

(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2004-509201

(P2004-509201A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/00

C08J 3/22

C08K 5/00

F I

C08L 23/00

C08J 3/22

C08K 5/00

テーマコード (参考)

4F070

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2002-526976 (P2002-526976)

(86) (22) 出願日 平成13年9月6日 (2001.9.6)

(85) 翻訳文提出日 平成14年5月15日 (2002.5.15)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/010276

(87) 国際公開番号 W02002/022732

(87) 国際公開日 平成14年3月21日 (2002.3.21)

(31) 優先権主張番号 00203184.7

(32) 優先日 平成12年9月15日 (2000.9.15)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, CO, CZ, H U, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, US, ZA

(71) 出願人 501188867

バセルテック ユーエスエイ インコーポ
レイテッド

BASEL TECH USA INC.

アメリカ合衆国、デラウェア 19803

、ウィルミントン、デラウェア アヴェニ

ュー 300、スイート 1704

Suite 1704, 300 Dela

ware Avenue, Wilming

ton, DE 19803, U. S. A.

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者 ズッチェッリ、ウゴー

イタリア、アイー44018 ヴィガラノ

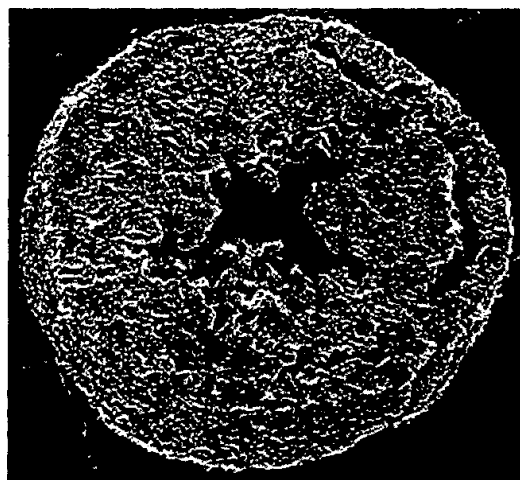
ビーヴ、ヴィア ロンドナ、40/1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンポリマーに対する添加物の押出成形されていない分散体および濃縮物

(57) 【要約】

オレフィンポリマーまたはコポリマーの加工に用いられる一以上の添加剤の分散体であって、該分散体は少なくとも二つの非混和性のポリオレフィン相を含み、一以上の前記添加剤により部分的または全体的に満たされた内部空隙を有する、押出成形されていないオレフィンポリマーの粒子からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも二つの非混和性のポリオレフィン相を含み、部分的または完全に一以上の添加剤により満たされた内部空隙を有する、オレフィンポリマーの押出成形されていない粒子を含む分散体であって、該内部空隙中に存在する一以上の添加剤の量が、分散体の全重量に対して 0.5 ~ 25 重量%、好ましくは 0.5 ~ 20 重量%である、オレフィンポリマーまたはコポリマーの加工に用いられる一以上の添加剤の分散体。

【請求項 2】

少なくとも二つの非混和性のポリオレフィン相を含み、部分的または完全に一以上の添加剤により満たされた内部空隙を有する、オレフィンポリマーの押出成形されていない粒子を含む濃縮物であって、該内部空隙中に存在する一以上の添加剤の量が濃縮物の全重量に対して、5 ~ 25 重量%、好ましくは 10 ~ 20 重量%である、オレフィンポリマーまたはコポリマーの加工に用いられる一以上の添加剤の濃縮物の形態にある請求項 1 の分散体。

10

【請求項 3】

非混和性のポリオレフィン相を構成するオレフィンポリマーが、 $R-CH=CH_2$ オレフィン

[式中、R は水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基またはアリール基（特に、フェニル）である]

のポリマーまたはコポリマー、およびそれらの混合物である請求項 1 の分散体。

20

【請求項 4】

ポリマー粒子が重合したエチレンを 15 ~ 75 重量%含む請求項 1 の分散体。

【請求項 5】

ポリマーの加工における請求項 1 の分散体の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリマーとりわけオレフィンポリマーの加工に用いられる添加剤の分散体および濃縮物に関する。ポリマーの最終製品中に添加剤をより良く分散させ、該最終製品に付与される特性を最適化するためには、好適に製造された分散体または濃縮物の形態でポリマーに添加剤を加えるのが好ましく、ときには必要であることが知られている。

30

【0002】

一般に、該分散体または濃縮物は、最終製品を構成するポリマー材料と両立し得る材料中に、添加剤を比較的低濃度から高濃度に分散させることにより得られる。最も経済的に用いるためには、該濃縮物が最終製品を得るためにポリマー材料中に希釈されるとき、添加剤の効果的な分散が達成される範囲で、濃縮物は添加剤を可能なかぎり多量に含むべきである。この目的のために、当技術分野で最も一般的に用いられる解決法は、最終製品を構成するポリマー材料にふさわしいポリマーと添加剤とを同時押出することからなり、このようにしてペレットの形態の濃縮物が得られる。

該ペレットは、ポリマー加工工場で直接用いられるような方法で製造される。

【0003】

他方、オレフィン重合の分野では、現在のところ、ポリマー粒子を通常の形態で、とりわけ楕円体の形態で、粒子径分布を制御して製造することができる、いくつかの方法が支配的である。

40

該ポリマー粒子は、その高い流動性と微粉末の欠如のため、ポリマー加工工場で直接用いることができ、ペレットの使用に代って経済的なものとなっている。さらに、単軸スクリュウ押出機は、液体または低い融点の添加剤を取り扱うようには設計されていない。添加剤の濃度が 5 ~ 7 重量%より高いと、スクリュウのすべりが生じ、品質の変動と押出生産の低収率をもたらす。

【0004】

その上、押出成形は、濃縮物の製造に用いられる添加剤のいくらかを分解し、したがって

50

その損失をしばしば伴うことに留意しなければならない。それゆえ、上記のポリマー粒子から直接得られ、したがって押出成形の段階を除いた、添加剤の分散体および濃縮物に対する必要性が強く感じられている。

【0005】

該分散体および濃縮物は、関連技術分野で確立された典型的な要求を満足していなければならない、とりわけ；

- 1) 濃縮物の場合は高い添加剤含量；
- 2) 濃縮物が加工用のポリマー中に希釈されるときに添加剤の良い分散性を生じる能力；
- 3) ポリマーのトランスフォーメーション工場で直接用いられる可能性；
- 4) 良い保存安定性ならびに輸送および加工中の損傷に対する抵抗性。

10

【0006】

この問題に対する有用な解決法は、ヨーロッパ特許出願第290149号および第459208号公報、ならびに米国特許第5231119号および第5326962号公報に既

に開示されている。
これらの解決法は全て、ホモポリマーおよびコポリマーから選ばれるポリマーの単一相から実質的に構成されるポリマー粒子を用いているという、共通の事実を有する。

【0007】

その上、該ホモポリマーおよびコポリマーは、比較的高度の結晶性、したがって、比較的高水準の熔融温度および融解熱により特徴づけられているため、濃縮物を熔融状態のその他のポリマーと混合して、良い分散性を生じるそれらの能力に限度がある。先行技術の該濃縮物が異なる結晶構造または低度の結晶性を有するポリマーに加えられるとき、2種のポリマー（すなわち、濃縮物中に存在するポリマーおよび濃縮物と混合されるポリマー）の間の適合性がさらにとても低くなり得るので、上記の問題は劇的になり得る。

20

【0008】

明らかに、上記解決法のもう一つの限界は、一般に、結晶性ポリマーが堅くて柔らかさに欠けるため、柔軟性および柔らかさが求められるとき、濃縮物と混合されたポリマーの機械的特性に悪い影響を及ぼす。

それゆえ、混和性と機械的特性の両方の条件において、広範なポリマーとの適合性を最適化するために、分散体および濃縮物を二つ以上の異なったポリマー相を含むポリマー粒子から得るのが有益であり、望ましい。この効果は、ポリマー相がとても微細に、かつ均一に分散しており、多くの点で、その成分の中間の性質を有する単一相ポリマーとして振舞うポリマー材料となる、いわゆる「ポリマーアロイ」を用いることにより、最高水準に達することができる。

30

【0009】

しかしながら、先行技術では、これらの種類のポリマー材料を用いることにより、押出成形されていない分散体および濃縮物を製造することの可能性は認識されていなかった。事実、一般にそのようなポリマー材料は、連続重合方法により製造されるこの方法では、種々のポリマー相が生成し、先の重合ステップで生成したポリマー粒子上に積もるため、後で加えられたポリマー相が成長しているポリマー粒子の表面を覆ったり、空隙を満たしたりしやすく、それゆえ細孔と亀裂の存在が著しく減少すると、一般に信じられている。実際に、そのようにして得られたポリマー粒子は比較的滑らかな表面を示す。

40

【0010】

しかしながら、今回、そのようなポリマー材料がある種の重合触媒を用い、好ましくは、一以上の重合ステップを気相中で行って製造されるとき、得られる粒子は、たとえかなり滑らかな表面をもっている、通過チャンネルの存在により、液体の添加剤に対して透過性となり、液体の添加剤が粒子内部に染み込んで、重合触媒の使用によってもたらされるもう一つの効果としての粒子中に存在する内部空隙を部分的または全体的に満たすことを可能ならしめることが見出された。

内部空隙を有する押出成形されていない粒子を開示している、本出願人が知っている唯一

50

の文献は、米国特許第4724225号である。しかしながら、この文献は、たとえ液体の添加剤を分散させるそのような粒子の使用を示唆していても、二以上の異ったポリマー相を含むポリオレフィン粒子上の分散体または濃縮物をどのように製造するかについては、開示も示唆もしていない。

【0011】

分散体と濃縮物の間の相違は、分散した添加剤の量だけにに基づいている。ここで「分散体」という用語は、分散した添加物の含量が0.5重量%~25重量%で示される広い範囲にわたっている材料を定義するのに用いられているが、「濃縮物」という用語は、好ましくは分散した添加剤を少なくとも5重量%含む分散体を定義するのに用いられている。

【0012】

それゆえ、本発明の目的は、オレフィンポリマーまたはコポリマーの加工に用いられる一以上の添加剤、特に液体または低融点の添加剤の分散体を得ることであり、該分散体は少なくとも二つの非混和性のポリオレフィン相を含み、一以上の添加剤により部分的または全体的に満たされた内部空隙を有する、押出成形されていないオレフィンポリマーの粒子からなり、前記の内部空隙内に存在する一以上の添加剤の量は、分散体の全重量に対して0.5~25重量%、好ましくは0.5~20重量%である。

【0013】

本発明のより具体的な目的は、そのような分散体を、オレフィンポリマーまたはコポリマーの加工に用いられる一以上の添加剤、特に液体または低融点の添加剤の濃縮物の形態で得ることであり、該濃縮物は少なくとも二つの非混和性のポリオレフィン相を含み、該添加剤により部分的または全体的に満たされた内部空隙を有する、押出成形されていないオレフィンポリマーの粒子からなり、前記の内部空隙内に存在する添加剤の量は、分散体の全重量に対して5~25重量%、好ましくは10~20重量%である。

【0014】

ここで用いられている押出成形されていない粒子は、重合の後に加工または処理に付されていない、重合したままの粒子を意味する。しかしながら、それらは残留触媒を不活化し、水蒸気処理のような、ポリマーを洗浄するために普通に用いられている典型的な処理には付すことができる。

該オレフィンポリマー粒子は、先に特定された量で添加剤を含むように、分散体または濃縮物のマトリックスを構成する。これらは、好ましくは球状または楕円体状の粒子である。それらの平均粒子径および粒度分布は、好ましくは、最終の分散体または濃縮物について、以下に定義されるのと同じ範囲である。事実、そのような特徴は、ポリマー粒子から得られる濃縮物へ実質的に変わらず維持されている。

【0015】

前記のポリマー粒子は重合の直接の生成物として得られ、重合反応器の異なる点および重合の進行にそった異なる時間での重合条件は少々変動するので、単一粒子の構造は、形状と内部空隙の容積に関して変動し得る。したがって、添加剤の含量は粒子ごとに異なり得る。しかしながら、分散体または濃縮物中に存在する添加剤の量が、意味のある試料（例えば、0.5gより少なくない分散体または濃縮物）を秤量して決定されるとき、上記の添加剤の量が見出される。

「内部空隙」は、通過チャンネル、とりわけ細孔および/または亀裂を介して、それらが粒子の表面と通じているものを除いて、そのような空隙が実質的にポリマー粒子の内部に閉鎖されていることを意味する。そのようなチャンネルは、液体に対して透過性であり、内部空隙を満たすことを可能にしている。

【0016】

ポリマー粒子内の空隙の存在は、添加剤で満たされる前に、装置「ポロシメーター（Porosimeter）2000」で、ソフトウェア「マイルストーン（Milestoner）2000」（共にC. Erba Instrumentsから）を用いて測定するとき、そのような粒子が一般に、次の範囲：

- 細孔容積：100~500mm³/g；

10

20

30

40

50

- 表面積：0.1 ~ 10 m² / g

になる平均細孔容積および表面積を示すという事実によっても明らかにされる。

そのような空隙の形状、特にそれらが先に定義された意味における内部空隙であるという事実は、ポリマー粒子を薄片に切り、顕微鏡的な検査に付せば、直ちに明らかとなる。

【0017】

粒子ごとに、空隙は、単一の空隙（およそ粒子の中心に）、および/または粒子の内部にランダムに、放射状にまたは同心円状に分布した空隙の相互連絡システムにより形づくられ得る。一つの例を図1に示すが、これは約2.5 mmの直径を有し薄片に切られた粒子のSEM写真である。

ポリマー粒子の上記の構造のおかげで、たとえ添加剤が室温で液体であっても、得られる分散体および濃縮物は実質的に表面が乾燥し、高い流動性を有するものとなる。それゆえ、本発明の分散体および濃縮物は、それらが高度に流動性であり、加工工場にポリマーを供給する通常の装置で取り扱うのに適しているという事実により実証されているように、実質的に膨張せず、外表面上に液体の層がない。

「非混和性の相」については、そのような相の間の連続または不連続の界面を、例えば顕微鏡で検出可能であることを意味する。

【0018】

前記界面は、相が別の領域に分散しているときそれは不連続であるが、関連している相が相互に連続した構造を形成するとき連続であり得る。

前記のように、分散体または濃縮物のマトリックスを構成するポリマー粒子がポリマーアロイで作られているか、または含むときに最も良い全体的な特性が得られる。

一般に、ポリマーアロイは、熔融状態での少なくとも一つの加工段階（例えば押出し、注入成形）の後で、非混和性の相が相互に連続した構造、または分散した非混和性の相が5 μmより小さい、好ましくは2 μmより小さい平均粒子径の粒子（領域）の形態である構造、または該領域を含む相互に連続した構造を構成できるという事実により特徴づけられる。

【0019】

押出成形されていないポリマー粒子中では、非混和性の相は比較的大きい領域を構成することができる。

本発明の分散体および濃縮物にとって好ましい粒子径、粒度分布および流動性の値は次のとおりである：

- 平均粒子径：500 ~ 7000 μ；
- 粒度分布：1000 ~ 4000 μの間が95重量%より大きい；
- 流動性：5 ~ 20秒。

【0020】

流動性は、ポリマー粒子100 gが、直径1.27 cmの排出口を有し、その壁が垂直方向に対して20°傾斜しているロートを流出するのに要する時間である。

分散体または濃縮物のマトリックスとして用いられるオレフィンポリマー粒子が球状または楕円体状であるとき（これが好ましいケースである）、分散体または濃縮物も同様に球状または楕円体の形状になる。

【0021】

一般に、本発明の分散体または濃縮物において非混和性のポリオレフィン相を構成することができるオレフィンポリマーは、R-CH=CH₂ オレフィン（式中、Rは水素原子またはC₁ ~ C₈アルキル基またはアリール基（特に、フェニル）である）のポリマーまたはコポリマー、およびそれらの混合物である。特に好ましいのは次のポリマーである：

a) アイソタクチック、主にアイソタクチックまたはアタクチックプロピレンホモポリマー、好ましくは80より高いアイソタクチック指数を有するアイソタクチックホモポリマー；

b) 全コモノマー含量が0.05重量% ~ 20重量%の範囲にある、エチレン、および/または、例えば1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン

10

20

30

40

50

のような R が $C_2 \sim C_8$ アルキルもしくはアリール基（特にフェニル）である上記の式の $C_4 \sim C_{10}$ α -オレフィンとの、プロピレンの結晶性コポリマー、あるいは該コポリマーとアイソタクチックまたは主にアイソタクチックなプロピレンホモポリマーとの混合物；

c) 一般にエチレンを 20 重量% ~ 80 重量% 含み、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、エチリデン-ノルボルネンのようなジエンを任意に少量（例えば、0.5 ~ 1.5 重量%）含む、エチレンとプロピレンおよび/または上記の式の $C_4 \sim C_{10}$ α -オレフィンとのエラストマーコポリマー；

d) エチレンのホモポリマーおよびコポリマー、とりわけ HDPE、LDPE、LLDPE；

10

e) スチレンポリマー。

上記のオレフィンポリマーおよびそれらの混合物についての溶融流量（MFR、ISO 1238 L 基準に従った）、およびキシレン可溶極限粘度数 $[\eta]$ の好ましい値は次のとおりである：

MFR：0.05 ~ 3000 g / 10 分；

キシレン可溶極限粘度数 $[\eta]$ ；0.5 ~ 7.5 dl / g。

【0022】

分散体または濃縮物のマトリックスとして用いられるオレフィンポリマー粒子において、重合したエチレンの全量は、存在するとき、好ましくは 15 重量% ~ 35 重量% であり、より好ましくは 20 重量% ~ 35 重量% である。

20

【0023】

本発明の分散体および濃縮物のマトリックスを構成するオレフィンポリマーの好ましい例は、次の重量部からなるヘテロ相の組成物である：

A) 80 より大きい、好ましくは 85 ~ 98 のアイソタクチック指数を有するプロピレンのホモポリマー、またはプロピレンと、エチレンもしくは R が炭素 2 ~ 8 のアルキル基である $CH_2 = CH - R$ の α -オレフィンとのコポリマー、またはそれらの組み合わせを 10 ~ 60、好ましくは 10 ~ 50、さらに好ましくは 20 ~ 40、上記のコポリマーはプロピレンを 85% より多く、好ましくは 90 ~ 99 重量% 含み、80 より高いアイソタクチック指数を有する；

B) エチレンを含みキシレンに室温（約 23 °C）で不溶な、コポリマー画分を 0 ~ 40、好ましくは 0 ~ 30、さらに好ましくは 2 ~ 15；

30

C) エチレンと、(i) プロピレン、または (ii) R が炭素 2 ~ 8 のアルキル基であるその他の $CH_2 = CH - R$ α -オレフィン、または (iii) それらの組み合わせとのコポリマー画分を 30 ~ 80、好ましくは 30 ~ 70、さらに好ましくは 40 ~ 70、該画分はジエン（ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、エチリデン-ノルボルネンのような）の少量を任意に伴い、エチレンを 20 ~ 80 重量%、好ましくは 25 ~ 75 重量%、さらに好ましくは 25 ~ 70 重量% 含み、該画分は室温でキシレンに可溶でもある。

【0024】

このような組成物において、成分（A）は一つの非混和性の相を構成し、成分（B）および（C）は二つの非混和性の相に分離され得るか、または一緒になって単一の非混和性の相を形成する。該組成物は、前記で定義した意味において、ポリマーアロイの形態であるのが好ましい。

40

共重合したエチレンの全量は、好ましくは 15 重量% ~ 35 重量%、さらに好ましくは 20 ~ 35 重量% である。

成分（B）は、好ましくはエチレンと、（C）中に存在する同一の α -オレフィンとのコポリマーである。

【0025】

（B）中のエチレンの好ましい量は、40 重量% または 50 重量% あるいはそれ以上であり、とりわけ 80 重量% あるいはそれ以上である。

50

その上、該組成物は 1 0 0 0 M P a より低い、好ましくは 7 0 0 M P a より低い、一般に 2 0 ~ 5 0 0 M p a の曲げ弾性率を有する。

ジエンが存在するとき、それは (B) + (C) の重量に対して、代表的には 0 . 5 ~ 1 0 重量 % の量である。

【 0 0 2 6 】

本発明の分散体および濃縮物を得るためのマトリックスに加えられるべき添加剤は、室温で、またはマトリックス中の少なくとも一つの相（好ましくは少なくとも一つの連続相）を構成するオレフィンポリマーの融点もしくは軟化点より低い温度で、液体であるべきである。好ましくは、添加剤は、少なくとも一つの前記の相の融点もしくは軟化点より少なくとも 2 0 低い温度で液体であるべきである。

10

しかしながら、純粋状態ではそのような温度で液体でない添加剤も用いられ得るということが考慮されるべきである。なぜならば、それらは溶液の形態で、または溶媒として作用することができるか低い融点を有する混合物を生成することができる他の添加剤または物質との共融混合物の形態で加えられることができるからである。

【 0 0 2 7 】

あるいは、特に加工補助剤および改質剤、着色剤のような添加剤は液状の担体中に微粒子の形態で分散させて、懸濁液としてもよい。担体は一般に、添加剤を分散させるための界面活性剤、粘度調整のための希釈剤、および種々の樹脂中での両立性を助け、沈殿物を低減するためのその他の種々の物質を含む。懸濁液中の上記粒子の平均サイズは、好ましくは 1 μ m 以上である。

20

「添加剤」という用語は、基剤樹脂の構造および/または性質を改善するために、に加えられる、いかなる物質をも含むことを意味する。それゆえ、添加剤と、一般にポリマーに加えられるその他の物質とを区別することは、本発明の場合、妥当でない。

【 0 0 2 8 】

そのような添加剤の例を次に挙げる。

1) 安定化剤

安定化剤の具体的な例は：

- 乳酸ナトリウム（濃水溶液）およびエポキシ化大豆油のような酸中和物；
- ヒンダードアミン、ポリシロキサンヒンダードアミンオリゴマー、低塩基性の N - メチルまたは N - アルキルヒンダードアミンのような光および熱安定化剤、例えばポリメチルプロピル 3 - オキシ - [4 (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル) ピペリジニル] シロキサンまたはビス - (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケートまたは N - ブチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジンアミンまたは 4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン；
- フェノールおよびホスファイトのような抗酸化剤、例えば側鎖に立体的に込み合ったフェノールを有するシロキシ単位を含むポリジアルキルシロキサン、またはトリ（ノニルフェニル）ホスファイトもしくはオクチルジフェニルホスファイト；
- チオエステルおよびチオエーテルのような熱安定化剤、例えばペンタエリスリチルヘキシルチオプロピオネートまたはジラウリルチオジプロピオネート；

30

である。

40

【 0 0 2 9 】

2) 加工補助剤および改質剤

具体的な例は：

- 滑沢剤および帯電防止剤、例えばグリセリルモノステアレート、ワックスおよびパラフィン油およびエトキシ化されたアミン；
- パーオキシド（例えばジクミルパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシド、ジ（tert - ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ（tert - ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ（tert - ブチル）パーオキシド、3 , 3 , 6 , 6 , 9 , 9 - ヘキサメチル - 1 , 2 , 4 , 5 - テトラオキサシクロノナン）のような分子量およびレオロジー改質剤；

50

- 無水マレイン酸およびビニルメトキシシラン、アミノシラン、二官能性ポリスルフィジックオルガノシラン、有機チタネートのようなカップリング剤および架橋剤；
 - ポリジメチルシロキサンまたは変性アミノ、エポキシもしくはメタクリレート ポリジメチルシロキサンのようなシリコンオイルおよびその他のシリコンベースの添加剤；
 - 可塑剤、例えば熱可塑性ブレンド組成物に組み込まれて、柔軟性、低温特性、シーリング性、加工性およびその他の性質を改善する、炭化水素オイル、ポリ- α -オレフィンオリゴマー、エステル、ホスフェート；特に芳香族、ナフテンまたはパラフィンオイル；室温で液状の α -アルケンオリゴマー；液状アジペート、タレート、セバケート、オレエート、グルタレート、トリメリテート、シトレート；2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートおよびトリアリールホスフェートエステル；
 - 防曇剤および帯電防止剤（例えばソルピタンエステル、グリセロールエステル、グリセロール脂肪酸エステル、アルキルスルホネート、ペンタエリトリトールエステル、エトキシ化合成アミン、ポリオキシエチレンソルピタンラウレート、グリセロールオレエート）；
 - トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、液体ポリブタジエン、イソホロンマレアミン酸（IPM）のような架橋補助剤；
 - 染料および液状カラーペースト
- である。

10

【0030】

20

本発明の分散体および濃縮物の製造に用いられるオレフィンポリマーの押出成形されていない粒子は、少なくとも2段階の重合における逐次重合により製造される。そのような重合は、立体特異的なチーグラ-ナッタ触媒の存在下に行なわれる。該触媒の必須成分は、少なくとも一つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物および電子供与化合物を含む固体の触媒成分であり、両化合物は活性形態にあるマグネシウムハライド上に担持されている。その他の必須成分（助触媒）は、アルキルアルミニウム化合物のような有機アルミニウム化合物である。

外部供与体を加えてもよい。

【0031】

該触媒に用いられる固体の触媒成分は、電子供与体（内部供与体）として、エーテル、ケトン、ラクトン、N、Pおよび/またはS原子を含む化合物、ならびにモノ-およびジカルボン酸のエステルからなる群から選ばれる化合物を含む。

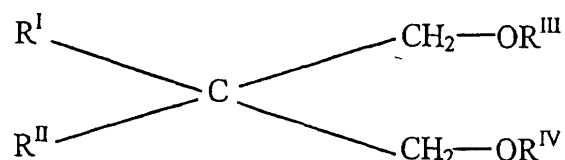
30

特に好適な電子供与化合物は、ジイソブチル、ジオクチル、ジフェニルおよびベンジルブチルフタレートのようなフタル酸エステルである。

【0032】

その他の特に好適な電子供与化合物は式：

【化1】



40

[式中、 R^I および R^{II} は同一または異なって $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{18}$ アリール基であり； R^{III} および R^{IV} は同一または異なって $C_1 \sim C_4$ アルキル基である]

の1,3-ジエーテルであるか、あるいは2位の炭素原子が、5、6もしくは7個の炭素原子、または5-nもしくは6-n'炭素原子とそれぞれn窒素原子およびN、O、SおよびSiからなる群から選ばれるn'ヘテロ原子からなる環状もしくは多環状の構造に属する1,3-ジエーテルであり、ここでnは1または2であり、n'は1、2または3で

50

あり、該構造は2または3の不飽和（シクロポリエン構造）を含んでおり、他の環状構造と任意に縮合していてもよく、あるいは直鎖状または分枝鎖状のアルキル基；シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール基およびハロゲンからなる群から選ばれる一以上の置換基で置換されていてもよく、あるいは他の環状構造と縮合し、かつ縮合した環状構造にも結合し得る一以上の上記置換基で置換されていてもよく；一以上の上記アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキルまたはアルカリール基および縮合した環状構造は、炭素または水素あるいは両方の置換として一以上のヘテロ原子を任意に含んでいてもよい。

【0033】

このタイプのエーテルは、ヨーロッパ特許出願第361493号および第728769号 10
公報に記載されている。

該ジエーテルの代表的な例は、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-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-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレンである。

固体の触媒成分中、Tiで表わされるチタン化合物は、一般に0.5～10重量%の量で存在する。固体の触媒成分上に固定されて残留する電子供与化合物の量は、一般にマグネシウムジハライドに対して5～20モル%である。

【0034】

固体の触媒成分の製造に用いられ得るチタン化合物は、チタンのハライドおよびハロゲン 20
アルコレートである。四塩化チタンは好ましい化合物である。

固体の触媒成分中のマグネシウムハライドの活性形態は、触媒成分のX線スペクトルにおいて、活性化されていないマグネシウムハライド（ $3\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい表面積を有する）のスペクトル中に現れる最大強度反射がもはや存在しないが、活性化されていないマグネシウムジハライドの最大強度反射の位置に関してシフトした最大強度をもったハロがその位置にあるという事実によって、または最大強度反射が、活性化されていないマグネシウムハライドのスペクトル中に現れる最大強度反射の一つより少なくとも30%大きい半値幅を示すという事実によって認識され得る。最も活性な形態は、上記のハロが固体の触媒成分のX線スペクトル中に現れるものである。

【0035】

マグネシウムハライドのうち、塩化マグネシウムが好ましい。塩化マグネシウムの最も活性な形態の場合、固体触媒成分のX線スペクトルは、活性化されていない塩化物のスペクトルにおいて、2.56に現れる反射の代わりにハロを示す。

助触媒として用いられるAl-アルキル化合物は、Al-トリエチル、Al-トリイソブチル、Al-トリ-n-ブチルのようなAl-トリアルキル、ならびにOもしくはN原子、またはSO₄もしくはSO₃基を介して互いに結合した二以上のAl原子を含む直鎖状または環状Al-アルキル化合物を含む。

【0036】

Al-アルキル化合物は、一般に、Al/Ti比が1～1000であるような量で用いられる。

外部供与体として用いられる電子供与化合物は、アルキルベンゾエートのような芳香族の酸エステル、および特に少なくとも一つのSi-O-R結合（式中、Rは炭化水素基である）を有するシリコン化合物を含む。

【0037】

シリコン化合物の例は、(tert-ブチル)₂Si(OCH₃)₂、(シクロヘキシル)(メチル)Si(OCH₃)₂、(フェニル)₂Si(OCH₃)₂、および(シクロペンチル)₂Si(OCH₃)₂である。上記の式を有する1,3-ジエーテルも有利に用いることができる。もし内部供与体がこれらのジエーテルの一つであれば、外部供与体を省略できる。

前記の内部空隙および浸透性を有する流動性の球状粒子として本発明の組成物を得るため 50

には、固体触媒成分が次の特性を示すことが重要である：

$100\text{ m}^2 / \text{g}$ より小さい、好ましくは $50 \sim 80\text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積；

多孔性： $0.25 \sim 0.4\text{ cc} / \text{g}$ ；

表面積および多孔性は、どちらも B. E. T. 法で（例えば C. E. r. b. a 製 S O R P T O M A T I C 1800 を用いて）測定される。

【0038】

触媒成分は、例えば次の方法で製造することができる。

一般に MgCl_2 のモル当たり 3 モルのアルコールを含む塩化マグネシウムのアルコール付加物は、溶融状態の付加物を、付加物と非混和性の不活性な炭化水素液体中に乳化させ、次いで付加物を球状粒子形態に固化させるために、乳化液を急速に冷却することによって、球状粒子が得られる。次いで、その粒子を $50 \sim 130$ の温度での加熱サイクルによって部分的脱アルコールにかけると、アルコール含量が MgCl_2 1 モルにつき 3 から $1 \sim 1.5$ モルになる。

10

【0039】

次いで、付加物を $40 \sim 50\text{ g} / \text{l}$ の濃度で、冷 TiCl_4 （典型的には 0 で）中に懸濁し、次いで $80 \sim 135$ にし、 $1 \sim 2$ 時間維持する。

電子供与化合物を TiCl_4 に加える。

過剰の TiCl_4 を熱時ろ過または沈降分離により分離し、 TiCl_4 および任意に電子供与化合物での処理を 1 回以上繰り返し；その後、固形物を不活性な溶媒（例えば、ヘプタンまたはヘキサン）で洗浄してから乾燥する。

20

【0040】

このようにして得られる触媒成分は次の特性を示す：

$100\text{ m}^2 / \text{g}$ より小さい、好ましくは $50 \sim 80\text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積；

多孔性： $0.25 \sim 0.4\text{ cc} / \text{g}$ ；

細孔の全容積の 50% より大きい細孔容積分布は 100 より大きい半径を有する；

X 線スペクトル： $33.5^\circ \sim 35^\circ$ の 2θ 角度での最大強度を有する八口の存在、そこでは $2\theta = 14.95^\circ$ で反射がない。

これらの触媒成分およびこれらを用いて逐次重合で製造されたヘテロ相組成物の例は、ヨーロッパ特許出願第 395083 号、第 400333 号および第 472946 号公報に報告されている。

30

【0041】

前記のように、重合方法は少なくとも二つの連続した工程で行なわれ得る。その際、ポリオレフィン相は連続工程で別々に製造され、第一工程を除いて各工程は、先の工程で形成されたポリマーおよび先の工程で用いられた触媒の存在下に操作される。一般に、触媒は第一工程のみで加えられるが、その活性はその後の全ての工程で依然として活性である。分子量の調節は、公知の調節剤、特に水素を用いて行なわれる。

関連する工程中で分子量調節剤を適当な濃度に添加することにより、前記の MFR および $[\eta]$ 値が得られる。

【0042】

連続またはバッチであり得る重合の全工程は、公知技術に従って、液相中、不活性な希釈剤の存在下もしくは非存在下に、または気相中、あるいは気液混合技術により操作して行なわれる。気相中で操作するのが好ましい。一般に、未反応のモノマーの脱ガスを除いて、中間工程の必要はない。

40

【0043】

それぞれの工程に関する反応時間、圧力および温度は厳密ではないが、温度が $20 \sim 100$ であれば最も良い。圧力は大気圧か、それより高くてもよい。触媒は少量のオレフィンと予備接触させることができる（予備重合）。

添加剤として用いられる物質の物理的状態により、濃縮物の製造方法で異なった変法を用いることができる。

室温で液状の物質を用いるときには、それらはそのまま、または分散体および濃縮物のマ

50

トリックスを構成するポリマー粒子に対する適当な希釈剤と共に加えられ得る。

【0044】

分散体および濃縮物のマトリックスを形成するポリマー相の少なくとも一つの融点または軟化点より低い温度で溶ける物質を用いるときには、その物質は熔融状態で加えられ得る。

液状であるか、または熔融したときに10Pより低い粘度を有する物質を用いるのが好ましい。

いずれにしても、本発明の濃縮物は、マトリックスポリマー粒子と少なくとも一つの添加剤を通常の粉末ミキサーに入れて、所望の滞留時間混合することにより、とても簡単に製造することができる。

好ましいミキサーは、約150rpm（約130リットルの内容積を有するミキサーの場合）から500rpm（約10リットルまでの小さい内容積を有するミキサーの場合）までの速度を有し、温度調節されているミキサーである。温度調節されているミキサーの使用は、液体および溶融し得る物質の粘度を最適化し制御するために特に薦められる。

【0045】

通常、最高の結果をもった本発明の分散体および濃縮物を得るためには、ミキサー中の滞留時間は数分間で十分である。

分散体および濃縮物の製造は連続的であっても不連続的であってもよい。

ミキサーは液体用の噴霧供給装置および固体用のホッパー供給装置を備えている。熔融状態で供給され得る物質は、通常、オートクレ-ブ中で窒素下に溶融される。

上記の方法で、添加剤に対して100%までの収率で濃縮物を得ることができる。

【0046】

次の実施例は説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【0047】

実施例1

本発明による濃縮物のマトリックスとして用いられるオレフィンポリマーの押出成形されていない粒子を、逐次重合によって製造する。

重合で用いられる固体の触媒成分は、公開されたヨーロッパ特許出願第472946号の実施例に記載されている方法と類似の方法により製造され、前記の範囲の多孔性と表面積の特徴を有し、約3.0重量%のチタンおよび内部供与体としてのジイソブチルフタレートを含み、塩化マグネシウム上に担持された高立体特異性のチ-グラ-ナッタ触媒成分である。

【0048】

触媒システムおよび予備重合処理

重合反応器中に導入する前に、上記の固体触媒成分を、TEAL/DCPMS重量比が約10で、TEAL/Tiモル比が68になる量で、アルミニウムトリエチル（TEAL）およびジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPMS）と、-5で5分間接触させる。

次いで、第1の重合反応器に導入する前に、触媒システムを液体プロピレン中の懸濁液に20で約20分間維持することにより予備重合に付す。

【0049】

重合

重合は直前の反応器から生ずる生成物を直後の反応器に移送するための装置を備えた、一連の2つの気相反応器の中で連続的に行われる。

気相中で、水素とモノマーは所望の濃度を一定に維持するように継続的に分析され、供給される。

第1の気相重合反応器内へ予備重合した触媒システム、水素（分子量調節剤として用いた）およびガス状のプロピレンモノマーを、連続的に一定の流量で供給することにより、ポリプロピレンホモポリマーを製造する。

第1の反応器中で製造されたポリマーを、試料を除去した後、気体状のエチレンおよびブ

10

20

30

40

50

テンモノマーを供給した第2の反応器中に排出する。

反応器内に存在するポリマー粒子を、水蒸気処理に付して反応性のモノマーおよび揮発性物質を除去し、次いで乾燥する。

重合条件、反応試剤のモル比および得られたポリマーの組成を表1に示す。

【0050】

【表1】

第1の反応器		
温度	℃	70
C3	重量%	100
MFR (ASTM D 1238L)	g/10分	110
キシレン不溶物	重量%	96.5
第2の反応器		
温度	℃	65
C4 / (C2 + C4)	供給比	0.5
最終生成物		
MFR	g/10分	0.7
キシレン不溶物*	重量%	57
C2	重量%	55
C3	重量%	28
C4	重量%	17
キシレン可溶物I. V. **	dl/g	2.5
曲げ弾性率 (ASTM D 790)	Mpa	140
アイゾッド -50℃ (ASTM D 256)	J/m	N. B.
細孔容積***	mm ³ /g	290
表面積***	m ² /g	0.5

注：C2 = エチレン；C3 = プロピレン；C4 = ブテン - 1；重量% = ポリマーに対する重量による含量；I. V. = 固有粘度；N. B. = 破損せず

* 135 に調節した温度または還流条件下にo-キシレンに溶解した試料の重量。溶液を攪拌下に20分間冷却し、不溶物が析出するように25 で維持した。次いで、析出物をろ紙でろ取する。ろ過後、溶液を窒素気流下に蒸発させ、真空下に80 で1日乾燥し、秤量する。

** 秤量した試料を135 でテトラヒドロナフタレンに溶解する。この希釈溶液の流動時間をサーモスタットで135 に温度調節されたセマテック (SEMATTEC) 製の粘度計で、好適な懸濁レベルにおいて測定する。ソロモン - キウタ (Solomon - Ciuta) 方程式により固有粘度を計算する。

*** 細孔容積は、水銀多孔度測定器内の円柱状の外管を有する毛細管内の水銀のカラムの静電容量における変化を測定することにより決定された、導入水銀の容積である。装置はカルロ・エルバ製の「多孔度測定器2000」であり、表面積はソフトウェア「マ

10

20

30

40

50

イルストーン 200」に従って計算される。

【0051】

実施例 2

本発明による濃縮物のマトリックスとして用いられるオレフィンポリマーの押出成形されていない粒子を逐次重合によって製造する。

重合に用いられる固体の触媒成分は、公開されたヨーロッパ特許出願第 472946 号の実施例に記載されている方法と類似の方法により製造され、前記の範囲の多孔性と表面積の特徴を有し、約 3.5 重量%のチタンおよび内部供与体としてのジイソブチルフタレートを含み、塩化マグネシウム上に担持された高立体特異性のチーグラール-ナッタ触媒成分である。

10

【0052】

触媒システムおよび予備重合処理

重合反応器に導入する前に、上記の触媒成分を、TEAL/DCPMS 重量比が約 5 のアルミニウムトリエチル (TEAL) およびジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) と、-5 で 5 分間接触させる。

次いで、第 1 の重合反応器に導入する前に、触媒システムを液体プロピレン中の懸濁液に 20 で約 20 分間維持することにより予備重合に付す。

【0053】

重合

重合は直前の反応器から生ずる生成物を直後の反応器に移送するための装置を備えた、一連の 3 つの気相反応器の中で連続的に行われる。

20

気相中で、水素とモノマーは所望の濃度を一定に維持するように継続的に分析され、供給される。

第 1 の気相重合反応器内へ予備重合した触媒システム、水素 (分子量調節剤として用いた) およびガス状のプロピレンとエチレンを連続的に一定流量で供給することにより、プロピレン/エチレンランダムコポリマーを製造する。

第 1 の反応器中で製造されたポリマーを、試料を除去した後に気相のエチレンおよびプロピレンを供給した第 2 の反応器中に排出する。第 2 の反応器内に生成したポリマーを、エチレンおよびブテンを供給した第 3 の反応器内に排出する。

反応器内に存在するポリマー粒子を水蒸気処理に付して反応性のモノマーおよび揮発性物質を除去し、次いで乾燥する。

30

重合条件、反応物のモル比および得られたポリマーの組成を表 2 に示す。

【0054】

【表 2】

第 1 の反応器		
温度	℃	70
C2	重量%	3
MFR	g/10分	20
キシレン不溶物	重量%	95
第 2 の反応器		
温度	℃	65
C2 / (C2 + C3)	供給比	0.13
C2	重量%	20
MFR	g/10分	0.2
キシレン可溶物I. V.	dl/g	3.9
第 3 の反応器		
温度	℃	70
C4 / (C2 + C4)	供給比	0.5
C4	重量%	24
最終生成物		
MFR	g/10分	0.1
キシレン不溶物	重量%	36
C2	重量%	33
C3	重量%	62
C4	重量%	5
キシレン可溶物I. V.	dl/g	4
曲げ弾性率	MPa	40
アイゾッド -50℃	J/m	N. B.
細孔容積	mm ³ /g	270
表面積	m ² /g	0.4

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

実施例 3

本発明による濃縮物のマトリックスとして用いられるオレフィンポリマーの押出成形されていない粒子を逐次重合によって製造する。

重合に用いられる固体の触媒成分は、実施例 1 に記載の高立体特異性のチーグラ-ナッタ触媒成分であり、次の特徴を有する：

多孔度 = 0.271 cc/g

表面積 = 69 m²/g。

【 0 0 5 6 】

50

触媒システムおよび予備重合処理

重合反応器に導入する前に、上記の触媒成分を、TEAL / DCPMS 重量比が約 4 で、TEAL / Ti モル比が 6.5 になる量で、アルミニウムトリエチル (TEAL) およびジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) と、-5 で 5 分間接触させる。

次いで、第 1 の重合反応器に導入する前に、触媒システムを液体プロピレン中の懸濁液に 20 で約 20 分間維持することにより予備重合に付す。

【0057】

重合

重合は、直前の反応器から生ずる生成物を直後の反応器に移送するための装置を備えた一連の 2 つの気相反応器の中で連続的に行われる。

10

気相中で、水素とモノマーは所望の濃度を一定に維持するように継続的に分析され、供給される。

第 1 の気相重合反応器内に、予備重合した触媒システム、水素 (分子量調節剤として用いた) およびガス状のプロピレンとエチレンモノマーを連続的に一定流量で供給することにより、プロピレン / エチレンランダムコポリマーを製造する。

第 1 の反応器中で生成したポリマーを、試料を除去した後、気相のエチレンおよびプロピレンを供給した第 2 の反応器に排出する。

反応器内に存在するポリマー粒子を水蒸気処理に付して反応性のモノマーおよび揮発性物質を除去し、次いで乾燥する。

重合条件、反応物のモル比および得られたポリマーの組成を表 3 に示す。

20

【0058】

【表 3】

第 1 の反応器		
温度	℃	75
C2	重量%	3
MFR	g/10分	25
キシレン不溶物	重量%	94
第 2 の反応器		
温度	℃	60
C2 / (C2 + C3)	供給比	0.16
C2	重量%	27
MFR	g/10分	0.6
キシレン可溶物I. V.	dl/g	3.2
最終生成物		
MFR	g/10分	0.6
キシレン不溶物	重量%	36
C2	重量%	20
キシレン可溶物I. V.	dl/g	3.2
曲げ弾性率	MPa	80
細孔容積	mm ³ /g	258
表面積	m ² /g	0.3

10

20

30

【 0 0 5 9 】

実施例 4

実施例 3 の触媒システムおよび重合装置を用いてポリマーを製造する。

第 1 の気相重合反応器内に、予備重合した触媒システムおよびプロピレンガスを連続的に一定流量で供給することにより、ポリプロピレンホモポリマーを製造する。その間、プロピレンおよびエチレンを第 2 および第 3 の反応器内に供給する。

重合条件、反応物モル比および得られたポリマーの組成を表 4 に示す。

【 0 0 6 0 】

【 表 4 】

40

第1の反応器		
温度	℃	80
C3	重量%	100
MFR	g/10分	144
キシレン不溶物	重量%	98
第2の反応器		
温度	℃	60
C2 / (C2 + C3)	供給比	0.21
C2	重量%	17
MFR	g/10分	12
キシレン可溶物I. V.	dl/g	2.35
最終生成物		
MFR	g/10分	2.6
キシレン不溶物	重量%	47
C2	重量%	40
キシレン可溶物I. V.	dl/g	2.7
曲げ弾性率	MPa	80
細孔容積	mm ³ /g	231
表面積	m ² /g	0.4

10

20

30

前記の実施例1～5で製造されたポリマー粒子の試料を切断し、SEM顕微鏡で分析する。その粒子の大多数は前記のような、図1に示すような内部空隙を示す。

より高い倍率で、2つに分離したポリマー相の領域が見られる。そのうち一つは一般に前記の空隙を取り巻いている。後者のポリマー相は、弾性をもったポリマーで構成されており、熔融状態で加工工程を繰り返した後でも、残りのポリマーと混和していなかった。

【0061】

実施例5

この実施例はレオロジーが制御されたPPの適用の説明を目的としている。液体用の噴霧供給装置を備えた粉末混合ユニット(Loedige)中に、実施例3のポリマー材料7 kgを、ルペロックス(Luperox) 101 (2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン) 3 kgと共に、150 rpmの混合回転数を維持しながら導入する。3分間混合した後、濃縮物を排出すると、ルペロックス101を30重量%含み自由流動性の物質を得る。このようにして得られた濃縮物を0.3重量%の量で、250 で、45 mm二軸スクリー押し機(Marris)中のモブレン(Moplen) YD50G (Monntell、MFR<0.3 g/10分を有するPPホモポリマー)に加える。このようにして得られた顆粒はMFR=7 g/10分を有する。

40

【0062】

実施例6

50

この実施例は、架橋したシランのケーブルにおける適用の説明を目的としている。実施例 2 のポリマー材料をシルキャット (Silcat) VS-735/1 (Witco 製ビニルトリメトキシシラン) 3.5 重量%と共に、密閉したドラム中で回転混合して、乾燥し、流動性を有する分散体を得る。分散した直後に、ペレットの形態の LL18KFA (シェル、密度 = 0.918 g/cc、MFR = 1 g/10 分を有する LLDPE) 70 重量%と共に混合し、45 mm 単軸スクリーケーブル押出し機に供給する。軸温度は 160 ~ 220 の間 (5 ゾーン) であり、クロス - ヘッドとダイの温度はそれぞれ 230 と 250 である。直径 1.38 mm の銅の心線のソリッドコアーに押し出し成形すると、すばらしく滑らかなケーブル表面を示す絶縁ケーブルが製造される。この絶縁体はケーブルを 90 の熱水中に 4 時間浸漬した後、水で硬化される。剥された絶縁体について表 5 に示された性質が測定される。

10

【0063】

【表 5】

測定した性質	単位	値
破断点引っ張り強度 (ASTM D 412)	MPa	20
破断点伸び (ASTM D 412)	%	455
200℃における熱間硬化試験 (15分、20 N/cm ² IEC 540)	%	50

20

【0064】

実施例 7

この実施例は、架橋したシランのケーブルにおける適用の説明を目的としている。実施例 1 のポリマー材料を、シルキャット VS-735/1 (Witco 製) 1.5 重量%と共に、密閉したドラム中で回転混合して、乾燥し、流動性を有する分散体を得る。分散した直後に、45 mm 単軸スクリーケーブル押出し機に供給する。軸温度は 160 ~ 220 の間であり (5 ゾーン)、クロス - ヘッドとダイの温度はそれぞれ 230 と 250 である。直径 1.38 mm の銅の心線のソリッドコアーに押し出し成形すると、すばらしく滑らかなケーブル表面を示す絶縁ケーブルが製造される。この絶縁体はケーブルを 90 の熱水中に 4 時間浸漬した後、水で硬化される。剥された絶縁体について表 6 に示された性質が測定される。

30

【0065】

【表 6】

測定した性質	単位	値
破断点引っ張り強度	MPa	22
破断点伸び	%	623
200℃における熱間硬化試験 (15分、20 N/cm ²)	%	30
250℃における熱間硬化試験 (15分、20 N/cm ²)	%	30

40

【0066】

実施例 8

この実施例は、可塑化 TPO ホイルの説明を目的としている。

実施例 3 のポリマー材料 16 kg を、セルティス (Celtis) 902 (工業用油) 4 kg と共に、密閉したドラム中で 5 分間回転混合して、乾燥し流動性を有する濃縮物を得る。この濃縮物を 10 kg/時間で、800 mm の大型カーストダイを備えた 6

50

0 mm単軸スクリュウ押し機（B a n d e r a、イタリア）中に、同時に10 kg / 時間で供給される実施例3のポリマー材料（それ自体）と共に供給する。採用された軸温度のプロフィールは150 ~ 200 である。厚さ1.2 mmの滑らかなホイルが得られる。このホイルの性質は、同じ押し機に20 kg / 時間で供給された実施例3の可塑化されていない材料で製造されたホイルと、表7で比較されている。

【0067】

【表7】

		実施例3からのホイル	可塑化したホイル
測定した性質	単位	値	値
破断点引っ張り強度	MPa	21	17
破断点伸び	%	600	900
ショアー硬度A (ASTM D 2240)	---	90	80

10

【0068】

実施例9

この実施例は押し成形および射出成形に適用するための、ダイナミックにパーオキサイド架橋したTPOの説明を目的としている。実施例3のポリマー材料20 kgを、トリアリルイソシアヌレート（架橋補助剤）0.4 kgおよびルペロクス101（液状過酸化物）0.25 kgと共に、密閉したドラム中で5分間回転混合して、乾燥し流動性を有する分散体を得る。この物質を6 kg / 時間で、45 mm二軸スクリュウ押し機（M a r i s、イタリア）中に、同時に14 kg / 時間で供給される実施例3のポリマー材料と共に供給する。用いられた軸温度のプロフィールは150 ~ 200 である。ペレットが圧縮成形され、見出された性質を表8に示す。

20

【0069】

【表8】

		実施例3の材料	ダイナミックにX-架橋したTP0
測定した性質	単位	値	値
23℃での100%残留伸び (ASTM D 412)	%	45	30
70℃での100%残留の伸び	%	48	25
100℃での100%残留伸び	%	40	24
破断点引っ張り強度	MPa	21	16
破断点伸び	%	600	560
ショアー硬度A	---	90	90

30

40

【0070】

実施例10

この実施例は押し成形および射出成形に適用するための、可塑化され、ダイナミックにパーオキサイド架橋したTPOの説明を目的としている。

実施例3の材料16 kgを、セルテイス911（可塑剤油）4 kg、およびルペロクス101（過酸化物）0.25 kgおよびトリアリルイソシアヌレート（架橋補助剤

50

） 0 . 8 k g と共に、密閉したドラム中で 5 分間回転混合して、乾燥し、流動性を有する濃縮物を得る。この濃縮物を 1 8 k g / 時間で、4 5 m m 二軸スクリュウ押し機（M a r i s 、イタリア）中に供給する。採用された軸温度のプロフィールは 1 5 0 ~ 2 2 0 である。ペレットが圧縮成形され、見出された性質を表 9 に示す。

【 0 0 7 1 】

対照試験

添加剤がポリマー粒子の空隙中に吸着されていることを確認するために、次の試験を行う。

実施例 2 のポリマー 3 0 g を、メチレンブルー着色剤の 5 % 溶液と共に、密閉したガラス製フラスコ中で 1 分間穏やかに振る。その後、フラスコの中身を白色の実験用吸水紙上にあける。材料は乾燥していて、汚れていないように見える。ある球体は完全に白かまたは不透明に見え、ある球体は薄青く見える。これらの球体のいくつかをマイクロナイフで半分に切断し、顕微鏡で観察する。白い球体は内部が白い固体で均一に見える。薄青い球体は空で、核の内部が青く見える。液体溶液が、液体の有意な量を表面上に残さないでポリマー粒子の内部に移動しているというのが結論である。

10

【 0 0 7 2 】

【表 9】

		ダイナミックにX-架橋し、 可塑化されたTP0
測定した性質	単位	値
23℃での100%残留伸び	%	27
100℃での100%残留伸び	%	28
破断点引っ張り強度	MPa	13
破断点伸び	%	750
ショアー硬度A	---	70

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

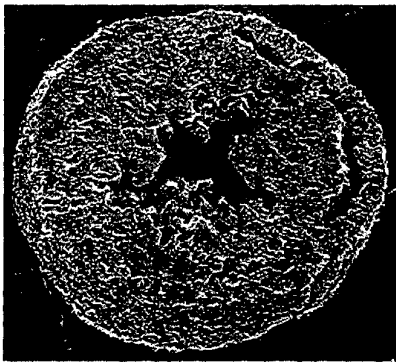
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/22732 A1

- (51) International Patent Classification: C08L 23/10, C08J 3/20, 3/22 (74) Agents: GAVERINI, Gaetano et al.; Basell Poliolefine Italia S.p.A., Intellectual Property, Via Pergolesi, 25, I-20124 Milano (IT).
- (21) International Application Number: PCT/EP01/10276 (81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, CO, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, US, ZA.
- (22) International Filing Date: 6 September 2001 (06.09.2001) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 00203184.7 15 September 2000 (15.09.2000) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): BASELL-TECH USA INC. [US/US], Suite 1704, 300 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19803 (US).
- (72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant (for US only): ZUCCHELLI, Ugo [IT/IT], Via Rondona, 40/1, I-44018 Vigarano Pieve (IT).
- Declarations under Rule 4.17:**
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AU, BR, CA, CN, CO, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, ZA, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following designations AU, BR, CA, CN, CO, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, ZA, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

[Continued on next page]

(54) Title: NONEXTRUDED DISPERSIONS AND CONCENTRATES OF ADDITIVES ON OLEFIN POLYMERS



(57) Abstract: A dispersion of one or more additives to be used in the processing of olefin polymers or copolymers, said dispersion comprising nonextruded particles of olefin polymers containing at least two immiscible polyolefinic phases and having internal voids partially or totally filled by the said additive or additives.

WO 02/22732 A1

WO 02/22732 A1

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

NONEXTRUDED DISPERSIONS AND CONCENTRATES OF ADDITIVES ON OLEFIN POLYMERS

The present invention concerns dispersions and concentrates of additives, which can be used in processing polymers, particularly olefin polymers. It is known that in order to obtain better dispersion of additives in the finished polymeric products, and optimize the properties imparted to said finished products, it is preferable, and sometime necessary, to add the additives to the polymer in form of suitably prepared dispersions or concentrates.

Said dispersions or concentrates are generally obtained by dispersing from relatively low to high concentrations of the additives in materials which are compatible with the polymer materials constituting the finished products. In order to obtain the best usage economy, the concentrates should contain the highest possible quantity of additive while allowing an effective dispersion of the additive to be reached when said concentrates are diluted in polymer materials to obtain the finished products. For this purpose, the solution most commonly used in the art consists of coextruding the additive with a polymer compatible with the polymer materials which constitute the finished product, thus obtaining a concentrate in the form of pellets.

Said pellets are prepared in such a way that they can be used directly in the polymer processing plants.

On the other hand, in the field of olefin polymerization are taking hold, at the present time, some processes by which one can produce polymer particles in regular form, particularly spheroidal ones, and with a controlled particle size distribution.

Said polymer particles, because of their high flowability and absence of fines, can be used directly in the polymer processing plants and represent an economical alternative to the use of pellets. Further, single screw extruders are not designed to handle liquid or low melting additives. Above a concentration of 5-7 weight % of an additive a screw slipping occurs, which leads to a variable quality and a low yield in extruder production.

Moreover, one must remember that extrusion often leads to degradation, and therefore loss, of some of the additive used in preparing concentrates. Therefore, the need for additive dispersions and concentrates obtained directly from the above mentioned polymer particles, thus eliminating the extrusion stage, is strongly felt.

Said dispersions and concentrates should satisfy the typical requirements established in the relevant art, in particular:

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

- 1) high additive content in the case of concentrates;
- 2) ability of producing good dispersion of the additives when the concentrates are diluted in the polymer to be processed;
- 3) possibility of being used directly in the polymer transformation plants;
- 4) good storage stability and resistance to damage during transport and processing.

Useful solutions to this problem have been already disclosed in published European patent applications EP 290 149 and EP 459 208 and in US patents No. 5 231 119 and 5 326 962.

All these solutions have in common the fact of using polymer particles substantially consisting of a single polymer phase, selected from homopolymers and copolymers. Moreover, the said homopolymers and copolymers are characterized by a relatively high degree of crystallinity, and consequently, relatively high levels of melting temperature and heat of fusion, which limit their ability of producing good dispersions by mixing the concentrates with other polymers in the molten state. This problem can become dramatical when the said concentrates of the prior art are added to polymers with different crystalline structures or low degrees of crystallinity, as the compatibility between the two kinds of polymers (i.e. the polymer present in the concentrate and the polymer mixed with the concentrate) can become even very low.

Obviously, another limit of the said solutions is that generally the crystalline polymers are rigid and lack softness, so that they would adversely affect the mechanical properties of the polymers mixed with the concentrate, when flexibility and softness are desired.

Therefore it would be useful and desirable to obtain dispersions and concentrates from polymer particles containing two or more different polymeric phases, in order to optimize their compatibility with a large range of polymers, both in terms of miscibility and mechanical properties. This effect could be achieved to the maximum level by using the so called "polymer alloys" wherein the polymer phases are very finely and homogeneously dispersed, thus generating a polymer material which behaves, from many respects, as a single-phase polymer having intermediate properties between its components.

However in the prior art there is no appreciation of the possibility of preparing nonextruded dispersions and concentrates by using these kinds of polymer materials. In fact such polymer materials are generally prepared by sequential polymerization processes, wherein the various polymer phases are caused to grow and accumulate on the polymer particles produced in the preceding polymerization step(s), so that it is common belief that the subsequently added

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

polymer phases tend to cover the surface and fill the voids of the growing polymer particle, thereby reducing drastically the presence of pores and cracks. Actually, the so obtained polymer particles show a relatively smooth surface.

However it has now been found that when such polymer materials are prepared by using certain kinds of polymerization catalysts, preferably carrying out one or more polymerization steps in gas phase, the resulting particles, even if having a rather smooth surface, result to be permeable to liquid additives due to the presence of through-going channels, making it possible for said liquid additives to penetrate inside the particles and fill, partially or totally, the internal voids that are present in such particles as another effect caused by the use of the said polymerization catalyst.

The only document known to the applicant wherein nonextruded polymer particles with an internal cavity are disclosed, is US-A-4,724,225. However such document, even if suggesting the use of such particles for dispersing liquid additives, does not disclose or suggest how to produce dispersions or concentrates on polyolefin particles containing two or more different polymeric phases.

The distinction between dispersion and concentrate is purely based on the amount of dispersed additive. While the term "dispersion" is used here to define materials wherein the dispersed additive content is comprised in a wide range, indicatively from 0.5% up to 25% by weight, the term "concentrate" is used to define dispersions preferably containing at least 5% by weight of dispersed additive.

The object of the present invention, therefore, is to obtain a dispersion of one or more additives, in particular liquid or low melting additives, to be used in the processing of olefin polymers or copolymers, said dispersion comprising nonextruded particles of olefin polymers containing at least two immiscible polyolefinic phases and having internal voids partially or totally filled by the said additive or additives, wherein the amount of additive or additives present in the said internal voids is from 0.5 to 25% by weight, preferably from 0.5 to 20% by weight, with respect to the total weight of the dispersion.

A more specific object of the present invention is to obtain such dispersion in form of a concentrate of one or more additives, in particular liquid or low melting additives, to be used in the processing of olefin polymers or copolymers, said concentrate comprising nonextruded particles of olefin polymers containing at least two immiscible polyolefinic phases and having internal voids partially or totally filled by the said additive or additives,

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

wherein the amount of additive or additives present in the said internal voids is from 5 to 25% by weight, preferably from 10 to 20% by weight, with respect to the total weight of the concentrate.

Nonextruded particles as used herein means as-polymerized particles not subjected to processing or treatments after polymerization. They can be however subjected to the typical treatments usually employed to inactivate the catalyst residues and wash the polymer, like steam treatments.

The said olefin polymer particles constitute the matrix of the dispersion or concentrate, as they contain the additives in the previously specified amounts. They are preferably spherical or spheroidal particles. Their average particle size and particle size distribution are preferably in the same ranges as defined hereinafter for the final dispersions or concentrates. In fact such features are substantially maintained unaltered from the polymer particles to the concentrates obtained from them.

As the said polymer particles are obtainable as a direct product of polymerization, and the polymerization conditions in different points of the polymerization reactor and at different times along the polymerization run are subject to slight fluctuations, the structure of the single particles can vary in terms of shape and volume of the internal voids, so that the content of additives can be different from particle to particle. However when the amount of additive present in the dispersion or concentrate is determined by weighting a significative sample (for instance not less than 0.5 g of dispersion or concentrate), the above said amounts of additive are found.

For "internal voids" it is meant that such voids are substantially closed inside the polymer particles, except that they communicate with the surface of the particle via through - going channels, in particular pores and/or cracks. Such channels are permeable to liquids and make it possible to fill the internal voids.

The presence of voids in the polymer particles is also revealed by the fact that, before being filled with the additives, such particles show an average pore volume and surface area, measured with the instrument "Porosimeter 2000", using the software "Milestone 2000" (both from C. Erba Instruments), generally falling in the following ranges:

- pore volume: 100 – 500 mm³/g;
- surface area: 0.1 – 10 m²/g.

The shape of such voids, in particular the fact that they are internal voids in the previously

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

defined sense, becomes immediately evident when the polymer particles are sectioned and subjected to microscopical inspection.

From particle to particle, the voids can result to be made up of a single cavity, (approximately in the center of the particle), and/or interconnected systems of cavities randomly, radially or concentrically distributed inside the particle. An example is shown in Figure 1, which is a SEM picture of a sectioned particle having diameter of about 2.5 mm.

Thanks to the said structure of the polymer particles, the dispersions and concentrates obtained from them result to be substantially dry on the surface and highly flowable, even when the additive is liquid at room temperature. Therefore the dispersions and concentrates of the present invention are substantially free from swollen and liquid layers on their outside surface, as demonstrated by the fact that they are highly flowable and suitable to be handled in conventional apparatuses for feeding polymers into processing plants.

For "immiscible phases" it is meant that it is possible to detect, for instance by microscopy, a continuous or discontinuous interface between such phases.

The said interface can be continuous when the concerned phases form a co - continuous structure, while it is discontinuous when the phases are dispersed in separate domains.

As previously said, the best overall properties are obtained when the polymer particles constituting the matrix of the dispersion or concentrate is made of or comprises a polymer alloy.

The polymer alloys are generally characterized by the fact that, after at least one stage of processing in the molten state (for instance extrusion, injection molding), the immiscible phases are capable of constituting a co - continuous structure, or a structure where the dispersed immiscible phases are in form of particles (domains) with an average particle size smaller than 5 μm , preferably smaller than 2 μm , or a co - continuous structure containing also the said domains.

In the nonextruded polymer particles the immiscible phases can constitute relatively larger domains.

Preferred values of particle size, size distribution and flowability for the dispersions and concentrates of the present invention are:

- average particle size: 500– 7000 microns;
- particle size distribution: >95% by weight between 1000 – 4000 microns;
- flowability 5 – 20 sec..

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

Flowability is the time needed for 100 g of polymer particles to flow through a funnel with an outlet hole of 1.27 cm in diameter, the walls of which are inclined of 20° with respect to the vertical direction.

When the olefin polymer particles used as the matrix of the dispersion or concentrate are spherical or spheroidal (which is a preferred case), the dispersions or concentrates result to be in form of spherical or spheroidal form as well.

Generally, the olefin polymers that can constitute the immiscible polyolefinic phases in the dispersions and concentrates of the present invention are polymers or copolymers, and their mixtures, of $R-CH=CH_2$ olefins where R is a hydrogen atom or a C_1-C_8 alkyl radical, or an aryl (in particular phenyl) radical. Particularly preferred are the following polymers:

- a) isotactic, mainly isotactic or atactic propylene homopolymers, the isotactic homopolymers having preferably an isotactic index higher than 80;
- b) crystalline copolymers of propylene with ethylene and/or C_4-C_{10} α -olefins of the above formula, where R is a C_2-C_8 alkyl or an aryl (in particular phenyl) radical, such as for example 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 4-methyl-1-pentene, wherein the total comonomer content ranges from 0.05% to 20% by weight, or mixtures of said copolymers with isotactic or mainly isotactic propylene homopolymers;
- c) elastomeric copolymers of ethylene with propylene and/or a C_4-C_{10} α -olefin of the said formula, generally containing from 20 to 80% by weight of ethylene, and optionally containing minor quantities (indicatively, from 0.5 to 15% by weight) of a diene, such as butadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, ethylidene-norbornene;
- d) homopolymers and copolymers of ethylene, in particular HDPE, LDPE, LLDPE;
- e) styrene polymers.

Preferred values of Melt Flow Rate (MFR, according to norm ISO 1238L) and xylene soluble intrinsic viscosity $[\eta]$ for the said olefin polymers and their mixtures are:

MFR: 0.05 – 3000 g/10 min.;

Xylene soluble intrinsic viscosity $[\eta]$: 0.5 – 7.5 dl/g.

In the olefin polymer particles used as the matrix of the dispersion or concentrate the total quantity of polymerized ethylene, when present, is preferably from 15% to 35% by weight, more preferably from 20 to 35% by weight.

Preferred examples of olefin polymers constituting the matrix of the dispersions and concentrates of the present invention are the heterophasic compositions comprising, in parts

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

by weight:

- A) 10-60, preferably 10-50 and more preferably 20-40 of homopolymer of propylene with isotactic index greater than 80, preferably from 85 to 98, or of a copolymer of propylene with ethylene, or a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefin where R is a 2-8 carbon alkyl radical or a combination thereof, which copolymer contains over 85%, preferably from 90 to 99% by weight of propylene, and has an isotactic index higher than 80;
- B) 0-40, preferably 0-30, more preferably 2-15, of a copolymer fraction containing ethylene, insoluble in xylene at room temperature (about 23 °C);
- C) 30-80, preferably 30-70, more preferably 40-70, of a copolymer fraction of ethylene and (i) propylene or (ii) another $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -olefin, where R is a 2-8 carbon alkyl radical, or (iii) a combination thereof, optionally with minor amounts of a diene (such as butadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, ethylidene-norbornene), containing from 20 to 80% by weight, preferably 25-75%, more preferably 25-70% by weight of ethylene, said fraction being also soluble in xylene at room temperature.

In such compositions, the component (A) constitutes one immiscible phase, and components (B) and (C) can be separated into two immiscible phases or form together a single immiscible phase. The said compositions are preferably in form of polymer alloy, in the previously defined sense.

The total quantity of copolymerized ethylene is preferably from 15% to 35% by weight, more preferably from 20 to 35% by weight.

Component (B) is preferably a copolymer of ethylene with the same α -olefins present in (C). Preferably the amount of ethylene in (B) is of 40% or 50% by weight or more, in particular 80% by weight or more.

Said compositions, moreover, have a flexural modulus of less than 1000 MPa, preferably less than 700 MPa, generally from 20 to 500 MPa.

The diene, when present, is typically in an amount of from 0.5 to 10% by weight with respect to the weight of (B)+(C).

The additives to be added to the matrix to obtain the dispersions and concentrates of the present invention should be liquid at room temperature or at a temperature lower than the melting or softening point of the olefin polymer constituting at least one of the phases (preferably at least one continuous phase) in the matrix. Preferably the additives should be liquid at a temperature at least 20°C lower than the melting or softening point of at least one

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

of the said phases.

It is however to be considered that also additives which, in pure state, are not liquid at such temperatures can be used, as they can be added in form of solutions or eutectic mixtures with other additives or substances that can act as solvents or produce mixtures having a lower melting point.

In alternative, such additives, in particular process coadiuvants and modifiers, colors, may be dispersed in form of fine particles in a liquid carrier to give a suspension. The carriers generally contain surfactants to disperse the additive, diluents to control viscosity, and various other substances to aid compatibility in various resins and reduce settling. Preferably the average size of the said particles in the suspension is equal to or higher than 1 μm .

The term "additive" is meant to embrace any substance that can be added to a base polymer to modify its structure and/or properties, therefore any distinction between additives and other substances generally added to polymers is not valid in the case of the present invention. Examples of such additives are hereinafter given.

1) Stabilisers.

Specific examples of stabilizers are:

- antacids, such as sodium lactate (concentrate aqueous solution) and epoxidized soybean oil;
- light and thermal stabilizers, such as hindered amines, oligomeric polysiloxane hindered amines, low basicity N-methyl or N-alkyl hindered amines, for instance polymethylpropyl 3-oxy-[4(2,2,6,6 tetramethyl) piperidiny] siloxane or bis-(1-octyloxy-2,2,6,6,tetramethyl-4-piperidiny)sebacate or N-butyl-2,2,6,6-teramethyl-4-piperidinamine or 4-amino-2,2,6,6-tetra methylpiperidine;
- antioxidants, such as phenols and phosphites, for instance polydialkylsiloxanes containing siloxy units having pendant sterically hindered phenols, or tri(nonyl phenyl) phosphite or octyl diphenyl phosphite;
- thermal stabilizers such as thioesters and thioethers, for instance pentaerythrityl hexylthiopropionate or dilauryl thiodipropionate;

2) Processing coadiuvants and modifiers.

Specific examples are:

- lubricant and antistatic agents, as for example glyceryl monostearate, waxes and paraffin oils and ethoxylated amines;

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

- molecular weight and rheology modifiers, such as peroxides (for instance dicumylperoxide; tert. Butylcumylperoxide; di(tert.butylperoxy isopropyl)benzene; 2,5-dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexane; di(tert.butyl)peroxide; 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa cyclononane);
- coupling and crosslinking agents, such as maleic anhydride and vinyl trimethoxy silane; amino silanes; bifunctional polysulfidic organosilanes; organic titanates;
- silicone oils and other silicon based additives; such as polydimethylsiloxanes or modified amino, epoxy or methacrylate polydimethylsiloxanes;
- plasticizers, for instance hydrocarbon oils, poly- α -olefin oligomes, esters, phosphates, that are incorporated into thermoplastic blends composition to improve flexibility, low temperature properties, sealing, processability and other properties; in particular, aromatic, naphthenic and paraffinic oils; α -alkene oligomers liquid at room temperature; liquide adipates, tallates, sebacates, oleates, glutarates, trimellitates, citrates; 2-ethylhexyl diphenyl phosphate and triaryl phosphate ester;
- anti-fogging and antistatic agents (for example sorbitan esters, glycerol esters, glycerol fatty acid esters, alkyl sulphonates, penta-erythritol esters, ethoxylated synthetic amines, polyoxyethylene sorbitan laurate, glycerol oleate);
- crosslinking coagents such triallylcyanurate, triallylisocyanurate, triallylphosphate, triallyltrimellitate, diallylphthalate, pentaerythritol triacrylate, liquid polybutadiene, isophoronmaleamic acid (IPM);
- dyes and liquid colour pastes.

The nonextruded particles of olefin polymers to be used in the preparation of the dispersions and concentrates of the present invention can be prepared by sequential polymerization in at least two polymerization steps. Such polymerization is carried out in the presence of stereospecific Ziegler-Natta catalysts. An essential component of said catalysts is a solid catalyst component comprising a titanium compound having at least one titanium-halogen bond, and an electron-donor compound, both supported on a magnesium halide in active form. Another essential component (co-catalyst) is an organoaluminum compound, such as an aluminum alkyl compound.

An external donor is optionally added.

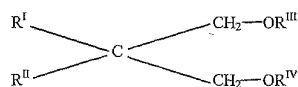
The solid catalyst components used in said catalysts comprise, as electron-donors (internal donors), compounds selected from the group consisting of ethers, ketones, lactones,

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

compounds containing N, P and/or S atoms, and esters of mono- and dicarboxylic acids. Particularly suitable electron-donor compounds are phthalic acid esters, such as diisobutyl, dioctyl, diphenyl and benzylbutyl phthalate.

Other particularly suitable electron-donor compounds are 1,3-diethers of formula:



wherein R^I and R^{II} are the same or different and are C₁-C₁₈ alkyl, C₃-C₁₈ cycloalkyl or C₇-C₁₈ aryl radicals; R^{III} and R^{IV} are the same or different and are C₁-C₄ alkyl radicals; or are the 1,3-diethers in which the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure made up of 5, 6, or 7 carbon atoms, or of 5-n or 6-n' carbon atoms, and respectively n nitrogen atoms and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2 and n' is 1, 2, or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic structure), and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures and substituted with one or more of the above mentioned substituents that can also be bonded to the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

Ethers of this type are described in published European patent applications 361493 and 728769.

Representative examples of said diethers are 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropane, 9,9-bis (methoxymethyl) fluorene.

In the solid catalyst component the titanium compound, expressed as Ti, is generally present in an amount from 0.5 to 10% by weight. The quantity of electron-donor compound which remains fixed on the solid catalyst component generally is 5 to 20% by moles with respect to the magnesium dihalide.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

The titanium compounds which can be used for the preparation of the solid catalyst component are the halides and the halogen alcoholates of titanium. Titanium tetrachloride is the preferred compound.

The active form of magnesium halide in the solid catalyst component can be recognized by the fact that in the X-ray spectrum of the catalyst component the maximum intensity reflection appearing in the spectrum of the nonactivated magnesium halide (having a surface area smaller than $3 \text{ m}^2/\text{g}$) is no longer present, but in its place there is a halo with the maximum intensity shifted with respect to the position of the maximum intensity reflection of the nonactivated magnesium dihalide, or by the fact that the maximum intensity reflection shows a width at half-peak at least 30% greater than the one of the maximum intensity reflection which appears in the spectrum of the nonactivated magnesium halide. The most active forms are those where the above mentioned halo appears in the X-ray spectrum of the solid catalyst component.

Among magnesium halides, the magnesium chloride is preferred. In the case of the most active forms of magnesium chloride, the X-ray spectrum of the solid catalyst component shows a halo instead of the reflection which in the spectrum of the nonactivated chloride appears at $2.56 \text{ \AA}$.

The Al-alkyl compounds used as co-catalysts comprise the Al-trialkyls, such as Al-triethyl, Al-triisobutyl, Al-tri-n-butyl, and linear or cyclic Al-alkyl compounds containing two or more Al atoms bonded to each other by way of O or N atoms, or SO_4 or SO_3 groups.

The Al-alkyl compound is generally used in such a quantity that the Al/Ti ratio be from 1 to 1000.

The electron-donor compounds that can be used as external donors include aromatic acid esters such as alkyl benzoates, and in particular silicon compounds containing at least one Si-OR bond, where R is a hydrocarbon radical.

Examples of silicon compounds are $(\text{tert-butyl})_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_2$, $(\text{cyclohexyl}) (\text{methyl}) \text{Si} (\text{OCH}_3)_2$, $(\text{phenyl})_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_2$ and $(\text{cyclopentyl})_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_2$. 1,3-diethers having the formulae described above can also be used advantageously. If the internal donor is one of these diethers, the external donors can be omitted.

In order to obtain the compositions of the invention in flowable spherical particles having the said internal voids and permeability, it is critical that the solid catalyst component present the following properties:

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

surface area less than $100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferably from 50 to $80 \text{ m}^2/\text{g}$;

porosity: from 0.25 to 0.4 cc/g ;

both surface area and porosity being determined with the B.E.T. method (for instance by using a SORPTOMATIC 1800 - C. Erba).

The catalyst component can be prepared, for example, with the following methods.

A magnesium chloride adduct with alcohols, containing generally 3 moles alcohol per mole MgCl_2 , is obtained in spherical particles by emulsifying the adduct, in the molten state, in an inert hydrocarbon liquid immiscible with the adduct, and then cooling the emulsion very quickly in order to cause a solidification of the adduct in spherical particle form.

The particles then undergo a partial dealcoholation by way of a heating cycle at temperatures from 50°C and 130°C , which brings the alcohol content from 3 to 1-1.5 moles per mole MgCl_2 .

The adduct is then suspended in cold TiCl_4 (typically at 0°C), at a concentration of 40-50 g/l, and then brought to $80 - 135^\circ\text{C}$ where it is maintained for 1 - 2 hours.

An electron-donor compound is added to the TiCl_4 .

The excess TiCl_4 is separated hot by way of filtration or sedimentation, and the treatment with TiCl_4 and, optionally, with the electron-donor compound, is repeated one or more times; afterwards, the solid is washed with an inert solvent (for example, heptane or hexane) and then dried.

The catalyst component thus obtained presents the following characteristics:

surface area less than $100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferably from 50 to $80 \text{ m}^2/\text{g}$;

porosity: from 0.25 to 0.4 cc/g ;

a pore volume distribution wherein more than 50% of the total volume of said pores have a radius greater than $100 \text{ \AA}$;

X-ray spectrum: presence of halo with maximum intensity at 2ζ angles from 33.5° and 35° , and where there is no reflection at $2\zeta = 14.95^\circ$.

Examples of these catalyst components and of heterophasic compositions prepared by using them in sequential polymerization are reported in European published patent applications 395083, 400333 and 472946.

As previously said, the polymerization process can be carried out in at least two sequential steps, wherein the polyolefinic phases are prepared in separate subsequent steps, operating in each step, except the first step, in the presence of the polymer formed and the catalyst used in

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

the preceding step. The catalyst is generally added only in the first step, however its activity is such that it is still active for all the subsequent step(s).

The regulation of the molecular weight is carried out by using known regulators, hydrogen in particular.

By properly dosing the concentration of the molecular weight regulator in the relevant steps, the previously described MFR and $[\eta]$ values are obtained.

The whole polymerization process, which can be continuous or batch, is carried out following known techniques and operating in liquid phase, in the presence or not of inert diluent, or in gas phase, or by mixed liquid-gas techniques. It is preferable to operate in gas phase. Generally there is no need for intermediate steps except for the degassing of unreacted monomers.

Reaction time, pressure and temperature relative to each step are not critical, however it is best if the temperature is from 20 to 100 °C. The pressure can be atmospheric or higher.

The catalysts can be pre-contacted with small amounts of olefins (prepolymerization).

Depending on the physical state of the substances which are used as additives, one can use different variations in the preparation process of the concentrates.

If one uses liquid substances at room temperature, they can be added as such or with adequate diluents to the polymer particles constituting the matrix of the dispersions and concentrates.

If one uses substances which melt at temperatures lower than the melting or softening point of at least one of the polymer phases which make up the matrix of the dispersions and concentrates, said substances can be added in the molten state.

It is preferable to use materials which are liquid or when melted have a viscosity lower than 10 P.

In any case, the concentrates of the present invention can be prepared very simply, by feeding the matrix polymer particles and at least one additive in normal mixers for powders, and mixing for the desired residence time.

The preferred mixers are those having a velocity from about 150 rpm (for mixers with an internal volume of about 130 liters), up to 500 rpm (for mixers with a smaller internal volume of up to about 10 liters) which are thermoregulated. The use of thermoregulated mixers is particularly recommended in order to optimize and control the viscosity of the liquids and the meltable substances.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

Normally, in order to obtain the dispersions and concentrates of the present invention with the best results, residence times in the mixers of a few minutes are sufficient.

The preparation of the dispersions and concentrates can be continuous or discontinuous.

The mixers are equipped with spray-feeders for the liquids, and hopper-feeders for the solids. The substances which can be fed in the molten state are normally melted in autoclaves under nitrogen.

With the processes described above it is possible to obtain concentrates with yields up to 100% with respect to the additives.

The following examples are given to illustrate and not limit the present invention.

Example 1

Nonextruded particles of olefin polymers to be used as matrix of concentrates according to the present invention are prepared by sequential polymerization.

The solid catalyst component used in polymerization is a highly stereospecific Ziegler-Natta catalyst component supported on magnesium chloride, containing about 3.0% by weight of titanium and diisobutylphthalate as internal donor, prepared by analogy with the method described in the examples of European published patent application 472946 and having the characteristics of porosity and surface area in the range previously described.

CATALYST SYSTEM AND PREPOLYMERIZATION TREATMENT

Before introducing it into the polymerization reactors, the solid catalyst component described above is contacted at -5 °C for 5 minutes with aluminum triethyl (TEAL) and dicyclopentylmethoxysilane (DCPMS), in a TEAL/DCPMS weight ratio equal to about 10 and in such quantity that the TEAL/Ti molar ratio be equal to 68.

The catalyst system is then subjected to prepolymerization by maintaining it in suspension in liquid propylene at 20 °C for about 20 minutes before introducing it into the first polymerization reactor.

POLYMERIZATION

The polymerization is carried out in continuous in a series of 2 gas phase reactors equipped with devices for the transfer of the product coming from the reactor immediately preceding to the one immediately following.

In gas phase the hydrogen and the monomer(s) are analyzed in continuous and fed in such a manner that the desired concentration be maintained constant.

Into the first gas phase polymerization reactor a polypropylene homopolymer is produced by

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

feeding in a continuous and constant flow the prepolymerized catalyst system, hydrogen (used as molecular weight regulator) and propylene monomer in the gas state.

The polymer produced in the first reactor is discharged in the second reactor where, after a sample is removed, ethylene and butene monomers in the gas state are fed.

The polymer particles exiting the reactors are subjected to a steam treatment to remove the reactive monomers and volatile substances, and then dried.

Polymerization conditions, molar ratio of the reactants and composition of the polymers obtained are shown in Table 1.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

TABLE 1

FIRST REACTOR		
Temperature	°C	70
C3	wt%	100
MFR (ASTM D 1238 L)	g/10 min.	110
Xylene insoluble	wt%	96.5
SECOND REACTOR		
Temperature	°C	65
C4/(C2+C4)	Feed ratio	0.5
FINAL PRODUCT		
MFR	g/10min.	0.7
Xylene insoluble*	wt%	57
C2	wt%	55
C3	wt%	28
C4	wt%	17
Xilene soluble I.V.**	dl/g	2.5
Flexural modulus (ASTM D 790)	Mpa	140
Izod – 50°C (ASTM D 256)	J/m	N.B.
Pore volume***	mm ³ /g	290
Surface area***	m ² /g	0.5

Note: C2 = ethylene; C3 = propylene; C4 = butene-1; wt% = content by weight with respect to the polymer; I.V. = Intrinsic Viscosity; N.B. = No Break.

* A weighed amount of sample is dissolved in ortho-xylene at 135°C controlled temperature or under reflux conditions. The solution is cooled under agitation in 20 minutes and maintained at 25°C so that the insoluble material precipitates. The precipitate is then filtered with paper filter. After filtration, the solution is evaporated under nitrogen flux, dried under vacuum at 80 °C for 1 day and weighed.

** A weighed amount of the sample is dissolved in tetrahydronaphtalene at 135°C. The

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

flow time of this diluted solution is determined in a suitable suspended level viscosimeter supplied by SEMATECH which is thermostated at 135°C temperature. Intrinsic viscosity is calculated by Solomon-Ciuta equation.

*** The pore volume is the volume of mercury introduced, as determined by measuring the change in capacitance of the column of mercury in the capillary with a cylindrical outer tube in the mercury porosimeter. The apparatus is a "Porosimeter 2000" from Carlo Erba, the surface area is calculated according to the software "Milestone 200".

Example 2

Nonextruded particles of olefin polymers to be used as matrix of concentrates according to the present invention are prepared by sequential polymerization.

The solid catalyst component used in polymerization is a highly stereospecific Ziegler-Natta catalyst component supported on magnesium chloride, containing about 3.5% by weight of titanium and diisobutylphthalate as internal donor, prepared by analogy with the method described in the examples of European published patent application 472946 and having the characteristics of porosity and surface area in the described ranges.

CATALYST SYSTEM AND PREPOLYMERIZATION TREATMENT

Before introducing it into the polymerization reactors, the solid catalyst component described above is contacted at -5 °C for 5 minutes with aluminum triethyl (TEAL) and dicyclopentylmethoxysilane (DCPMS), in a TEAL/DCPMS weight ratio equal to about 5.

The catalyst system is then subjected to prepolymerization by maintaining it in suspension in liquid propylene at 20 °C for about 20 minutes before introducing it into the first polymerization reactor.

POLYMERIZATION

The polymerization is carried out in continuous in a series of 3 gas phase reactors equipped with devices for the transfer of the product coming from the reactor immediately preceding to the one immediately following.

In gas phase the hydrogen and the monomer(s) are analyzed in continuous and fed in such a manner that the desired concentration be maintained constant.

Into the first gas phase polymerization reactor a propylene/ethylene random copolymer is produced by feeding in a continuous and constant flow the prepolymerized catalyst system, hydrogen (used as molecular weight regulator), propylene and ethylene in the gas state.

The polymer produced in the first reactor is discharged in the second reactor where, after a

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

sample is removed, ethylene and propylene in the gas phase are fed. The polymer produced in the second reactor is discharged in the third reactor where ethylene and butene are fed.

The polymer particles exiting the reactors are subjected to a steam treatment to remove the reactive monomers and volatile substances, and then dried.

Polymerization conditions, molar ratio of the reactants and composition of the polymers obtained are shown in Table 2.

TABLE 2

FIRST REACTOR		
Temperature	°C	70
C2	wt%	3
MFR	g/10 min.	20
Xylene insoluble	wt%	95
SECOND REACTOR		
Temperature	°C	65
C2/(C2+C3)	Feed ratio	0.13
C2	wt%	20
MFR	g/10 min.	0.2
Xylene soluble I.V.	dl/g	3.9
THIRD REACTOR		
Temperature	°C	70
C4/(C2+C4)	Feed ratio	0.5
C4	wt%	24
FINAL PRODUCT		
MFR	g/10 min.	0.1
Xylene insoluble	wt%	36
C2	wt%	33
C3	wt%	62
C4	wt%	5
Xylene soluble I.V.	dl/g	4
Flexural modulus	MPa	40
Izod - 50°C	J/m	N.B.
Pore volume	mm ³ /g	270
Surface area	m ² /g	0.4

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

Example 3

Nonextruded particles of olefin polymers to be used as matrix of concentrates according to the present invention are prepared by sequential polymerization.

The solid catalyst component used in polymerization is a highly stereospecific Ziegler-Natta catalyst component as described in example 1 and having the following characteristics:

porosity = 0.271 cc/g

surface area = 69 m²/g.

CATALYST SYSTEM AND PREPOLYMERIZATION TREATMENT

Before introducing it into the polymerization reactors, the solid catalyst component described above is contacted at -5 °C for 5 minutes with aluminum triethyl (TEAL) and dicyclopentylmethoxysilane (DCPMS), in a TEAL/DCPMS weight ratio equal to about 4 and in such quantity that the TEAL/Ti molar ratio be equal to 65.

The catalyst system is then subjected to prepolymerization by maintaining it in suspension in liquid propylene at 20 °C for about 20 minutes before introducing it into the first polymerization reactor.

POLYMERIZATION

The polymerization is carried out in continuous in a series of 2 gas phase reactors equipped with devices for the transfer of the product coming from the reactor immediately proceeding to the one immediately following.

In gas phase the hydrogen and the monomer(s) are analyzed in continuous and fed in such a manner that the desired concentration be maintained constant.

Into a first gas phase polymerization reactor a propylene/ethylene random copolymer is produced by feeding in a continuous and constant flow the prepolymerized catalyst system, hydrogen (used as molecular weight regulator), propylene and ethylene monomers in the gas state.

The polymer produced in the first reactor is discharged in the second reactor where, after a sample is removed, ethylene and propylene in the gas phase are fed

The polymer particles exiting the reactors are subjected to a steam treatment to remove the reactive monomers and volatile substances, and then dried.

Polymerization conditions, molar ratio of the reactants and composition of the polymers obtained are shown in Table 3.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

TABLE 3

FIRST REACTOR		
Temperature	°C	75
C2	wt%	3
MFR	g/10 min.	25
Xylene insoluble	wt%	94
SECOND REACTOR		
Temperature	°C	60
C2/(C2+C3)	Feed ratio	0.16
C2	wt%	27
MFR	g/10 min.	0.6
Xilene soluble I.V.	dl/g	3.2
FINAL PRODUCT		
MFR	g/10 min.	0.6
Xylene insoluble	wt%	36
C2	wt%	20
Xylene soluble I.V.	dl/g	3.2
Flexural modulus	MPa	80
Pore volume	mm ³ /g	258
Surface area	m ² /g	0.3

Example 4

A polymer is prepared using catalyst system and polymerization apparatus of Example 3. Into the first gas phase polymerization reactor a polypropylene homopolymer is produced by feeding in a continuous and constant flow the prepolymerized catalyst system and propylene gas, while propylene and ethylene are fed in second and third reactors.

Polymerization conditions, molar ratio of the reactants and composition of the polymers obtained are shown in Table 4.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

TABLE 4

FIRST REACTOR		
Temperature	°C	80
C3	wt%	100
MFR	g/10 min.	144
Xylene insoluble	wt%	98
SECOND REACTOR		
Temperature	°C	60
C2/(C2+C3)	Feed ratio	0.21
C2	wt%	17
MFR	g/10 min.	12
Xylene soluble I.V.	dl/g	2.35
FINAL PRODUCT		
MFR	g/10 min.	2.6
Xylene insoluble	wt%	47
C2	wt%	40
Xylene soluble I.V.	dl/g	2.7
Flexural modulus	Mpa	80
Pore volume	mm ³ /g	231
Surface area	m ² /g	0.4

Samples of the polymer particles prepared in the previously reported Examples 1-5 are sectioned and analyzed with SEM microscopy. A large majority of such particles show internal voids as previously described and illustrated in Figure 1.

At higher magnification, domains of two separate polymer phases appear, one of which generally surrounds the previously said cavities. The latter polymer phase is constituted by rubbery polymer and results to be immiscible with the rest of the polymer even after repeated processing steps in the molten state.

Example 5

This example is aimed at illustrating a controlled rheology PP application. In a powders mixing unit (Loedige) equipped with spray – feeder for liquids, 7 Kg of polymer material from Example 3 is introduced together with 3 Kg of Luperox 101 (2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

butyl peroxy)hexane) maintaining the mixing velocity at 150 rpm. After three minutes of mixing the concentrate is discharged, giving a free flowing material containing 30% by weight of Luperox 101. The concentrate thus obtained is added in an amount of 0.3% by weight to Moplen YD50G (Montell, PP homopolymer with MFR<0.3g/10 min.) in a 45 mm twin screw extruder (Maris) at 260°C. The so obtained granules have MFR= 7 g/10 min..

Example 6

This example is aimed at illustrating a silane crosslinking application in cables. The polymer material of Example 2 is tumble mixed in a closed drum with 3.5% by weight of Silcat VS-735/1 (vinyltrimethoxysilane mixture from Witco) giving a dry and flowable dispersion. Immediately after the dispersion is blended with 70% by weight of LL 18K FA (Shell, LLDPE having density = 0.918 g/cc, MFRE=1 g/10 min.) in pellet form and fed into a 45 mm mono-screw cable extruder. Barrel temperatures are between 160 and 220°C (5 zones), cross-head and die temperature are respectively 230°C and 250°C. After extrusion on a solid core copper conductor of 1.38 mm diameter an insulated cable showing an excellent smooth cable surface is produced. The insulation is water cured after immersion of the cable into hot water at 90°C for 4 hours. On the stripped insulation the properties showed in Table 5 are measured.

TABLE 5

Measured property	Unit	Value
Tensile strength at break (ASTM D 412)	MPa	20
Elongation at break (ASTM D 412)	%	455
Hot set test at 200 °C (15 min, 20 N/cm ² IEC 540)	%	50

Example 7

This example is aimed at illustrating a silane crosslinking application in cables. The polymer material of Example 1 is tumble mixed in a closed drum with 1.5% by weight of Silcat VS-735/1 (Witco) giving a dry and flowable dispersion. Immediately after the dispersion is fed into a 45 mm mono-screw cable extruder. Barrel temperatures are between 160 and 220°C (5 zones), cross-head and die temperature are respectively 230°C and 250°C. After extrusion on a solid core copper conductor of 1.38 mm diameter an insulated cable showing an

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

excellent smooth cable surface is produced. The insulation is water cured after immersion of the cable into hot water at 90°C for 4 hours. On the stripped insulation the properties showed in Table 6 are measured.

TABLE 6

Measured property	Unit	Value
Tensile strength at break	MPa	22
Elongation at break	%	623
Hot set test at 200 °C (15 min., 20 N/cm ²)	%	30
Hot set test at 250 °C (15 min., 20 N/cm ²)	%	30

Example 8

This example is aimed at illustrating a plasticized TPO foil.

16 Kg of polymer material from Example 3 is tumble mixed in a closed drum for 5 minutes with 4 Kg of Celtis 902 (technical oil), giving a dry and flowable concentrate. This concentrate is fed at 10 Kg/hour into a 60 mm single screw extruder (Bandera, Italy) equipped with a 800 mm large cast die, together with the polymer material from Example 3 (as such) fed at the same time at 10 Kg/hour. Temperature barrel profile used is 150°C – 200°C. A smooth foil 1.2 mm thick is obtained. The properties of this foil are compared in Table 7 with a foil produced from non plasticized material from Example 3, fed to the same extruder at 20 Kg/hour.

TABLE 7

		Foil from Example 3	Plasticized foil
Measured property	Unit	Value	Value
Tensile strength at break	MPa	21	17
Elongation at break	%	600	900
Hardness Shore A (ASTM D 2240)	---	90	80

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

Example 9

This example is aimed at illustrating a peroxide dynamically crosslinked TPO for extruded profile and injection molding applications. 20 Kg of polymer material from Example 3 is tumble mixed in a closed drum for 5 minutes with 0.4 Kg triallylisocyanurate (crosslinking coagent) and 0.25 Kg of Luperox 101 (liquid peroxide), giving a dry and flowable dispersion. This material is fed at 6 Kg/hour into a 45 mm double screw extruder (Maris, Italy), together with polymer material from Example 3 (as such) fed at the same time at 14 Kg/hour. Temperature barrel profile used is 150°C – 200°C. Pellets are compression molded and properties found are reported in Table 8

TABLE 8

Measured property	Unit	Material from Example 3 Value	Dynamically X- linked TPO Value.
Tension set 100% at 23°C (ASTM D 412)	%	45	30
Tension set 100% at 70°C	%	48	25
Tension set 100% at 100°C	%	40	24
Tensile strength at break	Mpa	21	16
Elongation at break	%	600	560
Hardness Shore A	- - -	90	90

Example 10

This example is aimed at illustrating plasticized, peroxide dynamically crosslinked TPO for extruded profile and injection molding applications.

16 Kg of material from Example 3 is tumble mixed in a closed drum for 5 minutes with 4 Kg of Celtis 911 (plasticizer oil), and 0.5 Kg of Luperox 101 (peroxide) and 0.8 Kg triallylisocyanurate (crosslinking coagent), giving a dry and flowable concentrate. This concentrate is fed at 18 Kg/hour into a 45 mm double screw extruder (Maris, Italy). Temperature barrel profile used is 150°C – 220°C. Pellets are compression molded and properties found are reported in Table 9.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

Control Test

In order to confirm that the additives are absorbed in the voids of the polymer particles, the following test is carried out.

30 grams of polymer from Example 2 is gently shaken in a closed glass flask with 5% of methylene blue colorant solution for 1 minute. After that, the content of the flask is spilled on a white absorbent laboratory paper. Material looks dry and not staining. Some spheres appears perfectly white or opaque, some spheres appears light blue. Some of these spheres are half-cutted with a micro knife and observed at the microscope. The white spheres appears internally white solid and uniform. The light blue spheres appear empty and blue into the core. Conclusion is that the liquid solution migrates inside the polymer particles without leaving meaningfull amounts of liquid on the surface.

TABLE 9

Dynamically X-linked plasticized TPO		
Measured property	Unit	Value
Tension set 100% at 23°C	%	27
Tension set 100% at 100°C	%	28
Tensile strength at break	Mpa	13
Elongation at break	%	750
Hardness Shore A	- - -	70

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

CLAIMS

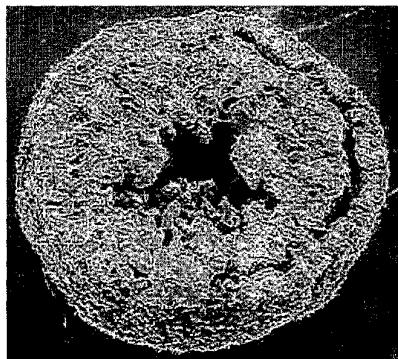
1. A dispersion of one or more additives to be used in the processing of olefin polymers or copolymers, said dispersion comprising nonextruded particles of olefin polymers containing at least two immiscible polyolefinic phases and having internal voids partially or totally filled by the said additive or additives, wherein the amount of additive or additives present in the said internal voids is from 0.5 to 25% by weight, preferably from 0.5 to 20% by weight, with respect to the total weight of the dispersion.
2. The dispersion of claim 1, in form of a concentrate of one or more additives to be used in the processing of olefin polymers or copolymers, said concentrate comprising nonextruded particles of olefin polymers containing at least two immiscible polyolefinic phases and having internal voids partially or totally filled by the said additive or additives, wherein the amount of additive or additives present in the said internal voids is from 5 to 25% by weight, preferably from 10 to 20% by weight, with respect to the total weight of the concentrate.
3. The dispersion of claim 1, wherein the olefin polymers that constitute the immiscible polyolefinic phases are polymers or copolymers, and their mixtures, of $R-CH=CH_2$ olefins where R is a hydrogen atom or a C_1-C_8 alkyl radical, or an aryl (in particular phenyl) radical.
4. The dispersion of claim 1, wherein the polymer particles contain from 15% to 75% by weight of polymerized ethylene.
5. Use of the dispersion of claim 1 in processing polymers.

WO 02/22732

PCT/EP01/10276

1/1

Figure 1



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/10276
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/10 C08J3/20 C08J3/22		
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) IPC 7 C08L C08J		
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.
X	EP 0 482 600 A (HIMONT INC) 29 April 1992 (1992-04-29) page 3, line 3-5 - line 37-41; examples 1-7	1-3,5
X	EP 0 572 028 A (HIMONT INC) 1 December 1993 (1993-12-01) column 5, line 46-50 column 6, line 1-4 examples 7,8	1-5
Y	EP 0 411 628 A (HIMONT INC) 6 February 1991 (1991-02-06) page 11, line 2-10; example 8 -/-	1-5
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 February 2002		27/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmidt, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In	ional Application No
	PCT/EP 01/10276

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HIMONT POLYMERISATION LABORATORY, FERRARA, ITALY: "catalysts for polypropylene" 1987, HIMONT INCORPORATED, ITALY XP002190031 page 6 -page 7; figure 14 -----	1-5
A	EP 0 400 333 A (HIMONT INC) 5 December 1990 (1990-12-05) table 1B -----	1-5

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 01/10276

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0482600	A	29-04-1992	IT 1243862 B	28-06-1994
			AT 131504 T	15-12-1995
			AU 645139 B2	06-01-1994
			AU 8670991 A	30-04-1992
			BR 9104552 A	09-06-1992
			CA 2053766 A1	24-04-1992
			CN 1061983 A ,B	17-06-1992
			CS 9103202 A3	13-05-1992
			DE 69115433 D1	25-01-1996
			DE 69115433 T2	18-07-1996
			DK 482600 T3	22-01-1996
			EP 0482600 A2	29-04-1992
			FI 914996 A	24-04-1992
			HU 211027 B	28-09-1995
			IL 99783 A	21-10-1994
			JP 3164856 B2	14-05-2001
			JP 6025477 A	01-02-1994
			KR 189211 B1	01-06-1999
			MX 9101692 A1	05-06-1992
			NO 301837 B1	15-12-1997
			PT 99311 A ,B	30-09-1992
			RU 2051931 C1	10-01-1996
			US 5166235 A	24-11-1992
			ZA 9108347 A	29-07-1992
EP 0572028	A	01-12-1993	IT 1260495 B	09-04-1996
			AT 156141 T	15-08-1997
			AU 3981993 A	02-12-1993
			BR 9302083 A	07-12-1993
			CA 2097110 A1	30-11-1993
			CN 1081689 A ,B	09-02-1994
			CN 1238348 A	15-12-1999
			DE 69312578 D1	04-09-1997
			DE 69312578 T2	02-01-1998
			DK 572028 T3	01-09-1997
			EP 0572028 A1	01-12-1993
			ES 2106917 T3	16-11-1997
			FI 932443 A	30-11-1993
			JP 6049281 A	22-02-1994
			KR 271052 B1	01-11-2000
			MX 9303178 A1	01-12-1993
			NO 931934 A	30-11-1993
			RU 2138524 C1	27-09-1999
			US 5698617 A	16-12-1997
EP 0411628	A	06-02-1991	IT 1231769 B	21-12-1991
			AT 160370 T	15-12-1997
			AU 640391 B2	26-08-1993
			AU 6008190 A	07-02-1991
			BR 9003797 A	03-09-1991
			CN 1051915 A ,B	05-06-1991
			DE 69031723 D1	02-01-1998
			DE 69031723 T2	04-06-1998
			DK 411628 T3	22-12-1997
			EP 0411628 A2	06-02-1991
			ES 2110953 T3	01-03-1998
			FI 102287 B1	13-11-1998
			HU 55812 A2	28-06-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/10276

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0411628	A	IL 95174 A	11-11-1994	
		JP 2991751 B2	20-12-1999	
		JP 3220248 A	27-09-1991	
		KR 160514 B1	15-01-1999	
		MX 21816 A	01-12-1993	
		NO 903396 A	04-02-1991	
		PT 94887 A	18-04-1991	
		RU 2041239 C1	09-08-1995	
		US 5158992 A	27-10-1992	
		ZA 9005934 A	29-05-1991	
EP 0400333	A	05-12-1990	IT 1230133 B	14-10-1991
			AT 130014 T	15-11-1995
			AU 634229 B2	18-02-1993
			AU 5457090 A	01-11-1990
			BR 9001989 A	13-08-1991
			CA 2015683 A1	28-10-1990
			CN 1047514 A , B	05-12-1990
			CZ 9002110 A3	13-08-1997
			DD 294031 A5	19-09-1991
			DE 69023392 D1	14-12-1995
			DE 69023392 T2	15-05-1996
			EP 0400333 A2	05-12-1990
			ES 2081870 T3	16-03-1996
			FI 99016 B	13-06-1997
			HU 55814 A2	28-06-1991
			IL 94153 A	21-10-1994
			JP 2950908 B2	20-09-1999
			JP 3205439 A	06-09-1991
			KR 160511 B1	15-01-1999
			MX 20476 A	01-12-1993
			NO 176442 B	27-12-1994
			PL 164127 B1	30-06-1994
			PT 93922 A , B	20-11-1990
			SK 211090 A3	14-08-2000
			RU 2092502 C1	10-10-1997
			US 5302454 A	12-04-1994
			YU 82690 A1	31-10-1991
			ZA 9002972 A	30-01-1991

Form: PCT/BA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA12 AC37 AC43 AC45 AC46 AC52 AC55 AC73 AC94 FB03
FB04
4J002 BB00W BB00X FD020 FD030 FD100 FD140 FD150 FD200 GT00