

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6147925号  
(P6147925)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 10/06 (2006.01)** CO8F 10/06  
**CO8F 4/654 (2006.01)** CO8F 4/654

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-522026 (P2016-522026)	(73) 特許権者	513076604
(86) (22) 出願日	平成26年10月21日 (2014.10.21)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2016-532738 (P2016-532738A)		チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター
(43) 公表日	平成28年10月20日 (2016.10.20)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/072501		イタリア、1-20127 ミラノ、ヴィ
(87) 国際公開番号	W02015/059117	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		弁理士 江藤 聡明
審査請求日	平成28年4月11日 (2016.4.11)	(72) 発明者	ベネデッタ・ガッディ
(31) 優先権主張番号	13190082.1		イタリア共和国 フェラーラ アイ-4 4
(32) 優先日	平成25年10月24日 (2013.10.24)		122 ピアッツァーレ・グイード・ドネ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ガニ 12 バーゼル・ポリオレフィン・
早期審査対象出願			イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリ
			タ・リミタータ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質プロピレン重合体の製造工程

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ハロゲン化マグネシウム、少なくとも1つのTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物及び少なくとも2つの電子供与体化合物（これらのうちの1つは供与体の総量に対し50～90モル%の量で存在してコハク酸から選択されるものであり、他の1つは1,3ジエーテルから選択されるものである）を含む固体触媒成分、(b) アルミニウムアルキル及び(c) 外部電子供与体化合物を含む触媒系の存在下で行われる、 $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$  超の孔隙率を有する多孔質プロピレン(共)重合体の製造工程であって、次のステップを含む多孔質プロピレン(共)重合体の製造工程：

(i) 触媒成分(a)、(b)及び(c)を1～60分の範囲の間、35～55の範囲の温度で接触させるステップ、及び

(ii) プロピレンを重合して前記多孔質プロピレン(共)重合体を生成するステップ。

【請求項 2】

ステップ(ii)の前に、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （ここで、RはH又は $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 炭化水素基である）の1つ以上のオレフィンで、固体触媒成分(a)1グラム当たり0.1～1000gの量の重合体を形成するまで予備重合することを含むステップ(ii)を行う、請求項1に記載の工程。

【請求項 3】

前記接触ステップ(i)は40～50の範囲の温度で行われる、請求項1に記載の工

10

20

程。

【請求項 4】

前記接触ステップ ( i ) の時間は 3 ~ 40 分の範囲である、請求項 1 に記載の工程。

【請求項 5】

ステップ ( i i i ) から得た前記重合体の孔隙率は、 $0.33 \sim 0.60 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲である、請求項 1 に記載の工程。

【請求項 6】

前記触媒成分 ( a ) は  $0.40 \text{ cm}^3 / \text{g}$  超の孔隙率を有する、請求項 1 に記載の工程。

【請求項 7】

ステップ ( i i i ) が、エチレン及び / 又は  $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$  - オレフィンの存在下で行われる、請求項 1 に記載の工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アイソタクチック多孔質プロピレン重合体の製造工程に関する。前記多孔質プロピレン重合体は、低結晶性エチレン含有共重合体が内部に含まれてもよい重合体マトリックスであって、前記アイソタクチック多孔質プロピレン重合体を含む異相共重合体を製造するのに特に有用である。

【背景技術】

【0002】

「重合体の *in situ* プレンディング」と時に称される逐次重合を通じた異相共重合体の製造が好ましい場合がある。これらの技術により、比較的高い結晶質プロピレン重合体が第 1 重合反応器で製造され、その後連続重合反応器に移されて、ここで低結晶性弾性成分 (例えば、プロピレン - エチレン共重合体) が形成される。

【0003】

これらの種類の工程において、各反応器は触媒、圧力、温度、モノマー及び分子量調節剤の量の面において異なる重合条件で作動することができ、工程条件のテラリングは、異なる濃度の半結晶質成分及び低結晶性弾性成分だけでなく、広範囲な異相プロピレン共重合体を生成することを許容する。これらのタイプの工程は、例えば EP 640649 及び WO 2010 / 146074 に記載されており、ここで、触媒系は立体特異性を改善するため、第 1 重合ステップの前に、フタレート又は 1,3 - ジエーテルとコハク酸との混合物が内部供与体として用いられるチーグラ・ナッタ型の固体触媒成分、トリアルキル - アルミニウム共触媒、及び外部電子供与体としてアルキルアルコキシシランを予備接触させることによって形成される。両者とも、予備接触温度は好ましくは 0 - 30 の範囲に設定される。EP 640649 では予備接触温度が 0 であり、一方 WO 2010 / 146074 では 25 の温度が用いられる。

【0004】

逐次重合工程が適切な量の低結晶性弾性重合体によって異相共重合体の製造に用いられるとき、比較的高結晶性重合体マトリックスの孔隙率は重要な役割をする。

【0005】

一般的な規則として、第 1 ステップで生成された重合体マトリックスの孔隙率が大きいほど、第 2 重合ステップで前記マトリックス内に混入され得る弾性成分の量はより多くなる。

【0006】

一方、マトリックスの孔隙率が不良である場合、粒子の表面上の過量の弾性重合体画分の存在は、反応器壁のシーティング、プラグング又は目詰まりを順次誘発し得る凝集現象を引き起こす前記粒子の粘着性を非常に増加させる。

【0007】

重合体の孔隙率の重要な巨視的測定は重合体の嵩密度による。嵩密度又は見かけ密度は

10

20

30

40

50

、対象となる材料に内在する孔隙を含む、材料の単位容積当たりの質量である。規則的な形態の重合体粒子の場合、比較的低い値の高密度は重合体粉末の比較的高い孔隙率を示す。したがって、少なくとも特定用途に対して第1重合ステップでより高い孔隙率（より低い高密度）及び高結晶性が全て付与されたプロピレン重合体を生成することが好ましい。

【0008】

WO2008/015113においては、触媒の予備接触及び重合ステップの慎重な選択により第1重合ステップで生成された重合体マトリックスの孔隙率を調節できることが記載されている。特に、Z/N触媒成分（特に、フタレート、コハク酸及びエーテルからなる群より選択される供与体を含む）をアルキル-Al化合物、外部供与体化合物と、任意にプロピレンの存在下で、5 ~ 30 の温度で、 $0.40 \text{ g/cm}^3$  より低い高密度値を有する高結晶性重合体マトリックスを製造するために0 ~ 2.0の範囲の重量比プロピレン / (触媒成分) で接触させることが勧奨される。実際に、半結晶質マトリックスの高密度は予備接触温度を5 - 30 の範囲の上限に設定することで減少できることが教示されている。WO2010/146074で続くこれらの教示はまた、EP640649においては予備接触温度0 での重合体孔隙率の改善を示している。しかし、引用された参考文献の作業例は予備接触温度の全範囲を調査しておらず、15 - 25 の範囲に処理を制限する。実施例1及び2を比較することで、予備接触温度の増加は重合体の高密度の減少（それによってより高い孔隙率）を伴うが、また、より多い量のキシレン可溶性物質によって立証された触媒立体特異性の減少を伴うことが分かる。したがって、当業者らにとって予備接触温度に対する30 の上限値は高い孔隙率と高結晶性との間に必要な折衝に対するその技術的根拠を有することが明白である。実際に、出願人によって行われた比較実行では、30 でフタレート、アルミニウムアルキル及びアルコキシシランを含有するZ/N触媒成分を予備接触させることで、立体特異性の減少がはるかに顕著であることが確認される。

【0009】

上記の観点において、内部供与体としてジエーテル及びコハク酸を共に含有する特異的触媒によって、より高い予備接触温度が立体特異性の実質的に観察される減少なしに用いられることを見出したことは非常に驚くべきことであった。

【発明の概要】

【0010】

したがって、本発明の目的は、(a)ハロゲン化マグネシウム、少なくともTi - ハロゲン結合を有するチタン化合物及び少なくとも2つの電子供与体化合物（これらのうちの1つは供与体の総量に対し50 ~ 90モル%の量で存在してコハク酸から選択されるものであり、他の1つは1, 3ジエーテルから選択されるものである）を含む固体触媒成分、(b)アルミニウムアルキル及び任意に(c)外部電子供与体化合物を含む触媒系の存在下で行われる $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$  超の孔隙率を有する多孔質プロピレン(共)重合体の製造工程であって、次のステップを含む多孔質プロピレン(共)重合体の製造工程を提供することである。

(i)触媒成分(a)、(b)及び任意に(c)を1 ~ 60分の範囲の間、35 ~ 55 の範囲の温度で接触させるステップ、任意に、

(ii)式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ （ここで、RはH又は $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 炭化水素基である）の1つ以上のオレフィンで、固体触媒成分(a)1グラム当たり約0.1 ~ 約1000gの量の重合体を形成するまで予備重合するステップ、及び

(iii)少量のエチレン及び/又は $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$  - オレフィンの選択的な存在下でプロピレンを重合して前記多孔質プロピレン(共)重合体を生成するステップ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

好ましくは、固体触媒成分(a)内に存在するコハク酸は下記式(I)のコハク酸から選択される。

【0012】

10

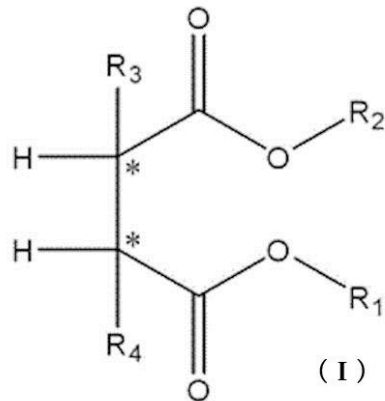
20

30

40

50

## 【化 1】



10

## 【0013】

式中、互いに同一又は異なるラジカル $R_1$ 及び $R_2$ は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖もしくは分枝鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル又はアルキルアリール基であり、任意にヘテロ原子を含有し；互いに同一又は異なるラジカル $R_3$ 及び $R_4$ は、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 - C_{20}$ アリール、アリールアルキル又はアルキルアリール基であり、ただし、これらのうち少なくとも1つは分枝鎖のアルキルであり；前記化合物は、式(I)の構造において識別された2つの非対称炭素原子に対し、(S, R)又は(R, S)タイプの立体異性体である。

20

## 【0014】

$R_1$ 及び $R_2$ は、好ましくは $C_1 - C_8$ アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル及びアルキルアリール基である。 $R_1$ 及び $R_2$ が第1級アルキル及び特に分枝鎖の第1級アルキルから選択される化合物が特に好ましい。適切な $R_1$ 及び $R_2$ 基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルである。エチル、イソブチル、及びネオペンチルが特に好ましい。

## 【0015】

$R_3$ 及び/又は $R_4$ ラジカルは、イソプロピル、*sec*-ブチル、2-ペンチル、又は3-ペンチルのような第2級アルキル、或いはシクロヘキシル、シクロペンチル、又はシクロヘキシルメチルのようなシクロアルキルである化合物が特に好ましい。

30

## 【0016】

前記化合物の例は、ジエチル2,3-ビス(トリメチルシリル)コハク酸、ジエチル2,3-ビス(2-エチルブチル)コハク酸、ジエチル2,3-ジベンジルコハク酸、ジエチル2,3-ジイソプロピルコハク酸、ジイソブチル2,3-ジイソプロピルコハク酸、ジエチル2,3-ビス(シクロヘキシルメチル)コハク酸、ジエチル2,3-ジイソブチルコハク酸、ジエチル2,3-ジネオペンチルコハク酸、ジエチル2,3-ジシクロペンチルコハク酸、ジエチル2,3-ジシクロヘキシルコハク酸の純粋な(S, R)(S, R)の形態、又は混合形態、又は任意にラセミ体の形態である。

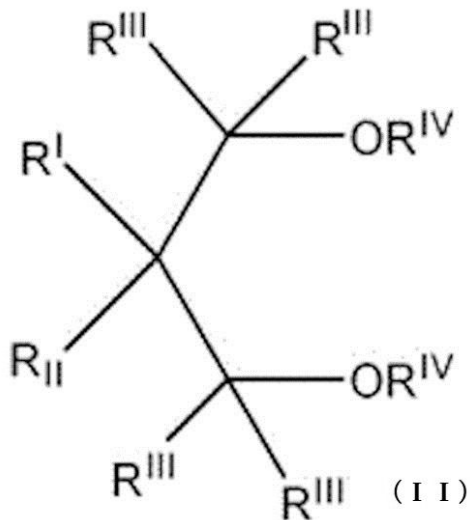
## 【0017】

前記1,3-ジエーテルの中で、式(II)の化合物が特に好ましい。

40

## 【0018】

【化2】



10

【0019】

式中、R<sup>I</sup>及びR<sup>II</sup>は同一又は異なり、水素又は1つ以上のシクリック構造を形成していてもよい直鎖もしくは分枝鎖のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>炭化水素基であり；互いに同一又は異なるR<sup>III</sup>基は、水素又はC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>炭化水素基であり；互いに同一又は異なるR<sup>IV</sup>基は、これらが水素とならないことを除いてはR<sup>III</sup>と同じ意味を有し、R<sup>I</sup>ないしR<sup>IV</sup>基のそれぞれは、ハロゲン、N、O、S及びSiから選択されるヘテロ原子を含有していてもよい。

20

【0020】

好ましくは、R<sup>IV</sup>は1-6炭素原子アルキルラジカルであり、より具体的にはメチルであり、一方R<sup>III</sup>ラジカルは好ましくは水素である。さらに、R<sup>I</sup>がメチル、エチル、プロピル、又はイソプロピルである場合、R<sup>II</sup>はエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソペンチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニル又はベンジルであってもよく；R<sup>I</sup>が水素である場合、R<sup>II</sup>はエチル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルエチル、ジフェニルメチル、p-クロロフェニル、1-ナフチル、1-デカヒドロナフチルであってもよく；また、R<sup>I</sup>及びR<sup>II</sup>は同一であってもよく、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、又はシクロペンチルであってもよい。

30

【0021】

有利に用いられるエーテルの具体的な例は次のものを含む。2-(2-エチルヘキシル)1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2(p-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2(p-tert-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-

40

50

ジエトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-メチルシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-メチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン。

10

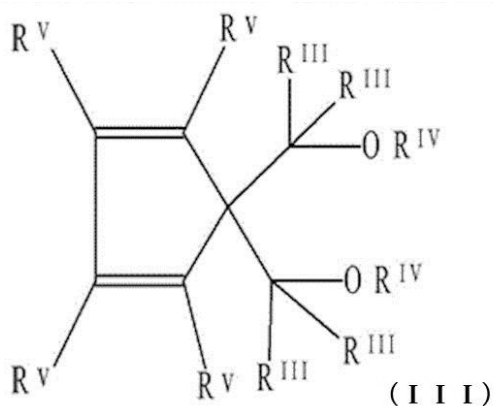
20

## 【0022】

さらに、式(I I I)の1,3-ジエーテルが特に好ましい。

## 【0023】

## 【化3】



30

## 【0024】

式中、ラジカル $R^I$ は上述したものと同一意味を有し、互いに同一又は異なる $R^I$ ラジカル及び $R^V$ ラジカルは、水素；ハロゲン、好ましくはC1及びF；直鎖もしくは分枝鎖の $C_1 - C_{20}$ アルキルラジカル； $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール及び $C_7 - C_{20}$ アリールアルキルラジカルから構成された群より選択され、2つ以上の $R^V$ ラジカルは互いに結合されて飽和又は不飽和縮合環構造を形成することができ、任意にハロゲン、好ましくはC1及びF；直鎖もしくは分枝鎖の $C_1 - C_{20}$ アルキルラジカル； $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$ アリール、 $C_7 - C_{20}$ アルキルラジカル及び $C_7 - C_{20}$ アルキルラジカルから構成された群より選択される $R^V$ ラジカルで置換されていてもよく；前記ラジカル $R^V$ 及び $R^V$ は、任意に炭素又は水素原子に対する、又は両方に対する置換基として1つ以上のヘテロ原子を含有する。

40

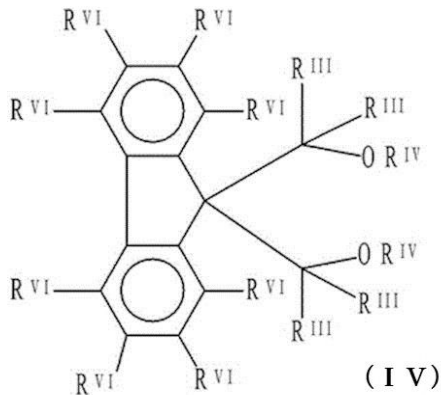
## 【0025】

50

好ましくは、式 ( I I I ) 及び ( I I I ) の 1, 3 - ジエーテルにおいて、全ての  $R^{I I}$  ラジカルが水素であり、全ての  $R^{I V}$  ラジカルがメチルである。さらに、2つ以上の  $R^{V I}$  ラジカルが互いに結合されて1つ以上の縮合環構造、好ましくはベンゼン構造を形成し、任意に  $R^{V I}$  ラジカルによって置換される式 ( I I I ) の 1, 3 - ジエーテルが特に好ましい。式 ( I V ) の化合物が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 7 】

式中、同一又は異なる  $R^{V I}$  ラジカルは、水素；ハロゲン、好ましくは Cl 及び F；直鎖もしくは分枝鎖の  $C_1 - C_{20}$  アルキルラジカル； $C_3 - C_{20}$  シクロアルキル、 $C_6 - C_{20}$  アリール、 $C_7 - C_{20}$  アルキルアリール及び  $C_7 - C_{20}$  アラルキルラジカルであり、任意に炭素又は水素原子に対する置換基として、又は両方に対する置換基として N、O、S、P、Si 及びハロゲン、特に Cl 及び F から構成された群より選択された1つ以上のヘテロ原子を含有し；ラジカル  $R^{I I I}$  及び  $R^{I V}$  は、式 ( I I I ) に対して上記で定義した通りである。

20

【 0 0 2 8 】

式 ( I I I ) 及び ( I V ) に含まれた化合物の具体的な例は次の通りである：

- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - シクロペンタジエン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5 - テトラフルオロシクロペンタジエン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 3, 4 - ジシクロペンチルシクロペンタジエン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) インデン；1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3 - ジメチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラフルオロインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 3, 6 - ジメチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - フェニルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - フェニル - 2 - メチルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4 - シクロヘキシルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - ( 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル ) インデン；
- ；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - トリメチルシリルインデン；
- 1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - トリフルオロメチルインデン；

30

40

50

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 4, 7 - ジメチル - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ  
インデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - メチルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - シクロペンチルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - イソプロピルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - シクロヘキシルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - tert - ブチルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - tert - ブチル - 2 - メチルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 7 - フェニルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 2 - フェニルインデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 1 H - ベンズ[e]インデン;

1, 1 - ビス(メトキシメチル) - 1 H - 2 - メチルベンズ[e]インデン;

【0029】

9, 9 - ビス(メトキシメチル)フルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - テトラメチルフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 4, 5, 6, 7 - ヘキサフルオロフルオレ  
ン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3 - ベンゾフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - ジベンゾフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 7 - ジイソプロピルフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 8 - ジクロロフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 7 - ジシクロペンチルフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 8 - ジフルオロフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロフルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロフ  
ルオレン;

9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 4 - tert - ブチルフルオレン。

【0030】

上述したように、前記触媒成分(a)は、前記電子供与体の他にも、少なくともTi -  
ハロゲン結合を有するチタン化合物及びハロゲン化Mgを含む。ハロゲン化マグネシウム  
は、好ましくはチグラ-ナッタ触媒に対する担体として、特許文献に広く知られている  
活性形態のMgCl<sub>2</sub>である。特許USP 4, 298, 718及びUSP 4, 495  
, 338は、チグラ-ナッタ触媒反応におけるこれら化合物の使用を最初に記載したも  
のである。これらの特許から、オレフィンの重合用触媒の成分内に担体又は共担体として  
用いられた活性形態のマグネシウムジハライドは、X線スペクトルによって特徴付けられ  
、ここで非活性ハロゲン化物のスペクトルに現れる最も強い回折線は、強度が減少し、そ  
の最大強度がさらに強い線の強度に比べて相対的により低い角度側に向かって移動するハ  
ロによって置換されることが知られている。

【0031】

本発明の触媒成分に用いられる好ましいチタン化合物は、TiCl<sub>4</sub>及びTiCl<sub>3</sub>で  
あり、さらにまた、式Ti(OR)<sub>n-y</sub>X<sub>y</sub>のTi - ハロアルコラートが用いられても  
よく、ここでnはチタンの原子価であり、yは1 ~ n - 1の数であり、Xはハロゲンであ  
り、Rは1 ~ 10の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである。

【0032】

好ましくは、前記触媒成分(a)は50 μm超、好ましくは60超、より好ましくは7  
0 ~ 100 μmの範囲の平均粒径を有する。好ましくは、固体触媒成分の水銀方法によ  
って決定される孔隙率は、1 μm以下の半径を有する孔隙により少なくとも0.35 cm<sup>3</sup>  
/gであり、より好ましくは0.40超、特に0.45 cm<sup>3</sup>/g ~ 0.6 cm<sup>3</sup>/gの  
範囲である。

【0033】

10

20

30

40

50

上述したように、前記コハク酸は供与体の総量に対し50～90重量%の範囲の量で存在する。好ましくは、前記コハク酸は60～85重量%の範囲であり、より好ましくは65～80重量%である。前記1,3-ジエーテルは好ましくは供与体の総量に対する残量を構成する。

【0034】

前記アルキル-A1化合物(b)は、好ましくは例えばトリエチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物の間から選択される。また、トリアルキルアルミニウムとアルキルアルミニウムハロゲン化物、アルキルアルミニウム水素化物又は $AlEt_2Cl$ 及び $Al_2Et_3Cl_3$ のようなアルキルアルミニウムセスキ塩化物との混合物を用いることができる。

10

【0035】

好ましい外部電子-供与体化合物(c)は、ケイ素化合物、エーテル、エステル、例えばエチル4-エトキシベンゾエート、アミン、複素環式化合物及び特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ケトン及び1,3-ジエーテルを含む。他の種類の好ましい外部供与体化合物は、式 $R^a R^b Si(OR^c)$ のケイ素化合物であり、ここでa及びbが0～2の整数であり、cが1～3の整数であり、これらの和(a+b+c)は4であり； $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は、任意にヘテロ原子を含有する1-18炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル又はアリーラジカルである。メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、2-エチルピペリジニル-2-t-ブチルジメトキシシラン、1,1,1,トリフルオロプロピル-2-エチルピペリジニル-ジメトキシシラン及び1,1,1,トリフルオロプロピル-メチル-ジメトキシシランが特に好ましい。前記外部電子供与体化合物は、有機アルミニウム化合物と前記電子供与体化合物との間のモル比が5～500、好ましくは7～400、及びより好ましくは10～200となるような量で用いられる。

20

【0036】

好ましくは、前記接触ステップ(i)は40～50の範囲の温度で行われる。処理時間は、好ましくは3～40分の範囲である。

【0037】

前記触媒成分(a)、(b)及び任意に(c)は、前記重量比(b)/(a)が2-15の範囲、好ましくは5-10の範囲となるような量で予備接触容器に供給される。

30

【0038】

本発明の工程において、前記化合物(c)は好ましくは前記有機アルミニウム化合物(b)と前記電子供与体化合物との間のモル比が1～250、好ましくは3～150、より好ましくは5～100となるような量で存在して用いられる。前記予備接触容器は、攪拌式タンク又はループ反応器であってもよく、ここで触媒形成成分は好ましくは攪拌下に、例えば、プロパン、n-ヘキサン又はn-ヘプタンのような液体不活性化炭化水素溶媒と接触される。好ましくは、前記予備接触ステップにおいてプロピレンが存在しない。

【0039】

続いて、予備接触された触媒は、ステップ(ii)を行うことができる予備重合反応器に供給できる。好ましくは、予備重合ステップ(ii)が存在する。

40

【0040】

予備重合ステップは、ループ反応器又は連続的に攪拌されるタンク反応器から選択される第1反応器で、又は2つのループ反応器で順に行われてもよい。予備重合はガス相又は液相で行われてもよい。好ましくは予備重合は液相で行われる。液体媒質は、任意に不活性化炭化水素溶媒の添加と共に液体-オレフィン単量体を含む。前記炭化水素溶媒は、トルエンのような芳香族又はプロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサン及び2,2,4-トリメチルペンタンのような脂肪族であってもよい。炭化水素溶媒の量は、存在する場合、-オレフィンの総量に対して40重量%未満、好ましくは20重量

50

%未満である。好ましくは、ステップ(i i)は不活性化水素、特にプロパンの存在下で行われる。

【0041】

これらの反応器での平均滞在時間は、一般的に20~150分、好ましくは30~80分の範囲である。温度は、10~50、好ましくは20~40である。これらの条件を採用することで固体触媒成分の1グラム当たり60~800g、好ましくは固体触媒成分の1グラム当たり150~500gの好ましい範囲で予備重合度を得られるように許容する。好ましくは、ステップ(i i)はスラリー内の低濃度の固体、一般的にスラリー1リットル当たり50~300gの固体範囲でさらに特性化される。

【0042】

予備-重合ステップは、好ましくは水素のような任意の分子量調節剤の不在下で行われる。代案的には、水素が予備重合反応器に供給され得るいくつかの場合はそれによりステップb)から得られた予備重合体の固有粘度が0.2~6.0dl/gの範囲内に合わせられる。

【0043】

予備重合体/触媒系を含有する重合体性スラリーは、予備重合反応器から排出されて重合ステップ(i i i)に連続的に供給される。

【0044】

本発明の重合ステップ(i i i)は好ましくはガス相の反応器で、好ましくは2つ以上の流動層反応器で順に行われる。

【0045】

ステップ(i i i)の流動層反応器でプロピレンが重合されて半結晶質マトリックスを提供する。プロピレン、任意の共単量体、分子量調節剤として水素、及び不活性ガスを含むガス相混合物がガス相反応器に供給される。さらに制限された量のオレフィン共単量体がステップ(i i i)に供給されてもよい。好ましくは、半結晶質マトリックスに混入された共単量体の総量は10重量%未満、好ましくは5重量%未満である。好ましい共単量体はエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンである。ISO 1133(230、2.16Kg)による熔融流動率値は0.01~300g/10分、特に0.1~250g/10分の広範囲で変化することができる。ステップ(i i i)から得た重合体の孔隙率は、好ましくは0.33~0.60cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.35~0.60、特に0.40~0.55cm<sup>3</sup>/gの範囲である。重合体の嵩密度は0.30~0.37g/cm<sup>3</sup>の範囲である。本発明の工程によって生成された多孔質重合体の25におけるキシレン中の不溶性画分の量は、好ましくは97%超であり、より好ましくはそれがプロピレン単独重合体であるとき97.5~99重量%の範囲である。ステップ(i i i)において、少量の共単量体の製造の場合に重合体の結晶性がより低くなり、キシレン可溶性画分の量が増加する。

【0046】

作動温度は50~120、好ましくは60~85で選択され、一方作動圧力は1.0~3.0MPa、好ましくは1.4~2.5MPaである。

【0047】

水素/プロピレンのモル比は、一般的に0.0002~0.7であり、プロピレン単量体は反応器内に存在するガスの総容積に基づいて10~100容積%、好ましくは30~70容積%で含まれる。供給混合物の他の部分が存在する場合、不活性ガス及び1つ以上のオレフィン共単量体から構成されている。重合反応によって発生した熱を消滅させるのに有用な不活性ガスは、好都合には窒素又は好ましくは飽和された軽質炭化水素から選択され、最も好ましいのはプロパンである。

【0048】

また、不活性ガスは重合工程全体において、すなわち、直列に接続されたガス相の反応器で順に生成分割を調節するために用いられてもよい。

【0049】

異相共重合体を製造する場合に、重合ステップ ( i i i ) で生成された重合体は好ましくは工程全体で生成された異相共重合体の 15 ~ 90 重量%、より一般的には 20 ~ 60 重量%を示す。このようなタイプの工程において、重合体は連続重合ステップ ( i v ) に送られる。重合体粉末は、一般的に第 1 反応器によって排出されたガス相混合物がステップ ( i v ) のガス相の反応器に入るのを防止するために固体 / ガス分離ステップを経て通過する。ガス相混合物は分離され第 1 重合反応器に戻されて再循環され、一方重合体粒子は重合ステップ ( i v ) に供給される。

【 0 0 5 0 】

ステップ ( i v ) は、周辺温度で 15 重量%超の百分率で、好ましくは 40 ~ 95 重量%でキシレンに部分的に可溶性である 1 つ以上のオレフィン共重合体を製造するために、

10

1 つ以上のガス相の反応器で、好ましくは流動層反応器で行われる。前記共重合体は：

- エチレン / プロピレン、エチレン / 1 - ブテン、エチレン / 1 - ヘキセンの共重合体；

- プロピレン / 1 - ブテン、プロピレン / 1 - ヘキセンの共重合体；

- エチレン、プロピレン及び - オレフィン  $C_4 - C_{12}$  のターポリマーから選択されてもよい。

【 0 0 5 1 】

好ましくは、エチレンのプロピレン及び / 又は 1 - ブテンとの共重合体は、本発明によるステップ ( i v ) で製造される。

【 0 0 5 2 】

20

本発明の好ましい実施態様によると、重合ステップ ( i v ) は単一流動層反応器で行われ、ここでエチレンのプロピレン及び / 又は 1 - ブテンとの共重合体が製造され、前記共重合体は 10 ないし 80 重量%のエチレンを含有する。

【 0 0 5 3 】

本発明の代案的な好ましい実施態様により、重合ステップ ( i v ) は 2 つの流動層反応器を順に含むことで、異なるエチレン / 共単量体の組成を有する 2 つの異なるエチレン共重合体を製造することができる。

【 0 0 5 4 】

異なるエチレン濃度がステップ ( i v ) の重合反応器で確立されるとき、本願に記載の工程はより少ない非晶質弾性成分と共により多い非晶質弾性成分を混入することを許容すると共に、第 1 重合ステップ ( i i i ) で生成された結晶質マトリックス内における前記の 2 つの弾性成分の効率的な分散を提供する。

30

【 0 0 5 5 】

( i v ) で生成された重合体は、好ましくは 15 ~ 75 重量%の  $C_3 - C_{10}$  - オレフィンを含有するエチレン共重合体であり、任意に室温でキシレンに少なくとも 60 % 可溶性である少量の比率のジエンを含有する。好ましくは、 - オレフィン はプロピレン又はブテン - 1 から選択され、その含量は好ましくは 20 ~ 70 重量%の範囲である。

【 0 0 5 6 】

本発明の工程を通じて得られた最終重合体組成物は、好ましくは ( A ) 任意に 25 でキシレンに不溶性である少量のエチレン及び / 又は  $C_4 - C_{10}$  - オレフィンを含有するプロピレン重合体を 30 - 90 重量部、好ましくは 40 - 80 重量部、及び ( B ) 好ましくは 20 ~ 70 % の  $C_3 - C_{10}$  - オレフィンを含有するキシレンに可溶性であるエチレン共重合体 10 - 70、好ましくは 20 - 60 重量部から構成されている。前記プロピレン重合体組成物は、135 でキシレンに可溶性である部分及び室温でキシレンに不溶性である部分のテトラヒドロナフタレン中の ( i i i ) で生成された重合体の固有粘度と ( i v ) で生成された重合体の固有粘度との間に 0.3 ないし 5 の比率を有する。

40

【 0 0 5 7 】

全体エチレン含量は 9 % 超、好ましくは 10 % 超、より好ましくは 10 ~ 50 重量%の範囲である。

【 0 0 5 8 】

50

反応器等級の重合体組成物に対して決定されたキシレン可溶性画分の固有粘度値は 0 . 5 d l / g ~ 6 . 0 d l / g の範囲である。

【 0 0 5 9 】

本発明の工程によって得られた組成物は、I S O 1 1 3 3 ( 2 3 0 , 2 . 1 6 K g ) に準拠して 0 . 0 1 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、好ましくは 0 . 1 ~ 7 0、より好ましくは 0 . 2 ~ 6 0 の範囲の熔融流動率値を有する反応器等級として得られる。所望の場合、それらは選択された用途に適合する最終 M F R 値に到達するために公知の技術によってビスブレーキングされることができる。重合体の化学的劣化(ビスブレーキング)は過酸化物などのフリーラジカル開始剤の存在下で行われる。このような目的のために用いることのできるラジカル開始剤の例は、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(tert - ブチルペルオキシド) - ヘキサシラン及びジクミル - ペルオキシドである。劣化処理は適切な量のフリーラジカル開始剤を用いることによって行われ、好ましくは窒素のような不活性雰囲気で行われる。当業界に公知の方法、装置、及び作動条件がこれらの工程を行うために用いられる。

10

【 0 0 6 0 】

上記で定義したステップ(i)ないし(iv)から選択された作動条件により、本発明によって得られた異相プロピレン共重合体は特許請求された工程の高い融通性により広範囲な用途に用いることができる。主な長所は次の分野で達成される。

- 流動性、柔軟性、溶接性の最適な均衡の観点でルーフィング / 地質膜 / 瀝青。
- 剛性、耐衝撃性、収縮率、流動性の最適な均衡の観点で自動車。
- 流動性、耐衝撃性、剛性、透明性の最適な均衡の観点で押出成形。

20

【実施例】

【 0 0 6 1 】

次の実施例は、本発明を任意の方式に制限するためではなく、さらによく例示するために与えられる。

【 0 0 6 2 】

特性化

プロピレン重合体物質のデータが次の方法により得られた。

キシレン - 可溶性画分

2 . 5 g の重合体及び 2 5 0 m L の o - キシレンが、冷却装置及び自己攪拌器が装着されたガラスフラスコに導入される。温度は溶媒の沸点に達するまで 3 0 分以内に上昇する。続いてそのように得られた溶液はさらに 3 0 分間還流及び攪拌下で維持される。続いて、閉鎖されたフラスコは恒温水槽で 3 0 分間及び 2 5 で 3 0 分間維持される。このようにして得られた固体は急速濾紙上で濾過され、濾液は 2 つの 1 0 0 m l 分取量で分割される。濾液の 1 つの 1 0 0 m l 分取量が以前に秤量されたアルミニウム容器内に注がれ、これは窒素流れ下に加熱プレート上で加熱され、蒸発によって溶媒が除去される。続いて、容器は一定の重量が得られるまで 8 0 のオープン上で真空下に維持される。残留物はキシレン - 可溶性重合体の百分率を決定するために秤量される。

30

【 0 0 6 3 】

最終重合体の共単量体含量

I R 分光法による。

40

【 0 0 6 4 】

供給ガスのモル比

ガスクロマトグラフィーによって決定される。

【 0 0 6 5 】

熔融流動率 ( M F R )

I S O 1 1 3 3 ( 2 3 0 , 2 . 1 6 K g ) に準拠して決定される。

【 0 0 6 6 】

水銀による孔隙率及び表面積 :

測定は C a r l o E r b a 製の「ポロシメータ 2 0 0 0 シリーズ」を用いて行われる。

50

## 【0067】

孔隙率は、圧力下で水銀の吸収によって決定される。このような決定のために水銀溜め器及び高真空ポンプ ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) に連結される目盛付きの膨張計 (直径 3 mm) CD<sub>3</sub> (Carlo Erba) が用いられることとなる。秤量された量の試料が膨張計に置かれる。続いて、装置が高真空 (< 0.1 mmHg) 下配置かれ、これらの条件で 20 分間維持される。続いて、膨張計が水銀溜め器に連結され、水銀は膨張計上に 10 cm の高さに表示されたレベルに到達するまで前記膨張計に徐々に流れるように許容される。膨張計を真空ポンプに連結するバルブを閉じ、続いて水銀圧力が窒素によって  $140 \text{ kg/cm}^2$  に達するまで徐々に増加する。圧力の影響下で、水銀は孔隙に入り、レベルは物質の孔隙率によって減下する。

10

## 【0068】

触媒に対して  $1 \mu\text{m}$  (重合体に対して  $10 \mu\text{m}$ ) に達する孔隙による孔隙率 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )、孔隙分布曲線、及び平均孔隙の大きさは、水銀の容積減少と印加された圧力値の関数である積分孔隙分布曲線から直接算出される (これらデータの全ては C. Erba 製の「MILESTONE 200/2.04」プログラムが装着されたポロシメータ関連コンピュータによって提供され、精緻化される)。

## 【0069】

流動嵩密度 [ $\text{g/cm}^3$ ] : DIN - 53194 により測定される

## 【0070】

MgCl<sub>2</sub> · (EtOH)<sub>m</sub> 付加物の製造のための一般的な手順

20

初期量のマイクロ球状体 MgCl<sub>2</sub> · 2.8 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH は、USP 4,399,054 の実施例 2 に記載の方法により製造されたが、10,000 でなく 3,000 rpm で作動した。続いて、そのようにして得られた  $87 \mu\text{m}$  の平均粒径を有する付加物は、Mg の 1 モル当たりアルコールモル含量が 1.16 となるまで窒素気流内で作動する 30 ~ 130 に増加される温度にて熱脱アルコール化に適用された。

## 【0071】

固体触媒成分の製造 - 一般的な手順

窒素でパージされた 1000 mL の 4 口丸底フラスコ内に、500 mL の TiCl<sub>4</sub> が 0 で導入された。攪拌しながら、30 g のマイクロ球状体 MgCl<sub>2</sub> · 1.16 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 付加物 (上述したように製造される) が添加された。温度を 120 に上昇し、この値で 60 分間維持された。温度を上昇させる間、Mg / コハク酸モル比が 11 を有するように一定量のジエチル 2,3 - ジイソプロピルコハク酸が添加された。60 分後、攪拌が停止され、液体はサイフォンで吸入され、Mg / 供与体モル比が 7 を有するように TiCl<sub>4</sub> による処理が一定量の 9,9 - ビス (メトキシメチル) フルオレンの存在下に 100 で 1 時間繰り返された。その時点の後に、攪拌が停止され、液体はサイフォンで吸入され、TiCl<sub>4</sub> による処理が 100 で 30 分間繰り返された。75 での沈殿及びサイフォンの吸入後、固体が 60 で無水性ヘキサンで 6 回 ( $6 \times 100 \text{ ml}$ ) 洗浄された。

30

## 【0072】

実施例 1 - 3 及び比較例 1

40

一般的な重合条件

重合は次を含む工程セットアップによって連続的に行われる。

- 触媒成分の予備接触用の 1.5 リットル容器。
- 80 リットルの容積を有するループ予備重合反応器。
- それぞれ  $1.5 \text{ m}^3$  の容積を有する順次的な 2 つの直列に接触された流動層反応器。

## 【0073】

実施例 1

予備接触 - ステップ (i)

チグラール・ナッタ触媒系は以下のものを含む重合触媒として用いられた。

50

- 前記手続きによって製造された固体触媒成分。
- 共触媒としてのトリエチルアルミニウム (TEAL)。
- 外部供与体としてのジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS)。

## 【0074】

前記固体触媒成分は予備接触容器に供給され、TEAL / 固体触媒の重量比は4であり、TEAL / DCPMSの重量比は4であった。

## 【0075】

前記成分は40 の温度で9分間予備接触された。

## 【0076】

予備重合 - ステップ (ii)

予備接触容器から回収された触媒系がプロパンの液体ストリームと共に予備重合ループ反応器に連続的に供給された。ループ反応器内の予備重合は表1に示した温度で $C_3H_8$  /  $C_3H_6$ の重量比が1.5で作動した。

## 【0077】

重合 - ステップ (iii)

ポリプロピレンスラリーがループ反応器から連続的に排出されて第1流動層反応器に供給され、ここでプロピレンは分子量調節剤として $H_2$ を用いて不活性希薄剤としてプロパンの存在下で重合された。共単量体としてエチレンがこれらの反応器に供給された。重合は80 の温度及び2.0 MPaの圧力で行われた。

## 【0078】

得られた半結晶質マトリックスの一部特性だけでなく流動層反応器内のガス相の組成が表1に明示されている。表1から、ポリプロピレン樹脂が $0.360 g/cm^3$ の流動嵩密度及び $0.360 cm^3/g$ の孔隙率を有することが分かる。

## 【0079】

実施例2

予備接触 - ステップ (i)

予備接触温度が50 である差異以外は実施例1に記載したように行われる。

## 【0080】

予備重合 - ステップ (ii)

実施例1に記載したように行われる。

## 【0081】

重合 - ステップ (iii)

ガス相組成物内の若干の調節以外は実施例1に記載したように行われる。

## 【0082】

表1からポリプロピレン樹脂が $0.340 g/cm^3$ の流動嵩密度及び $0.443 cm^3/g$ の孔隙率を有することが分かる。キシレンに可溶性である画分は7.5重量%に達した。

## 【0083】

実施例3

予備接触 - ステップ (i)

TEAL / 固体触媒重量比が8であるという差異以外は実施例2に記載したように行われる。

## 【0084】

予備重合 - ステップ (ii)

実施例1に記載したように行われる。

## 【0085】

重合 - ステップ (iii)

実施例1に記載したように行われる。

ポリプロピレン樹脂は $0.333 g/cm^3$ の流動嵩密度及び $0.498 cm^3/g$ の孔隙率を有した。キシレンに可溶性である画分は7.5重量%に達した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 6 】

## 重合 - ステップ ( i v )

得られた半結晶質重合体は、第 1 反応器から連続的に排出され、ガス / 固体分離器によってプロピレン及びプロパンから分離されて、続いて第 2 流動層反応器内に導入され、ここでエチレン / プロピレン共重合体は表 2 に示した作動条件により製造される。ステップ ( i v ) から得られたゴム状共重合体は 2 . 4 5 d l / g の固有粘度を有する 5 2 . 4 重量 % のキシレン内の可溶性重合体の量で特性化される。最終重合体組成物の溶融指数「 L 」は 3 . 5 4 d g / 分であり、エチレンの最終重量は 1 5 % である。

## 【 0 0 8 7 】

## 比較例 1

10

## 予備接触 - ステップ ( i )

予備接触温度が 3 0 であるという差異以外は実施例 1 に記載したように行われる。

## 【 0 0 8 8 】

## 予備重合 - ステップ ( i i )

実施例 1 に記載したように行われる。

## 【 0 0 8 9 】

## 重合 - ステップ ( i i i )

実施例 1 に記載したように行われる。

表 1 から、ポリプロピレン樹脂が 0 . 3 7 5 g / c m <sup>3</sup> の流動嵩密度及び 0 . 3 2 4 c m <sup>3</sup> / g の孔隙率を有することが分かる。キシレンに可溶性である画分は 7 . 9 重量 % に達した。

20

## 【 0 0 9 0 】

## 実施例 4

それぞれ触媒の予備接触及びプロピレン重合を含む一連の 3 回実行は予備接触ポートが装着されたオートクレーブで行われた。予備接触ポートの装備は、機械的攪拌下で表 3 に報告されている時間及び温度で 7 5 m L のヘキサン、 0 . 7 6 g の T E A L、 0 . 1 6 g のシクロヘキシルメチルジメトキシシラン及び上記のように製造された 0 . 0 2 5 g の固体触媒が充填された 2 5 0 ミリリットルのジャケット付き反応器であった。プロピレンの雰囲気下で、ヘキサンスラリー、 1 . 2 5 N L の水素及び 1 . 2 K g のプロピレンが攪拌器、圧力ゲージ及び温度計が装着された 4 リットルの鋼鉄オートクレーブに移された。系は 1 0 分にわたり攪拌下で 7 0 まで加熱され、これらの条件下で 1 2 0 分間維持された。重合の終了時に、重合体が任意の未反応単量体を除去することによって回収され、真空下で乾燥された。予備接触条件及び重合結果は表 3 に報告されている。

30

## 【 0 0 9 1 】

## 比較例 2

触媒の予備接触及びプロピレン重合を含む一連の 2 回実行は、 W O 2 0 0 8 / 0 1 5 1 1 3 の実施例 1 の記載にあるように製造した 0 . 0 2 5 g の固体触媒を用いたという唯一の差異以外は実施例 4 に記載したように行われた。重合の終了時に、重合体が任意の未反応単量体を除去することによって回収され、真空下で乾燥された。予備接触条件及び重合結果は表 3 に報告されている。

40

## 【 0 0 9 2 】

【 表 1 】

T°	作動条件		作動条件				半結晶質マトリックスの特性				
	ステップ(i)	ステップ(i i)	ステップ(i i i)				PBD	MIL	X S	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
°C	T (°C)	C <sub>3</sub> <sup>-</sup> /C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	g/cm <sup>3</sup>	d g/分	重量%	重量%	
実施例 1	40	22	1.5	1.63	30.4	61.6	0.6	0.360	64	N. A	3.5
実施例 2	50	22	1.5	1.97	35.2	56.4	0.63	0.340	48	7.5	3.7
実施例 3	50	22	1.5	1.61	32.1	69.1	0.6	0.333	62	7.5	3.5
比較例 1	30	22	1.5	1.75	32.1	63.5	0.65	0.375	72	7.9	3.4

【 0 0 9 3 】

- 重合ステップ ( i v )

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

【表 2】

作動条件—第 2 反応器	実施例 3
温度 (°C)	6 0
圧力 (M P a)	1 . 8
H <sub>2</sub> (モル%)	1 . 9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (モル%)	4 2 . 9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (モル%)	5 0 . 1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (モル%)	7 . 5
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (モル比)	0 . 1 4 8
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> / (C <sub>2</sub> <sup>-</sup> + C <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) (モル比)	0 . 2 5 7

10

【 0 0 9 5 】

【表 3】

	時間 (分)	温度 (°C)	収率 (K g / g)	嵩密度 (g / mL)	X I (重量%)
実施例 4	5	2 0	1 8 . 8	0 . 3 4 3	9 7 . 8
	3 0	5 0	1 0 . 2	0 . 2 7 0	9 7 . 5
	3 0	6 0	5 . 5	0 . 2 2 0	9 7 . 2
比較例 2	5	2 0	1 6 . 8	0 . 3 5 7	9 7 . 4
	3 0	5 0	5 . 3	0 . 3 0 0	9 6 . 6

20

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 マルコ・ボッキーノ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ジアンニ・コリーナ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 オフェリア・フスコ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 シモナ・グイドッティ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 アントニオ・マズッコ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ロベルト・パンタレオーニ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ファブリッツィオ・ピエモンテージ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特表2009-509017(JP, A)  
 米国特許出願公開第2012/0232221(US, A1)  
 国際公開第2011/061134(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C08F4, 10, 110, 210