

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5106407号

(P5106407)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 23/14 (2006.01)** CO8L 23/14  
**CO8L 23/16 (2006.01)** CO8L 23/16  
**CO8L 23/08 (2006.01)** CO8L 23/08  
**CO8F 210/06 (2006.01)** CO8F 210/06

請求項の数 10 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2008-538103 (P2008-538103)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成18年10月31日(2006.10.31)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2009-513803 (P2009-513803A)		エルシー
(43) 公表日	平成21年4月2日(2009.4.2)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042447		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02007/053603		O
(87) 国際公開日	平成19年5月10日(2007.5.10)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成21年10月15日(2009.10.15)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/731,885	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成17年10月31日(2005.10.31)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレンをベースとするエラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) プロピレンに由来する少なくとも75重量パーセント(75wt%)の単位と、  
 C2またはC4～C10の - オレフィンに由来する10～25重量パーセント(10～  
 25wt%)の単位とを有するプロピレンをベースとするエラストマーであって、下記(1)  
 ～(3)を示すプロピレンをベースとするエラストマーと、

(1) DSC分析による1ジュール/グラム～35ジュール/グラムの融解熱

(2) 54000～875000g/molの重量平均分子量(Mw)

(3) 40%未満の永久ひずみ

(b) 3.5未満の分子量分布(Mw/Mn)、0.885～0.915g/mlの密度  
 および65～125ジュール/グラムの融解熱を有する実質的に直鎖状のポリエチレン  
 および均一に分枝した直鎖状のポリエチレンから選択される均質なエチレン・  
 - オレフィンインターポリマーと

から本質的になるポリオレフィンエラストマー組成物であって、

前記プロピレンをベースとするエラストマーの前記均質なエチレン・  
 - オレフィンインターポリマーに対する重量比が97:3～80:20であり、前記組成物が2～55  
 ジュール/グラムの融解熱を示す、ポリオレフィンエラストマー組成物。

【請求項 2】

前記プロピレンをベースとするエラストマーが3.5未満の分子量分布(Mw/Mn)  
 を有する、請求項1に記載のポリオレフィンエラストマー組成物。

10

20

## 【請求項 3】

前記均質な - オレフィンインターポリマーが 1.496 ~ 1.516 の屈折率を有する、請求項 1 に記載のポリオレフィンエラストマー組成物。

## 【請求項 4】

(a) プロピレンに由来する少なくとも 75 重量パーセント (75 wt %) の単位と、エチレンに由来する 10 ~ 25 重量パーセント (10 ~ 25 wt %) の単位とを有するプロピレンをベースとするエラストマーであって、下記 (1) ~ (4) を示すプロピレンをベースとするエラストマーと、

(1) DSC 分析による 2 ジュール / グラム ~ 15 ジュール / グラムの融解熱

(2) 3.5 未満の分子量分布 (Mw / Mn)

(3) 2 ~ 30 g / 10 分のメルトフローレート

(4) 実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖

(b) エチレンに由来する 91 ~ 97 モルパーセントの単位と、炭素数 4 ~ 12 の - オレフィンに由来する 3 ~ 9 モルパーセントの単位とを含み、0.890 ~ 0.910 g / ml の密度、3.5 未満の分子量分布 (Mw / Mn)、1.503 ~ 1.509 の屈折率、および 75 ~ 115 ジュール / グラムの融解熱を有する実質的に直鎖状のポリエチレンおよび均一に分枝した直鎖状のポリエチレンから選択される均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーと

から本質的になるポリオレフィンエラストマー組成物であって、

前記プロピレンをベースとするエラストマーの前記均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーに対する重量比が 97 : 3 ~ 80 : 20 であり、前記組成物が 1.7 ~ 1.0 の分子量分布 (Mw / Mn) を有し、2 ~ 55 ジュール / グラムの融解熱、および少なくとも 20 のピーク結晶化温度を示す、ポリオレフィンエラストマー組成物。

## 【請求項 5】

前記プロピレンをベースとするエラストマーが、広い結晶化度分布を有する、請求項 4 に記載のポリオレフィンエラストマー組成物。

## 【請求項 6】

前記プロピレンをベースとするエラストマーが、少なくとも 15 % の RCD を有する、請求項 4 に記載のポリオレフィンエラストマー組成物。

## 【請求項 7】

前記プロピレンをベースとするエラストマーが、少なくとも 4.0 の上側温度四分位数範囲を有する、請求項 4 に記載のポリオレフィンエラストマー組成物。

## 【請求項 8】

前記組成物が、前記プロピレンをベースとするエラストマー (a) と前記均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマー (b) との反応器内ブレンドである、前記請求項 1 から 7 のいずれかに記載のポリオレフィンエラストマー組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のエラストマー組成物と、エチレンをベースとするまたはプロピレンをベースとするポリマーとを含むブレンド。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のエラストマー組成物と、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマーおよび耐衝撃性改質ポリプロピレンからなる群から選択されるポリプロピレンとからなる、請求項 9 に記載のブレンド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、溶解製造法 (solution manufacturing process) を用いて製造されるポリオレフィンエラストマー組成物に関する。特に、本発明は、プロピレンをベースとするエラストマーと少量の均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーとを含むポリオレフィンエラストマー組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

プロピレンをベースとするエラストマーが当技術分野で開示されている。射出成形品、熱成形品、シート/フィルム、断面押出品など一部の最終用途品(end-use application)では、これらのエラストマーがエチレンをベースとするエラストマーに対して有利な特性を示すことがある。プロピレンをベースとするエラストマーは、別のプロピレンをベースとするエラストマー(ポリプロピレンホモポリマー(hPP)、ポリプロピレンランダムコポリマー(RCPP)および/または耐衝撃コポリマー(ICP)など)を含む最終用途品において利用することができる(たとえば、欧州特許第0716121号を参照のこと)。

10

## 【0003】

エラストマー材料は、結晶化度がより低い(通常、プロピレンをベースとするエラストマーでは約1~35J/グラムの融解熱)傾向にある。これらのエラストマーは、通常のプロピレンをベースとするポリマーよりも軟性である傾向がある。その結果、これらのエラストマーは、製造時に始まる様々な段階(すなわち、製造中および製造直後のブロッキング)で、また貯蔵および輸送の様々な段階時ならびにポリマーの変換業者による使用時に互いにくっつくことがある。

## 【0004】

エラストマーが互いにくっつくこの傾向は、製造時にエラストマーがペレットに成形される場合に特に困難となることがある。エラストマーが完全に冷却される前、ペレットへの成形の直後にエラストマーが互いにくっつくことは典型的なことである。プロピレンをベースとするポリマーは、等価密度のエチレンをベースとするポリマーよりもはるかにゆっくりと結晶化するため、完全な結晶化度を発現するのにより時間がかかることがある。結果として、プロピレンをベースとするエラストマーにとって粘着性が特に問題となる。プロピレンをベースとするエラストマーのこの特性により、ポリマー製造設備による輸送時に問題および閉塞が生じ、それによりエラストマーを製造する速度が減少することがある。

20

## 【0005】

ブロッキングが最小限である製造設備でこれらのペレットを生成した後でも、貯蔵および輸送時の温度および圧力でやがては追加のブロッキングが発現することがある。このタイプのブロッキングは通常、箱、袋、気道車、トラック、サイロなどの容器内の様々な温度のペレットに加わる圧力の結果として起こる。この現象は、ブロッキングの遅発性(delayed onset)として説明することができ、結晶化度がより低いエラストマーに共通する問題である。理論によって制限されることを望むわけではないが、プロピレンをベースとするエラストマーの使用温度(すなわち、0~65.6)では、熱力学により相分離が推進されると考えられている。非晶質種(より低い分子量他)は表面に移動する(「曇らせる(bloom)」)ことがある。本発明の均質なエチレン・オレフィンインターポリマー成分は、このような非晶質種のこの曇り(blooming)を最小限に抑えることができ、またプロピレン部分の結晶化度の核となることもでき、それにより最終使用の店舗/設備までのエラストマーの製造、出荷および貯蔵時にエラストマーのブロッキングが最小限に抑えられると考えられている。

30

40

## 【0006】

これらのペレットは、ポリマー製造業者から最終使用変換業者に運搬され、通常そこで保持容器等におよび/または直接変換機器に移送される。輸送、貯蔵および使用時には、好ましくはペレットが、最小限の努力で互いに容易に分離可能となるべきである。最悪のシナリオでは、物品製造機器のプロセス流の中でこれらのペレットにより大きいブロックが形成されたとしても、最終用途品へのエラストマーペレットの変換が減速する、中断するまたは完全に停止することがある。

## 【0007】

エラストマーポリマーの粘着性を相殺するために、様々な添加剤戦略(すなわち、スリ

50

ップ剤、粘着防止剤、油などの添加剤の添加)および機械的戦略(すなわち、追加の機器による攪拌および分解)試みられている。しかしながら、これらのいわゆる救済は、多くの場合追加の費用などの大幅な不利益を伴い、エラストマーポリマーの重要な特性に悪影響を及ぼすこともある。たとえば、粘着防止用の添加物または改質剤で、プロピレンをベースとするエラストマーの光学特性および/またはプロピレンをベースとするエラストマー材料の軟性で可撓性の挙動を著しく損なうことがある。製造時にプロピレンをベースとするエラストマーにポリプロピレンホモポリマーを添加することができるが、このようなポリプロピレンにより組成物の剛性が増大し、また弾性回復が減少することになり、このことは一部の最終用途品には受け入れ難いことがある。

#### 【0008】

プロピレンリッチなエラストマーと、非晶質であるあるいは非常に低い結晶化度およびエチレンに由来する結晶化度を有するエラストマーポリマーとの反応器内ブレンドからなるエラストマー組成物が、国際特許出願公開WO2006/044149A1で提案されている。しかしながら、結晶化度が低いエラストマーなど、このような非晶質またはゆっくりと結晶化する材料は、ゆっくりと結晶化するプロピレンリッチなエラストマーを含むエラストマーブレンドの粘着性および/またはブロッキング挙動を著しく改善することはない。加えて、プロピレンをベースとするエラストマーに加えてポリプロピレンをさらに含むブレンド内にこのような非晶質のまたは結晶性の低いエチレンに由来するエラストマーが含まれると、一定の最終用途品では受け入れ難いほどヘーズが高くなり透明度が低くなると考えられている。さらに、一部の用途では、組成物全体の剛性が不十分なものとなる。

#### 【0009】

プロピレンをベースとするエラストマーを含み、可撓性など優れた物理的特性を示すと同時に粘着性およびブロッキング挙動が低いことを示すポリオレフィンエラストマー組成物を提供することが、製造プラントのポリマー取扱設備のブロッキングによる製造の狂いなく組成物を効果的にかつ容易に製造することを可能にするためには望ましいはずである。また、このような組成物が出荷および貯蔵時のブロッキングの遅発性に耐性があることも望ましいはずである。好ましくは、このようなエラストマー組成物は、プロピレンをベースとするポリマーにもエチレンをベースとするポリマーにも適合する。最終的には、エチレンをベースとするポリマーおよびプロピレンをベースとするポリマーと混ぜ合わせた場合に、このような組成物が優れた光学特性を示すことが有益であるはずである。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明の目的は、プロピレンをベースとするエラストマーを大量に含み、また均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーも少量含む組成物を提供することである。この組成物は、受け入れ可能なヘーズおよび低いブロッキング特性を示し、また最終的な物品が示す物理的特性の実質的な劣化なしに、物品製造プロセスにおいて粉碎再生スクラップ材料(regrind scrap material)を利用する過程で物品に成形することができる。好ましくは、この物品は低いヘーズや高光沢など受け入れ可能な光学特性を示すことになる。

#### 【0011】

本発明の別の目的は、均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーがエチレンを含むポリマーとC4~C20の $\alpha$ -オレフィンとを含む上記組成物を提供することである。この $\alpha$ -オレフィンは、好ましくはC4~C10のオレフィン、より好ましくはC4, C5, C6, C7, C8の $\alpha$ -オレフィンおよび4-メチル-1-ペンテン、さらにより好ましくは1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテン、最も好ましくは1-オクテンである。

#### 【0012】

本発明の目的は、所与の冷却条件についてより優れた結晶化を実現する組成物を提供することである。ピーク結晶化温度がより高くなると、ピーク結晶化温度( $T_c$ )よりも低

10

20

30

40

50

い所与の温度でより優れた結晶化を示す。プロピレンをベースとするエラストマーのみのピーク結晶化温度と比較すると、本発明の組成物のピーク結晶化温度は少なくとも9 高く、より好ましくは少なくとも20 高く、さらにより好ましくは少なくとも30 高く、最も好ましくは少なくとも40 高く、一部の例では、プロピレンをベースとするエラストマーのみよりも少なくとも60 高い。より高いピーク結晶化温度およびより速い結晶化速度は、エチレンをベースとするエラストマーおよびプロピレンをベースとするエラストマーと比較して比較的素早く結晶化する傾向にある、本発明に記載されているようなプラストマーであるエチレン・ - オレフィンインターポリマーを使用した結果である。プロピレンをベースとするエラストマーのみではピーク結晶化温度を示さない場合、プロピレンをベースとするエラストマーに対するこの組成物の結晶化温度の変化は、結晶化温度が0 を上回る量と定義される。これらの組成物は、プロピレンをベースとするエラストマーのみと比較して、粘着性およびブロッキング挙動を低減することになるが、最終用途品においては依然として優れた軟度、弾性、および好ましくは優れた光学特性を提供することになる。

10

#### 【0013】

本発明のさらに別の目的は、均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーが、米国特許第5272236号に記載されている手順に従ってGPCによって測定される狭い分子量分布(3.5未満のMWD)、好ましくは3.0未満、より好ましくは2.5未満の分子量分布を示す上記組成物のいずれかを提供することである。

#### 【0014】

20

本発明のさらなる目的は、エチレン・ - オレフィンインターポリマーが狭い分子量分布と狭い結晶化度分布とを共に示す上記組成物を提供することである。

#### 【0015】

本発明の別の目的は、軟性でもあり(引張係数も低く)、可撓性でもあり(曲げ弾性率も低く)、弾性でもある上述のような組成物を提供することである。

#### 【0016】

本発明の最終的な目的は、製造設備によるポリマーペレットの取扱いおよび輸送を容易にするために、ポリマー製造プラントでのペレット化の前にプロピレンをベースとするエラストマーを均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーと組み合わせることである。

30

#### 【0017】

本発明の新規のポリマー組成物は、使用するための労力がより少なくて済み、またより少ない添加剤(スリップ剤や粘着防止剤など)をより低いレベルでしか必要としないため有利である。さらに、可撓性、弾性、モジュラス(すなわち、軟度)など所望の機械的特性はそれぞれ、ポリプロピレンと混ぜ合わせたプロピレンをベースとするエラストマーと比較して驚くほど維持される一方、低温耐衝撃性など他の特性が予想外に改善される。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

第1の実施形態では、本発明がポリオレフィンエラストマー組成物である。この組成物は、

40

(a) プロピレンに由来する少なくとも75重量パーセント(75wt%)の単位と、C2またはC4~C10の - オレフィンに由来する10~25重量パーセント(10~25wt%)の単位とを有するプロピレンをベースとするエラストマーであって、

(1) DSC分析による1ジュール/グラム~35ジュール/グラムの融解熱と、

(2) 54000~875000g/molの重量平均分子量(Mw)と、

(3) 40%未満の永久ひずみとを示すプロピレンをベースとするエラストマーと、

(b) 3.5未満の分子量分布(Mw/Mn)、0.885~0.915g/mlの密度および65~125ジュール/グラムの融解熱を有する実質的に直鎖状の(substantially linear)ポリエチレンおよび均一に分枝した(homogeneously branched)直鎖状のポリエチレンから選択される均質な(homogeneous)エチレン・ - オレフィンインターポリマー

50

とから本質的に(essentially)なり、プロピレンをベースとするエラストマーの均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーに対する重量比が97:3~80:20であり、2~55ジュール/グラムの融解熱および6.9MPa未満の2%割線曲げ弾性率(2% secant flexural modulus)を示す。

【0019】

第2の実施形態では、本発明はポリオレフィンエラストマー組成物である。この組成物は、

(a) プロピレンに由来する少なくとも75重量パーセント(75wt%)の単位と、エチレンに由来する11~17重量パーセント(11~17wt%)の単位とを有するプロピレンをベースとするエラストマーであって、

(1) DSC分析による2ジュール/グラム~15ジュール/グラムの融解熱と、

(2) 3.5未満の分子量分布(Mw/Mn)と、

(3) 2~30g/10分のメルトフローレート(melt flow rate)と、

(3) 実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖(sequences)とを示すプロピレンをベースとするエラストマーと、

(b) エチレンに由来する91~97モルパーセントの単位と、炭素数4~12の - オレフィンに由来する3~9モルパーセントの単位とを含み、0.890~0.910g/mlの密度、3.5未満の分子量分布(Mw/Mn)、1.503~1.509の屈折率、および75~115ジュール/グラムの融解熱を有する実質的に直鎖状のポリエチレンおよび均一に分枝した直鎖状のポリエチレンから選択される均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーとから本質的になり、

プロピレンをベースとするエラストマーの均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーに対する重量比が97:3~80:20であり、

1.7~10の分子量分布(Mw/Mn)を有し、2~55ジュール/グラムの融解熱、少なくとも20のピーク結晶化温度、および6.7MPa未満の2%割線曲げ弾性率を示す。

【0020】

第3の実施形態では、本発明はポリオレフィンエラストマー組成物である。この組成物は、

(a) プロピレンに由来する少なくとも75重量パーセント(75wt%)の単位と、エチレンに由来する12~16重量パーセント(12~16wt%)の単位とを有するプロピレンをベースとするエラストマーであって、

(1) DSC分析による2ジュール/グラム~12ジュール/グラムの融解熱と、

(2) 3.5未満の分子量分布(Mw/Mn)と、

(3) 2~30g/10分のメルトフローレートと、

(3) 実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖とを示すプロピレンをベースとするエラストマーと、

(b) エチレンに由来する91~97モルパーセントの単位と、炭素数4~8の - オレフィンに由来する3~9モルパーセントの単位とを含み、0.895~0.905g/mlの密度、3.0未満の分子量分布(Mw/Mn)、1.505~1.507の屈折率、および89~101ジュール/グラムの融解熱を有する実質的に直鎖状のポリエチレンおよび均一に分枝した直鎖状のポリエチレンから選択される均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーとから本質的になり、

プロピレンをベースとするエラストマーの均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーに対する重量比が90:10~84:16であり、

2.0~5.0の分子量分布(Mw/Mn)を有し、2~50ジュール/グラムの融解熱、少なくとも40のピーク結晶化温度、および3.0MPa未満の2%割線曲げ弾性率を示す。

【0021】

用語「から本質的になる」とは、規定の要素、材料またはステップに加えて、本発明の

10

20

30

40

50

基本的な新規の特性に実質的には影響を及ぼさない要素、材料またはステップも任意選択で存在することを示す。たとえば、当業者に公知の、好ましくは2重量パーセント以下のレベルでプロピレンをベースとするポリマーと共に一般に使用されている添加物を、本発明の範囲内で任意選択で添加することができる。たとえば、このポリオレフィンエラストマー組成物は、本発明の組成物の所望の物理的特性の妨げとならない程度に、有機および無機充填剤、酸化防止剤（たとえば、ヒンダードフェノールや亜リン酸塩など）、光安定剤（たとえば、ヒンダードアミンなど）、粘着防止剤およびスリップ剤、可塑剤（たとえば、ジオクチルフタレートやエポキシ化大豆油など）、加工助剤（たとえば、油、ステアリン酸、これらの金属塩など）ならびに着色剤または顔料を含むことができる。

#### 【0022】

本発明の第4の実施形態では、上述のようなポリオレフィンエラストマー組成物を、別のエチレンをベースとするまたはプロピレンをベースとするポリマー（ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー、耐衝撃性改質ポリプロピレンなど）と混ぜ合わせることができる。

#### 【0023】

プロピレンをベースとするエラストマーは、好ましくはメタロセン触媒、非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒(non-metallocene, metal centered, heteroaryl ligand catalyst)、非メタロセン金属中心型置換アリール触媒(non-metallocene, metal centered, substituted aryl catalyst)、またはこれらの混合物を用いて作製される。好ましくは、使用する触媒は、共に以下の一般式で表すことができる非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒または非メタロセン金属中心型置換アリール触媒であり、任意選択で活性化共触媒と共に使用する。

#### 【0024】

$M L_n$

式中、Mは、IUPACの周期表（2005年10月の第3版）によって指定される第3族～第6族およびランタノイド類（57～71番元素）から選択される金属であり、

Lは、C、O、N、P、F、Cl、Br、IまたはSである少なくとも1つの原子を介して遷移金属と結合している配位子であり、Lは結合し電荷が非局在化した置換または無置換シクロペンタジエニル配位子ではなく、Lの少なくとも1つは置換アリールまたはヘテロアリール配位子であり、

nは整数である。

#### 【0025】

結晶化度分布の広いプロピレンをベースとするエラストマーが望ましい場合、このエラストマーを作製するために、最も好ましくは非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒が使用される。

#### 【0026】

非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒および非メタロセン金属中心型置換アリール配位子触媒については、以下でさらに説明する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0027】

均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマー

ブレンドで使用する均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、好ましくはエチレンに由来する単位と、C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の - オレフィンモノマーとのインターポリマーである。好ましい - オレフィンモノマーは、C<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>の - オレフィン類、より好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の - オレフィン類および4 - メチル - 1 - ペンテン、さらにより好ましくはC<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>およびC<sub>8</sub>の - オレフィン類、最も好ましくは1 - オクテンである。この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、エチレンに由来する91～97モルパーセントの単位を含み、残りは - オレフィンを含む。均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、実質的に直鎖状のポリエチレンポリマーおよび均質な分枝した直鎖状のポリエチレン（共に以下により詳細に説明する）から選択される

10

20

30

40

50

。均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、気相、溶液またはスラリーポリマー製造プロセスなど、当業者に公知の製造プロセスを用いて作製することができる。本発明において有用である均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーの例は、「AFFINITY」および「ENGAGE」の商標でThe Dow Chemical Companyから入手可能なエチレン/1-オクテンの実質的に直鎖状のポリエチレン、「EXACT」および「EXCEED」の商標でExxonMobil ChemicalおよびDEX Plastomers (DSM/ExxonMobil Chemical)から入手可能な均質な分枝した直鎖状のポリエチレン、「INNOVEX」の商標でInnovene (BP Groupの子会社から入手可能なエチレン・ - オレフィンインターポリマー、「LUPOLEX」および「LUFLEXEN」の商標でBasellから入手可能なエチレン・ - オレフィンコポリマー、ならびに「TAFMER」の商標でMitsui Chemicalsから入手可能なエチレン・ - オレフィンコポリマーである。

10

#### 【0028】

ポリエチレンとは、エチレンモノマーに由来する $-CH_2CH_2-$ 繰り返し単位を、70モルパーセントよりも多く含む任意のポリマーである。インターポリマーには、エチレンとC4~C20のオレフィンとのコポリマー類、ターポリマー類、テトラポリマー類、およびより高次のポリマー類が含まれる。

#### 【0029】

「実質的に直鎖状のポリエチレン」とは、米国特許第5272236号および第5278272号に記載されているようなポリエチレンである。

20

#### 【0030】

「均一に分枝した直鎖状のポリエチレン」とは、「EXCEED」および「EXACT」の商標でExxon Chemical Companyから入手可能なポリエチレン類など、米国特許第5008204号に記載されているような機器および手順を用いて国際特許出願公開WO1993004486(A1)に従って算出されるCDBIが50%を超えるポリエチレンである。

#### 【0031】

均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーのメルトインデックス(「MI」)は、0.1~1500g/10分、より好ましくは0.3~20g/10分、さらにより好ましくは0.5~15g/10分、最も好ましくは1~10g/10分である。メルトインデックス(MI)の測定は、ASTM D-1238、以前は「条件E」として知られMIまたは $I_2$ としても知られている条件190/2.16重量キログラム(kg)に従って行う。メルトインデックスは、ポリマーの分子量に反比例する。したがって、より高い分子量は、より低いメルトインデックスと相関があるが、この関係は線型ではない。好まれるメルトインデックスは、この組成物を利用する最終用途品によって異なることがあるが、当業者には公知である。たとえば、この組成物がインフレーションフィルム用途に有用となる場合、エチレン・ - オレフィンインターポリマーの好ましいメルトインデックスは、好ましくは0.1~3グラム/10分であり、キャスト膜用途では、メルトインデックスは好ましくは2~25グラム/10分であり、スパンボンド不織布および/または短繊維用途では、メルトインデックスは好ましくは5~25グラム/10分であり、押し出しコーティングでは、メルトインデックスは好ましくは2~20グラム/10分であり、メルトブローン不織布用途では、メルトインデックスは好ましくは10~6000グラム/10分であり、ホットメルト接着剤用途では、メルトインデックスは好ましくは10~1000グラム/10分であり、射出成形用途では、メルトインデックスは好ましくは1~2000グラム/10分である(注:約500のMIを超えるMIを有する樹脂は、米国特許第6054544号の表1に記載されているような350°F(177)におけるブルックフィールド粘度と関連付けることができる。たとえば、1000g/10分のMIを有するポリエチレンは、約8200cpsのブルックフィールド粘度を有する。MIが500g/10分であるポリエチレンは、約17000cpsのブルックフ

30

40

50



ィールド粘度を有する。)

【0032】

この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーの密度は、密度を決定するためにASTM D792の手順を用いると、0.885~0.915 g/mL、好ましくは0.890~0.910 g/mL、より好ましくは0.895~0.905 g/mL、最も好ましくは0.897~0.903 g/mL (ASTM D4703-00に従って190 で圧縮成形試料について測定し、手順Bを用いて冷却する)である。この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、好ましくは27~42重量パーセントの結晶化度を有する。エチレン・1-オクテンインターポリマーでは、この結晶化度が、1-オクテンに由来する14~25重量パーセントのポリマー単位に対応する。エチレン・1-ヘキセンインターポリマーでは、この結晶化度が、1-ヘキセンに由来する12~20重量パーセントのポリマー単位に対応する。エチレン・1-ブテンインターポリマーでは、この結晶化度が、1-ブテンに由来する8.5~18.3重量パーセントのポリマー単位に対応する。結晶化度は、100重量パーセントの結晶化度を有するポリエチレンが290 J/gの融解熱を有するという関係を用いることによって融解熱から決定することができる。この関係を用いると、エチレン・ - オレフィンインターポリマーの全結晶化度(単位:重量%結晶化度)は、290 J/gで割って100を乗じた融解熱として算出される。

10

【0033】

この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、65~125ジュール/グラム、好ましくは75~115ジュール/グラム、より好ましくは80~105ジュール/グラム、最も好ましくは89~101ジュール/グラムの融解熱を示す。

20

【0034】

この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、64 ~ 94 、好ましくは69 ~ 90 、より好ましくは75 ~ 83 、最も好ましくは76 ~ 82 のピーク結晶化温度を示す。この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、78 ~ 110 、好ましくは84 ~ 105 、より好ましくは90 ~ 101 、最も好ましくは92 ~ 99 のピーク溶融温度を示す。

【0035】

この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、前述の条件を用いた圧縮成形試料について、約27~131 Mpa、好ましくは約35~101 Mpa、より好ましくは約45~78 Mpa、最も好ましくは約51~70 Mpaの曲げ弾性率 (ASTM D790による2%割線)を示す。

30

【0036】

これらの樹脂の要件は、プロピレンをベースとするポリマーの結晶化を容易にするプロピレンをベースとするエラストマーの核となるべき均質なエチレン・ - オレフィンの必要性を反映している。

【0037】

好ましくは、均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、ASTM D542-00によって測定された1.496~1.516、より好ましくは1.503~1.509、最も好ましくは1.505~1.507の屈折率を有する。理論によって制限されることを望むわけではないが、エチレン・ - オレフィンインターポリマーの屈折率をこれらの範囲に制限することは、本発明の組成物をポリプロピレンと混ぜ合わせた場合、光学特性の向上にとって特に有益であると考えられている。

40

【0038】

この均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーは、存在するプロピレンをベースとするエラストマーと均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーとのブレンドの重量に基づき、この組成物の少なくとも3重量パーセント、より好ましくは少なくとも5重量パーセントのレベルで、またプロピレンをベースとするエラストマー/均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーのブレンド全体に基づき20重量パーセント未満

50

、好ましくは15重量パーセント未満のレベルで存在する。この均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーは、光学特性が改善されたブレンドが望ましい場合および/またはプロピレンをベースとするエラストマーが比較的高い融解熱（すなわち、約20～35 J/グラム）を示す場合、好ましくは組成物の3重量パーセント～10重量パーセント（好ましくは4重量パーセント～8重量パーセント）で存在する。この均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーは、プロピレンをベースとするエラストマーが比較的低い融解熱（すなわち、約1～16 J/グラム）を示す場合、好ましくは組成物の10重量パーセント～15重量パーセントで存在する。

#### 【0039】

理論によって制限されることを望むわけではないが、組成物製造（すなわち、ペレット化）から最終用途品の製造までの様々な取扱いの必要性を満たすように十分に組成物の粘性を低減させるためには、プロピレンをベースとするエラストマーにおけるプロピレン結晶化度について十分な結晶化が誘発されるよう最低少なくとも3 wt %の均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーが必要であるとされていると考えられている。使用すべき均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーの最大量は、可撓性および弾性挙動によって制限され、一部の最終用途では、ブレンドの光学特性によって制限される。

#### 【0040】

一部の用途では、変換時に観測される特定のひずみ速度について、調合物成分の同様のレオロジー的挙動が好まれることがあると考えられている。特にこのレオロジー的挙動を好むことがある方法には、紡糸、フィルム押し出しおよび射出成形が含まれる。これらの用途では、特定の変換方法について適切にせん断モード、拡張モードまたは他のモードで同様のレオロジー的挙動を測定することができる。

#### 【0041】

せん断レオロジーの測定に適した方法を次のように説明することができる。直径25 mmの平行板を有するTA Instruments Ares LS Model（ニューカッスル、デラウェア州、米国）質量分析計を使用して、動的レオロジーデータを決定する。10倍区切りで（per decade）対数的間隔の5つのポイントを有する周波数掃引は、 $T_{\text{expt}}$ が変換方法および加工条件に特有の温度となるように、 $T_{\text{expt}}$ で毎秒0.1～100ラジアン（rad/s）で行う。トランスデューサの仕様の範囲内のトルクを生成するために必要とされる最小限のひずみを決定するために、2つのパーセントステップにおいて2～30パーセントひずみのひずみ掃引により、0.1 rad/sおよび $T_{\text{expt}}$ でひずみ掃引を行うことによって、線型粘弾性状態にあるようにひずみを決定する。J. M. DealyおよびK. F. Wissbrun「Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing」、Van Nostrand, New York（1990年）によって開示されている手順に従って非線型性が生じる前に最大ひずみを決定するために、100 rad/sおよび $T_{\text{expt}}$ での別のひずみ掃引を使用する。酸化分解を最小限に抑えるために、すべての試験を窒素パージ内で行う。類似のレオロジー的挙動について、粘度が最も低いポリマー成分に対する粘度が最も高いポリマー成分の粘度比は通常、特定の用途についてのひずみ速度で5対1、好ましくは4対1、より好ましくは2対1、最も好ましくは1である。この用途のひずみ速度が計器の測定可能範囲を超える場合、粘度が最も低いポリマー成分に対する粘度が最も高いポリマー成分の粘度比を、100 rad/sのせん断速度で5対1、好ましくは4対1、より好ましくは2対1、最も好ましくは1となるよう取り入れることができる。

#### 【0042】

プロピレンをベースとするエラストマー：

プロピレンをベースとするエラストマーは、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマーの、プロピレンに由来する少なくとも75重量パーセントの単位（好ましくは少なくとも82重量パーセント、より好ましくは少なくとも83重量パーセント、さらにより好ましくは少なくとも84重量パーセント）と、エチレンおよびC4～C20の $\alpha$ -オレフィンが

ら選択される - オレフィンに由来する 10 ~ 25 重量パーセントの単位 (好ましくは 10 ~ 18 重量パーセント、より好ましくは 11 ~ 17 重量パーセント、最も好ましくは 12 ~ 16 重量パーセント) とを含む。好ましくは、 - オレフィンは、C2 および C4 ~ C10 の - オレフィン類、より好ましくは C2、C4、C6 および C8 の - オレフィン類、さらにより好ましくはエチレンおよび 1 - ブテン、最も好ましくはエチレンを含む。

#### 【0043】

このプロピレンをベースとするエラストマーは弾性を有し (以下に説明する)、3.5 未満 (好ましくは 3.0 未満) の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) を有し、1 グラム当たり 1 ~ 35 ジュール、好ましくは 1 グラム当たり 2 ~ 25 ジュール、より好ましくは 1 グラム当たり 2 ~ 15 ジュール、さらにより好ましくは 1 グラム当たり 2 ~ 12 ジュール、最も好ましくは 1 グラム当たり 2 ~ 6 ジュールの示差走査熱量測定による融解熱 ( $H$ ) を示す。

10

#### 【0044】

この文書中の他の箇所に記載されている方法向けに 2 J / g 未満の融解熱を有する試料では、追加の DSC 手順を適用して DSC 特性を決定する。(1) 試料を 210 で 3 分間保持する。(2) 10 / 分で 23 まで冷却する。(3) DSC から外し、周囲条件 (23 ± 2 および相対湿度 50 ± 5 %) で 48 時間試料を貯蔵する。(4) 試料を DSC に挿入し、10 / 分の速度で -40 まで冷却し、その温度で 3 分間等温保持する。(5) 次いで、試料を 10 / 分の速度で完全に溶融するまで加熱する。融解熱は、PCT 国際特許出願公開 WO 03040201 に記載されているようなステップ (5) のサーモグラムから決定される。この手順では、融解熱は好ましくは 2 ~ 12 ジュール / グラム、最も好ましくは 2 ~ 6 ジュール / グラムである。

20

#### 【0045】

プロピレンをベースとするエラストマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、少なくとも約 4000 ~ 875000 g / mol、好ましくは約 69000 ~ 440000 g / mol、より好ましくは約 111000 ~ 390000 g / mol、最も好ましくは約 165000 ~ 360000 g / mol である。

#### 【0046】

本発明の目的上、ポリマーまたはポリマー組成物が以下の記載に従う場合、「弾性」挙動を示す (すなわち、「エラストマー」である) と見なされる。ASTM D1708 微小張力試料を、圧縮成形されたブランクから切り取る (後の記載を参照のこと)。空気圧グリップおよび 100 N のロードセルを取り付けた Instron Model 5564 (Instron Corporation, ノーウッド、マサチューセッツ州) を用いると、23 ± 2 および相対湿度 50 ± 5 % で初期ゲージ長 22.25 mm から 500 % / 分 (111.25 mm / 分) でひずみ 100 % まで試料が変形する。グリップを元の位置に戻し、その後すぐに正の引張応力 (0.05 MPa) の発現が測定されるまで引き伸ばす。この時点に対応するひずみを、永久ひずみであると定義する。40 % 以下のひずみの永久ひずみを示す試料を弾性があると定義する。

30

#### 【0047】

以下は、実施例の P / E - 1 についての例示的な算出である。

40

初期長 ( $L_0$ ) : 22.25 mm

第 1 のサイクル時のひずみ 100 % での長さ、伸長 : 44.5 mm

第 2 のサイクル時の 0.05 MPa の引張応力での長さ ( $L'$ ) : 24.92 mm

#### 【数 1】

$$\text{永久ひずみ} = \frac{L' - L_0}{L_0} \times 100\% = \frac{24.92\text{mm} - 22.25\text{mm}}{22.25\text{mm}} \times 100\% = 12\%$$

#### 【0048】

50

12%の永久ひずみは40%未満のひずみであるため、この材料を「弾性がある」(すなわち、「エラストマー」である)と見なす。好ましくは、プロピレンをベースとするエラストマーは30%未満、より好ましくは20%未満、最も好ましくは15%未満の永久ひずみを示す。

#### 【0049】

本発明において有用である例示的なプロピレンをベースとするエラストマーには、VISTAMAXXの商標でExxon-Mobil Corporationから入手可能なプロピレン-エチレンコポリマーや、TAFMERの商標でMitsui Chemicalsから入手可能なプロピレン-ブテンコポリマーなど、溶解法においてメタロセン触媒を用いて作製されるプロピレン- -オレフィンコポリマーが含まれ、また国際特許出願公開WO2003040201A1に記載されているような、非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒を用いて製造されるプロピレン- -オレフィンコポリマーも含まれる。非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒の例は、以下に説明する触媒Aである。本発明の特定の好ましい態様では、非メタロセンヘテロアリール配位子触媒を用いて作製され、本明細書中に記載されている特性を示すプロピレン-エチレンコポリマーを利用する。

#### 【0050】

本発明において有用であるプロピレンをベースとするエラストマーを製造するために利用することができる非メタロセン金属中心型配位子触媒の別の例は、このような触媒に関する教示について参照によりそれら全体が組み込まれるBousсиеらの米国特許第6897276号、第6869904号および第6841502号に記載されている触媒である。これらの触媒は、本明細書中で非メタロセン金属中心型置換アリール配位子触媒と称される。

#### 【0051】

本発明のプロピレンをベースとするエラストマーは通常、少なくとも0.1~1150g/10分、好ましくは1~500g/10分、より好ましくは1.5~100g/10分、最も好ましくは2~30g/10分(ASTM D-1238による、2.16kg、210 )のメルトフローレートを有する。メルトブローン不織布用途や接着剤用途など、非常に低い粘度が必要とされる用途では、メルトフローレートは通常測定されず、代わりにプロピレンをベースとするエラストマーは、先に記載されているようなGPCによって以下に記載されているように測定される分子量を有する。

#### 【0052】

プロピレンをベースとするエラストマーについて、メルトフローレート(MFR)測定をASTM D-1238、条件230 / 2.16重量キログラム(kg)に従って行う。メルトインデックスと同様に、メルトフローレートはポリマーの分子量に反比例する。したがって、この関係は線型ではないが、分子量が大きくなるほどメルトフローレートは小さくなる。使用すべきプロピレン- -オレフィンのメルトフローレートは、プロピレン- -オレフィンが望ましく使用される最終用途品に依存する。たとえば、空気で急冷したインフレーションフィルムでは、メルトフローレートは通常0.1~10g/10分であり、キャスト膜では、メルトフローレートは通常2~20g/10分であり、スパンボンド不織布用途では、メルトフローレートは通常12~60g/10分であり、メルトブローン不織布用途では、メルトフローレートは通常約100~1150g/10分である。MFRが約100g/10分を超える樹脂は紡ぐことができる。過酸化物などの鎖切断剤、遊離基開始剤、または米国特許出願公開第20030216494号に記載されているようなプロセス中の試剤を添加することで、約100未満のMFRを有する樹脂をスパンボンドプロセスにおいて使用することができる。

#### 【0053】

メルトフローレートは通常約0.3~約500g/10分であり、射出成形用途では、メルトフローレートは通常約2~約100g/10分であり、熱成形最終用途では、メルトフローレートは通常約0.2~約5g/10分であり、断面押出用途では、メルトフロ

ーレートは通常約 0.3 ~ 約 10 g / 10 分であり、ブロー成形用途では、メルトフローレートは通常約 0.2 ~ 約 5 g / 10 分であり、シート押出用途では、メルトフローレートは通常約 0.3 ~ 約 10 g / 10 分であり、2 軸延伸フィルムでは、メルトフローレートは通常約 2 ~ 約 8 g / 10 分である。

#### 【0054】

プロピレンをベースとするエラストマーは、前述の条件を用いた圧縮成形試料について約 1 ~ 69 MPa、好ましくは約 2 ~ 25.3 MPa、より好ましくは約 3 ~ 15.5 MPa、最も好ましくは約 4 ~ 10 MPa の曲げ弾性率 (ASTM D790 による 2 % 割線として測定される) を示す。

#### 【0055】

本発明のコポリマーは通常、実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖を有する。「実質的にアイソタクチックなプロピレン連鎖」および同様の用語は、 $^{13}\text{C}$  NMR によって測定される、約 0.85 を超える、好ましくは約 0.90 を超える、より好ましくは約 0.92 を超える、最も好ましくは 0.93 を超えるアイソタクチックな 3 連子 (triad) (mm) を連鎖が有することを意味する。アイソタクチックな 3 連子は当技術分野で周知であり、たとえば、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルによって決定されるコポリマー分子鎖における 3 連子ユニットの点でアイソタクチック連鎖について言及する米国特許第 5504172 号および国際特許出願公開 WO00/01745 に記載されている。NMR スペクトルは次のように決定される。

#### 【0056】

$^{13}\text{C}$  NMR 分光法は、ポリマーへのモノマー混入を測定するための当技術分野で公知の多くの技法のうちの 1 つである。この技法の例は、Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)) に、エチレン / -オレフィンコポリマー用のモノマー含量の決定について記載されている。オレフィンインターポリマーのモノマー含量を決定するための基本的な手順は、試料中の異なる炭素に対応するピークの強度が試料中の寄与する核の総数に正比例する条件下で  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを得ることを含む。この比例を確保するための方法は当技術分野で公知であり、パルス後の十分な緩和時間の許容、ゲート付きデカップリング技法、緩和剤等の使用を含む。ピークまたはピーク群の相対強度は、そのコンピュータ処理による積分から実際には得られる。スペクトルを取得しピークを積分した後、モノマーに関連するそれらのピークを割り当てる。この割り当ては、公知のスペクトルまたは文献を参照することによって、あるいはモデル化合物を合成または分析することによって、あるいは同位体標識されたモノマーを用いることによって行うことができる。モノマーのモル % は、たとえば Randall に記載されているように、インターポリマー中のモノマーすべてのモル数に対応する積分値に対するモノマーのモル数に対応する積分値の比率によって決定することができる。

#### 【0057】

データは、100.4 MHz の  $^{13}\text{C}$  共振周波数に対応する Varian UNITY Plus 400 MHz NMR 分光計を用いて収集する。緩和剤の存在下で定量的  $^{13}\text{C}$  データの収集を確実にするように収集パラメータを選択する。ゲート  $^1\text{H}$  デカップリング、データファイル 1 つにつき 4000 個の過渡信号 (transients)、7 秒のパルス繰り返しの遅延、24,200 Hz のスペクトル幅および 32 K 個のデータ点のファイルサイズを、130 °C まで加熱したプローブヘッドと共に用いてデータを収集する。10 mm の NMR チューブ内の試料 0.4 g に、クロムアセチルアセトナート (緩和剤) 中 0.025 M であるテトラクロロエタン- $d_2$  / オルトジクロロベンゼンの 50 / 50 混合物約 3 mL を添加することによって、試料を調製する。このチューブのヘッドスペースから、純窒素で置換することによって酸素を一掃する。ヒートガンで始める周期的な還流によりチューブとその中身を 150 °C まで加熱することによって、試料を溶解させ均質化する。

#### 【0058】

データ収集に続いて、化学シフトの内部基準を  $21.90 \text{ ppm}$  の  $\text{mmmm5}$  連子 (pentad) とする。3 連子レベル ( $\text{mm}$ ) のアイソタクティシティ (isotacticity) は、 $\text{mm3}$  連子 ( $22.5 \sim 21.28 \text{ ppm}$ )、 $\text{mr3}$  連子 ( $21.28 \sim 20.40 \text{ ppm}$ ) および  $\text{rr3}$  連子 ( $20.67 \sim 19.4 \text{ ppm}$ ) を表すメチルの積分値から決定される。 $\text{mm}$  立体規則性の百分率は、 $\text{mm3}$  連子の強度を  $\text{mm}$ 、 $\text{mr}$  および  $\text{rr3}$  連子の和で割ることによって決定される。非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒 (上述の) などの触媒系を用いて作製されるプロピレン - エチレンコポリマーについては、 $\text{PPQ}$  および  $\text{PPE}$  からの寄与を差し引くことによって、エチレンおよびレジオエラー (regio-error) について  $\text{mr}$  領域を補正する。これらのプロピレン - エチレンコポリマーについては、 $\text{PQE}$  および  $\text{EPE}$  からの寄与を差し引くことによって、エチレンおよびレジオエラーについて  $\text{rr}$  領域を補正する。 $\text{mm}$ 、 $\text{mr}$ 、および  $\text{rr}$  の領域内にピークをもたらす他のモノマーを有するコポリマーについては、ピークを特定したら、標準的な  $\text{NMR}$  技法を用いて干渉ピークを差し引くことによって、これらの領域についての積分値を同様に補正する。これは、たとえば、様々なモノマー混入レベルの一連のコポリマーを分析することによって、文献を割り当てることによって、同位体標識によって、または当技術分野で公知の他の手段によって実現することができる。

#### 【0059】

米国特許出願公開第  $2003/0204017$  号に記載されているような非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒を用いて作製したコポリマーでは、約  $14.6$  および約  $15.7 \text{ ppm}$  でのレジオエラーに対応する  $^{13}\text{C}$   $\text{NMR}$  ピークが、成長ポリマー鎖へのプロピレン単位の立体選択的  $2,1$ -挿入のエラー (stereoselective  $2,1$ -insertion errors) の結果であると考えられている。一般に、所与のコポリマー含量について、レジオエラーのレベルがより高くなると、ポリマーの融点およびモジュラスが低くなるが、レベルがより低くなるとポリマーの融点およびモジュラスがより高くなる。

#### 【0060】

プロピレン / エチレンコポリマーでは、以下の手順を使用してコモノマー組成および連鎖分布 (sequence distribution) を決定することができる。積分面積を  $^{13}\text{C}$   $\text{NMR}$  スペクトルから決定し、行列計算に入力して各 3 連子連鎖のモル分率 (mole fraction) を決定する。次いで、行列の割り当てを積分値と共に使用して、各 3 連子のモル分率を求める。行列計算とは、 $2,1$  レジオエラーについての追加のピークおよび連鎖を含むように修正された Randall の (Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 ~ 317 頁, 1989 年) 方法の線型最小二乗法の実施である。表 B は、この割り当て行列において使用する積分領域および 3 連子表記を示す。各炭素に付随する番号は、スペクトルのどの領域でその炭素が共鳴するのかを示している。

#### 【0061】

数学的には、この行列法はベクトル方程式  $s = fM$  となり、式中  $M$  は割り当て行列、 $s$  はスペクトルの行ベクトル、 $f$  はモル分率の組成ベクトルである。行列法をうまく実施するためには、得られた方程式が決定または過剰決定 (独立した方程式の数を変数の数と等しいまたは変数の数よりも多い) となるように、またこの方程式の解が所望の構造情報を算出するために必要な分子情報を含むように  $M$ 、 $f$  および  $s$  を定義することが必要とされる。この行列法における第 1 のステップは、組成ベクトル  $f$  における要素を決定することである。このベクトルの要素は、調査している系に関する構造情報を提供するように選択された分子パラメータであるべきである。コポリマーでは、妥当なパラメーター式が、任意の奇数の  $n$ -ad 分布となるはずである。通常、個々の 3 連子によるピークは合理的にうまく分解され、容易に割り当てられ、したがって 3 連子の分布は、この組成ベクトル  $f$  において最も頻繁に使用される。 $\text{E/P}$  コポリマーについての 3 連子は、 $\text{EEE}$ 、 $\text{EEP}$ 、 $\text{PEE}$ 、 $\text{PEP}$ 、 $\text{PPP}$ 、 $\text{PPE}$ 、 $\text{EPP}$  および  $\text{EPE}$  である。適度に高分子量 ( $10,000 \text{ g/mol}$ ) のポリマー鎖については、 $^{13}\text{C}$   $\text{NMR}$  実験により  $\text{EEP}$  と  $\text{PE}$

Eとを区別することも、PPEとEPPを区別することもできない。マルコフE/Pコポリマーはすべて、PEEのモル分率とEPPのモル分率とが互いに等しいため、等式制限も実施用を選択した。同じ処理をPPEおよびEPPについても行った。上記2回の等式制限により、8個の3連子が6個の独立変数に削減される。それでもやはり、明確にするために、組成ベクトルfを8個のすべての3連子で表す。これらの等式制限は、行列を解く際に内部制限として実施する。行列法における第2のステップは、スペクトルベクトルsを定義することである。通常、このベクトルの要素は、スペクトルにおける明確に定義された積分領域である。決定系を確実にするためには、積分値の数が独立変数の数と同じであることが必要である。第3のステップは、割り当て行列Mを決定することである。この行列は、各積分領域（行）に関して各3連子（列）における中心モノマー単位の炭素の寄与を求めることによって構築される。どの炭素が中心単位に属するのかを決定する際には、ポリマーの伝搬方向について一貫性があることが必要である。この割り当て行列の有用な特性は、各行の和が、行の寄与因子である3連子の中心単位中の炭素数と等しいことである。この等式は、容易に確認することができ、したがって一部の共通データ入力エラーを防止する。

10

#### 【0062】

割り当て行列を構築した後、冗長検査を行う必要がある。言い換えると、一次独立の列の数が、ベクトル積中の独立変数の数以上である必要がある。行列が冗長検査に不合格となった場合、第2のステップおよび積分領域の再区分に戻り、次いで冗長検査に合格するまで割り当て行列を再定義する必要がある。

20

#### 【0063】

一般に、追加の制限または制約の数を加えた列の数が行列M中の行の数よりも大きい場合、その系は過剰決定である。この差が大きくなればなるほど、系はより過剰決定となる。系が過剰決定になればなるほど、この行列法は、信号対雑音(S/N)比が小さいデータの積分または一部の共鳴の部分飽和から生じることがある不整合データを補正するまたは特定することができる。

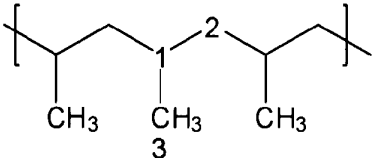
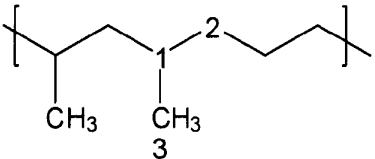
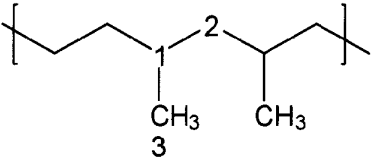
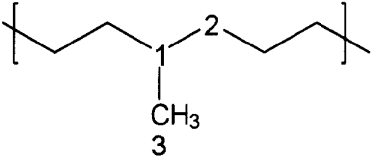
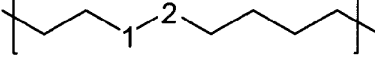
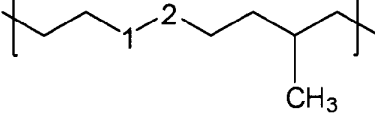
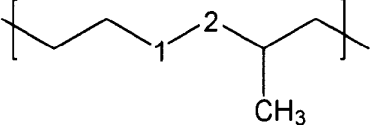
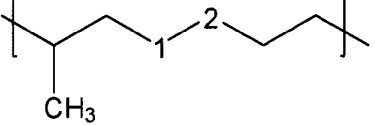
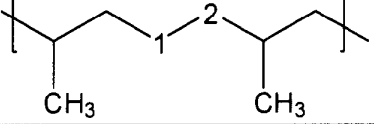
#### 【0064】

最後のステップは、行列を解くことである。これは、Solver機能を用いることによってMicrosoft Excelにおいて容易に実行される。このSolverは、まず解ベクトル（異なる3連子のモル比）を推測し、次いで算出したベクトル積と入力したベクトル積sとの差の和を最小限に抑えるように反復的に推測することによって機能する。このSolverにより、制限または制約を明確に入力することが可能となる。

30

#### 【0065】

表B：異なる積分領域に関する各3連子の中心単位の各炭素の寄与

3連子の名称 (Triad name)	構造	1について の領域	2について の領域	3について の領域
P P P		L	A	O
P P E		J	C	O
E P P		J	A	O
E P E		H	C	O
E E E E		K	K	
E E E P		K	J	
E E P		M	C	
P E E		M	J	
P E P		N	C	

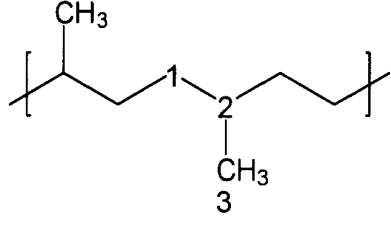
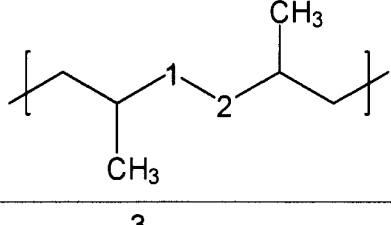
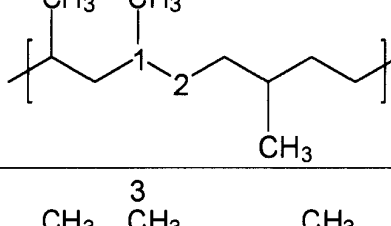
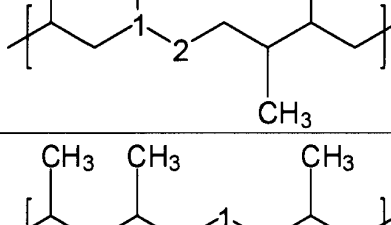
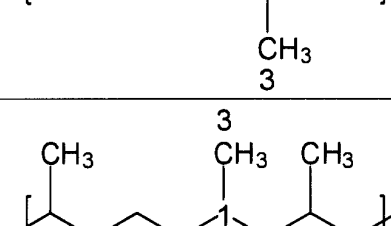
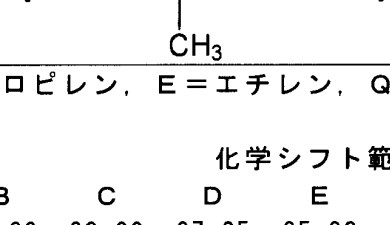
10

20

30

40



P Q E		F	G	O
Q E P		F	F	
X P P Q E		J	F	O
X P P Q P		J	E	O
P P Q P X		I	D	Q
P Q P P X		F	B	P

P = プロピレン, E = エチレン, Q = 2, 1 挿入プロピレン

#### 化学シフト範囲

A	B	C	D	E	F	G	H	I
48.00	43.80	39.00	37.25	35.80	35.00	34.00	33.60	32.90
45.60	43.40	37.30	36.95	35.40	34.50	33.60	33.00	32.50
J	K	L	M	N	O	P	Q	
31.30	30.20	29.30	27.60	25.00	22.00	16.00	15.00	
30.30	29.80	28.20	27.10	24.50	19.50	15.00	14.00	

#### 【 0 0 6 7 】

1, 2 挿入プロピレンの組成は、立体規則性プロピレン中心の3連子連鎖のモル分率のすべてを合計することによって算出する。2, 1 挿入プロピレンの組成 (Q) は、Q 中心

10

20

30

40

50

の3連子連鎖のモル分率のすべてを合計することによって算出する。プロピレンのモルパーセントは、P中心の3連子のすべてを加算し、モル分率に100を乗じることによって決定する。エチレンの組成は、PおよびQのモル百分率の値を100から差し引くことによって決定する。

【0068】

#### 実施例2

メタロセン触媒による：

この実施例では、米国特許第5616664号の実施例15に従って合成したメタロセン触媒を用いて作製したプロピレン-エチレンコポリマーについての計算を、Koening J. L. (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society, Washington, DC, 1992年)の従来の解釈と上述のような行列法とを共に用いて実演する。プロピレン-エチレンコポリマーは、米国特許出願公開第2003/0204017号の実施例1に従って製造する。このプロピレン-エチレンコポリマーを以下のように分析する。データは、 $^{13}\text{C}$ 共振に対応するVarian UNITY Plus 400 MHz NMR分光計を用いて収集する。

【0069】

3連子レベル(mm)のアイソタクティシティは、mm3連子(22.70~21.28 ppm)、mr3連子(21.28~20.67 ppm)およびrr3連子(20.67~19.74)の積分値から決定される。mmアイソタクティシティは、mm3連子の強度をmm、mrおよびrr3連子の和で割ることによって決定される。エチレンコポリマーについては、37.5~39 ppmの積分値を差し引くことによってmr領域を補正する。mm、mr、およびrr3連子の領域内にピークをもたらす他のモノマーを有するコポリマーについては、ピークを特定したら、標準的なNMR技法を用いて干渉ピークの強度を差し引くことによって、これらの領域についての積分値を同様に補正する。これは、たとえば、様々なモノマー混入レベルの一連のコポリマーを分析することによって、文献を割り当てることによって、同位体標識によって、または当技術分野で公知の他の手段によって実現することができる。

【0070】

本発明の特に好ましい態様では、本発明で利用するプロピレンをベースとするエラストマーが、このような触媒に関する教示について参照によりその全体が本明細書中に組み込まれる2002年5月5日に出願された米国特許出願第10/139786号(WO03/040201)に記載されているような非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒を用いて作製したプロピレン-エチレンコポリマーを含む。このような触媒については、用語「ヘテロアリール」は置換ヘテロアリールを包含する。このような非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒の例は、以下の実施例で説明する触媒Aである。このような非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒を用いて作製されるプロピレンをベースとするエラストマーは、特有のレジオエラーを示す。成長ポリマー鎖へのプロピレン単位の立体選択的2,1-挿入のエラーの結果であると考えられている約14.6および約15.7 ppmで対応する $^{13}\text{C}$  NMRのピークによって、このレジオエラーを特定する。この特に好ましい態様では、これらのピークはほぼ同じ強度であり、コポリマー鎖へのプロピレン挿入の約0.02~約7モルパーセントを示す。

【0071】

いくつかの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを比較することで、本発明の特に好ましい態様で利用するプロピレン-エチレンコポリマーのエラストマーに特有のレジオエラーをさらに詳しく説明する。図1および図2は、実施例のエラストマーよりもエチレン含量が少ないこと以外は実施例で利用するプロピレンをベースとするエラストマーと類似のプロピレン-エチレンコポリマーのスペクトルである。各ポリマーのスペクトルは、高度のアイソタクティシティ( $^{13}\text{C}$  NMRによって測定されるアイソタクチックな3連子(mm)が0.94を超える)およびこれらプロピレン-エチレンをベースとするコポリマーに特有のレ

ジオエラーを報告している。図3の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルは、メタロセン触媒を用いて調製したプロピレン-エチレンコポリマーの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルである。このスペクトルは、本発明で使用する最も好ましいプロピレン-エチレンモノマーに特徴的なレジオエラー(15 ppm前後)を報告していない。

【0072】

好ましくは、プロピレンをベースとするエラストマーは、数平均分子量で割った重量平均分子量( $M_w/M_n$ )と定義される、3.5未満、好ましくは3.0未満の分子量分布(MWD)を有する。

【0073】

プロピレンをベースとするポリマーの分子量および分子量分布は、4本のリニア混床式カラム(linear mixed bed columns)(Polymer Laboratories(粒径20ミクロン))を備えるPolymer Laboratories PL-GPC-220高温クロマトグラフィーユニットのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて決定する。オープン温度は160であるが、オートサンプラーのホットゾーンでは160、温暖ゾーンでは145である。溶媒は、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを200 ppm含有する1,2,4-トリクロロベンゼンである。流量は1.0ミリリットル/分で、注入サイズは100マイクロリットルである。2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを200 ppm含有する窒素パーズした1,2,4-トリクロロベンゼン中に、160で2.5時間試料を優しく混合しながら溶解させることによって、試料の約0.2重量%の溶液を注入用に調製する。

【0074】

分子量の決定は、10種の狭い分子量分布のポリスチレン標準(Polymer Laboratoriesからの、580~7,500,000 g/molの範囲に及ぶEasical PS1)を、それらの溶出体積と併せて用いることによって推定する。プロピレン-エチレンコポリマーの相当分子量は、マルク-ホウインクの式において、ポリプロピレンについて(Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers、およびA. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763~3782頁(1984年)に記載されているように)、またポリスチレンについて(E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507(1971年)に記載されているように)適切なマルク-ホウインク係数を用いることによって決定する。

【0075】

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

式中、 $K_{pp} = 1.90 \times 10^{-4}$ 、 $a_{pp} = 0.725$ および $K_{ps} = 1.26 \times 10^{-4}$ 、 $a_{ps} = 0.702$ である。

【0076】

#### 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定(DSC)は、半結晶性ポリマーの溶融および結晶化を試験するために使用することができる一般的な技法である。DSC測定的一般原理および半結晶性ポリマーの研究へのDSCの適用については、標準テキスト(たとえば、E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981年)に記載されている。本発明の特に好ましい態様では、プロピレンをベースとするエラストマー(好ましくはプロピレン-エチレンエラストマー)が本発明で利用され、本質的に同じままである $T_{me}$ と、コポリマー中の不飽和モノマーの量が増大するにつれて減少する $T_{max}$ とを有するDSC曲線の特徴とする。 $T_{me}$ は、溶融が終わる温度を意味し、 $T_{max}$ はピーク溶融温度を意味し、共に最終加熱ステップによるデータを用いるDSC分析から当業者によって決定される。TA Instruments, Inc.製のモデルQ1000 DSCを用いて示差走査熱量測定(DSC)分析を決定する。DSCのキャリブレーションは、次の

ように行う。まず、アルミニウムのDSCパン内の試料なしで-90 から290 までDSCを作動させることによって基線を得る。次いで、試料を180 まで加熱し、冷却速度10 /分で試料を140 まで冷却し、その後140 で1分間試料を等温保持し、その後加熱速度10 /分で140 から180 まで試料を加熱することによって、未使用のインジウム試料を7ミリグラム分析する。このインジウム試料の融解熱および溶融開始点を決定し、溶融開始点が0.5 ~ 156.6 の範囲内に、融解熱が0.5 J/g ~ 28.71 J/gの範囲内にあることを確認する。次いで、冷却速度10 /分でDSCパン内の未使用の試料の小滴を25 から-30 まで冷却することによって、脱イオン水を分析する。この試料を-30 で2分間等温保持し、加熱速度10 /分で30 まで加熱する。溶融開始点を決定し、0.5 ~ 0 の範囲内にあることを確認する。

10

#### 【0077】

プロピレンをベースとするエラストマーの試料を、190 の温度でプレスして薄膜にする。試料を約5 ~ 8 mg量り分け、DSCパンに設置する。このパンにふたを圧着させて、閉じた雰囲気を確認する。この試料パンをDSCセルに設置し、約100 /分の高速で溶融温度を約30 上回る温度まで加熱する。この温度で試料を約3分間保つ。次いで、この試料を10 /分の速度で-40 まで冷却し、その温度で3分間等温保持する。よって、試料を10 /分の速度で完全に溶融するまで加熱する。得られたエンタルピー曲線を、ピーク溶融温度、開始およびピーク結晶化温度、融解熱および結晶化熱、 $T_{me}$ 、 $T_{max}$ 、ならびに米国特許出願(WO03040201)に記載されているような対応するサーモグラムからの関心のある任意の他の数量について分析する。融解熱を公称重量%結晶化度に換算するために使用する因子は、 $165 \text{ J/g} = 100 \text{ 重量\% 結晶化度}$ である。この換算因子を用いると、プロピレンをベースとするコポリマーの全結晶化度(単位:重量%結晶化度)は、 $165 \text{ J/g}$ で割って100%を乗じた融解熱としてとして算出される。

20

#### 【0078】

##### 広い結晶化度分布

本発明の特に好ましい態様では、プロピレンをベースとするエラストマーが広い結晶化度分布を示す。発明者らは、広い結晶化度分布を有するプロピレンをベースとするエラストマーを使用すると、以下により詳細に説明するように粘着性/ブロッキング特性がより低い組成物が生じることになると考えている。融解熱が約20ジュール/グラムを超えるエラストマーについては、好ましくは以下に説明するようなTREF/ATREF分析から結晶化度分布を決定する。

30

#### 【0079】

結晶化可能な連鎖長の分布の決定は、昇温溶出分別(TREE)によって分取スケールで実現することができる。個々の画分(fractions)の相対質量は、より連続的な分布を推定するための基準として使用することができる。L. Wildら、Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed.、20、441(1982年)では、試料寸法を縮小し、質量検出器を追加して、溶出温度の関数として分布の連続表示を生成した。この小型版である分析用昇温溶出分別(ATREF)は、画分の実際の分離には関係しないが、画分の重量分布をより正確に決定することに関係する。

40

#### 【0080】

TREFは本来、エチレンと高級 - オレフィンとのコポリマーに適用されていたが、プロピレンのエチレン(または高級 - オレフィン)とのアイソタクチックコポリマーの分析にも使用することができる。プロピレンのコポリマーの分析には、純粋なアイソタクチックポリプロピレンの溶解および結晶化のためにより高い温度が必要となるが、関心のある共重合生成物の大部分が、エチレンのコポリマーで観察されるように同様の温度で溶出する。以下の表は、プロピレンのコポリマーの分析に使用する条件の概要である。注記がなければ、TREFの条件は、Wildら、ibidおよびHazlitt、Jour

50

nal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp., 45, 25 (1990年)の条件と一致する。

【0081】

表C：TREFに使用するパラメータ

パラメータ	説明
カラムの型および寸法	1.5ccの間隙容量(interstitial volume)を有するステンレス鋼ショット
質量検出器	スペイン、バレンシアのPolymer Charから購入した単一ビーム赤外線検出器IR4
注入温度	150℃
温度調節装置	GCオープン
溶媒	1, 2, 4-トリクロロベンゼン
流量	1.0ml/分
濃度	0.1~0.3% (重量/重量)
冷却速度1	140℃から120℃@-6.0℃/分
冷却速度2	120℃から44.5℃@-0.1℃/分
冷却速度3	44.5℃から20℃@-0.3℃/分
加熱速度	20℃から140℃@1.8℃/分
データ収集速度	12/分

10

【0082】

20

TREFから得られたデータを、溶出温度の関数としての重量分率の正規化プロットとして表す。分離機構は、エチレンのコポリマーの分離機構と類似しており、それにより結晶化可能な成分(エチレン)のモル含量が溶出温度を決定する主な因子となる。プロピレンのコポリマーの場合には、溶出温度を主に決定するのはアイソタクチックプロピレン単位のモル含量である。

【0083】

プロピレンをベースとするエラストマーの結晶化度分布を説明するために使用することができる1つの統計的な因子は、特定のポリマーについてのTREF曲線の非対称性を反映する統計値である歪度である。方程式1は、この非対称性の指標として歪度(skewness index)  $S_{ix}$  を数学的に表している。

30

【0084】

【数2】

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

40

【0085】

値  $T_{Max}$  は、TREF曲線における50~90 で溶出する最大重量分率の温度と定義される。 $T_i$  および  $w_i$  は、TREF分布における任意のi番目の画分の、それぞれ溶出温度および重量分率である。これらの分布は、30 よりも高く90 未満で溶出する曲線の総面積に対して正規化されている( $w_i$ の和が100%に等しい)。したがって、この指数は、コモノマー(エチレン)を含む結晶化ポリマーの形状のみを反映し、どんな未結晶化ポリマー(30 以下でも依然として溶液中にあるポリマー)も、方程式1に示す計算からは除外されている。本発明の特に好ましい態様では、プロピレンをベースとするエラストマーについての歪度で示される広い結晶化度分布が、(-1.2)を超え、好まし

50

くは - 1 . 0 を超え、より好ましくは - 0 . 8 を超え、さらにより好ましくは - 0 . 7 を超え、一部の例では - 0 . 6 0 を超える。このような歪度は、広い結晶化度分布を有するプロピレンをベースとするエラストマーを示す。

#### 【 0 0 8 6 】

歪度に加えて、T R E F 曲線幅の別の指標（したがってコポリマーの結晶化度分布幅の指標は、最終的な溶出の四分位数の中央値溶出温度（ $T_{M4}$ ）である。この中央値溶出温度は、最後にまたは最高温度で溶出する T R E F 分布（30 以下で依然として溶液中にあるポリマーは、歪度について上で説明したように計算からは除外される）の 25 % 重量分率の中央値溶出温度である。上側温度四分位数範囲(Upper Temperature Quartile Range)（ $T_{M4} - T_{Max}$ ）により、最終的な溶出の四分位数の中央値溶出温度とピーク温度  $T_{Max}$  との差が定義される。本発明のこの特に好ましい態様では、プロピレン - オレフィンコポリマーが、4 . 0 を超える、好ましくは少なくとも 4 . 5 、より好ましくは少なくとも 5 、さらにより好ましくは少なくとも 6 、最も好ましくは少なくとも 7 、一部の例では少なくとも 8 、さらには少なくとも 9 の上側温度四分位数範囲で部分的に示される広い結晶化度分布を有する。一般に、上側温度四分位数範囲のより大きい値は、コポリマーのより広い結晶化度分布に対応する。本発明で利用するプロピレンをベースとするエラストマーは、好ましくは上記上側温度四分位数範囲を満たす広い結晶化度分布を示す。

10

#### 【 0 0 8 7 】

さらに、この特に好ましい態様では、プロピレンをベースとするエラストマーがプロピレン - エチレンコポリマーを含み、T R E F で調べた場合に普通ではない予期せぬ結果を示す。これらの分布は大きい溶出温度範囲に及ぶが、同時に顕著な狭いピークを生じる傾向にある。加えて、エチレン混入の広範囲にわたって、ピーク温度、 $T_{Max}$  が 60 近く ~ 65 である。従来のプロピレンをベースとするコポリマーでは、類似のレベルのエチレン混入について、エチレン混入がより少なくなるとこのピークはより高い溶出温度へと移行する。

20

#### 【 0 0 8 8 】

従来のメタロセン触媒については、プロピレンのモル分率、 $X_p$  の、ピーク最大値についての T R E F 溶出温度、 $T_{Max}$  に対する近似的関係が以下の方程式によって与えられる。

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

30

#### 【 0 0 8 9 】

この特に好ましい態様におけるプロピレンをベースとするエラストマーについては、プロピレンのモル分率の自然対数、 $\text{Ln } P$  は、この方程式に示すように、従来のメタロセンの自然対数よりも大きい。

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

#### 【 0 0 9 0 】

融解熱 20 ジュール / グラム未満の融解熱を示すプロピレンをベースとするエラストマーについては、広い結晶化度分布を、好ましくは D S C を用いて高結晶分率 (high crystalline fraction: H C F) を決定することによって、または G P C - F T I R を用いて相対組成ドリフト (relative composition drift: R C D) を決定することによって表す。これらの分析は次のように行う。

40

#### 【 0 0 9 1 】

高結晶分率、H C F は、128 よりも上の D S C 溶融曲線における部分面積と定義される。この部分面積は、まず融解熱を求め、次いで 128 で垂線を引き、128 より上の部分面積を求める（融解熱を求めるために使用した基線と同じ基線に対して）ことによって得られる。本発明の最も好ましい態様のプロピレン - エチレンコポリマーは、20 ジュール / グラム未満の融解熱を有し、約 0 . 1 J / g を超える H C F 分率および約 10 重量 % を超えるエチレン含量を有するが、より好ましくは H C F が 0 . 2 J / g を超えることになり、最も好ましくは H C F が約 0 . 5 J / g を超え、エチレン含量が約 10 重量 % を超えることになる。

50

## 【0092】

図4は、P-E-1およびエチレンに由来する約13.7重量パーセントの単位を有するメタロセン触媒プロピレンエチレンコポリマーについての、DSCによる広い結晶化度分布と狭い結晶化度分布との比較を示す。この図はまた、融解熱を表す面積に対する高結晶分率(HCF)の部分面積も示す。

## 【0093】

上記DSC法の代替または付属として、結晶化度がより低いコポリマーについての結晶化度分布の相対幅を、GPC-FITR方法[R. P. Markovich, L. G. Hazlitt, L. Smith, ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers, 521巻, 270~276頁, 199; R. P. Markovich, L. G. Hazlitt, L. Smith, Polymeric Materials Science and Engineering, 65, 98~100頁, 1991年, P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfing, E. T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC-FITR)", Polymer, 43(2002年), 159~170]を用いて確立することができる。本来はエチレンをベースとするコポリマー向けであったこれらの方法を、ポリマーの分子量に応じてコポリマー組成物を提供するためにプロピレンをベースとする系に容易に適合させることができる。以下のGPC-FITR法で説明するとおりに測定した場合に広い組成(エチレン混入に対して)分布を示すプロピレン-エチレンコポリマーは、上述のDSC法における高いHCF値が示すように広い結晶化度分布を示すこともわかっている。このため、本発明の目的のためには、全結晶化度が低いコポリマー(すなわち、融解熱が20ジュール/グラム未満である)についてのHCF値の大きさが示す結晶化度分布の相対幅が、GPC-FITRによって測定されるRCD(以下に説明)の大きさが示すより広い組成物分布に対応するという点において、組成物分布と結晶化度分布とが調和すると見なすものとする。

## 【0094】

GPC-FITR分析についての様々な仕様およびパラメータを、表Dおよび表Eに示す。GPC-FITRシステムから逐次スペクトル(sequential spectrum)が得られる一方、溶解したコポリマー画分が適切に設計されたフローセル[部品#0820-2000, Polymer Laboratories Inc., アマースト、マサチューセッツ州]を通して(分子量が減少する順に)GPCカラムから溶出する。各FITRスペクトルにおける $2750\text{ cm}^{-1}$ ~ $3050\text{ cm}^{-1}$ の吸光度領域を、図5に示すように積分し、スペクトル数または溶出体積に応じて記録し、GPCクロマトグラムにおける各スペクトル数または溶出体積での質量(または濃度)の非常に近い近似値として使用する。この積分した面積をスペクトルの全吸光度と称し、他のすべてのスペクトルについての他のすべての総面積積分値の和で割ることによってさらに正規化する。したがって、この正規化した総面積は、所与のスペクトル(特定の溶出体積で)が示す全ポリマーの重量分率に等しい。よって、溶出したポリマーの重量分率は、各スペクトルの正規化した総面積に由来する、図7~図8の各々におけるガウス形状の曲線である。逐次スペクトルの各組における(または各連続溶出体積での)プロピレン/エチレン組成は、(たとえば図6にあるような)キャリブレーション曲線を用いて、図5に示すような $2940\text{ cm}^{-1}$ を超える周波数で生じるスペクトルにおける吸光度の部分面積を用いて推定される。このキャリブレーションは、本明細書中に見られる方法を用いたNMRによって組成を先に決定したいくつかのコポリマーについて平均溶出スペクトルを積分することによって作成する。したがって、スペクトルごとに組成物(エチレンの重量分率)を決定し、スペクトル数または溶出体積の関数としてプロットすることができる。これらの分布を図7~図8に示す。

## 【0095】

最後に、任意の特定のGPC-FITR組成物分布（および上述の定義からすれば相対結晶化度分布）の幅を、合計した場合に溶出したポリマーの95（重量）%を示す全吸光度が最も高い（すなわち、ポリマー濃度が最も高い）スペクトルのみを用い、全吸光度が最も低いスペクトル（または図6に示すGPC曲線における「ウイング」）を無視して（画分の）最大エチレン含量と最小エチレン含量とを比較することによって推定することができる。これは、雑音に対して信号が小さいことから生じる問題を回避するために必要である。これらの最大値および最小値は、組成が算出されているスペクトルの95（重量）%の中の、それぞれ3つの最高算出エチレン値および最低算出エチレン値の中央値として選択される。算出し平均化した全ポリマーのエチレン組成で割った、最大エチレン組成と最小エチレン組成との間の差は、相対組成ドリフトまたはRCDと定義され、百分率で表される。エチレン含量が最も高い溶出種が、エチレン含量が最も低い種よりも高い分子量で（すなわち、最も早い溶出体積で）生じる場合、RCDの値は正となり、そうでなければ負となる。本発明の特に好ましい態様のプロピレンをベースとするエラストマーは、約15%を超える、より好ましくは30%を超える、最も好ましくは45%を超えるRCDで定義される広い結晶化度分布を示す。

【0096】

分子量は、ポリマーごとに、報告されている重量平均分子量 $M_w$ および報告されている数平均分子量 $M_n$ から算出される。これらは、この文書中の他の箇所に記載されている分析から得られる。以下の連立方程式を解くことによって、各逐次スペクトル数（または溶出体積）を分子量に換算することができる。

【数3】

$$M_w = \sum_{S=0}^N w_s \cdot M_s \quad M_n = \left[ \sum_{S=0}^N w_s / M_s \right]^{-1} \quad \text{Log } M_s = m \cdot S + b$$

【0097】

これらの方程式において、 $S$ は、 $N+1$ （ $0 \leq S \leq N$ ）個の逐次FITRスペクトル各々についてのスペクトル数（溶出体積に類似している）であり、 $M_s$ はスペクトル数 $S$ における分子量であり、 $w_s$ はスペクトル $S$ についての正規化した総面積であり、 $m$ および $b$ は各スペクトル $S$ で分子量を算出するために必要な係数である。これらの方程式は、SOLVER<sup>®</sup> [Microsoft Corp.、レッドモンド、ワシントン州]などのツールを用いて、たとえば以下の関数を $a$ および $b$ について最小化することによって容易に可解となる。

【数4】

$$f(a,b) = \left[ 1 - \frac{M_w}{M_n} \right]^2 + \left[ 1 - \frac{M_n}{M_w} \right]^2 = \left[ 1 - \frac{M_w}{\sum_{S=0}^N w_s \cdot M_s} \right]^2 + \left[ 1 - M_n \cdot \sum_{S=0}^N w_s / M_s \right]^2$$

【0098】



表 D : F T I R [Thermo Electron Corp., ウォルサム, マサチューセッツ州] の  
パラメータの概要

データ収集情報	分光計の説明
試料走査回数 : 32	分光計 : Magna System 560
サンプリング間隔 : 9.32 秒	線源 : 赤外線
解像度 : 4.000	検出器 : M C T / A ビームスプリッタ : K B r
ゼロ充填のレベル : 0	試料間隔 : 2.0000
走査点の数 : 8480	デジタイザのビット : 20
F F T 点の数 : 8192	ミラー速度 : 3.1647
レーザ周波数 : 15798.3cm <sup>-1</sup>	絞り : 95.00
インターフェログラムピーク位置 : 4096	サンプルゲイン : 1.0
アポダイゼーション : Happ-Genzel	高域フィルタ : 200.0000
バックグラウンド走査の回数 : 0	低域フィルタ : 20000.0000
バックグラウンドゲイン : 0.0	
	データ処理履歴
データの説明	データ収集タイプ : G C / I R
点の数 : 1738	総収集時間 : 30.01
X 軸 : 波数 (cm <sup>-1</sup> )	最終フォーマット : 単一ビーム
Y 軸 : 単一ビーム	解像度 : 4.000
最初の X 値 : 649.9036	649.9036 ~ 3999.7031
最後の X 値 : 3999.7031	
データ間隔 : 1.928497	系列の説明
	最小値 : 0.1553
	最大値 : 30.0080
	ステップ寸法 : 0.1555
	スペクトルの数 : 193

10

20

【 0 0 9 9 】

表 E

30

フロースルーセル [Polymer Laboratories Inc., アマースト, マサチューセッツ州]  
及び G P C [Waters Corp., ミルフォード, マサチューセッツ州] のパラメータの概要

上部に液体が接続される Polymer Labs FTIR Interface ( 部品 # 0820-2000 )

セル窓 : フッ化カルシウム ( デッドボリューム : 7 0 μ l 、パス長 : 1 mm )

G P C 機器 : W a t e r s 1 5 0 C 高温 G P C

カラム : 4 × 300 × 7.5 mm の Polymer Labs 10 μ Mixed B

溶媒 : ペルクロロエチレン ( Sigma-Aldrich HPLC グレード )

流量 : 1 m l / 分

濃度 : 2 . 5 m g / m l

注入 : 2 5 0 μ l

温度 : 1 1 0

40

【 0 1 0 0 】

図 5 は、プロピレン - エチレンコポリマーであるプロピレンをベースとするエラストマーについての赤外スペクトル例を示す。このスペクトルは G P C - F T I R システムからのもので、炭素 - 水素伸縮領域を示す。2 9 4 0 c m<sup>-1</sup> を超える周波数における吸光度を、2 7 5 0 c m<sup>-1</sup> ~ 3 0 5 0 c m<sup>-1</sup> の全吸光度の画分として算出し、プロピレンの重量分率を算出するために使用する。

【 0 1 0 1 】

50

図6は、図5にあるような赤外スペクトルにおける総面積と、 $2940\text{ cm}^{-1}$ を超える周波数における吸光度からの部分面積とを用いてプロピレンの重量分率を算出するために使用するキャリブレーションを示す。

【0102】

図7は、P/E-1についてのGPC-FITRによる組成物分布を示す。表してある重要データは、各スペクトル（溶出体積）における正規化した全吸光度、各スペクトル（溶出体積）についてのエチレンの重量分率、および組成物分布についての相対組成ドリフト（「RCD」）である。雑音に対して信号が小さいことによって生じるエラーを回避するために、このポリマーの最も高い濃度を表すスペクトルの95（重量）%についてのみ組成を算出する。

10

【0103】

図8は、エチレンに由来する13.7重量パーセントの単位を有するメタロセンプロピレンエチレンコポリマーについてのGPC-FITRによる組成物分布を示す。表してある重要データは、各スペクトル（溶出体積）における正規化した全吸光度、各スペクトル（溶出体積）についてのエチレンの重量分率、および組成物分布についての相対組成ドリフト（「RCD」）である。雑音に対して信号が小さいことによって生じるエラーを回避するために、このポリマーの最も高い濃度を表すスペクトルの95（重量）%についてのみ組成を算出する。

【0104】

組成物

20

組成物は、均質なエチレン・ $\alpha$ -オレフィンインターポリマーと、プロピレンをベースとするエラストマーと（共により詳細に上述）から本質的になる。この組成物は、組成物の成分を物理的に混ぜ合わせることによって作製することができる。あるいは、この組成物はいわゆる反応器内ブレンド組成物であってもよく、それにより組成物は2つ以上の重合ステップにより単一の反応器内で、あるいは連続して（すなわち、ある反応器の生成物を第2の反応器に移し、第2の反応器で第2の生成物を作製する）または並行して（すなわち、各反応器が別々の生成物を作製し、それらの生成物を反応器の下流で組み合わせる）作動するいくつかの反応器内で作製される。この組成物は、好ましくはプロピレンをベースとするエラストマーを製造するポリマー製造プラントで作製され、組成物のペレット化より前に成分は一緒にまとめられる。

30

【0105】

この組成物は、1.7~10、好ましくは1.8~8、より好ましくは1.8~7、さらにより好ましくは1.8~6、最も好ましくは2.0~2.5の多分散性（ $M_w/M_n$ ）を有する。この組成物は、2~55 J/g、好ましくは2~50 J/g、より好ましくは3~25 J/g、最も好ましくは4~22 J/gの融解熱を示す。

【0106】

この組成物は通常、組成物のプロピレンをベースとするエラストマー成分のみが示すピーク結晶化温度を超えるピーク結晶化温度を示す。好ましくは、この組成物のピーク結晶化温度は、少なくとも9、より好ましくは少なくとも20、さらにより好ましくは少なくとも30、最も好ましくは少なくとも40である。本発明の一部の特に好ましい態様では、組成物のピーク結晶化温度は少なくとも60である。この組成物をポリマー製造設備により移送し、輸送し、貯蔵し、最終用途品の製造設備における機器によって取り扱うときに、このようなピーク結晶化温度により組成物の粘着性が最小限に抑えられると考えられている。

40

【0107】

この組成物は、69 MPa未満の、好ましくは67 MPa未満の、より好ましくは40 MPa未満の、さらにより好ましくは30 MPa未満の、最も好ましくは25 MPa未満の2%割線曲げ弾性率を示す。この組成物は、先の定義が説明しているように弾性がある。

【0108】

50

本発明の組成物（エチレン・ - オレフィンインターポリマーおよびプロピレンをベースとするエラストマーを含む）の好ましいバルク等温結晶化速度は、プロピレンをベースとするエラストマーのみの結晶化速度よりも（約10%を超える、より好ましくは15%を超える、さらにより好ましくは20%を超える）速い。結晶化速度論の改善は、製造設備による新しく形成したペレットの輸送など、特に短期間の間に、プロピレンをベースとするエラストマーと比較して組成物のより低い粘着性および/またはブロッキング挙動に少なくとも部分的に寄与すると考えられている。結晶化挙動の改善は、射出成形加工製品などより速い結晶化挙動を利用する物品を製造する場合に有益であることもある。

#### 【0109】

さらに、理論によって制限されることを望むわけではないが、上述のように広い結晶化度分布を示すプロピレンをベースとするエラストマーを組み込んだ組成物は、均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーを添加することにより、メタロセン触媒を用いて製造したプロピレンをベースとするエラストマーなど、狭い結晶化度分布を有するプロピレンをベースとするエラストマーよりも利益を得ることになると発明者らは考えている。広い結晶化度分布を有するプロピレンをベースとするエラストマーは、均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーを有する組成物に入れた場合、結晶性がより高いプロピレンをベースとする種から結晶性がより低いプロピレンをベースとする種が相分離するためのより大きな熱力学的駆動力を有することになると考えられている。このことは、実施例のP/E-1など、エラストマーの平均分子量と比較して分子量がより低くより高い結晶分率（HCF）を有するプロピレンをベースとするエラストマーによってさらに促進される。このことは、GPC-FTIRの分子量がより低い領域におけるより高いレベルの混入プロピレンによって示される。その結果、結晶性の低い種は、組成物に含まれる均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーと関係している傾向にある。熱力学により、結晶化度がより高いプロピレンをベースとする種は表面に移動し、均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマー（および結晶化度がより低いプロピレンをベースとする種）は物品の表面よりも下に位置する傾向にあるとさらに考えられている。これにより、結晶化度分布が広いプロピレンをベースとするエラストマーを本発明の組成物に利用した場合に、物品（ペレット、フィルム、繊維など）の表面に位置する結晶化度が低いプロピレンをベースとする種の量が減少するために物品の粘着性が少なくなり、また物品の互いのブロッキングが少なくなるべきである。また、結晶化度分布が狭いプロピレンをベースとするエラストマーについては、組成物から作製されるペレットおよび他の物品の粘着性を十分に低減するためにより高い重量パーセントの均質なエチレン・ - オレフィンインターポリマーが必要となることがある。

#### 【0110】

三元ブレンドなど、ポリプロピレン（ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー、耐衝撃性改質ポリプロピレンなど）を有するブレンドで使用する場合、厚さ40ミル（1ミリメートル）の射出成形されたブランクについてASTM D1003を用いて測定される好ましいヘーズは、90未満、好ましくは85未満、より好ましくは70未満、さらにより好ましくは55未満である。

#### 【0111】

射出成形されたブランクは、Master Precision Mold, Inc.（グリーンヴィル、ミシガン州）製の表面ゲート合成ASTM/ISOの8.4''（21.3cm）×9.5''（24.1cm）T型MUDモールドを取り付けたDemag（Van Dorn Demag Corporation、ストロングスビル、オハイオ州）のNC100トン射出成形機を用いて形成する。このモールドには、モールドを70°F（16℃）まで冷却することができる水冷器が装備されている。別個のモールドを使用して、光学特性を測定するための厚さ1mm（40ミル）のブランクを作製する。このモールドは、外部の冷却機で冷却することはできない。

#### 【0112】

典型的な成形条件を以下の表に明記する。押し出し機内のゾーン1、ゾーン2およびゾ

10

20

30

40

50

ーン3に対応する温度範囲およびノズルの温度範囲を示し、射出時間、保持時間、冷却時間および周期タイプの範囲を記載し、ポリマー体積の点で典型的なショット寸法およびクッション値も示し、射出時に存在する圧力、背圧および保持圧力の値および範囲を明記する。

【0113】

### 射出成形条件

パラメータ	設定
温度	
スクリー	
ゾーン1 (° F)	400-600
ゾーン2 (° F)	400-600
ゾーン3 (° F)	400-600
ノズル	70-100
時間	
射出 (s)	1-20
保持 (s)	25-110
冷却 (s)	63-99
周期 (s)	10-20
ショット寸法 (cm)	2-8
クッション (cm)	2-10
圧力	
射出圧力 (psi)	500
背圧 (psi)	400-1000
保持圧力 (psi)	500

【0114】

#### 最終用途品および製造品：

この組成物は、有利な物品を作製するための多くの製造プロセスにおいて有益に使用することができる。これらの物品およびプロセスの一部の例は、(1)フィルム、すなわちキャスト膜と空気または水で急冷したインフレーションフィルムの両方であり、適切なキャスト膜および空気で急冷したインフレーションフィルムの成形については、たとえば、The Encyclopedia of Chemical Technology、Kirk-Othmer、第3版、John Wiley & Sons、New York、1981年、第16巻、416~417頁および第18巻、191~192頁に記載されている。適切な共押し出し技術および要件は当業者に公知であり、(2)たとえば、Injection Molding Handbook、T.A. Osswald、T. Turng、P. Gramann、Hanser Gardner Publications、ISBN# 1569903182、2001年に記載されているような射出成形用途、(3)たとえば、Technology of Thermoforming、J

. L. Throne Hanser Gardner Publications、ISBN# 1569901988、1996年に記載されているような熱成形用途、(4) The Nonwovens Handbook、Association of Nonwovens Fabrics Industry、Cary NCおよびPrinciples of Nonwovens、INDA、Cary NCに記載されているようなメルトブローン繊維および不織布用途、ならびに(5) Nonwoven Fabrics: Raw Materials、Manufacture、Applications、Characteristics、Testing Processes W. Albrecht、H. Fuchs、W. Kittelmann、ISBN# 3527304061、Wiley-VCH、2003年に記載されているようなスパンボンド繊維および不織布である。

10

**【実施例】****【0115】**

実施例では、以下の樹脂を利用する。

**【0116】**

P P - 1は、1600MPa (ISO 178による)の曲げ弾性率、35%のヘーズ (ASTM D1003による)および45°の光沢 (ASTM D245による)を有するH105-03NAのグレード指定でThe Dow Chemical Companyから入手可能な、メルトフローレートが3.2グラム/10分のプロピレンホモポリマーである。

20

**【0117】**

E/O-1は、81重量パーセントのエチレン含量、19重量パーセントのオクテン含量、0.900g/ccの密度、6グラム/10分のメルトインデックス、8のI10/I2、約2.3の分子量分布(Mw/Mn)を有するAFFINITY PL1280のグレード指定でThe Dow Chemical Companyから入手可能なエチレン・1-オクテンの実質的に直鎖状ポリエチレンであり、95ジュール/グラムの融解熱および(ASTM D790)による約78MPaの2%割線曲げ弾性率を示す。

**【0118】**

E/H-1は、約84重量パーセントのエチレン含量、16重量パーセントのヘキセン含量、0.903g/ccの密度、4.8グラム/10分のメルトインデックス、6のI10/I2、約2.12の分子量分布(Mw/Mn)を有するエチレン・1-ヘキセンの実質的に直鎖状ポリエチレンであり、105ジュール/グラムの融解熱を示す。

30

**【0119】**

E/B-1は、約87重量パーセントのエチレン含量、13重量パーセントのブテン含量、0.901g/ccの密度、6.7グラム/10分のメルトインデックス、7.9のI10/I2、約2.08の分子量分布(Mw/Mn)を有するエチレン・1-ブテンの実質的に直鎖状ポリエチレンであり、98ジュール/グラムの融解熱および(ASTM D790)による約61MPaの2%割線曲げ弾性率を示す。

**【0120】**

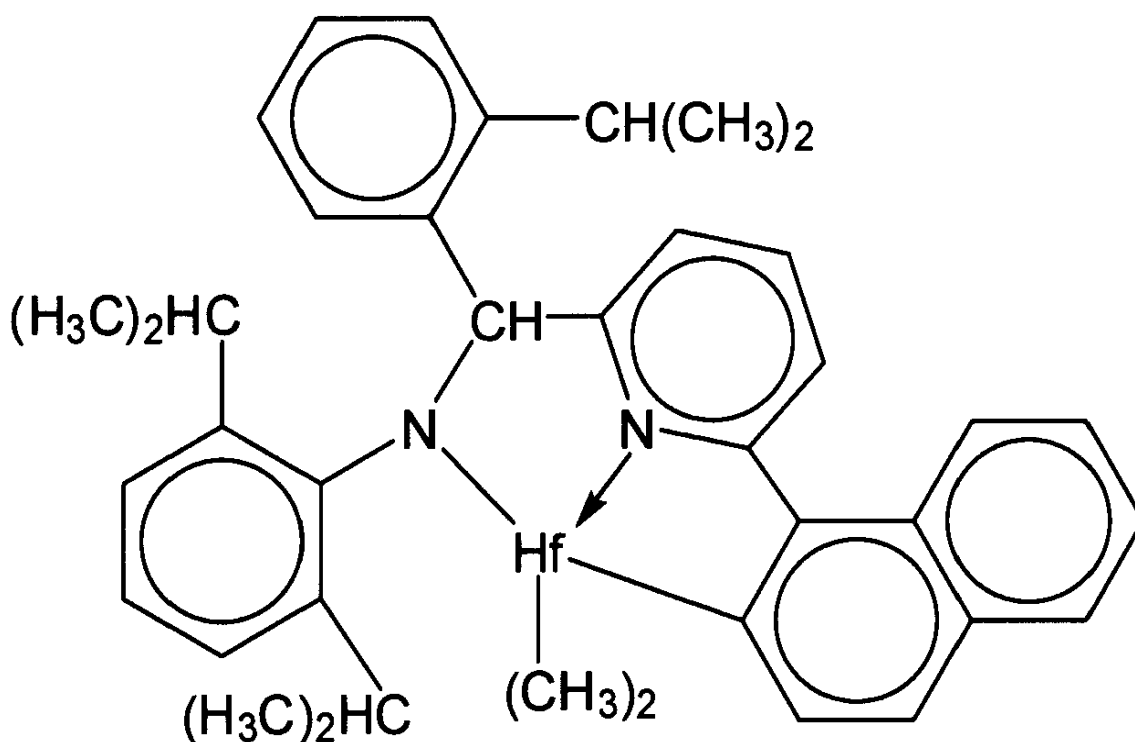
P/E-1は、以下に記載の重合手順と類似の重合方法も用いることで触媒Aを用いて作製したプロピレン-エチレンエラストマーである。P/E-1は、2.46の分子量分布、11.9g/10分のメルトフローレート、少なくとも94%の3連子の立体規則性、15重量パーセントのエチレン含量、0.857g/ccの密度、9.6ジュール/グラムの融解熱を有し、ASTM D790による10MPaの2%割線曲げ弾性率を示し、先に説明した手順によって決定される12%未満の永久ひずみを示し、上述の手順による45.5%のRCPおよび1.0ジュール/グラムのHCFで示される広い結晶化度分布を有する。

40

**【0121】**触媒A触媒Aの合成

50

ハフニウム，[ N - [ 2 , 6 - ビス ( 1 - メチルエチル ) フェニル ] - - [ 2 - ( 1 - メチルエチル ) フェニル ] - 6 - ( 1 - ナフタレニル - - C<sup>2</sup> ) - 2 - ピリジンメタ  
ンアミナト ( 2 - ) - N<sup>1</sup> , N<sup>2</sup> ] ジメチル -  
【化 1】



【 0 1 2 2 】

a) 2 - ホルミル - 6 - プロモピリジン。この化合物は、文献の手順、Tetrahedron Lett.、( 2 0 0 1 年 ) 4 2 , 4 8 4 1 に従って合成する。

【 0 1 2 3 】

b) 6 - プロモ - 2 - ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) イミノピリジン)。乾燥した 5 0 0 m l の三口丸底フラスコに、2 - ホルミル - 6 - プロモピリジン ( 7 2 . 1 g 、 3 8 3 m m o l ) および 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン ( 7 2 . 5 g 、 3 8 3 m m o l ) の、細孔径 0 . 3 n m の分子ふるい ( 6 g ) および 8 0 m g の p - T s O H を含む無水トルエン溶液 5 0 0 m L を満たす。反応器は、凝縮器、オーバーヘッド機械的攪拌器および熱電対も備えている。混合物を、N<sub>2</sub> 下で 1 2 時間 7 0 まで加熱する。減圧下における過および揮発物を除去の後、茶色の油を分離する。収率は 1 0 9 g 、 8 1 . 9 パーセントであった。

【 0 1 2 4 】

GC/MS 346 ( M<sup>+</sup> ) , 331 , 289 , 189 , 173 , 159 , 147 , 131 , 116 , 103 , 91 , 78 .

【 0 1 2 5 】

c) 6 - ( 1 - ナフチル ) - 2 - [ ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) イミノ ] ピリジン。ナフチルボロン酸 ( 5 4 . 5 g 、 3 1 6 m m o l ) および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( 8 3 . 9 g 、 7 9 2 m m o l ) を、脱気した 1 : 1 の H<sub>2</sub>O / E t O H 2 0 0 m L に溶解させる。この溶液を、6 - プロモ - 2 - ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) - イミノピリジン ( 1 0 9 g 、 3 1 6 m m o l ) のトルエン溶液 ( 5 0 0 m L ) に添加する。ドライボックス内で、1 g ( 0 . 8 6 m m o l ) のテトラキス ( トリフェニル - ホスフィン ) パラジウム ( 0 ) を、脱気したトルエン 5 0 m L に溶解させる。この溶液をドライボックスから取り出し、N<sub>2</sub> パージした反応器に投入する。この二相溶液を激しく攪拌し、4 ~ 1 2 時間 7 0 まで加熱する。室温まで冷却した後、有機相を分離し、水相をトルエン ( 3 × 7 5 m L ) で洗浄し、組み合わせた有機抽出液を H<sub>2</sub>O ( 3 × 2 0 0 m L ) で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で

乾燥させる。減圧下で揮発物を除去した後、得られた淡黄色の油を、メタノールからの再結晶化により精製して黄色の固体を得る。収率は109g、87.2パーセントで、融点(m p)は142~144である。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m, 1H), 8.48 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86.

GC/MS 396( $\text{M}^+$ ), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

【0126】

d) 2-イソプロピルフェニルリチウム。不活性雰囲気グローブボックス内で、2-イソプロピルブロモベンゼン(9.8g、49.2mmol)のエーテル溶液(50mL)に、n-ブチルリチウム(52.5mmol、ヘキサン中2.5Mを21mL)を、添加漏斗によって35~45分の時間をかけて添加する。添加が完了した後、この混合物を周囲温度で4時間攪拌する。次いで、真空下で一晩エーテル溶媒を取り除く。翌日、残っている白い固体にヘキサンを添加し、混合物をろ過し、追加のヘキサンで洗浄し、その後真空乾燥する。2-イソプロピルフェニルリチウム(4.98g、39.52mmol)を鮮やかな白色の粉末として回収する。元のヘキサンろ液(filtrant)の第2のろ過により生成物の第2の収穫(0.22g)を後に得る。

$^1\text{H}$  NMR ( $d_8$ -THF) 1.17 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H), 2.91 (sept,  $J=6.8$ , 1H), 6.62-6.69 (multiplets, 2H), 6.77 (d,  $J=7.3\text{Hz}$ , 1H), 7.69 (multiplet, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $d_8$ -THF) 25.99, 41.41, 120.19, 122.73, 122.94, 142.86, 160.73, 189.97.

【0127】

e) 2-ピリジンメタンアミン、N-[2,6-ビス(1-メチルエチル)フェニル]-2-[(1-メチルエチル)フェニル]-6-(1-ナフタレニル)。

イミン、ステップc)の6-(1-ナフチル)-2-[(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミノ]ピリジン(2.20g、5.6mmol)を、窒素雰囲気下で60~70mLの乾燥エーテル中のスラリーとして磁気的に攪拌する。2-イソプロピルフェニルリチウム(1.21g、乾燥エーテル25mL中9.67mmol)のエーテル溶液を、注射器を用いて4~5分の時間をかけてゆっくりと添加する。この添加が完了した後、試料を少し取り出し、1Nの $\text{NH}_4\text{Cl}$ でクエンチし、有機層を高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析して出発材料が完全に消費されているかについて確認する。1Nの $\text{NH}_4\text{Cl}$ (10mL)を慎重にゆっくりとクエンチすることによって、反応物の残りをクエンチする。この混合物をさらなるエーテルで希釈し、有機層を塩水で2回洗浄し、乾燥させ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、ろ過し、減圧下で溶媒を取り除く。濃厚な赤い油(2.92g、理論的収量=2.87g)として得られる粗生成物を、さらなる精製なしで使用する。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.96 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ , 3H), 1.006 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 3H), 1.012 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H), 1.064 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H), 3.21-3.34 (multiplets, 3H), 4.87 (br s,  $\text{NH}$ ), 5.72 (s, 1H), 6.98 (d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.00-7.20 (multiplets, 7H), 7.23-7.29 (multiplets, 4H), 7.51 (d,  $J=7.1\text{Hz}$ , 1H), 7.60-7.65 (multiplets, 2H), 7.75 (multiplet, 1H), 8.18 (multiplet, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 23.80, 24.21, 24.24, 24.36, 28.10, 28.81, 67.08, 120.20, 122.92, 123.96, 124.42, 125.35, 125.81, 126.01, 126.28, 126.52, 126.58, 126.65, 127.80, 128.52, 128.62, 129.25, 131.82, 134.52, 136.81, 138.82, 140.94, 143.37, 143.41, 146.66, 159.05, 162.97.

【0128】

f) ハフニウム, [N-[2,6-ビス(1-メチルエチル)フェニル]-2-[(1-メチルエチル)フェニル]-6-(1-ナフタレニル)-C<sup>2</sup>]-2-ピリジンメタンアミナト(2-)-N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>]ジメチル-

ガラスジャーに、30 mL のトルエンに溶解させたステップ e ) による配位子 8 . 8 9 mmol を満たす。この溶液に、8 . 9 8 mmol の n - B u L i ( 2 . 5 M のヘキサン溶液 ) を注射器で添加する。この溶液を 1 時間攪拌し、次いで固体の H f C l <sub>4</sub> を 8 . 8 9 mmol 添加する。ジャーを空冷還流冷却器で覆い、混合物を 1 時間還流加熱する。冷却後、31 . 1 mmol の M e M g B r ( 3 . 5 等量、3 . 0 M のジエチルエーテル溶液 ) を注射器で添加し、得られた混合物を周囲温度で一晩攪拌する。溶媒 ( トルエン、ヘキサンおよびジエチルエーテル ) を、ドライボックスに取り付けられた真空系を用いて反応混合物から取り除く。残留物にトルエン ( 30 mL ) を添加し、混合物をろ過し、残留物 ( マグネシウム塩 ) を追加のトルエン ( 30 mL ) で洗浄する。組み合わせたトルエン溶液から真空により溶媒を取り除き、ヘキサンを添加し次いで真空により取り除く。再度ヘキサンを添加し、得られたスラリーをろ過し、生成物をペンタンで洗浄して黄色の粉末として所望の生成物を得る。

10

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 8.58 (d, J=7.8Hz, 1H), 8.25 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.82 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.72 (d, J=6.9Hz, 1H), 7.50 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.36-7.27 (multiplets, 3H), 7.19-6.99 (multiples, 7H), 6.82 (t, J=8.1Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.55 (d, J=7.8Hz, 1H), 3.83 (septet, J=6.9Hz, 1H), 3.37 (septet, J=6.9Hz, 1H), 2.89 (septet, J=6.9 Hz, 1H), 1.38 (d, J=6.6Hz, 3H), 1.37 (d, J=6.9Hz, 3H), 1.17 (d, J=6.9Hz, 3H), 1.15 (d, J=7.2Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (d, J=5.4Hz, 3H), 0.39 (d, J=6.9Hz, 3H).

【 0 1 2 9 】

20

一般的な連続ループ溶液 (Continuous Loop Solution) プロピレン - エチレン共重合の手順  
プロピレン - エチレンコポリマーを、以下の手順に従って作製する。

触媒 A。

【 0 1 3 0 】

この重合プロセスは発熱する。重合するプロピレン 1 ポンド当たり約 9 0 0 B T U 放出し、重合するエチレン 1 ポンド当たり約 1 , 5 0 0 B T U 放出する。プロセス設計の第 1 の考慮事項は、この反応熱の取り除き方である。3 ' ' ( 7 . 6 2 c m ) のループ管と、2 つの熱交換器で構成され、その全容積が 5 0 . 3 ガロンである低压溶液重合ループ型反応器内で、プロピレン - エチレンコポリマーを生成する。この反応器に、溶媒およびモノマー ( プロピレン ) を液体として注入する。この液体溶媒に、コノモノマー ( エチレン ) ガスを完全に溶解させる。供給物は、反応器に注入する前に 1 0 まで冷却する。この反応器は、2 0 w t % に相当するポリマー濃度で作動する。溶液の断熱温度上昇が、重合反応からの熱除去の一部を占める。反応器内の熱交換器を利用して反応の余熱を取り除き、それにより 1 0 5 で反応器温度を制御することが可能となる。

30

【 0 1 3 1 】

使用する溶媒は、E x x o n から購入した I s o p a r E と呼ばれる高純度のイソパラフィン画分である。再循環流 ( 溶媒、プロピレン、エチレンおよび水素を含む ) と混合する前に、敷き詰めた精製用 S e l e x s o r b C O S に未使用のプロピレンを通す。再循環流は、高圧 ( 7 0 0 p s i g ) 供給ポンプを使用してその内容物を反応器に送り込む前に、敷き詰めたさらなる精製の 7 5 w t % の分子ふるい 1 3 X および 2 5 w t % の S e l e x s o r b C D に通す。流れを 7 5 0 p s i g に圧縮する前に、精製用 S e l e x s o r b C O S 床に未使用のエチレンを通す。水素 ( 分子量を削減するために使用するテロゲン ) と圧縮したエチレンとを、これら 2 種を液体供給物に混合する / 溶解させる前に混ぜ合わせる。この流れ全体を適切な供給温度 ( 1 0 ) に冷却する。反応器は、5 2 5 p s i g で、また 1 0 5 に相当する制御温度で作動する。触媒注入速度を制御することによって、反応器内でのプロピレンの変換率を維持する。熱交換器のシェル側の温度を 8 5 で制御することによって、反応温度を維持する。反応器内での滞留時間は短く、1 0 分である。反応パス当たりのプロピレン変換率は 6 0 w t % である。

40

【 0 1 3 2 】

反応器から出たら、このポリマー溶液に水と添加物を注入する。この水により触媒が加

50



水分解され、それにより重合反応が終了する。添加剤は酸化防止剤、500ppmのIrganox（登録商標）1010および1000ppmのIrgafos（登録商標）168からなり、これらの酸化防止剤はポリマーと共に残存し、最終使用者の設備における後の製造の前の貯蔵時のポリマー劣化を防止するための安定剤として作用する。2段階の揮発成分除去(devolatilization)に備えて、反応後の溶液を反応器温度から230℃まで過熱する。揮発成分除去プロセス中には溶媒および未反応のモノマーを取り除く。ポリマー溶融物は、水中ペレット切断用のダイにポンプで送り込む。

【0133】

揮発成分除去装置(devolatilizer)の上部から出た溶媒およびモノマーの蒸気を、コアレッサに送る。このコアレッサにより、揮発成分除去時に蒸気に同伴するポリマーが取り除かれる。コアレッサを離れた清浄な蒸気流を、一連の熱交換器により部分的に液化する。この二相混合物は分離ドラムに入る。液化した溶媒およびモノマーを精製し（すなわち、上述の再循環流）、反応プロセスで再利用する。主にプロピレンおよびエチレンを含む、分離ドラムを離れた蒸気を、フレアブロック(block flare)に送り燃焼させる。上述のプロセスに従って作製したプロピレン-エチレンコポリマーは、本発明のプロピレン-α-オレフィンコポリマーに利用することができる。

【0134】

【表 1】

表 I. 樹脂

実施例	PP-1	E/O-1	E/H-1	E/B-1	P/E-1
説明	ポリプロピレン ホモポリマー	エチレン- オクテン コポリマー	エチレン- ヘキセン コポリマー	エチレン- ブテン コポリマー	プロピレン -エチレン コポリマー
エチレン (wt. %)	0	81	84	87	18.6
プロピレン (wt. %)	100	0	0	0	81.4
ブテン (wt. %)	0	0	0	13	0
ヘキセン (wt. %)	0	0	16	0	0
オクテン (wt. %)	0	19	0	0	0
エチレン (mol. %)	0	94.3	94	93.1	25.5
プロピレン (mol. %)	100	0	0	0	74.5
ブテン (mol. %)	0	0	0	6.9	0
ヘキセン (mol. %)	0	0	6	0	0
オクテン (mol. %)	0	5.7	0	0	0
密度 (g/cm)	0.9	0.9	0.903	0.901	0.857
M <sub>w</sub> (kg/mol)	-	69.3	73.8	57.5	156.7
M <sub>n</sub> (kg/mol)	-	31.5	34.8	27.7	63.6
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	-	2.2	2.12	2.08	2.46
MFR 又は MI	3.2 <sup>a</sup>	6 <sup>b</sup>	4.8 <sup>b</sup>	6.7 <sup>b</sup>	11.9 <sup>a</sup>
安息香酸ナトリウム (ppm)	600	0	0	0	0
T <sub>c</sub> (°C)	-	80	79	73	0 <sup>c</sup>
T <sub>m</sub> (°C)	160	95	97	91	n/a
ΔH (J/g)	108	95	105	98	9.6
曲げ弾性率 (MPa)	1600 <sup>d</sup>	96 <sup>e</sup>	-	61 <sup>e</sup>	9 <sup>e</sup>
永久ひずみ (%)	88	-	-	-	12
ヘーズ-20mil (%) (ASTM D1003)	57±2	-	-	-	-

<sup>a</sup> ASTM D 1238, 2.16Kg, 230°C (MFR).<sup>b</sup> ASTM D 1238, 2.16Kg, 190°C (MI).<sup>c</sup> 結晶化ピークが存在しないため 0°C と定義する。<sup>d</sup> ISO 178<sup>e</sup> ASTM D 790, 2% 割線

「n/a」は該当なし (not applicable) を意味する。

「-」は未測定を意味する。

【0135】

10

20

30

【表 2】

表Ⅱ．実施例

実施例	E x 1	E x 3	E x 4	C E 1
成分 A	P/E-1	P/E-1	P/E-1	P/E-1
成分 B	E/O-1	E/B-1	E/H-1	-
成分 A (wt. %)	95	95	95	100
成分 B (wt. %)	5	5	5	0
A O 1 (wt. %)	0.033	0.033	0.033	0
A O 2 (wt. %)	0.066	0.066	0.033	0
M w (kg/mol)	159.1	-	-	156.7
M n (kg/mol)	65.9	-	-	63.6
M w /M n	2.41	-	-	2.46
T c (°C)	62.1	-	-	0°
Δ H (J/g)	12	13	14	9.6
永久ひずみ (%)	24±1	-	-	12
ヘーズ-20mil (%)	59±3	-	-	5
(ASTM D1003)				
20° 光沢-20mil (%)	37±7	-	-	-
(ASTM D245)				

°結晶化ピークが存在しないため 0 °C と定義する。

接頭語「E x」は本発明の実施例を意味する

接頭語「C E」は比較実施例を意味する

「A O 1」は、実施例を作製する際に添加される追加のペンタエリスリトールテトラキス (3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) (Irganox 1010) である。

「A O 2」は、実施例を作製する際に添加される追加のトリス (2, 4-ditert-ブチルフェニル) ホスファイト (Irgafos 168) である。

「-」は未測定を意味する。

【0136】

10

20

30

【表 3】

表Ⅲ．三元ブレンド			
実施例 #	E x 2	C E 2	C E 3
P P - 1 (wt. %)	89.4	89.9	89.9
エラストマー	Ex 1	CE 1	CE 1
エラストマー (wt. %)	10.5	10.0	10.0
アイゾッド D - B 遷移温度 (°C)	7±3	9±3	9±3
室温 (23°C) ノッチ付アイゾッド (ft·lb/in)	10.0±0.1	9.5±0.3	9.5±0.2
10°C ノッチ付アイゾッド (ft·lb/in)	6.3±0.2	5.2±0.4	5.1±0.3
5°C ノッチ付アイゾッド (ft·lb/in)	3±1	1.4±0.3	1.2
曲げ弾性率、1 % 割線 (kpsi)	176±4	180±5	174±5
M F R (g/10 分)	4.1 <sup>a</sup>	3.9 <sup>a</sup>	4.0 <sup>a</sup>
ヘーズ-40mil (%) (ASTM D1003)	34±2	37.3±0.4	42.2±0.4
20° 光沢-40mil (%) (ASTM D245)	105±1	101.6±0.6	96.6±0.7

<sup>a</sup> A S T M D 1 2 3 8, 2.16Kg, 230°C (MFR).

接頭語「E x」は本発明の実施例を意味する

接頭語「C E」は比較実施例を意味する

## 【0137】

P / E - 1 を、E / O - 1、E / H - 1 および E / B - 1 と混ぜ合わせる。P / E - 1 のみと比較したこれらのブレンドの特性の概要は、表 I I に含まれる。表 I I からわかるように、本発明のブレンドは優れた物理的特性（弾性を含む）を提供するが、同時に結晶化特性の向上（ピーク結晶化温度（T<sub>c</sub>）が示すような）も示す。

## 【0138】

E x 1 の本発明のブレンドを、P P - 1 と混ぜ合わせた。結果を表 I I I に示す。表 I I I からわかるように、E x 1 の組成物を P P - 1 と共に含む調合物により、比較実施例と同様のヘーズおよび光沢の値を含むがこれらに限定されない優れた物理的特性を提供する優れた調合物が提供される。特に、本発明の組成物は、剛性（曲げ弾性率で判断される）と、靱性（アイゾッドで判断される）と、光学特性（ヘーズを含む試験で判断される）との望ましい組合せを有する。高い剛性と、高い靱性と、低いヘーズとのこの組合せは、耐久性のある包装（すなわち、食料および食料ではない品目用の再利用可能な容器）および剛性のある包装（すなわち、通常その中の加工調理済み食品または保存食品と共に売られている使い捨て容器）を含むがこれらに限定されない用途に特に望ましい。剛性 - 靱性 - ヘーズのこの特定の均衡は、最小限の厚さで構造剛性を維持するために高い剛性が求められ、周囲または準周囲温度で衝撃がある場合に破損を防ぐために靱性が求められ、中身を適切に表示するために低いヘーズが求められるような用途において有用性が見出されている。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0139】

【図 1】実施例に記載されているプロピレンをベースとするエラストマーと類似（しているが、エチレン含量がより少ない）のプロピレン - エチレンコポリマー（触媒 A と類似の活性化非メタロセン金属中心型ヘテロアリール配位子触媒を用いて作製した）の<sup>13</sup>C N M R スペクトルを示す図である。

【図 2】図 1 と同じプロピレン - エチレンコポリマーの<sup>13</sup>C N M R スペクトルを示す図

であるが、約 14.6 および 15.7 ppm のレジオエラーピークをより明確に示すために、図 1 に対して Y 軸スケールを拡大してスペクトルを示してある。

【図 3】メタロセン触媒を用いて調製したプロピレン - エチレンコポリマーの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す図であり、この図は、メタロセン触媒を用いて作製したプロピレン - エチレンコポリマーについては 15 ppm 前後の領域にレジオエラーピークが存在しないことを実証している。

【図 4】P/E - 1 およびメタロセン触媒を用いて作製したプロピレン - エチレンコポリマーについての、DSC による広い結晶化度分布と狭い結晶化度分布との比較を示す図であり、この図はまた、融解熱を表す面積に対する高結晶分率 (HCF) の部分面積も示す。

10

【図 5】プロピレン - エチレンコポリマーについての赤外スペクトル例を示す図であり、このスペクトルは GPC - FTIR システムからのもので、炭素 - 水素伸縮領域を示し、 $2940\text{ cm}^{-1}$  を超える周波数における吸光度を、 $2750\text{ cm}^{-1} \sim 3050\text{ cm}^{-1}$  の全吸光度の画分として算出し、プロピレンの重量分率を算出するために使用する。

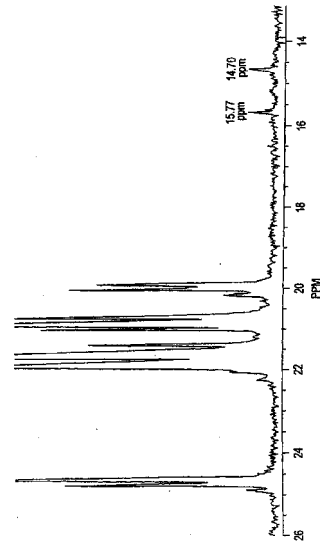
【図 6】図 5 にあるような赤外スペクトルにおける総面積と、 $2940\text{ cm}^{-1}$  を超える周波数における吸光度からの部分面積とを用いてプロピレンの重量分率を算出するために使用するキャリブレーションを示す。

【図 7】P/E - 1 についての GPC - FTIR による組成物分布を示す図であり、表してある重要データは、各スペクトル (溶出体積) における正規化した全吸光度、各スペクトル (溶出体積) についてのエチレンの重量分率、および組成物分布についての相対組成ドリフト (「RCD」) であり、雑音に対して信号が小さいことによって生じるエラーを回避するために、このポリマーの最も高い濃度を表すスペクトルの 95 (重量) % についてのみ組成を算出する。

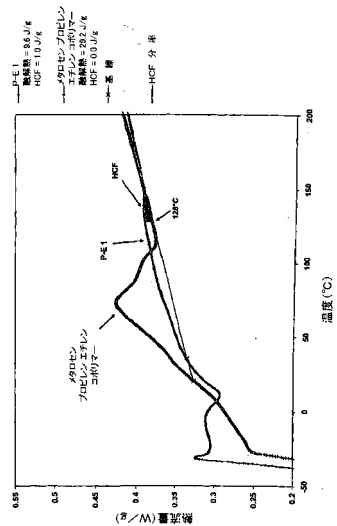
20

【図 8】メタロセン触媒プロピレンエチレンコポリマーについての GPC - FTIR による組成物分布を示す図であり、表してある重要データは、各スペクトル (溶出体積) における正規化した全吸光度、各スペクトル (溶出体積) についてのエチレンの重量分率、および組成物分布についての相対組成ドリフト (「RCD」) であり、雑音に対して信号が小さいことによって生じるエラーを回避するために、このポリマーの最も高い濃度を表すスペクトルの 95 (重量) % についてのみ組成を算出する。

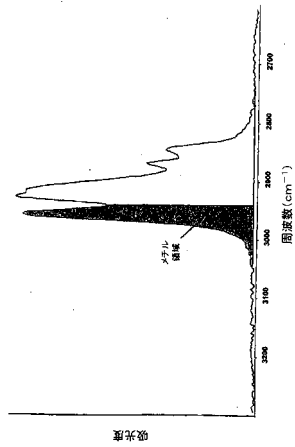
【圖 2】



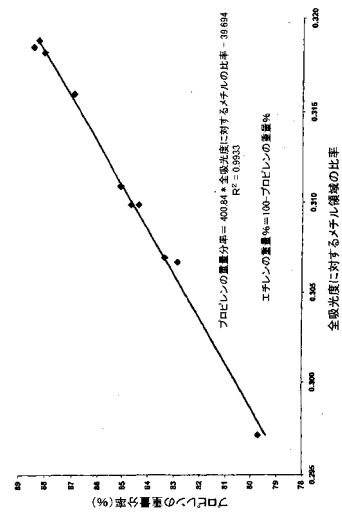
【 図 4 】



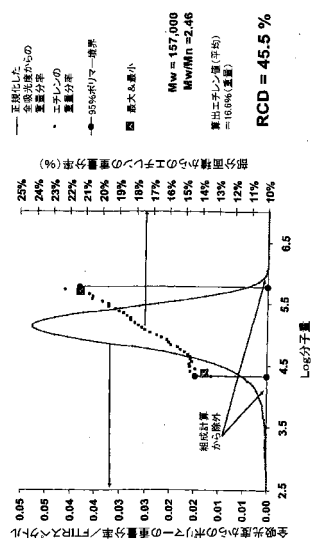
【図 5】



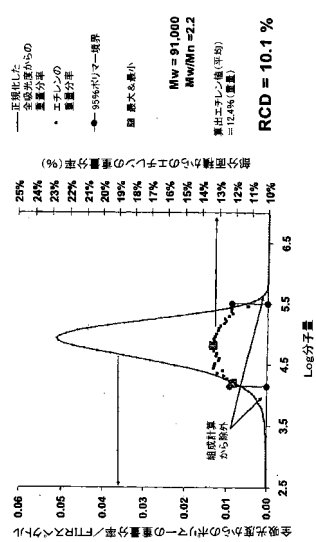
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 チャング, アンディー, シー.  
アメリカ合衆国 テキサス州 77098, ヒューストン, アpartment 3, ノーフォーク  
2301

(72)発明者 プレスリー, トーマス, ジー.  
アメリカ合衆国 テキサス州 78253, サン アントニオ, パーチウッド ベイ 142

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2000-129004(JP, A)  
特開平08-311271(JP, A)  
特開昭62-151435(JP, A)  
特表2006-525314(JP, A)  
特表2002-504957(JP, A)  
特開2003-096251(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00-101/14  
C08F 210/00-210/18