

(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2017-502148

(P2017-502148A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.

C08L	23/10	(2006.01)
C08L	23/16	(2006.01)
C08L	23/12	(2006.01)
C08L	23/06	(2006.01)
C08K	3/34	(2006.01)

F 1

C08L	23/10
C08L	23/16
C08L	23/12
C08L	23/06
C08K	3/34

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 026
4 J 100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-542721 (P2016-542721)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月23日 (2014.12.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月19日 (2016.8.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/072262
 (87) 國際公開番号 WO2015/100374
 (87) 國際公開日 平成27年7月2日 (2015.7.2)
 (31) 優先権主張番号 14/138,352
 (32) 優先日 平成25年12月23日 (2013.12.23)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 513156456
 ブラスケム アメリカ インコーポレイテッド
 BRASKEM AMERICA, INC.
 .
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19103 フィラデルフィア マーケット・ストリート 1735
 1735 Market Street,
 Philadelphia, PA 19103 United States of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】向上した外観および優れた流動性のプロピレン系組成物

(57) 【要約】

本開示は、ゴム相とプロピレン系マトリックス相との間の高い粘度比(例えば、>4)にもかかわらず、大型の/長い成型部品における優れたタイガー(フロー)マーク発生パフォーマンス、非常に低いゲル分率および並外れた金型内流動性(高MFR)を好都合に兼ね備えて示す一分類のインパクトコポリマー・ポリプロピレン(ICP)組成物に関する。さらに、驚くべきことに、本発明の組成物は、かなり粗いメッシュワイヤスクリーン、例えば60メッシュワイヤスクリーンを使用した場合であっても、スクリューの型(例えば、二軸または単軸のスクリュー)に関係なく低ゲル分率を伴うことがわかった。最後に、本発明の組成物は、顕著に低減されたレベルの揮発性物質および優れた剛性-衝撃バランスを示し、単独物質または充填化合物として使用される。

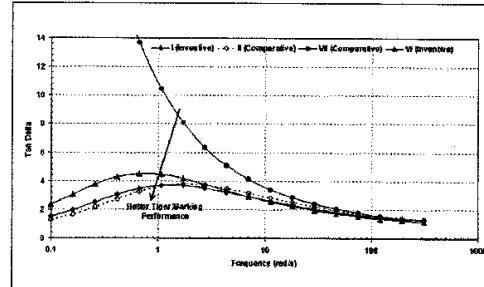


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インパクトコポリマー・プロピレン(I C P)組成物であって：前記組成物は前記組成物の 75 % ~ 90 重量% のポリプロピレン系マトリックス；および前記組成物の 8 % ~ 25 重量% のエチレンプロピレンコポリマーゴム(E P R)相を含み、ここで、前記 E P R 相は、35 % ~ 45 重量% のエチレン、アセトン沈殿法によって決定したとき 8 w t % より多いキシレン可溶分(X S)含有量、および 6 . 5 d L / g より高い固有粘度(I . V .)を含み、

前記 I C P 組成物は、15 ~ 125 g / 10 分の M F R および 0 . 1 r a d / s (180) で 5 . 0 未満の tan を有する、組成物。 10

【請求項 2】

前記ポリプロピレン系マトリックスが 50 g / 10 分より大きい M F R を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリプロピレン系マトリックスが 125 g / 10 分より大きい M F R を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリプロピレン系マトリックスが 200 g / 10 分より大きい M F R を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリプロピレン系マトリックスが 250 g / 10 分より大きい M F R を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記 E P R が 7 . 0 d L / g より大きい I . V . を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記 I C P 組成物が 0 . 1 r a d / s (180) で 1 . 0 未満の tan を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記 I C P 組成物が 225 1 / 秒の見かけ剪断速度で 1 . 0 より大きいダイスウェル比を有する、請求項 1 に記載の組成物。 30

【請求項 9】

前記 I C P 組成物が 225 1 / 秒の見かけ剪断速度で 2 . 0 より大きいダイスウェル比を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記 I C P 組成物が 225 1 / 秒の見かけ剪断速度で 3 . 5 より大きいダイスウェル比を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記 I C P 組成物が X I S について 96 % より大きい結晶性 / アイソタクチック性指数を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記 I C P 組成物が 100 Pa より大きい貯蔵弾性率(G')を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記 I C P 組成物が、P V 3 3 4 1 によって測定したとき 240 μ g C / g 未満の揮発性有機化合物(V O C)含有量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

25 % ~ 99 重量% の請求項 1 に記載の I C P ポリマー組成物と、高結晶性高 M F R 亦モポリプロピレン(H P P)を含む 1 % ~ 75 重量% の第 2 のポリマー組成物とを含むブレンド型ポリマー組成物。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記第2のポリマー組成物が、100g/10分より大きいMFRを有するHPPである、請求項14に記載のブレンド型ポリマー組成物。

【請求項16】

60%~70重量%のインパクトコポリマープロピレン(ICP)組成物であって、

前記組成物の75%~90重量%のポリプロピレン系マトリックス；および

前記組成物の8%~25重量%のエチレンプロピレンコポリマーゴム(EPR)相を含み、ここで、前記EPRは、35%~45重量%のエチレン、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より多いキシレン可溶分(XS)含有量、および6.5dL/gより高い固有粘度(I.V.)を含み、

前記ICP組成物は15~125g/10分のMFRおよび0.1rad/s(180)で5.0未満のtan δ を有する、インパクトコポリマープロピレン(ICP)組成物；

15%~20重量%のポリオレフィンエラストマー；ならびに

15%~20重量%のタルク

を含む熱可塑性オレフィン(TPO)組成物。

【請求項17】

前記TPO組成物が60%~65重量%の前記ICP組成物、17%~20重量%の前記ポリオレフィンエラストマー、および17%~20重量%のタルクを含む、請求項16に記載の熱可塑性オレフィン組成物。

【請求項18】

前記TPO組成物が0.1rad/s(180)で3.0未満のtan δ を有する、請求項16に記載の熱可塑性オレフィン組成物。

【請求項19】

350mmより大きいタイガーマーク出現距離を有する、請求項16に記載の熱可塑性オレフィン組成物。

【請求項20】

酸化防止剤、核剤、酸捕捉剤、ゴム改質剤、ポリエチレンまたはそれらの任意の組合せのうちの1種類またはそれより多くをさらに含む、請求項16に記載の熱可塑性オレフィン組成物。

【請求項21】

60%~70重量%の前記インパクトコポリマープロピレン(ICP)組成物が、高結晶性高MFRホモポリプロピレン(HPP)を含む第2のポリマー組成物をさらに含む、請求項16に記載の熱可塑性オレフィン組成物。

【請求項22】

前記インパクトコポリマープロピレン(ICP)組成物が、25%~99重量%の前記ICPポリマー組成物と、高結晶性高MFRホモポリプロピレン(HPP)を含む1%~75重量%の前記第2のポリマー組成物とを含む、請求項21に記載の熱可塑性オレフィン組成物。

【請求項23】

請求項16に記載の熱可塑性オレフィン(TPO)組成物を含む製造物品。

【請求項24】

成型物品である、請求項23に記載の製造物品。

【請求項25】

前記成型物品が自動車部品である、請求項24に記載の製造物品。

【請求項26】

インパクトコポリマープロピレン(ICP)組成物の作製方法であって：前記方法は、少なくとも1つのバルク重合反応器もしくは気相重合反応器またはその組合せを備えた第1段階において、チーグラー・ナッタ触媒の存在下でプロピレンを重合させ、125g/10分より大きいメルトフロー率(MFR)を有するポリプロピレン系マトリックスを作製する工程；

10

20

30

40

50

脱気して、前記第1段階からの前記ポリプロピレン系マトリックス相を、少なくとも1つの気相反応器を備えた第2段階に移動させる工程；および

前記第2段階において、前記ポリプロピレン系マトリックスの存在下でエチレンプロピレンゴム（EPR）相を重合させて前記ポリプロピレン系マトリックス相中に分散されたEPR相を作製して、前記インパクトコポリマー・ポリプロピレン組成物を作製する工程、を含み、ここで、前記EPR相は35%～45重量%のエチレンを含み、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より多いキシレン可溶分（XS）含有量、および6.5dL/gより高い固有粘度（I.V.）を有し、

前記ポリプロピレン系マトリックスは前記ICP組成物の75%～90重量%を構成しており、前記EPR相は前記ICP組成物の8%～25重量%を構成しており、

前記ICP組成物は15～125g/10分のMFRおよび0.1rad/s(180°)で5.0未満のtanαを有する、方法。

【請求項27】

前記ICP組成物をポリオレフィンエラストマーおよびタルクとブレンドして熱可塑性オレフィン（TPO）組成物を形成する工程をさらに含む、請求項26に記載の方法。

【請求項28】

前記TPO組成物をペレット化してペレット化TPO組成物を形成する工程をさらに含む、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

前記TPO組成物を製造物品に形成する工程をさらに含む、請求項26に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

分野

本開示は、タイガー（フロー）マーク発生パフォーマンス（tiger（flow）marking performance）の向上と低ゲル分率（gels count）を兼ね備えていることによって顯在化される優れた表面外観ならびに優れた金型内流動性および剛性-衝撃バランスのプロピレン系組成物、その作製方法および該組成物で作製された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

自動車用途（後述する）に典型的に使用される大型の／長い部品の射出成型に関するインパクトコポリマー・ポリプロピレン（ICP）組成物のタイガーマーク発生パフォーマンスの向上を達成するため、非常に高い分子量（MW）（または同等に高い固有粘度（I.V.）のゴム相、例えば、エチレン-プロピレン（EPR）コポリマーまたはプロピレンと他の-オレフィンとのコポリマー）の導入が多くの場合で必要とされるが、これにより、ゴム相とマトリックス（例えば、ホモポリマー・ポリプロピレン（HPP）などのプロピレン系ポリマー）との間の粘度比が高くなり、表面外観および最終部品の塗装性に有害な大型ポリマーゲル分率の高値化が引き起こされる。特殊なフィルター媒体（例えば、多孔度が非常に低い媒体）の使用により大型ゲルの数はある程度まで低減され得る；しかしながら、その存在は、成型部品の表面外観にとってはなお有害であり得る。また、大型ゲルの崩壊のための特殊なフィルター媒体の使用は、押出機のダイ圧力に対してマイナスの影響を有する場合があり得、これは、かえって生産速度を制限し得るとともに製造コストの増大に寄与し得る。

【0003】

Snyder (1999) [Snyder, A., "A Unique High S

10

20

30

40

50

tiffness, High Melt Flow Impact PP Copolymer From a Solvent / Slurry Process, 9th International Business Forum on Specialty Polyolefins, Scotland (SPO 99) Conference, October 12 - 13, 1999, Houston, Texas] には、特定のプロピレン系製品の生産に関するスラリー / 溶媒法が記載されている。溶媒 / スラリー法の R1 および R2 HPP 反応器間の二方式性操作が論考された。平均重量分子量 (Mw) 900, 000 g/mol のコポリマー・キシレン可溶 (XS) 画分は、非常に高いゴム I.V. (すなわち、少なくとも 6 dL/g) の存在を暗示した。この参考文献には、具体的なプロピレン系組成物のタイガーマーク発生、ゲルおよび揮発性物質のパフォーマンスは教示されていない。Snyder (1999) の参考文献はスラリー / 溶媒法に特定されており、本開示で企図されるようなバルク重合法または気相重合法は取り扱っていない。スラリー / 溶媒法の大きな不都合点の 1 つは、最終組成物における高レベルの揮発性物質の発生であり、これは、自動車部品に使用される化合物において、最終成型部品の使用寿命中の不快な臭気の発生または有害な気化物の放出のため非常に望ましくない。また、スラリー / 溶媒法は、該方法中に溶媒抽出工程によるさらなる廃棄物の取り扱いの問題を生じさせるという深刻な不都合点を有する。

10

【0004】

一連の特許（米国特許第 4,771,103 号、同第 5,461,115 号および同第 5,854,355 号）には、フィッシュアイが低減されたエチレンブロックコポリマーの生産のための連続法が開示されている。フィッシュアイの低減における重要な要素は、グリコール化合物を単独重合段階（第 1 段階）と共に重合段階の間の脱気段階で供給することである。これらの特許に記載されたスラリー / 溶媒法では、最終製品において、バルク / 気相法と比べて高レベルの揮発性有機化合物が生成し、これは、揮発性物質の排出が少ない材料が必要とされる自動車産業においては非常に望ましくない。また、スラリー / 溶媒法は、生産速度の観点から、本開示のものと類似したバルク / 気相法と比べて効率的ではない。この方法はまた、溶媒抽出工程による廃棄物の取り扱いの問題をさらに生じさせる深刻な不都合点を有する。これらの参考文献の別の欠点は、優れたタイガーマーク発生パフォーマンスを兼ね備えたフィッシュアイの低減に関するこれらの方法の有効性は得られておらず、本開示のものと類似したバルク / 気相重合法について教示も証明もされていないことである。

20

【0005】

いくつかの他の化合物、主に帯電防止剤は、反応器の壁面上への微粒子の堆積および凝集 / 付着によって引き起こされるシーティング (sheeting) や汚損および / または供給管や排送管の目詰まりを低減させることが公知である。このような薬剤は、大粒子と比べて表面 / 体積比が大きいため、微粒子上に優先的にみられる。いくつかの参考文献（米国特許第 5,410,002 号、米国特許出願公開第 2008/0161610A1 号、米国特許出願公開第 2005/0203259 A1 号）には、汚れ止め剤としての帯電防止組成物の使用が開示されているが、ゲルの低減（バルク中）および優れたタイガーマーク発生または流動性を兼ね備えることについては教示されていない。

30

【0006】

Mitsutani らの米国特許第 6,466,875 号には、分級機および / または化学薬品添加剤が任意選択で使用され得る連続法によって得られるプロピレンブロックコポリマーのゲル含有量を推定するための方法が開示されている。どちらのオプションも、滞留時間が短い粒子を第 1 段階の反応器に戻すこと（分級機）、または滞留時間が短い第 1 段階からの粒子を選択的に被毒されること（化学薬品添加剤）により、第 2 段階における高ゴム含有量を有する粒子の数を低減させる作用がある。しかしながら、この参考文献には、本開示の場合のように（特に、高い粘度比のインパクトコポリマーで）、組成物が低ゲル分率と優れたタイガーマーク発生パフォーマンスを兼ね備えることは教示されていない。

40

50

【0007】

米国特許第6,777,497号および同第7,282,537号は、成型物品におけるフローマークの発生が少なく、顆粒状構造物（フィッシュアイ）の発生がほとんどなく、硬直性と韌性とのバランスが向上するように影響を及ぼすための、高I.V.エチレン-プロピレンランダムコポリマー+プロピレン系成分（例えば、ホモポリマー）が使用された組成物に関する。これらの組成物の不都合点の1つは、本開示のエチレン-プロピレンゴム成分とは実質的に異なるランダムコポリマー成分による低温での耐衝撃性が不充分なことである。本開示によって提供されるような、改善された部品外観、高い流動性および優れた機械的特性を兼ね備えて示すプロピレン系組成物の必要性が存在している。

【0008】

Greinらの米国特許第7,504,455号は、フローマークを示さず、良好な衝撃強度対剛性比を有するプロピレン系組成物に関する。この参考文献には、組成物にフローマークがないことは開示されているが、成型部品の外観を典型的には損なう高I.V.ゴム成分（4~6.5 d1/g）（高い粘度比）の存在による大型ゲルなどの表面外観に関するパフォーマンスは教示されていない。

【0009】

米国特許第6,518,363号および同第6,472,477号には、高I.V.プロピレン-エチレンランダムコポリマーゴム部分を組成物ブレンドの一部として含有しているポリプロピレン組成物が開示されている。この組成物は、低フローマークおよび低フィッシュアイ（顆粒状構造物）によって規定される許容水準の外観を有する成型物品を生産するために設計されたものである。「363特許において、該組成物は、2種類のプロピレン-エチレンブロックコポリマーのブレンドと、さらなるHPP相とを含む。「477特許では、該組成物はHPPとプロピレン-エチレンブロックコポリマーとのブレンドを含み、高I.V.ゴム（例えば、I.V.>6 d1/g）を含有する組成物では、満足のいく度合いの大型ゲル分率の低減が得られておらず、表面外観にマイナスの影響を及ぼす。本開示では、単一の反応器内エチレン-プロピレンコポリマー組成物を使用し、これらの参考文献の組成物と比べて方法および分子構造が単純であるという利点を提示し、さらに、高I.V.ゴムにおいてフィッシュアイ濃度がはるかに低い濃度になる。

米国出願公開第2006/0194924号は、特にトラの縞模様とゲルの低減について改善された表面特性を示す大型物品に射出成形され得るポリオレフィンマスターバッチ組成物を特許請求する。これらの組成物における制限の1つは、一般的に組成物全体としてのMFRがかなり低いことである。このような低MFRにより、金型内流動性の低下という不都合点が提示される。また、この参考文献では、良好なゲル品質は<1500ミクロンの「平均」直径サイズと定義されている。>500ミクロンというゲルサイズは、大型部品の美的不良および部品塗装性に対するマイナス効果のため、かなり望ましくないことが周知である。本開示における組成物は、この参考文献と比べて改善された金型内流動性に加えて、平均ゲル直径サイズが500ミクロンよりも充分に下であるため、表面外観が顕著に改善されるという利点を有する。

いくつかの他の発明（例えば、米国特許第6,441,081号、同第6,667,359号および同第7,064,160号）には、優れたタイガーマーク発生パフォーマンスのICP組成物が教示されているが、ゲル分率における所望のパフォーマンスは教示されておらず、得られてもないとともに、特許請求の範囲に記載の組成物の構造は本開示のものと実質的に異なっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第4,771,103号明細書

【特許文献2】米国特許第5,461,115号明細書

【特許文献3】米国特許第5,854,355号明細書

【特許文献4】米国特許第5,410,002号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 5】米国特許出願公開第 2008 / 0161610 号明細書
 【特許文献 6】米国特許出願公開第 2005 / 0203259 号明細書
 【特許文献 7】米国特許第 6,466,875 号明細書
 【特許文献 8】米国特許第 6,777,497 号明細書
 【特許文献 9】米国特許第 7,282,537 号明細書
 【特許文献 10】米国特許第 7,504,455 号明細書
 【特許文献 11】米国特許第 6,518,363 号明細書
 【特許文献 12】米国特許第 6,472,477 号明細書
 【特許文献 13】米国特許出願公開第 2006 / 0194924 号明細書
 【特許文献 14】米国特許第 6,441,081 号明細書
 【特許文献 15】米国特許第 6,667,359 号明細書
 【特許文献 16】米国特許第 7,064,160 号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献 1】Snyder (1999) [Snyder, A., "A Unique High Stiffness, High Melt Flow Impact PP Copolymer From a Solvent/Slurry Process, 9th International Business Forum on Specialty Polyolefins, Scotland (SPO 99) Conference, October 12 - 13, 1999, Houston, Texas]

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0012】

概要

驚くべきことに、無溶媒重合法により作製された一分類の ICP 組成物が、ゴム相とマトリックス相との間の高い粘度比（例えば、> 4）にもかかわらず、大型の / 長い成型部品において、非常に低いゲル分率を兼ね備えて優れたタイガーマーク発生パフォーマンスを示すことがここに見出された。これは、高い粘度比（金型内での流動先端の安定化およびタイガーマーク発生の深刻さの低減に必要とされる）は、通常、文献（例えば、Nelio Pasquiniによる“Polypropylene Handbook”，第 2 版，2005，226 ~ 227 頁）に公表されているウェーバー無次元数の原則（Weber dimensionless number principles）に基づいた多数の大型ゲルをもたらすため、反直観的で予期されることである。大型ゲルの形成に対する粘度比効果は、該組成物を配合物構成成分として使用した充填化合物に持ち越される。

30

【0013】

さらに、驚くべきことに、本発明の組成物は、かなり粗いメッシュワイスクリーン、例えば 60 メッシュを使用した場合であっても、押出機のスクリューの型（例えば、二軸または単軸のスクリュー）に関係なく非常に低いゲル分率を伴うことがわかった。最後に、本発明の組成物は、顕著に低減されたレベルの揮発性物質ならびに優れた剛性 - 衝撃バランスを示し、単独材料として、および / または充填化合物中のいずれかで使用される。顕著に低減されたゲル分率により、優れた表面外観および改善された塗装性（より平滑な表面）の成型部品がもたらされる。

40

【0014】

第 1 の実施形態によれば、本開示により、インパクトコポリマープロピレン（ICP）組成物であって、該組成物の 75 % ~ 90 重量 % のポリプロピレン系マトリックスと、該組成物の 8 % ~ 25 重量 % のエチレンプロピレンコポリマーゴム（EPR）相とを含み、該 EPR 相は、35 % ~ 45 重量 % のエチレン、アセトン沈殿法によって決定したとき 8 wt % より多いキシレン可溶分（XS）含有量、および 6.5 dL / g より高い固有粘度（I.V.）を含み、15 ~ 125 g / 10 分の MFR および 0.1 rad / s (180

50

)で5.0未満の $\tan\delta$ を有するインパクトコポリマー・プロピレン(ICP)組成物が提供される。一部の特定の実施形態では、ポリプロピレン系マトリックスは125g / 10分より大きいメルトフロー率(MFR)を有する。

【0015】

別の実施形態によれば、本開示により、25% ~ 99重量%の本明細書に記載のICPポリマー組成物と、高結晶性高MFRホモポリプロピレン(HPP)を含む1% ~ 75重量%の第2のポリマー組成物とを含むブレンド型ポリマー組成物が提供される。

【0016】

さらに別の実施形態によれば、本開示により、60% ~ 70重量%のインパクトコポリマー・プロピレン(ICP)組成物、15% ~ 20重量%のポリオレフィンエラストマー、および15% ~ 20重量%のタルクを含む熱可塑性オレフィン(TPO)組成物を示す。インパクトコポリマー・プロピレン(ICP)組成物は、該組成物の75% ~ 90重量%のポリプロピレン系マトリックスと、該組成物の8% ~ 25重量%のエチレンプロピレンコポリマーゴム(EPR)相とを含み、該EPR相は、35% ~ 45重量%のエチレン、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より多いキシレン可溶分(XS)含有量、および6.5dL/gより高い固有粘度(I.V.)を含み、このICP組成物は15 ~ 125g / 10分のMFRおよび0.1rad/s(180)で5.0未満の $\tan\delta$ を有する。一部の特定の実施形態では、ポリプロピレン系マトリックスは125g / 10分より大きいメルトフロー率(MFR)を有する。

【0017】

本開示のなおさらなる実施形態により、本明細書に記載の熱可塑性オレフィン(TPO)組成物を含む製造物品を提供する。

【0018】

さらなる実施形態によれば、本開示により、インパクトコポリマー・ポリプロピレン(ICP)組成物の作製方法が提供される。該方法は、少なくとも1つのバルク重合反応器もしくは気相重合反応器またはその組合せを備えた第1段階において、チーグラー・ナッタ触媒の存在下でプロピレンを重合させ、ポリプロピレン系マトリックスを作製する工程；脱気して、第1段階のポリプロピレン系マトリックス相を、少なくとも1つの気相反応器を備えた第2段階に移動させる工程；および第2段階において、該ポリプロピレン系マトリックスの存在下でエチレンプロピレンゴム(EPR)相を重合させて該ポリプロピレン系マトリックス相中に分散されたEPR相を作製して、インパクトコポリマー・プロピレン組成物を作製する工程を含み、該EPR相は35% ~ 45重量%のエチレンを含み、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より多いキシレン可溶分(XS)含有量、および6.5dL/gより高い固有粘度(I.V.)を有し、該ポリプロピレン系マトリックスはICP組成物の75% ~ 90重量%を構成し、該EPR相はICP組成物の8% ~ 25重量%を構成し、このICP組成物は15 ~ 125g / 10分のMFRおよび0.1rad/s(180)で5.0未満の $\tan\delta$ を有する。一部の特定の実施形態では、ポリプロピレン系マトリックスは125g / 10分より大きいメルトフロー率(MFR)を有する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

次に、本発明の実施形態を例として、添付の図面を参照しながら説明する。

【0020】

【図1】図1は、約90 ~ 140dg / 分のMFR範囲を有する本発明の組成物対比較組成物(単独、すなわち、非充填化合物)の、タイガーマーク発生パフォーマンスを表す、角周波数の関数として180における損失正接($\tan\delta$)のレオロジー応答を示す。この図および以下の図において、サンプルはすべて、30mmの二軸押出機により60メッシュワイヤスクリーンを用いて調製したペレットである。本発明の組成物と比較組成物との間のレオロジー応答の相対差は、スクリューの型およびメッシュサイズに無関係であることがわかった。

10

20

30

40

50

【0021】

【図2】図2は、約15～17dg／分のMFR範囲を有する本発明の組成物対比較組成物（単独、すなわち、非充填化合物）の、タイガーマーク発生パフォーマンスを表す、角周波数の関数として180におけるtanのレオロジー応答を示す。

【0022】

【図3】図3は、図1のtanプロファイルに対応する約15～17dg／分のMFR範囲を有する本発明の組成物対比較組成物の粘度フロー曲線を示す。

【0023】

【図4】図4は、tanの関数としてタイガーマーク出現距離を示す（0.1および0.4rad/s, 180）。射出速度：12.7mm/s。350mmに示されたデータ点は、タイガーマーク発生が観察されなかったことを示す。充填化合物は68.53%の組成物、10%のタルク（Cimpact 710C, Rio Tinto）、21.32%の耐衝撃性改良剤（Engage ENR 7467, Dow Chemical Company）および0.15%の酸化防止剤B225（パーセンテージはすべて重量基準で示している）からなる。

10

【0024】

【図5】図5は、単独組成物についてtanの関数としてタイガーマーク出現距離を示す（0.1rad/s, 180）。射出速度：12.7mm/s。350mmに示されたデータ点は、タイガーマーク発生が観察されなかったことを示す。

20

【0025】

【図6】図6は、本開示のICP組成物の一実施形態の貯蔵弾性率（G'）と角周波数との間の関係を、従来のICP組成物と比較して示す。図6Bは、本開示のICP組成物の一実施形態のタンデルタ（tan）と角周波数との間の関係を、従来のICP組成物と比較して示す。

【0026】

【図7】図7は、本開示のICP組成物の一実施形態のタンデルタ（tan）と角周波数との間の関係を、従来のICP組成物と比較して示す。

30

【発明を実施するための形態】

【0027】

発明の詳細な説明

ICPが使用される種々の用途において、タイガー／フローマークの出現を、射出成型部品のゲートからできるだけ遠くまで遅延させる（理想的には排除する）ことは非常に望ましい。タイガー（フロー）マーク発生は粘弾性のメルトフロー不安定性と定義され、これは、典型的には比較的長い射出成型部品において生じ、このとき、光沢のない領域と光沢のある領域がゲートから一定の距離（フローマークの出現距離）を超えて交互に生じる。タイガーマーク発生という不安定性の原理は文献〔例えば、Hiranoら, J. Applied Polym. Sci. Vol. 104, 192-199 (2007); Pathanら, J. Applied Polym. Sci. Vol. 96, 423-434 (2005); Maedaら, Nihon Reoroji Gakkaishi Vol. 35, 293-299 (2007)〕に記載されている。

40

【0028】

タイガーマーク発生は、特に大型の／長い射出成型部品について、許容され得ない部品外観のため非常に望ましくない。タイガーマーク発生の出現の遅延または排除に加えて、最良の部品表面外観（美観および塗装性）のために、大型ポリマー（ゴム）粒子（ゲル）分率をできるだけ大きく低減させることが非常に望ましい。また、大型ゲル（例えば、>500ミクロン）は、耐衝撃性（例えば、落錘衝撃強度）に有害でもあるため、特に望ましくない。タイガーマーク発生の不安定性は、Hiranoら(2007)による論文に開示されているように、典型的にはICP組成物、外添耐衝撃性改良剤（外添ゴム）およびフィラー（好ましくはタルク）を含む充填化合物において特に明白である。金型内における流動性を改善するため、および金型サイクル時間を短縮するためには、高メルトフロ

50

- (M F R) I C P が配合物中の一成分として所望される。

【0029】

タイガーマーク発生パフォーマンスを改善するための方法の一例は、非常に高いM Wまたは同等に高いI . V . のE P R成分をI C P組成物に導入することであり、これにより金型内で流動先端が安定化されると報告されている[例えば、H i r a n oら(2007)、特にその図5~10参照]。I C P組成物全体において高M F Rを得るためにには、プロピレン系マトリックスは、かなり高いM F R(例えば、約100 d g / 分のM F Rの組成物のためには>200 d g / 分)を有する必要がある。これにより、H P PマトリックスとE P R間の粘度に有意な差が生じ、したがって、この2つの間に高い粘度(ここでは、固有粘度比で近似する)が生じる。高い粘度比は、通常、H P PマトリックスとE P R相間の適合性の低下をもたらし、N e l l o P a s q u i n iによる“P o l y p r o p y l e n e H a n d b o o k ”, 第2版, 2005, 226~227頁に記載のように、ウェーバー数(界面張力に対する粘性力の比)の原則に基づいて大型ポリマーゴム粒子(ゲル)の形成がもたらされる。E P R相とH P P相の粘度比が約4より大きいと大型ゲルの崩壊が有意に困難になる。このポリマー粒子は典型的には約1,700ミクロンまでの範囲、またはさらにはそれより大きいサイズを有し得、500ミクロンより上のサイズを有する粒子(本明細書では「大型ゲル」または単に「ゲル」と称する)は部品の表面外観に特に有害であり、そのため非常に望ましくない。

10

【0030】

優れたタイガーマーク発生パフォーマンス(本明細書では、成型部品におけるタイガーマーク出現の遅延またはタイガーマークの非存在と定義する)ならびに充填化合物における優れた機械的特性バランス(例えば、破断伸び、剛性および低温衝撃/延性)を有するI C P組成物は、低粘度(高M F R)プロピレン系マトリックスと都合よく適合しない高M W(I . V .)ゴム相の存在のため、典型的には大型ゲル分率が大きいといういう欠点を有する。要約すると、タイガーマーク発生パフォーマンスが良好であるほど、高M W成分の存在および高い粘度比のため組成物中の大型ゲル分率がひどくなる。

20

【0031】

本発明の一態様において、目的の1つは、優れたタイガーマーク発生パフォーマンス、表面外観の向上のための有意に低減された大型ゲル分率、並外れた金型内流動性(例えば、高M F R、低粘度)/金型サイクル時間の短縮および充填化合物における優れた剛性-衝撃バランスを兼ね備えているという新規性を示すが、分子構造ならびに作製方法の単純性は保持されているI C P組成物の開発に存在し得る。充填化合物は典型的には、H i r a n oら(2007)による論文に定義されているように、I C P組成物、外添エラストマー/耐衝撃性改良剤およびフィラー(例えば、タルク)を含む。具体的には、本発明の実施例における重量パーセンテージでの充填化合物中の含有量は: 68.53%の組成物、10%のタルク(C i m p a c t 710 C, R i o T i n t o)、21.32%の耐衝撃性改良剤(E n g a g e E N R 7467, D o w C h e m i c a l C o m p a n y)および0.15%の酸化防止剤B225である。押出機の加工性を改善するためには(例えば、高い生産速度およびダイ圧力の降下)、比較的粗いメッシュワイスクリーン(例えば、60メッシュワイスクリーン)もまた非常に望ましく、その使用は、大型ゲルを崩壊する方向性とは反対である。優れたタイガーマーク発生パフォーマンスと、押出機において慣用的なメッシュワイスクリーンを用いて大型ゲル分率を小さくすることは兼ね備えることは、上記に論考した粘度比の増大に基づくと本質的に反直観的である。最後に、新規なI C P組成物が示す揮発性有機化合物(V O C)が低レベルであることは非常に望ましく、これにより、最終成型部品の使用寿命中の不快な臭気または有害な気化物の放出が排除され得、これは本開示の組成物で得られる特長である。

30

方法

【0032】

本開示の組成物は、プロピレン系ポリマー(I C P「マトリックス」と定義する)を最初に調製した後、コポリマーゴムを調製する逐次重合法で調製される。本明細書に記載の

40

50

組成物は、チーグラー・ナッタ触媒、助触媒、例えばトリエチルアルミニウム（「T E A」）、および任意選択で電子供与体を用いて調製され得、電子供与体の非限定的な例としては、ジシクロペンチルジメトキシシラン（「D P C M S」）、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン（「C M D M S」）、ジイソプロピルジメトキシシラン（「D I P D M S」）、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシリソプロピルジメトキシシラン、n-ブチルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、モノおよびジ-アルキルアミノトリアルコキシシランもしくは当該技術分野で知られた他の電子供与体またはその組合せが挙げられる。本開示の実施に適用され得る種々の世代のチーグラー・ナッタ触媒の例はN e l l o P a s quiniによる“Polypropylene Handbook”，第2版，2005，第2章に記載されており、限定されないが、フタレートベース、ジエーテルベース、スクシネートベースの触媒またはその組合せが挙げられる。触媒系はプロピレンの重合開始時に導入され、得られたプロピレン系ポリマーとともに共重合反応器に移され、この反応器でプロピレンとエチレン（またはより高次の-オレフィン）の気相共重合を触媒する機能を果たし、ゴム相（本明細書においてバイポリマーとも称する）をもたらす。

【0033】

プロピレン系ポリマー（マトリックス）は、少なくとも1つの反応器を用いて調製され得、また、複数の並列反応器または直列反応器を用いて調製してもよい（段階1）。好ましくは、プロピレン系ポリマーのプロセスでは、1つまたは2つの液体充填ループ反応器を直列にして使用する。液相またはバルク相反応器という用語は、本明細書で用いる場合、S e r v a n V e nによる“Polypropylene and Other Polyolefins”，1990，E l s e v i e r S c i e n c e Publishing Company, Inc., 119~125頁に記載の液相プロピレン法を包含しているが、本明細書では液状物を不活性溶媒（例えば、ヘキサン）中に存在させるスラリー／溶媒法は除外されることを意図する。液体充填ループ反応器が好ましいが、プロピレンポリマーはまた、米国特許第7,217,772号に記載のような気相反応器、一連の気相反応器または液体充填ループ反応器と気相反応器の組合せ（任意のシーケンスで）でも調製され得る。プロピレン系ポリマーは好ましくはユニモーダル分子量様式で作製される、すなわち、段階1の各反応器では同じM F R / M Wのポリマーが生産される。ユニモーダルプロピレン系ポリマーが好ましいが、バイモーダルまたはマルチモーダルのプロピレン系ポリマーを本開示の実施において生産してもよい。本発明の組成物のすべての実施例（表1）において、プロピレン系ポリマー（I C Pマトリックス）の作製では、ユニモーダル操作において2つの液体充填ループ反応器の組合せを使用した。

【0034】

プロピレン系ポリマーの結晶性とアイソタクチック性は、電子供与体に対する助触媒の比および助触媒／供与体系の型によって制御することができ、また、重合温度によっても影響される。電子供与体に対する助触媒の適切な比は、選択される触媒／供与体系に依存する。所望の特性を有するポリマーを得るために適切な比および温度を決定することは当業者の技能の範囲内である。

【0035】

本発明のプロピレン系（マトリックス）成分を調製するために必要な水素の量は、使用される供与体と触媒系に大きく依存する。本明細書に開示した特性（例えば、M F R）を兼ね備えて有するプロピレンポリマーを調製するための所与の触媒／供与体系に対する適切な水素量を必要以上に実験を行なうことなく選択することは当業者の技能の範囲内である。プロピレン系マトリックスの例としては、限定されないが、ホモポリマー-プロピレンおよびランダムエチレン-プロピレンまたは一般的にはランダムプロピレン-アルファオレフィンコポリマー（この場合、コモノマーとしては、限定されないがC4、C6もしくはC8アルファオレフィンまたはその組合せが挙げられる）が挙げられる。表1のすべての実施例において、プロピレン系ポリマーは100%プロピレン（H P P）からなる。

10

20

30

40

50

【0036】

プロピレン系(マトリックス)ポリマーの形成が終了したら、得られた粉末を脱気段階に送り、その後、1つまたはそれより多くの気相反応器(段階2)に送り、ここで、プロピレンをエチレン(C2)または-オレフィンコモノマー、例えば限定されないが、C4、C6もしくはC8アルファオレフィンまたはその組合せと、段階1で作製されたプロピレン系ポリマーと該ポリマーとともに移されてきた触媒の存在下で共重合させる。気相反応器の例としては、限定されないが、流動床(水平型もしくは豊型)または搅拌床の反応器またはその組合せが挙げられる。

【0037】

任意選択で、米国特許出願公開第2006/0217502号に記載されているように、さらなる外添供与体を気相共重合法(第2段階)に添加してもよい。第2段階で添加される外添供与体は、第1段階に添加される外添供与体と同じであっても異なっていてもよい。本発明の実施例(表1)において、外添供与体は第1段階(ループ液体反応器)にのみ添加した。

10

【0038】

また、例えば、米国特許出願公開第2006/0217502号、米国特許出願公開第2005/0203259号および米国特許出願公開第2008/0161510A1号ならびに米国特許第5,410,002号に教示されているように、適当な有機化合物/薬剤、帯電防止性禁止剤または有機化合物/薬剤の組合せが段階2でも添加される。帯電防止性禁止剤または有機化合物の例としては、限定されないが、商標名ATMER(登録商標)163およびARMOSTAT(登録商標)410LMで入手可能なヒドロキシリエチルアルキアミンの化学誘導体、少なくとも1種類のポリオキシエチルアルキアミンを含む主帯電防止剤と少なくとも1種類の脂肪酸サルコシンを含む1種類の副帯電防止剤との組合せ、または同様の化合物またはその組合せが挙げられる。本発明の利点の1つは、該組成物の作製方法に使用される好ましい帯電防止性禁止剤、例えば、ATMER(登録商標)163およびARMOSTAT(登録商標)410LMが食品接触に対するFDAの承認を受けており、したがって、利用可能性の範囲が自動車用の配合用途を越えて拡張されることである。さらに、ATMER 163とARMOSTAT 410 LMはどちらも、中国において食品包装に適しているとリストアップされており、一方、ARMOSTAT 410 LMは、欧州連合(EU)の在庫品目に化粧品関連用途に適するとして含められており、本発明の組成物との関連におけるこのような添加剤の産業上の用途範囲はさらに拡張される。

20

30

【0039】

共重合反応では、反応器(1つまたは複数)の気相組成物を、エチレン(または-オレフィン)とプロピレンの総モルに対する気相中のエチレン(または-オレフィン)のモルの比が一定に保持されるように維持する。所望のモル比およびバイポリマー含有量を維持するため、プロピレンとエチレン(または-オレフィン)のモノマー供給量を適宜、調整する。

【0040】

コポリマーゴムのMW(したがって、I.V.)を制御するため、任意選択で水素が気相反応器(1つまたは複数)に添加され得る。これとの関連において、MWは重量平均重量分子量と定義する。気相の組成物は、エチレンに対する水素の比(mol/mol)(本明細書ではRと称する)が一定に保持されるように維持する。ループ内での水素の制御と同様に、目的のIVを得るために必要とされるH₂/C₂は触媒と供与体系に依存する。当業者は、適切な目標H₂/C₂を決定することができるはずである。ユニモーダルコポリマーゴム(すなわち、一様なI.V.と組成のコモノマーのコポリマーゴム)が好ましいが、バイモーダルまたはマルチモーダルのゴム状コポリマー(すなわち、異なるI.V.もしくは組成のコモノマーまたは異なる型のコモノマー(1種類もしくは複数種)またはその組合せの成分とのコポリマーゴム)も本開示の実施において可能である。

40

【0041】

50

バイモーダルまたはマルチモーダルのコポリマーゴム組成物の場合、「粘度比」は、(i)ユニモーダルマトリックスの場合はプロピレン系マトリックスのI.V.または(ii)バイモーダルもしくはマルチモーダルのマトリックスの場合は該マトリックスの最低MW成分のI.V.のいずれかに対する最高MWのゴム状コポリマー成分のI.V.と定義する。ユニモーダルコポリマーゴムの場合、「粘度比」は、組成物のキシレン不溶分画分(XIS)のI.V.に対するアセトン沈殿キシレン可溶分画分(XSAP)のI.V.と定義する。表1のすべての実施例において、気相反応器内でプロピレンと反応させてユニモーダルエチレン-プロピレンコポリマーゴムを作製するためのモノマーとして、C2を使用した。

【0042】

10

上記の本発明の組成物の反応器でのプロセスを、本明細書では「バルク／気相」と称する。重合プロセスが終了したら、上記の手順に従って生成されたポリマー粉末が押出機に供給される。押出機が使用される場合、典型的には、可能な最良の溶融混合および相分散を得るために二軸スクリュー押出機が好ましい。二軸スクリュー押出機が好ましいが、当該技術分野で知られた他の押出機、例えば、単軸スクリュー押出機もまた、所望の溶融混合を行なうために使用され得る。

【0043】

20

比較組成物は、バルク／気相反応器でのプロセスにより、所望のポリマー属性を得るために適切な一組の反応器条件を用いて、あるいはまた、スラリー／溶媒法により溶媒としてヘキサンを使用し、Snyder(1999)または“Polypropylene, Report No. 128(W.S. Fong, R.L. MagovernおよびM. Sacksによる), SRI International, Menlo Park, California, 1980年4月(以下、「溶媒／スラリー」と称する)に記載のようにして、のいずれかで作製した。

【0044】

30

L/D = 2.4(スクリュー長さに対するスクリュー直径)およびデュアルフィーディングシステムを有する30mm(スクリュー直径D)の同方向回転二軸スクリュー押出機(ZSK-30, Werner & Pfleiderer(WP)/Cooperation)を粉末サンプルの配合に使用した。この押出機は2つの混練混合ブロックと、スクリュー1つあたり2つの反時計回りの逆混合エレメントを含む。押出機をスクリーンチェンジャー、1.5インチ直径のブレーカープレートおよび溶融物ポンプ(Xaloy Inc.)と連結させる。ダイプレートは、各々が0.125インチ直径の4つの孔を含む。一貫性のため、すべてのサンプルで同じ押出機条件を使用し、表1にまとめる。単独組成物(すなわち、押出機の安定化のためのペアフット添加剤(barefoot additive package)、例えば、酸化防止剤、酸捕捉剤および任意選択で核剤を有する組成物)と充填化合物の両方を作製した。

【表1】

表1:すべてのサンプルで使用した30mmの二軸スクリュー押出機の押出機条件

条件	値(単独樹脂)	値(充填化合物)
ゾーン1 の温度 (°C)	140	135
ゾーン2 の温度 (°C)	170	165
ゾーン3 の温度 (°C)	180	210
ゾーン4 の温度 (°C)	180	210
ゾーン5—押出機の排出口の温度 (°C)	180	210
ゾーン6—溶融物ポンプの温度 (°C)	180	210
ゾーン7—スクリーンチェンジャーの温度 (°C)	180	210
ゾーン8—ダイの温度 (°C)	180	210
スクリュー速度(rpm)	250	150
溶融物ポンプ吸引圧力psi	100	250
供給速度(lb／時)	60	40
メッシュスクリーン多孔度等級	60, 200, 75 AL3 FMF	200

*75 AL3 FMF = 75ミクロンの公称多孔度を有する金属繊維フェルトスクリーン(Purolator)。

**60および200メッシュは、標準的な正方形の織物スクリーン(Purolator)の多孔度を示す。

10

20

30

【0045】

また、 $L / D = 2.4$ を有する 1.5 インチ (38 mm のスクリュー直径) の “イエロー ジャケット” 単軸スクリュー押出機 (Wayne) も粉末 (本発明の組成物と比較組成物) サンプルの配合に使用した。このスクリューは、4 インチ長の混合ゾーンと 8 インチ長の外部スタティックミキサーを含む。押出機を、1.5 インチ直径のブレーカープレートを有するスクリーンチェンジャーと連結させる。ダイプレートは、各々が 0.125 インチ直径の 6 つの孔を含む。一貫性のため、すべてのサンプルで同じ押出機条件を使用し、表2にまとめる。単軸スクリュー機での押出機条件の選択 (表2) は、剪断速度または温度プロフィールにおいて、30 mm の二軸スクリューに対して使用した条件 (表1) を等価に反映していないことに注意のこと。したがって、2つの型のスクリューに対するこれらの条件の組は互いに独立している。

30

【表2】

表2:すべてのサンプルで使用した38mmの単軸スクリュー押出機の押出機条件。

この方法の条件は、単独組成物(すなわち、非充填化合物)の押出しを示す。

条件	値
ゾーン1 の温度 (°C)	182
ゾーン2 の温度 (°C)	182
ゾーン3 の温度 (°C)	182
ゾーン4 の温度 (°C)	182
ダイ1 の温度 (°C)	193
ダイ2 の温度 (°C)	193
ダイ3 の温度 (°C)	193
スクリュー速度 (rpm)	150
供給速度 (lb／時)	約58
メッシュスクリーン多孔度等級	60, 200

40

【0046】

粒子 / ゲルのサイズ分布を、キャストフィルムラインと一体化された走査型デジタルカーメラシステムで測定した。粒子 / ゲル試験機の型は OCS (Optical Control Systems) の FSA (Film Surface Analyzer) であ

50

る。このシステムは高速かつ高解像度であり、粒子／ゲルの目視観察のためのプログラム可能なツールを有する。ゲル試験機の条件は典型的には以下のとおりである：

押出機のダイヘッドまでの温度は5つのゾーンで180～200 の範囲にする：

ゾーン1：	180
ゾーン2：	190
ゾーン3～5：	200
スクリュー速度：	35 r p m
冷却ロール：	12 m / 分
冷却ロール温度：	40
フィルム厚：	約0.02 mm
フィルム幅：	約4.5インチ(約11.4 cm)
スキヤンフィルム領域：	5 m ²

10

20

30

40

【0047】

本発明において、すべての材料で、ゲル試験機に同じ条件の組を使用した。ゲル試験機により、約1～1,700ミクロンの範囲の粒径分布がキャストフィルム1m²あたりの粒子の数として100ミクロン間隔（例えば、500～600、600～700ミクロンなど）で得られる。組成物のゲル性能は、ペレットサンプル（任意選択で、酸化防止剤、核剤、酸捕捉剤、ゴム改質剤またはポリエチレンを含む）を調製するために上記に記載のプロセス条件で二軸スクリュー押出機を使用した場合、単独組成物（すなわち、押出機の安定化のための酸化防止剤および酸捕捉剤などのペアフット添加剤を有する組成物）で、ゲル(>500ミクロン)の数/m²フィルム(0.02 mm厚)が、60メッシュで約300個未満または200メッシュワイヤスクリーンで約100個未満であり、75 A L3 F M F (P u r o l a t o r)スクリーンで約50個未満である場合に「優れている」と規定される。粗いメッシュワイヤスクリーン（例えば、60メッシュ）の使用は、二軸スクリューまたは単軸スクリューのどちらでも低ゲル分率が依然として得られる一方で、押し出しプロセスの観点（例えば、高い生産速度、フィルター媒体の交換の低頻度、低ダイ圧力など）から特に好都合である。上記のゲル分率要件のいずれかを満たしていない組成物は「不合格」ゲル性能を有するものとみなされ、許容され得ない。

【0048】

動的周波数掃引等温データを、サンプルの分解を排除するための窒素バージ部に25 m mのパラレルプレートを有する歪／応力制御型レオメータ(M C R 501型, A n t o n Paar)により取得した。ディケード(de c a d e)あたり5つの点で0.1～300 rad/sの周波数範囲を180 にて2 mmギャップで使用し、線形粘弹性領域内に歪振幅（約5～15%）を存在させた。組成物の低角周波数（例えば、0.1および0.4 rad/s）における損失正接(tan)は、本明細書において、Maedaら(2007)の研究[Maeda, S., K. Fukunaga, and E. Kamei, "Flow mark in the injection molding of polypropylene/rubber/talc blends," Nihon Reoroji Gakkaishi 35, 293-299 (2007)]と整合させて、単独組成物およびその充填化合物のタイガーマーク発生パフォーマンスのメトリックと定義する。

【0049】

理論によれば、剪断応力が法線応力を超えた場合、先端領域におけるフローは不安定になる。フローマークが発生するか否かは、この領域における法線応力と剪断応力のバランス(tanと関連)によって制御される。この基準の妥当性は、ポリプロピレン／ゴム／タルクブレンドの射出成型で実験により確認された[Maedaら(2007)]。低剪断速度での溶融弾性の向上により、成型部品におけるフローマークの発生が有効に抑制されることがわかった[Maedaら(2007)]。

【0050】

350 mm(長さ)×100 mm(幅)×3 mm(厚さ)の金型を用いて作製される射

50

出成型ブラークを、単独組成物およびその充填化合物の両方について、170 Ton Van Dorn (HT Series) コールドランナー射出成型機を用いて作製した。以下の射出成型条件を使用した：バレル温度：400°F、金型冷却温度：83°F、スクリュー速度：100 rpm、射出速度：25.4 mm/s、充填時間：2.1秒および冷却時間：17.1秒。ランナーサイズは12.7 mmであり、ファンゲート厚さは1.14 mmであり、ゲート幅は82.6 mmであった。すべての場合で、裸眼でのタイガーマークの視認を容易にするため、2重量%の青色マスターbatch濃縮液を単独組成物またはその充填化合物に添加した。材料および条件1組あたり5つのブラークを作製し、結果の再現性は優れていることがわかった。

【0051】

タイガーマーク発生パフォーマンスは、単独組成物およびその充填化合物（先に定義済）の両方に関して（i）ブラーク上にタイガーマークが存在しない、もしくは視認可能でないか、または（ii）タイガーマークの出現距離がゲートから遠くで臨界（critical）距離を越えている（例えば、ゲートと最初のタイガーマークの距離がブラークの全長約75%またはそれより大きい）とき、本発明において「優れている」と定義する。タイガーマーク発生パフォーマンスは、ゲートからブラークの全長の約75%未満のタイガーマーク出現距離でタイガーマークが視認可能である場合、「不合格」と定義する。MF R > 10 dg / 分のインパクトコポリマー・ポリプロピレン組成物では、0.1 rad/s (180°)におけるtan が約5未満（単独組成物）で溶融弾性の向上により、単独組成物およびその充填化合物の両方で優れたタイガーマーク発生パフォーマンスがもたらされることがわかった。また、5~10（最低から最良）のタイガーマーク発生ランキングスケールを、ブラークの目視観察に基づいて以下のとおりに設定した：9~10は「優れている」および5~8「不合格」。

【0052】

成型ブラーク上のタイガーマークの出現距離と低周波数におけるtanとの相関を充填化合物および単独組成物の両方について検証し、それぞれ図4および5に示す。充填化合物では、低周波数（例えば、0.1~0.4 rad/s）におけるtan が小さくなるにつれて、タイガーマーク発生の出現距離がゲートから遠くに移動する（良好）。図4に示した物質はすべて、充填化合物の配合と同じ組成 [すなわち、68.53%の組成物、10%のタルク (C impact 710C, Rio Tinto)、21.32%の耐衝撃性改良剤 (Engage ENR 7467, Dow Chemical Company) および0.15%の酸化防止剤 B225] からなり、同じ押出機条件を用いて作製されているため、充填化合物のタイガーマーク発生の出現距離の差は、ベース組成物のレオロジー（低周波数におけるtan）の差を反映する。図4において、350 mmの出現距離に対応するデータ点は、タイガーマーク発生が観察されなかつことを示す。このようなデータ点は、充填化合物の本発明の組成物IおよびIIIに対応する。本発明の組成物IおよびIIIが、指定した射出成型条件 (25.4 mm/s) だけでなく、広範な条件範囲内（例えば、12.7~88.9 mm/sの射出速度を12.7 mm/s距離で試験した）においても、なんらタイガーマーク発生の徴候を示さなかつことは注目に値する。

【0053】

図5において、単独組成物の0.1 rad/s (180°)におけるtan の関数としてのタイガーマークの出現距離の相関が、充填化合物のもの（図4）と一方向的に (directional)類似していることを示す。本発明の組成物IおよびIIIは、25.4 mm/sの射出速度でなんらタイガーマーク発生の徴候を示さなかつた（プロットの解釈上、出現距離はブラークの長さ、すなわち350 mmとして示される）だけでなく、広範な射出速度範囲 (12.7~88.9 mm/s) でタイガーマーク発生が観察されなかつた。

【0054】

I C P組成物のXS画分の重量パーセンテージ（ゴム状コポリマーおよびマトリックス

10

20

30

40

50

両方のキシレン可溶分の寄与分を含む)を、200mlのキシレン中に2gの組成物を使用し、ASTM D 5492に従って測定した。組成物のXIS画分パーセンテージを、100からXSパーセンテージを引いた差として求めた。

【0055】

アセトン沈殿キシレン可溶分画分(XS AP)を、以下の方法に従って測定した: 300mlの事前に濾過したアセトンを1000ml容フラスコに注入する。ASTM D 5492に従って回収した100mlのXS濾液を、アセトンを入れたフラスコに添加した。フラスコを2分間激しく振り、続いて、系を少なくとも15分間静置した。乾燥させたフィルターをあらかじめ計量した後、きれいな漏斗内に配置し、1000ml容フラスコの沈殿物をアセトンから濾過する。きれいなアセトンを数回すすいで、できるだけ多くのポリマーを回収し、すべての残留キシレンを除去した。次いでフィルターを65°の炉内で、低真空下、N₂ページを伴って1時間乾燥させた。続いてフィルターを取り出し、乾燥デシケータに30分間入れた後、再度計量した。フィルター上に堆積した物質をXS AP画分(またはICP組成物のガム状または非晶質部分)とした。XS AP(コボリマーの非晶質部)画分のパーセンテージは以下のようにして計算した:

10

【数1】

$$\% \text{ XS AP} = \frac{2A}{S} \times 100$$

式中:

20

A = ガム状(非晶質)物質とフィルターの重量 - フィルターの重量。

S = サンプルサイズ(コボリマーとマトリックス両方のXS寄与分を含む全XS画分の回収のために、ASTM D 5492湿式分画の実施のために200mlのキシレンに最初に添加された出発サンプル/組成物の重量(単位:グラム))。

【0056】

特定の種、例えば、組成物のXS AP画分およびXIS画分のI.V.をテトラリン中で135°にて、Desreux-Bischoff希釈粘度計(Ubbelohdeタイプ)を使用し、0.7g/1tの濃度(23°における濃度)を有する溶液で測定した。

30

【0057】

メルトフロー率(MFR; 単位はg/10分またはdg/分)をASTM D 1238のとおりに、2.16kgの負荷量を用いて230°で測定した。1パーセントの割線曲げ弾性率を、23°でASTM D 790に従って測定した。ノッチ使用アイゾット(Notch Izod)衝撃強度を、23°でASTM D 256に従って測定した。引っ張り特性(例えば、降伏点および降伏応力における歪%)をASTM D 638-08に従って測定した。各物理試験値を10連で取得し、平均値を報告する。

30

【0058】

高速計装化衝撃(IIMP)特性を、4インチの直径および0.125インチの厚さを有する円形衝撃ディスクを用いてASTM D 3763-08に従って測定した(各試験について10連で測定した)。ディスクは射出成型プロセスよりASTM D 4001に従って作製した。22.49kgのストライカー質量を使用した。衝撃高度は0.39mであり、衝撃速度は2.76m/sであった。-20°での測定を、Ceast衝撃強度測定機を用いて実施した。

40

【0059】

他の実施形態によれば、本開示により、衝撃、剛性、流動性などの良好な特性バランスを示すとともに、熱可塑性オレフィン(TPO)組成物に組み込んだ場合に従来のICPポリマー組成物と比べて向上した美観パフォーマンス、例えば、光沢、タイガーマーク発生の低減、表面欠陥の低減、およびダイスウェル(溶融弾性)の改善を示すインパクトコポリマープロピレン(ICP)組成物が提供される。本明細書において論考しているように、ICPは、物質剛性のための高いアイソタクチック性を示す高度に結晶性のホモポリ

50

マー・ポリ・プロピレンマトリックス（プロピレン以外の（コ）モノマー単位が5重量%未満である）と、TPOに組み込むことができるICPポリマー組成物が得られる選択された特性のEPR含有量を有するEPR分散相とを含み得る。さらに、ICP組成物は、高い反応器メルトフロー（通常、少なくとも65～70g/10分）を有し、比較的高いEPR負荷量で部品が高い最終c-TPO粘度と薄肉化（軽量化のため）を兼ね備えることを可能にする特異なポリマー属性をもたらす。得られるICP組成物は、ICPまたは最終のTPOにおける他の成分の必要性が低減される卓越した物性バランスを有する。例えば、ICPは、化合物において優れた低温アイソットパフォーマンスを示し得る。かかるTPOは、耐衝撃特性が必要とされるプラスチック物品、特に大型の押出し成型プラスチック物品、例えば、大型の自動車部品、例えばバンパー・フェイシアの製造のために使用され得る。

10

【0060】

一部の特定の実施形態によれば、ICP組成物は、該組成物の75%～90重量%のポリプロピレン系マトリックスと、該組成物の8%～25重量%のエチレンプロピレンコポリマーゴム（EPR）相とを含み得、該EPR相は、35%～45重量%のエチレン、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より多いキシレン可溶分（XS）含有量、および6.5g/dLより高い固有粘度（I.V.）を含む。ICP組成物の種々の実施形態によれば、該組成物は、15～125g/10分のMFRおよび0.1rad/s（180°で）で5.0未満のtanδを有し得る。該組成物の種々の実施形態によれば、ポリプロピレン系マトリックス相は高いメルトフロー率（MFR）を有し得る。例えば、一部の特定の実施形態では、ポリプロピレン系マトリックス相のMFRは125g/10分より大きくてよい。他の実施形態によれば、MFRまたはポリプロピレン系マトリックスは、200g/10分より大きい、または225g/10分より大きい、またはさらには250g/10分より大きくてよい。

20

【0061】

本明細書に記載のICP組成物の種々の実施形態によれば、ICP組成物は、8%～25重量%またはさらには10%～15重量%のEPR分散相含有量を有し得る。従来のICP組成物とは対照的に、本開示のICP組成物はEPR相が高I.V.（テトラリン）を示し得る。例えば、一部の特定の実施形態によれば、ICP組成物は、6.5dL/gより高いI.V.を有するEPRを有し得る。他の実施形態では、ICP組成物は7.0dL/gより高いかまたは7.0dL/gであるI.V.を有するEPRを有し得、特定の実施形態では、ICP組成物は7.0dL/g～8.0dL/gの範囲のI.V.を有するEPRを有し得る。さらに他の実施形態では、ICP組成物は、7.0dL/g～7.5dL/gまたはさらには7.1dL/g～7.3dL/gの範囲のI.V.を有するEPRを有し得る。種々の実施形態によれば、EPR相は、ICPおよびICPを用いて作製された組成物の全体的な特徴が改善され得る他の特徴を示し得る。例えば、一部の特定の実施形態によれば、EPR分散相はプロピレン高含有であり、35%～45重量%またはさらには（or event）37%～42重量%のC₂含有量を有し得る。さらに、種々の実施形態によれば、EPR分散相は、従来のICPポリマー組成物に使用されるEPR相と比べて高いキシレン可溶分（XS）含有量（アセトン沈殿法を用いて決定した時）を有し得る。例えば、一部の特定の実施形態では、EPR相のXS含有量は、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より大きくてよい。他の実施形態では、EPR相は、10wt%～15wt%またはさらには12wt%～15wt%のXS含有量を有し得る。

30

【0062】

種々の実施形態によれば、本開示のICP組成物は、従来のICP組成物と比べて改善された特性を示し得る。例えば、ICP組成物は、低角周波数において特異で差別的なレオロジー応答を有し、この周波数において弾性の増大をもたらし得る。例えば、本明細書に記載の一部の特定の実施形態によるICP組成物は、低角周波数において従来のICP組成物と比べて増大した貯蔵弾性率（G'）を示し得る。特定の実施形態では、ICP組

40

50

成物は、 0.1 rad/s の角周波数 (180°) において 100 Pa より大きい、またはさらには 0.1 rad/s の角周波数 (180°) において 150 Pa より大きい貯蔵弾性率 (G') を有し得る。図 6 は、いくつかの従来の ICP 組成物の角周波数の関数としての貯蔵弾性率 (G') を、本開示の一実施形態による組成物の貯蔵弾性率と比較して示す（三角のデータ点でのプロット参照）。他の実施形態によれば、低角周波数における弾性の増大は、特定の角周波数におけるタンデルタ ($\tan \delta$) 値の減少によって示され得る。一部の特定の実施形態によれば、本開示の ICP 組成物は、 0.1 rad/s の角周波数 (180°) において 5.0 未満の $\tan \delta$ 値を有し得る。他の実施形態では、ICP 組成物は、 0.1 rad/s の角周波数 (180°) において 2.0 未満の $\tan \delta$ 値を有するもの、またはさらには 0.1 rad/s の角周波数 (180°) において 1.0 未満の $\tan \delta$ 値を有し得る。図 7 は、いくつかの従来の ICP 組成物の角周波数の関数としてのタンデルタ値を、本開示の一実施形態による組成物のタンデルタと比較して示す（三角のデータ点でのプロット参照）。

10

【0063】

種々の実施形態によれば、本開示の ICP 組成物は、高メルトフロー (MF) において従来の ICP 組成物と比べて卓越したダイスウェル比を有し得る。ダイスウェル比は、ASTM D3835-08 : Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer に従って、 180° の温度で、長さと直径の比（長さ / 直径）が $10 / 1$ であるダイ幾何構造を用いて測定され得る。

20

【0064】

一部の特定の実施形態によれば、ICP 組成物は、 $66 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の MF および 225 1/s の見かけ剪断速度で 1.0 より大きいダイスウェル比を有し得る。種々の実施形態において、ICP 組成物は、 225 1/s の見かけ剪断速度で 1.2 より大きい、 225 1/s の見かけ剪断速度で 1.4 より大きい、 225 1/s の見かけ剪断速度で 1.5 より大きい、 225 1/s の見かけ剪断速度で 2.0 より大きい、 225 1/s の見かけ剪断速度で 2.8 より大きい、 225 1/s の見かけ剪断速度で 3.5 より大きい、またはさらには 225 1/s の見かけ剪断速度で 4.1 より大きいダイスウェル比を有し得る。一部の特定の実施形態では、 $70 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ またはそれより大きい MF を有する ICP 組成物は、 225 1/s の見かけ剪断速度で $1.0 \sim 5.0$ 、例えば、 $2.8 \sim 5.0$ などのダイスウェル比を有し得る。

30

【0065】

種々の実施形態によれば、本開示の ICP 組成物は、従来の ICP 組成物と比べて高い結晶性 / アイソタクチック性指数を有し得る。種々の実施形態によれば、本明細書に記載の ICP 組成物は、XIS について 96% より大きい結晶性 / アイソタクチック性指数を有し得る。例えば、種々の実施形態によれば、ICP 組成物は、XIS について $96.0\% \sim 96.5\%$ の範囲の結晶性 / アイソタクチック性指数を有し得る。

【0066】

種々の実施形態によれば、本開示の ICP 組成物は $15 \text{ g} / 10 \text{ 分} \sim 125 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の MFR を有し得る。他の実施形態によれば、本明細書に記載の ICP 組成物は $50 \text{ g} / 10 \text{ 分} \sim 125 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の MFR を有し得る。

40

【0067】

種々の実施形態によれば、本開示の ICP 組成物は、従来の ICP 組成物と比べて低減された揮発性有機化合物 (VOC) 含有量を有し得る。ICP 組成物は、静的排出総量 (static total emission) により、従来の ICP 組成物と比べて 60% 低くてもよい低減された VOC 含有量を示し得る。ICP 組成物の種々の実施形態は、業界標準の PV 3341 または VDA 277 によって測定したとき、 $240 \mu \text{g C/g}$ 未満； $100 \mu \text{g C/g}$ ；またはさらには $30 \mu \text{g C/g}$ 未満の VOC 含有量を有し得る。

50

【0068】

高EPR含有量を有し、高I.V.を有する本明細書に記載のICP組成物の種々の実施形態の有益性の一例としては、高EPR含有量のICP組成物を他のポリプロピレンポリマー組成物と配合して、所望のEPR含有量を有するブレンド型ポリマー組成物を作製することが可能であることが挙げられる。例えば、種々の実施形態によれば、本開示により、25%～99重量%の種々の実施形態の任意の本明細書に記載のICPポリマー組成物と1%～75重量%の第2のポリプロピレンポリマー組成物とを含むブレンド型ポリマー組成物が提供される。一部の特定の実施形態では、第2のポリプロピレンポリマー組成物は高結晶性高MFRホモポリプロピレン(HPP)を含み得る。一部の特定の実施形態によれば、第2のポリマー組成物は、100g/10分より大きい、またはさらには110g/分より大きいMFRを有するHPPであり得る。特別な実施形態では、HPP組成物は100g/10分～150g/分の範囲のMFRを有し得る。高EPR含有量のICP組成物を、例えば第2の高結晶性高MFR HPPとブレンドすることにより、最終ブレンドのEPRが制御され、希釈され得る(ICP組成物のEPRと比べて)。表3に示されるように、本明細書に記載のICP組成物と市販の高結晶性高MFR HPP(例えば、120g/10分のMFR)の、1.0wt%～13wt%の範囲の最終ブレンドEPR含有量を有する無希釈ブレンドが作製され得る。種々の含有量のICPとHPPポリマー組成物をブレンドすることにより、得られるブレンドは、所望のレオロジー特性、例えば、tanおよび/またはダイスウェル比を有するものになり得る。特に、市販のICP組成物と同等のレオロジー特性を有するブレンド型ポリマー組成物が製造され得る。この方法により、多様なレオロジー特性を示すポリマー組成物が、ICP組成物と適切な量の容易に入手可能なHPPポリマー組成物から容易に製造され得る。

10

20

30

【表3】

表3: ブレンド型ポリマー組成物

ICP組成物(wt%)	HPP組成物, MFR 120g/10分.(wt%)	最終ブレンド, EPR含有量(wt%)
100	0	13
75	25	9.8
65	35	8.5
50	50	6.5
25	75	3.3

【0069】

本開示のさらに他の実施形態により、熱可塑性オレフィン(TPO)組成物、例えば、改善された特性、例えば、タイガーマーク発生の低減および高光沢などを示す製造物品の生産を可能にする特性を有するTPO組成物を提供する。種々の実施形態によれば、TPO組成物は60%～70重量%のICP組成物、例えば、本明細書に記載の任意のICP組成物；15%～20重量%のエラストマー、例えば、ポリオレフィンエラストマーまたは既知の他のエラストマー組成物；ならびに15%～20重量%のフィラー、例えば、タルク、ガラス纖維、炭素纖維、ウォラストナイト、オキシ硫酸金属塩(MOS)などおよび他の市販の有用なフィラー組成物(フィラー物質の種々の組合せを含む)を含み得る。

40

【0070】

TPO組成物の種々の実施形態によれば、TPO組成物はICP組成物を含み得、該ICP組成物は該組成物の75%～90重量%のポリプロピレン系マトリックスと、該組成物の8%～25重量%のエチレンプロピレンコポリマーゴム(EPR)相とを含み得、該EPR相は、35%～45重量%のエチレン、アセトン沈殿法によって決定したとき8wt%より多いキシレン可溶分(XS)含有量、および6.5g/dLより高い固有粘度(I.V.)を含む。ICP組成物の種々の実施形態によれば、該組成物は、15～125g/10分のMFRおよび0.1rad/sにおいて(180で)5.0未満のtanを有し得る。該組成物の種々の実施形態によれば、ポリプロピレン系マトリックス相が高いメルトフロー率(MFR)を有し得る。例えば、一部の特定の実施形態では、ポリプロ

50

ロピレン系マトリックス相のMFRは125g / 10分より大きくてもよい。TPO組成物の種々の実施形態に適した他のICP組成物は本明細書において詳細に記載している。TPO組成物の一部の特定の実施形態によれば、TPO組成物は60%~65重量%のICP組成物、17%~20重量%のポリオレフィンエラストマーおよび17%~20重量%のフィラー、例えばタルク(C衝撃グレードタルクなど)などを含み得る。本明細書におけるTPO組成物の種々の実施形態に有用な好適なポリオレフィンエラストマー組成物としては、例えば、ENGAGE(商標)もしくはAFFINITY(商標)Polyolefin Elastomer(The Dow Chemical Company, Midland, Michiganから市販);またはEXACT(商標)、VERSIFY(商標)もしくはVISTAMAXX(商標)(ExxonMobil Chemical(Houston Texas)製)が挙げられ得る。
10

【0071】

ICP組成物を含むTPO組成物の種々の実施形態は、市販のTPO組成物および市販のICP組成物で作製されたTPO組成物と比べて改善された機械的特性、衝撃特性およびレオロジー特性を示し得る。例えば、TPO組成物は、曲げ弾性率、MFR、破断伸び、ノック使用アイソット衝撃(RT)および/または多軸衝撃から選択される1つまたはそれより多くの機械的特性および/または衝撃特性における改善を示し得る。また、TPO組成物は、1つまたはそれより多くのレオロジー特性における改善、例えば、従来のTPO組成物と比べて低いtanによって証明される弾性の増大を示し得る。例えば、種々の実施形態によれば、本明細書に記載のTPO組成物は、0.1rad/sの角周波数(180°)において3.0未満、またはさらには0.1rad/sの角周波数(180°)において2.0未満、さらには0.1rad/sの角周波数(180°)において1.5未満のtanを有し得る。一部の特定の実施形態では、TPOは0.1rad/sの角周波数(180°)において0.5~3.0またはさらには0.1rad/sの角周波数(180°)において0.5~2.0の範囲のtan、さらには0.1rad/sの角周波数(180°)において0.5~1.5の範囲のtanを示し得る。
20

【0072】

種々の実施形態によれば、本明細書に記載のTPO組成物は改善されたレオロジー特徴、例えば、高光沢および/またはタイガーマーク発生の低減という特性を示し得る。本明細書に記載のように、大型製造物品の射出成型は、フローマークという欠点を有する場合があり得る(多くの場合、タイガーマーク発生と称され、これは、大型の射出成型物品の表面上の縞模様がそのように見えるからである)。TPO組成物を大型金型内に射出したとき、射出速度、溶融温度、金型温度などによってもたらされ得るフローの差により、TPO組成物が金型内の遠くに(すなわち、射出ゲートから遠く)に流れるにつれて成型物品表面においてタイガーマーク発生がもたらされ得る。成型物品におけるタイガーマーク発生の低減または排除は大型成型物品に対して所望されている。本明細書に記載のTPO組成物の種々の実施形態によれば、TPO組成物は、350mm×102mmの射出成型プレークを用いて127mm/sの射出速度、205°の溶融温度および10°の金型温度で測定したとき、350mmより大きいタイガーマーク出現距離を有し得る。
30

【0073】

一部の特定の実施形態によれば、本開示のTPO組成物はさらに、1種類またはそれより多くの添加剤を含み得る。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、核剤、酸捕捉剤、ゴム改質剤、ポリエチレン、色素、色みおよび着色料、抗菌剤ならびに他の一般的な添加剤が挙げられ得る。TPO組成物への添加剤の添加によりTPO組成物の1つまたはそれより多くの特性が改変され、該TPO組成物の全体的な物性、レオロジー特性および/または美観特性が改善され得る。
40

【0074】

TPO組成物のさらに他の実施形態は、本明細書に記載のICP組成物と高結晶性高MFRホモポリプロピレン(HPP)を含む第2のポリマー組成物とのブレンドであるICP組成物を含み得る。種々の実施形態によれば、TPO組成物は、60%~70重量%の
50

ブレンド型 I C P 組成物、または他の実施形態では 60 % ~ 65 重量% のブレンド型 I C P 組成物を含み得る。I C P 組成物の好適なブレンドは本明細書において詳細に記載しており、所望の物性およびレオロジー特性を有するブレンドが得られるように I C P 組成物と H P P の比が選択されたものが挙げられ得る。種々の実施形態によれば、T P O 組成物は、25 % ~ 99 重量% の本明細書に記載の任意の I C P 組成物と、高結晶性高 M F R 亦モポリプロピレンを含む 1 % ~ 75 重量% の第 2 のポリマー組成物とのブレンドを含むブレンド型 I C P 組成物を含み得る。

【 0 0 7 5 】

本明細書に記載の種々の実施形態による T P O 組成物は種々の製造物品の成型に適している。例えば、T P O 組成物はペレットに成形され得、次いで、このペレットが即座に、または成型設備に移された後のいずれかで使用され、製造物品に成型され得る。あるいはまた、T P O 組成物が配合され、次いで直接、成型プロセスに供され、製造物品が生産され得る。したがって、本開示の一部の特定の実施形態は、本明細書に記載の種々の実施形態による T P O 組成物を含む製造物品を包含している。本明細書に記載のように、製造物品は、該物品が成型物品になるように成型プロセスによって生産され得る製造物品であり得る。成型プロセスの例としては射出成型が挙げられる。T P O 組成物の種々の実施形態は、T P O 組成物の所望の成型機能をもたらし得る T P O 組成物の物性またはレオロジー特性、例えば、成型物品の表面におけるタイガーマーク発生の低減などのため、射出成型に適していてもよい。種々の実施形態によれば、成型物品は、射出成型プロセスによって成型され得る任意の物品であり得る。一部の特定の実施形態では、成型製造物品は大型物品であり得る。一部の特定の実施形態では、成型製造物品は自動車部品、例えば、成型プラスチック内装部品または外装部品、例えばバンパーフェイシアなどであり得る。本明細書に記載のように、大型の射出成型物品はタイガーマーク発生および / または低光沢を起こし易くてもよく、本明細書に記載の T P O 組成物は、高光沢を有する、および / または物品表面におけるタイガーマーク発生が低減もしくは排除された成型物品の生産に有用であり得る。

【 0 0 7 6 】

本開示のさらに他の実施形態は、インパクトコポリマー・ポリプロピレン (I C P) 組成物、例えば、種々の実施形態の任意の本明細書に記載の I C P 組成物の作製方法を包含している。一部の特定の実施形態によれば、該方法は、少なくとも 1 つのバルク重合反応器もしくは気相重合反応器またはその組合せを備えた第 1 段階において、チーグラー・ナッタ触媒の存在下でプロピレンを重合させ、ポリプロピレン系マトリックス、例えば、125 g / 10 分より大きいメルトフロー率 (M F R) を有するマトリックスを作製する工程 ; 脱気し、次いで、第 1 段階のポリプロピレン系マトリックス相を、少なくとも 1 つの気相反応器を備えた第 2 段階に移行させる工程 ; および第 2 段階において、該ポリプロピレン系マトリックスの存在下でエチレンプロピレンゴム (E P R) 相を重合させて該ポリプロピレン系マトリックス相中に分散された E P R 相を作製し、インパクトコポリマー・ポリプロピレン組成物を作製する工程を含み、該 E P R 相は 35 % ~ 45 重量% のエチレンを含んでおり、アセトン沈殿法によって決定したとき 8 w t % より多いキシレン可溶分 (X S) 含有量、および 6 . 5 d L / g より高い固有粘度 (I . V .) を有し、該ポリプロピレン系マトリックスは I C P 組成物の 75 % ~ 90 重量% を構成しており、該 E P R 相は I C P 組成物の 8 % ~ 25 重量% を構成しており、I C P 組成物は 15 ~ 125 g / 10 分の M F R および 0 . 1 r a d / s (180) で 5 . 0 未満の tan を有する。記載の方法は、本明細書に記載の任意の I C P 組成物の作製に適している可能性がある。

【 0 0 7 7 】

一部の特定の実施形態によれば、該方法はさらに、I C P 組成物を T P O 組成物に組み込むことを含み得る。例えば、一部の特定の実施形態では、該方法はさらに、I C P 組成物を、エラストマー、例えば、本明細書に記載のポリオレフィンエラストマーおよび本明細書に記載のものなど添加剤、例えば限定されないがタルクとブレンドして T P O 組成物を作製することを含み得る。一部の特定の実施形態では、該方法はさらに、T P O 組成物

10

20

30

40

50

をペレット化してペレット化TPO組成物を形成することを含み得、ペレット化TPO組成物は、次いで保存され得る、および／または成型設備に搬送され得る。

【0078】

種々の実施形態において、該方法はさらに、TPO組成物を製造物品、例えば、本明細書に記載の任意の製造物品に形成することを含み得る。TPO組成物は製造物品に、成型プロセス、例えば射出成型プロセスによって成形され得る。TPOは、TPO組成物の配合直後に製造物品に変換してもよく、あるいはまた、TPOを最初にペレットまたは他の適当な形状に成形し、次いで、ペレットを溶融させ、それを成型プロセスに使用することにより、例えばペレットを溶融させ、それを射出成型プロセスに供することにより製造物品に変換してもよい。

10

【0079】

本明細書および添付の特許請求の範囲で用いる場合、単数形“a”、“and”および“the”は、本文中にそうでないことを明示していない限り複数の指示対象物を包含している。したがって、例えば、“a polymer(ポリマー)”に対する言及は1つまたはそれより多くのポリマーを包含している。

【0080】

特に記載のない限り、本明細書および特許請求の範囲で用いている成分の量、時間、温度などを示す数値はすべて、すべての場合において用語「約」によって修飾されていると理解されたい。したがって、そうでないことを記載していない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に示された数値パラメータは、本開示によって得ようとする所望の特性に応じて異なり得る近似値である。控えめに言っても、均等論の適用を特許請求の範囲に限定する試みとしてではなく、各数値パラメータは少なくとも、報告した有効数字の数値に鑑みて通常の丸め手法を適用することにより解釈されたい。本発明の広い範囲を示す数値範囲およびパラメータが近似値であるとはいえ、具体的な実施例に示した数値は可能な限り厳密に報告している。しかしながら、いずれの数値にも、それぞれの試験測定値にみられる標準偏差に必然的に由来する一定の誤差が内在的に含まれ得る。

20

【0081】

本明細書に記載の数値範囲にはいずれも、該範囲に含まれされるあらゆる下位範囲が含まれることを意図していることを理解されたい。例えば、「1～10」の範囲には、記載の最小値1～記載の最大値10の間（両端を含む）の、すなわち、1またはそれより大きい最小値および10またはそれより小さい最大値を有するあらゆる下位範囲が含まれることを意図する。また、特に記載のない限り、組成物中の成分のパーセンテージは重量パーセントとして示している。

30

【0082】

本発明は、本明細書に開示した具体的な組成、成分またはプロセス工程に限定されることは理解されよう。それは、これらが異なり得るからである。また、本明細書で用いている専門用語の使用は具体的な実施形態を説明する目的のためにすぎず、限定を意図するものではないことも理解されよう。本明細書において特定した特許、刊行物または他の開示内容はいずれも、特に記載のない限り、引用によりその全体が本明細書に組み込まれるが、組み込まれる内容が本文書の定義、記載または本明細書に明示した他の開示内容と矛盾しない範囲内である。そのため必要な程度まで、本明細書に示した表現の開示は、引用により本明細書に組み込まれる任意の矛盾する内容より優先される。引用により本明細書に組み込まれると記載しているが本文書の定義、記載または本明細書に示した他の開示内容と矛盾する任意の内容またはその部分は、組み込まれる内容と本文書の開示内容とで矛盾が生じない範囲内においてのみ組み込まれる。本出願人は、引用により本明細書に組み込まれる任意の主題またはその一部分を明示するために本明細書を補正する権利を有する。

40

【実施例】

【0083】

実施例

50

次に、本開示を、以下の表および図にまとめている以下の非限定的な例において説明する。本開示を実証する実施例を以下の表4～7および図1～3に含めている。開示した実施例の観察結果の一例を挙げる：

【0084】

表4は、EPR相とプロピレン系マトリックスのI.V.比が>4では、大型ゲル分率が驚くほど低い（「優れた」ゲル性能）とともにタイガーマーク発生パフォーマンスも同時に優れている（0.1rad/sにおけるtan<5；180°）ことを示す。先に記載したように、EPR相のI.V.は、本明細書では、アセトンで沈殿させたキシレン可溶分画分のI.V.と定義する。プロピレン系（マトリックス）相のI.V.は、本明細書では、実験により確認した組成物のXIS部分のI.V.で近似する。所与の組成物MFRにおいて、低周波数（0.1rad/s, 180°）におけるtanは、該組成物の種々の分子特徴の組合せ（例えば、ゴム状コポリマーの含有量%、EPR相とHPP相のI.V.比、ゴム相のコモノマーの組込みおよび組成、マトリックス相およびゴム相のMW、マトリックス相およびゴム相のMWDなど）を反映する。

10

【0085】

表5～6において、同一の押出機条件、スクリューの型およびフィルター媒体では、本発明の組成物は、優れたタイガーマーク発生パフォーマンスを有する同様のMFRおよびI.V.比の比較組成物（例えば、スラリー／溶媒法で作製されたもの）と比べて有意に低減された大型ゲル分率を（優れたタイガーマーク発生パフォーマンスを兼ね備えて）有することが観察される。本発明の組成物は、驚くべきことに、スラリー／溶媒法で作製された同様のMFR、I.V.比およびタイガーマーク発生パフォーマンス（同様の低周波数tan）の比較組成物と比べて、サイズが>500ミクロンのゲルの少なくとも90%の低減（有意な低減）を示す。新型のフィルター媒体（例えば、FMF）を使用した場合であっても、本発明の組成物は、驚くべきことに、比較組成物と比べて有意に小さい大型ゲル分率を有する（表5）。

20

【0086】

表7は、本発明の組成物が充填化合物において、優れたタイガーマーク発生パフォーマンスおよび高いゲル分率を示す比較組成物（例えば、スラリー／溶媒法で作製された組成物）と比べて同等または改善された機械的特性を有することを示す。

30

【0087】

図1～3は、本発明の組成物の動的レオロジーフローカーブの例を、従来の（比較）組成物と比較して示す。同様の粘度フローカーブでは、本発明の組成物は従来の組成物と比べて同様または改善された溶融弾性を有し、優れたタイガーマーク発生パフォーマンスがもたらされていることに注目されたい。低周波数におけるタンデルタの最大値は、弾性応答（高いMW種と関連している）の良好な指標であり、金型内で流動先端を安定化させ、タイガーマークの発生を遅延させる。

【0088】

表4：例示的な本発明の組成物と比較組成物のまとめ

【表4】

組成物	状態	反応器の方法	MFR (dg/分)	I.V. (XS AP) / I.V. (XIS)	0.4 rad/s, 180°Cにおける タンデルタ
I	本発明	バルク／気相	139	7.9	3.1
II	比較	スラリー／溶媒	116	7.3	2.8
III	本発明	バルク／気相	16	4.8	3.4
IV	比較	スラリー／溶媒	17	4.4	3.7
V	比較	バルク／気相	16	1.9	5.7
VI	本発明	バルク／気相	97	5.5	4.2
VII	比較	バルク／気相	95	2.7	18

10

20

組成物	状態	反応器の方法	0.1 rad/s, 180°Cにおける タンデルタ	タイガーマーク発生 パフォーマンス	大型ゲル分率
I	本発明	バルク／気相	1.5	優れている	優れている
II	比較	スラリー／溶媒	1.3	優れている	劣っている
III	本発明	バルク／気相	3.0	優れている	優れている
IV	比較	スラリー／溶媒	3.1	優れている	劣っている
V	比較	バルク／気相	11.0	劣っている	優れている
VI	本発明	バルク／気相	2.4	優れている	優れている
VII	比較	バルク／気相	39.7	劣っている	優れている

表中

I . V . (X S A P) / I . V . (X I S) 比は、組成物のゴム相と H P P マトリックス相の粘度比で近似しており、大型ゲルは約 5 0 0 ミクロンより大きいサイズの粒子と定義する。

表1のデータはすべて、30 mm の二軸スクリュー押出機により 60 メッシュスクリーンを用いて調製したサンプルに対応している。レオロジーパラメータに対するメッシュサイズの効果は取るに足らないことがわかった。

【0089】

30

表5：30 mm の二軸スクリュー押出機で配合した本発明の組成物と比較組成物のゲル分率（> 5 0 0 ミクロン）およびすべての粒子（約 1 ~ 1 7 0 0 ミクロン）分率（キャストフィルム 1 m²あたり）。サンプルはすべて、同じ押出機条件で配合した（表1参照）。タイガーマーク発生の等級分け：5 ~ 1 0 （最低から最良）、9 ~ 1 0 : 「優れている」、5 ~ 8 : 「不合格」（許容され得ない）。

【表5】

組成物	状態	メッシュサイズ	ゲル(>500ミクロン)/m ² フィルム	タイガーマーク発生の等級	
I	本発明	60	257	10	
VI	本発明	60	153	9	
II	比較	60	2606	10	
VII	比較	60	3	6	
I	本発明	200	38	10	10
II	比較	200	721	10	
I	本発明	75 AL3 FMF	21	10	
II	比較	75 AL3 FMF	306	10	
III	本発明	60	101	10	
IV	比較	60	1406	10	
V	比較	60	2	5	
III	本発明	200	15	10	
IV	比較	200	366	10	20
III	本発明	75 AL3 FMF	11	10	
IV	比較	75 AL3 FMF	96	10	

【0090】

表6：38mmの単軸スクリュー押出機で配合した本発明の組成物と比較組成物のゲル分率(>500ミクロン)およびすべての粒子(約1~1700ミクロン)分率(キャストフィルム1m²あたり)の比較。サンプルはすべて、同じ押出機条件で配合した(表2参照)。タイガーマーク発生の等級分け：5~10(最低から最良)、9~10：「優れている」、5~8：「不合格」(許容され得ない)。

30

【表6】

組成物	状態	メッシュサイズ	ゲル(>500ミクロン)/m ² フィルム	タイガーマーク発生の等級	
I	本発明	60	313	10	
II	比較	60	1634	10	
I	本発明	200	102	10	
II	比較	200	326	10	
III	本発明	60	139	10	
IV	比較	60	1141	10	40
III	本発明	200	26	10	
IV	比較	200	249	10	

【0091】

表7：充填化合物での本発明の組成物対比較組成物の機械的特性のまとめ。配合(単位：重量%)は：68.53%の組成物、10%のタルク(Cimpact 710C, Rio Tinto)、21.32%の耐衝撃性改良剤(Engage ENR 7467, Dow Chemical Company)および0.15%の酸化防止剤B225

50

である。

【表7】

組成物	状態	MFR(dg/分) - 充填化合物	1%割線弾性率(psi)	23°Cにおけるアイゴット衝撃(ft-lb/インチ)	破断伸び%	降伏ひずみ%	降伏応力(psi)	-20°CでのIIMP総エネルギー(ft-lbs)	-20°CでのIIMPエネルギー最大負荷(ft-lbs)
III	本発明	7.0	177,600	100% NB	237	9.6	3,029	31.1	19.1
IV	比較	7.7	173,200	100% NB	244	9.4	3,011	33.0	20.0
V	比較	8.6	175,800	100% NB	221	9.4	3,048	31.9	19.2
VI	本発明	46	186,900	2.0	33	4.9	2,888	14.3	14.0
VII	比較	43	172,500	1.9	27	4.3	2,606	11.2	11.1

10

【0092】

反応器内ならびに押出機ベースで、プロピレン系マトリックスとプロピレン／エチレンまたは他のプロピレン／-オレフィン耐衝撃性改良剤(ゴム)との異相ブレンドを使用してもよい。また、単軸スクリュー押出機および二軸スクリュー押出機も使用され得る。比較的粗いメッシュワイアスクリーン(例えば、60メッシュ)で充分であり、ほとんどの場合で好ましいが、米国特許出願公開第20080268244A1号に記載のように、より細かいメッシュワイアスクリーンまたはより新型のスクリーン媒体[例えば、金属繊維フェルト(FMF)]もまた使用され得る。

【0093】

好ましい一実施形態において、本開示の組成物は、ゴム相とマトリックス相の高い粘度比の存在にもかかわらず、優れた製品性能属性、例えば限定されないが、タイガーマーク発生パフォーマンス、低ゲル分率、金型内流動性および機械的特性を兼ね備えて(単独組成物または充填化合物のいずれかで)含む。

20

【0094】

粗いメッシュワイアスクリーン(例えば、60メッシュワイアスクリーン)の使用は、単軸スクリューまたは二軸スクリューのどちらでも低ゲル分率がなお得られつつ、大きな加工上の利点(例えば、高い生産速度、フィルター媒体の交換の低頻度、低ダイ圧力など)が得られる。本発明の組成物に固有である、揮発性有機含有量が低いということもまた、成型部品の種々の用途に非常に好都合である。

30

【0095】

本開示のバルク／気相法およびどちらかというと粗いメッシュスクリーン(例えば、60メッシュ)の使用と併せて、組成物のEPR相とHPP相の高い粘度比にもかかわらず優れたタイガーマーク発生パフォーマンスと低ゲル分率を兼ね備えていることは予期されない好都合なことである。

【0096】

優れたタイガーパフォーマンスおよび高いゲル分率を示す(例えば、高い粘度比のため)従来の組成物と比べて、単独組成物またはその充填化合物における機械的特性の保持または改善は反直観的で驚くべきことである。上記の特異な製品性能属性の組と併せて揮発性物質が低レベルであることは予期されないことである。

40

【0097】

反応器内異相ブレンドは押出機異相ブレンドよりも、コスト節約および組成物の異なる相の分散の改善のため好ましい。好ましくは、二軸スクリュー押出機で最良バランスの製品属性がもたらされる。

【0098】

本開示をその具体的な実施形態について説明したが、本発明の数多くの他の形態および変形例が当業者に自明であることは明白であろう。添付の特許請求の範囲および本発明は、一般的に、本開示の真の精神および範囲に含まれるかかるすべての自明の形態および変形例を包含していると解釈されたい。

【図1】

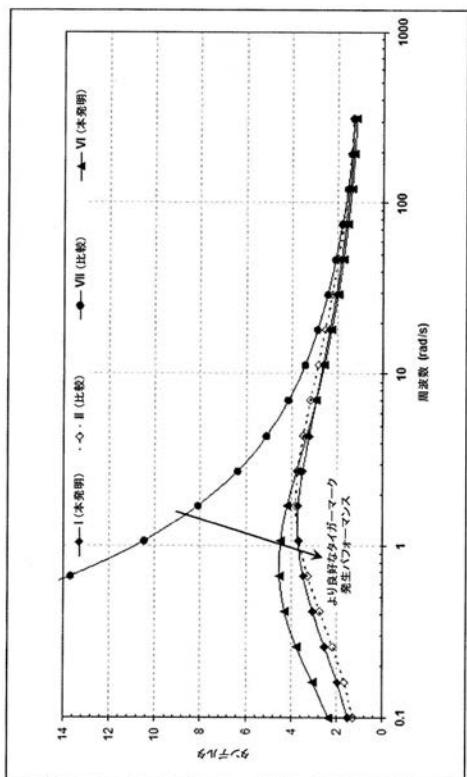


FIG. 1

【図2】

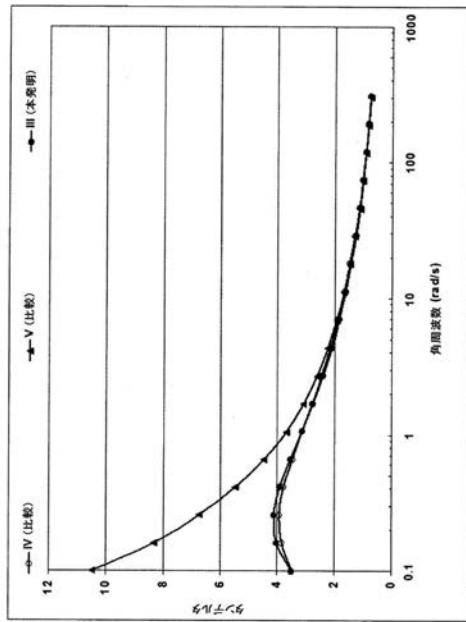


FIG. 2

【図3】

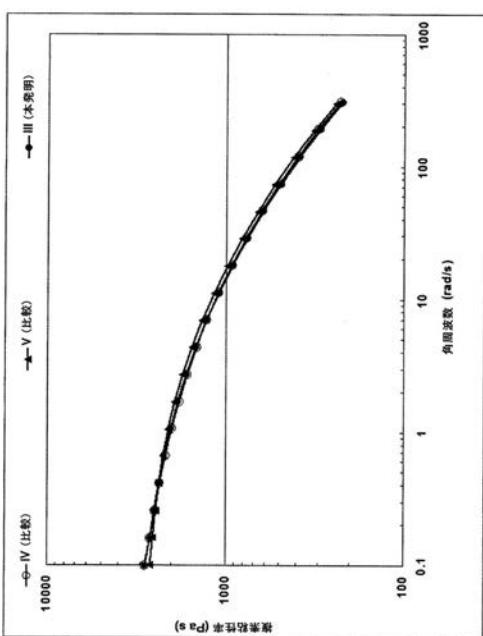


FIG. 3

【図4】

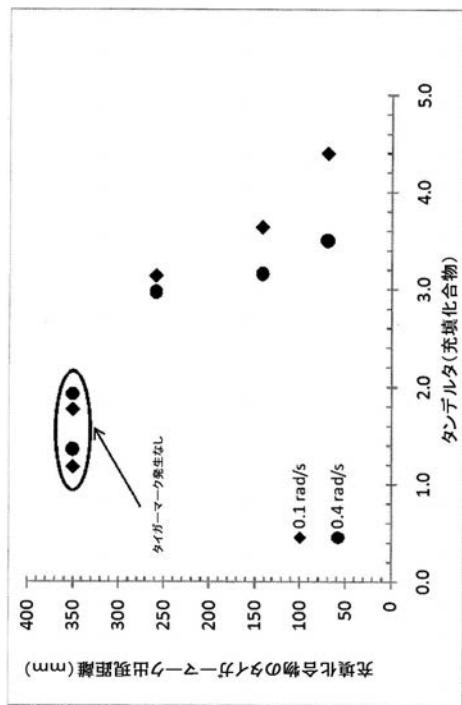


FIG. 4

【図5】

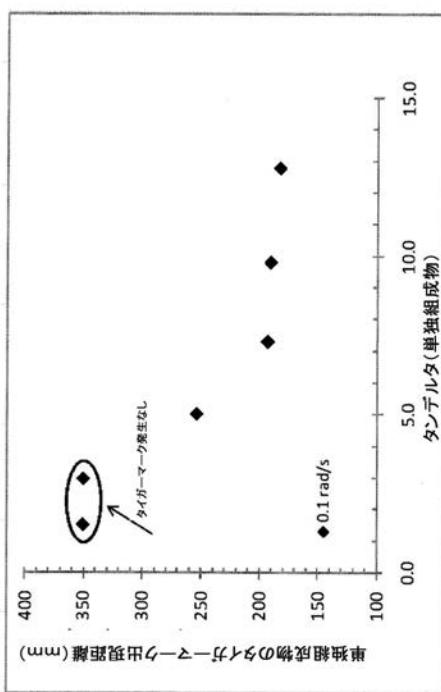


FIG. 5

【図6】

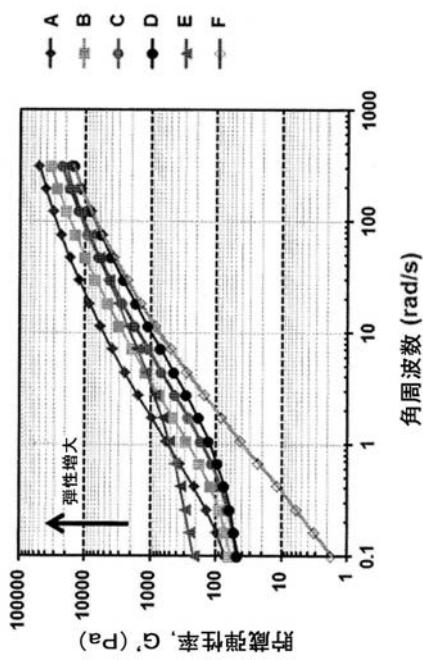


FIG. 6

【図7】

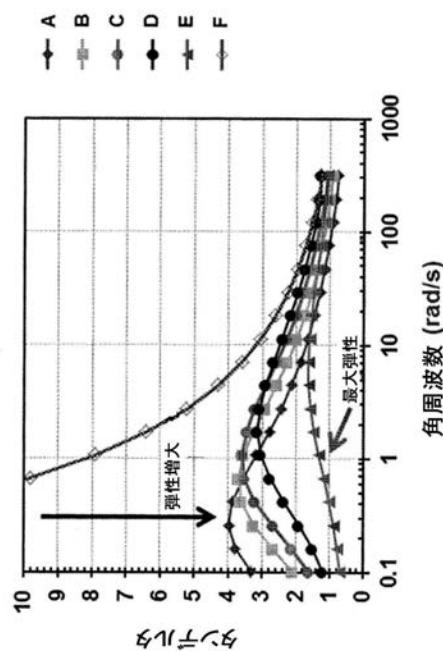


FIG. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US14/72262
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08L 23/10, 23/12, 23/16 (2015.01) CPC - C08L 23/10, 23/12, 23/16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
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 practicable, search terms used) PatSeer (US, EP, WO, JP, DE, GB, CN, FR, KR, ES, AU, IN, CA, INPADOC Data); ProQuest; IP.com; Google/Google Scholar; Impact, propylene, propene, copolymer, ICP, ethylene, ethene, rubber, matrix, phase, disperse, EPR, melt flow rate, melt index, intrinsic viscosity, I.V., ilger mark, flow mark, tan delta, loss tangent, xylene, soluble, insoluble, crystalline, die swell ratio, thermoplastic, talc		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,964,997 B2 (KIKUCHI, O et al.) 15 November 2005; abstract; column 3, lines 51-55; column 5, lines 54-67; column 6, lines 6-82; column 7, lines 7-13; column 11, lines 43-48; claims 1-2, 5	1-29
Y	US 2012/0157599 A1 (DOUFAS, AK et al.) 21 June 2012; abstract; paragraphs [0022], [0024]; figure 4; table 3; claims 1, 6, 10, 15, 17-20	1-29
Y	US 8,552,116 B2 (OKURA, T et al.) 08 October 2013; column 5, lines 14-43	7
Y	US 2004/0097650 A1 (OGAWA, A et al.) 20 May 2004; paragraphs [0020], [0123]; claims 1-2	8-10
Y	US 7,750,081 B2 (RHEE, ASJ et al.) 06 July 2010; abstract; column 4, lines 3-8	11
Y	US 7,863,379 B2 (KAPUR, M et al.) 04 January 2011; abstract; column 13, lines 60-65	12
Y	US 7,935,766 B2 (SHEARD, WG et al.) 03 May 2011; abstract; claim 2	13
Y	US 6,759,465 B1 (SHIMOJO, M et al.) 06 July 2004; abstract; claim 2	16-25
A	US 6,005,034 A (HAYASHIDA, T et al.) 21 December 1999; entire document	1-29
A	US 2012/0302701 A1 (MARTIN, PS et al.) 29 November 2012; entire document	1-29
A	US 2002/0035191 A1 (HIRAKAWA, M et al.) 21 March 2002; entire document	1-29
A	US 2008/0045638 A1 (CHAPMAN, BR et al.) 21 February 2008; entire document	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 04 March 2015 (04.03.2015)		Date of mailing of the international search report 20 MAR 2015
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4900 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 297/08 (2006.01)	C 0 8 F 297/08	
C 0 8 F 10/06 (2006.01)	C 0 8 F 10/06	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(74)代理人 100181674

弁理士 飯田 貴敏

(74)代理人 100181641

弁理士 石川 大輔

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 サレク , ジェフリー エス .

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19103 , フィラデルフィア , マーケット ストリート
1735 , 28ティーエイチ フロア

(72)発明者 マジュースキー , リタ エー .

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19103 , フィラデルフィア , マーケット ストリート
1735 , 28ティーエイチ フロア

F ターム(参考) 4J002 BB03Z BB121 BB12Y BB141 BB14X BB15X DJ046 FD016 FD028 FD077

FD209 GN00

4J026 HA04 HA32 HA40 HA43 HB03 HB04 HB35 HB40 HB43 HB45
HB48 HD03 HD04 HE01
4J100 AA02P AA03P CA01 CA04 CA11 DA09 DA41 DA42 DA43 DA47
DA49 DA50 FA04 FA09 FA18 FA19 FA22 JA28