

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-533648

(P2012-533648A)

(43) 公表日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10	4J002
CO8L 23/16 (2006.01)	CO8L 23/16	
CO8K 5/49 (2006.01)	CO8K 5/49	
CO8K 5/14 (2006.01)	CO8K 5/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-520664 (P2012-520664)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
(86) (22) 出願日	平成22年7月6日 (2010.7.6)		
(85) 翻訳文提出日	平成24年2月27日 (2012.2.27)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/041031		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 、ミッドランド、ダウ センター 204 0
(87) 国際公開番号	W02011/008589	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成23年1月20日 (2011.1.20)	(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(31) 優先権主張番号	61/225,417	(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁
(32) 優先日	平成21年7月14日 (2009.7.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高いメルトフローおよびアイゾット延性を有する耐衝撃性ポリプロピレンコポリマー

(57) 【要約】

プロピレン系ポリマーを含む連続相およびプロピレン/エチレンコポリマーを含む不連続ゴム相を含む耐衝撃性コポリマー。前記耐衝撃性コポリマーは、少なくとも35のコポリマー率の値(Fc)、少なくとも38のエチレン含量(Ec)、少なくとも50g/10分のメルトフローレートおよび少なくとも615J/mの23Cでのノッチ付きアイゾット衝撃強さを有することができる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) プロピレン系ポリマーを含む連続相、および

(b) プロピレン/エチレンコポリマーを含む不連続ゴム相

を含む耐衝撃性コポリマーであって、

少なくとも 35 の Fc、少なくとも 38 の Ec、少なくとも 50 g / 10 分のメルトフローレートおよび少なくとも 615 J / m (11.5 ft - lb / in) の 23 でのノッチ付きアイゾット衝撃強さを有する耐衝撃性コポリマー。

【請求項 2】

無核である、請求項 1 に記載の耐衝撃性コポリマー。

10

【請求項 3】

造核剤をさらに含む、請求項 1 に記載の耐衝撃性コポリマー。

【請求項 4】

造核剤が有機リン造核剤である、請求項 6 に記載の耐衝撃性コポリマー。

【請求項 5】

少なくとも 758 MPa の曲げ弾性率を有する、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の耐衝撃性コポリマー。

【請求項 6】

直鎖状過酸化物をさらに含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の耐衝撃性コポリマー。

20

【請求項 7】

耐衝撃性コポリマーを作製する方法であって、耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーを少なくとも 210 の温度でビスブレーキング剤とコンパウンディングして、ビスブレーキング比が少なくとも 5 のビスブレーキングした耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーを得るステップを含む方法。

【請求項 8】

ビスブレーキングした耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが少なくとも 10 のビスブレーキング比を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ビスブレーキングした耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが造核剤なしで作製される、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

ビスブレーキング剤が直鎖状過酸化物である、請求項 7 から 9 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

関連出願の相互参照

本出願は、2009年7月14日出願の米国仮特許出願第61/225417号の利益を主張している。

40

【0002】

本発明は、高メルトフローレートおよび高衝撃強さの耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーに関し、さらに前記耐衝撃性コポリマーを作製する方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

特に自動車用熱可塑性オレフィン(TPO)用途、成形、射出成形、薄肉包装およびエンジニアリング用途のために、改良された特性をもつポリプロピレン異相コポリマー、とりわけ高いメルトフローレートおよび衝撃特性のある材料が継続的に必要とされている。

【0004】

高メルトフローレート(MFR)のポリプロピレンを得るために一般に使用されるアブ

50

ローチの1つは、化学的処理、すなわち溶融ポリプロピレン異相コポリマーのビスブレーキングを含む。残念ながら、得られるビスブレーキングされたコポリマー（レオロジー制御（CR）ポリマーとも称される）は、一般的に、衝撃特性の改良を必要とする。

【発明の概要】

【0005】

本発明の一態様は、プロピレン系ポリマーを含む連続相とプロピレン/エチレンコポリマーを含む不連続ゴム相とを含む耐衝撃性コポリマーを提供する。本発明のこの態様の耐衝撃性コポリマーは、少なくとも35のコポリマー率（Fc、重量パーセント（wt.%）で表す）、少なくとも38のゴム部分のエチレン含量（Ec、重量パーセント（wt.%）で表す）、少なくとも50g/10分のメルトフローレート、および少なくとも約615J/m（約11.5ft-lb/in）の23におけるノッチ付きアイゾット衝撃強さを有する。いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、少なくとも100g/10分のメルトフローレートを有する。いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、23におけるノッチ付きアイゾット衝撃強さが少なくとも約630J/m（約11.8ft-lb/in）である。いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、少なくとも41のEcを有する。

10

【0006】

いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは有核である。一方、他の実施形態において、耐衝撃性コポリマーは無核である。特に、耐衝撃性コポリマーは無核であり、少なくとも100g/10分のメルトフローレートを有し得る。

20

【0007】

いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは少なくとも3のビスブレーキング比を有する。これには、耐衝撃性コポリマーが少なくとも5のビスブレーキング比を有する実施形態が含まれ、さらに、耐衝撃性コポリマーが少なくとも10のビスブレーキング比を有する実施形態が含まれる。いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは4~15の範囲のビスブレーキング比を有する。

【0008】

いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、少なくとも約758MPa（110000psi）の曲げ弾性率を有する。これには、耐衝撃性コポリマーが少なくとも約827MPaの曲げ弾性率を有する実施形態が含まれる。

30

【0009】

特定の非限定的な一実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、プロピレン系ポリマーを含む連続相とプロピレン/エチレンコポリマーを含む不連続ゴム相とを含む有核の耐衝撃性コポリマーであり、この耐衝撃性コポリマーは少なくとも35のFc、少なくとも41のEc、少なくとも55g/10分のメルトフローレート、および少なくとも630J/m（11.8ft-lb/in）の23におけるノッチ付きアイゾット衝撃強さを有する。この実施形態において、有核の耐衝撃性コポリマーは、少なくとも5のビスブレーキング比および少なくとも882MPa（128000psi）の曲げ弾性率を有し得る。この有核コポリマーを生成するために使用される造核剤は、有機リン造核剤であり得る。

40

【0010】

別の特定の非限定的な実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、プロピレン系ポリマーを含む連続相と少なくとも約41wt%のエチレンを含有するプロピレン/エチレンコポリマーを含む不連続ゴム相とを含む無核コポリマーであり、この耐衝撃性コポリマーは少なくとも35のFc、少なくとも41のEc、少なくとも100g/10分のメルトフローレート、および少なくとも615J/m（11.5ft-lb/in）の23におけるノッチ付きアイゾット衝撃強さを有する。この実施形態において、無核の耐衝撃性コポリマーは、少なくとも5のビスブレーキング比および少なくとも772MPa（112000psi）の曲げ弾性率を有し得る。これには、無核の耐衝撃性コポリマーが少なくとも10のビスブレーキング比を有する実施形態が含まれる。

50

【 0 0 1 1 】

本発明の別の態様は、耐衝撃性コポリマーを作製する方法を提供する。本方法は、少なくとも210℃の温度で耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーをビスブレイキング剤とコンパウンディングして、少なくとも5のビスブレイキング比を有するビスブレイキングされた耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーを得るステップを含む。これには、ビスブレイキングされた耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが少なくとも10のビスブレイキング比を有する実施形態が含まれ、さらに、ビスブレイキングされた耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーが4～15の範囲のビスブレイキング比を有する実施形態が含まれる。いくつかの実施形態において、コンパウンディングステップは少なくとも215℃の温度で行われる。ビスブレイキングされた耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーは、造核剤なしで作製することができる。好適なビスブレイキング剤として、直鎖状過酸化物などの有機過酸化物が挙げられる。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

文脈からの暗示または当技術分野の慣例に反することが述べられていない限り、すべての部およびパーセントは重量を基とし、すべての試験方法は本開示の出願日現在のものである。米国の特許実務のために、参照されるあらゆる特許、特許出願または刊行物（または同等の米国版が参照により同様に組み込まれている）の内容は、特に、合成法、定義（本開示に具体的に記載されているどの定義とも矛盾しない程度）、および当技術分野の一般知識の開示に関して、参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。

20

【 0 0 1 3 】

数値範囲には、低い値以上から高い値以下まで1単位ずつの増分で増加するすべての値が含まれるが、任意の低い値と任意の高い値とは少なくとも2単位離れている。例として、例えば、衝撃強さ、粘度、メルトフローレート、温度等などの組成的、物理的もしくはその他の特性、またはプロセスパラメーターが100～1000の場合、100、101、102等の個々の値および100～144、155～170、197～200等の部分的な範囲のすべてが明確に列挙されていると考える。1未満の値を含有する範囲または1を超える小数（例えば、1.1、1.5等）を含有する範囲については、1単位を適宜0.0001、0.001、0.01または0.1と見なす。10未満の1桁数（例えば、1～5）を含有する範囲については、1単位は通常0.1と見なす。これらは具体的に意図していることの例にすぎず、列挙されている最小値と最大値との間の数値のすべての可能な組合せが本開示に明確に記載されているとみなすべきである。種々の組成物およびブレンドにおける、とりわけ衝撃強さ、メルトフローレートおよび各成分の相対量の数値範囲が本開示中に示されている。

30

【 0 0 1 4 】

本発明のプロピレン系ポリマー、プロピレン/エチレンコポリマーおよび耐衝撃性コポリマーの種々の特性が、本出願において挙げられ、主張されている。本開示のために、これらの特性を測定するために使用する標準的方法および条件は、以下のとおりである。

(1) メルトフローレート (MFR) : ASTM D 1238 - 04、手順B、条件230 / 2.16 kg、

40

(2) ノッチ付きアイゾット衝撃強さ : 23 で ASTM D 638 I型試験片を使用する、ASTM D 256 A、および

(3) 曲げ弾性率 : 試験速度1.3 mm / 分で ASTM D 638 I型試験片を使用する、ASTM D 790 A、方法Iに準拠して測定する1%セカント曲げ弾性率。

(4) 試験片 : ASTM D 4101 準拠の射出成形。

【 0 0 1 5 】

「含む」という用語およびその派生語は、いかなる追加の成分、ステップまたは手順も明確に開示されようとなかろうと、その存在を排除することを意図していない。いかなる疑念も避けるため、「含む」という用語を用いて主張される全ての方法または組成物は、任意の追加のステップ、装置、添加剤、補助剤または化合物（ポリマーでもそうでな

50

くとも)を、それに反対することが述べられていない限り包含し得る。その一方、「から本質的になる」という用語は、後続の列挙の範囲から、実現性に必須でないものを除いて、任意のその他の成分、ステップまたは手順を排除する。「からなる」という用語は具体的に描写または列挙されない任意の成分、ステップまたは手順を排除する。「または」という用語は、別段の指定がない限り、個別に、ならびに任意の組合せで、列挙された構成員を指す。

【0016】

「組成物」および類似の用語は、2つ以上の材料の混合物を意味する。組成物には、反応前、反応および反応後の各混合物が包含され、後者には、反応生成物および副生物、ならびに反応混合物の未反応成分およびもしあれば、反応前または反応の混合物の1種または複数の成分から生成する分解生成物が含まれよう。

10

【0017】

「ポリマー」は、同一または異種に関わらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を意味する。

【0018】

「異相ポリマー」は、連続ポリマー相(マトリックス相とも称される)およびこの連続ポリマー相中に分散している不連続ポリマー相(ゴム相またはエラストマー相とも称される)を有する多相ポリマーである。異相ポリマーは、3つ以上のポリマー相を含有し得る。

【0019】

本明細書で使用する場合の「プロピレン系ポリマー」という用語は、(重合性モノマーの総重量に対して)重合済みプロピレンモノマーを過半の重量パーセントで含み、かつ任意選択でエチレンなどの少なくとも1種(または複数)の重合済みコモノマーを含み得る、ポリマーを指す。プロピレン系ポリマーは、プロピレンホモポリマーまたはインターポリマーでもよい。プロピレンインターポリマーは、プロピレンを、エチレンなどの少なくとも1種のその他のモノマーと重合させることによって調製されるポリマーを意味する。

20

【0020】

用語「プロピレン/エチレンコポリマー」は、本明細書で使用する場合、プロピレンモノマー由来のポリマー単位、エチレンモノマー由来のポリマー単位、および任意選択で少なくとも1種のその他の - オレフィンモノマー由来のポリマー単位を含むポリマーを指す。プロピレン/エチレンコポリマーにおいては、重合済みプロピレンモノマーまたは重合済みエチレンモノマーがポリマーの過半の重量パーセントを構成する。

30

【0021】

「耐衝撃性ポリプロピレンコポリマー」は、MFRが類似のホモポリマーに比して高い衝撃強さを通常有する、異相コポリマーである。耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーにおいて、連続相はプロピレン系ポリマーを含み、不連続相はプロピレン/エチレンコポリマーを含む。

【0022】

異相コポリマーの「コポリマー率」または「ゴム量」は、不連続相の重量パーセント(wt.%)である。これを「Fc」と表す。ゴム相の組成または「エチレン含量」は、不連続相中のエチレンの重量パーセント(wt.%)である。これを「Ec」と表す。耐衝撃性プロピレンコポリマーの総重量に対するエチレンの重量パーセントを「Et」と表す。耐衝撃性コポリマー組成物は、フーリエ変換赤外線(Fourier Transformation Infrared: FTIR)法によって測定され、これは、耐衝撃性コポリマー中のエチレンの総量(Et, wt%単位)およびゴム部分中のエチレンの量(Ec, wt%単位)を測定する。本方法は、第1反応器成分としての純粋なプロピレンホモポリマーおよび第2反応器成分としての純粋なEPRを有する耐衝撃性コポリマーを対象として使用する。ゴム率の量(Fc, wt%単位)は以下の関係式から導かれる。

40

$$E_t = E_c * F_c / 100$$

Et、EcおよびFcの各相当値は、ゴム率の量とエチレン総含量とを組み合わせること

50

によって得ることができる。当技術分野で周知であるとおり、ゴムの量は、反応器の質量平衡から、または周知の分析法を用いた第1および第2反応器生成物由来のチタンもしくはマグネシウム各残渣の測定から得ることができる。耐衝撃性コポリマーのエチレン総含量は、以下のものを含む種々の方法によって測定することができる。

1. ASTM D 5576 - 00 準拠の FTIR、

2. S. Di Martino and M. Kelchtermans, "Determination of the Composition of Ethylene-Propylene Rubbers Using ^{13}C NMR Spectroscopy", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56, 1781-1787 (1995) による ^{13}C NMR、

3. J.C. Randall, "A Review of High Resolution Liquid ^{13}C NMR Characterizations of Ethylene-Based Polymers", Journal of Macromolecular Science - Reviews of Macromolecular Chemical Physics, Ch. 29, 201-317 (1989)、および

4. 米国公開特許出願第 2004/0215404 号に詳述されている方法。

【0023】

/ の用語は、不連続相のコポリマーの分子量と連続相のプロピレン系ポリマーの分子量との比に関し、ここで および はそれぞれ、135 でデカリン中において測定した場合 (ASTM D 1601) の、コポリマーの固有粘度値およびプロピレン系ポリマー部分の固有粘度値である。本開示の目的のために、/ の値を、ホモポリマー部分の MFR、耐衝撃性コポリマー全体の MFR およびビスブレーキング前の Fc から以下の式で算出する。

【0024】

【数1】

$$B/\alpha = 1 + \frac{(MFR_{\text{ホモ}} / MFR_{\text{全体}})^{0.213} - 1}{Fc}$$

【0025】

用語「ビスブレーキング比」(クラック比とも称される)は、本明細書で使用する場合、ビスブレーキングされた異相コポリマーの最終メルトフローレートとビスブレーキング前の異相コポリマーの初期メルトフローレートとの比を指す。

【0026】

用語「造核剤」とは、本明細書で使用する場合、ポリマー溶融体中に添合すると、該ポリマー溶融体中でポリマーの結晶成長を促進させる核を形成する物質を指す。ポリプロピレン向けの造核剤の例としては、タルク、カルボン酸塩(例えば、安息香酸ナトリウム)、ソルビタールアセタールおよび有機リン化合物が挙げられる。用語「有核ポリマー」は、本明細書で使用する場合、造核剤の存在下で重合されるポリマーを指す。

【0027】

本発明の一態様は、高いメルトフローレートおよび高いノッチ付きアイゾット衝撃強さを特徴とする耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーを提供する。以下でさらに詳述するとおり、高メルトフローレートは、高温の押出反応において適切なビスブレーキング剤を用いてコポリマーをビスブレーキングすることによって実現できる。

【0028】

いくつかの実施形態において、本発明の耐衝撃性コポリマーはビスブレーキングされ、23 で少なくとも 50 g / 10 分のメルトフローレートが実現される。これには、少なくとも 60 g / 10 分のメルトフローレートを有する耐衝撃性コポリマーが含まれ、少なくとも 75 g / 10 分のメルトフローレートを有する耐衝撃性コポリマーがさらに含まれ、また少なくとも 90 g / 10 分のメルトフローレートを有する耐衝撃性コポリマーがさらに含まれ、また少なくとも 100 g / 10 分のメルトフローレートを有する耐衝撃性コポリマーがさらに含まれる。

10

20

30

40

50

【0029】

ビスブレーキング前、耐衝撃性コポリマー（「出発コポリマー」）は、比較的低い初期メルトフローレートを有する場合がある。例えば、出発コポリマーは、20g/10分以下のメルトフローレートを有することがある。これには、出発コポリマーが15g/10分以下のメルトフローレートを有する実施形態が含まれ、出発コポリマーが10g/10分以下のメルトフローレートを有する実施形態がさらに含まれる。したがって、耐衝撃性コポリマーの種々の実施形態のビスブレーキング比は、少なくとも3、少なくとも5、少なくとも7、または少なくとも10でさえもよい。いくつかの実施形態においては、耐衝撃性コポリマーのビスブレーキング比は、20以下である。例えば、ビスブレーキング比は、約4～約15の範囲内でもよい。

10

【0030】

こうした高メルトフローレートにおいて、耐衝撃性コポリマーは、高いノッチ付きアイゾット衝撃強さを示す。いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、十分な延性を付与するのに十分高い衝撃強さを有する。本明細書で使用する場合、用語「十分な延性」とは、23 で少なくとも534 J/m (10 ft-lb/in) のノッチ付きアイゾット衝撃強さを有する耐衝撃性コポリマーを指す。例えば、耐衝撃性コポリマーのいくつかの実施形態は、23 で少なくとも587 J/m (11 ft-lb/in)、少なくとも615 J/m (11.5 ft-lb/in)、または少なくとも635 J/m (11.8 ft-lb/in) のノッチ付きアイゾット衝撃強さを有する。

20

【0031】

また、耐衝撃性コポリマーのいくつかの実施形態は、高い曲げ弾性率をも示す。例えば、耐衝撃性コポリマーは、少なくとも689 MPa (100000 psi)、少なくとも758 MPa (110000 psi)、少なくとも772 MPa (112000 psi)、少なくとも827 MPa (120000 psi)、少なくとも861 MPa (125000 psi)、または少なくとも882 MPa (128000 psi) の曲げ弾性率を有し得る。

【0032】

何ら特定の理論に拘束されることを意図するものではないが、本発明者らは、耐衝撃性コポリマーの高衝撃強さが、ビスブレーキング中のコポリマーの不連続ゴム相において、分解に比してポリマー架橋が促進されることに少なくとも部分的に起因し得ると考えている。プロピレン系ポリマーは、ビスブレーキング中、主として鎖切断を受け、一方、酸素の非存在下でポリエチレンが架橋を受ける。ビスブレーキングによって、分子量分布も狭められる。分散したゴム相と比較して、プロピレン系ポリマーの連続相の分子量減少が急速なほど、 $\frac{M_w}{M_n}$ は増加する。より高い $\frac{M_w}{M_n}$ と、より狭いプロピレン系ポリマー分子量分布との組合せは、衝撃特性の向上をもたらし得ると考えられる。

30

【0033】

耐衝撃性コポリマーは、望ましくは少なくとも30のFc値を特徴とする。これには、耐衝撃性コポリマーが少なくとも33のFc値を特徴とする実施形態が含まれ、さらに、耐衝撃性コポリマーが少なくとも35のFc値を特徴とする実施形態が含まれる。

【0034】

耐衝撃性コポリマーは、望ましくは少なくとも38のEc値を特徴とする。例えば、いくつかの実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、38～45のEc値を有し、これは延性破壊を助長する。耐衝撃性コポリマーは、ビスブレーキング前に、例えば1.5以上の $\frac{E_c}{E_b}$ 比を有することができる。いくつかの実施形態において、 $\frac{E_c}{E_b}$ 比は少なくとも2である。

40

【0035】

耐衝撃性コポリマーは、有核であってもなくてもよい。いくつかの例では、耐衝撃性コポリマーは、造核剤の存在下で生成される。造核剤を使用した場合、好適な造核剤として、タルク、カルボン酸塩（例えば、安息香酸ナトリウム）、ソルビタールアセタールおよび有機リン酸塩が挙げられる。しかし、他の実施形態において、耐衝撃性コポリマーは、

50

造核剤の非存在下で生成される。このような実施形態は、造核剤の使用が耐衝撃性コポリマーのノッチ付きアイゾット衝撃強さに有意な悪影響を及ぼす恐れがあるという本発明者らの発見に基づいている。

【0036】

耐衝撃性コポリマーは、2段階プロセスで生成でき、このプロセスには、連続ポリマー相のプロピレン系ポリマーが調製される第1段階と、不連続ゴム状ポリマー相が連続ポリマー相中で生成され、異相コポリマーを得る第2段階とが含まれる。第1段階の重合は、1つもしくは複数のバルク反応器または1つもしくは複数の気相反応器の中で実施できる。第2段階の重合は、通常、1つまたは複数の気相反応器の中で実施する。第2段階の重合は、通常、第1段階の重合に続いて直接実施する。すなわち、第1重合段階で回収された重合生成物は、第2重合段階における第1気相反応器に移される。

10

【0037】

重合は、通常、立体規則性オレフィン重合触媒の存在下で実施する。このような触媒は周知である。チーグラー・ナッタ (Ziegler Natta) およびメタロセンまたはシングルサイト触媒は、炭素数3個以上のオレフィンの重合に適している。チーグラー・ナッタ触媒が好ましい。好適なチーグラー・ナッタ触媒は、The Dow Chemical Company から SHAC (商標) の商品名 (例えば、SHAC (商標) 330 プロピレン触媒) で販売されている。

【0038】

この耐衝撃性コポリマーは、任意選択で炭酸カルシウムおよびカオリン粘土などの充填材を含めてもよい。本発明のコポリマーの調製に使用できる (また該コポリマー中に存在できる) その他の添加剤として、これらに限定されないが、酸化防止剤、加工助剤、顔料、紫外線吸収剤、難燃剤および滑剤が挙げられる。好適な顔料として、カーボンブラック、二酸化チタン、カドミウム系顔料またはその他の無機系もしくは有機系顔料が挙げられる。酸化防止剤にはフェノール系および亜リン酸系酸化防止剤が挙げられ、これらを含めると製品の加工時および最終使用時安定性を向上させることができる。加工助剤としては、これらに限定されないが、低分子量ポリエチレンワックス、エステルワックス、パラフィン蠟、パラフィン油、鉱油、ナフテン系油、ビスステアルアミド、ステアルアミド、ステアリン酸カルシウム、およびステアリン酸が挙げられる。

20

【0039】

一旦形成されると、耐衝撃性の異相コポリマーは、そのメルトフローレートを向上させるために、押出中に過酸化剤などのビスブレーキング剤をこのコポリマーに加えることによって、ビスブレーキングされる。ビスブレーキングは、ペレット化押出機で実施できる。あるいは、異相コポリマーを先ずペレット化して、ペレット化したポリマー上でビスブレーキングを実施できる。例えば、押出機のスロート (throat) で、過酸化剤の鉱油もしくはアルコール溶液をポリマーと混合する、またはポリマーに加えてもよい。押出機は、良好に混合を行って、ゴム相を細かいゴム粒度に確実に分散させるべきである。ビスブレーキング反応における過酸化剤の典型的な量は、約 200 ~ 約 1000 ppm である。押出温度は、使用するビスブレーキング剤に少なくとも部分的に依存するであろう。一般に、ビスブレーキング温度は、ビスブレーキング工程中にほぼすべてのビスブレーキング剤が確実に反応するのに十分高くすべきである。ビスブレーキング中の典型的な押出温度は少なくとも 210 である。これには、少なくとも 215 の溶融温度でビスブレーキングを実施する実施形態が含まれる。例えば、ビスブレーキング温度は、約 215 ~ 約 250 であってもよい。

30

40

【0040】

異相コポリマーのビスブレーキングは、有機過酸化剤を用いて行うことができる。過酸化剤は、直鎖状であっても環状であってもよい。過酸化剤は、押出反応中により低い溶融温度で開始する相当な分解を受けることを特徴とするのが望ましい。本発明の特定の理論に拘束されることを意図するものではないが、本発明者らは、このような過酸化剤が耐衝撃性コポリマーの不連続ゴム相において、より低い溶融温度で分解に対する架橋の比率を

50

高めると考えている。これは、急速な過酸化分解から生じる、溶融体における高いが短寿命のマクロの定常的ラジカル濃度に起因し得る。これは、不連続ゴム部分の分子量の減少を最小限に抑え、結果として耐衝撃性コポリマーの総合的衝撃強さを増す効果を有する。

【0041】

特に好適な市販の過酸化物の1つは、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンである。その他の好適な有機過酸化物は、120 超の温度で1時間の半減期を有するものを含む。有用な有機過酸化物の例として、これらに限定されないが、ペルオキシ安息香酸tert-ブチル(TBPB)、過酸化ジクミル、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、および2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシンが挙げられる。有機過酸化物架橋剤に関する追加の教示は、Plastics Additives Handbook, 5th edition, Dr. Hans Zweifel 編、Hanser Gardner Publicationsで入手できる。

10

【実施例】

【0042】

本実施例は、本発明にしたがって耐衝撃性ポリプロピレンコポリマーを作製する方法を記載し、前記耐衝撃性コポリマーの改良された衝撃特性および流動特性を例示する。

【0043】

The Dow Chemical Companyから入手できるSHAC(商標)320/330触媒系を、これらの実施例の耐衝撃性コポリマーの調製に使用する。該系は、外部立体制御物質(ジシクロペンチルジメトキシシランまたはDCPDMS)および活性化剤(トリエチルアルミニウム)と組み合わせてTiCl₄/MgCl₂を含む。

20

【0044】

6種の耐衝撃性コポリマーを、標準気相重合条件下で、UNIPOLパイロットプラント気相反応器中で調製する。重合は、2段連続反応器中で行われる。プロピレンの単独重合は第1反応器中で行う。水素を使用して所望のMFR値を得る。触媒系成分を、所望の重合率を得る割合で加える。DCPDMSを、公称1.5%キシレン可溶物を得る割合で加える。

【0045】

活性触媒残渣を含有するホモポリマー粉末を断続的に減圧容器に移して、未反応のプロピレンモノマーおよびその他の気体成分を除去する。減圧容器を窒素で加圧し、ホモポリマー粉末を、エチレンとの重合を行う第2反応器に輸送して、エチレン-プロピレンゴム(EPR)を作製する。エチレンおよびプロピレンの各モノマーを、所望のEPR組成が得られる比率で加える。水素も使用して所望のMFR値を得る。目的の各組成物を得て、反応器系がラインアウトしたら、耐衝撃性コポリマー粉末を断続的に第2反応器から取り出し、その後コンパウンディングする。各組成物について、第1反応からのホモポリマー反応器粉末を回収し、その後耐衝撃性コポリマー組成物を希釈することによって、ゴム率(Fc)がより低い試料を得る。

30

【0046】

耐衝撃性コポリマー組成物は、フーリエ変換赤外線(FTIR)法によって測定され、これは、耐衝撃性コポリマー中の総エチレン量(Et、wt%単位)およびゴム部分中のエチレン量(Ec、wt%単位)を測定する。本方法は、第1反応器成分としての純粋なプロピレンホモポリマーおよび第2反応器成分としての純粋なEPRを有する、耐衝撃性コポリマーを対象として使用する。ゴム率の量(Fc、wt%単位)は、以下の関係式から導かれる。

40

$$Et = Ec * Fc / 100$$

Et、EcおよびFcの各相当値は、ゴム率の量と総エチレン量とを組み合わせることによって得ることができる。当技術分野で周知のように、ゴムの量は、反応器の質量平衡から、または周知の分析法を用いた第1および第2反応器生成物由来のチタンもしくはマグネシウム各残渣の測定から得ることができる。耐衝撃性コポリマーのエチレン総含量は、

50

様々な方法で測定できる。しかし、本開示のために、エチレン総含量を測定する選択された方法は、ASTM D 5576-00によるFTIRであろう。

【0047】

表1は、パイロットプラントで作製され、以下の実施例および比較例の調製で用いられる耐衝撃性コポリマー基礎組成物について報告している。

【0048】

【表1】

表1
パイロットプラントからの基礎組成物

基礎組成物	反応器1 MFR	反応器2 MFR	Ec	Fc
A	46	10	42.4	35.2
B	46	10	42.8	35.2
C	47	10	42.2	35.6
D	77	20	43.0	33.2
E	78	20	43.4	33.5
F	78	20	43.2	33.6

【0049】

ビスブレッキングのための追加の基礎組成物を、表1の基礎組成物から、これらの組成物を各ホモポリマーで希釈して、ゴム含量(Fc)を低減することによって得た(表3を参照)。耐衝撃性コポリマー組成物は、1000ppm(百万分率)のIrganox 1010(Ciba Specialty Chemicals Corporationから入手可能なテトラキス-(メチレン-(3,5-ジ-(tert)-ブチル-4-ヒドロキシナメート))-メタン)、1000ppmのIrgafos PEP-Q(Ciba Specialty Chemicals Corporationから入手可能なテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホニト)、および250ppmのDHT-4A(Kyowa Chemicalから入手可能なヒドロタルサイト)を用いて安定させる。一部の基礎組成物は、1000ppmのNA-11(Amfine Chemical Corporationから入手可能なメチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートナトリウム塩)または750ppmの安息香酸ナトリウムのいずれかを用いて核形成させた。分散添加剤と合わせた耐衝撃性コポリマー粉末を、長さ対直径(L/D)比が24/1の30mm Werner Pfleidererかみ合い型同方向回転二軸スクルー押出機(co-rotating intermeshing twin screw extruder)上でコンパウンディングし、ペレットにする。押出条件を表2に示す。

【0050】

10

20

30

40

【表 2】

表2
基礎原料組成物の押出条件

ヒーターバンド設定点(°C)						背圧 (psi)	スクリー回転数 (rpm)	溶解温度 (°C)
1	2	3	4	5	6			
180	185	190	190	195	195	360-510	400	220-251

10

【0051】

得たベースペレットを、ASTM D1238に従ってメルトフローについて測定する。ノッチ付きアイゾット衝撃および曲げ弾性率についての試験片を、ASTM D4101に従って射出成形する。衝撃特性および剛性を含め、基礎組成物の詳細を表3で報告している。表3は、コポリマーが有核であるか否かについても示している。

【0052】

【表 3】

表3
ビスブレーキング前の基礎組成物

試料名	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	E-1	F-1	F-2
基礎組成物 ¹	A	A	B	B	C	C	D	E	F	F
ホモポリマー希釈 ²	なし	77	なし	80	なし	28	なし	52	なし	50
核形成 ³	なし	なし	NaBz	NaBz	NA-11	NA-11	なし	NaBz	NA-11	NA-11
最終MFR	10	19	10	19	10	14	20	34	21	33
Fc	35.2	19.9	35.2	19.6	35.6	27.8	33.2	22.0	32.9	22.0
Ec	42.4	42.4	42.8	42.8	42.2	42.2	43.0	43.4	43.2	43.2
ノッチ付きアイゾット ⁴	732	80	694	91	705	294	107	75	598	75
曲げ弾性率 ⁵	940	1309	976	1343	1027	1212	921	1367	1118	1461

20

30

¹表1参照

²該当するホモポリマーを用いた希釈(部/100単位)

³NaBz=750ppm安息香酸ナトリウム、NA-11=1000ppm Amfine NA-11

⁴J/m単位の値

⁵MPa単位の値

【0053】

実施例および比較例のものは、表3に示す基礎組成物をLupersol 101でビスブレーキングすることによって調製する。基礎試料とビスブレーキングした試料との間の組成均一性を確保するために、表3に示す各粉末状組成物を十分な量でブレンドして、ビスブレーキングしてない組成物ならびにビスブレーキングした実施例および比較例のものを調製する。ビスブレーキングするために、過酸化物をアセトンで希釈し、シリンジを用いて安定化した反応器粉末に広く適用する。過酸化物の適用後、反応器粉末をポリエチレン袋に入れ、振って、過酸化物および添加剤を均一に分散させる。長さ対直径(L/D)比が24/1の30mm Werner Pfeidererかみ合い型同方向回転二軸スクリー押出機において、コンパウンディングし、ペレットにする。表4は、コンパウンディング条件を詳述している。

40

50

【 0 0 5 4 】

【 表 4 】

表4
ビスブレーキングのための押出条件

ヒーターバンド設定点(°C)						背圧 (psi)	スクリー一回転数(rpm)	溶融温度 (°C)
1	2	3	4	5	6			
180	185	190	190	195	195	200-280	400	217-240

10

【 0 0 5 5 】

実施例および比較例(「比較」)のMFR値、衝撃値、および剛性値を表5に挙げる。ビスブレーキング特性をベース特性まで遡及することにより、衝撃特性および剛性に対するビスブレーキングの効果を評価することが可能である。

【 0 0 5 6 】

【 表 5 】

表5
ビスブレーキングした実施例および比較例

例 ¹	基礎 ²	核形成 ³	MFR	VBR ⁴	Ec	Fc	23°Cでのノッチ 付きアイゾット (J/m)	曲げ弾性率 (Mpa)
比較-1	E-1	NaBz	111	3.3	43.4	22.0	59	1317
比較-2	F-2	NA-11	105	3.2	43.2	22.0	59	1398
比較-3	B-2	NaBz	92	4.9	42.8	19.6	91	1324
比較-4	A-2	なし	101	5.3	42.4	19.9	102	1274
実施-1	A-1	なし	107	10.7	42.4	35.2	619	779
比較-5	B-1	NaBz	92	9.2	42.8	35.2	139	818
比較-6	C-1	NA-11	107	10.7	42.2	35.6	203	852
比較-7	D-1	なし	96	4.8	43.0	33.2	107	898
実施-2	C-1	NA-11	55	5.5	42.2	35.6	636	889
比較-8	F-1	NA-11	69	3.3	43.2	32.9	134	1073
比較-9	C-2	NA-11	65	4.6	42.2	27.8	166	1140

20

¹比較=比較例²表3の組成物³NaBz=750ppm安息香酸ナトリウム、NA-11=1000ppm Amfine NA-11⁴ビスブレーキング比

30

40

【 0 0 5 7 】

表5のビスブレーキングした比較例のノッチ付きアイゾット衝撃値と表3の対応する基礎組成物のノッチ付きアイゾット衝撃との比較から、ビスブレーキングしたコポリマーが、衝撃強さが非常に高い(延性のある)ベースコポリマーから作製された場合、衝撃強さが実質に失われる傾向が明白となっている。一方、衝撃強さが比較的低い(例えば、 $< 110 \text{ J/m}$)ベースコポリマーから作製されたビスブレーキングしたコポリマーでは、衝撃強さの低減がはるかに少ない。注目すべきであって予想外にも、ビスブレーキングした実施例は、ビスブレーキング後のノッチ付きアイゾット衝撃強さを非常に高く維持するこ

50

とにより、この傾向とは逆の結果を出している。

【0058】

比較 - 1 から比較 - 4 の各比較例は、衝撃強さに対する V B R の効果を実証している。これらの例は、ゴム含量 (F c) はほぼ同じだが、V B R および核形成の面ではいくらか違いがある。4 つの比較例は、すべて、耐衝撃性コポリマーの破壊モードに多量の脆性を付与すると思われるノッチ付きアイゾット衝撃値を有する。V B R が増加するにしたがい、ノッチ付きアイゾット衝撃値も増加する。核形成の有無は、これらのコポリマーのノッチ付きアイゾット衝撃強さにほとんど影響を及ぼさない。

【0059】

実施例 1 は、比較 - 5 から比較 - 7 の各比較例と照らし合わせて判定した場合、公称 M F R 約 100 で、予想外に高い値のノッチ付きアイゾット衝撃強さを示す。比較 - 5 および比較 - 6 の各比較例は、F c および V B R が実施例 1 と本質的に同等であるが、ノッチ付きアイゾット衝撃強さの値は驚くほど低い。これら 2 つの比較例は、核形成の存在、延性度の大きい破壊モードを特徴とするベースコポリマーから作製された耐衝撃性コポリマーのビスプレーキング後のノッチ付きアイゾット衝撃強さを実質的に減少させ得ることを示す。比較 - 7 の比較例は、実施例 1 と比較して、F c が若干減少するのと相まって、V B R が比較的低いことに対応してノッチ付きアイゾット衝撃強さが大幅に低減することを例示している。

10

【0060】

実施例 2 は、本発明の耐衝撃性コポリマーの特定の実施形態が、高 M F R の有核配合物において延性のアイゾットを実現できることを例示している。比較 - 8 の比較例は、実施例 2 と比較して、F c はごく若干の減少だが V B R が有意に減少した耐衝撃性コポリマーの衝撃強さが、実質的に失われたことを示す。比較 - 9 の比較例は、ノッチ付きアイゾット衝撃強さに対する F c の影響を示す。

20

【0061】

本発明を前述の記載および実施例を通してかなり詳細に説明してきたが、その詳細は例示を目的とするものであって、添付の特許請求の範囲に記載されている本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/041031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F297/08 C08F8/50 C08L23/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/107558 A1 (PONCELET ROBERT [BE] ET AL) 19 May 2005 (2005-05-19) the whole document	1-10
A	US 2007/128388 A1 (LE DANG [US] ET AL) 7 June 2007 (2007-06-07) the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 September 2010		Date of mailing of the international search report 10/09/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Knutzen-Mies, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2010/041031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005107558 A1	19-05-2005	NONE	
US 2007128388 A1	07-06-2007	US 2009088531 A1	02-04-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ザム マレン, マイケル, ピー.

アメリカ合衆国 テキサス州 77479, シュガー ランド, ローズウッド レーン 1902
Fターム(参考) 4J002 BB11W BB12W BB15X DJ046 EG076 EH046 EH056 EK017 EK027 EK037
EK047 EK057 EW046 FD147 FD206 GN00