

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5379480号

(P5379480)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 10/06 (2006.01)
C O 8 F 4/642 (2006.01)
C O 8 L 23/12 (2006.01)
C O 8 K 5/13 (2006.01)
C O 8 K 5/524 (2006.01)

C O 8 F 10/06
 C O 8 F 4/642
 C O 8 L 23/12
 C O 8 K 5/13
 C O 8 K 5/524

請求項の数 3 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-536027 (P2008-536027)	(73) 特許権者	500289758
(86) (22) 出願日	平成18年10月12日(2006.10.12)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムペー
(65) 公表番号	特表2009-512751 (P2009-512751A)		ハー
(43) 公表日	平成21年3月26日(2009.3.26)		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/067356		9, ブリュール・シュトラッセ 60
(87) 国際公開番号	W02007/045603	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成19年4月26日(2007.4.26)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成21年9月28日(2009.9.28)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	60/729,479		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成17年10月21日(2005.10.21)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレンポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の特性：

(a) 4より低い分子量分布 M_w / M_n ；

(b) 250 の温度、1000 1/秒～40000 1/秒の範囲の剪断速度で測定して、次の関係式：

$$h = 9 \times e^{(-0.00006 \times s r)} + 2$$

(式中、hは溶融粘度(Pa s)を表し、srは剪断速度(1/秒)である)

を満足する溶融粘度；

(c) ^{13}C -NMRによって測定して96%より高いアイソタクチックペンタド(mmm)；

(d) 2.6重量%より低い、FDA規則にしたがうヘキサン抽出分；

(e) 2重量%より低いキシレン可溶分；

を有し、但し、プロピレンポリマーはビスブレイキされていない、プロピレンポリマーを含むポリプロピレン樹脂組成物であって、

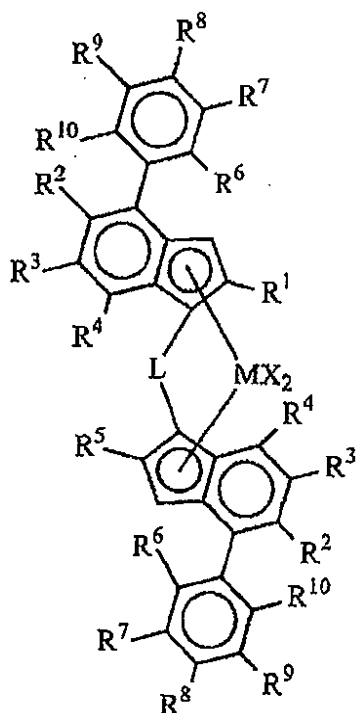
前記プロピレンポリマーが立体障害フェノールとホスファイト又はホスホナイトとの1：

1混合物を0.03重量%～1重量%含み、

前記プロピレンポリマーが

a) 式(I)の

【化 1】



10

(式中、

M は、ジルコニウムであり；

X は、ハロゲン原子であり；

L は、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ であり；

R^1 は、線状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基であり、置換基 R^5 は、位の炭素原子が第 2 級炭素又は第 3 級炭素である分岐鎖 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基であり；

 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子であり； R^6 、 R^7 、 R^9 、及び R^{10} は、水素原子であり；

R^8 は、位の原子が第 2 級炭素又は第 3 級炭素である $\text{C}_3 \sim \text{C}_{40}$ アルキル基である；
メタロセン化合物；

30

(b) 少なくとも、アルモキサン、又はアルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物；及び、

(c) 有機アルミニウム化合物；

を接触させることによって得られる触媒系を用いることによって得ることができる前記ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 2】

FDA 規則に従うヘキサン抽出分が 1 . 8 重量 % より低い、請求項 1 に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 3】

マスターバッチ衛生布帛及び濾過具を製造するための、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高いメルトフローレート及び低い抽出分を有するプロピレンポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレンポリマーは、フィルム及び成形物品を得るために、多年にわたって用いられている。食品包装及び医療用具のような特定の用途のために用いる場合には、溶媒による

50

抽出分の値は、材料の品質を評価するための重要なパラメーターである。考慮すべき二つの重要なパラメーターは、F D A規則にしたがうヘキサン抽出分、及び25におけるキシレン可溶分である。別の見方をすれば、高いメルトフローレートを有するプロピレンポリマーは、一般により高い抽出分の値を有するという欠点を有している。プロセス制約のために、従来のチーグラマー・ナッタ触媒を用いる生成物の重合では、高いメルトフローレートは約400g/10分の値に制限される。メルトフローレートを更に増加させるためには、ペルオキシドを加えることが必要である。ペルオキシドに関するコストの不利性にもかかわらず、ペルオキシドからの更なる分解残渣を考慮しなければならない。

【0003】

米国特許5,741,563は、0.5~30dg/分のメルトフローレートを有するプロピレンポリマーを用いることによって得られる収縮フィルムに関し、ヘキサン抽出分は好ましくは1重量%未満である。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、低レベルの抽出分を有し、同時に、ペルオキシド又は他の種類の分解に由来する残渣を有しないで高いメルトフローレート値を有するプロピレンポリマーを有することが、ある用途のために望ましいであろう。実際、ポリマーをペルオキシド又はガンマ線のような他の同様の方法で分解すると、黄変指数のようなポリマーの幾つかの特性が悪化することになることが当該技術において周知である。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

したがって、本発明の対象は、以下の特性：

(a) 4より低く、好ましくは3より低く、より好ましくは2.5より低く、更に好ましくは2.3より低い分子量分布 M_w / M_n ；

(b) 250の温度、1000 1/秒~40000 1/秒の範囲の剪断速度で測定して、次の関係式：

$$h = 9 \times e^{(-0.00006 \times s r)} + 2$$

(式中、hは溶融粘度(Pa s)を表し、srは剪断速度(1/秒)である)

を満足する溶融粘度；

30

(c) ^{13}C -NMRによって測定して90%より高く、好ましくは92%より高く、より好ましくは95%より高く、最も好ましくは96%より高いアイソタクチックペンタド(mmmm)；

(d) 好ましくは2.6重量%より低く、より好ましくは1.8重量%より低く、更に好ましくは1重量%より低い、F D A規則(連邦規定基準、Title 21, Volume 3, 2004年4月1日時点の改訂版, C I T E : 21 C F R 177.1520)にしたがって測定したヘキサン抽出分；

(e) 2重量%より低く、好ましくは1.5重量%より低く、より好ましくは1.1重量%より低い25におけるキシレン可溶分；

を有し、但し、プロピレンポリマーはビスブレーキされていない、プロピレンポリマーを含むポリプロピレン樹脂である。

40

【0006】

ポリマーをビスブレーキする方法は、ペルオキシドによって開始されるラジカル反応のような化学反応を用いてポリマーの分子量を低下させることによってポリマーのMFRを上昇させることである。この方法によって得られるポリマーは、高い黄変指数のような幾つかの欠点を示し、この理由のために、本発明の対象であるポリプロピレン樹脂はペルオキシド化合物の残渣を含まない。

【0007】

好ましくは、本発明のプロピレンポリマーは、D S Cによって測定して、145より高く、好ましくは148より高く、より好ましくは150より高く、更に好ましくは

50

1 5 3 より高い融点を有する。

【 0 0 0 8 】

好ましくは、本発明のプロピレンポリマーは、2 5 0 、 1 0 0 0 1 / 秒 ~ 4 0 0 0 0 1 / 秒の剪断速度範囲、より好ましくは2 0 0 0 1 / 秒 ~ 3 0 0 0 0 1 / 秒の剪断速度範囲において、一般式： $h = K \times e^{(-L \times s \times r)} + M$ にしたがう溶融粘度を有する。

【 0 0 0 9 】

好ましい組成物においては、定数の値は、 $K = 9$ 、 $L = 0.00006$ 、及び $M = 2$ 、より好ましくは $K = 7.25$ 、 $L = 0.00006$ 、及び $M = 2$ 、更に好ましくは $K = 2.5$ 、 $L = 0.00006$ 、及び $M = 2$ によって与えられる。 $K = 2.5$ 、 $L = 0.00006$ 、及び $M = 1.3$ の値が最も好ましい。

10

【 0 0 1 0 】

好ましくは、2 5 0 の温度及び1 0 0 0 1 / 秒の剪断速度における溶融粘度は、1 P a s である。

本発明のプロピレンポリマーは、好ましくは、以下に記載するように ^{13}C -NMR分光法によって測定して、0.5%より低く、好ましくは0.3%の2, 1-挿入の含量を有する。1, 3-挿入の含量は、好ましくは、以下に記載するように ^{13}C -NMR分光法によって測定して0.2%より低く、より好ましくは0.1%である。

【 0 0 1 1 】

本発明の対象であるポリプロピレン樹脂のプロピレンポリマーは、プロピレンホモポリマーである。

20

本発明のポリプロピレン樹脂は、好ましくは、通常量の、当業者に公知の通常の添加剤、例えば、安定剤、潤滑剤及び離型剤、充填剤、成核剤、静電防止剤、可塑剤、染料、顔料、抗かび剤、抗菌剤、フィルム気泡形成剤、又は難燃剤を更に含む。一般に、これらは、重合で得られた粉末状の生成物の造粒中に含まれるか、或いは粉末を添加剤で直接被覆する。

【 0 0 1 2 】

通常安定剤としては、立体障害フェノール、立体障害アミンのような酸化防止剤、又はUV安定剤、ホスファイト又はホスホナイトのような加工安定剤、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛のような酸スキャベンジャー、又はジヒドロタルサイト、並びにカルシウム、亜鉛、及びナトリウムのカプリル酸塩が挙げられる。一般に、本発明のプロピレンコポリマー組成物は、2重量%以下の量の1種以上の安定剤を含む。

30

【 0 0 1 3 】

好適な潤滑剤及び離型剤は、例えば、脂肪酸、脂肪酸のカルシウム、ナトリウム、又は亜鉛塩、脂肪酸アミド、或いは低分子量ポリオレフィンワックスであり、これらは、通常、2重量%以下の濃度で用いられる。

【 0 0 1 4 】

可能な充填剤は、例えば、タルク、炭酸カルシウム、チョーク、又はガラス繊維であり、これらは、通常、50重量%以下の量で用いられる。

好適な成核剤の例は、タルク、シリカ、又はカオリンのような無機添加剤、モノカルボン酸又はポリカルボン酸の塩、例えば、ナトリウムベンゾエート又はアルミニウム-tert-ブチルベンゾエート、ジベンジリデンソルビトール、或いはその $C_1 \sim C_8$ アルキル置換誘導体、例えばメチルジベンジリデンソルビトール、エチルジベンジリデンソルビトール、又はジメチルジベンジリデンソルビトール、或いは、リン酸のジエステルの塩、例えばナトリウム2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートである。プロピレンコポリマー組成物の成核剤の含量は、一般に、5重量%以下である。

40

【 0 0 1 5 】

かかる添加剤は、一般に、商業的に入手することができ、例えば、G a c h t e r / M u l l e r , P l a s t i c s A d d i t i v e s H a n d b o o k , 第4版, H a

50

nsa Publishers, Munich, 1993に記載されている。

【0016】

好ましい態様においては、本発明のプロピレンポリマー組成物は、立体障害フェノールとホスファイト又はホスホナイトとの1：1混合物を含む。この混合物の含量は、0.03重量%～1重量%、好ましくは0.05～0.2500重量%、より好ましくは0.1～0.2重量%の範囲である（かかる製品の商品名は、Ciba Specialty ChemicalからのIrganox B501Wである）。

【0017】

本発明の対象であるポリプロピレン樹脂は、マスターバッチとしての配合、及びメルトブロー用途、例えば衛生布帛及び濾過用途のような多くの用途において用いることができる。

10

【0018】

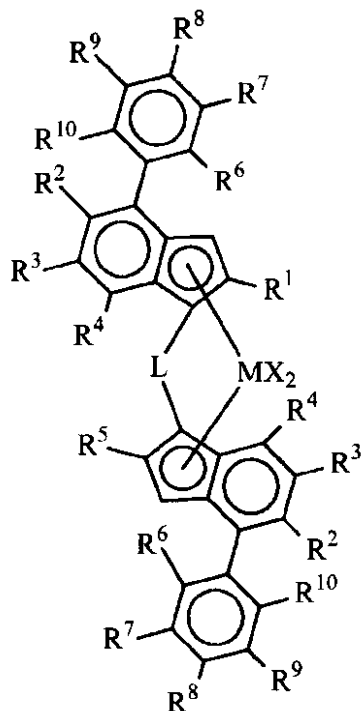
本発明の対象であるポリプロピレン樹脂のプロピレンポリマーは、メタロセンをベースとする触媒系を用いることによって得ることができる。

特に、かかるプロピレンポリマーは、

(a)式(I)：

【0019】

【化1】



20

30

【0020】

(式中、

Mは、元素周期律表の第3、4、5、6族、又はランタニド族若しくはアクチニド族に属する遷移金属であり；好ましくは、Mは、チタン、ジルコニウム、又はハフニウムであり；

40

Xは、同一か又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、或いは、R、OR、OSO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂、又はPR₂基であり、ここで、Rは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する、線状又は分岐鎖で環式又は非環式の、C₁～C₄₀アルキル、C₂～C₄₀アルケニル、C₂～C₄₀アルキニル、C₆～C₄₀アリール、C₇～C₄₀アルキルアリール、又はC₇～C₄₀アリールアルキル基であり、好ましくは、Rは、線状又は分岐鎖のC₁～C₂₀アルキル基であり；或いは二つのXは、場合によっては、置換又は非置換ブタジエニル基、或いはOR'O基を形成してもよく、ここで、R'は、C₁～C₄₀アルキリデン、C₆～C₄₀アリーリデン、

50

$C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリーリデン、及び $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキリデン基から選択される二価の基であり；好ましくは、Xは、水素原子、ハロゲン原子、又はR基であり；より好ましくは、Xは、塩素、又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、例えばメチル若しくはエチル基であり；

Lは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する二価の $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基、或いは5個以下のケイ素原子を有する二価のシリリデン基であり；好ましくは、Lは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキリデン、 $C_3 \sim C_{40}$ シクロアルキリデン、 $C_6 \sim C_{40}$ アリーリデン、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリーリデン、又は $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキリデン基、及び5個以下のケイ素原子を有するシリリデン基、例えば $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$ から選択される二価の橋架基であり；好ましくは、Lは、基 $(Z(R''))_2)_n$ (ここで、Zは、炭素又はケイ素原子であり、nは1又は2であり、R''は、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、好ましくは、R''は、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する、線状又は分岐鎖で環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であり、より好ましくは、基 $(Z(R''))_2)_n$ は、 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、及び $C(CH_3)_2$ であり、更に好ましくは、 $(Z(R''))_2)_n$ は、 $Si(CH_3)_2$ である)であり；

R^1 及び R^5 は、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基であり；好ましくは、 R^1 及び R^5 は、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する、線状又は分岐鎖で環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基であり；より好ましくは、 R^1 及び R^5 は、線状又は分岐鎖で飽和又は不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり；

R^2 、 R^3 、及び R^4 は、互いに同一か又は異なり、水素原子、或いは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基であり；好ましくは、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、互いに同一か又は異なり、水素原子、或いは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する、線状又は分岐鎖で環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基であり；より好ましくは、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり；

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、互いに同一か又は異なり、水素原子、或いは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基であり；好ましくは、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、互いに同一か又は異なり、水素原子、或いは、場合によっては元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有する、線状又は分岐鎖で環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基であり；より好ましくは、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基であり；但し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} の中の少なくとも一つは水素原子とは異なり；好ましくは、 R^6 、 R^7 、 R^9 、及び R^{10} は水素原子であり；

好ましくは、 R^8 は $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基であり、より好ましくは、 R^8 は、位の原子が第2級炭素又は第3級炭素である $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基、例えばイソプロピル又はtert-ブチル基である)のメタロセン化合物；

(b) 少なくとも、アルモキサン、又はアルキルメタロセンカチオンを形成することの

10

20

30

40

50

できる化合物；及び、

(c) 場合によっては、有機アルミニウム化合物；
を接触させることによって得られる触媒系を用いることによって得ることができる。

【0021】

好ましくは、置換基 R^1 は、メチル又はエチル基のような線状 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、置換基 R^5 は、分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、好ましくは、置換基 R^5 は、位の炭素原子が第2級又は第3級炭素原子である分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、例えばイソプロピル基である。

【0022】

本発明による触媒系において成分 (b) として用いられるアルモキサンは、水と、式：
 $H_j Al U_{3-j}$ 又は $H_j Al_2 U_{6-j}$ (式中、U 置換基は、同一か又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、場合によってはケイ素又はゲルマニウム原子を含む、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であり、但し少なくとも一つのUはハロゲンとは異なり、j は0～1の範囲であり、非整数でもある) の有機アルミニウム化合物とを反応させることによって得ることができる。この反応において、Al / 水のモル比は、好ましくは1 : 1～100 : 1の間である。

10

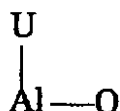
【0023】

本発明方法において用いられるアルモキサンは、式：

【0024】

20

【化2】



【0025】

(式中、置換基Uは、同一か又は異なり、上記に定義した通りである)
のタイプの少なくとも一つの基を有する、線状、分岐鎖、又は環式の化合物であると考えられる。

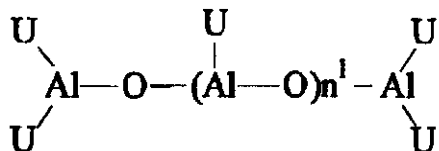
【0026】

30

特に、線状化合物の場合には、式：

【0027】

【化3】



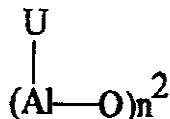
【0028】

(式中、 n^1 は0又は1～40の整数であり、置換基Uは上記に定義した通りである)
のアルモキサンを用いることができ；或いは、環式化合物の場合には、式；

40

【0029】

【化4】



【0030】

(式中、 n^2 は2～40の整数であり、U置換基は上記に定義した通りである)
のアルモキサンを用いることができる。

50

本発明にしたがって用いるのに好適なアルモキサン(MAO)、テトラ(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ(2, 4, 4 - トリメチルペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ(2, 3 - ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)、及びテトラ(2, 3, 3 - トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

【0031】

特に興味深い共触媒は、アルキル及びアリール基が特定の分岐パターンを有する WO 99 / 2 1 8 9 9 及び WO 0 1 / 2 1 6 7 4 に記載されているものである。

WO 99 / 2 1 8 9 9 及び WO 0 1 / 2 1 6 7 4 に記載されている、水と反応させて好適なアルモキサン(b)を与えることができるアルミニウム化合物の非限定的な例は、トリス(2, 3, 3 - トリメチルブチル)アルミニウム、トリス(2, 3 - ジメチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2, 3 - ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2, 3 - ジメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2, 3 - ジメチルヘブチル)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 3 - エチルペンチル)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 3 - エチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 3 - エチルヘブチル)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 3 - プロピルヘキシル)アルミニウム、トリス(2 - エチル - 3 - メチルブチル)アルミニウム、トリス(2 - エチル - 3 - メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2, 3 - ジエチルペンチル)アルミニウム、トリス(2 - プロピル - 3 - メチルブチル)アルミニウム、トリス(2 - イソプロピル - 3 - メチルブチル)アルミニウム、トリス(2 - イソブチル - 3 - メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2, 3, 3 - トリメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2, 3, 3 - トリメチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2 - エチル - 3, 3 - ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2 - エチル - 3, 3 - ジメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2 - イソプロピル - 3, 3 - ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2 - トリメチルシリルプロピル)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 3 - フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2 - エチル - 3 - フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2, 3 - ジメチル - 3 - フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2 - フェニルプロピル)アルミニウム、トリス[2 - (4 - フルオロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2 - (4 - クロロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2 - (3 - イソプロピルフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス(2 - フェニルブチル)アルミニウム、トリス(3 - メチル - 2 - フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2 - フェニルペンチル)アルミニウム、トリス[2 - (ペンタフルオロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2, 2 - ジフェニルエチル]アルミニウム、及びトリス[2 - フェニル - 2 - メチルプロピル]アルミニウム、並びに炭化水素基の一つが水素原子で置き換えられている対応する化合物、及び炭化水素基の一つ又は二つがイソブチル基で置き換えられているものである。

【0032】

上記のアルミニウム化合物の中で、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリス(2, 4, 4 - トリメチルペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2, 3 - ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)、及びトリス(2, 3, 3 - トリメチルブチル)アルミニウム(TTMB A)が好ましい。

【0033】

アルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物の非限定的な例は、式： $D^+ E^-$ (式中、 D^+ は、ブレンステッド酸であり、プロトンを供与し、式(I)のメタロセンの置換基 X と不可逆的に反応することができ、 E^- は、適合しうるアニオンであり、二つの化合物の反応から生成する活性触媒種を安定化することができ、十分に不安定でオレフィンモノマーによって除去することができる) の化合物である。好ましくは、アニオン E^- は 1 以上のホウ素原子を含む。より好ましくは、アニオン E^- は、式： BAr_4^- (式中、置換基 Ar は、同一であっても異なってもよく、フェニル、ペンタフルオロフェニル、又はビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリール基である) のアニオンである。WO 9 1 / 0 2 0 1 2 に記載されているようなテトラキス - ペンタフ

10

20

30

40

50

ルオロフェニルボレートが、特に好ましい化合物である。更に、式： BAr_3 の化合物を好都合に用いることができる。このタイプの化合物は、例えば、国際特許出願WO 92/00333に記載されている。アルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物の他の例は、式： BAr_3P （式中、Pは、置換又は非置換ピロール基である）の化合物である。これらの化合物は、WO 01/62764に記載されている。ホウ素原子を含む化合物は、DE-A-19962814及びDE-A-19962910の記載にしたがって好都合に担持させることができる。これらのホウ素原子を含む化合物は全て、約1:1～約10:1、好ましくは1:1～2:1の間、より好ましくは約1:1の、ホウ素とメタロセンの金属との間のモル比で用いることができる。

【0034】

式： D^+E^- の化合物の非限定的な例は、

トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（フェニル）ボレート；

トリメチルアンモニウムテトラ（トリル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（トリル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

トリプロピルアンモニウムテトラ（ジメチルフェニル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（トリフルオロメチルフェニル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ボレート；

N,N-ジメチルベンジルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート

；

N,N-ジメチルヘキシルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート

；

N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ボレート；

N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ボレート；

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

N,N-ジメチルベンジルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート

；

N,N-ジメチルヘキシルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート

；

ジ（プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

ジ（シクロヘキシル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

トリフェニルホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート；

トリエチルホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート；

ジフェニルホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート；

トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート；

トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート；

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

トリフェニルカルベニウムテトラキス（フェニル）アルミネート；

フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；及び

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

である。

【0035】

本発明にしたがって用いることのできる式： D^+E^- の化合物の更なる例は、WO 04/005360、WO 02/102811、及びWO 01/62764に記載され

10

20

30

40

50

ている。

【0036】

化合物(c)として用いられる有機アルミニウム化合物は、上記記載の式： $H_j Al U_{3-j}$ 又は $H_j Al_2 U_{6-j}$ のものである。

また、上記に記載の触媒は、不活性担体上に担持させることもできる。これは、メタロセン化合物(a)、或いはそれと成分(b)との反応の生成物、或いは成分(b)及び次にメタロセン化合物(a)を、例えばシリカ、アルミナ、Al-Si、Al-Mg混合酸化物、ハロゲン化マグネシウム、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマー、ポリエチレン、又はポリプロピレンのような不活性担体上に堆積させることによって行うことができる。担持プロセスは、炭化水素、例えばトルエン、ヘキサン、ペンタン、又はプロパンのよ

10

【0037】

用いることのできる担体の好適な種類は、活性水素原子を有する基によって官能化されている多孔質有機担体によって構成されるものである。有機担体が部分的に架橋したスチレンポリマーであるものが特に好適である。このタイプの担体は、ヨーロッパ出願EP-633272に記載されている。

【0038】

本発明にしたがって用いるのに特に好適な不活性担体の他の種類は、ポリオレフィン多孔質プレポリマー、特にポリエチレンのものである。

20

本発明にしたがって用いるための不活性担体の更に好適な種類は、国際出願WO 95/32995において記載されているもののような多孔質ハロゲン化マグネシウムのものである。

【0039】

かくして得られた固体化合物は、そのままか又は必要な場合には水と予備反応させたアルキルアルミニウム化合物を更に加えて、気相重合において有用に用いることができる。

【実施例】

【0040】

以下の実施例は、例示目的のためであり、本発明を制限するものではない。

分析：

30

全てのデータは、以下の方法にしたがって得た。

【0041】

流動性測定 / 熔融粘度：

ISO 11443にしたがって測定した。Goettfert Rheograph 2002 Capillary Rheometerを用い、3つの異なる温度(200、230、及び250)において測定を行った。毛管の長さ/直径比は、40(長さ20mm、直径0.5mm)であった。入口角は180°であった。以下の略号を用いた。

【0042】

g(1/秒)：剪断速度；

40

tapp(Pa)：剪断応力；

h(Pas)：ポリマーメルトの粘度；

分子量及びMWD：

分子量及び分子量分布は、13µmの粒径を有する三つの混合床カラムTosoh Haas TSK GMHXL-HTを取り付けたAlliance GPCV 2000装置(Waters)を用いて、145において測定した。カラムの寸法は、300×7.8mmであった。用いた移動相は、真空蒸留1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)であり、流速は1.0mL/分に保持した。試料を、TCB中において、攪拌下、145で2時間加熱することによって試料溶液を調製した。濃度は1mg/mLであった。分解を防止するために、0.1g/Lの2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを

50

加えた。カラムセット中に $326.5 \mu\text{L}$ の溶液を注入した。 $580 \sim 7500000$ の範囲の分子量を有する 10 種のポリスチレン標準試料 (Polymer Laboratories による Easical キット) を用い、更に同じ製造者からの 1160000 及び 1320000 のピーク分子量を有する 2 種の他の標準試料を含ませて、校正曲線を得た。Mark-Houwink 関係式の K 値は、

ポリスチレン標準試料に関しては、 $K = 1.21 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 及び $a = 0.706$;

ポリプロピレン試料に関しては、 $K = 1.90 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 及び $a = 0.725$;

と仮定した。

10

【0043】

実験データを内挿し、校正曲線を得るために、 3 次多項式フィッティングを用いた。データの獲得及び処理は、Waters による GPC V オプションを有する Empower 1.0 を用いることによって行った。

【0044】

固有粘度：

固有粘度は、ポリマーを 135 において 1 時間溶解することによって得られたテトラヒドロナフタレン (THN) 溶液中で測定した。

【0045】

FDA 抽出分：

20

連邦規定基準、Title 21, Volume 3, 2004 年 4 月 1 日時点の改訂版, CITE: 21 CFR 177.1520。

【0046】

キシレン可溶フラクション：

冷凍機及び電磁スターラーを取り付けたガラスフラスコ内に、 2.5 g のポリマー及び 250 mL の o -キシレンを導入した。温度を、 30 分間で溶媒の沸点まで昇温した。かくして得られた溶液を、次に還流下に保持し、更に 30 分間攪拌した。次に、密閉したフラスコを、氷水浴中で 30 分間保持し、更に 25 の温度制御水浴中で 30 分間保持した。かくして得られた固体を、迅速濾紙上で濾過し、 100 mL の濾液を、窒素流下において加熱プレート上で加熱した予め秤量したアルミニウム容器内に注ぎ入れて、蒸発によって溶媒を除去した。次に、容器を、一定の重量が得られるまで、真空下、 80 のオープン上に保持した。残渣を秤量して、キシレン可溶ポリマーの割合を測定した。

30

【0047】

メルトフローレート (MFR)：

ISO 1133 (230 、 2.16 kg) にしたがって測定した。

ISO 基準には、 150 g / 10 分までの MFR 値を測定する手順が記載されている。より高い MFR ($\text{約 } 3000 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ まで) を有する生成物の MFR 値を測定するために、修正しない手順を適用した。

【0048】

融点、溶融エンタルピー (H_m)、結晶化温度、及び結晶化エンタルピー (H_c) :

40

ISO 3146 にしたがって、 20 K/分 の加熱速度を用いて、DSC によって測定した。

【0049】

^{13}C -NMR：

NMR 分析：PP の ^{13}C -NMR スペクトルは、 100.61 MHz において、フーリエ変換モードで、 120 で運転する DPX-400 分光計によって得た。それぞれ 21.8 ppm 及び 29.9 ppm における mmmm ペンタド炭素のピークを内部参照として用いた。 5 mm のチューブ内で、試料を、 120 において、 $1, 1, 2, 2$ -テトラクロロエタン- d_2 中に、 8 wt/v の濃度で溶解した。 90° のパルス、 ^1H - 13

50

Cカップリングを除去するために、12秒のパルスとCPD(WALTZ16)との間の遅延を用いて、それぞれのスペクトルを得た。6000Hzのスペクトルウィンドウを用いて、約2500の過渡スペクトルを32Kのデータポイントで保存した。

【0050】

PPスペクトルの割り当ては、"Selectivity in Propylene Polymerization with Metallocene Catalysts", L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev., 100, 1253 (2000)にしたがって行った。

【0051】

mmmm含量を得て、鏡像異性サイトモデルを用いて実験ペンタド分布をモデリングした。高い含量の2, 1(E)及び1, 3(H)エラーを有するPPのmmmm含量は、次のようにして得た。

【0052】

$[mmmm] = 100([CH_3] - 5[mrrm] - 5[E] - 5[H]) / [CH_3]$;

ここで、 $[CH_3]$ は、全ての CH_3 基の合計である。

【0053】

2, 1及び3, 1エラーの含量は、次のようにして得た。

$[E] = 100(E_9 / [CH_2])$

$[H] = 100(0.5H_2 / [CH_2])$;

ここで、 E_9 は42.14ppmにおけるピークであり、 H_2 は30.82ppmにおけるピークであり、 $[CH_2]$ は全ての CH_2 基の合計である。

【0054】

ポリプロピレン樹脂の製造：

rac-ジメチルシリルビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、US 2003/0149199に記載のように調製したrac-ジメチルシリレン(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリドを用いることによって、PCT/EP2004/007061に記載のようにして、触媒系を調製した。

【0055】

プロピレンの重合：

PCT/EP2004/007061に記載のようにして得られた触媒泥の形態の触媒系を、予備接触容器内に供給し、ここで約5(kg/時)のプロパンで希釈した。予備接触容器から、触媒系を予備重合ループ反応器に供給し、ここで表1に報告するデータにしたがってプロピレンを同時に供給した。予備重合ループ反応器内での触媒の滞留時間は8分であった。次に、予備重合ループ反応器で得られた予備重合触媒を第1のループ反応器中に連続的に供給し、ここに表1にしたがってプロピレンを供給した。第1のループ反応器からポリマーを排出し、未反応のモノマーから分離し、乾燥した。反応条件を表1に報告する。水素の供給によって生成物のMFRを制御した。

【0056】

【表1】

表1

実施例	予備重合			
	温度(°C)	C ₃ (kg/時)	H ₂ (ppm(tl))	温度(°C)
1	45	328	525	70
2	45	333	738	70
3	45	339	900	70

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

全ての試料のアイソタクチックペンタド (m m m m) は、 9 5 % よりも高かった (測定値 9 6 . 4 %) (^{13}C - N M R) 。 2 , 1 挿入は 0 . 3 % であり、 1 , 3 挿入は 0 . 1 % であった (^{13}C - N M R) 。

【 0 0 5 8 】

生成物を表 2 にしたがって特徴づけた。試験それ自体は、表 2 に示す基準にしたがって行った。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

表 2

			実施例 1	実施例 2	実施例 3
方法	変数名	単位			
ISO 1133	マルチフローレート	g/10 分	605	1335	1700
ISO 3146	Hc	J/g	-97.6	-97.4	-96.9
ISO 3146	Hm	J/g	95.8	96.9	-96.7
ISO 3146	Tm	℃	155	156	153
ISO 3146	Tc	℃	104.2	104.6	104.2
	固有粘度	dL/g	0.62	0.54	<0.5
	キシレン可溶分	%	0.6	0.8	1
	Mn (GPC)	g/mol	n.m.	43497	39883
	Mw (GPC)	g/mol	n.m.	89997	86864
	Mw/Mn		2.1	2.1	2.2
FDA	ヘキサン抽出分、 100 μ フィルム	%	0.4	0.4	0.7

【 0 0 6 0 】

I S O 1 1 4 4 3 にしたがって、三つの異なる温度 (2 0 0 、 2 3 0 、 及び 2 5 0) において熔融粘度を測定した。結果を表 3 ~ に報告する。

【 0 0 6 1 】

【表 3】

表 3

実施例 1					
剪断粘度		溶融粘度	剪断速度		溶融粘度
200℃			230℃		
$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$	$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$
89979.4	167776.0	1.9	69256.5	137244.0	2.0
37067.2	132358.0	3.6	32244.4	103505.0	3.2
16005.3	99688.6	6.2	14904.6	73430.6	4.9
7246.6	70682.7	9.8	6963.1	48699.3	7.0
3410.9	46867.4	13.7	3320.5	30227.2	9.1
1656.3	29463.8	17.8	1607.8	17403.5	10.8
806.3	16640.2	20.6	784.5	9312.4	11.9
397.1	9007.1	22.7			
195.2	4579.9	23.5			
96.4	2289.9	23.8			
48.8	1068.6	21.9			

【 0 0 6 2 】

【表 4】

表 3 続き

剪断速度		溶融粘度	$9 \cdot e(-0.00006 \cdot sr)+2$
250℃		h	
$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$	
71027.8	121672.0	1.7	2.126889
30983.3	88849.5	2.9	3.402458
14144.1	60149.0	4.3	5.851946
6738.6	38928.9	5.8	8.006899
3275.4	23510.0	7.2	9.394235
1597.0	12976.3	8.1	10.17765
775.8	6564.5	8.5	10.59067

【 0 0 6 3 】

【表 5】

表 4

実施例 2					
剪断速度		溶融粘度	剪断速度		溶融粘度
200℃			230℃		
g(s ⁻¹)	t _{app} (Pa)	h(Pa·s)	g(s ⁻¹)	t _{app} (Pa)	h(Pa·s)
52354.8	134496.0	2.6	51466.7	108085.0	2.1
24755.7	99077.9	4.0	26745.7	75415.2	2.8
12873.9	68850.8	5.3	13614.5	49310.0	3.6
6747.0	45035.4	6.7	6750.4	30074.5	4.5
3457.4	27173.9	7.9	3274.4	16945.5	5.2
1725.2	15113.6	8.8	1578.4	8701.8	5.5
844.9	7938.5	9.4	770.2	4274.6	5.6
408.1	3969.2	9.7	391.2	1984.6	5.1
193.5	1832.0	9.5			

【 0 0 6 4 】

【表 6】

表 4 続き

剪断速度		溶融粘度	$9 \cdot e(-0.00006 \cdot sr)+2$
250℃			
g(s ⁻¹)	t _{app} (Pa)	h(Pa·s)	
57794.5	91750.1	1.6	2.280707
27355.4	61065.0	2.2	3.74351
13183.5	38318.3	2.9	6.08048
6482.0	22594.0	3.5	8.100096
3210.7	12365.7	3.9	9.422995
1572.6	6106.5	3.9	10.18963
774.0	2747.9	3.6	10.5916
398.4	1221.3	3.1	10.78741

【 0 0 6 5 】

【表 7】

表 5

実施例 3					
剪断速度		熔融粘度	剪断速度		熔融粘度
200℃			230℃		
$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$	$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$
60486.3	107474.0	1.8	61014.7	79842.5	1.3
28397.9	75567.9	2.7	27915.6	53126.5	1.9
13685.5	50989.3	3.7	13188.7	32364.4	2.5
6661.9	31143.1	4.7	6729.8	18777.5	3.0
3079.6	13587.0	5.1	3174.0	10533.7	3.3
			1544.0	5190.5	3.4

10

【 0 0 6 6 】

【表 8】

表 5 続き

剪断速度		熔融粘度	$9 \cdot e^{(-0.00006 \cdot sr)+2}$
250℃			
$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$	
49759.5	67171.5	1.3	2.454596
25828.9	43356.1	1.6	3.91074
13150.1	25952.6	2.0	6.088665
6582.1	14655.6	2.2	8.063569
3254.6	7938.5	2.4	9.403468
1574.8	3969.2	2.5	10.18855

20

30

【 0 0 6 7 】

比較例 4 は、表 6 に報告する重合条件を用いて、実施例 1 ~ 3 にしたがって重合した。

【 0 0 6 8 】

【表 9】

表 6

比較例 4	予備重合			
	温度(℃)	C_3 (kg/時)	H_2 (ppm(ℓℓ))	温度(℃)
4	45	328	480	70

40

【 0 0 6 9 】

比較試料 4 の特徴付けにより、以下の結果が与えられた。

【 0 0 7 0 】

【表 10】

表 7

方法	変数名	単位	比較例 4
ISO 1133	マルチフローレート	g/10 分	390
ISO 3146	Hc	J/g	-94.9
ISO 3146	Hm	J/g	93.3
ISO 3146	Tm	℃	154
ISO 3146	Tc	℃	104.9
	固有粘度	dL/g	0.69
	キシレン可溶分	%	<0.5
	Mn (GPC)	g/mol	n.m.
	Mw (GPC)	g/mol	n.m.
	Mw/Mn		n.m.
FDA	ヘキサン抽出分、100 μ フィルム	%	0.4

【0071】

流動性の特徴付けにより、以下の結果が与えられた。

【0072】

【表 11】

表 8

比較例 4					
剪断速度		溶融粘度	剪断速度		溶融粘度
200℃			230℃		
g(s ⁻¹)	t _{app} (Pa)	h(Pa·s)	g(s ⁻¹)	t _{app} (Pa)	h(Pa·s)
89022.4	187011.0	2.1	85533.9	155868.0	1.8
38689.5	150525.0	3.9	35799.8	121519.0	3.4
17103.6	117855.0	6.9	15655.5	90223.5	5.8
7704.6	86864.9	11.3	7171.8	63507.6	8.9
3584.2	60912.3	17.0	3393.7	41524.2	12.2
1705.1	39692.2	23.3	1640.9	25189.3	15.4
824.0	23968.0	29.1	806.9	14502.9	18.0
401.4	13434.3	33.5	395.3	7633.1	19.3
197.1	7175.1	36.4	193.7	3816.6	19.7
96.9	3663.9	37.8	96.9	1832.0	18.9
48.0	1832.0	38.2			

【0073】

【表 1 2】

表 8 続き

剪断速度		溶融粘度	$9 \cdot e^{(-0.00006 \cdot sr)+2}$
250℃			
$g(s^{-1})$	$t_{app}(Pa)$	$h(Pa \cdot s)$	
76149.7	139686.0	1.8	2.093317
32309.1	103810.0	3.2	3.295217
14548.0	73125.3	5.0	5.75972
6838.5	48394.0	7.1	7.971001
3296.5	29769.2	9.0	9.384879
1615.6	17250.9	10.7	10.16853
790.5	9159.8	11.6	10.5831
383.6	4427.2	11.5	10.79522

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 39/00 (2006.01) B 0 1 D 39/00 A
C 0 8 J 3/22 (2006.01) C 0 8 J 3/22

(74)代理人 100094008
 弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899
 弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634
 弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904
 弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 フックス, アレクサンダー
 イタリア国 4 4 1 0 0 フェラーラ, ヴィア・エンメ・カヴァッラリ, 2

(72)発明者 ブガダ, ダニエル
 アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 1 1, ニューアーク, マーズ・ロード 4

(72)発明者 エムリヒ, ジャニン
 アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 9 7 7, スミルナ, ウィーラー・サークル 8 9

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 3 3 5 5 0 (J P , A)
 特開平 0 6 - 2 3 9 9 3 4 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 0 7 6 2 5 (J P , A)
 特表 2 0 0 5 - 5 2 7 6 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0

C 0 8 F 3 0 1 / 0 0

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

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

C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0