

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6169806号
(P6169806)

(45) 発行日 平成29年7月26日 (2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日 (2017.7.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L	23/16	(2006.01)	C O 8 L	23/16
C O 8 L	23/10	(2006.01)	C O 8 L	23/10
C O 8 K	5/00	(2006.01)	C O 8 K	5/00
C O 8 F	210/06	(2006.01)	C O 8 F	210/06
C O 8 J	5/18	(2006.01)	C O 8 J	5/18

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-549776 (P2016-549776)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月4日 (2015.2.4)
 (65) 公表番号 特表2017-505845 (P2017-505845A)
 (43) 公表日 平成29年2月23日 (2017.2.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/052245
 (87) 国際公開番号 W02015/117983
 (87) 国際公開日 平成27年8月13日 (2015.8.13)
 審査請求日 平成28年8月3日 (2016.8.3)
 (31) 優先権主張番号 14154145.8
 (32) 優先日 平成26年2月6日 (2014.2.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 513076604
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
 チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター
 タ
 イタリア、1-20127 ミラノ、ヴィ
 ア ソベルガ 14/A
 (73) 特許権者 597021842
 サンアロマー株式会社
 東京都品川区東品川二丁目2番24号
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 中島 武
 神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3-2
 川崎デベロップメントセンター

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリプロピレン組成物であって、

(a) プロピレン単独重合体または2.0重量%以下のエチレン含量を有するプロピレンとエチレンとの共重合体78~85重量%、

(b) 78~90重量%のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体15~22重量%、および

(c) 有効量の造核剤を含み、

ここで、前記組成物は、室温で0.5~1.0 dl/gのキシレン可溶性画分(XSIV)の固有粘度、および230、2.16 kgで0.5~10 g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し、

前記(a)及び(b)の重量割合が、それぞれ、(a)及び(b)の合計重量に対する重量割合である、

ポリプロピレン組成物。

【請求項 2】

前記造核剤は、本発明の組成物内に、前記組成物の総重量に対して0.05~1重量%の量で存在する、請求項1に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 3】

前記造核剤は、ソルビトール誘導体、ノニトール誘導体およびホスフェート誘導体の中から選択される、請求項1または請求項2に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 4】

前記造核剤は、1, 3 : 2, 4 - ビス - (3, 4 - ジメチルベンジリデン) ソルビトールおよび 1, 2, 3 - トリデオキシ - 4, 6 : 5, 7 - ビス - O - [(4 - プロピルフェニル) メチレン] - ノニトールから選択される、請求項 3 に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項 5】

プロピレンの重合体成分 (a) に対する重合段階が少なくとも 1 つの段階で行われ、次いでエチレンとプロピレンの混合物の弾性重合体成分 (b) に対する少なくとも 1 つの共重合段階が行われる、直前に先行される重合反応で形成された重合物質の存在下で行われるそれぞれの後続重合による少なくとも 2 つの順次重合段階を含む、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載のポリオレフィン組成物の製造方法。

10

【請求項 6】

前記重合段階は、立体特異的チーグラマー・ナッタ触媒の存在下で行われる、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記立体特異的チーグラマー・ナッタ触媒が、

(i) Mg、Ti、ハロゲンおよび電子供与体 (内部供与体)、

(i i) アルキルアルミニウム化合物、および

(i i i) 1 つ以上の電子供与体化合物 (外部供与体) を含む、請求項 5 または請求項 6 に記載の製造方法。

20

【請求項 8】

重合体成分 (a) の重合が液体単量体中で行われ、前記弾性共重合体成分 (b) の共重合段階が気相で行われる、請求項 5 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】

プロピレン重合体組成物から得られたシートであって、

(a) プロピレン単独重合体または 2 . 0 重量 % 以下のエチレン含量を有するプロピレンとエチレンとの共重合体 78 ~ 85 重量 %、

(b) 78 ~ 90 重量 % のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体 15 ~ 22 重量 %、および

(c) 有効量の造核剤を含み、

30

ここで、前記組成物は、室温で 0 . 5 ~ 1 . 0 d l / g のキシレン可溶性画分 (X S I V) の固有粘度、および 230 、 2 . 16 k g で 0 . 5 ~ 10 g / 10 分のメルトフローレート (M F R) を有し、

前記 (a) 及び (b) の重量割合が、それぞれ、(a) 及び (b) の合計重量に対する重量割合である、

プロピレン重合体組成物から得られたシート。

【請求項 10】

プロピレン重合体組成物から得られた熱成形された物品であって、

(a) プロピレン単独重合体または 2 . 0 重量 % 以下のエチレン含量を有するプロピレンとエチレンとの共重合体 78 ~ 85 重量 %、

40

(b) 78 ~ 90 重量 % のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体 15 ~ 22 重量 %、および

(c) 有効量の造核剤を含み、

ここで、前記組成物は、室温で 0 . 5 ~ 1 . 0 d l / g のキシレン可溶性画分 (X S I V) の固有粘度、および 230 、 2 . 16 k g で 0 . 5 ~ 10 g / 10 分のメルトフローレート (M F R) を有し、

前記 (a) 及び (b) の重量割合が、それぞれ、(a) 及び (b) の合計重量に対する重量割合である、

プロピレン重合体組成物から得られた熱成形された物品。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヘテロ相プロピレン重合体および造核剤を含むポリプロピレン組成物に関する。また、本発明はそれによって得られたシートおよびそれらのシートから得られた熱成形された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンの耐衝撃性は機械的混合または順次重合によってエチレン系弾性共重合体、たびたびエチレン - プロピレン共重合体を添加することで改善できることは長い間知られている。結晶質ポリプロピレンマトリックスおよびエチレン系弾性共重合体によって形成されたゴム相を含むヘテロ相組成物は、例えば、欧州特許出願第170255号、第373660号、第603723号、第1135440号、第2084223号および第2247424号に記載されている。

10

【0003】

前記組成物は良好な耐衝撃性、および、特定の場合は、良好な光学特性を表す。しかし、特性の全体的な均衡は、市場で要求される高い基準の観点から可能な用途の全ての範囲で依然として全般的に満足できない。

【0004】

従って、特定の対象用途に対して均衡のある改善された特性を持つこのような種類の組成物に対する持続的な需要が依然として残っている。特に熱成形用シートの生産のための特性の優れた均衡は、本発明によるポリプロピレン組成物によって達成された。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、第1目的によって、本発明は、ポリプロピレン組成物であって、

(a) プロピレン単独重合体または2.0重量%以下のエチレン含量を有するプロピレンとエチレンとの共重合体78~85重量%、好ましくは80~83重量%、

(b) 78~90重量%のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体15~22重量%、好ましくは17~20重量%、および

(c) 有効量の清澄剤(本明細書において、清澄剤とは造核剤を意味するものとする。以下同じ。)を含み、

30

ここで、前記組成物は、室温で0.5~1.0dl/gのキシレン可溶性画分(XSIV)の固有粘度、および230、2.16kgで測定された0.5~10g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し、前記(a)及び(b)の重量割合が、それぞれ、(a)及び(b)の合計重量に対する重量割合である、ポリプロピレン組成物を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1は、実施例3で製造されたシートに対するSAXSプロファイルを示す。

40

【図2】図2は、実施例10Cで製造されたシートに対するSAXSプロファイルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0007】

清澄剤は、一般的に本発明の組成物内に、前記組成物の総重量に対して0.05~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%、より好ましくは0.2~0.4重量%の量で存在する。

【0008】

本発明による組成物に用いるための清澄剤は、無機造核剤(例えば、粉碎粘土、ケイ酸塩、アルカリ塩、アルカリ土類塩、アルミニウム塩、チタン塩、および金属酸化物)、有

50

機造核剤（例えば、2 -メルカプトベンズイミダゾール、ソルビトール誘導体、ノニトール誘導体、およびホスフェート誘導体）、および1, 3, 5 -トリスアミド誘導体を含んでもよい。

【0009】

好ましい清澄剤は、ソルビトール誘導体、特に1, 3 : 2, 4 -ビス - (3, 4 -ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ノニトール誘導体、特に1, 2, 3 -トリデオキシ - 4, 6 : 5, 7 -ビス - O - [(4 -プロピルフェニル)メチレン] - ノニトール、ホスフェート誘導体、例えば2, 2' -メチレンビス (2, 4 -ジ - t e r t - ブチルフェニル)ホスフェートリチウム塩、および1, 3, 5 -トリスアミド誘導体である。

【0010】

清澄剤の典型的な例としては、Millad (登録商標) 3988およびMillad (登録商標) NX8000 (Milliken Chemicalsから商業的に入手できる)、ADK NA - 21およびADK NA - 71 (Amfine Chemicalsから商業的に入手できる)、およびCGX386 (Cibaから商業的に入手できる)が含まれるが、これらに限定されるものではない。これらの結晶造核剤は単独で、または2つ以上の組み合わせで用いることができる。

【0011】

本発明の組成物により、特に剛性、耐衝撃性および透明性（ヘイズおよび白色度の点で）のような特性の有効な組み合わせがなされる。

【0012】

本発明の組成物は、少なくとも2つの順次ステップを含み、ここで成分(a)および(b)は第1ステップを除いては先行ステップで形成された重合体および用いられた触媒の存在下でそれぞれのステップで作動する別の後続ステップで製造される、順次重合によって製造することができる。触媒は第1ステップでのみ添加されるが、その活性は、全ての後続ステップにおいて依然として有効である。好ましくは、成分(a)は成分(b)を製造する前に製造される。

【0013】

従って、さらに本発明は上記報告されたようなポリプロピレン組成物の製造工程に関し、前記工程はプロピレンの重合体成分(a)に対する重合段階が少なくとも1つの段階で行われ、次いでエチレンとプロピレンの混合物の弾性重合体成分(b)に対する少なくとも1つの共重合段階が一般的に立体特異的チーグラ-ナッタ触媒の存在下で行われる、直前に先行される重合反応で形成された重合物質の存在下で行われるそれぞれの後続重合による少なくとも2つの順次重合段階を含む。

【0014】

重合段階は、液相、気相または液相 - 気相で行われてもよい。好ましくは、重合体成分(a)の重合は（例えば、希釈剤として液体プロピレンを用いて）液体単量体中で行われる一方、弾性共重合体成分(b)の共重合段階は気相で行われる。或いは、全ての順次重合段階は気相で行われてもよい。

【0015】

重合体成分(a)の製造および弾性共重合体成分(b)の製造のための重合段階において、反応温度は同一でも異なってもよく、重合体成分(a)の製造における反応温度は好ましくは40 ~ 100、より好ましくは50 ~ 90の範囲であり、共重合体成分(b)の製造のためには70 ~ 100である。

【0016】

液体単量体中で行われる場合、重合体成分(a)を製造するための重合段階の圧力は、用いられた作動温度で液体プロピレンの蒸気圧と競合するものであり、圧力は触媒混合物を供給するために用いられた少量の不活性希釈剤の蒸気圧によって、任意の単量体の過度な圧力、および分子量調整剤として用いられた水素によって変更されてもよい。

【0017】

重合圧力は液相で測定される場合、好ましくは33 ~ 43 barの範囲であり、気相で

10

20

30

40

50

測定される場合、5 ~ 30 bar の範囲である。段階に対する滞留時間は、重合体成分 (a) および (b) 間の好ましい比率に依存し、通常 15 分 ~ 8 時間の範囲であってもよい。連鎖移動剤 (例、水素または $ZnEt_2$) のような当業界に公知の従来の分子量調整剤が用いられてもよい。

【0018】

また、本発明の組成物は、前記成分 (a) および (b) を別々に製造し、前述と同様の触媒および実質的に同一の重合条件下で作動させ (順次重合工程が完全に行われなことは除き、前記成分は別の重合ステップで製造される)、次いで、前記成分を溶融または軟化された状態で機械的にブレンドングすることで得ることができる。スクリュウ押出機、特に二軸スクリュウ押出機のような従来の混合装置を用いることができる。

10

【0019】

全ての重合段階は、トリアルキルアルミニウム化合物、選択的に電子供与体、および Ti のハライドまたはハロゲン - アルコラートを含む固体触媒成分、および無水塩化マグネシウム上に支持された電子供与体化合物を含む触媒の存在下に適切に行われる。前記特性を持つ触媒は、特許文献に公知であり、USP 4,399,054 および EP-A-45977 に記載の触媒が特に有利である。他の例は USP 4,472,524 で見つけることができる。

【0020】

好ましくは重合触媒は：

- (i) Mg、Ti およびハロゲン、および電子供与体 (内部供与体)、
- (ii) アルキルアルミニウム化合物および、選択的に (好ましくは)、および
- (iii) 1 つ以上の電子供与体化合物 (外部供与体) を含む固体触媒成分を含む、立体特異的チーグラー・ナッタ触媒である。

20

【0021】

内部供与体は、ベンゾエート、マロネート、フタレート、および特定のスクシナートなどの有機モノまたはジカルボキシル酸のエステルから適切に選択される。これらの供与体は、例えば、米国特許第 4522930 号、欧州特許第 45977 号および国際特許出願第 WO 00/63261 号および第 WO 01/57099 号に記載されている。特に、フタル酸エステルおよびコハク酸エステルが適合する。フタル酸エステルの中で、ジイソブチル、ジオクチルおよびジフェニルフタレートおよびベンジル - ブチルフタレートなどのアルキルフタレートが一般的に用いられる。

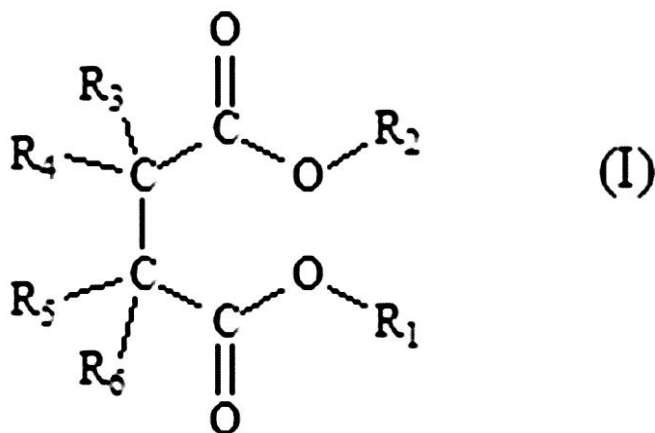
30

【0022】

好ましい内部供与体は、下記一般式 (I) のスクシナート - 類型の化合物である。

【0023】

【化 1】



40

【0024】

式において、ラジカル R_1 および R_2 は、互いに同一であるかまたは異なっており、選択的にヘテロ原子を含有する C1 - C20 直鎖または分岐のアルキル、アルケニル、シク

50

ロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、ラジカル $R_3 \sim R_6$ は、互いに同一であるかまたは異なっており、水素または選択的にヘテロ原子を含有する C 1 - C 20 直鎖または分岐のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、上記 $R_3 \sim R_6$ ラジカルの中の任意の 2 つは互いに連結して環を形成することができる。

【0025】

共触媒として用いられる A 1 - アルキル化合物は、O または N 原子、または S O 4 または S O 3 基によって互いに結合した 2 つ以上の A 1 原子を含有する、A 1 - トリエチル、A 1 - トリイソブチル、A 1 - トリ - n - ブチル、および直鎖またはサイクリック A 1 - アルキル化合物などの A 1 - トリアルキルを含む。A 1 - アルキル化合物は、一般的に A 1 / T i 比率が 1 ~ 1000 となる量で用いられる。

10

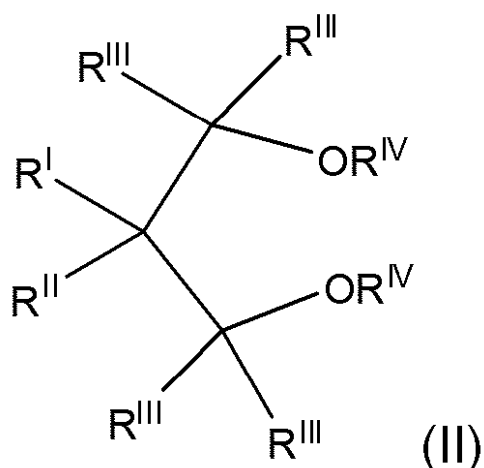
【0026】

外部供与体は、一般式 (I) のスクシナートと同一類型であってもよく、または異なってもよい。適切な外部電子供与体化合物は、ケイ素化合物、エーテル、式 (I) の構造と異なる構造を有するフタレート、ベンゾエート、スクシナートなどのエステル、アミン、複素環式化合物、および、特に 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ケトン、および一般式 (II) の 1, 3 - ジエーテルを含む。

【0027】

【化 2】

20



30

【0028】

式において、 R^I および R^{II} は同一であるかまたは異なり、C 1 - C 18 アルキル、C 3 - C 18 シクロアルキルまたは C 7 - C 18 アリールラジカルであり、 R^{III} および R^{IV} は同一であるかまたは異なり、C 1 - C 4 アルキルラジカルであるか、または 2 位で 5 個、6 個または 7 個の炭素原子から構成され、2 つまたは 3 つの不飽和を含有する環または多環構造に属する 1, 3 - ジエーテルである。

【0029】

このようなタイプのエーテルは公開された欧州特許出願第 3 6 1 4 9 3 号および第 7 2 8 7 6 9 号に記載されている。

40

【0030】

外部供与体として用いることができる好ましい電子供与体化合物は、少なくとも 1 つの Si - OR 結合を含有する芳香族ケイ素化合物を含み、ここで R は炭化水素ラジカルである。外部供与体化合物の特に好ましい類は、式 $R_a - R_b - Si(OR_c)_c$ のケイ素化合物であり、ここで、a および b は 0 ~ 2 の整数であり、c は 1 ~ 3 の整数であり、その和 (a + b + c) は 4 であり、R 7、R 8、および R 9 は選択的にヘテロ原子を含有する C 1 - C 18 炭化水素基である。a は 1 であり、b は 1 であり、c は 2 であり、R 7 および R 8 の少なくとも 1 つは選択的にヘテロ原子を含有し、3 ~ 10 の炭素原子を有する分岐のアルキル、アルケニル、アルキレン、シクロアルキルまたはアリール基から選択され

50

、R 9 は、C 1 - C 10 アルキル基、特にメチルであるケイ素化合物が特に好ましい。そのような好ましいケイ素化合物の例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、t - ブチルトリメトキシシラン、t - ヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル - 2 - エチルピペリジル - ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル - t - ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、2 - エチルピペリジニル - 2 - t - ブチルジメトキシシラン、(1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル) - メチルジメトキシシランおよび(1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プロピル) - 2 - エチルピペリジニルジメトキシシランである。さらに、a が 0 であり、c が 3 であり、R 8 は選択的にヘテロ原子を含有する分岐のアルキルまたはシクロアルキル基であり、R 9 がメチルであるケイ素化合物がまた好ましい。ケイ素化合物の特に好ましい特定例は、(tert - ブチル)₂Si(OCH₃)₂、(シクロヘキシル)(メチル)Si(OCH₃)₂、(フェニル)₂Si(OCH₃)₂、(シクロペンチル)₂Si(OCH₃)₂、およびジイソ - プロピルジメトキシシランである。

10

【0031】

好ましくは、外部電子供与体化合物は、有機アルミニウム化合物と前記電子供与体化合物との間のモル比が 0.1 ~ 500、より好ましくは 1 ~ 300、および特に 3 ~ 30 となる量で用いられる。

【0032】

上述したように、固体触媒成分は前記電子供与体の他に、Ti、Mg およびハロゲンを含む。特に、触媒成分は少なくとも Ti - ハロゲン結合を有するチタン化合物および Mg ハライド上に支持された前記電子供与体化合物を含む。マグネシウムハライドは、好ましくは活性型の MgCl₂ であり、これはチーグラー・ナッタ触媒に対する支持体として、特許文献から広く知られている。米国特許第 4,298,718 号および米国特許第 4,495,338 号は、チーグラー・ナッタ触媒でのこれらの化合物の使用を最初に記載した。これらの特許からオレフィンの重合のための触媒成分中の支持体または共通 - 支持体として用いられる活性型のマグネシウムジハライドは、非活性ハライドのスペクトルで現われる最も強い回折線が強度が減少され、その最大強度はより強いラインの強度に比べ相対的なより低い角度の方に代替されるハロで代替される X 線スペクトルを特徴とすることが知られている。

20

30

【0033】

好ましいチタン化合物は、TiCl₄ および TiCl₃ であり、さらに、化学式 Ti(OR)_n-yX_y の Ti - ハロアルコラートを用いることができ、ここで n はチタンの原子価であり、y は 1 ~ n の間の数であり、X はハロゲンであり、R は 1 ~ 10 の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである。

【0034】

固体触媒成分の製造は当業界で公知であり、記載された種々の方法によって行うことができる。

【0035】

好ましい方法によって、固体触媒成分は化学式 Ti(OR)_n-yX_y のチタン化合物(ここで n はチタンの原子価であり、y は 1 ~ n の間の数である)、好ましくは TiCl₄ を化学式 MgCl₂・pROH の付加物から誘導される塩化マグネシウム(ここで p は 0.1 ~ 6 の間の数であり、好ましくは 2 ~ 3.5 の間の数であり、R は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルである)と反応させることで得ることができる。付加物はこの付加物の熔融温度(100 ~ 130)で攪拌条件下で作動させながら、この付加物と不混和性である不活性炭化水素の存在下でアルコールと塩化マグネシウムを混合することで、球状に適切に製造することができる。次いで、エマルションは迅速に急冷され、それによって球状粒子形態で付加物の固形化を誘発する。

40

【0036】

このような手順に従って製造された球状付加物の例は、USP 4,399,054 およ

50

びUSP 4, 469, 648に記載されている。そのようにして得られた付加物は、Ti化合物と直接的に反応することができるか、またはアルコールのモル数が一般的に3未満、好ましくは0.1~2.5である付加物が得られるように、熱的に調節された脱アルコール化(80~130)に予め適用することができる。Ti化合物との反応は、付加物(脱アルコール化されるかまたはそのまま)を冷たいTiCl₄(一般的に0)で懸濁させることで行われてもよく、該混合物は80~130まで加熱され、この温度で0.5~2時間維持される。TiCl₄による処理は1回以上の回数で行われてもよい。電子供与体化合物はTiCl₄による処理中に添加されてもよい。

【0037】

用いた製造方法にかかわらず、電子供与体化合物の最終量は好ましくはMgCl₂に対するモル比が0.01~1、より好ましくは0.05~0.5となるようにする。

【0038】

前記触媒成分および触媒はWO 00/63261およびWO 01/57099に記載されている。

【0039】

触媒は、該触媒を炭化水素溶媒中の懸濁液に維持しながら少量のオレフィンと予備接触してもよく(前重合)、周辺温度~60の温度で重合され、従って触媒の重量の0.5~3倍の量の重合体を生成することができる。また、この作業は液体単量体中で行われてもよく、この場合に触媒の重量の1000倍の量の重合体を生成する。

【0040】

前記触媒を用いることで、ポリオレフィン組成物は球状粒子形態に得られ、該粒子は約250~7,000μmの平均直径、30秒未満の流動性および0.4g/mlを超えるかさ密度(圧縮される)を有する。

【0041】

清澄剤の他に、本発明の組成物は抗酸化剤、光安定剤、熱安定剤、着色剤および充填剤などの当業界に通常で用いられる他の添加剤を含有してもよい。

【0042】

滑石、炭酸カルシウムおよびミネラル繊維などの無機充填剤の添加は、曲げ弾性率および熱変形温度(HDT)などのいくつかの機械的特性に対する改善をもたらす。

【0043】

本発明の組成物は、良好な透明性だけでなく剛性と耐衝撃性の良好な均衡が付与されたシートを製造するために用いることができる。

【0044】

従って、他の目的によって、本発明は、プロピレン重合体組成物から得られたシートであって、

(a) プロピレン単独重合体または2.0重量%以下のエチレン含量を有するプロピレンとエチレンとの共重合体78~85重量%、好ましくは80~83重量%、

(b) 78~90重量%のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体15~22重量%、好ましくは17~20重量%、および

(c) 有効量の清澄剤を含み、

ここで前記組成物は、室温で0.5~1.5dl/gのキシレン可溶性画分(XSIV)の固有粘度、および230、2.16kgで0.5~10g/10分のメルトフローレート(MFR)を有する、

プロピレン重合体組成物から得られたシートを提供する。

【0045】

このようにして得られたシートは、特性の良好な均衡によって熱成形物品の生産に用いるのに適合する。

【0046】

従って、さらなる目的によって、本発明はプロピレン重合体組成物から得られた熱成形された物品であって、

10

20

30

40

50

(a) プロピレン単独重合体または 2.0 重量% 以下のエチレン含量を有するプロピレンとエチレンとの共重合体 78 ~ 85 重量%、好ましくは 80 ~ 83 重量%、

(b) 78 ~ 90 重量% のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとの共重合体 15 ~ 22 重量%、好ましくは 17 ~ 20 重量%、および

(c) 有効量の清澄剤を含み、

ここで前記組成物は、室温で 0.5 ~ 1.5 dl / g のキシレン可溶性画分 (X S I V) の固有粘度、および 230、2.16 kg で 0.5 ~ 1.0 g / 10 分のメルトフローレート (M F R) を有する、プロピレン重合体組成物から得られた熱成形された物品を提供する。

【0047】

10

以下の実施例は何ら制限しようとする目的なしに本発明を例示するために与えられる。

【0048】

方法

エチレン含量

エチレン共単量体の含量は、フーリエ変換赤外線分光器 (F T I R) によってサンプル対空気背景の I R スペクトルを収集することで、赤外線分光法によって測定した。装備データの取得パラメータは以下の通りである。

- パージ時間：最小 30 秒
- 収集時間：最小 3 分
- アポディゼーション：H a p p - G e n z e l
- 解像度：2 c m ⁻¹

20

【0049】

サンプルの製造 - 油圧プレスを用いて、厚いシートは 2 つのアルミホイルの間に約 1 g のサンプルを加圧することで得られる。小さな部分がこのシートから切断されてフィルムを成形する。好ましいフィルムの厚さは 0.02 ~ 0.05 c m (8 ~ 20 ミル) である。加圧温度は 180 ± 10 (356 ° F) であり、約 10 k g / c m ² (142.2 P S I) の圧力が約 1 分間印加される。圧力が解除された後、サンプルはプレスから除去されて室温に冷却される。

【0050】

加圧されたフィルムサンプルのスペクトルは吸光度対波数 (c m ⁻¹) で記録される。以下の測定はエチレン含量を算出するために用いられる。

30

- フィルムの厚さの分光正規化のために用いられた 4482 ~ 3950 c m ⁻¹ の組み合わせ吸収帯の面積 (A t)、

- 800 ~ 690 c m ⁻¹ の範囲のアイソタクチック非添加形ポリプロピレンの基準スペクトルの分光学的減算後、750 ~ 700 c m ⁻¹ の吸収帯の面積 (A C 2)、

【0051】

エチレン含量を算出するため、公知の量のエチレンのサンプルを用いることで得られたエチレンに対する較正直線が要求され、A C 2 / A t 対エチレンモル百分率 (% C 2 m) をプロットングすることで得られる。傾き G C 2 は線形回帰で算出される。

【0052】

40

未知のサンプルのスペクトルが記録され、次いで未知のサンプルの (A t) および (A C 2) が算出される。重量単位のエチレン含量はサンプルのエチレン含量 (% モル分率 C 2 m) から転換されて得られ、以下のように算出される。

【0053】

【数 1】

$$\%C2m = \frac{1}{G_{C2}} \cdot \frac{A_{C2}}{A_t}$$

【0054】

成分 (a) のエチレン含量は、第 1 反応器から取り出されたプロピレン共重合体サンプル上で決定される。

10

【0055】

成分 (b) のエチレン含量は重合体の沈澱された「非晶質」分画上で決定される。沈澱された「非晶質」分画は次のように得られる。「キシレン - 可溶性画分の固有粘度」という標題の段落で後述するように、得られた濾過液の一つの分取量 100 ml に、アセトン 200 ml が激しい攪拌下で添加される。沈澱は透明な固体 - 溶液分離によって証明されるように完了されなければならない。このようにして得られた固体は、一定重量に到達するまで金属性スクリーン上で濾過され、真空オープン内で 70 で乾燥される。非常に高いエチレン含量を有する (b) の部分が結晶化され、キシレン - 可溶性画分から排除されるので、同一の触媒システムを用いることでオートクレーブで重合されたエチレンとプロピレンとの共重合体のデータから得られた次の式を用いることで、「非晶質」分画のエチレン含量に対する補正が行われた。

20

(成分 (b) のエチレン含量) = 1.37 × (「非晶質」分画のエチレン含量) - 5.7

上記等式は、「非晶質」のエチレン含量が 55 ~ 70 重量 % ((b) のエチレン含量が 70 ~ 90 重量 % である) であるときに有効である。

【0056】

キシレン - 可溶性画分 (X S I V) の固有粘度

2.5 g の重合体および 250 ml のキシレンを冷却器およびマグネチックスターラが装着されたガラスフラスコに導入した。温度は 30 分以内に溶媒の沸点まで上昇された。次いで、そのようにして得られた透明な溶液はさらに 30 分間攪拌しながら還流下に維持させる。次いで、閉鎖されたフラスコは恒温水槽内で 25 で 30 分間維持させる。このように形成された固体はクイック濾紙上で濾過させる。濾液の 100 ml 分取量をアルミニウム容器内に入れ、窒素気流下に加熱プレート上で加熱して蒸発によって溶媒を除去する。測定用サンプルを室温で 30 分間冷却させた後に容器から除去した。固有粘度は 135 でテトラヒドロナフタレン中で測定された。

30

【0057】

メルトフローレート (MFR)

ISO 1133 (230、2.16 Kg) によって決定される。

【0058】

テーパー剛性

ASTM D747 によって決定される。

40

【0059】

ダート衝撃

ISO 7765-1 によって決定される。

【0060】

ヘイズ

ISO 14782 によって決定される。液体パラフィン (KANTO CHEMICAL CO., INC., カタログ番号 32033-00) をブラッシュでシート表面の両側面上にペイントした。ヘイズ値は HM-150 (Murakami Color Research Laboratory) 装備で測定した。

50

【 0 0 6 1 】

白色度 (W I)

A S T M E 3 1 3 によって決定される。液体パラフィン (K A N T O C H E M I C A L C O . , I N C . 、カタログ番号 3 2 0 3 3 - 0 0) をブラッシュでシート表面の両側面上にペイントした。白色度は、前面上にスライドガラス、後面上に黒ガラス (B K - 7 、 M u r a k a m i C o l o r R e s e a r c h L a b o r a t o r y) を付けた後に、S E - 2 0 0 0 (N i p p o n D e n s h o k u C o . , L t d .) 装備によって反射法で測定した。

【 0 0 6 2 】

ドロー - ダウン時間

1 0 0 × 1 5 0 m m の金属フレームに付着したシートを 2 1 0 に維持されたオープン内に導入した。ドロー - ダウン時間は T 2 - T 1 として正義され、ここで T 1 は、シートがストレッチバックするのに必要な時間であり、T 2 はストレッチバックされた後に自重によってシートで 2 c m たるむのに必要な時間である。

【 0 0 6 3 】

小角 X 線散乱 (S A X S)

成分 (b) で P E 結晶は、シートの小角 X 線散乱 (S A X S) プロファイルで機械方向 (M D) に 4 5 ° 傾いたストリーク散乱として検出した。S A X S は日本兵庫県に位置するシンクロトロン放射線設備であり、J a p a n S y n c h r o t r o n R a d i a t i o n R e s e a r c h I n s t i t u t e で運営中のイメージインテンシファイア (I I) および S P r i n g - 8 の B L 0 3 X U ビームラインの電荷結合素子 (C C D) の検出器システムを用いることで、0 . 1 n m の波長の長さ、2 . 3 m のカメラの長さ、および 2 0 0 m s e c の露出時間で測定した。

【実施例】

【 0 0 6 4 】

一連の重合実行は、第 1 反応器から第 2 反応器に生成物を伝送する装置が装着された、一連の第 1 液相反応器および第 2 流動床気相反応器で連続に作動する工場で行われた。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 - 7 および 1 0 C - 1 2 C (比較)

触媒の製造および前重合

チーグラ - ナッタ触媒成分は、欧州特許 E P 7 2 8 7 6 9 の実施例 5 の 4 8 - 5 8 行によって製造した。このように製造された触媒成分は、外部電子供与体成分としてアルミニウムトリエチル (T E A L) およびジシクロペンチルジメトキシシラン (D C P M S) と 1 2 で 2 4 分間接触された。T E A L と固体触媒成分との重量比は 1 1 であり、T E A L と D C P M S との重量比は 1 0 であった。このようにして得られた触媒システムは、第 1 重合反応器に導入する前にそれを液体プロピレン中の懸濁液で 2 0 で約 5 分間維持することで前重合に適用させた。

【 0 0 6 6 】

重合

成分 (a) としてプロピレン単独重合体は第 1 反応器で製造する一方、成分 (b) としてエチレン - プロピレン共重合体は第 2 反応器で製造した。温度および圧力は反応過程全般にわたって一定に維持した。水素は分子量調整剤として用いた。気相 (プロピレン、エチレンおよび水素) の組成物はガスクロマトグラフィー分析によって連続的に測定した。実行の末期に粉末が放出され、窒素気流下に乾燥させた。得られた重合体の特性化に対するデータは表 1 に示す。重合体特性化データは、そのようにして得られた重合体に対して行われた測定から得られ、必要によって安定化される。

【 0 0 6 7 】

押出

重合体粒子は表 1 に示した量および種類の清澄剤、および市販中の C i b a 社製の安定剤である 0 . 1 p h r の I r g a n o x B 2 2 5 と混合した。「N X 8 0 0 0」は、M

10

20

30

40

50

illad (登録商標) NX8000 (Milliken Chemicals から商業的に入手できる) を意味する。「NA71」は、ADK NA-71 (Amfine Chemicals から商業的に入手できる) を意味する。次いで、重合体粒子は押出機に導入し、二軸スクルー押出機内で窒素雰囲気下に 220 rpm の回転速度および 200 ~ 250 の溶融温度で押出した。このようにして得られたペレットを用いて、単一層 (Tanabe) に対して 40 のシート押出機を用いて 220 の押出温度、50 の測定された冷却ロール温度、および 1.1 m / 分の巻き取り速度で作動させることで 0.3 mm の厚さのシートを製造した。このように製造されたシート試験片を物性に対する全ての試験に用いた。そのように押出された重合体に対して行われた測定より得られた最終重合体組成物の物理的 - 機械的特性に係わるデータは表 2 に報告されている。実施例 3 で製造されたシートに対する SAXS プロファイルは図 1 に示されている。実施例 10 C で製造されたシートに対する SAXS プロファイルは図 2 に示されている。

10

【0068】

実施例 8 - 9 および 13 C - 17 C (比較)

実施例 1 - 7 および 10 C - 12 C に対して記載された手順は、チーグラ - ナッタ触媒が第 1 温度上昇に対して温度が 100 の代わりに 110 に上昇したことを除いては、国際出願第 WO 2009 / 050045 号の実施例 1 によって製造された差で繰り返された。このようにして得られた重合体の特性化に対するデータは表 1 に示さる。そのように押出された重合体に対して行われた測定から得られた最終重合体組成物の物理的 - 機械的特性に係わるデータは表 2 に報告されている。

20

【0069】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10C	11C	12C	13C	14C	15C	16C	17C
(a) 中のC2〔重量%〕	0	1.0	1.9	0	1.0	1.0	1.0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.5	3.0	0	1.0	1.9
(b) 中のC2〔重量%〕	8.0	8.0	8.0	7.8	7.8	8.5	8.0	7.9	7.9	7.3	7.2	7.5	7.3	7.9	7.9	7.9	7.9
X S I V〔dℓ/g〕	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(b) の含量〔重量%〕	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
組成物のMFR〔g/10分〕	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
N X 8 0 0 0 (清滲剤)〔p h r〕	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
N A 7 1 (清滲剤)〔p h r〕	0	0	0	0	0	0	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【表 2】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10C	11C	12C	13C	14C	15C	16C	17C
テーパー剛性 [MPa]	1150	830	620	1090	810	850	930	620	710	600	610	620	830	570	1100	950	780
ダート衝撃 (23℃) [J]	4.3	4.2	5.1	4.1	5.0	4.5	4.1	5.1	4.1	5.3	5.0	4.7	2.9	5.3	4.1	1.8	2.0
ダート衝撃 (0℃) [J]	3.5	3.5	4.0	4.1	3.3	3.1	3.7	3.6	4.0	4.3	3.6	4.0	1.2	3.9	1.6	2.3	1.1
ダート衝撃 (-20℃) [J]	1.7	1.4	2.0	1.4	1.6	1.3	1.3	2.0	2.4	2.3	2.0	1.9	0.8	2.3	<0.78	<0.78	<0.78
ヘイズ [%]	2.2	2.0	3.8	3.9	3.7	3.7	3.9	3.8	3.5	4.8	4.6	4.0	3.6	3.7	3.5	2.3	2.6
WI	1.5	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.9	1.4	1.3	5.2	4.3	2.7	2.1	1.8	1.7	1.6	1.8
ドローダウン時間 [sec]	59	58	50	51	62	56	67	71	73	56	61	57	65	67	69	72	70
SAXS	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N	N	Y	N	Y	Y	Y	Y

Y = 成分 (b) で P E 結晶の存在
N = 成分 (b) で P E 結晶の不在

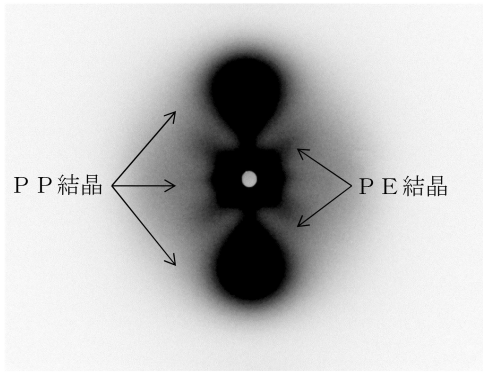
10

20

30

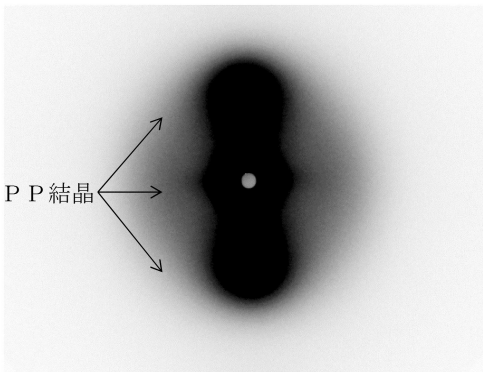
40

【図 1】



実施例 3 の SAXS プロフィール

【図 2】



実施例 10C の SAXS プロフィール

フロントページの続き

- (72)発明者 坂井 和彦
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3-2 川崎デベロップメントセンター
- (72)発明者 栗山 稔
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3-2 川崎デベロップメントセンター
- (72)発明者 丸山 真範
神奈川県川崎市川崎区夜光2丁目3-2 川崎デベロップメントセンター

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開2014-091781(JP, A)
特開平07-003087(JP, A)
国際公開第2013/004804(WO, A1)
特表2013-507497(JP, A)
欧州特許出願公開第02022824(EP, A1)
特表2005-533920(JP, A)
特開平09-087449(JP, A)
特開平09-087451(JP, A)
特開昭61-252218(JP, A)
特開平07-145220(JP, A)
特開昭56-055416(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 23/16
C08L 23/10