

(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2004-537631

(P2004-537631A)

(43) 公表日 平成16年12月16日(2004. 12. 16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 23/00  
C08K 5/01  
C08K 5/17  
C08L 9/00  
C08L 25/00

F I

C08L 23/00  
C08K 5/01  
C08K 5/17  
C08L 9/00  
C08L 25/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-519155 (P2003-519155)  
(86) (22) 出願日 平成14年8月5日 (2002. 8. 5)  
(85) 翻訳文提出日 平成15年4月24日 (2003. 4. 24)  
(86) 国際出願番号 PCT/IB2002/003083  
(87) 国際公開番号 W02003/014214  
(87) 国際公開日 平成15年2月20日 (2003. 2. 20)  
(31) 優先権主張番号 09/924, 252  
(32) 優先日 平成13年8月8日 (2001. 8. 8)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

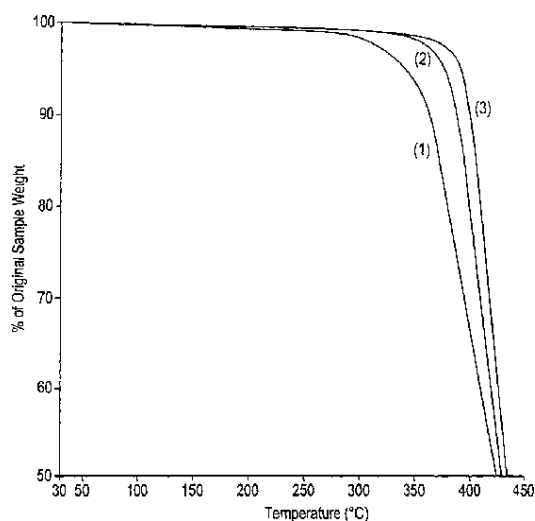
(71) 出願人 503154123  
バーセル ポリオレフィン イタリア ソ  
シエタ ペル アチオニ  
イタリア イー20124 ミラノ ヴィ  
ア ペルゴレッシ 25  
(74) 代理人 100059959  
弁理士 中村 稔  
(74) 代理人 100067013  
弁理士 大塚 文昭  
(74) 代理人 100082005  
弁理士 熊倉 禎男  
(74) 代理人 100065189  
弁理士 穴戸 嘉一  
(74) 代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和脂肪族化合物を使用するポリマー類の熱分解の遅延方法

## (57) 【要約】

ポリマーの熱安定性を、溶融加工前に、(1) (a) オレフィンポリマー類、(b) ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、(c) 置換アクリル酸エステルのポリマー類、および(d) 置換アクリル酸エステルをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、(2) 約0.1%~約5%の少なくとも200の分子量と少なくとも10のヨウ素価を有する少なくとも1種の不飽和脂肪族化合物、例えば、大豆油を混合することによって改良する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶融加工前に、(1) (a) オレフィンポリマー類、(b) ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、(c) (i) アルファ - 炭素原子位で 1 ~ 3 C アルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および (ii) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも 1 種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれるアクリル酸エステルのポリマー類、および (d) (i) アルファ - 炭素原子位で 1 ~ 3 C アルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および (ii) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも 1 種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれたモノマーをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、(2) このポリマーの質量基準で、約 0.1% ~ 約 5% の少なくとも 1 つの不飽和部位を有する少なくとも 1 種の脂肪族化合物をブレンドすること、この脂肪族化合物が少なくとも 200 の分子量と少なくとも 10 のヨウ素価を有することを特徴とするポリマー類の熱安定性の改良方法。

10

## 【請求項 2】

上記ポリオレフィンがプロピレンホモポリマーである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

上記ビニル置換芳香族化合物が、(a) スチレン、(b) アルファ - メチルスチレン、および (c) 環置換スチレン類からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 4】

上記アクリル酸エステルのポリマーが、ポリ(メチルメタクリレート)である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

上記グラフトコポリマーのプロピレンポリマー物質主鎖が、下記からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法：

- (a) 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー；
- (b) プロピレンと、エチレンおよび 4 ~ 10 C アルファ - オレフィン類からなる群から選ばれる 1 種のオレフィンとの結晶性コポリマー、但し、オレフィンがエチレンの場合は最高重合エチレン含有量が 10 質量%であり、オレフィンが 4 ~ 10 C アルファ - オレフィンの場合はその最高重合含有量が 20%であることを条件とし、このコポリマーは 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；
- (c) プロピレンと、エチレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン類からなる群から選ばれる 2 種のオレフィンとの結晶性ターポリマー、但し、最高重合 4 ~ 8 C - オレフィン含有量は 20 質量%であり、エチレンが上記オレフィンの 1 つである場合は最高重合エチレン含有量が 5 質量%であることを条件とし、このターポリマーは 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；
- (d) 下記を含むオレフィンポリマー組成物：
  - (i) 約 10 質量% ~ 約 60 質量%の 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、または (a) プロピレンとエチレン、(b) プロピレン、エチレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および (c) プロピレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の結晶性コポリマー、このコポリマーは 85 質量%よりも多い重合プロピレン含有量および 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；
  - (ii) 約 5% ~ 約 25% の周囲温度でキシレンに不溶性のエチレンとプロピレンまたは 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンとのコポリマー；および、
  - (iii) 約 30% ~ 約 70% の (a) エチレンとプロピレン、(b) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および (c) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の弾性コポリマー、このコポリマーは、任意成分として、約 0.5% ~ 約 10% のジエンを含有し、70 質量%未満の重合エチレ

30

40

50

ンを含有し、周囲温度でキシレンに可溶性であり、さらに約 1.5 ~ 約 4.0 dl / g の固有粘度を有すること；

( i i ) および ( i i i ) の合計量は、総オレフィンポリマー組成物基準で、約 50 % ~ 約 90 % であり、( i i ) / ( i i i ) の質量比は 0.4 未満であり、この組成物は、少なくとも 2 工程の重合によって調製され、150 MPa 未満の曲げモジュラスを有すること；および、

( e ) 下記を含む熱可塑性オレフィン：

( i ) 約 10 % ~ 約 60 % の 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、または ( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および ( c ) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の結晶性コポリマー、このコポリマーは 85 質量 % よりも多い重合プロピレン含有量および 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；

10

( i i ) 約 20 % ~ 約 60 % の ( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および ( c ) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の非晶質コポリマー、このコポリマーは、任意成分として約 0.5 % ~ 約 10 % のジエンを含有し、70 質量 % 未満の重合エチレンを含有し、周囲温度でキシレンに可溶性であること；および、

( i i i ) 約 3 % ~ 約 40 % の周囲温度でキシレンに不溶性のエチレンとプロピレンまたは 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンとのコポリマー；

20

この組成物は 150 MPa よりも大きい 1200 MPa よりも小さい曲げモジュラスを有すること。

【請求項 6】

上記プロピレンポリマー物質がプロピレンホモポリマーである請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させたモノマーがメチルメタクリレートとメチルアクリレートである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させたモノマーがメチルメタクリレートとメタクリル酸である請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させたモノマーがメチルメタクリレートとスチレンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

上記不飽和脂肪族化合物が、脂肪油類、スクアレン、ポリブタジエン、および不飽和脂肪族アミン化合物からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

脂肪油が、( a ) 大豆油、( b ) サフラワー油、および ( c ) アマニ油からなる群から選ばれる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法によって製造した生成物。

40

【請求項 13】

( 1 ) ( a ) ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、( b ) ( i ) アルファ - 炭素原子位で 1 ~ 3 C アルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および ( i i ) ( i ) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも 1 種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれるアクリル酸エステルのポリマー類、および ( c ) ( i ) アルファ - 炭素原子位で 1 ~ 3 C アルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および ( i i ) ( i ) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも 1 種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれたモノマーをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、( 2 ) このポリマーの質量基準

50

で、約 0.1% ~ 約 5% の少なくとも 1 つの不飽和部位を有する少なくとも 1 種の脂肪族化合物とを含み、この脂肪族化合物が少なくとも 200 の分子量と少なくとも 10 のヨウ素価を有することを特徴とする組成物。

【請求項 14】

上記ポリオレフィンがプロピレンホモポリマーである請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

上記ビニル置換芳香族化合物が、(a) スチレン、(b) アルファ - メチルスチレン、および (c) 環置換スチレン類からなる群から選ばれる請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 16】

上記アクリル酸エステルของポリマーが、ポリ(メチルメタクリレート)である請求項 13 に記載の組成物。 10

【請求項 17】

上記グラフトコポリマーのプロピレンポリマー物質主鎖が、下記からなる群から選ばれる請求項 13 に記載の組成物：

- (a) 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー；
- (b) プロピレンと、エチレンおよび 4 ~ 10 C アルファ - オレフィン類からなる群から選ばれる 1 種のオレフィンとの結晶性コポリマー、但し、オレフィンがエチレンの場合は最高重合エチレン含有量が 10 質量% であり、オレフィンが 4 ~ 10 C アルファ - オレフィンの場合はその最高重合含有量が 20 % であることを条件とし、このコポリマーは 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること； 20
- (c) プロピレンと、エチレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン類からなる群から選ばれる 2 種のオレフィンとの結晶性ターポリマー、但し、最高重合 4 ~ 8 C - オレフィン含有量は 20 質量% であり、エチレンが上記オレフィンの 1 つである場合は最高重合エチレン含有量が 5 質量% であることを条件とし、このターポリマーは 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；
- (d) 下記を含むオレフィンポリマー組成物：
  - (i) 約 10 質量% ~ 約 60 質量% の 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、または (a) プロピレンとエチレン、(b) プロピレン、エチレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および (c) プロピレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の結晶性コポリマー、このコポリマーは 85 質量% よりも多い重合プロピレン含有量および 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること； 30
  - (i i) 約 5 % ~ 約 25 % の周囲温度でキシレンに不溶性のエチレンとプロピレンまたは 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンとのコポリマー；および、
  - (i i i) 約 30 % ~ 約 70 % の (a) エチレンとプロピレン、(b) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および (c) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の弾性コポリマー、このコポリマーは、任意成分として、約 0.5 % ~ 約 10 % のジエンを含有し、70 質量% 未満の重合エチレンを含有し、周囲温度でキシレンに可溶性であり、さらに約 1.5 ~ 約 4.0 dl / g の固有粘度を有すること； 40
  - (i i) および (i i i) の合計量は、総オレフィンポリマー組成物基準で、約 50 % ~ 約 90 % であり、(i i) / (i i i) の質量比は 0.4 未満であり、この組成物は、少なくとも 2 工程の重合によって調製され、150 MPa 未満の曲げモジュラスを有すること；および、

(e) 下記を含む熱可塑性オレフィン：

- (i) 約 10 % ~ 約 60 % の 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、または (a) エチレンとプロピレン、(b) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および (c) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の結晶性コポリマー、このコポリマーは 85 50

質量%よりも多い重合プロピレン含有量および85よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；

( i i ) 約20%～約60%の( a )エチレンとプロピレン、( b )エチレン、プロピレンおよび4～8 Cアルファ - オレフィン、および( c )エチレンと4～8 Cアルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の非晶質コポリマー、このコポリマーは、任意成分として約0.5%～約10%のジエンを含有し、70質量%未満の重合エチレンを含有し、周囲温度でキシレンに可溶性であること；および、

( i i i ) 約3%～約40%の周囲温度でキシレンに不溶性のエチレンとプロピレンまたは4～8 Cアルファ - オレフィンとのコポリマー；

この組成物は150 MPaよりも大きいが1200 MPaよりも小さい曲げモジュラスを有すること。 10

【請求項18】

上記プロピレンポリマー物質がプロピレンホモポリマーである請求項17に記載の組成物。

【請求項19】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させたモノマーがメチルメタクリレートとメチルアクリレートである請求項13に記載の組成物。

【請求項20】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させたモノマーがメチルメタクリレートとメタクリル酸である請求項13に記載の組成物。 20

【請求項21】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させたモノマーがメチルメタクリレートとスチレンである請求項13に記載の組成物。

【請求項22】

上記不飽和脂肪族化合物が、脂肪油類、スクアレン、ポリブタジエン、および不飽和脂肪族アミン化合物からなる群から選ばれる請求項13に記載の組成物。

【請求項23】

脂肪油が、( a )大豆油、( b )サフラワー油、および( c )アマニ油からなる群から選ばれる請求項22に記載の組成物。

【請求項24】 30

組成物の総質量基準で、約2%～約30%の( a )オレフィンコポリマーゴム、( b )モノアルケニル芳香族炭化水素 - 共役ジエンブロックコポリマー、および( c )コア - シェルゴムからなる群から選ばれる1種以上のゴム成分をさらに含む請求項13に記載の組成物。

【請求項25】

組成物の総質量基準で、約5%～約90%の約5～約60のMw / Mnおよび約0.5～約50 g / 10 minの熔融流動速度を有する広分子量分布プロピレンポリマー物質をさらに含む請求項13に記載の組成物。

【請求項26】

組成物の総質量基準で、約5%～約90%の約5～約60のMw / Mnおよび約0.5～約50 g / 10 minの熔融流動速度を有する広分子量分布プロピレンポリマー物質をさらに含む請求項24に記載の組成物。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

( 技術分野 )

本発明は、プロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーを含む熱安定性ポリマー類の製造方法に関する。

【0002】

( 背景技術 )

すべての天然または合成ポリマー類は、一般に、酸素の存在および不存在の双方において 50

、高温で熱分解を受ける。分解の度合は、各種ポリマー間で異なり、広範囲の化学構造のみならずそのポリマーにおける結晶性、形態または存在する触媒残留物の性質と量の差異にも起因し得る。ポリマーの分解は、メルトフローインデックスまたは色合いを増大させるだけでなく、昇温下でのポリマーの加工性およびその経時的機械特性にも影響を与える。

比較的低温において熱分解を特に受け易い1つのタイプのポリマーは、ポリ(メタクリレート)類、ポリ(メタクリロニトリル)類およびポリ(アルファ-メチルスチレン)のようなアルファ-炭素原子位で置換されたポリマー類である。これらのうち、ポリ(メタクリレート)類、とりわけポリ(メチルメタクリレート)(P M M A)は、商業的用途において最も広く使用されている。しかしながら、その使用は、加工温度での熱安定性の乏しさを故に制約されている。メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートまたはスチレンのような少量の非メタクリレートモノマー類との共重合が、商業用途の加工における安定性を改良するためにしばしば必要としている。コモノマーを使用しない場合、P M M Aは、300以上において高転化率(> 90%)で容易に解重合し得ていた。しかしながら、共重合は、P M M Aの機械特性および分子特性に影響を与えている。加工中の解重合は、モノマー暴露による安全衛生問題およびモノマーに伴う臭気も発生させる。ポリマー内の遊離モノマーは、最終製品における表面不規則性いわゆるスプレー(s p l a y)と臭気をもたらす得る。

10

#### 【0003】

米国特許第6,046,273号は、プロピレンポリマー物質の主鎖に、(a) 1~3 Cアルキル基によってアルファ-炭素原子位で置換されたアクリル酸および(b) 1~3 Cアルキル基によってアルファ-炭素原子位で置換されたアクリル酸のエステルを含むモノマー類をグラフトさせることによるアルファ-置換アクリレートグラフトコポリマー類の熱安定性の増大方法を記載している。国際特許公報W O 00/08078号は、末端封鎖剤として作用する4-ビニル置換5~12 C環状1-アルケンの存在下にグラフト重合させることによるアクリルグラフト化プロピレンポリマー類の熱安定性の増大方法を記載している。

20

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびポリアクリロニトリルのようなアルファ位で置換されていないポリマー類は、アルファ-置換の解重合が起る温度よりも高温においてランダム分断によって一般に分解して、分子量と機械特性の急速な喪失を生ずる。酸素の存在においては、分解はヒドロパーオキサイド種の生成を介しても進行し得、さらなる分解をもたらす。

30

米国特許第5,914,194号は、安定剤として約4.0質量%までの量のある種の脂肪酸誘導体、とりわけ、ひまし油の脂肪酸誘導体を約2質量%の可塑剤と一緒に使用することによる押出中の増強された熱安定性と低減された分解性向を有する塩化ビニリデン組成物を開示している。少なくとも1種の脂肪族不飽和化合物、例えば、大豆油またはサフラワー油を使用してポリオレフィン組成物を放射線誘発型分解に対して安定化させることは、米国特許第6,017,986号に開示されている。

本目的において現在使用されている方法によって達成されている熱安定性と比較して、熔融加工条件下においてプロピレンポリマー物質のグラフトコポリマー類のようなポリマー類の熱安定性を増大させる方法が依然として求められている。

40

#### 【0004】

(発明の開示)

ポリマー類の熱安定性を改良するための本発明方法は、熔融加工前に、(1) (a) オレフィンポリマー類、(b) ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、(c) (i) アルファ-炭素原子位で1~3 Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれるアクリル酸エステルのポリマー類、および(d) (i) アルファ-炭素原子位で1~3 Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマー

50

との組合せからなる群から選ばれたモノマーをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、(2)このポリマーの質量基準で、約0.1%~約5%の少なくとも1つの不飽和部位を有する少なくとも1種の脂肪族化合物をブレンドすること、この脂肪族化合物が少なくとも200の分子量と少なくとも10のヨウ素価を有することを特徴とする。

また、(1)(a)ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、(b)(i)アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii)(i)とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれるアクリル酸エステルのポリマー類、および(c)(i)アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii)(i)とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれたモノマーをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、(2)このポリマーの質量基準で、約0.1%~約5%の少なくとも1つの不飽和部位を有する少なくとも1種の脂肪族化合物とを含み、この脂肪族化合物が少なくとも200の分子量と少なくとも10のヨウ素価を有することを特徴とする組成物も開示する。

上記脂肪族不飽和化合物は、溶融加工中のポリマーの分解を遅延させる。ポリマーの熱安定性の改良は、より低めの溶融流動速度(MFR)、熱質量分析によって得られる高温に向けての質量損失対温度曲線の推移、および/またはペレット化サンプルにおける残留モノマー量の低減によって示される。

#### 【0005】

ポリマー類の熱安定性を改良するための本発明方法は、溶融加工前に、(1)(a)オレフィンポリマー類、(b)ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、(c)(i)アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii)(i)とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれるアクリル酸エステルのポリマー類、および(d)(i)アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii)(i)とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれたモノマーをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、(2)このポリマーの質量基準で、約0.1%~約5%の少なくとも1つの不飽和部位を有する少なくとも1種の脂肪族化合物をブレンドすること、この脂肪族化合物が少なくとも200の分子量と少なくとも10、好ましくは少なくとも25のヨウ素価を有することを特徴とする。本発明の方法において使用し得る適切なオレフィンポリマー類としては、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンがある。

ビニル置換芳香族化合物の適切なポリマー類としては、例えば、スチレン、アルファ-メチルスチレン、パラ-メチルスチレンおよび他の環置換スチレン類のポリマー類がある。本発明の方法において使用するポリマーがアクリル酸エステルのポリマーである場合、そのエステルは、アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステルである。メタクリル酸は、好ましい置換アクリル酸である。適切なエステル類としては、例えば、メチル、エチル、ブチル、ベンジル、フェニルエチル、エポキシプロピルおよびヒドロキシプロピルの各エステルがある。1~4Cアルカノール類のエステル類が好ましい。メチルメタクリレートが最も好ましい。

#### 【0006】

アクリル酸エステルが(i)アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステルと(ii)フリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せである場合、そのフリーラジカルによって重合し得るモノマーは、ビニル基 $H_2C=CR-$  ( $R=H$ またはメチルである)を直鎖または枝分れの脂肪族鎖に或いは単-または多環式化合物中の置換されたまたは置換されていない芳香環、複素環または脂環式環に結合させたフリーラジカルによって重合し得る任意の単量体ビニル化

10

20

30

40

50

合物である。典型的な置換基は、アルキル、ヒドロキシアルキル、アリールおよびハロであり得る。通常、このビニルモノマーは、次の群のどれかの1員である：(1) スチレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、並びにこれらのホモログ類、例えば、アルファ - およびパラ - メチルスチレン、メチルクロロスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、メチルビニルピリジン、およびエチルビニルピリジンのようなビニル置換芳香族、複素環または脂環式化合物類；(2) ギ酸ビニル、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、シアノ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、および安息香酸ビニルのような芳香族および飽和脂肪族カルボン酸のビニルエステル類；(3) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸；メチル、エチル、ヒドロキシエチル、2 - エチルヘキシルおよびブチルの各アクリレートエステルのようなアクリレートエステル類；メタクリル酸、エタクリル酸；およびメチル、エチル、ブチル、ベンジル、フェニルエチル、フェノキシエチル、エポキシプロピルおよびヒドロキシプロピルの各メタクリレートエステルのようなメタクリレートエステル類のような不飽和脂肪族ニトリル類、カルボン酸類およびこれらの誘導体。1種またはそれ以上のこれらモノマー類を使用できる。

オレフィンポリマー類、ビニル置換芳香族化合物のポリマー類およびアクリル酸エステルのポリマー類は、すべて商業的に入手可能である。

#### 【0007】

上記グラフトコポリマーの主鎖として使用するプロピレンポリマー物質は、下記であり得る：

(a) 80よりも大きい、好ましくは約85～約99のアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー；

(b) プロピレンと、エチレンおよび4～10Cアルファ - オレフィン類からなる群から選ばれる1種のオレフィンとの結晶性コポリマー、但し、オレフィンがエチレンの場合は最高重合エチレン含有量が10質量%、好ましくは約4質量%であり、オレフィンが4～10Cアルファ - オレフィンの場合はその最高重合含有量が20質量%、好ましくは約16質量%であることを条件とし、このコポリマーは85よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；

(c) プロピレンと、エチレンおよび4～8Cアルファ - オレフィン類からなる群から選ばれる2種のオレフィンとの結晶性ターポリマー、但し、最高重合4～8C - オレフィン含有量は20質量%、好ましくは約16質量%であり、エチレンが上記オレフィンの1つである場合は最高重合エチレン含有量が5質量%、好ましくは約4質量%であることを条件とし、このターポリマーは85よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；

#### 【0008】

(d) 下記を含むオレフィンポリマー組成物：

(i) 約10質量%～約60質量%、好ましくは約15質量%～約55質量%の80よりも大きい、好ましくは約85～約98のアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、または(a)プロピレンとエチレン、(b)プロピレン、エチレンおよび4～8Cアルファ - オレフィン、および(c)プロピレンと4～8Cアルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の結晶性コポリマー、このコポリマーは85質量%よりも多い、好ましくは約90質量%～約99質量%の重合プロピレン含有量および85よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；

(i i) 約5%～約25%、好ましくは約5～約20%の周囲温度でキシレンに不溶性のエチレンとプロピレンまたは4～8Cアルファ - オレフィンとのコポリマー；および、

(i i i) 約30%～約70%、好ましくは約20%～約65%の(a)エチレンとプロピレン、(b)エチレン、プロピレンおよび4～8Cアルファ - オレフィン、および(c)エチレンと4～8Cアルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の弾性コポリマー、このコポリマーは、任意成分として、約0.5%～約10%のジエンを含有し、70質量%未満、好ましくは約10質量%～約60質量%、最も好ましくは約12質量%～約55質量%の重合エチレンを含有し、周囲温度でキシレンに可溶性であり、さら

10

20

30

40

50



に約 1.5 ~ 約 4.0 dl / g の固有粘度を有すること；

( i i ) および ( i i i ) の合計量は、総オレフィンポリマー組成物基準で、約 50 % ~ 約 90 % であり、( i i ) / ( i i i ) の質量比は 0.4 未満、好ましくは 0.1 ~ 0.3 であり、この組成物は、少なくとも 2 工程の重合によって調製され、150 MPa 未満の曲げモジュラスを有すること；

【 0 0 0 9 】

または、( e ) 下記を含む熱可塑性オレフィン：

( i ) 約 10 % ~ 約 60 %、好ましくは約 20 % ~ 約 50 % の 80 よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、または ( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および ( c ) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の結晶性コポリマー、このコポリマーは 85 質量 % よりも多い重合プロピレン含有量および 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有すること；

10

( i i ) 約 20 % ~ 約 60 %、好ましくは約 30 % ~ 約 50 % の ( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレンおよび 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン、および ( c ) エチレンと 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンからなる群から選ばれるモノマー類の非晶質コポリマー、このコポリマーは、任意成分として約 0.5 % ~ 約 10 % のジエンを含有し、70 質量 % 未満の重合エチレンを含有し、周囲温度でキシレンに可溶性であること；および、

( i i i ) 約 3 % ~ 約 40 %、好ましくは約 10 % ~ 約 20 % の周囲温度でキシレンに不溶性のエチレンとプロピレンまたは 4 ~ 8 C アルファ - オレフィンとのコポリマー；この組成物は 150 よりも大きいが 1200 MPa よりも小さい、好ましくは約 200 ~ 約 1100 MPa、最も好ましくは約 200 ~ 約 1000 MPa の曲げモジュラスを有すること。

20

室温または周囲温度は、~ 25 である。

( d ) および ( e ) の調製において有用な 4 ~ 8 C アルファ - オレフィン類としては、例えば、ブテン - 1、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1、およびオクテン - 1 がある。

上記ジエンは、存在する場合、典型的には、ブタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 5 - ヘキサジエン、またはエチリデンノルボルネンである。

30

【 0 0 1 0 】

プロピレンポリマー物質 ( d ) および ( e ) は、少なくとも 2 工程の重合によって調製でき、第 1 工程において、プロピレン；プロピレンとエチレン；プロピレンとアルファ - オレフィン；またはプロピレン、エチレンおよびアルファ - オレフィンを重合させて ( d ) または ( e ) の成分 ( i ) を調製し、次の工程において、エチレンとプロピレン；エチレンとアルファ - オレフィン；またはエチレン、プロピレンおよびアルファ - オレフィン、並びに任意成分としてのジエンの混合物を重合させて ( d ) および ( e ) の成分 ( i i ) および ( i i i ) を調製する。

重合は、液相、ガス相、または別々の反応器を使用する液 - ガス相において実施でき、これらはすべてバッチ式または連続式で実施し得る。例えば、液体プロピレンを希釈剤として使用する成分 ( i ) の重合、およびプロピレンの部分的脱ガスを除いて中間工程なしのガス相中での成分 ( i i ) および ( i i i ) の重合を実施することが可能である。すべてのガス相は、好ましい方法である。

40

プロピレンポリマー物質 ( d ) の調製は、米国特許第 5, 212, 246 号および第 5, 409, 992 号にさらに詳細に記載されている。プロピレンポリマー物質 ( e ) の調製は、米国特許第 5, 302, 454 号および第 5, 409, 992 号にさらに詳細に記載されている。プロピレンホモポリマーは、好ましいプロピレンポリマー主鎖物質である。

【 0 0 1 1 】

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させ得るモノマー類は、( i ) アルファ - 炭素原子位で 1 ~ 3 C アルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および (

50

i i) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれる。

プロピレンポリマー物質の主鎖にグラフト重合させ得るモノマー類の1つは、アルファ-炭素原子位で1~3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステルである。メタクリル酸が好ましい置換アクリル酸である。適切なエステルとしては、例えば、メチル、エチル、ベンジル、フェニルエチル、フェノキシエチル、エポキシプロピルおよびヒドロキシプロピルの各エステルがある。1~4Cアルカノール類のエステルが好ましい。メチルメタクリレートが最も好ましい。

置換アクリル酸のエステルとフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せを使用する場合、フリーラジカルによって重合し得るモノマーは、アクリル酸エステルのポリマー類に関して前述した任意の単量体ビニル化合物であり得る。

置換アクリル酸のエステルとフリーラジカルによって重合し得るモノマーとの好ましい組合せは、メチルメタクリレートとメチル、エチルまたはブチルアクリレートとの組合せ；メチルメタクリレートとスチレンとの組合せ；またはメチルメタクリレートとメタクリル酸の組合せである。

上記グラフトコポリマーを調製するのに使用する重合モノマー類の総量は、プロピレンポリマー物質100部当り約20~約240部、好ましくは約30~約95部である。

#### 【0012】

上記グラフトコポリマーは、種々の方法の任意の1つによって調製できる。これら方法のうちの1つの方法は、プロピレンポリマー物質上に、フリーラジカル重合開始剤であるパーオキサイドまたは他の化学化合物による処理または高エネルギーイオン化放射線の照射によって活性グラフト化部位を形成させることを含む。化学または照射処理の結果としてポリマー内に生じたフリーラジカルは、活性グラフト化部位を形成し、これらの部位において各モノマーの重合を開始させる。

グラフト重合中、各モノマーも重合してある量の遊離の即ち未グラフトポリマーまたはコポリマーを生成する。上記グラフトコポリマーの形態は、プロピレンポリマー物質が連続またはマトリックス相であり、グラフト化および未グラフト化双方の重合モノマー類が分散相であるようである。

上記グラフトコポリマーの調製方法の最後の工程は、得られたグラフト化プロピレンポリマー物質から残存し得る未反応グラフト化モノマーを除去し、残存し得る未反応開始剤を分解し、ポリマー物質中の残存し得るフリーラジカルを不活性化することである。

プロピレンポリマーを有機パーオキサイドのようなフリーラジカル重合開始剤およびビニルモノマーと接触させることによるグラフトコポリマー類の調製は、米国特許第5,140,074号にさらに詳細に記載されている。オレフィンポリマーを照射し次いでビニルモノマーで処理することによるグラフトコポリマー類の調製は、米国特許第5,411,994号にさらに詳細に記載されている。

#### 【0013】

ポリマー分解の遅延度合は、配合物中の上記不飽和脂肪族化合物の不飽和度および濃度に依存していることが判明した。不飽和度は、その不飽和化合物のヨウ素価によって示される。最小量の不飽和(ヨウ素価10)を必要とする。複数の不飽和部位を有する化合物は、1個の不飽和部位を有する化合物よりも典型的に有効であろう。一般に、ポリマーの質量基準で、約0.1%~約5%、好ましくは約0.5%~約2.5%を添加する。不飽和脂肪族化合物の分子量は、ポリマー押出中の揮発性問題を回避するためには、典型的には少なくとも200、好ましくは少なくとも350である。

適切な不飽和脂肪族化合物類としては、例えば、脂肪油類、スクアレン、ポリブタジエン、脂肪酸から誘導された少なくとも1個の脂肪族不飽和置換基を有する第3級アミン、オレアミド、オレイン酸カルシウム、エルシルエルカミド、およびモノオレイン酸グリセリンがある。これら化合物の多くは、商業的に入手可能である。

脂肪油類は、その脂肪酸含有量に関して典型的に説明されているけれども、大部分が脂肪酸、主として、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびリノレン酸のグリセリド

10

20

30

40

50

からなっている。サフラワー油のような食用油中の遊離酸の存在は、望ましくない。従って、そのようなオイル類は、精製して遊離酸が殆どまたは全く存在しないようにする。

#### 【0014】

大豆油、サフラワー油およびアマニ油は、本発明の実施において使用するのにとりわけ好ましい脂肪油である。大豆油は、大豆から抽出した乾性油であり、123～140のヨウ素価を有する。サフラワー油は、サフラワー（カーサマス）の種から抽出した乾性油であり、約145のヨウ素価を有する。アマニ油は、亜麻の種から抽出した乾性油であり、約180のヨウ素価を有する。これらの油類は、ポリマー類への酸化防止剤の添加または置換アクリル酸エステル類の場合のコモノマーの添加よりも容易に入手可能で安価である。スクアレンは、6個の非共役二重結合を有する脂肪族炭化水素であり、約310のヨウ素価、423の分子量を有し、サメの肝臓油中に見出される。

10

ポリブタジエンは、有意の不飽和（例えば、約470のヨウ素価）を有し得、各種のシス-およびトランス-不飽和を含有し得る。これらのポリマー類は、商業的に入手し得る、例えば、70%の1,2-ビニル二重結合、20%の1,4-トランスビニル結合、および10%の1,4-シスビニル結合を含有するポリブタジエンである。

適切な脂肪族不飽和アミン化合物としては、脂肪酸から誘導された少なくとも1個の脂肪族不飽和置換基を有する第3級アミン以外に、オレアミドおよびエルシルエルカミドがある。そのような第3級アミンの例としては、2個のメチル基と約22%の飽和C<sub>16</sub>およびC<sub>18</sub>、53%のオレイン酸、22%のリノール酸および3%のリノレン酸を含む脂肪酸から誘導された置換基混合物を有する化合物の商業的に入手可能な混合物がある。この混合物は、86の算出ヨウ素価を有する。

20

特定のポリマーの熱安定性の改良は、より低めのMFR、TGAを使用する高温に向けての質量損失対温度曲線の推移、および/またはペレット化サンプルにおける残留モノマー量の低減によって確認し得る。

#### 【0015】

本発明のもう1つの実施態様は、(1) (a) ビニル置換芳香族化合物のポリマー類、(b) (i) アルファ-炭素原子位で1～3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれるアクリル酸エステルのポリマー類、および(c) (i) アルファ-炭素原子位で1～3Cアルキル基によって置換されたアクリル酸のエステル、および(ii) (i) とフリーラジカルによって重合し得る少なくとも1種のモノマーとの組合せからなる群から選ばれたモノマーをグラフト重合させたプロピレンポリマー物質の主鎖を含むグラフトコポリマーからなる群から選ばれたポリマーと、(2) このポリマーの質量基準で、約0.1%～約5%の少なくとも1つの不飽和部位を有する少なくとも1種の脂肪族化合物を含み、この脂肪族化合物が少なくとも200の分子量と少なくとも10のヨウ素価を有することを特徴とする組成物である。上記各ポリマー成分および不飽和脂肪族化合物は、ポリマー類の熱安定性の改良方法に関連して上述したものと同一である。

30

本発明の組成物は、(i) オレフィンコポリマーゴム、(ii) モノアルケニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロックコポリマー、および(iii) コア-シェルゴムからなる群から選ばれる1種以上のゴム成分を添加することによって容易に衝撃性改良を行うことができる。これらゴム成分の幾つかは、酸または無水物官能性を有し得るか或いはこれらの官能基を含み得ない。好ましいゴム成分は、単独または組合せでの(i) および(ii) である。

40

適切なオレフィンコポリマーゴムとしては、例えば、エチレン/プロピレンモノマーゴム(EPM)、エチレン/オクテン-1、およびエチレン/ブテン-1ゴムのような飽和オレフィンコポリマーゴム類；およびエチレン/プロピレン/ジエンモノマーゴム(EPDM)のような不飽和オレフィンターポリマーゴム類がある。好ましいオレフィンコポリマーゴムは、エチレン/プロピレン、エチレン/オクテン-1およびエチレン/ブテン-1コポリマー類である。

50

## 【0016】

モノアルケニル芳香族炭化水素 - 共役ジエンブロックコポリマーは、A - B（即ち、ジブロック）構造、線状 A - B - A（即ち、トリブロック）構造、半径方向（A - B）<sub>n</sub> タイプ（n = 3 ~ 20%）、またはこれら構造タイプの組合せの熱可塑性エラストマーであり得、Aブロックは各々モノアルケニル芳香族炭化水素ポリマーブロックであり、Bブロックは各々不飽和ゴムブロックである。このタイプの種々の等級のコポリマーが商業的に入手可能である。その等級は、構造、中央と末端ブロックの分子量、およびモノアルケニル芳香族炭化水素対ゴム比において異なる。また、このブロックポリマーは水素化してもよい。典型的なモノアルケニル芳香族炭化水素モノマーは、スチレン、環置換 1 ~ 4 C 線状または枝分れアルキルスチレン類、およびビニルトルエンである。スチレンが好ましい。適切な共役ジエン類としては、例えば、ブタジエンおよびイソプレンがある。好ましいブロックコポリマー類は、水素化スチレン / エチレン - ブテン / スチレントリブロックコポリマー類である。

10

上記ブロックコポリマー類の質量平均分子量  $M_w$  は、約 45,000 ~ 約 260,000 g / モルの範囲内で一般に変化し、約 50,000 ~ 約 125,000 g / モル範囲内の平均分子量が、衝撃強度と剛性の最良のバランスを有する組成物を生ずるので好ましい。また、不飽和および飽和ゴムブロックを有するブロックコポリマーを使用し得るけれども、飽和ゴムブロックを有するコポリマー類が、それらを含む組成物の衝撃 / 剛性バランスの概念からも好ましい。ブロックコポリマー内のモノアルケニル芳香族炭化水素対共役ジエンゴムの質量比は、約 5 / 95 ~ 約 50 / 50、好ましくは約 10 / 90 ~ 約 40 / 60 の範囲内である。

20

## 【0017】

コア - シェルゴム成分は、相溶化性シェル、通常ガラス質のポリマーまたはコポリマーによって囲まれた架橋ゴム相の小粒子を含む。この小粒子コアは、典型的には、ブタジエンまたはイソプレンのようなジエンゴム、またはアクリレートである。上記シェルは、典型的には、スチレン、メチルメタクリレートおよびアクリロニトリルから選ばれる 2 種以上のモノマーのポリマーである。とりわけ好ましいコア - シェルゴムは、アクリレートコアを有する。

適切な耐衝撃性改良剤としては、例えば、DuPont Dow Elastomers 社から商業的に入手可能な Engage 8100、8150、および 8200 エチレン / オクテン - 1 コポリマー；Miles Inc., Polysar Rubber Division 社から商業的に入手可能な EPM 306P ランダムエチレン / プロピレンコポリマー；Shell Chemical Company 社から商業的に入手可能な Kraton G 1652 スチレン / エチレン - ブテン / スチレントリブロックコポリマー；Exxon Chemical 社から商業的に入手可能な Exact エチレン / ブテン - 1 コポリマー類；および Basell USA 社から商業的に入手可能な KSO 80 および KS 350 異質相ポリオレフィン類がある。

30

耐衝撃性改良剤は、存在する場合、本発明の組成物の総質量基準で、約 2% ~ 約 30%、好ましくは約 5% ~ 約 15% の量で使用する。

## 【0018】

40

本発明の組成物は、広分子量分布（ $M_w / M_n$ ）プロピレンポリマー物質（BMWDP）も含有し得る。BMWDP は、約 5 ~ 約 60、好ましくは約 5 ~ 約 40 の  $M_w / M_n$ ；約 0.5 ~ 約 50 / 10 min、好ましくは約 1 ~ 約 30 g / min の熔融流動速度；および 25 で 94% 以上、好ましくは 96% 以上、最も好ましくは 98% 以上のキシレン不溶化物を有する。広分子量分布を有するプロピレンポリマー物質は、プロピレンホモポリマー、またはエチレン / プロピレンゴム耐衝撃性改良型プロピレンホモポリマーであり得、そのプロピレンホモポリマーが広分子量分布を有する。

BMWDP は、ハロゲン化マグネシウム上に活性形で支持されたチーグラ - ナッタ触媒の存在下の少なくとも 2 工程での順次重合によって調製し得る。その重合過程は、別々の工程および連続工程で生じ、各工程において、重合は、前の工程からのポリマーおよ

50

び触媒の存在下において生ずる。

上記重合方法は、不活性希釈剤の存在または不存在下の液相、ガス相または液 - ガス相において、好ましくはガス相において操作する公知の方法に従って、バッチ式または連続方式で実施し得る。BMWDPの調製は、米国特許第5,286,791号にさらに詳細に記載されている。

BMWDPは、存在する場合、本発明の組成物の質量基準で、約5%~約90%、好ましくは約10%~約70%の量で使用する。

上記ゴム成分およびBMWDPの一方または双方を本発明の組成物に添加し得る。

本発明のポリマー組成物は、顔料、スリップ剤、ワックス、ブロッキング防止剤および酸化防止剤のような当該技術において通常使用する他の添加剤も含み得る。

10

#### 【0019】

上記グラフトコポリマーの溶融流動速度は、230 および3.8 kgでASTM 1238に従って測定する。プロピレンポリマーの溶融流動速度は、230 および2.16 kgでASTM 1238に従って測定する。

上記グラフトコポリマーの製造において主鎖ポリマーとして使用するプロピレンホモポリマーの多孔性は、Winslow, N.M. and Shapiro, J.J., "An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration", ASTM Bull., Tp49, 39-44 (Feb. 1959)、およびRoutare, H.M., "Review of Mercury Porosimetry", 225-252 (In Hirshhorn, J.S. and Roll, K.H., Eds., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970)に記載されているようにして測定する。

20

アイソタクチック指数は、キシレン不溶性画分として定義される。室温でキシレンに可溶性のオレフィンポリマーの質量%は、攪拌しながら135 で20分間加熱する攪拌器を備えた容器内の250 mlのキシレン中に2.5 gのポリマーを溶解させることによって測定する。溶液を25 に攪拌を続けながら冷却し、次いで、攪拌なしで30分間放置して固形分が沈殿し得るようにする。固形分を濾紙で濾過し、残りの溶液を窒素流で処理して蒸発させ、固形残留物を一定質量に達するまで80 で真空乾燥させる。室温のキシレン中の不溶性ポリマーの質量%が、ポリマーのアイソタクチック指数である。この方法で得られた値は、沸騰n-ヘプタンによる抽出によって測定したアイソタクチック指数(ポリマーのアイソタクチック指数の定義を構成する)に実質的に対応する。

30

固有粘度は、135 のデカヒドロナフタレン中で測定した。

分子量測定は、ゲル透過クロマトグラフィーによって行った。

多分散性指数(PI)は、G.R. Zeichner and P.D. Patel, "A Comprehensive Evaluation of Polypropylene Melt Rheology", Proc. 2<sup>nd</sup> World Cong. On Chem. Eng., Vol. 6, p. 333, Montreal, 1981に記載されているような周波数スキャンから得られた交差モジュラスの逆数として定義される。

40

残留メチルメタクリレート(MMA)は、アセトン超音波抽出を使用するゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定した。

本明細書においては、全ての部およびパーセントは、特に断らない限り、質量による。

#### 【0020】

(発明を実施するための最良の形態)

##### 実施例 1

本実施例は、メチルメタクリレートコポリマーをグラフトさせたプロピレンポリマー主鎖を含むグラフトコポリマーの熱安定性に対する大豆油の効果を説明する。各グラフトコポリマーは、表1において、PP-g-(MMA-co-MeAc)およびPP-g-(M

50

M A - c o - M A A ) と表示している。

本実施例およびその後の実施例においては、主鎖ポリマーとして使用したプロピレンホモポリマーは、次の特性を有していた：球状形、 $9 \text{ g} / 10 \text{ min}$ のMFR、 $0.45 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の多孔度および170,000のMw。

各モノマーを、プロピレンホモポリマー主鎖に、前述したパーオキサイド開始グラフト重合法を使用して、115 のグラフト化温度でグラフトさせた。95質量部の各モノマーを100質量部のプロピレンホモポリマーに対して加えた。メチルメタクリレート/メチルアクリレートコポリマー(MMA-co-MeAc)においては、メチルアクリレートは、モノマー全体の4.4質量%であった。メチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー(MMA-co-MAA)においては、メタクリル酸は、モノマー全体の5%であった。Elf Atochem社から商業的に入手可能なLupersol PMS (ミネラルスピリット中の50% t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)をパーオキサイド開始剤として使用した。各モノマーを1pph/minの速度で供給した。120のモノマー対開始剤モル比を使用した。グラフト化反応を終えた後、温度を窒素掃気化に2時間で140 に上げた。

10

#### 【0021】

大豆油を上記グラフトコポリマーと広分子量分布プロピレンホモポリマー(BMWD PP)に添加し、混合物を1夜放置した。その後、ステアリン酸カルシウムとIrganox B-225酸化防止剤を添加した。BMWD PPを加えて、有効添加量をプロピレンホモポリマー100部当り重合モノマー50部に調整した。BMWD PPは、7.4の多孔度指数、 $1 \text{ g} / 10 \text{ min}$ のMFR、および1.5%の室温でのキシレン可溶物を有し、Basell USA社から商業的に入手可能である。グラフトコポリマー、BMWD PP、大豆油、ステアリン酸カルシウム、および酸化防止剤の各量は、表1に示す。Irganox B-225酸化防止剤は、Ciba Specialty Chemicals Corporation社から商業的に入手可能な1部のIrganox 1010酸化防止剤と1部のIrgafos 168 トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト酸化防止剤とのブレンドである。表1の量は、特に断らない限り、すべて質量%で示している。残留MMAは、組成物全体の質量百万分率で示している。

20

各混合物を、大豆油を配合分散させる前に、手振盪またはタンブリング混合によって均質化し、その後、Leistritz 34 mmツインスクリーウ押出機により、201b(9.07 kg)/hrの供給速度および300 rpmのスクリーウ速度において230 で押出した。

30

各ペレット化サンプルの熱安定性を、Perkin-Elmer TGA-7アナライザーを使用するTGAによって評価した。約7.5 mgのサンプルを30 から900まで窒素中で10 /minでスキャンし、質量損失をモニターした。各選定サンプルの質量損失/温度曲線を図1に示し、数値を表2に示す。

#### 【0022】

表1

サンプル	対照1	1	2	対照2	3	4
PP-g-(MMA-co-MeAc)	67.7	66.0	64.3			
PP-g-(MMA-co-MAA)				67.7	66.0	64.3
BMWD PP	31.8	31.0	30.2	31.8	31.0	30.2
大豆油	0.0	2.5	5.0	0.0	2.5	5.0
ステアリン酸カルシウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化防止剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MFR (230℃、3.8 kg) (g/10 min)	12.0	8.2	8.0	14.8	7.2	7.8
残留MMA (ppm)	2938	937	601	2071	904	858
残留MMA低減 (%)	-	68	79	-	56	58

10

20

## 【 0 0 2 3 】

表 2

	温度 (℃)		
	PP-g-(MMA-co-MeAc)、大豆油無し	PP-g-(MMA-co-MeAc)、5%大豆油	PP-g-(MMA-co-MAA)、5%大豆油
1%質量損失	280	337	342
2%質量損失	311	359	367
3%質量損失	325	367.5	381.2
4%質量損失	335	373.8	387.5
5%質量損失	342.5	379	391
10%質量損失	364	390	401

30

40

大豆油を存在させたときの熱安定性の改良は、ペレット化サンプルのMFRの低下、配合サンプル中での低残留MMA値、およびTGAによる比較的高温での質量損失によって確認された。

## 【 0 0 2 4 】

## 実施例 2

50

( P P - g - ( M M A - c o - M e A c ) および ( P P - g - ( M M - c o - M A A ) をグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を含む各グラフトコポリマーを実施例 1 で述べたようにして調製したが、10%のMAAを5%の代りに使用した。各組成物の諸成分を実施例 1 で述べたようにして混合した。実施例 1 で使用したのと同じBMW D P P を加えて、有効添加量をプロピレンホモポリマー100部当り重合モノマー50部に調整した。グラフトコポリマー、BMW D P P、大豆油、ステアリン酸カルシウム、および酸化防止剤の各量を表3に示す。BMW D P Pと酸化防止剤は、実施例 1 におけるのと同じである。各量は、特に断らない限り、すべて質量%で示している。各混合物を、大豆油を配合分散させる前に均質化し、その後、実施例 1 で述べたようにして押出した。

10

## 【0025】

表 3

サンプル	対照1	1	2	3	対照2	4	5	6
PP-g-(MMA-co-MeAc)	67.70	67.36	67.00	66.70				
PP-g-(MMA-co-MAA)					67.70	67.36	67.00	66.70
BMW D P P	31.80	31.60	31.50	31.30	31.80	31.60	31.50	31.30
大豆油	0.00	0.50	1.00	1.50	0.00	0.50	1.00	1.50
ステアリン酸 カルシウム	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
酸化防止剤	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
MFR (230°C、3.8 kg) (g/10 min)	21.2	19.6	18.0	15.2	13.2	13.2	10.0	11.2
残留MMA (ppm)	3739.0	2094.0	1256.0	977.0	1384.0	948.0	724.0	591.0
残留MMA低減(%)	-	44.0	66.0	74.0	-	32.0	48.0	57.0

20

30

40

残留MMAの低減は、0.5%、1.0%、および1.5%の油において具現していた。また、MFR値も、大豆油を含まないそれぞれの対照サンプルよりも低かった。

## 【0026】

## 実施例 3

本実施例は、2種のメチルメタクリレートコポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマー主鎖を含む各グラフトコポリマーの分解を制御するのににおける各種油類の有効性を

50



示す。選定した油類およびそのヨウ素価を表 4 に示す。

表 4

油 (2.5%)	ヨウ素価	格付け(高から低へ)
アマニ油	180	1
サフラワー油	145	2
大豆油	123~140	3
コーン油	123	4
ピーナツ油	90	5
パーム油	50	6
ココナツ油	10	7

10

これら油類の M F R および残留 M M R 濃度に対する効果を図 2 および 3 に示す。図 2 において試験したグラフトコポリマーは、メチルメタクリレート/メチルアクリレートコポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を有し、メチルアクリレートの量はモノマー全体の 4 . 5 % であった。図 3 において試験したグラフトコポリマーは、メチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を有し、メタクリル酸の量はモノマー全体の 5 % であった。両グラフトコポリマーは、実施例 1 において述べたようにして調製した。各場合とも、2 . 5 % の油を使用した。これらのデータから、高不飽和度、即ち、高ヨウ素価を有する油ほど、上記グラフトコポリマー中のポリ(メチルメタクリレート) ( P M M A ) の分解を遅延させるのに有効であることが明らかである。

20

【 0 0 2 7 】

30

#### 実施例 4

本実施例は、T G A で測定したときのポリスチレンの安定性に対する大豆油の効果を示す。このポリスチレンは、2 8 0 , 0 0 0 の M w を有し、A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 社から商業的に入手可能である。

上記ポリスチレンを先ず粉碎し、次いで、2 . 5 % の大豆油と混合した。T G A によって得られた質量損失/温度曲線からのデータを表 5 に示す。

表 5

質量損失 (質量%)	ポリスチレン、油無し	ポリスチレン + 2.5%大豆油
1	352°C	372°C
2	379°C	394°C
4	391°C	407°C
6	398°C	413°C
8	402°C	417°C
10	409°C	427°C

10

大豆油が存在する場合、大豆油が存在しない場合よりも、どの一定%の質量損失も高温で生じていた。

【0028】

#### 実施例 5

本実施例は、フェニル環のアルファ位置においてメチル基で置換されていることから、ポリスチレンよりも熱安定性に劣るアルファ - メチルスチレンの分解に対する大豆油の効果を示す。このポリ (アルファ - メチルスチレン) は、113,000のMwを有し、Aldrich Chemical Company社から商業的に入手可能である。

20

上記ポリ (アルファ - スチレン) を先ず粉砕し、次いで、2.5%の大豆油と混合した。TGAによって得られた質量損失 / 温度曲線からのデータを表6に示す。

表 6

質量損失 (質量%)	ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン)、油無し	ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) + 2.5%大豆油
1	235°C	245°C
2	257°C	273°C
3	270°C	295°C
4	281°C	299°C
5	289°C	303°C
10	307°C	315°C

30

40

大豆油が存在する場合、大豆油が存在しない場合よりも、どの一定%の質量損失も高温で生じていた。

【0029】

#### 実施例 6

本実施例は、ポリスチレンをグラフト重合させたプロピレンホモポリマーの主鎖を有するグラフトコポリマー (PP - g - PS) の分解に対する大豆油の効果を示す。

このグラフトコポリマーの主鎖として使用したプロピレンホモポリマーは、実施例 1 にお

50

けるのと同じであった。各モノマーを、プロピレンホモポリマー主鎖に、前述したパーオキサイド開始グラフト重合法を使用して、120 のグラフト化温度でグラフトさせた。85質量部のスチレンを100質量部のプロピレンホモポリマーに対して加えた。Elf Atochem社から商業的に入手可能なLupersol PMS（ミネラルスピリット中の50% t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート）をパーオキサイド開始剤として使用した。モノマーは、1.0 pph/minの速度で供給し、105のモノマー対開始剤モル比を使用した。モノマーとパーオキシサイドの添加を終えた後、温度を窒素掃気化に60分で140 に上げた。

2.5%の大豆油および0.2%のIrganox B-225酸化防止剤を含むのと含まない4種の異なるサンプルを、34 mm Leistritzツインスクリュウ押出機により、280 のパレル温度、300 rpm、および20 lb (9.07 kg) / hrの処理速度で押出した。配合後の各サンプルのMFRを表7に示す。

10

【0030】

表 7

サンプル	1	2	3	4
PP-g-Ps	含む	含む	含む	含む
酸化防止剤	含まない	含む	含まない	含む
大豆油	含まない	含まない	含む	含む
MFR (230°C、3.8 kg) (g/10 min)	64	70	28.8	18.8

20

30

TGAからの質量損失/温度データを表8に示す。

表 8

質量損失 (質量%)	PP-g-PS + Irganox B-225、油含まず <sup>a</sup>	PP-g-PS + 2.5%大豆油 + Irganox B-225
1	348°C	382°C
2	377°C	402°C
4	393°C	417°C
6	402°C	421°C
8	408°C	424°C
10	411°C	427°C

40

50

大豆油を存在させることにより、安定剤を含ませないで64から28.8 g d / m i n への、安定剤を含ませて70から18.8 d g / m i n へのM F Rの低下が得られた。しかも、T G Aからの質量損失対温度曲線は、高温に向かってシフトしていた。

【0031】

#### 実施例 7

本実施例は、T G Aを使用して、プロピレンホモポリマー（P P）の熱安定性に対する大豆油の効果を示す。実施例1において主鎖ポリマーとして使用したプロピレンホモポリマーを2.5%の大豆油と混合した。油を含まないプロピレンホモポリマーを対照として使用し、質量損失が生ずる温度を比較した。結果を表9に示す。

表 9

質量損失（質量%）	PP、油含まず	PP + 2.5%大豆油
1	363°C	391°C
2	385°C	408°C
4	411°C	423°C
6	426°C	430°C
8	435°C	435°C

10

20

6質量%までのプロピレンホモポリマーの損失温度は、大豆油の存在において上方にシフトしていた。

【0032】

#### 実施例 8

本実施例は、T G Aを使用して、ポリ（メチルメタクリレート）（P M M A）の熱安定性に対する大豆油の効果を示す。ポリ（メチルメタクリレート）は、R o h m & H a a s 社から商業的に入手可能なP l e x i g l a s V Sであり、82,700のM wを有していた。

P M M A、ステアリン酸カルシウムおよびI r g a n o x B - 2 2 5 酸化防止剤を含有し、1質量%のアマニ油を含むのと含まない各配合物を、L e i s t r i t z ツインスクリーウ押出機で、230 のバレル温度、300 r p m、および20 l b（9.07 k g）/ h r の処理速度で押出した。各成分の量、M F R、G P Cによる残留M M A量、および残留M M Aの低減%を表10に示す。すべての量は、特に断らない限り、質量%で示す。T G Aからの質量損失/温度データは、表11に数値によって示す。

【0033】

表 10

30

40

サンプル	対照	1
PMMA	99.5	98.5
アマニ油	0	1
ステアリン酸	0.1	0.1
酸化防止剤	0.4	0.4
MFR (230°C、3.8 kg) (g/10 min)	30	34
MFR (230°C、2.16 kg) (g/10 min)	15	16
残留MMR (ppm)	643	227
残留MMR低減 (%)	-	65

10

20

表 1 1

	温度 (°C)	
質量損失 (%)	PMMA、油含まず	PMMA + 1%アマニ油
1	303.6	324.7
5	343.2	351
10	356.3	356.5
25	375	382.4

30

## 【 0 0 3 4 】

## 実施例 9

MMA / MeAc コポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマー主鎖からなるグラフトコポリマーを実施例 1 で述べたようにして調製した。各組成物の諸成分を実施例 1 で述べたようにして混合した。BMW D P P は、実施例 1 のと同じであり、その有効量を

40

プロピレンホモポリマー 100 部当り重合モノマー 70 部に調整した。グラフトコポリマー、BMW D P P、ゴム、UV 安定剤マスターバッチ、および大豆油の各量を表 1 2 に示す。表 1 2 の各量は、特に断らない限り、すべて質量部で示す。  
 ゴム成分は、Engage 8150 ポリオレフィンエラストマーであり、Du Pont - Dow Elastomers 社から商業的に入手可能な 25 % のオクテンを含有するエチレンとオクテンのコポリマーであった。UV 安定剤マスターバッチは、0.05 質量 % の Pationic 1240 ( 乳酸から誘導された変性カルシウム塩、Patco Polymer Additives Division, American Ingredients Company 社から商業的に入手可能 ) ; 0.10 % の Irganox 1010 酸化防止剤 ; 0.10 % の Irgafos 12 ホスファイト酸化防止剤 ; 0.

50

30%のTinuvin 328酸化防止剤(2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル-2H-ベンゾトリアゾール);0.25%のTinuvin 770酸化防止剤(ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート);および0.25%のChimassorb 119酸化防止剤(いずれも、Ciba Specialty Chemicals Corporation社から商業的に入手可能)を含有していた。

各サンプルを、上記油を配合分散させる前に均質化し、その後、40 mmの同時回転相互系合Werner-Pfeidererツインスクリーウ押出機で、210~270の温度、475~500 rpm、および110~170 lb/hr (49.9~77.1 kg/hr)の処理量で配合した。各サンプルをペレットとして押出した。

10

# 【0035】

表12

サンプル	対照1	1	対照2	2	対照3	3
PP-g-(MMA-co-MeAc)	79.41	77.29	79.41	77.29	79.41	77.29
BMWD PP	14.54	14.16	14.54	14.16	15.54	14.16
ゴム	5	5	5	5	5	5
安定剤	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
大豆油	-	2.5	-	2.5	-	2.5
MFR (230°C、3.8 kg) (g/10 min)	8.8	4.8	14.8	8.4	23.2	13.2
残留MMA (ppm)	5082	1492	5485	1112	6407	2294
残留MMA低減 (%)	-	70	-	79	-	64

20

30

大豆油を存在させたときの熱安定性の改良は、ペレット化サンプルのMFRの低下、および配合サンプル中での低残留MMA値によって確認された。

# 【0036】

本発明の他の特徴、利点および実施態様は、上述の開示を読み終えるならば、当業者にとって容易に明らかとなろう。この点、本発明の特定の実施態様をかなり詳細に説明してきたが、これら実施態様の変更および修正は、説明し且つ特許請求するような本発明の精神および範囲を逸脱することなく、なし得ることである。

40

# 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

グラフト化ポリマーの初期質量の%に対する温度( )プロットであり、(1)ポリ(メチルメタクリレート-コ-メチルアクリレート)をグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を含み、不飽和添加剤を含まないグラフトコポリマー、(2)メチルメタクリレートとメチルアクリレートのコポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を含み、5%の大豆油をブレンドしたグラフトコポリマー、および(3)メチルメタクリレートと5%のメタクリル酸のコポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を含み、5%の大豆油をブレンドしたグラフトコポリマーのTGA中の質量損失、従っ

50

て、熱安定性を示す。全図において、十分量の広分子量分布プロピレンホモポリマーを、TGAデータを得るのに使用したグラフトコポリマー組成物に加えて、有効添加量をプロピレンホモポリマー100部当り50部の重合モノマーに調整した。

【図2】

残留メチルメタクリレート濃度 (ppm) に対する各種油類 (2.5 質量%) の効果、残留メチルメタクリレートの低減%、およびポリ (メチルメタクリレート - コ - メチルアクリレート) をグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を含むグラフトコポリマーのMFRを示す。

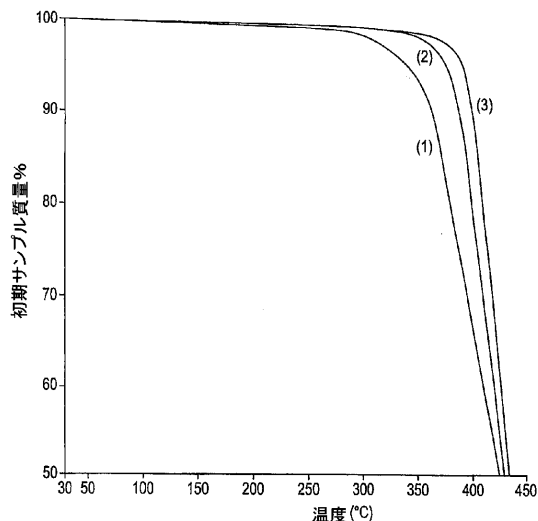
【図3】

残留メチルメタクリレート濃度 (ppm) に対する各種油類 (2.5 質量%) の効果、残留メチルメタクリレートの低減%、およびメチルメタクリレートと10%メタクリル酸とのコポリマーをグラフトさせたプロピレンホモポリマーの主鎖を含むグラフトコポリマーのMFRを示す。

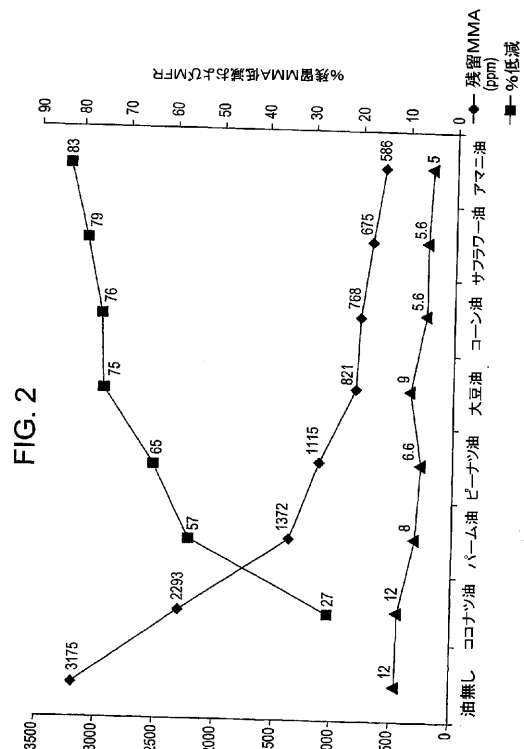
10

【図1】

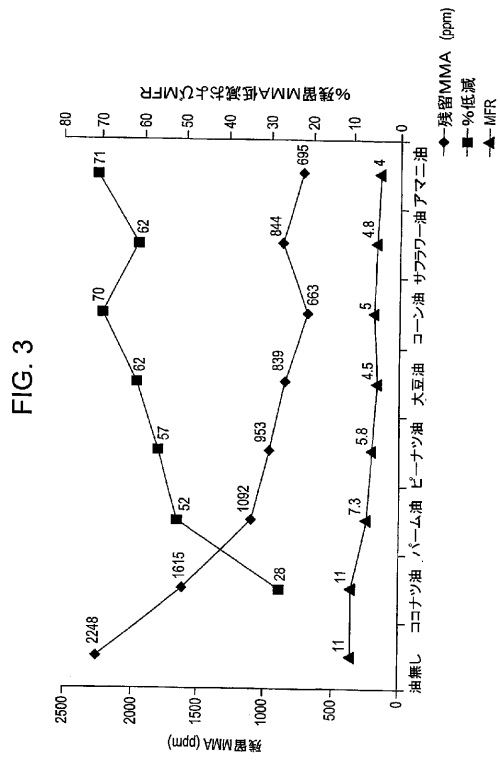
FIG. 1



【図2】



【 図 3 】





## 【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  
20 February 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/014214 A1(51) International Patent Classification: C08K 5/10,  
5/101, 5/00

(21) International Application Number: PCT/IB02/03083

(22) International Filing Date: 5 August 2002 (05.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/924,252 8 August 2001 (08.08.2001) US

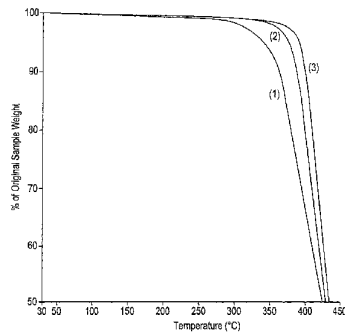
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM,  
KL, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,  
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Applicant: BASSELL POLIOLEFINE ITALIA S.P.A.  
[FI/IT]; Via Pergolesi, 25, I-20124 Milano (IT).

## Declaration under Rule 4.17:

as to the applicant's entitlement to claim the priority of the  
earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations(72) Inventors: SYED, Abuzar; 614 Pompei Drive, Bear, DE  
19701 (US). BURTON, Lester, P., J.; 3 Belmont Circle,  
Avondale, PA 19311 (US).

## Published:

— with international search report

(81) Designated States (national): AT, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(54) Title: RETARDING THE THERMAL DEGRADATION OF POLYMERS USING UNSATURATED ALIPHATIC  
COMPOUNDS(57) Abstract: The thermal stability of a polymer is improved by blending, before melt processing, (1) a polymer selected from  
(a) olefin polymers, (b) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (c) polymers of substituted acrylic esters, and (d) graft  
copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having a substituted acrylic ester graft polymerized thereto, and  
(2) about 0.1% to about 5% of at least one unsaturated aliphatic compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine  
number of at least 10, e.g., soybean oil.

WO 03/014214 A1

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

**RETARDING THE THERMAL DEGRADATION OF POLYMERS USING  
UNSATURATED ALIPHATIC COMPOUNDS**

Field of the Invention

This invention relates to a process for making thermally stable polymers, including graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material.

Background of the Invention

5 All polymers, natural or synthetic, generally undergo thermal degradation at high temperatures, both in the presence and in the absence of oxygen. The degree of degradation varies for different polymers and can arise not only from the wide variety of chemical structures, but for a given polymer, from differences in crystallinity, morphology, or the nature and amount of catalyst residue that is present. Degradation of the polymer results not  
10 only in increasing melt flow index or color, but also affects the melt processability of the polymers at elevated temperatures and their mechanical properties over time.

One type of polymer that is particularly susceptible to thermal degradation at relatively low temperatures is polymers that are substituted at the alpha-carbon atom such as poly(methacrylates), poly(methacrylonitriles) and poly(alpha-methylstyrene). Of these,  
15 poly(methacrylates) and particularly poly(methyl methacrylate) (PMMA) are the most widely used in commercial applications. However, their use is limited by their poor thermal stability at processing temperatures. Copolymerization with a minor amount of non-methacrylate monomer such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate or styrene is often required to improve stability for processing in commercial applications. If a comonomer is not used,  
20 PMMA could depolymerize readily at high conversion (>95%) above 300°C. However, copolymerization affects the mechanical and molecular properties of PMMA. Depolymerization during processing also raises safety and health concerns due to monomer exposure, and odor associated with the monomer. The free monomer in the polymer can also lead to surface irregularities called splay, as well as odor in the finished product.

25 U.S. 6,046,273 describes a method for increasing the thermal stability of alpha-substituted acrylate graft copolymers by grafting to the backbone of propylene polymer material monomers comprising (a) an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group and (b) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group. International Patent Publication WO 00/08078 describes a method for increasing

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

the thermal stability of acrylic-grafted propylene polymers by graft polymerizing in the presence of a 4-vinyl-substituted 5-12 C cyclic 1-alkene, which acts as an end-capping agent.

Polymers that are unsubstituted in the alpha-position such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, and polyacrylonitrile, generally degrade by random scission at temperatures higher than those at which depolymerization of alpha-substituted polymers takes place, resulting in rapid loss of molecular weight and mechanical properties. In the presence of oxygen, degradation can also proceed via formation of hydroperoxide species, causing further decomposition.

U.S. 5,914,194 discloses vinylidene chloride compositions having enhanced thermal stability and a decreased tendency to degrade while being extruded by using certain fatty acid derivatives, particularly fatty acid derivatives of castor oil, as a stabilizer in amounts up to about 4.0% by weight, along with up to about 2 weight percent of a plasticizer. Use of at least one aliphatic unsaturated compound, e.g., soybean oil or safflower oil, to stabilize polyolefin compositions against radiation-induced degradation is disclosed in U.S. 6,017,986.

There is still a need for a method to increase the thermal stability of polymers, including graft copolymers of propylene polymer materials, under melt processing conditions, compared with that achievable with methods currently used for this purpose.

#### Summary of the Invention

The process of this invention for improving the thermal stability of polymers comprises blending, before melt processing, (1) a polymer selected from the group consisting of (a) olefin polymers, (b) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (c) polymers of acrylic esters selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (d) graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having graft polymerized thereto a monomer selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (2) about 0.1% to about 5%, based on the weight of the polymer, of at least one aliphatic compound having at least one site of unsaturation, the compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine number of at least 10.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Also disclosed is a composition comprising (1) a polymer selected from the group consisting of (a) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (b) polymers of acrylic esters selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (c) graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having graft polymerized thereto a monomer selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (2) about 0.1% to about 5%, based on the weight of the polymer, of at least one aliphatic compound having at least one site of unsaturation, the compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine number of at least 10.

The aliphatic unsaturated compound retards degradation of the polymer during melt processing. The improvement in thermal stability of the polymer is indicated by a lower melt flow rate (MFR), a shifting of the weight loss vs temperature curve generated by thermogravimetric analysis (TGA), towards higher temperatures, and/or lowering of the amount of the residual monomer in pelletized samples.

#### Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a plot of temperature (°C) against the % of the original weight of the grafted polymer and shows the weight loss during TGA and therefore the thermal stability of (1) a graft copolymer comprising a backbone of propylene homopolymer, to which was grafted poly(methyl methacrylate-co-methyl acrylate) without the unsaturated additive, (2) a graft copolymer comprising a backbone of propylene homopolymer, to which was grafted a copolymer of methyl methacrylate and methyl acrylate, blended with 5% soybean oil, and (3) a graft copolymer comprising a backbone of propylene homopolymer, to which was grafted a copolymer of methyl methacrylate and 5% methacrylic acid, blended with 5% soybean oil.

In all of the figures, sufficient broad molecular weight distribution propylene homopolymer was added to the graft copolymer compositions used to generate the TGA data to adjust the effective add level to 50 parts of polymerized monomers per 100 parts of propylene homopolymer.

Figure 2 shows the effect of various oils (2.5 wt. %) on the residual methyl methacrylate concentration (ppm), the % reduction in residual methyl methacrylate, and the

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

MFR of a graft copolymer comprising a backbone of propylene homopolymer, to which was grafted poly(methyl methacrylate-co-methyl acrylate).

Figure 3 shows the effect of various oils (2.5 wt. %) on the residual methyl methacrylate concentration (ppm), the % reduction in residual methyl methacrylate, and the MFR of a graft copolymer comprising a backbone of propylene homopolymer, to which was grafted a copolymer of methyl methacrylate and 10% methacrylic acid.

#### Detailed Description of the Invention

The process of this invention for improving the thermal stability of polymers comprises blending, before melt processing, (1) a polymer selected from the group consisting of (a) olefin polymers, (b) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (c) polymers of acrylic esters selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (d) graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having graft polymerized thereto a monomer selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (2) about 0.1% to about 5%, based on the weight of the polymer, of at least one aliphatic compound having at least one site of unsaturation, the compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine number of at least 10, preferably at least 25.

Suitable olefin polymers that can be used in the process of this invention include, for example, polyethylene and polypropylene.

Suitable polymers of vinyl-substituted aromatic compounds include, for example, polymers of styrene, alpha-methylstyrene, para-methylstyrene, and other ring-substituted styrenes.

When the polymer used in the process of this invention is a polymer of an acrylic ester, the ester is an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group. Methacrylic acid is the preferred substituted acrylic acid. Suitable esters include, for example, the methyl, ethyl, butyl, benzyl, phenylethyl, epoxypropyl, and hydroxypropyl esters. Esters of 1-4 C alkanols are preferred. Methyl methacrylate is most preferred.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

When the acrylic ester is a combination of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group and (ii) at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, the monomer capable of being polymerized by free radicals can be any monomeric vinyl compound capable of being polymerized by free radicals where the vinyl radical  $H_2C=CR-$ , in which R = H or methyl, is attached to a straight or branched aliphatic chain or to a substituted or unsubstituted aromatic, heterocyclic, or alicyclic ring in a mono- or polycyclic compound. Typical substituent groups can be alkyl, hydroxyalkyl, aryl, and halo. Usually the vinyl monomer will be a member of one of the following classes: (1) vinyl-substituted, aromatic, heterocyclic, or alicyclic compounds, including styrene, vinyl-naphthalene, vinylpyridine, vinylpyrrolidone, vinylcarbazole, and homologs thereof, e.g., alpha- and para-methylstyrene, methylchlorostyrene, p-tert-butylstyrene, methylvinylpyridine, and ethylvinylpyridine; (2) vinyl esters of aromatic and saturated aliphatic carboxylic acids, including vinyl formate, vinyl acetate, vinyl chloroacetate, vinyl cyanoacetate, vinyl propionate, and vinyl benzoate; and (3) unsaturated aliphatic nitriles and carboxylic acids and their derivatives, including acrylonitrile; methacrylonitrile; acrylamide; methacrylamide, and acrylic acid; acrylate esters, such as the methyl, ethyl, hydroxyethyl, 2-ethylhexyl, and butyl acrylate esters; methacrylic acid; ethacrylic acid, and methacrylate esters such as the methyl, ethyl, butyl, benzyl, phenylethyl, phenoxyethyl, epoxypentyl, and hydroxypentyl methacrylate esters. One or more of these monomers can be used.

Olefin polymers, polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, and polymers of acrylic esters are all commercially available.

The propylene polymer material that is used as the backbone of the graft copolymer can be:

- (a) a crystalline homopolymer of propylene having an isotactic index greater than 80, preferably about 85 to about 99;
- (b) a crystalline copolymer of propylene and an olefin selected from the group consisting of ethylene and 4-10 C alpha-olefins, provided that when the olefin is ethylene, the maximum polymerized ethylene content is 10% by weight, preferably about 4%, and when the olefin is a 4-10 C alpha-olefin, the maximum polymerized content thereof is 20%, preferably about 16%, by weight, the copolymer having an isotactic index greater than 85;
- (c) a crystalline terpolymer of propylene and two olefins selected from the group consisting of ethylene and 4-8 C alpha-olefins, provided that the maximum polymerized 4-8 C alpha-olefin content is 20% by weight, preferably about 16%, and, when ethylene is

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

one of the olefins, the maximum polymerized ethylene content is 5% by weight, preferably about 4%, the terpolymer having an isotactic index greater than 85;

(d) an olefin polymer composition comprising:

5 (i) about 10% to about 60% by weight, preferably about 15% to about 55%, of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, preferably about 85 to about 98, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) propylene and ethylene, (b) propylene, ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) propylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content of more than 85% by weight, preferably about 90% to about 99%, and an isotactic index greater than 85;

10 (ii) about 5% to about 25%, preferably about 5% to about 20%, of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature, and

15 (iii) about 30% to about 70%, preferably about 20% to about 65%, of an elastomeric copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene, and containing less than 70% by weight, preferably about 10% to about 60%, most preferably about 12% to about 55%, of polymerized ethylene and being  
20 soluble in xylene at ambient temperature, and having an intrinsic viscosity of about 1.5 to about 4.0 dl/g,

wherein the total amount of (ii) and (iii), based on the total olefin polymer composition, is about 50% to about 90%, the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 0.4, preferably 0.1 to 0.3, and the composition is prepared by polymerization in at least  
25 two stages, and has a flexural modulus of less than 150 MPa; or

(e) a thermoplastic olefin comprising:

(i) about 10% to about 60%, preferably about 20% to about 50%, of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a  
30 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content greater than 85% and an isotactic index of greater than 85;

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

(ii) about 20% to about 60%, preferably about 30% to about 50%, of an amorphous copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene and containing less than 70% polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature; and

(iii) about 3% to about 40%, preferably about 10% to about 20%, of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature,

wherein the composition has a flexural modulus of greater than 150 but less than 1200 MPa, preferably about 200 to about 1100 MPa, most preferably about 200 to about 1000 MPa.

Room or ambient temperature is ~25°C.

4-8 C Alpha-olefins useful in the preparation of (d) and (e) include, for example, butene-1; pentene-1; hexene-1; 4-methylpentene-1, and octene-1.

The diene, when present, is typically a butadiene; 1,4-hexadiene; 1,5-hexadiene, or ethylenenorbornene.

Propylene polymer materials (d) and (e) can be prepared by polymerization in at least two stages, where in the first stage the propylene; propylene and ethylene; propylene and an alpha-olefin, or propylene, ethylene and an alpha-olefin are polymerized to form component (i) of (d) or (e), and in the following stages the mixtures of ethylene and propylene; ethylene and the alpha-olefin, or ethylene, propylene and the alpha-olefin, and optionally a diene, are polymerized to form components (ii) and (iii) of (d) or (e).

The polymerization can be conducted in liquid phase, gas phase, or liquid-gas phase using separate reactors, all of which can be done either by batch or continuously. For example, it is possible to carry out the polymerization of component (i) using liquid propylene as a diluent, and the polymerization of components (ii) and (iii) in gas phase, without intermediate stages except for the partial degassing of the propylene. All gas phase is the preferred method.

The preparation of propylene polymer material (d) is described in more detail in U.S. Patents 5,212,246 and 5,409,992, which are incorporated herein by reference. The



WO 03/014214

PCT/IB02/03083

preparation of propylene polymer material (e) is described in more detail in U.S. Patents 5,302,454 and 5,409,992, which are incorporated herein by reference.

Propylene homopolymer is the preferred propylene polymer backbone material.

5 The monomers that can be graft polymerized onto the backbone of propylene polymer material are selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals.

10 One of the monomers that can be graft polymerized onto the backbone of propylene polymer material is an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group. Methacrylic acid is the preferred substituted acrylic acid. Suitable esters include, for example, the methyl, ethyl, benzyl, phenylethyl, phenoxyethyl, epoxypropyl, and hydroxypropyl esters. Esters of 1-4 C alkanols are preferred. Methyl methacrylate is most preferred.

15 When a combination of an ester of a substituted acrylic acid and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals is used, the monomer capable of being polymerized by free radicals can be any of the monomeric vinyl compounds described previously in connection with the polymers of acrylic esters.

20 The preferred combination of an ester of a substituted acrylic acid and a monomer capable of being polymerized by free radicals is a combination of methyl methacrylate and methyl, ethyl, or butyl acrylate; a combination of methyl methacrylate and styrene, or a combination of methyl methacrylate and methacrylic acid.

The total amount of polymerized monomers used to make the graft copolymer is about 20 to about 240 parts, preferably about 30 to about 95 parts, per hundred parts of the propylene polymer material.

25 The graft copolymer can be made according to any one of various methods. One of these methods involves forming active grafting sites on the propylene polymer material by treatment with a peroxide or other chemical compound that is a free radical polymerization initiator, or by irradiation with high energy ionizing radiation. The free radicals produced in the polymer as a result of the chemical or irradiation treatment form active grafting sites on  
30 the polymer and initiate the polymerization of the monomers at these sites.

During the graft polymerization, the monomers also polymerize to form a certain amount of free or ungrafted polymer or copolymer. The morphology of the graft copolymer

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

is such that the propylene polymer material is the continuous or matrix phase, and the polymerized monomers, both grafted and ungrafted, are a dispersed phase.

The last step of the process for making the graft copolymers is removing any unreacted grafting monomer from the resulting grafted propylene polymer material, decomposing any unreacted initiator, and deactivating any residual free radicals in the material.

Preparation of graft copolymers by contacting the propylene polymer with a free radical polymerization initiator such as an organic peroxide and a vinyl monomer is described in more detail in U.S. 5,140,074, which is incorporated herein by reference. Preparation of graft copolymers by irradiating an olefin polymer and then treating with a vinyl monomer is described in more detail in U.S. 5,411,994, which is incorporated herein by reference.

The degree of retardation of polymer degradation was found to depend on the degree of unsaturation of the unsaturated aliphatic compound and its concentration in the formulation. The degree of unsaturation is indicated by the iodine number of the unsaturated compound. A minimum amount of unsaturation (iodine number of 10) is required. A compound having multiple unsaturation sites will typically be more effective than a compound having a single unsaturation site. In general, from about 0.1% to about 5%, preferably about 0.5% to about 2.5%, based on the weight of the polymer, is added. The molecular weight of the unsaturated aliphatic compound is typically at least 200, and preferably at least 350, to avoid volatility problems during extrusion of the polymer.

Suitable unsaturated aliphatic compounds include, for example, fatty oils, squalene, polybutadiene, a tertiary amine having at least one aliphatic, unsaturated substituent derived from a fatty acid, oleamide, calcium oleate, erucyl erucamide, and glycerol monooleate. Many of these compounds are commercially available.

The fatty oils are composed largely of glycerides of the fatty acids, chiefly oleic, palmitic, stearic, and linoleic acids, although they are typically described in terms of their fatty acid content. The presence of free acid in edible oils such as safflower oil is undesirable. Thus, such oils are refined to ensure that there is little or no free acid present.

Soybean oil, safflower oil, and linseed oil are particularly preferred fatty oils for use in the practice of this invention. Soybean oil is a drying oil extracted from soybeans and has an iodine value of 123-140. Safflower oil is a drying oil extracted from safflower (*carthamus*) seed and has an iodine number of about 145. Linseed oil is a drying oil extracted from

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

flaxseed and has an iodine value of about 180. The oils are readily available and less expensive than adding antioxidants to the polymers or adding comonomers in the case of substituted acrylic acid esters.

Squalene is an aliphatic hydrocarbon having six unconjugated double bonds, has an iodine number of about 310, a molecular weight of 423, and is found in shark liver oil.

The polybutadiene can have significant unsaturation (e.g., an iodine value of about 470) and can contain a variety of cis- and trans-unsaturation. These polymers are commercially available, e.g., a polybutadiene containing 70% 1,2-vinyl double bonds, 20% 1,4-trans vinyl bonds, and 10% 1,4-cis vinyl bonds.

Suitable aliphatic, unsaturated amine compounds include oleamide and erucyl erucamide, in addition to tertiary amines having at least one aliphatic, unsaturated substituent derived from a fatty acid. An example of such a tertiary amine includes a commercially available mixture of compounds having two methyl groups and a mixture of substituents derived from fatty acids comprising about 22% saturated C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub>, 53% oleic acid, 22% linoleic acid and 3% linolenic acid. The mixture has a calculated iodine value of 86.

The improvement in the thermal stability of a given polymer can be confirmed by lower MFR, shifting of weight loss vs temperature curves towards higher temperatures using TGA and/or lowering of the amount of residual monomer in the pelletized samples.

Another embodiment of the invention is a composition comprising (1) a polymer selected from the group consisting of (a) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (b) polymers of acrylic esters selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (c) graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having graft polymerized thereto a monomer selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (2) about 0.1% to about 5%, based on the weight of the polymer, of at least one aliphatic compound having at least one site of unsaturation, the compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine number of at least 10. The polymer components and the unsaturated aliphatic compounds are the same as those described above in relation to the process for improving the thermal stability of the polymers.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

The compositions of this invention can easily be impact-modified by the addition of one or more rubber components selected from the group consisting of (i) an olefin copolymer rubber, (ii) a monoalkenyl aromatic hydrocarbon-conjugated diene block copolymer, and (iii) a core-shell rubber. Any of these rubber components can have acid or anhydride functionality or can be free of these functional groups. The preferred rubber components are (i) and (ii), either alone or in combination.

Suitable olefin copolymer rubbers include, for example, saturated olefin copolymer rubbers such as ethylene/propylene monomer rubbers (EPM), ethylene/octene-1, and ethylene/butene-1 rubbers, and unsaturated olefin terpolymer rubbers such as ethylene/propylene/diene monomer rubbers (EPDM). The preferred olefin copolymer rubbers are ethylene/propylene, ethylene/butene-1, and ethylene/octene-1 copolymers.

The monoalkenyl aromatic hydrocarbon-conjugated diene block copolymer can be a thermoplastic elastomer of the A-B (or diblock) structure, the linear A-B-A (or triblock) structure, the radial (A-B)<sub>n</sub> type where n = 3-20%, or a combination of these structure types, wherein each A block is a monoalkenyl aromatic hydrocarbon polymer block, and each B block is an unsaturated rubber block. Various grades of copolymers of this type are commercially available. The grades differ in structure, molecular weight of the mid and end blocks, and ratio of monoalkenyl aromatic hydrocarbon to rubber. The block copolymer can also be hydrogenated. Typical monoalkenyl aromatic hydrocarbon monomers are styrene, ring-substituted 1-4 C linear or branched alkyl styrenes, and vinyltoluene. Styrene is preferred. Suitable conjugated dienes include, for example, butadiene and isoprene. Preferred block copolymers are hydrogenated styrene/ethylene-butene/styrene triblock copolymers.

The weight average molecular weight  $M_w$  of the block copolymers generally will be in the range of about 45,000 to about 260,000 g/mole, average molecular weights in the range of about 50,000 to about 125,000 g/mole being preferred because they produce compositions having the best balance of impact strength and stiffness. Also, while block copolymers having unsaturated as well as saturated rubber blocks can be used, copolymers having saturated rubber blocks are preferred, also on the basis of the impact/stiffness balance of the compositions containing them. The weight ratio of monoalkenyl aromatic hydrocarbon to conjugated diene rubber in the block copolymer is in the range of about 5/95 to about 50/50, preferably about 10/90 to about 40/60.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

The core-shell rubber components comprise small particles of crosslinked rubber phase surrounded by a compatibilizing shell, normally a glassy polymer or copolymer. The core is typically a diene rubber such as butadiene or isoprene, or an acrylate. The shell is typically a polymer of two or more monomers selected from styrene, methyl methacrylate, and acrylonitrile. Particularly preferred core-shell rubbers have an acrylate core.

Suitable impact modifiers include, for example, Engage 8100, 8150, and 8200 ethylene/octene-1 copolymers, commercially available from DuPont Dow Elastomers; EPM 306P random ethylene/propylene copolymer, commercially available from Miles Inc., Polysar Rubber Division; Kraton G 1652 styrene/ethylene-butene/styrene triblock copolymer, commercially available from Shell Chemical Company; Exact ethylene/butene-1 copolymers, commercially available from Exxon Chemical, and KSO80 and KS350 heterophase polyolefins, commercially available from Basell USA Inc.

The impact modifier, if present, is used in an amount of about 2% to about 30%, preferably about 5% to about 15%, by weight, based on the total weight of the composition.

The compositions of this invention can also contain a broad molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) propylene polymer material (BMWD PP). The BMWD PP has a  $M_w/M_n$  of about 5 to about 60, preferably about 5 to about 40; a melt flow rate of about 0.5 to about 50, preferably about 1 to about 30 g/10 min, and xylene insolubles at 25°C of greater than or equal to 94%, preferably greater than or equal to 96%, and most preferably greater than or equal to 98%. The propylene polymer material having a broad molecular weight distribution can be a homopolymer of propylene or an ethylene/propylene rubber impact-modified homopolymer of propylene, wherein the propylene homopolymer has a broad molecular weight distribution.

The BMWD PP can be prepared by sequential polymerization in at least two stages, in the presence of a Ziegler-Natta catalyst supported on magnesium halide in active form. The polymerization process occurs in separate and consecutive stages, and in each stage polymerization takes place in the presence of the polymer and the catalyst coming from the preceding stage.

The polymerization process can be carried out in a batch or in a continuous mode according to known techniques, operating in liquid phase in the presence or not of an inert diluent, or in gas phase, or liquid-gas phase, preferably in gas phase. The preparation of the

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

BMWD PP is described in more detail in U.S. Patent 5,286,791, which is incorporated herein by reference.

The BMWD PP, if present, is used in an amount of about 5% to about 90%, preferably about 10% to about 70%, based on the total weight of the composition.

5        Either one or both of the rubber component and the BMWD PP can be added to the composition.

The polymer compositions can also include other additives that are conventionally employed in the art, such as pigments, slip agents, waxes, antiblocking agents, and antioxidants.

10        The melt flow rate of the graft copolymers is measured according to ASTM 1238 at 230°C and 3.8 kg. The melt flow rate of propylene polymers is measured according to ASTM 1238 at 230°C and 2.16 kg.

The porosity of the propylene homopolymer used as the backbone polymer in the manufacture of the graft copolymers is measured as described in Winslow, N. M. and  
15        Shapiro, J. J., "An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration," ASTM Bull., TP 49, 39-44 (Feb. 1959), and Rootare, H. M., "Review of Mercury Porosimetry," 225-252 (In Hirshhorn, J. S. and Roll, K. H., Eds., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970).

Isotactic index is defined as the xylene insoluble fraction. The weight percent of olefin  
20        polymer soluble in xylene at room temperature is determined by dissolving 2.5 g of the polymer in 250  $\mu$ l of xylene in a vessel equipped with a stirrer, that is heated at 135°C with agitation for 20 minutes. The solution is cooled to 25°C while continuing the agitation, and then left to stand without agitation for 30 minutes so that the solids can settle. The solids are  
25        filtered with filter paper, the remaining solution is evaporated by treating it with a nitrogen stream, and the solid residue is vacuum dried at 80°C until a constant weight is reached. The percent by weight of polymer insoluble in xylene at room temperature is the isotactic index of the polymer. The value obtained in this manner corresponds substantially to the isotactic index determined via extraction with boiling n-heptane, which by definition constitutes the isotactic index of the polymer.

30        Intrinsic viscosity was measured in decahydronaphthalene at 135°C.

Molecular weight measurements were made by gel permeation chromatography.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Polydispersity index (PI) is defined as the inverse of the cross-over modulus obtained from a frequency scan as described in G. R. Zeichner and P. D. Patel, "A Comprehensive Evaluation of Polypropylene Melt Rheology", Proc. 2<sup>nd</sup> World Cong. On Chem. Eng., Vol. 6, p. 333, Montreal, 1981.

Residual methyl methacrylate (MMA) was determined by gel permeation chromatography (GPC) using acetone ultrasonic extraction.

In this specification all parts and percentages are by weight unless otherwise noted.

#### Example 1

This example describes the effect of soybean oil on the thermal stability of a graft copolymer comprising a propylene homopolymer backbone, to which was grafted a methyl methacrylate copolymer. The graft copolymers are designated as PP-g-(MMA-co-MeAc) and PP-g-(MMA-co-MAA) in Table 1.

In this and the following examples the propylene homopolymer used as the backbone polymer had the following properties: spherical form, a MFR of 9 g/10 min, a porosity of 0.45 cm<sup>3</sup>/g and a M<sub>w</sub> of 170,000.

The monomers were grafted onto the propylene homopolymer backbone at a grafting temperature of 115°C using the previously described peroxide-initiated graft polymerization process. Ninety-five parts by weight of monomers were added per 100 parts of propylene homopolymer. For the methyl methacrylate/methyl acrylate copolymer (MMA-co-MeAc), the methyl acrylate was 4.4% by weight of the total monomers. For the methyl methacrylate/methacrylic acid copolymer (MMA-co-MAA), methacrylic acid was 5% of the total monomers. Lupersol PMS 50% t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate in mineral spirits, commercially available from Elf Atochem, was used as the peroxide initiator. The monomers were fed at a rate of 1 pph/min. A monomer to initiator molar ratio of 120 was used. After the grafting reaction was complete, the temperature was raised to 140°C for 2 hours under a nitrogen purge.

The soybean oil was added to the graft copolymer and a broad molecular weight distribution propylene homopolymer (BMWD PP), and the mixture was allowed to stand overnight. Calcium stearate and the Irganox B-225 antioxidant were then added. The BMWD PP was added to adjust the effective add level to 50 parts of polymerized monomers per hundred parts of propylene homopolymer. It had a polydispersity index of 7.4, a MFR of 1 g/10 min, and xylene solubles at room temperature of 1.5%, and is commercially available

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

from Basell USA Inc. The amounts of graft copolymer, BMWD PP, soybean oil, calcium stearate, and antioxidant are shown in Table 1. Irganox B-225 antioxidant is a blend of 1 part Irganox 1010 antioxidant and 1 part Irgafos 168 tris(2,4-di-*t*-butylphenyl) phosphite antioxidant, commercially available from Ciba Specialty Chemicals Corporation. All amounts in Table 1 are given in weight per cent unless otherwise noted. Residual MMA is given in parts per million parts of the total composition.

The blends were homogenized prior to compounding to disperse the oil, either by hand shaking or tumble blending, and then extruded on a Leistritz 34 mm twin screw extruder at 230°C at a feed rate of 20 lb/hr and a screw speed of 300 rpm.

The thermal stability of the pelletized samples was assessed by TGA using a Perkin-Elmer TGA-7 analyzer. About 7.5 mg of sample was scanned at 10°C/min in nitrogen from 30°C to 900°C and the weight loss was monitored. The weight loss/temperature curve of selected samples is shown in Figure 1 and numerically represented in Table 2.

Table 1

Sample	Control 1	1	2	Control 2	3	4
PP-g(MMA-co-MeAc)	67.7	66.0	64.3			
PP-g(MMA-co-MAA)				67.7	66.0	64.3
BMWD PP	31.8	31.0	30.2	31.8	31.0	30.2
Soybean oil	0.0	2.5	5.0	0.0	2.5	5.0
Calcium stearate	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Antioxidant	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MFR (230°C, 3.8 kg) (g/10 min)	12.0	8.2	8.0	14.8	7.2	7.8
Residual MMA (ppm)	2938	937	601	2071	904	858
Residual MMA reduction (%)	-	68	79	-	56	56



WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Table 2			
	Temperature (°C)		
	PP-g-(MMA-co-MeAc), No oil	PP-g-(MMA-co-MeAc), 5% Soybean oil	PP-g-(MMA-co-MAA), 5% Soybean oil
1% Weight loss	280	337	342
2% Weight loss	311	359	367
3% Weight loss	325	367.5	381.2
4% Weight loss	335	373.8	387.5
5% Weight loss	342.5	379	391
10% Weight loss	364	390	401

The improvement in the thermal stability when soybean oil was present was confirmed by the lowering of the MFR of the pelletized samples, by a lower residual MMA level in the compounded samples, and by weight loss at relatively higher temperatures by TGA.

5

#### Example 2

Graft copolymers comprising a backbone of propylene homopolymer, to which were grafted (MMA-co-MeAc) and (MM-co-MAA) were prepared as described in Example 1, except that 10% MAA was used instead of 5%. The components of the compositions were combined as described in Example 1. The same BMWD PP was used as in Example 1 and was added to adjust the effective add level to 50 parts of polymerized monomers per hundred parts of propylene homopolymer. The amounts of graft copolymer, BMWD PP, soybean oil, calcium stearate, and the antioxidant are shown in Table 3. The BMWD PP and the antioxidant are the same as in Example 1. All amounts are given in weight per cent unless otherwise noted.

15

The blends were homogenized prior to compounding to disperse the oil and were then extruded as described in Example 1.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Table 3								
Sample	Control 1	1	2	3	Control 2	4	5	6
PP-g-(MMA-co-MeAc)	67.70	67.36	67.00	66.70				
PP-g-(MMA-co-MAA)					67.70	67.36	67.00	66.70
BMWD PP	31.80	31.60	31.50	31.30	31.80	31.60	31.50	31.30
Soybean oil	0.00	0.50	1.00	1.50	0.00	0.50	1.00	1.50
Calcium stearate	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Antiox-dent	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
MFR (230°C, 3.8 kg) (g/10 min)	21.2	19.6	18.0	15.2	13.2	13.2	10.0	11.2
Residual MMA (ppm)	3739.0	2094.0	1256.0	977.0	1384.0	948.0	724.0	591.0
Residual MMA reduction (%)	-	44.0	66.0	74.0	-	32.0	48.0	57.0

Residual MMA reduction was realized at 0.5, 1.0, and 1.5% oil. The MFRs were also lower than the respective control samples without the oil.

#### Example 3

- 5 This example demonstrates the effectiveness of various oils in controlling the degradation of graft copolymers comprising a propylene homopolymer backbone, to which were grafted two different methyl methacrylate copolymers. The oils selected and their iodine numbers are given in Table 4.

Table 4		
Oil (2.5%)	Iodine Number	Ranking (high to low)
Linseed oil	180	1
Safflower oil	145	2
Soybean oil	123-140	3
Corn oil	123	4
Peanut oil	90	5
Palm oil	50	6
Coconut oil	10	7

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

The effect of these oils on the MFR and the residual MMA concentration are represented in Figures 2 and 3. The graft copolymer tested in Figure 2 had a backbone of propylene homopolymer to which was grafted a methyl methacrylate/methyl acrylate copolymer, wherein the amount of methyl acrylate was 4.4% of the total monomers. The graft copolymer tested in Figure 3 had a backbone of propylene homopolymer, to which was grafted a methyl methacrylate/methacrylic acid copolymer, wherein the amount of methacrylic acid was 5% of the total monomers. Both graft copolymers were prepared as described in Example 1. In each case 2.5% of the oil was used.

It is evident from these data that oils having a higher degree of unsaturation, i.e., a higher iodine number, were more effective in retarding the degradation of the poly(methyl methacrylate) (PMMA) in the graft copolymer.

#### Example 4

This example shows the effect of soybean oil on the stability of polystyrene as determined by TGA. The polystyrene had a  $M_w$  of 280,000 and is commercially available from Aldrich Chemical Company.

The polystyrene was first ground and then mixed with 2.5% soybean oil. The data from the weight loss/temperature curve obtained by TGA are given in Table 5.

Weight loss (wt. %)	Polystyrene, No oil	Polystyrene + 2.5% Soybean oil
1	352°C	372°C
2	379°C	394°C
4	391°C	407°C
6	398°C	413°C
8	402°C	417°C
10	408°C	427°C

In the presence of the soybean oil, any given % weight loss occurred at a higher temperature than without the soybean oil being present.

#### Example 5

This example shows the effect of soybean oil on the degradation of alpha-methylstyrene, which is less thermally stable than polystyrene because of substitution by the methyl group in the alpha position of the phenyl ring. The poly(alpha-methylstyrene) had a  $M_w$  of 113,000 and is commercially available from Aldrich Chemical Company.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

The poly( $\alpha$ -methylstyrene) was first ground and then mixed with 2.5% soybean oil. The data from the weight loss/temperature curve obtained by TGA are given in Table 6.

Weight loss (wt.%)	Poly( $\alpha$ -methylstyrene), No oil	Poly( $\alpha$ -methylstyrene) + 2.5% Soybean oil
1	235°C	245°C
2	257°C	273°C
3	270°C	295°C
4	281°C	299°C
5	289°C	303°C
10	307°C	315°C

In the presence of the soybean oil, any given % weight loss occurred at a higher temperature than without the soybean oil being present

5

#### Example 6

This example shows the effect of soybean oil on the degradation of a graft copolymer having a backbone of propylene homopolymer, to which polystyrene was graft polymerized (PP-g-PS).

The propylene homopolymer used as the backbone of the graft copolymer was the same as in Example 1. The monomers were grafted onto the propylene homopolymer backbone at a grafting temperature of 120°C using the previously described peroxide-initiated graft polymerization process. Eighty-five parts by weight of styrene were added per 100 parts of propylene homopolymer. Lupersol PMS 50% t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate in mineral spirits, commercially available from Elf Atochem, was used as the peroxide initiator. The monomer was fed at 1.0 pph/min, and a monomer to initiator molar ratio of 105 was used. After completion of monomer and peroxide addition, the temperature was raised to 140°C for 60 minutes under a nitrogen purge.

Four different samples were extruded on a 34 mm Leistritz twin screw extruder with and without 2.5% soybean oil and 0.2% Irganox B-225 antioxidant at a barrel temperature of 280°C, 300 rpm, and a throughput rate of 20 lb/hr. The MFR of the samples after compounding is shown in Table 7.

20

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Table 7				
Sample	1	2	3	4
PP-g-PS	Yes	Yes	Yes	Yes
Antioxidant	No	Yes	No	Yes
Soybean oil	No	No	Yes	Yes
MFR (230°C, 3.8 kg) (g/10min)	64	70	28.8	18.8

The weight loss/temperature data from TGA are numerically represented in Table 8.

Table 8		
Weight loss (wt. %)	PP-g-PS + Irganox B-225, No oil	PP-g-PS + 2.5% Soybean oil + Irganox B-225
1	348°C	382°C
2	377°C	402°C
4	393°C	417°C
6	402°C	421°C
8	408°C	424°C
10	411°C	427°C

The presence of the soybean oil resulted in a drop in MFR from 64 to 28.8 dg/min without stabilizer and from 70 to 18.8 dg/min with stabilizer. In addition, the weight loss vs temperature curve from TGA shifted towards higher temperatures.

#### Example 7

This example shows the effect of soybean oil on the thermal stability of propylene homopolymer (PP) using TGA. The propylene homopolymer used as the backbone polymer in Example 1 was mixed with 2.5% soybean oil. Propylene homopolymer without oil was used as a control and the temperatures at which polymer weight loss occurred were compared. The results are given in Table 9.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Table 9		
Weight Loss (wt. %)	PP, No oil	PP + 2.5% Soybean oil
1	363°C	391°C
2	385°C	408°C
4	411°C	423°C
6	426°C	430°C
8	435°C	435°C

The temperature at which the propylene homopolymer lost up to 6% by weight shifted upwards in the presence of soybean oil.

#### Example 8

5 This example shows the effect of soybean oil on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) (PMMA) using TGA. The poly(methyl methacrylate) was Plexiglas VS, commercially available from Rohm & Haas, having a  $M_w$  of 82,700.

The formulations containing PMMA, calcium stearate, and Irganox B-225 antioxidant, with and without 1% by weight of linseed oil, were extruded on a Leistritz twin screw  
 10 extruder at a barrel temperature of 230°C, 300 rpm, and a throughput of 20 lb/hr. The amounts of each component, the MFR, the amount of residual MMA by GPC, and the % reduction in residual MMA are given in Table 10. All amounts are given in weight % unless otherwise noted. The weight loss/temperature data from TGA are numerically represented in Table 11.

Table 10		
Sample	Control	1
PMMA	99.5	98.5
Linseed oil	0	1
Calcium stearate	0.1	0.1
Antioxidant	0.4	0.4
MFR (230°C, 3.8 kg) (g/10 min)	30	34
MFR (230°C, 2.16 kg) (g/10 min)	15	16
Residual MMA (ppm)	643	227
Residual MMA reduction (%)	-	65

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Table 11		
Weight loss (%)	Temperature (°C)	
	PMMA, No oil	PMMA + 1% Linseed oil
1	303.6	324.7
5	343.2	351
10	356.3	356.5
25	375	382.4

#### Example 9

The graft copolymer consisted of a propylene homopolymer backbone to which was grafted a MMA/MeAc copolymer and was prepared as described in Example 1. The components of the compositions were combined as described in Example 1. The BMWD PP was the same as in Example 1 and was added to adjust the effective add level to 70 parts of polymerized monomers per hundred parts of propylene homopolymer. The amounts of graft copolymer, BMWD PP, rubber, UV stabilizer masterbatch, and soybean oil are given in Table 12. All amounts in Table 12 are in parts by weight unless otherwise noted.

The rubber component was Engage 8150 polyolefin elastomer and is a copolymer of ethylene and octene containing 25% octene, commercially available from Du Pont-Dow Elastomers. The UV stabilizer masterbatch contained 0.05% by weight Patonic 1240 modified calcium salt derived from lactic acid, commercially available from Patco Polymer Additives Division, American Ingredients Company; 0.10% Irganox 1010 antioxidant; 0.10 % Irgafos 12 phosphite antioxidant; 0.30% Tinuvin 328 antioxidant, which is 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl-2H-benzotriazole; 0.25% Tinuvin 770 antioxidant, which is bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate, and 0.25% Chimassorb 119 antioxidant, all commercially available from Ciba Specialty Chemicals Corporation.

The samples were homogenized prior to compounding to disperse the oil and then compounded on a 40 mm co-rotating, intermeshing Werner-Pfleiderer twin screw extruder at a temperature of 210°-270°C, 475-500 RPM, and a through-put rate of 110-170 lb/hr. Each sample was extruded as pellets.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

Table 12						
Sample	Control 1	1	Control 2	2	Control 3	3
PP-g-(MMA-co-MeAc)	79.41	77.29	79.41	77.29	79.41	77.29
BMWD PP	14.54	14.16	14.54	14.16	15.54	14.16
Rubber	5	5	5	5	5	5
Stabilizer	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
Soybean oil	-	2.5	-	2.5	-	2.5
MFR (230°C, 3.8 kg) (g/10 min)	8.8	4.8	14.8	8.4	23.2	13.2
Residual MMA (ppm)	5082	1492	5485	1112	6407	2294
Residual MMA reduction (%)	-	70	-	79	-	64

The improvement in the thermal stability when soybean oil was present was confirmed by the lowering of the MFR of the pelletized samples and by a lower residual MMA level in the compounded samples.

Other features, advantages and embodiments of the invention disclosed herein will be readily apparent to those exercising ordinary skill after reading the foregoing disclosures. In this regard, while specific embodiments of the invention have been described in considerable detail, variations and modifications of these embodiments can be effected without departing from the spirit and scope of the invention as described and claimed.



WO 03/014214

PCT/IB02/03083

**Claims:**

1. A process for improving the thermal stability of polymers comprising blending, before melt processing, (1) a polymer selected from the group consisting of (a) olefin polymers, (b) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (c) polymers of acrylic esters selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (d) graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having graft polymerized thereto a monomer selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (2) about 0.1% to about 5%, based on the weight of the polymer, of at least one aliphatic compound having at least one site of unsaturation, the compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine number of at least 10.
2. The process of claim 1 wherein the polyolefin is a propylene homopolymer.
3. The process of claim 1 wherein the vinyl-substituted aromatic compound is selected from the group consisting of (a) styrene, (b) alpha-methylstyrene, and (c) ring-substituted styrenes.
4. The process of claim 1 wherein the polymer of an acrylic ester is poly(methyl methacrylate).
5. The process of claim 1 wherein the propylene polymer material backbone of the graft copolymer is selected from the group consisting of:
  - (a) a crystalline homopolymer of propylene having an isotactic index greater than 80;
  - (b) a crystalline copolymer of propylene and an olefin selected from the group consisting of ethylene and 4-10 C alpha-olefins, provided that when the olefin is ethylene, the maximum polymerized ethylene content is 10% by weight, and when the olefin is a 4-10 C alpha-olefin, the maximum polymerized content thereof is 20%, the copolymer having an isotactic index greater than 85;
  - (c) a crystalline terpolymer of propylene and two olefins selected from the group consisting of ethylene and 4-8 C alpha-olefins, provided that the maximum polymerized 4-8 C alpha-olefin content is 20% by weight, and, when ethylene is one

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

of the olefins, the maximum polymerized ethylene content is 5% by weight, the terpolymer having an isotactic index greater than 85;

(d) an olefin polymer composition comprising:

(i) about 10% to about 60% by weight of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) propylene and ethylene, (b) propylene, ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) propylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content of more than 85% by weight, and an isotactic index greater than 85;

(ii) about 5% to about 25% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature, and

(iii) about 30% to about 70% of an elastomeric copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene, and containing less than 70% by weight of polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature, and having an intrinsic viscosity of about 1.5 to about 4.0 dL/g,

wherein the total amount of (ii) and (iii), based on the total olefin polymer composition, is about 50% to about 90%, the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 0.4, and the composition is prepared by polymerization in at least two stages, and has a flexural modulus of less than 150 MPa; and

(e) a thermoplastic olefin comprising:

(i) about 10% to about 60% of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content greater than 85% and an isotactic index of greater than 85;

(ii) about 20% to about 60% of an amorphous copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin,

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

- the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene and containing less than 70% polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature; and
- (iii) about 3% to about 40% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature,
- 5 wherein the composition has a flexural modulus of greater than 150 but less than 1200 MPa.
6. The process of claim 5 wherein the propylene polymer material is a propylene homopolymer.
- 10 7. The process of claim 1 wherein the monomers graft polymerized to the backbone of propylene polymer material are methyl methacrylate and methyl acrylate.
8. The process of claim 1 wherein the monomers graft polymerized to the backbone of propylene polymer material are methyl methacrylate and methacrylic acid.
9. The process of claim 1 wherein the monomers graft polymerized to the
- 15 backbone of propylene polymer material are methyl methacrylate and styrene.
10. The process of claim 1 wherein the unsaturated aliphatic compound is selected from the group consisting of fatty oils, squalene, polybutadiene, and unsaturated aliphatic amine compounds.
11. The process of claim 10 wherein the fatty oil is selected from the group consisting of
- 20 (a) soybean oil, (b) safflower oil, and (c) linseed oil.
12. The product produced by the process of claim 1.
13. A composition comprising (1) a polymer selected from the group consisting of (a) polymers of vinyl-substituted aromatic compounds, (b) polymers of acrylic esters selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the
- 25 alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (c) graft copolymers comprising a backbone of a propylene polymer material having graft polymerized thereto a monomer selected from the group consisting of (i) an ester of an acrylic acid substituted at the alpha-carbon atom by a 1-3 C alkyl group, and (ii) a combination of
- 30 (i) and at least one monomer capable of being polymerized by free radicals, and (2) about 0.1% to about 5%, based on the weight of the polymer, of at least one aliphatic

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

compound having at least one site of unsaturation, the compound having a molecular weight of at least 200 and an iodine number of at least 10.

14. The composition of claim 13 wherein the polyolefin is a propylene homopolymer.
15. The composition of claim 13 wherein the vinyl-substituted aromatic compound is selected from the group consisting of (a) styrene, (b) alpha-methylstyrene, and (c) ring-substituted styrenes.
16. The composition of claim 13 wherein the polymer of an acrylic ester is poly(methyl methacrylate).
17. The composition of claim 13 wherein the propylene polymer material backbone of the graft copolymer is selected from the group consisting of:
  - (a) a crystalline homopolymer of propylene having an isotactic index greater than 80;
  - (b) a crystalline copolymer of propylene and an olefin selected from the group consisting of ethylene and 4-10 C alpha-olefins, provided that when the olefin is ethylene, the maximum polymerized ethylene content is 10% by weight, and when the olefin is a 4-10 C alpha-olefin, the maximum polymerized content thereof is 20%; the copolymer having an isotactic index greater than 85;
  - (c) a crystalline terpolymer of propylene and two olefins selected from the group consisting of ethylene and 4-8 C alpha-olefins, provided that the maximum polymerized 4-8 C alpha-olefin content is 20% by weight, and, when ethylene is one of the olefins, the maximum polymerized ethylene content is 5% by weight, the terpolymer having an isotactic index greater than 85;
  - (d) an olefin polymer composition comprising:
    - (i) about 10% to about 60% by weight of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) propylene and ethylene, (b) propylene, ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) propylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content of more than 85% by weight, and an isotactic index greater than 85;
    - (ii) about 5% to about 25% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature, and
    - (iii) about 30% to about 70% of an elastomeric copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene,

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

- propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene, and containing less than 70% by weight of polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature, and having an intrinsic viscosity of about 1.5 to about 4.0 dl/g,
- wherein the total amount of (ii) and (iii), based on the total olefin polymer composition, is about 50% to about 90%, the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 0.4, and the composition is prepared by polymerization in at least two stages, and has a flexural modulus of less than 150 MPa; and
- (e) a thermoplastic olefin comprising:
- (i) about 10% to about 60% of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content greater than 85% and an isotactic index of greater than 85;
  - (ii) about 20% to about 60% of an amorphous copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene and containing less than 70% polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature; and
  - (iii) about 3% to about 40% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature,
- wherein the composition has a flexural modulus of greater than 150 but less than 1200 MPa.
18. The composition of claim 17 wherein the propylene polymer material is a propylene homopolymer.
19. The composition of claim 13 wherein the monomers graft polymerized to the backbone of propylene polymer material are methyl methacrylate and methyl acrylate.
20. The composition of claim 13 wherein the monomers graft polymerized to the backbone of propylene polymer material are methyl methacrylate and methacrylic acid.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

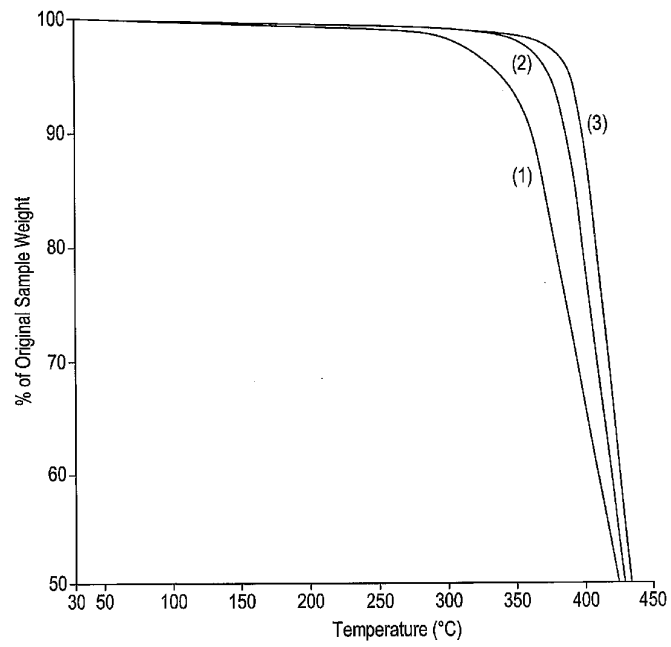
21. The composition of claim 13 wherein the monomers graft polymerized to the backbone of propylene polymer material are methyl methacrylate and styrene.
22. The composition of claim 13 wherein the unsaturated aliphatic compound is selected from the group consisting of fatty oils, squalene, polybutadiene, and unsaturated aliphatic amine compounds.
23. The composition of claim 22 wherein the fatty oil is selected from the group consisting of (a) soybean oil, (b) safflower oil, and (c) linseed oil.
24. The composition of claim 13 which further comprises from about 2% to about 30%, based on the total weight of the composition, of one or more rubber components selected from the group consisting of (a) an olefin copolymer rubber, (b) a monoalkenyl aromatic hydrocarbon-conjugated diene block copolymer, and (c) a core-shell rubber.
25. The composition of claim 13 which further comprises from about 5% to about 90%, based on the total weight of the composition, of a broad molecular weight distribution propylene polymer material having a  $M_w/M_n$  of about 5 to about 60 and a melt flow rate of about 0.5 to about 50 g/10 min.
26. The composition of claim 24 which further comprises from about 5% to about 90%, based on the total weight of the composition, of a broad molecular weight distribution propylene polymer material having a  $M_w/M_n$  of about 5 to about 60 and a melt flow rate of about 0.5 to about 50 g/10 min.

WO 03/014214

PCT/IB02/03083

1/3

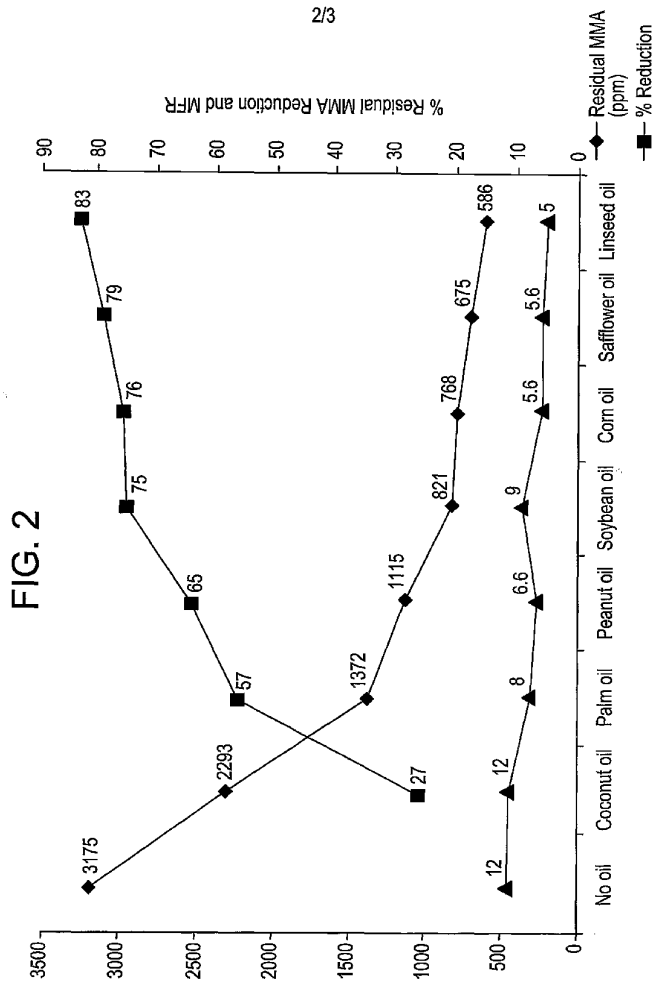
FIG. 1



WO 03/014214

PCT/IB02/03083

2/3



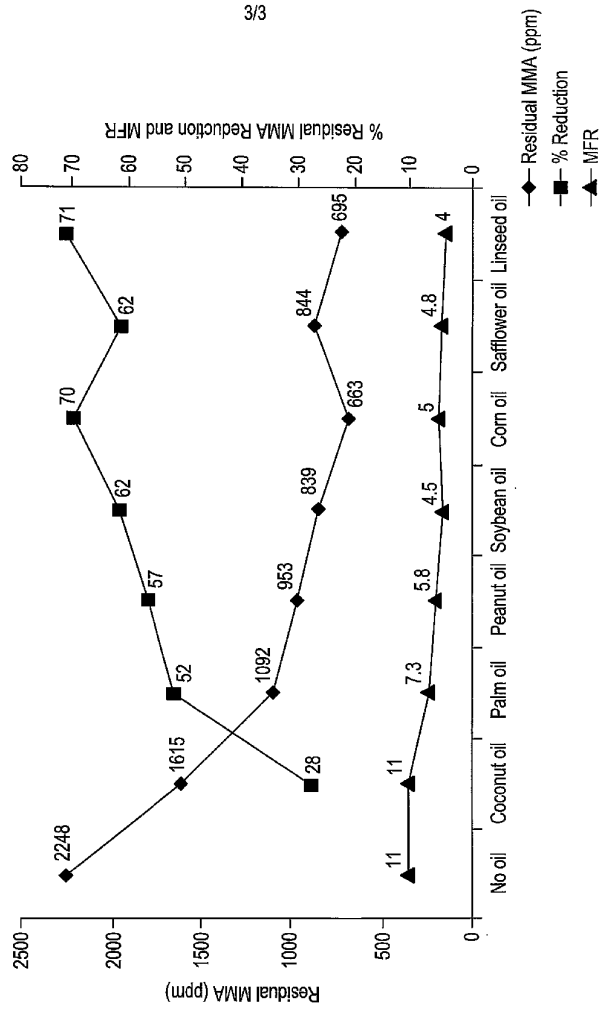


WO 03/014214

PCT/IB02/03083

3/3

FIG. 3



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern Application No PCT/IB 02/03083
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08K5/10 C08K5/101 C08K5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08F		
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)		
PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 017 986 A (BURTON LESTER P J) 25 January 2000 (2000-01-25) cited in the application abstract; claims 1-6	1,2, 10-14, 22,23 1,5-9, 12,13, 17-21
Y	column 2, line 40-67 column 3, line 1-25 column 4, line 17-22; example 1 column 5; table 1	
Y	US 5 229 456 A (BORTNICK NEWMAN ET AL) 20 July 1993 (1993-07-20) abstract; claims 1-36 column 10, line 13 --- -/-	1,5-9, 12,13, 17-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 claim or other special reason (see specification) *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. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 November 2002		12/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bergmans, K

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern Application No PCT/IB 02/03083
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 409 992 A (EPPERT JR STANLEY E) 25 April 1995 (1995-04-25) cited in the application  abstract; claims 1-10 column 5, line 66-68 -column 6, line 1,2 column 7; table 2	1,2, 5-10, 12-14, 17-22, 25,26
X	US 3 144 422 A (HOMBERG OTTO A) 11 August 1964 (1964-08-11)  abstract; claims 1-13 column 2, line 56-60,68-72 column 3, line 1-67 column 7, line 1-25	1-4, 10-16, 22,23
X	US 5 077 328 A (HARUNA TOHRU ET AL) 31 December 1991 (1991-12-31)  abstract; claims 1-14 column 3, line 64-69 column 4, line 1-8,62-66 column 6, line 45-58,60-63	1,2, 10-14, 22,23
X	US 4 032 481 A (PILLAR WALTER O) 28 June 1977 (1977-06-28)  abstract; claims 1-10 column 1, line 48-50 column 3, line 16	1,3, 10-13, 15,22,23
X	WO 98 13402 A (ARISTECH CHEMICAL CORP) 2 April 1998 (1998-04-02)  page 11; claims 1-19 page 20, line 11-26 page 7, line 1 -page 9, line 36 page 12, line 7-9 page 13 page 5, line 7,22,23	1,4, 10-13, 16,22,23

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
		Intern. Application No. PCT/IB 02/03083		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6017986	A	25-01-2000	BR	9601227 A
			CA	2172591 A1
			CN	1143656 A
			EP	0735089 A2
			JP	9020843 A
			NO	961255 A
US 5229456	A	20-07-1993	DK	552689 A
			US	4957974 A
			US	5128410 A
			AT	141933 T
			AU	3171689 A
			BE	1003120 A5
			CN	1041765 A
			CN	1092782 A
			DE	3910062 A1
			DE	68927018 D1
			DE	68927018 T2
			DK	149389 A
			EP	0335649 A2
			FI	891479 A
			FR	2629462 A1
			GB	2216892 A ,B
			JP	2261811 A
			JP	2022316 A
			JP	2781197 B2
			NL	8900757 A
			NO	891303 A ,B,
			NO	941044 A
			US	5433984 A
			US	5202380 A
			AU	625059 B2
			BR	8901431 A
			IL	89774 A
			IT	1232713 B
			KR	179357 B1
			NZ	228468 A
			ZA	8902168 A
			US	4997884 A
			US	5035933 A
			US	5147932 A
			US	5300570 A
US 5409992	A	25-04-1995	AT	166908 T
			CA	2141093 A1
			DE	69502748 D1
			DE	69502748 T2
			EP	0669371 A2
			ES	2120086 T3
US 3144422	A	11-08-1964	JP	8067778 A
			TW	381107 B
US 3144422	A	11-08-1964	NONE	
US 5077328	A	31-12-1991	JP	2831779 B2
			JP	3227338 A
US 4032481	A	28-06-1977	BE	850707 A1

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Intern: Application No PCT/IB 02/03083	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 4032481	A	CA 1061950 A1	04-09-1979		
		DE 2702107 A1	04-08-1977		
		FI 763530 A	31-07-1977		
		FR 2339647 A1	26-08-1977		
		GB 1565461 A	23-04-1980		
		IT 1066767 B	12-03-1985		
		JP 52094365 A	08-08-1977		
		NL 7613201 A	02-08-1977		
		SE 413320 B	19-05-1980		
		SE 7613736 A	31-07-1977		
WO 9813402	A	02-04-1998	US 5705552 A	06-01-1998	
			CA 2233149 A1	02-04-1998	
			EP 0865453 A1	23-09-1998	
			JP 2000510190 T	08-08-2000	
			WO 9813402 A1	02-04-1998	
			WO 9813417 A1	02-04-1998	
			US 6177499 B1	23-01-2001	
			US 5985972 A	16-11-1999	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 33/08	C 0 8 L 33/08	
C 0 8 L 51/06	C 0 8 L 51/06	
C 0 8 L 91/00	C 0 8 L 91/00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 サイド アブザー  
アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 0 1 ベアー ポンペイ ドライブ 6 1 4

(72)発明者 パートン レスター ピー ジェイ  
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 3 1 1 エイヴォンデイル ベルモント サークル 3

Fターム(参考) 4J002 AC032 AE002 BB001 BB031 BB051 BB121 BB151 BC001 BC031 BC081  
BC091 BG04W BN03X BN12X EA016 EG016 EN016 EP016