(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4025811号
(P4025811)
(45)発行日　平成19年12月26日(2007.12.26)　(24)登録日　平成19年10月19日(2007.10.19)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 23/12 (2006.01)　　C08L 23/12
F16L 9/12 (2006.01)　　F16L 9/12

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2002-541995(P2002-541995)
(86)(22)出願日　平成13年11月8日(2001.11.8)
(65)公表番号　特表2004-514010(P2004-514010A)
(43)公表日　平成16年5月13日(2004.5.13)
(86)国際出願番号　PCT/EP2001/013134
(87)国際公開番号　WO2002/038670
(87)国際公開日　平成14年5月16日(2002.5.16)
審査請求日　平成16年10月4日(2004.10.4)
(31)優先権主張番号　00/14519
(32)優先日　平成12年11月10日(2000.11.10)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　507230256
イネオス・マニュファクチャリング・ベルジウム・ナムローゼ・フェンノートシャップ
ベルギー国ベー－２０４０　アントヴェルペン，シェルデラーン　４８２
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プロピレンポリマー組成物から得られる管

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

曲げ弾性率１４００～２０００ＭＰａとメルトフローインデックス０．１～１ｇ／１０分をもつプロピレンポリマー組成物から加工した管であって、前記組成物が、

－アイソタクチック指数０．９６以上のプロピレンホモポリマー（Ａ）８０～９７重量部と、

－エチレン及び／又は炭素原子数４～８のαオレフィン４５～７０モル％を含むプロピレンランダムコポリマー（Ｂ）２０～３重量部を含有しており、

ポリマー（Ａ）に対するポリマー（Ｂ）の固有粘度比が１．５５以上３以下である前記管。

【請求項２】

曲げ弾性率１５００～１９００ＭＰａとメルトフローインデックス０．３～０．６ｇ／１０分をもつプロピレンポリマー組成物から加工した管であって、前記組成物が、

－アイソタクチック指数０．９６以上のプロピレンホモポリマー（Ａ）８５～９５重量部と、

－エチレン３５～５５重量％を含むプロピレンランダムコポリマー（Ｂ）１５～５重量部を含有しており

ポリマー（Ａ）に対するポリマー（Ｂ）の固有粘度比が１．６～２である請求項１に記載の管。

【請求項３】

低圧液体の輸送に使用する請求項１又は２に記載の管。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明はプロピレンポリマー組成物から得られる管に関する。本発明は特にプロピレンホモポリマーとプロピレンランダムコポリマーを含有する組成物から得られる低圧液体輸送用管、例えば家庭用排水管又は下水管に関する。
【０００２】
廃水輸送管を製造するためにポリプロピレンを使用することは知られている。例えばＷＯ９９／３５４３０号は、アイソタクチック指数が９５％以上のプロピレンホモポリマー８０～９８重量部と、プロピレン５０～７０重量部とエチレン５０～３０重量部を含むプロピレンコポリマー２～２０重量部を含有する組成物を下水管の製造に使用することを記載している。この文献によると、ホモポリマーに対するコポリマーの固有粘度比は０．９～１．５であり、組成物のメルトフローインデックスは０．１５～０．８ｇ／１０分、一般に０．２ｇ／１０分であることが不可欠である。
【０００３】
しかし、こうして得られる組成物は耐衝撃性が最適ではない。更に、０．２ｇ／１０分程度の低いメルトフローインデックスを得るには製造費用が増すので、これらの組成物は経済収益性が低い。
【０００４】
本発明の目的は上記のような欠点を解消したプロピレンポリマー組成物から得られる管を提供することである。このために、本発明は曲げ弾性率１４００～２０００ＭＰａとメルトフローインデックス０．１～１ｇ／１０分をもつプロピレンポリマー組成物から得られる管に関し、前記組成物は、
－アイソタクチック指数０．９６以上のプロピレンホモポリマー（Ａ）８０～９７重量部と、
－エチレン及び／又は炭素原子数４～８のαオレフィン４５～７０モル％を含むプロピレンランダムコポリマー（Ｂ）２０～３重量部を含有しており、
ポリマー（Ａ）に対するポリマー（Ｂ）の固有粘度比は１．５５以上である。
【０００５】
当然のことながら、本発明においてポリマー（Ａ）及び（Ｂ）の夫々の使用量はその合計が１００重量部となるように使用する。
組成物の曲げ弾性率はＩＳＯ規格１７８に従って厚さ４ｍｍの射出成形試験片で２３℃で測定し、ＭＰａで表す。メルトフローインデックス（以下、ＭＦＩと略記する）はＡＳＴＭ規格１２３８（１９８６）に従って２３０℃で２．１６ｋｇの荷重下に測定し、ｇ／１０分で表す。
【０００６】
本発明の管を製造するために使用可能な組成物は、曲げ弾性率が１５００ＭＰａ以上であると有利である。曲げ弾性率が１９００ＭＰａを上回る組成物を使用すると、最適耐衝撃性を備える管が得られる。本発明により使用可能な組成物は、ＭＦＩが０．３ｇ／１０分以上であることも好ましい。ＭＦＩが０．６を上回ると特に好ましい。
【０００７】
ＭＦＩが０．３～０．６ｇ／１０分の組成物は最低限の費用で良好な特性を備えると共に、広範な管に溶接できるという利点がある。
本発明の管を製造するために使用可能な組成物に含まれるホモポリマー（Ａ）の量は、８５重量部以上とすると有利である。ホモポリマー（Ａ）の含量が９５重量部を越えると特に良好な結果が得られる。
【０００８】
本発明の管を製造するために使用可能な組成物で使用するプロピレンホモポリマー（Ａ）は、実施例に関して記載する方法に従ってアイソタクチックトライアドのモル分率により求めたアイソタクチック指数が０．９６以上、特に０．９７以上である。一般に、ホモポ

リマー（Ａ）のアイソタクチック指数は０．９９以下である。

【０００９】

ランダムコポリマー（Ｂ）の量は大抵の場合には１５重量部以下であり、５重量部以下が特に有利である。ランダムコポリマー（Ｂ）はエチレンから誘導されるポリマー単位しか含まないことが好ましい。

【００１０】

エチレン３５～６０重量部を含むランダムコポリマーが特に好適である。

本明細書に記載するコモノマーの含量は、２００μｍのプレスフィルム状に加工したポリマーでフーリエ変換ＩＲ分光計により測定する。エチレン含量の測定に利用するのは、７３２～７２０ｃｍ$^{-1}$の吸収バンドである。１－ブテン含量を測定するには、７６７ｃｍ$^{-1}$の吸収バンドを利用する。

【００１１】

ポリマーの固有粘度は実施例に関して後述するように、１４０℃のテトラリン中で測定する。

本発明の管を製造するために使用可能な組成物の必須特徴の１つは、上記に定義したようなポリマー（Ｂ）及び（Ａ）を固有粘度比１．５５以上で使用することにある。このようなポリマーを使用すると、必要な剛性と良好な耐衝撃性を兼備する管を製造することができる。ポリマー（Ｂ）及び（Ａ）の粘度比の最大値は限定しない。しかし、この比は３以下、特に２．５以下であることが好ましい。１．６～２．３の値にすると、特に有利な結果が得られる。

【００１２】

本発明の範囲では、大抵の場合に使用する組成物は曲げ弾性率１５００～１９００ＭＰａとメルトフローインデックス０．３～０．６ｇ／１０分をもち、

－アイソタクチック指数０．９６以上のプロピレンホモポリマー（Ａ）８５～９５重量部と、

－エチレン３５～５５重量％を含むプロピレンランダムコポリマー１５～５重量部を含有しており、

ポリマー（Ａ）に対するポリマー（Ｂ）の固有粘度比は１．６～２である。

【００１３】

このような組成物は、メルトフローインデックスが比較的高いにも拘わらず、本発明の管の製造に特に好適な剛性／耐衝撃性のバランスが得られる。

本発明の管を製造するために使用可能な組成物に含まれるホモポリマー（Ａ）とコポリマー（Ｂ）は、プロピレンのアイソタクチック重合と必要量のエチレン及び／又はαオレフィンを配合するのに適した十分な生産性と立体特異性をもつ任意公知触媒系の介在下に得ることができる。これらのポリマーの固有粘度は、１種以上の分子量調節剤（好適例として水素）を添加して調節することができる。これらのポリマーの粘度は一般に上記比と組成物の最終流動性指数を満足するように調節する。

【００１４】

最良の結果を与える本発明の管を製造するために使用可能な組成物はチタン、マグネシウム、塩素及び電子供与体（内部電子供与体）を主成分とする担体と、有機化合物（例えばトリアルキルアルミニウム、特にトリエチルアルミニウム）と、第２級又は第３級炭素原子をα位にもつ２個のアルキル又はシクロアルキル基を含むアルキルアルコキシシラン（好適例としてジエチル及びジメトキシシラン）から特に選択される外部電子供与体を含む触媒系の介在下に得られるポリマー（Ａ）及び（Ｂ）を使用することにより得られる。良好な結果を与えるこの種の化合物はジイソブチルジメトキシシランとジシクロペンチルジメトキシシランである。

【００１５】

このような触媒系は当業者に周知である。本発明による好適触媒系の成分は一般に有機アルミニウム化合物のアルミニウムと触媒担体のチタンのモル比が３～３００、特に１０～２００となるように使用する。更に、好適触媒系は有機アルミニウム化合物のアルミニウ

ムとケイ素化合物のケイ素のモル比が０．５～１０、特に１～４となるように使用する。
【００１６】
本発明の管を製造するために使用可能な組成物は組成物の総重量に対して５０重量％以上、特に９０重量％以上のポリマー（Ａ）及び（Ｂ）を含有していると有利である。
【００１７】
本発明の管を製造するために使用可能な組成物はポリマー（Ａ）及び（Ｂ）に加え、一般に組成物の総重量に対して５０重量％以下、好ましくは１０重量％以下の種々の添加剤を添加することができる。本発明により使用可能な組成物は特に他のポリマー、増量剤、安定剤、顔料、酸中和剤又は核剤を添加することができる。本発明の組成物は、ポリマーとして上記ポリマー（Ａ）及び（Ｂ）しか含まないことが好ましい。
【００１８】
核剤０．０５～１重量％を添加した組成物が特に良好な結果をもたらす。これらの核剤としては、安息香酸ナトリウムが剛性／費用バランスの点で好ましい。本発明の管を製造するために使用可能な組成物は酸中和剤０．０１～０．５重量％と酸化防止剤０．１～１重量％を添加すると特に有利であることも判明した。酸化防止剤としては、大抵の場合にはヒンダードフェノール、ホスファイト、有機硫黄化合物及び／又はその混合物を使用する。
【００１９】
本発明の管を製造するために使用可能な組成物は多量の増量剤を含まないことが好ましい。実際に、満足な経済的条件下に良好な特性を得るには５重量％以下の量で十分であることが判明した。
【００２０】
本発明により使用可能な組成物は適当な任意方法により得ることができる。例えばホモポリマー（Ａ）、コポリマー（Ｂ）及び場合により添加剤を公知任意方法（例えば予め形成した２種のポリマーの溶融混合）により相互に混合することができる。しかし、ポリマー（Ａ）及び（Ｂ）を２段階逐次重合で製造する方法が好ましい。こうして得られたポリマーを一般にプロピレンシーケンスコポリマーと言う。一般に、まずホモポリマー（Ａ）を製造した後、第１段階で得られたホモポリマー（Ａ）の存在下にコポリマー（Ｂ）を製造する。これらの段階は液体状態又は気相に維持したポリマー中で不活性炭化水素希釈剤に懸濁して撹拌層又は好ましくは流動層で各々別々に実施することができる。
【００２１】
ポリマー（Ａ）及び（Ｂ）の混合物は流動層型反応器で上記好適触媒系の介在下に２段階逐次気相重合で得ることが好ましい。
この特定例では、大抵の場合には添加剤とポリマーの混合する後期段階で添加剤を添加する。
【００２２】
本発明の管を製造するために使用可能な組成物は加工品の製造方法として公知の任意方法により使用することができる。前記組成物は管の製造、特に低圧液体輸送用管の押出成形に特に適している。前記組成物を使用して製造した管は剛性の改良に加え、良好な耐衝撃性をもつ。
【００２３】
以下、実施例により本発明を例証する。実施例に記載する数値の測定方法、これらの数値を表す単位及びこれらの実施例で使用する記号の意味をまず説明する。
【００２４】
ポリマーの粘度はポリマー濃度１．５ｇ／ｌの溶液でＯｓｔｗａｌｄ粘度計を用いて１４０℃のテトラリン中で測定した。
キシレン（ＸＳ）に可溶性のポリマー分率はポリマー３ｇを沸点下のメタキシレン２００ｍｌに溶かし、溶液を水浴中で２５℃に冷却し、２５℃で標準Ｇ２に対応する濾紙で可溶性画分を濾過することにより測定した。
【００２５】

ＭＦＩ：ＡＳＴＭ規格１２３８（１９８６）に従って２３０℃で２．１６ｋｇの荷重下に測定した組成物の流動性指数。
Ｃ２合計：ポリマー（Ａ）とポリマー（Ｂ）の重量に対する重量％で表した合計エチレン含量であり、２００μｍのプレスフィルム状に加工したシーケンスポリマーのサンプルで７３２～７２０ｃｍ$^{-1}$のバンドから赤外分光計により測定した。
【００２６】
［Ａ］：組成物中に存在するポリマー（Ａ）の量をポリマー（Ａ）とポリマー（Ｂ）の合計重量に対する％で表したものであり、式：［Ａ］＝１００－［Ｂ］により求めた。
【００２７】
［Ｂ］：組成物中に存在するポリマー（Ｂ）の量をポリマー（Ａ）とポリマー（Ｂ）の合計重量に対する％で表したものであり、ポリマー［Ａ］及び［Ｂ］の可溶性画分とその混合物から求めた。
【００２８】
Ｃ２（Ｂ）：コポリマー（Ｂ）のエチレン含量をポリマー（Ｂ）の総重量に対する重量％で表したものであり、式：Ｃ２（Ｂ）＝Ｃ２合計×１００／［Ｂ］により求めた。
【００２９】
ＩＩ：アイソタクチックトライアド（メソ配置の３個のプロピレンモノマー単位からなるシーケンス鎖）のモル分率により表したポリマー（Ａ）のアイソタクチック指数。この値はＭａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，第６巻，第６号，９２５～９２６頁（１９７３）とその引用文献（３）～（９）に記載されているような１３Ｃ核磁気共鳴によりポリマー（Ａ）のサンプルで測定した。
【００３０】
β／α：ポリマー（Ａ）に対するポリマー（Ｂ）の固有粘度の比であり、式：β／α＝（η／α－［Ａ／１００］）／［Ｂ／１００］（式中、ηはポリマー（Ａ）及び（Ｂ）の混合物の粘度を表す）により求めた。
【００３１】
曲げ弾性率：本明細書に先に記載したように測定した組成物の曲げ弾性率。
シャルピー：ＩＳＯ規格１７９／１ｅＡに従って測定した耐衝撃性。
実施例１（本発明）及び２Ｒ（比較例）
チタン２．６重量％と、フタル酸ジイソブチル（内部電子供与体）１１重量％と、夫々モル比がＡｌ／Ｔｉ＝７５及びＡｌ／Ｓｉ＝２となるような量のトリエチルアルミニウム及びジシクロペンチルジメトキシシランを含む塩化マグネシウム担持型触媒の存在下に２連続段階流動層気相重合によりプロピレンホモポリマー（ポリマー（Ａ））とランダムコポリマー（ポリマー（Ｂ））を含むシーケンスコポリマーを製造した。第１段階後にポリマー（Ａ）のサンプルを抽出して分析した。
【００３２】
シーケンスポリマーの重合条件と特性を下表１にまとめる。
次に、ＣＩＢＡ－ＧＥＹＧＹ社から商品名ＩＲＧＡＮＯＸ（登録商標）１０１０で市販されているペンタエリスリトールテトラキス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニルプロピオネート）０．２重量部と、商品名ＩＲＧＡＦＯＳ（登録商標）で市販されているトリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト０．１重量部と、商品名ＨＯＳＴＡＮＯＸ（登録商標）で市販されているＤＳＴＤＰ（チオジプロピオン酸ジステアリル）０．２重量部と、ヒドロタルサイト（ＤＨＴ－Ａ４）０．０５重量部と、安息香酸ナトリウム０．２重量部の存在下にこれらのシーケンスポリマー１００重量部を温度２３０℃の押出機ＺＳＫ４０（Ｗｅｒｎｅｒ　＆　Ｐｆｅｉｄｅｒ社製品）で使用した。
【００３３】
こうして得られた組成物のＭＦＩ、曲げ弾性率等の特性も下表１にまとめる。　本発明により使用可能な組成物のほうがＭＦＩが高いにも拘わらず、剛性／耐衝撃性バランスはやや良好であることが認められる。

【００３４】
次に、これらの組成物を使用して２１０℃の一軸押出機（Ｂａｔｔｅｎｆｅｌｄ型）で粒状押出により管を製造した。
【００３５】
【表１】

表１

特性	実施例 1	実施例 2R
重合－ポリマー(A)		
圧力(bar)	32	32
温度(℃)	65	65
滞留時間(時間)	2	2
気相中 H_2/プロピレンモル比(mol/mol)	0.0017	0.001
重合－ポリマー(B)		
圧力(bar)	20	20
温度(℃)	72	72
滞留時間(時間)	1.53	1.59
気相中 H_2/プロピレンモル比(mol/mol)	0.0214	0.0189
気相中エチレン/プロピレンモル比(mol/mol)	0.79	0.82
C2 合計(重量%)	4.0	4.6
[A](%)	91.7	91.1
II	0.98	0.98
[B](%)	8.3	8.9
C2(B)(重量%)	48.2	51.7
β/α	1.8	1.3
MFI(g/10 分)	0.51	0.30
23℃シャルピー(kJ/m²)	80.4	77.6
-20℃シャルピー(kJ/m²)	4.1	4.0
曲げ弾性率(MPa)	1741	1679
XS(A)(%)	1.6	1.6
XS 組成物(%)	8.7	9.2
XS(B)(%)	85	85

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
(74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠弐
(72)発明者 デライト，エマニュエル
ベルギー国ベ－７０９０ ブラインール－コント，リュー・ディタリー １０
(72)発明者 キュイパー，エルヴェ
ベルギー国ベ－１３４１ セルーームスティ，アヴニュー・デ・フォヴェット １

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特開平０１－１２６３５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１７０９３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L,F16L9/