 8 5 2 8 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 4 2 9 0 (J P , A)

特表 2 0 1 0 - 5 0 0 4 6 8 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 9 / 0 0 7 2 6 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8 , 9 9 / 0 0

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

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