(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5762314号
(P5762314)
(45)発行日　平成27年8月12日(2015.8.12)　(24)登録日　平成27年6月19日(2015.6.19)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 297/00 (2006.01)　C08F 297/00

請求項の数 8　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2011-554086(P2011-554086)
(86)(22)出願日　平成22年3月4日(2010.3.4)
(65)公表番号　特表2012-520379(P2012-520379A)
(43)公表日　平成24年9月6日(2012.9.6)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/026205
(87)国際公開番号　WO2010/104739
(87)国際公開日　平成22年9月16日(2010.9.16)
審査請求日　平成24年9月28日(2012.9.28)
審判番号　不服2014-18871(P2014-18871/J1)
審判請求日　平成26年9月22日(2014.9.22)
(31)優先権主張番号　12/381,382
(32)優先日　平成21年3月11日(2009.3.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

早期審理対象出願

(73)特許権者　509162540
ルムス・ノボレン・テクノロジー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
ＬＵＭＭＵＳ　ＮＯＶＯＬＥＮ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ　ＧＭＢＨ
ドイツ、６８１６５　マンハイム、ゴットリーブ－ダイムラー－シュトラーセ、８
(74)代理人　100095577
弁理士　小西　富雅
(72)発明者　ペズッチ,　ホセ
アルゼンチン国　５５００　メンドーザ,　メンドーザ,　タバネラ　２８８３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】超透明高衝撃強度ランダムブロック共重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ランダムブロック共重合体の製造方法であって、
ａ）第１反応領域に重合触媒及び第１原料を導入し、前記第１原料は０．５重量部～６重量部のエチレン及び９４重量部～９９．５重量部のプロピレンを含み、
ｂ）前記エチレン及び前記プロピレンを第１重合反応の条件下で共重合させて１２０℃～１５９℃の融点を有する、共重合体Ａを前記共重合体Ａに組み込まれた活性触媒と共にえ、
ｃ）第２反応領域に前記共重合体Ａを導入し、
ｄ）前記第２反応領域に第２原料を導入し、前記第２原料は８重量部～４０重量部のエチレン及び６０重量部～９２重量部のプロピレンを含み、
ｅ）前記第２原料の前記エチレン及び前記プロピレンを共重合させて共重合体Ｂをえ、前記共重合体Ｂは前記共重合体Ａと第２重合反応の条件下で６５重量％～９７重量％ブロックの共重合体Ａ及び３重量％～３５重量％ブロックの共重合体Ｂを含むランダムブロック共重合体がえられるような割合で共重合する、
ことを含む、粉末のＭＦＲ$_{共重合体Ａ}$に対する粉末のＭＦＲ$_{ランダムブロック共重合体}$の比は以下の式に従い、
ＭＦＲ$_{ランダムブロック共重合体}$＝Ｋ（ＭＦＲ$_{共重合体Ａ}$）
式中、Ｋ＝１．０～１．５であり、
前記ランダムブロック共重合体の結晶間隔対非結晶間隔比Ｌｃ／Ｌａは１．００～２．

２５の範囲内にあり、前記第１重合反応及び前記第２重合反応の両反応は撹拌床気相工程において行われる、ランダムブロック共重合体の製造方法。
【請求項２】
前記第１原料は１重量部～５重量部のエチレン及び９５重量部～９９重量部のプロピレンを含み、
前記第２原料は１０重量部～３０重量部のエチレン及び７０重量部～９０重量部のプロピレンを含み、かつ
前記ランダムブロック共重合体は７５重量％～９５重量％ブロックの共重合体Ａ及び５重量％～２５重量％ブロックの共重合体Ｂを含む、
請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
前記第１原料は１．５重量部～４．５重量部のエチレン及び９５．５重量部～９８．５重量部のプロピレンを含み、
前記第２原料は１０重量部～３０重量部のエチレン及び７０重量部～９０重量部のプロピレンを含み、かつ
前記ランダムブロック共重合体は８０重量％～９２重量％ブロックの共重合体Ａ及び８重量％～２０重量％ブロックの共重合体Ｂを含む、
請求項１に記載の製造方法。
【請求項４】
前記第１原料は２重量部～４重量部のエチレン及び９６重量部～９８重量部のプロピレンを含み、
前記第２原料は１２重量部～１７重量部のエチレン及び８３重量部～８８重量部のプロピレンを含み、かつ
前記ランダムブロック共重合体は８８重量％～９２重量％ブロックの共重合体Ａ及び８重量％～１２重量％ブロックの共重合体Ｂを含む、
請求項１に記載の製造方法。
【請求項５】
前記触媒はチーグラー－ナッタ触媒又はメタロセン触媒である、請求項１に記載の製造方法。
【請求項６】
前記第１重合反応及び／又は前記第２重合反応の条件は２０～１５０℃の温度、１～１００ｂａｒの圧力、及び０．５～５時間の平均滞留時間を含む、請求項１に記載の製造方法。
【請求項７】
前記第１重合反応及び／又は前記第２重合反応の条件は６０～９０℃の温度、１～５０ｂａｒの圧力、及び０．５～３時間の平均滞留時間を含む、請求項１に記載の製造方法。
【請求項８】
前記製造方法は前記第１重合反応領域及び／又は前記第２重合反応領域への水素導入を更に含む、請求項２に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
１．本発明の技術分野
本発明は、成形品及び押出品に使用するための透明で高耐衝撃性のランダムブロック共重合体組成物の製造方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
２．技術の背景
様々な透明熱可塑性組成物が開発されてきており、これら組成物のいくつかは特許文献

に開示されかつ／又は市場に導入されている。これら組成物の各々は特定のレベルの透明性を有しており、多くの場合、認証された試験手順に従って決定される「ヘイズ」という用語で特徴付けられる。これら組成物の欠点には、不満の残る高いヘイズ値（低透明性）、乏しい加工性及び乏しい機械特性が含まれ、必要以上の硬度や低い柔軟性等が挙げられる。例えば、既に提案されている熱可塑性弾性組成物はスチレン－エチレン－ブタジエン－スチレン耐衝撃性共重合体、熱可塑性加硫ブレンド（ＴＰＶ）又は熱可塑性オレフィン（ＴＰＯ）ブレンドに基づいた化合物のような透明性及び柔軟性を有するが、これらの透明性及び柔軟性のレベルではいくつかの応用において未だ不満が残る。

【０００３】

欧州特許出願公開第１，４２８，８５３号明細書には、ランダムプロピレン－α－オレフィン共重合体を含むポリプロピレン重合体組成物が開示され、前記α－オレフィンはエチレン及び１つ以上のＣ$_4$－Ｃ$_{10}$α－オレフィン類である。前記重合体は２～１２モル％エチレンを含有するマトリックス相及び２５～６５モル％エチレンを含有するゴム相を含む。

【０００４】

欧州特許出願公開第１，３５４，９０１号明細書には、１００ｇ／１０分を超えるＭＦＲを有する異相ポリプロピレン組成物が開示されている。

【０００５】

国際公開第０３／１０６，５５３号には、分離された相にマトリックスとゴムとが存在する高耐衝撃性ポリプロピレン共重合体が開示されている。

【０００６】

国際公開第０３／０４６，０２１号には、３～３０ｇ／１０分のＭＦＲを有するポリプロピレン重合体組成物が開示されている。前記重合体は８５％以上のキシレン不溶画分を有する５０～９０％の１つ以上のプロピレン共重合体及び８％～４０％のエチレンを含む１０～５０％のプロピレン共重合体を含み、かつ任意に１～１０重量％のＣ$_4$－Ｃ$_8$αオレフィンを含む。

【０００７】

その他のランダムブロック共重合体組成物は欧州特許出願公開第１，２０６，４９９号明細書、欧州特許出願公開第３７３，６６０号明細書、欧州特許出願公開第８１４，１２７号明細書、欧州特許出願公開第８６０，４５７号明細書及び欧州特許出願公開第１，１６２，２１３号明細書に開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

前記以外にも、透明な組成物の製造は試みられているが、これら組成物の多くには問題があり、特に、柔軟性、可撓性及び強度等の特性の望ましい組合せと共に良好な加工性をも併せ持つ成形組成物を製造しようとする際には問題が生じる。例えば、急速に結晶化しやすいという材料の性質が計り知れない長所になる成形組成物又は押出組成物では特に、加工性の領域での欠点に直面する。良好な機械特性を有する多くの材料は良好な結晶化特性を欠いている。組成物を成形に用いる際、前記組成物がうまく流れて鋳型の全領域に迅速、簡便かつ完全に充填されやすい性質を有することが望ましい。ＭＦＲが高い材料ほど良好な流動性と対応する一般的な傾向があるが、ＭＦＲが高くなるほど大抵の場合残念なことに機械的特性の低下も伴うので、より高いＭＦＲが必ずしも望ましいわけではない。更に、多くの組成物では特性が相殺される。例えば、良好な機械特性は過度の剛性又は硬度等の乏しい可撓性によって打ち消されることがありうる。従って、望ましい特性の組合せを有する材料が必要とされている。

【０００９】

概して、従来は低ヘイズ特性か良好な耐衝撃特性の間で選択するしかなかった。低ヘイズ特性と良好な耐衝撃特性の両方を同時に有する材料は従来には提供されていない。

【課題を解決するための手段】

【００１０】
本発明において超透明高衝撃強度ランダムブロック共重合体が提供され、前記ランダムブロック共重合体は以下の組合せ
（ａ）１２０～１５９℃の融点を有する、約０．５重量％～約６重量％のエチレン由来物及び約９４重量％～約９９．５重量％のプロピレン由来物を含有する６５～９７重量％、好ましくは７５～９７重量％の結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａ、及び
（ｂ）約８重量％～約４０重量％のエチレン由来物及び約６０重量％～約９２重量％のプロピレン由来物を含有する３～３５重量％、好ましくは３～２５重量％のプロピレン／エチレン共重合体Ｂ、
を含み、
前記ランダムブロック共重合体は少なくとも二段階反応器カスケードにおいて製造され、前記カスケードにおいて、前記共重合体Ａは第１の重合反応器中で製造され前記共重合体Ｂは第２の重合反応器中で製造される。
【００１１】
前記ランダムブロック共重合体は高衝撃強度と低ヘイズとの卓越した組合せによって特徴付けられる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下の実施例における以外又は他に指示がなければ、本明細書に記載した材料の量、反応条件、継続時間（期間）、材料の定量的な性状等を表現する全ての数値は「約」という用語で全てのばあいにおいて修飾されたように理解されるであろう。
【００１３】
本明細書に列挙したいかなる数値範囲もこの範囲に入る全ての下位の範囲を含むことを意図することにも理解されるであろう。
【００１４】
構造、組成及び／又は機能が関連する化合物類、材料類又は物質類の群に属する本明細書に明示的に又は暗示的に開示した及び／又は請求項に開示したいかなる化合物、材料又は物質も前記群及び前記群の全ての組合せの個々の代表物を含むことも更に理解されるであろう。
【００１５】
本発明は分子パラメーターを注意深く調整することによって射出成形、シート、フィルム、熱成形、ブロー成形、射出延伸｛しゃしゅつ　えんしん｝ブロー成形（ＩＳＢＭ）等の応用のための低ヘイズ（超透明）ランダムブロック共重合体を提供する。
【００１６】
前記パラメーターは、
１）前記第１の重合反応器（共重合体Ａ）及び前記第２の重合反応器（共重合体Ｂ）中で製造される生成物間の適切なメルトフローレイトの差（ΔＭＦＲ）、
２）前記第１の重合反応器において製造される、共重合体Ａの適切なエチレン含量、
３）前記第２の重合反応器において製造される、共重合体Ｂの適切なエチレン含量、
４）共重合体Ａ及びＢのエチレン含量のバランス、
５）前記ランダムブロック共重合体の結晶構造内の長間隔（ｌｏｎｇ　ｓｐａｃｉｎｇ）のバランス、
６）前記ランダムブロック共重合体のキシレン可溶（ＸＳ）含量、及び
７）前記ランダムブロック共重合体への適正量の透明化剤の任意の添加
を含みうる。
【００１７】
これらのパラメーターの１つ以上を綿密に制御しバランスをとることで、特定の大きさと型の結晶域が成長し、耐衝撃性共重合体としては不可能と以前は考えられていた望ましく、予測できないほど低いヘイズを有するランダムブロック共重合体が結果としてえられる。

【００１８】
いかなる理論に限定されることも望まないが、前記した低ヘイズは標準的な耐衝撃性共重合体にみられるものよりも小さいサイズ及び型の結晶ドメインが適切に形成された結果であると考えられる。この挙動はマトリックス重合体鎖内でゴム重合体鎖が共結晶化することに起因すると考えられる。低ヘイズは前記二相間の屈折率の至適化にも起因しうる。非常に小さいゴム粒子（約０．５ミクロン未満の直径を有する）と組み合わせた不規則な境界を伴うより小さくより開放されたスフェルライトが、本発明のランダムブロック共重合体における低ヘイズ特性と良好な耐衝撃特性の組合せを取得するための機構を提供すると考えられる。又、低分子量（ＬＭＷ）の適合性ゴムはマトリックス・ドメインに移動する傾向があり、これにより非結晶ラメラ（Ｌａ）が濃くなり結晶ラメラ（Ｌｃ）が薄くなる。

【００１９】
更に詳細には、本発明の一実施態様においてランダムブロック共重合体が提供され、前記ランダムブロック共重合体は以下の組合せ
（ａ）１２０～１５９℃の（標準ＩＳＯ　３１４６に従いＤＳＣを用いて測定した）融点を有する、約０．５重量％～約６重量％のエチレン由来物及び約９４重量％～約９９．５重量％のプロピレン由来物を含有する６５～９７重量％の結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａ、及び
（ｂ）約８重量％～約４０重量％のエチレン由来物及び約６０重量％～約９２重量％のプロピレン由来物を含有する３～３５重量％のプロピレン／エチレン共重合体Ｂ、
を含み、前記ランダムブロック共重合体は以下の特性を有する：
（ｉ）前記プロピレン／エチレン共重合体Ｂは前記結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａ中に分散され；本発明の第１の実施態様において、前記の２つの共重合体Ａ及びＢは相分離され、本発明の第２の実施態様において、前記共重合体Ａ及びＢは相分離されることなく連続した相ランダムブロック共重合体を形成し、
（ｉｉ）前記の２つの共重合体Ａ及びＢが相分離を示してランダムブロック共重合体を形成するばあい、分散される前記共重合体Ｂの粒子サイズは＜１．５μｍ、好ましくは＜１．０μｍ、特に好ましくは＜０．５μｍであり、
（ｉｉｉ）標準ＡＳＴＭ　Ｄ　１００３に従って測定されたヘイズは本発明のランダムブロック共重合体に関しては＜１２％、好ましくは＜１０％、特に好ましくは＜７％であり、
（ｉｖ）ＩＳＯ標準１６１５２（プラスチック－ポリプロピレン中のキシレン可溶物質の測定方法）に従って測定された、２３℃でのキシレン可溶画分（ＸＳ）は１１％～約２５％、好ましくは１２％～約２２％、特に好ましくは１５％～約２０％であり、
（ｖ）ＩＳＯ標準１１３３に従い２３０℃で負荷２．１６ｋｇを伴って測定したＭＦＲは０．１～約１５０ｄｇ／分、好ましくは０．５～約１００ｄｇ／分、特に好ましくは１～約８０ｄｇ／分であり、
（ｖｉ）粉末の$MFR_{共重合体A}$に対する粉末の$MFR_{ランダムブロック共重合体}$の比は以下の式に従い、

$$MFR_{ランダムブロック共重合体} = K(MFR_{共重合体A})$$

式中、Ｋ＝１．０～約１．５、好ましくは１．０～約１．３、特に好ましくは１．０～約１．２５であり、
（ｖｉｉ）小角Ｘ線散乱（ＳＡＸＳ）により決定された、結晶間隔／非結晶間隔比Ｌｃ／Ｌａは約１．００～約２．２５、好ましくは１．２５～約２．００、特に好ましくは１．４～約１．７０の範囲内にあり、
（ｖｉｉｉ）前記材料は任意に核形成剤及び／又は透明化剤を約５０ｐｐｍ～約５，０００ｐｐｍ、好ましくは約１００～約４，５００ｐｐｍ、更に好ましくは約１２０～約４，０００ｐｐｍの範囲内で含む。

【００２０】
好ましくは、別の実施態様において本発明のランダムブロック共重合体は以下の組合せ、
（ａ）１３５～１５０℃、好ましくは１３９～１４６℃の融点を有する、約１重量％～約５重量％、好ましくは１．５～約４．５重量％のエチレン由来物及び約９５重量％～約９９重量％、好ましくは９５．５～約９８．５重量％のプロピレン由来物を含有する７５～９５重量％の結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａ、及び
（ｂ）約１０重量％～約３０重量％、好ましくは１２～約２５重量％のエチレン由来物及び約７０重量％～約９０重量％、好ましくは７５～約８８重量％のプロピレン由来物を含有する５～２５重量％のプロピレン／エチレン共重合体Ｂ
を含み、
前記ランダムブロック共重合体は前記特性（ｉ）～（ｖｉｉｉ）を有する。
【００２１】
特に、好ましくは、更に別の実施態様において本発明のランダムブロック共重合体は以下の組合せ、
（ａ）１３５～１５０℃、好ましくは１３９～１４６℃の融点を有する、約１．５重量％～約４．５重量％、好ましくは２．０～約４．０重量％のエチレン由来物及び約９５．５重量％～約９８．５重量％、好ましくは９６～約９８重量％のプロピレン由来物を含有する８０～９２重量％の結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａ、及び
（ｂ）約１０重量％～約３０重量％、好ましくは１２～約２５重量％のエチレン由来物及び約７０重量％～約９０重量％、好ましくは７５重量％～約８８重量％のプロピレン由来物を含有する８～２０重量％のプロピレン／エチレン共重合体Ｂ
を含み、
前記ランダムブロック共重合体は前記特性（ｉ）～（ｖｉｉｉ）を有する。
【００２２】
最も好ましくは、更に別の実施態様において本発明のランダムブロック共重合体は以下の組合せ、
（ａ）１３９～１４６℃の融点を有する、約２．０～約４．０重量％のエチレン由来物及び約９６～約９８重量％のプロピレン由来物を含有する８８～９２重量％の結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａ、及び
（ｂ）約１２～約１７重量％のエチレン由来物及び約８３～約８８重量％のプロピレン由来物を含有する８～１２重量％のプロピレン／エチレン共重合体Ｂ
を含み、
前記ランダムブロック共重合体は前記特性（ｉ）～（ｖｉｉｉ）を有する。
【００２３】
本発明の前記重合体はシングルサイト触媒又はチーグラー－ナッタ触媒のようないかなる配位触媒を用いても製造することができ、前記チーグラー－ナッタ触媒が好ましい。
【００２４】
本発明の方法は逐次重合によりランダムブロック共重合体を製造することを含む。エチレンとプロピレンを第１反応領域において共重合させ本発明の耐衝撃性共重合体のプロピレン－エチレン共重合体成分Ａをえる。成分Ａを次いで第２反応領域に送りそこでエチレンとプロピレンを共重合させ前記重合体に組み込まれる成分Ｂをえる。成分Ａのエチレン含量は約０．５重量％～約６重量％の範囲内にあってもよく、プロピレン含量は約９４重量％～約９９．５重量％の範囲内にあってもよい。前記耐衝撃性共重合体の成分Ｂは約８重量％～約４０重量％のエチレン及び６０重量％～約９２重量％のプロピレンを含む。
【００２５】
本発明のランダムブロック共重合体は不活性な炭化水素溶媒中で行うスラリー重合工程において、液化プロピレン中で行うバルク重合工程において、気相重合工程において又は前記工程を組み合わせた工程において製造できる。例えば、第１段階において共重合体Ａをバルク工程において製造でき共重合体Ｂを気相工程において製造できる。液化床又は撹

拌床を用いる気相工程が好ましく、前記共重合体Ａを第１の反応器中で製造し前記共重合体Ｂを第２の反応器中で製造する二反応器システムが特に好ましい。このような工程では前記の２つの共重合体成分Ａ及びＢのｉｎ　ｓｉｔｕ配合を提供してブロック共重合体を形成するので、本発明の耐衝撃性共重合体を生じない前記の２つの共重合体成分Ａ及びＢの物理的配合と比較すると、前記工程が必要不可欠である。

【００２６】

このようなシステムに使用する触媒にはチーグラー－ナッタ触媒及びシングルサイト触媒が含まれる。

【００２７】

チタニウムをベースとした触媒を含むチーグラー－ナッタ触媒は米国特許第４，３７６，０６２号、同第４，３７９，７５８号及び同第５，０６６，７３７号各明細書に記載されている。チーグラー－ナッタ触媒は概してマグネシウム／チタニウム／電子供与体錯体であり、任意にシリカゲル等の適した支持体上に支持され、有機アルミニウム共触媒及び芳香族カルボン酸エステル又はアルコキシシラン化合物等の外部の選択性制御剤と併せて用いられる。

【００２８】

シングルサイト触媒、例えば、メタロセン触媒は金属原子と関連する１つ以上のリガンドの有機金属配位錯体を含み、例えば、米国特許第７，１６９，８６４号明細書に記載されている。

【００２９】

前記方法に従い、前記触媒成分の個別部分を触媒として有効な量で前記モノマー・プロピレン及びエチレンと共に前記反応器に連続して供給すると同時に重合体生成物を連続工程中に連続して取り除く。この目的に有用な重合技術は例えば、Ｐｏｌｙｐｒｏｐｙｌｅｎｅ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ，　２ｎｄ　ｅｄｉｔｉｏｎ，　ｐ．　３６１　ｆｆ．　（Ｈａｎｓｅｒ　Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，　Ｍｕｎｉｃｈ　２００５）中に記載されている。

【００３０】

前記重合は概して２０～１５０℃の温度で１～１００ｂａｒの圧力で、０．５～５時間の平均滞留時間で、好ましくは６０～９０℃の温度で１０～５０ｂａｒの圧力で、０．５～３時間の平均滞留時間で行われる。前記重合は回分式か、好ましくは連続的に行うことができる。

【００３１】

例えば、前記第１の反応器中に、プロピレンとエチレンの混合物を水素、触媒、有機アルミニウム共触媒及び外部の選択的制御剤と共に導入する。プロピレンとエチレンを組み合わせたモノマーに対する水素の量は、チーグラー－ナッタ触媒を使用するばあいは約１０～約２００ｇ水素／メートルトン（ｍｔ）モノマー、好ましくは約２０～約１００ｇ水素／ｍｔモノマー、特に好ましくは約３０～約６０ｇ水素／ｍｔモノマーの範囲内にあり、メタロセン触媒を使用するばあいは約０．０５～約２０ｇ水素／ｍｔモノマーの範囲内にあり、好ましくは約０．１～約１０ｇ水素／ｍｔモノマーである。

【００３２】

共重合体Ａと前記重合体マトリックス内に組み込まれた活性触媒との混合物を前記第１の反応器中で製造する。この混合物を前記第１の反応器から固体触媒を更に添加する必要のない前記第２の反応器に移す。追加の共触媒及び／又は外部の選択的制御剤は任意に前記第２の反応器に添加してもよい。前記第２の反応器中で、プロピレン１モルに対してエチレン約０．１０～約０．５０モル、好ましくはプロピレン１モルに対してエチレン約０．１２～約０．３０モルのモル比の範囲内の気相組成物としてプロピレンとエチレンを維持する。前記共重合体Ｂの分子量を制御するために、前記第２の反応器中に１００～５００ｇ／プロピレン１ｍｔ、好ましくは２００～４００ｇ／プロピレン１ｍｔ、特に好ましくは２５０～３５０ｇ／プロピレン１ｍｔの量の水素（H_2）を導入する。このような工程により前記共重合体Ａ及び前記共重合体Ｂを含む本発明のランダムブロック共重合体が作出される。

【００３３】
本発明のランダムブロック共重合体は好ましくは、約５０ｐｐｍ～約５，０００ｐｐｍ、好ましくは約１００ｐｐｍ～約４，５００ｐｐｍ、更に好ましくは約１２０ｐｐｍ～約４，０００ｐｐｍの範囲内にある量で透明化剤を含む。
【００３４】
前記透明化剤に属する、ジベンジリデンソルビトール型の透明化剤は好ましくは、これらに限定されないが、アルキル置換基、アルコキシ置換基又はハロゲン置換基をいずれか一方又は両方の芳香環に有するジベンジリデンソルビトール型の透明化剤及び前記ソルビトール誘導体の組合せを含み、前記アルキル置換基はC_1～C_{20}であることが可能であり分岐鎖アルキル、直鎖アルキル又はシクロアルキルであってもよい。前記透明化剤のいくつかの具体例としては、ビス（３，５－ジメチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｐ－エチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール及びそれらの組み合わせが挙げられる。前記透明化剤は市販されており、ＭＩＬＬＡＤ３９４０及び３９８８はサウスカロライナ州、スパータンバーグのＭｉｌｌｉｋｅｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．から、ＮＣ－４は日本、東京の三井東圧化学（Ｍｉｔｓｕｉ Ｔｏａｔｓｕ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ， Ｉｎｃ．）から、Ｕｎｉｐｌｅｘ ＣＸ ４５－５６はノースカロライナ州、グリーンズボロのＵｎｉｔｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｒｐ．から、Ｇｅｎｉｓｅｔ ＭＤは日本、東京の新日本理化株式会社（Ｎｅｗ Ｊａｐａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．）から入手できる。
【００３５】
他の可能な透明化剤はＭｉｌｌａｄ ＮＸ ８０００（Ｍｉｌｌｉｋｅｎ Ｃｏ）、Ｉｒｇａｃｌｅａｒ ＸＴ ３８６（Ｃｉｂａ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃ．、バーゼル、スイス）、Ｒｉｃａｃｌｅａｒ ＰＣ １（Ｒｉｋａ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ、マンチェスター、英国）、ＡＤＫ－ＳＴＡＢ ＮＡ－２１及びＡＤＫ－ＳＴＡＢ ＮＡ－ ７１ （旭電化（Ａｓａｈｉ Ｄｅｎｋａ）、東京、日本）である。
【００３６】
本発明の組成物は熱安定剤、抗酸化剤、滑剤、酸スカベンジャ、相乗剤、帯電防止剤、結晶核形成剤並びに紫外線（ＵＶ）安定剤等の放射線に対して安定化する添加剤及びガンマ線照射に対する抵抗性を付与する添加剤等の添加剤も含みうる。
【００３７】
抗酸化剤は一次又は二次抗酸化剤のサブクラスを含み、一次抗酸化剤の例としてはＩＲＧＡＮＯＸ １０１０、ＩＲＧＡＮＯＸ ３１１４（Ｃｉｂａ）又はＥＴＨＡＮＯＸ ３３０（Ａｌｂｅｍａｒｌｅ）に代表されるフェニール型添加剤が含まれる。これらの主機能は二次加工品に通常必要とされるような長期熱安定性をもたらすことである。
【００３８】
二次抗酸化剤の前記クラスには、有機亜リン酸エステル又は有機亜リン酸エステル形態のいずれかにおいてリンを含む添加剤が含まれる。前記亜リン酸エステルの例としてＩＲＧＡＦＯＳ １６８又はＩＲＧＡＦＯＳ １２（Ｃｉｂａ）、ＵＬＴＲＡＮＯＸ ６２６、ＵＬＴＲＡＮＯＸ ６２７ Ａ、ＵＬＴＲＡＮＯＸ ６４１（Ｃｈｅｍｔｕｒａ）、ＤＯＶＥＲＰＨＯＳ Ｓ－９２２８（Ｄｏｖｅｒ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．）が含まれる。
【００３９】
有機ホスホナイト二次抗酸化剤はＩＲＧＡＦＯＳ Ｐ－ＥＰＱ （Ｃｉｂａ）に代表される。他の二次抗酸化剤としてはＢＨＴ又はＩＲＧＡＮＯＸ １０７６等の低分子量のフェニール型、又はＩＲＧＡＳＴＡＢ ＦＳ ０４２ （Ｃｉｂａ）等の高分子量ヒドロキシアミン類が例示として挙げられる。二次抗酸化剤の機能は主にプラスチック材料の溶融工程において溶融流れと色における安定性をもたらすことである。二次抗酸化剤の他のクラスにはＩＲＧＡＮＯＸ ＨＰ－１３６ （Ｃｉｂａ）に代表されるベンゾフラノン（ラクトン）誘導体類が含まれる。

【００４０】
滑剤又は離型剤はオレイン酸アミド、エルカ酸アミド又はエチレンビス（ステアリン酸アミド）を例として含む、脂肪酸アミドに代表される。
【００４１】
酸スカベンジャは、例えば、ステアリン酸又は酪酸塩等の脂肪酸の塩及び関連誘導体、ハイドロタルサイト様化合物並びに特定の金属酸化物として分類しうる。各型の例としては順番にステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、酪酸カルシウム、ＤＨＴ－４Ａ（協和化学工業株式会社（Ｋｙｏｗａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．）　東京、日本）、及び亜鉛又はマグネシウム酸化物が含まれる。相乗剤は一次抗酸化剤の性能を高める。相乗剤の例としてはジ－ステアリル－チオ－ジプロピオン酸　（ＤＳＴＤＰ）、ジ－ラウリル－チオ－ジプロピオン酸（ＤＬＴＤＰ）及びジ－ミリスチル－チオ－ジプロピオン酸（ＤＭＴＤＰ）に代表される脂肪酸のチオエステルが挙げられる。
【００４２】
帯電防止剤は成形部分の静電気を更に減衰させる。重要な実施例にはモノステアリン酸グリセリン、ジステアリン酸グリセリンがこれらの混合物と同様に含まれる。
【００４３】
結晶核形成剤は概して安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム又は安息香酸アルミニウム等の安息香酸塩、超微粒子タルク等の無機物及びＡＤＫ－ＳＴＡＢ　ＮＡ－１１　又はＡＤＫ－ＳＴＡＢ　ＮＡ－２５（旭電化）等の有機亜リン酸塩である。
【００４４】
紫外線安定化はＴＩＮＵＶＩＮ　３２７　（Ｃｉｂａ）　等の光吸収体によって又はＣＹＡＳＯＲＢ　３３４６　（Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｉｎｃ．）、ＴＩＮＵＶＩＮ　６２２、ＴＩＮＵＶＩＮ　７７０　ＤＦ又はＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ　９４４　（Ｃｉｂａ）等のヒンダードアミン型安定剤によってもたらされる。
【００４５】
ガンマ線照射に対する抵抗性は亜リン酸含有二次抗酸化剤とヒンダードアミン等の添加剤の組合せによってもたらされる。更に、Ｍｉｌｌｉｋｅｎ’ｓ　ＲＳ　２００添加剤は（米国特許第４，１１０，１８５　号及び同第４，２７４，９３２号明細書に引用された）鉱油等の他の可動添加剤としても有用である。
【００４６】
好ましい抗酸化剤としては、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス　（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジル）ベンゼン（Ａ）；オクタデシル３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸（Ｂ）；テトラキス［メチレン（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロ桂皮酸）］メタン（Ｃ）；トリス［３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート（Ｄ）；１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）－ｓ－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンを伴う３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロ桂皮酸トリエステル（Ｅ）；１，３，５－トリス－（４－ｔｅｒｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（Ｆ）；ビス－［３，３－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブチル－フェニル）－ブタン酸］－グリコールエステル（Ｇ）；２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－第三－ブチルフェノール）－テレフタル酸（Ｈ）；及び２，２ビス　［４－（２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ））エトキシ－フェニル］プロパン（Ｉ）；カルシウム・ビス［モノエチル（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ホスホン酸］（Ｊ）；１，２－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシナモイル）ヒドラジン（Ｋ）；及び２，２－オキサミド・ビス［エチル３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸］（Ｌ）が含まれる。
【００４７】
追加の添加剤を別個に又は前記で列挙した抗酸化剤とブレンドして用いてもよい。これ

は前記の全ての添加剤型に適用され、更にタルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、粘土、ケイ酸塩、二酸化チタンなどの充填剤、酸化亜鉛、クロム酸鉛、硫酸カドミウム、セレン化カドミウム、硫化亜鉛、鉛白の塩基性炭酸塩等の、顔料；酸化アンチモン等の難燃剤；紫外線安定剤、スリップ剤、抗衝撃剤、及び添加されるランダムブロック共重合体の性状及び加工性を向上させる他の添加剤を含む。

【００４８】

先に列挙したものは異なる添加剤型の主要な実施例を提供しようとするが、前記実施例の範囲に限定されるものではない。前記添加剤の特定のものは多機能であり、例えば、ステアリン酸カルシウム等の酸受容体は、グリセロールモノステアレートと共に用いるようなばあいには、離型性能ももたらすことができるかもしれないことも認識される。更に、既知の添加剤の、又は既知のクラス内の添加剤のいかなる又は全ての型の組合せも本発明の範囲内にあると考えられる。

【００４９】

本発明のランダムブロック共重合体は、流動性を改良し必要とされるＭＦＲ値（ＩＳＯ標準１１３３に従って測定される）をえるために、当該技術分野で周知の工程に従って化学分解処置（ビスブレーキング又はクリッピング）に供してもよい。前記共重合体の化学分解は有機過酸化物等の遊離基開始剤の存在下で行われる。この目的で使用できる遊離基開始剤の例としては例えばジ－ｔ－ブチル－過酸化物、（２，５－ジメチル－２，５－ジｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）－ヘキサン又は３，６，９－トリエチル－３，６，９－トリメチル－１，４，７－トリペルオキソノナンが挙げられる。

【００５０】

本発明のランダムブロック共重合体は、類似のポリオレフィン樹脂及び標準的なポリプロピレン耐衝撃性共重合体が用いられるいかなる標準的な成形物に用いてもよい。しかしながら、優れた透明性と組み合わされた良好な剛性及び高靱性という追加された利点により標準的な耐衝撃性共重合体と比べて利用範囲が拡張され、本発明のランダムブロック共重合体は、透明性を必要とするために本質的に低靱性のランダム・プロピレン－エチレン共重合体を用いるか、靱性ではあるが数倍高価なポリカーボネート等の他の重合体を用いるしかなかった食品及び非食品容器、飲料カップ、水用ボトル、キャップ＆閉鎖物、医療装置及び玩具に用いることができる。本発明の材料によれば低価格で剛性及び透明性と相まって冷凍庫温度での靱性に関する要求が満たされることになる。

【００５１】

本発明によれば、ＦＤＡ　１７７．１５２０に従って測定される高温ヘキサン溶融物含量が低いランダムブロック共重合体を製造でき、調理用途での使用が可能となる。加えて、本発明によれば、蒸気オートクレーブ又はガンマ線照射により医療用途のために滅菌できるランダムブロック共重合体を製造できる。その上、このようなグレードの共重合体は電子レンジでの加熱及び調理にも使用できる。

方法

以下の試験方法を下記に示す実施例に用いた。

【００５２】

ＸＳ（キシレン可溶画分）はＩＳＯ　１６１５２に従い２３℃で測定した。

【００５３】

キシレン可溶物は重合体試料を高温キシレン中で溶解し次いでこの溶液を２３℃に冷却した後の前記溶液中に残存する重量パーセントとして定義する。重合の第２段階後のキシレン溶解物と重合の第１段階のキシレン溶解物との差は本発明のランダムブロック共重合体のゴム含量に大いに関連する。

【００５４】

ＭＦＲ（メルトフローレイト）はＩＳＯ　１１３３に従い２３０℃で２．１６ｋｇの負荷を用いて測定した。この測定に従い、ＭＦＲは標準ピストン及び負荷２．１６ｋｇを担持した実験室装置中で２３０℃の標準温度で標準円筒形ダイを介して押し出された重合体の重量を参照する。ＭＦＲは重合体の溶融粘度の測定値であり従ってそのモル重量の測定

値である。

【００５５】

ヘイズはＡＳＴＭ　Ｄ　１００３に従い６ｘ６ｃｍの大きさで１ｍｍの厚さの試験片を用いて測定した。これらの板を２１０℃の型温で４０℃の道具表面温度で射出成形した。道具は注意深く研磨され艶があり掻き傷のない表面の試験板が製造されることが保証される。前記重合体の可能な結晶化が最大限確実に行われるように室温で４８時間保存した後、２３℃でＧｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ　Ｃｏｌｏｒ－Ｅｙｅ　７０００Ａ分光光度計を用いて測定を行った。試験片は板中央で測定される。ヘイズは入射ビームの方向から２．５°を超えて散乱された透過光のパーセンテージとして測定する。報告したヘイズ値は３枚の異なる板で測定した個々のヘイズ値の平均結果である。ヘイズ％数が下がれば下がるほど試験片の透明度は高くなる。３０％を超えるヘイズ値を有する材料は拡散性であると考えられる。

【００５６】

ガラス転移点（Ｔｇ）はＡＳＴＭ　Ｄ　４０６５－０６に従いねじれ動的機械分析（ＤＭＡ）を用いて圧縮成形された長方形棒について測定した。温度及び周波数依存試験はＲｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ　Ｄｙｎａｍｉｃ　Ａｎａｌｙｚｅｒ　ＲＤＡ　ＩＩを用いて行った。各材料についてペレット試料を溶融し２００℃で２０ＭＰａ７分間実験室加熱プレス中で均一な厚み（１ｍｍ）のシートの形態に成形した後（前記プレスの内側で）１１分間冷却し；冷却水の温度は１５℃であった。

試験片を前記圧縮成形シートから以下の大きさ：長さ３０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ１ｍｍを切り出した。次に、測定を行う前にこれら試験片を２３℃、５０％相対湿度（ｒ．ｈ．）で最短時間８８時間（ＩＳＯ　２９１）維持した。

【００５７】

前記試料を１ｒａｄ／ｓの一定周波数で０．３％の正弦ひずみに供した（粘弾性挙動を確実に行なわせるため）。動的機械損失正接、ｔａｎ＊の温度依存性を－１５０℃～８０℃まで３℃／分の平均加熱速度で窒素雰囲気下で測定した。最終的に各試料のガラス転移点は温度の関数として前記ｔａｎ＊曲線のピークとして定義した（ｔａｎ＊は保存モジュールＥ’に対する損失モジュールＥ’’の比として定義する）。

【００５８】

融点（Ｔｍ）はＩＳＯ標準３１４６に従いＤＳＣにより５ｍｇの重合体試料を用いて第１加熱段階を適用し２０℃／分の加熱速度で２３０℃まで加熱し２３０℃で１０分間保持し、その後結晶化段階で２０℃／分の冷却速度で２００℃から－２０℃に冷却し－２０℃で１０分間保持した後、第２加熱段階で２０℃／分の加熱速度で２３０℃まで加熱して測定した。報告した融点は前記第２加熱段階のサイクルのエンタルピーが最大を示す温度である。前記測定条件下でインジウムを用いた較正の後Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ　（ＤＳＣ　７）及びＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　（Ｑ　１０００　ＤＳＣ）から入手した機器を用いた。

【００５９】

ヘキサン可溶物含量（ＨＳ）はＦＤＡ１７７．１５２０に従い前記重合体からできた２ミル厚の各フィルム２ｇを用いて測定した。前記フィルムを５０℃で２時間抽出した。抽出後、ヘキサン抽出物をフラスコ内に分離し抽出した重合体の含量を減圧下でヘキサンを除去した後重量測定法で測定した。

【００６０】

前記共重合体のエチレン含量はＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光法）により測定した。試験方法はプロピレン－エチレン共重合体におけるエチレン含量の定量的決定に適している。前記方法はエチレンレベルの適切な範囲をカバーする参照試料の組に基づいた較正を用いる。これら参照試料のエチレン含量は^{13}ＣＮＭＲにより測定した。

【００６１】

少量の樹脂をスペーサー枠中に配置し、ポリエステル・フィルムの間に挟み、２１０℃、２００ｂａｒで１０分間２００＋／－１０ミクロン厚のフィルムに成形し、次いで圧力

下＜４０℃に冷却した。

【００６２】

試験試料を次いでＦＴ－ＩＲ分光計のプローブに暴露しスペクトルを関連する波数範囲内で記録する（耐衝撃性共重合体におけるエチレンの吸収帯：７２０～７３０ｃｍ$^{-1}$）。

【００６３】

スペクトルをケモメトリー・ソフトウエアパッケージにより分析するのに適した形式に変換する。ＦＴ－ＩＲデータのケモメトリック分析によりパーセントで前記試料中のエチレン含量がえられる。

【００６４】

衝撃強度をＩＳＯ　１７９－１（プラスチック－シャルピー耐衝撃性の決定　第１部：機器による衝撃試験）に従い射出成形した試験片上に切り欠きを入れた又は切り欠きを入れないシャルピー試験によって測定した。

【００６５】

小角Ｘ線散乱（ＳＡＸＳ）を射出成形した板（ｐｌａｑｕｅｓ）について行い前記試験共重合体における長間隔（Ｌｐ）、結晶間隔（Ｌｃ）及び非結晶間隔（Ｌａ）の量を決定した。前記間隔は傾斜を改善した擬フォークト（Ｖｏｉｇｔ）関数（Ｊａｄｅ　ｖｅｒｓｉｏｎ　７、Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　Ｄａｔａ　Ｉｎｃ．、リバーモア、カリフォルニア州）とＳＡＸＳデータにおけるピークをプロファイルフィッテングさせることによりえた。バックグラウンドは高角及び低角リニア散乱限界により決定した２本の直線によって決定した。データは線光源システム（Ｒｉｇａｋｕ　Ｕｌｔｉｍａ　３）で収集した。前記システムは鏡及びビームを定義するスリットからの寄生散乱を低減するように多層膜鏡、０．０３ミクロンの第１のスリット及び第２の１ｍｍスリット・セットで構成した。前記システムの回折ビーム側は真空通路、０．２ｍｍの散乱スリット及び０．０１ｍｍの検出スリットで構成した。データは１段階当たり０．００５度で６秒／段階で収集した。

【００６６】

前記に示した試験は実施例１、比較例Ａ、Ｂ及びＣ、並びに本明細書に示す市販の透明化されたランダム共重合体について行った。

【実施例】

【００６７】

本発明の様々な特徴を以下の実施例１により説明する。比較例及び試験した市販の製品は本発明を表すものではなく比較する目的で示す。

【００６８】

表１に記載した全ての生成物はらせん形攪拌機を伴う２つの２５ｍ^{3}の気相反応器から成る反応器カスケードにおける撹拌気相工程により生成した。

【００６９】

実施例１は比較例Ａ、Ｂ及びＣと同様に、前記カスケードの第１撹拌気相反応器中で生成された、結晶性プロピレン／エチレン共重合体Ａと前記カスケードの第２撹拌気相反応器中で生成された、プロピレン／エチレン共重合体Ｂから成るランダムブロック共重合体である。

【００７０】

前記第１反応器中に、プロピレンとエチレンの混合物を水素、ＺＮ－触媒、有機アルミニウム共触媒及び外部供与体（シラン）と共に導入した。

【００７１】

表１に温度、圧力及びプロピレン供給量に対するエチレン及び水素の供給比を示す。６０分の平均滞留時間の後、共重合体Ａと前記重合体マトリックスに組み込まれた活性触媒との混合物を追加の触媒を添加することなく前記第２反応器に移送した。前記第２反応器中で、減圧及び温度を下げて（表１参照）、再度６０分の平均滞留時間で共重合体Ｂの重合を行った。

【００７２】

前記第２反応器由来の重合体粉末（表１に示すように粉末のＭＦＲは１．７～２．５である）をＩｒｇａｆｏｓ　１６８（第２抗酸化剤）、Ｉｒｇａｎｏｘ　１０１０（第１抗酸化剤）、ステアリン酸カルシウム（酸スカベンジャー）、グリセロールモノステアレート（ＧＭＳ）（帯電防止剤）及びＭｉｌｌａｄ　３９８８（透明化剤）の組み合わせとブレンドすることにより生成物を安定化した／生成物に添加剤を付加した。

【００７３】

前記生成物を次いで２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンによりビスブレーキングさせてＭＦＲを１２～１５（表１参照）としＷｅｒｎｅｒ　＆　Ｐｆｌｅｉｄｅｒｅｒ共回転ダブル・スクリュー押し出し機でペレットとした。

【表１】

（実施例１、比較例Ａ、Ｂ及びＣ並びに市販の比較例３２４０　ＮＣ及び３３４８　ＳＣ）

重合パラメーター

第１反応器		実施例 1	比較例 A	比較例 B	比較例 C	3240NC	3348SC
圧力	Barg	**24**	24	24	24	24	24
温度	℃	**75**	75	75	75	75	75
Ｃ２供給比	Kg C2/tnC3	**38**	28	28	26	28	38
Ｈ２供給比	g H2/tnC3	**44**	40	40	32	38	46
粉末　　Ｃ２含量	重量%	**3**	2.2	2.2	1.8	2.2	3
粉末のＭＦＲ	g/10 分	**1.4**	1.95	1.95	1.3	1.8	1.5
XS	%	**8.5**	6.5	6.5	6.0	6.5	8.5
第２反応器							
圧力	Barg	**12.5**	12.5	12.5	12.5	-	-
温度	℃	**69**	69	69	69	-	-
Ｃ２供給比	Kg C2/tnC3	**50**	50	50	80	-	-
Ｃ３供給	Ton C3/h	**0.3**	0.3	0	0	-	-
Ｈ２供給比	g H2/tnC3	**295**	160	160	530	-	-
粉末のＭＦＲ	g/10 分	**1.7**	1.8	1.8	2.5	-	-
Ｋ（ＭＦＲ第２反応器／ＭＦＲ第１反応器）	g/10 分	**1.21**	0.92	0.92	1.92	-	-
最終生成物							
最終ＭＦＲペレット	g/10 分	**12**	15	15	15	12	25
最終ＸＳ	%	**17.2**	15.5	16.2	20.6	-	-
比　第１／第２反応器	重量：重量	**91:9**	91:9	90:10	85:15	-	-
最終生成物性状							
ヘイズ	%	**5.8**	15	20	15	11	11
Tg	℃	**-9**	-6	-6	-6/-50	-5	-5
Tm	℃	**142**	147	146	151	150	145
ヘキサン可溶物	(%)	**4.2**	4.2	3.8	-	2.2	3.2
ＩＳ　シャルピー切り欠きあり＠２３℃	(KJ/m^2)	**29**	11	11	40	6	6.3
ＩＳ　シャルピー切り欠きあり＠０℃	(KJ/m^2)	**5**	6	6	8	2	3.5
ＩＳ　シャルピー切り欠きあり＠－２０℃	(KJ/m^2)	**1**	1	1	1	1	1
ＩＳ　シャルピー＠２３℃	(KJ/m^2)	**NB**	NB	NB	NB	200	NB
ＩＳ　シャルピー＠０℃	(KJ/m^2)	**NB**	NB	NB	NB	100	180
ＩＳ　シャルピー＠－２０℃	(KJ/m^2)	**NB**	NB	NB	NB	17	50
曲げ弾性率	MPa	**590**	700	710	770	1050	740

NB: 破断なし

実施例１

【００７４】

実施例１は二段階工程で生成した。第１段階において、プロピレン／エチレンランダム共重合体を３重量％のエチレン含量と共に気相中で重合させた。第２段階において、プロピレンに富む、低分子量プロピレン／エチレン・ゴムを重合させた。

【００７５】
低分子量ゴムをえるために、適切な量の水素を前記第２反応器に添加した。この結果、Ｋ値（第１反応器の粉末のＭＦＲに対する第２反応器の粉末のＭＦＲの比）は１．２１に達した。
【００７６】
プロピレンに富むゴム相をえるために、追加量のプロピレンを重合の前記第２段階に注入した。
【００７７】
前記プロピレン／エチレンランダム共重合体と前記プロピレン／エチレン・ゴムの最終生成物中の割合は９１：９（重量部）であった。
【００７８】
前記重合においてえられた前記重合体の粉末を押出段階中に標準的な添加剤混合物と混合した。前記重合体を２５０℃で二軸押し出し機中で配合した。えられた重合体組成物は０．１重量％のＩｒｇａｆｏｓ １６８（Ｃｉｂａ ＳＣから）、０．０５重量％のＩｒｇａｎｏｘ １０１０（Ｃｉｂａ ＳＣから）、０．１１重量％のステアリン酸カルシウム（Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒから）、０．０６重量％のＡｔｍｅｒ １２２（Ｃｉｂａ ＳＣから）及び０．２重量％のＭｉｌｌａｄ ３９８８（Ｍｉｌｌｉｋｅｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌから）を含有した。
【００７９】
１．７ｇ／１０分の粉末のメルトフローレイトから約１２ｇ／１０分の最終ペレットのメルトフローレイトにビスブレーキングするために、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンを用いた。
【００８０】
他の操作条件及び生成した重合体の一般的性状は上記の表１に示す。
比較例
比較例Ａ
【００８１】
比較例Ａは二段階工程で生成した。第１段階において、プロピレン／エチレンランダム共重合体を２．２重量％のエチレンと共に気相中で重合させた。実施例１と同様のプロピレン／エチレン・ゴムの組成物を第２段階において重合させた。本比較例では、より高い分子量のゴム相をえるためにより少ない量の水素しか注入しなかった。結果として、Ｋ値（第１反応器の粉末のＭＦＲに対する第２反応器の粉末のＭＦＲの比）は１未満にしか達しなかった。
【００８２】
前記プロピレン／エチレンランダム共重合体と前記プロピレン／エチレン・ゴムの割合は９１：９（重量部）であった。
【００８３】
前記重合においてえられた前記重合体粉末を押出段階中に標準的な添加剤混合物と混合した。前記重合体を２５０℃で二軸押し出し機中で配合した。えられた重合体組成物は０．１重量％のＩｒｇａｆｏｓ １６８（Ｃｉｂａ ＳＣから）、０．０５重量％のＩｒｇａｎｏｘ １０１０（Ｃｉｂａ ＳＣから）、０．１１重量％のステアリン酸カルシウム（Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒから）、０．０６重量％のＡｔｍｅｒ １２２（Ｃｉｂａ ＳＣから）及び０．２重量％のＭｉｌｌａｄ ３９８８（Ｍｉｌｌｉｋｅｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌから）を含有した。
【００８４】
１．８ｇ／１０分の粉末のメルトフローレイトから１５ｇ／１０分の最終ペレットのメルトフローレイトにビスブレーキングするために、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンを用いた。
【００８５】
比較例Ａにおいて、第１段階の組成物（ランダム共重合体）においてエチレンの量を減

らし第２段階の重合（ゴム相）において分子量を高くした結果、えられたヘイズは実施例１で達成したヘイズと比較すると高かった。

【００８６】

生成した重合体の他の操作条件は表１に示す。

比較例Ｂ

【００８７】

比較例Ｂは二段階工程で生成した。第１段階において、プロピレン／エチレンランダム共重合体を２．２重量％のエチレンと共に気相中で重合させた。本比較例では、（実施例１よりも高い）比較例Ａと同様の分子量のゴム相をえるために、比較例Ａと同量の水素を注入した。結果として、Ｋ値は１未満にしか達しなかった。

【００８８】

比較例Ｂは、前記ゴム相において異なる組成とするために、第２反応器中にプロピレンの注入を行うことなく生成した。

【００８９】

前記プロピレン／エチレンランダム共重合体と前記プロピレン／エチレン・ゴムの割合は９０：１０（重量部）であった。

【００９０】

前記重合においてえられた前記重合体粉末を押出段階中に標準的な添加剤混合物と混合した。前記重合体を２５０℃で二軸押し出し機中で配合した。えられた重合体組成物は０．１重量％のＩｒｇａｆｏｓ　１６８（Ｃｉｂａ　ＳＣから）、０．０５重量％のＩｒｇａｎｏｘ　１０１０（Ｃｉｂａ　ＳＣから）、０．１１重量％のステアリン酸カルシウム（Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒから）、０．０６重量％のＡｔｍｅｒ　１２２（Ｃｉｂａ　ＳＣから）及び０．２重量％のＭｉｌｌａｄ　３９８８（Ｍｉｌｌｉｋｅｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌから）を含有した。

【００９１】

１．８ｇ／１０分の粉末のメルトフローレイトから１５ｇ／１０分の最終ペレットのメルトフローレイトにビスブレーキングするために、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンを用いた。

【００９２】

比較例Ｂにおいて、第１段階の組成物（ランダム共重合体）においてエチレンの量を減らし、第２段階の重合（ゴム相）において分子量を高くし、かつその化学組成ゆえにゴム相の相溶性がより悪くなった結果、えられたヘイズは比較例Ａで達成したヘイズと比較すると高かった

【００９３】

生成した重合体の他の操作条件は前記の表１に示す。

比較例Ｃ

【００９４】

比較例Ｃは二段階工程の撹拌気相工程で生成した。第１段階において、プロピレン／エチレンランダム共重合体を１．８重量％のエチレン含量と共に気相中で重合させた。比較例Ｃはプロピレンを注入しなかったが、前記第２反応器中により多くの量の水素を用いて生成した。結果として、Ｋ値（第１反応器の粉末のＭＦＲに対する第２反応器の粉末のＭＦＲの比）は１．９２に達した。この値は実施例１におけるよりも高かった。

【００９５】

前記プロピレン／エチレンランダム共重合体と前記プロピレン／エチレン・ゴムの割合は８５：１５（重量部）であった。

【００９６】

前記重合においてえられた前記重合体粉末を押出段階中に標準的な添加剤混合物と混合した。前記重合体を２５０℃で二軸押し出し機中で配合した。えられた重合体組成物は０．１重量％のＩｒｇａｆｏｓ　１６８（Ｃｉｂａ　ＳＣから）、０．０５重量％のＩｒｇａｎｏｘ　１０１０（Ｃｉｂａ　ＳＣから）、０．１１重量％のステアリン酸カルシウム

（Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒから）、０．０６重量％のＡｔｍｅｒ　１２２（Ｃｉｂａ　ＳＣから）及び０．２重量％のＭｉｌｌａｄ　３９８８（Ｍｉｌｌｉｋｅｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌから）を含有した。

【００９７】

２．５ｇ／１０分の粉末のメルトフローレイトから１５ｇ／１０分の最終ペレットのメルトフローレイトにビスブレーキングするために、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンを用いた。

【００９８】

正のΔMFR_{R2-R1}（非常に低い分子量のゴム相）を有するにもかかわらず、第１段階の前記ランダム共重合体においてエチレンの量を減らし、重合の第２段階においてゴム相の相溶性がより悪くなった結果、比較例Ｃの生成物から結果としてえられたヘイズは実施例１で達成したヘイズよりも高かった。

【００９９】

生成した重合体の他の操作条件は表１に示す。

市販の比較例

【０１００】

３２４０ＮＣ及び３３４８ＳＣはＮｏｖｏｌｅｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙから市販されているランダム共重合体の名称である。

【０１０１】

３２４０ＮＣ及び３３４８ＳＣは共に単一気相反応器中で生成された。３２４０ＮＣは２．２重量％のエチレンを伴うプロピレン／エチレン・ランダム共重合体である。３３４８ＳＣは３重量％のエチレンを伴うプロピレン／エチレン・ランダム共重合体である。

【０１０２】

重合においてえられた前記重合体の粉末を押出段階中に標準的な添加剤混合物と混合した。前記重合体を２５０℃で二軸押し出し機中で配合した。３２４０　ＮＣの重合体組成物は０．１重量％のＩｒｇａｆｏｓ　１６８（Ｃｉｂａ　ＳＣから）、０．０５重量％のＩｒｇａｎｏｘ　１０１０（Ｃｉｂａ　ＳＣから）、０．１１重量％のステアリン酸カルシウム（Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒから）、０．０６重量％のＡｔｍｅｒ　１２２（Ｃｉｂａ　ＳＣから）及び透明化剤として０．２重量％のＭｉｌｌａｄ　３９８８（Ｍｉｌｌｉｋｅｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌから）を含有した。３３４８　ＳＣは追加的に０．２％のＡｔｍｅｒ　１２２を抗静電気剤として含む。

【０１０３】

粉末のメルトフローレイトから３２４０ＮＣに関しては約１２ｇ／１０分及び３３４８ＳＣに関しては約２５ｇ／１０分の最終ペレットのメルトフローレイトにビスブレーキングするために、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンを用いた。

【０１０４】

表１に示した実施例はマトリックス・エチレン含量、ゴム組成及びゴム分子量等の分子パラメーターを注意深く調整することによってのみ、ゴム相をランダム共重合体マトリックスに添加することによって非常に低いヘイズ値をえることができることを明確に示している。

【０１０５】

これらパラメーターを綿密に制御しバランスをとることによって特定のサイズと型の結晶域の成長がえられ、望まれてはいたが耐衝撃性共重合体では不可能と以前は考えられていた予測できないほど低いヘイズを有するランダムブロック共重合体を結果としてえることができる。

【０１０６】

表２には、ＸＳ値を増やすことによって示されるように、ゴム含量を増やすとより低いヘイズ値が結果としてえらえるという、従来の予想に反するこの事実が示される。

【０１０７】

約１１％のヘイズ値を有するランダム共重合体から出発して、適切に設計したゴム相を混入させることにより、Ｘｓ含量によって測定されるこのようなゴム相の量を増大させながら、結果として透明性を更に改良させることとなる。このようにして、そして実施例１（表１）に既に示した重合パラメーターに従えば、出発ヘイズ値の約半分の最終ヘイズ値を達成することが可能であった。前記ランダム共重合体マトリックスは同一のエチレン含量を有するので、生成物における融点に著しい変化はない。

【表２】

ランダム共重合体マトリックスへのゴム混入によるヘイズの低下

	XS (%)	ヘイズ (%)	Tm (°C)
出発ランダム	8.5	11.0	143
	12.6	10.0	143
	12.8	9.2	143
	14.4	8.3	142
	15.3	6.0	142
	16.9	5.8	142
実施例１	17.2	5.8	142

【０１０８】

いかなる理論にも限定されることも望まないが、低ヘイズは標準的なランダム共重合体に見られるよりも小さなサイズ及び型の適切に形成された結晶ドメインの結果であると考えられる。この挙動はマトリックス鎖内のゴム鎖の共結晶に起因すると考えられる。非常に小さなゴム粒子（＜０．４μｍ）と組み合わされた不規則な境界を伴うより小さくより開放されたスフェルライトが本発明のランダムブロック共重合体において低ヘイズ特性と良好な耐衝撃特性の独自のバランスを獲得するための機構を提供すると考えられる。更に、低分子量（ＬＭＷ）相溶性ゴムはマトリックス・ドメインに移動する傾向があり、このことによって非結晶ラメラ（Ｌａ）が濃くなり結晶ラメラ（Ｌｃ）が薄くなる。この効果は表３に示す。

【表３】

	ヘイズ(%)	結晶　対　非結晶 間隔比　(Lc/La)	長間幅　Lp　(Δ)
実施例１	5.8	1.5	129
3240NC	11	2.3	139

【０１０９】

本発明のランダムブロック共重合体（実施例１）はより小さな長間隔（Ｌｐ）とより低い結晶対非結晶間隔比（Ｌｃ／Ｌａ）を有し、前記比はヘイズにおける低下と相関する。これらの結果により、本発明の共重合体Ａの構造と共重合体Ｂの存在が共結晶化を経てこれらの構造を分裂させることにより晶子のサイズを小さくする傾向があることが示される。

【０１１０】
上述の記載は多くの具体物を含むが、これらの具体物は本発明を限定するものではなく、単に本発明の好ましい実施態様の例示として記載されたものとして解釈されるべきものである。当業者は本明細書に添付された特許請求の範囲によって定義されるような発明の範囲及び精神の範囲内で多くの他の実施態様を想定するであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 ベニート, アルベルト
アルゼンチン国 ５５０５ メンドーザ, カッロディッラ, ２２０２ カーサ １７エー, エミリオ シヴィト
(72)発明者 カッサーノ, ギッレルモ
アルゼンチン国 ５５０１ メンドーザ, ゴドイ クルズ, パンプローナ １１４３
(72)発明者 ロス, レアンドロ
アルゼンチン国 ５５０１ メンドーザ, ゴドイ クルズ, ヴァッラドリド １２２２
(72)発明者 ショーエン, ワーナー
ドイツ国 ６９１９８ シュリースハイム, ウオルムサー ストラッセ ２８
(72)発明者 シーベルト, ハルトムット
オーストリア国 エー‐４０７２ アルコーベン ストラッサム, ヴィエセンガッセ １２
(72)発明者 ビンター, アンドレアス
ドイツ国 ６７２７１ ノイライニンゲン, アンデン ブルンネンゲルテン ３
(72)発明者 ディメスカ, アニタ
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４５２１３、シンシナティ、グランド ビスタ アベニュー ６２０８
(72)発明者 ガリアトサトス, バシリオス
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４５０３６, レバノン, エバグリーン パーク レイン ９６３

合議体
審判長 田口 昌浩
審判官 須藤 康洋
審判官 小野寺 務

(56)参考文献 特開２００６－３０７０７２（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－３０７１１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１８２３４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１４４１６３（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１３２９７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C08L,C08F251-289,291-297