(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-502800
(P2004-502800A)
(43)公表日　平成16年1月29日(2004.1.29)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08J 3/28	C08J 3/28	CES	4F070
// C08L 23:16	C08L 23:16		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 34 頁）

(21)出願番号	特願2002-507907(P2002-507907)
(86)(22)出願日	平成13年6月27日(2001.6.27)
(85)翻訳文提出日	平成14年12月25日(2002.12.25)
(86)国際出願番号	PCT/EP2001/007307
(87)国際公開番号	WO2002/002658
(87)国際公開日	平成14年1月10日(2002.1.10)
(31)優先権主張番号	00202346.3
(32)優先日	平成12年7月5日(2000.7.5)
(33)優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(71)出願人　501330477
アトフイナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム
ベルギー・ビー－７１８１セネフ・ゾーヌアンデユストリエルシー
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ドブラ，ギ
ベルギー・ビー－６２１０フラスネ－レ－ゴセリエ・リユシヤンドラシヤペル１２
(72)発明者　デユピール，マルク
ベルギー・ビー－７０２２モン・リユモーリスフラメン（アシユ）４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】向上した特性を有するプロピレン共重合体の製造

(57)【要約】
増加した溶融体強度を示すプロピレン共重合体を製造する方法であって、この方法は、チーグラー・ナッタ触媒を用いて重合させたプロピレンとエチレンの共重合体に少なくとも５ＭｅＶのエネルギーを有する電子ビームにより、少なくとも１０ｋＧｒａｙの放射線量で照射し、そして前記照射されたエチレンプロピレン共重合体を溶融させそしてその溶融物を機械的に処理することにより前記エチレンプロピレン共重合体の分子に長鎖分岐を生成させることを含んで成る。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
増加した溶融体強度を示すプロピレン共重合体を製造する方法であって、チーグラー・ナッタ触媒を用いて重合させたプロピレンとエチレンの共重合体を、少なくとも５ＭｅＶのエネルギーを有する電子ビームにより、少なくとも１０ｋＧｒａｙの放射線量で照射し、そして前記照射されたエチレンプロピレン共重合体を溶融させそしてその溶融物を機械的に処理することにより前記エチレンプロピレン共重合体の分子に長鎖分岐を生成させることを含んで成る方法。
【請求項２】
前記電子ビームが少なくとも１０ＭｅＶのエネルギーを有する請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記エチレン－プロピレン共重合体のエチレン含有量が１０重量％以下である請求項１または請求項２記載の方法。
【請求項４】
前記エチレン－プロピレン共重合体のエチレン含有量が約１重量％である請求項３記載の方法。
【請求項５】
前記エチレンプロピレン共重合体がマトリックス相と分散相の不均一相重合体の少なくとも１種である前請求項１－４のいずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記エチレン－プロピレン共重合体がランダムブロック共重合体である請求項１から４のいずれか１項記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、向上した特性、特に高い溶融体強度（ｍｅｌｔ　ｓｔｒｅｎｇｔｈ）を有するプロピレン共重合体、特にプロピレン／エチレンランダム共重合体または不均一相（ｈｅｔｅｒｏｐｈａｓｉｃ）（多相）共重合体、例えばエチレンプロピレンゴム相をプロピレン共重合体マトリックス相（ｍａｔｒｉｘ　ｐｈａｓｅ）中に含んで成る共重合体を製造する方法に関する。本発明は、特に、ポリプロピレン／エチレンランダム共重合体または不均一相共重合体に高エネルギーの電子ビームを照射することにより向上した特性を有するポリプロピレン／エチレンランダム共重合体または不均一相共重合体を製造する方法に関する。
【０００２】
プロピレン共重合体樹脂は多種多様な用途で用いられている。しかしながら、線状のプロピレン共重合体樹脂はメルトインデックス（ｍｅｌｔ　ｉｎｄｅｘ）が高い時に低い溶融体強度を示すと言った問題があり、それが理由でそれらは加工が困難なことからそれらをいろいろな用途で用いることが制限されている。例えば、プロピレン共重合体を電子ビームで照射するとプロピレン共重合体の溶融体強度が高くなることは本技術分野で知られている。電子ビームによりプロピレン共重合体を照射するとプロピレン共重合体の分子構造が有意に変化することが知られている。プロピレン共重合体を照射すると結果として鎖切断とグラフト化（または分岐）が同時に起こり得る。チーグラー・ナッタ触媒を用いて製造された線状ポリプロピレン共重合体分子を照射線量を特定レベル以下にして照射すると、遊離末端長鎖分岐（さもなければ長鎖分岐として知られる）を有する変性された重合体分子を製造することができる。
【０００３】
そのような長鎖分岐が生成するとポリプロピレンの流動挙動が劇的に変化し、例えば伸長粘度およびせん断粘度などが劇的に変化することが知られている。
【０００４】
ヨーロッパ特許出願公開第０６７８５２７号には、変性されたポリプロピレンを製造する方法が開示されており、そこでは、ポリプロピレンと架橋剤の混合物にイオン化放射線（

ｉｏｎｉｓｉｎｇ　ｒａｄｉａｔｉｏｎ）により吸収される線量が１から２０ｋＧｙになるように照射した後、その結果得られ材料を熱処理している。実施例１に開示されている照射条件は加速電圧が２ＭＷで電流が１．０ｍＡである。

【０００５】

ＷＯ－Ａ－９７／０８２１６には、ジエン変性（ｄｉｅｎｅ－ｍｏｄｉｆｉｅｄ）プロピレン重合体を製造してそれを照射する方法が開示されている。ここには好適には約１から約２０Ｍｒａｄの線量のＥビームまたはＹ放射線を用いて数秒間照射を行なうことが開示されている。製造したポリプロピレンをジエンにより変性した後に照射を行ない、鎖を長くすることが開示されている。

【０００６】

ヨーロッパ特許出願公開第０６３４４４１号には、高いエネルギーの放射線を用いて高い溶融体強度を有するプロピレン重合体を製造する方法が開示されている。その線量の範囲は１分当たり１から１０，０００Ｍｒａｄであると開示されておりかつそのイオン化放射線のエネルギーを照射される線状プロピレン重合体材料の塊の中に所望度合にまで入り込むに充分なエネルギーにすべきであることが開示されている。また、５００から４０００ｋＶの加速電位（電子発生装置の）を用いることも開示されている。照射工程後、その照射された材料を加熱している。

【０００７】

ヨーロッパ特許出願公開第０１９０８８９号に開示されている方法は、電子発生装置の加速電位を５００から４０００ｋＶにし得ることが開示されている点で、ヨーロッパ特許出願公開第０６３４４４１号の方法に類似している。

【０００８】

ヨーロッパ特許出願公開第０７９９８３９号の開示もまたヨーロッパ特許出願公開第０６３４４４１号に類似しており、そこには、５００から４０００ｋＶの加速電位を有する電子発生装置を用いることが開示されている。

【０００９】

ヨーロッパ特許出願公開第０４５１８０４号には、シンジオタクテックポリプロピレンを酸素の非存在下照射することによりその分子量を高くする方法が開示されている。この明細書には照射エネルギー範囲は全く開示されていない。その照射線量は０．１から５０Ｍｒａｄであろう。照射を行なった後のポリプロピレンを加熱することができる。

【００１０】

更にヨーロッパ特許出願公開第０３５１８６６号の開示もヨーロッパ特許出願公開第０６３４４４１号に類似しており、そこでも５００から４０００ｋＶの加速電位を有する電子発生装置を用いることが開示されている。

【００１１】

米国特許第５５５４６６８号には、ポリプロピレンに照射を行ないその溶融体強度を高くする方法が開示されている。メルトフロー率（さもなければメルトインデックスとして知られる）を低くすることにより溶融体強度の向上を達成している。線状プロピレン重合体材料に高いエネルギーの電離放射線、好適には電子ビームによる照射を１分当たり約１から1×10^{4}Ｍｒａｄの範囲の線量率で前記線状プロピレン重合体分子の鎖切断が実質的な度合で起こるが前記材料のゲル化が起こるほどではない時間行なうことが開示されている。その後、前記材料を長鎖分岐が有意な量で生成するに充分な時間保持する。最後に、その照射された材料に存在するフリーラジカルの実質的に全部が失活するように前記材料を処理する。電子ビームの場合には加速電位（即ちエネルギー）が５００から４０００ｋＶの電子発生装置を用いて電子を放出させることが開示されている。その照射されるべきポリプロピレン材料は典型的に粒子形態であり、ポリプロピレン粒子をコンベアベルトに乗せて電子ビーム発生装置の下に運んで前記コンベアベルトで移動させながら前記粒子を連続的に照射する。その結果得られるポリプロピレンはメルトフロー率が低下することで示されるように向上した溶融体強度を有する。この米国特許第５５５４６６８号に開示されている方法の欠点は、その照射されたポリプロピレンの生産速度が相対的に遅い点にあ

る、と言うのは、前記コンベアベルトの速度は遅くかつ少量の材料のみが処理されるにすぎないからである。その結果、そのような方法を商業的に実施するのは困難である。加うるに、その明細書には非常に幅広い範囲の線量率、即ち１分当たり１から１ｘ１０^{4}Ｍｒａｄの線量率を用いることが開示されている。約４０Ｍｒａｄを超える高い線量率にすると、その結果ポリプロピレンが実質的に完全に架橋した構造物がもたらされる可能性がある。そのように架橋した構造物は加工が困難である。

【００１２】

ヨーロッパ特許出願公開第０５２０７７３号には、発泡性（ｅｘｐａｎｄａｂｌｅ）ポリオレフィン樹脂組成物が開示されており、それには、場合によりポリエチレンとブレンドされたポリプロピレンが含まれる。架橋した発泡体を生成させる目的で、発泡性樹脂組成物のシートを電離放射線により照射して樹脂を架橋させる。その電離放射線には線量が１から２０Ｍｒａｄの電子線が含まれ得る。補助用架橋剤を用いてもよいことが開示されており、それには二官能性単量体が含まれ、その例は１，９－ノナンジオールのジメタアクリレートである。

【００１３】

米国特許第２９４８６６６号および米国特許第５６０５９３６号には、照射されたポリプロピレンを製造する方法が開示されている。この後者の明細書には、高い分子量を有する線状プロピレン重合体に高いエネルギーの照射を行なうことにより溶融体強度が高いことで特徴づけられる高分子量の非線状プロピレン重合体材料を製造することが開示されている。前記照射工程で用いるに適した電離放射線には加速電位が５００から４０００ｋＶの電子発生装置から放出される電子が含まれ得ることが開示されている。重合したジエンを含まないプロピレン重合体材料の場合の電離放射線線量は０．５から７Ｍｒａｄである。重合したジエンを含むプロピレン重合体材料の場合の線量は０．２から２Ｍｒａｄである。

【００１４】

ヨーロッパ特許出願公開第０８２１０１８号には、電離放射された架橋し得るオレフィン重合体の製造が開示されている。その明細書では、重合体鎖上にシラン誘導体をグラフトさせる為相対的に低いエネルギーと低い線量を有する電子ビームを用いて重合体鎖を開裂させることが例示されている。その明細書では、重合体の高い溶融体強度を達成することに関する問題は取り扱われていない。

【００１５】

ヨーロッパ特許出願公開第０５１９３４１号には、粒子状のオレフィン重合体を照射した後にグラフト単量体を用いて処理することにより前記重合体上にビニル単量体をグラフトさせることが開示されている。一例として、ポリプロピレンにエネルギーが２ＭｅＶの電子ビームによる照射を行なった後、無水マレイン酸をグラフト単量体として用いて処理している。

【００１６】

米国特許第５４１１９９４号には、ポリオレフィンのグラフト共重合体の製造が開示されており、そこでは、オレフィン重合体粒子の塊に照射を行なった後、その塊を液状形態のビニル単量体で処理している。その電離放射線の線量は約１から１２Ｍｒａｄであり、その電離放射線には好適には電子発生装置から放出される電子が含まれ、前記装置の加速電位は５００から４０００ｋＶである。前記重合体は最初に照射を行なった後、グラフト化剤による処理を行っている。

【００１７】

ヨーロッパ特許出願公開第０７９２９０５号には、電離放射線の作用により、向上した応力亀裂抵抗（ｓｔｒｅｓｓ　ｃｒａｃｋ　ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ）と溶融体強度を示すポリプロピレン混合物を連続的に製造することが開示されている。その電離放射線のエネルギーは１５０から３００ｋｅＶでありかつ放射線量の範囲は０．０５から１２Ｍｒａｄである。

【００１８】

更に、通常のチーグラー・ナッタ触媒を用いて製造されたアイソタクティックポリプロピレンに照射を行なう時に前記ポリプロピレンに電子ビームによる照射を行なうとフリーラジカルが発生しそして鎖切断と分岐形成の間で競合して鎖切断の方が優先的に起こることも知られている。分岐形成が達成される方向に平衡を移動させる目的で分岐剤（ｂｒａｎｃｈｉｎｇ　ａｇｅｎｔｓ）、例えば多ビニル系（ｍｕｌｔｉ－ｖｉｎｙｌｉｃ）化合物を用いることは公知である。例えば、カナダ特許出願公開第２１９８６５１号には、二官能性の不飽和単量体を照射前および／または照射中に添加することができることが開示されている。そのような化合物にはジビニル化合物、アルキル化合物、ジエンまたはそれらの混合物が含まれ得る。そのような二官能性の不飽和単量体は照射中にフリーラジカルによって重合し得る。特にブタジエンが好適である。カナダ特許出願公開第２１９８６５１号にはまた向上した応力亀裂抵抗と溶融体強度を示すポリプロピレン混合物を連続的に製造する方法も開示されており、そこでは、エネルギーが１５０から３００ｋｅＶの低エネルギー電子ビーム加速装置を０．０５から１２Ｍｒａｄの放射線量で用いている。この方法もまた照射された粉末の生産速度が商業的に受け入れられるには、やや低い可能性があると言った欠点を有する。その上、その照射されるべきポリプロピレン粉末は非常に微細な粒子の形態でなければならない。

【００１９】

そのような分岐（またはグラフト化）剤を用いると分岐剤またはグラフト化剤（ｇｒａｆｔｉｎｇ　ａｇｅｎｔ）がポリプロピレンに付加する結果としてコストが高くなりかつ環境問題、特に毒性問題が起こる可能性が高くなると言った欠点がもたらされる。

【００２０】

また、プロピレンとジエン、例えば１，５－ヘキサジエンとのプロピレン共重合体をそれらの重合後に照射することも公知である。

【００２１】

本発明の目的は、向上した特性、特に向上した溶融体強度を有しかつまた場合により高い生産速度で製造可能なプロピレン共重合体樹脂を製造する方法を提供することにある。本発明の別の目的は、照射工程中にも照射工程後にも分岐用試薬もグラフト化用試薬も必要としないプロピレン共重合体製造方法を提供することにある。本発明の目的は、また、照射後のプロピレン共重合体分子上に存在する長鎖分岐の数が実質的に多くなるような方法を提供することにある。さらなる目的は、向上した溶融体強度を有するランダムもしくは不均一相プロピレン共重合体を製造することにある。

【００２２】

従って、本発明は、向上した溶融体強度を示すプロピレン共重合体を製造する方法を提供し、この方法は、チーグラー・ナッタ（Ｚｉｅｇｌｅｒ－Ｎａｔｔａ）触媒を用いて重合させたプロピレンとエチレンの共重合体を、少なくとも５ＭｅＶのエネルギーを有する電子ビームにより、少なくとも１０ｋＧｒａｙの放射線量で照射し、そして前記照射されたエチレンプロピレン共重合体を溶融させそしてその溶融物を機械的に処理することにより前記エチレンプロピレン共重合体の分子上に長鎖分岐を生成させることを含んで成る。

【００２３】

本発明は、エチレン－プロピレン共重合体を高い照射エネルギーの電子ビームにより照射すると例えば二頂分子量分布が生成することによりそれが示す分子量分布が変化し、照射された共重合体の溶融体強度が高くなり得ることを本発明者が見いだしたことに基づいている。そのように高いエネルギーの照射を用いるとまたエチレン－プロピレン共重合体を分岐剤もグラフト化剤も用いる必要なく高い処理量で照射することが可能になり、それによって照射が商業的により有効になりかつ環境上の問題も毒性の問題も減少する。照射によりプロピレン／エチレンランダム共重合体鎖の特にエチレン部位の所にフリーラジカルが生成する。フリーラジカルの生成に対しては第二級炭素部位の方が第三級炭素部位よりも敏感である。次に、この照射された重合体を溶融状態でグラフト化剤の存在も分岐剤の存在もなしに機械的に処理または加工、例えば押出し加工すると、それによってフリーラジカル間の再化合が起こり、分岐剤もグラフト化剤も用いる必要なく長鎖分岐が作り出さ

れる。
【００２４】
このようなプロピレン共重合体を好適には少なくとも１０ＭｅＶのエネルギーで照射する。
【００２５】
このようなプロピレン共重合体はアイソタクティックプロピレン共重合体、シンジオタクテックプロピレン共重合体、またはアイソタクティックプロピレン共重合体とシンジオタクテックプロピレン共重合体のブレンド物であってもよい。そのような共重合体は、最も特別には、チーグラー・ナッタ触媒を用いて重合させたランダムもしくは不均一相エチレンプロピレン共重合体（本明細書では以降「ＺＮｉＰＰ共重合体」と呼ぶ）を含んで成る。このようなエチレンプロピレン共重合体は一頂分子量分布または多頂分子量分布、例えば二頂分子量分布を示し得る。エチレンプロピレン共重合体の場合、照射過程の結果として溶融体強度が高くなり、そのようなエチレンプロピレン共重合体が示す溶融体強度は同様なメルトフローインデックスを示すポリエチレンのそれに類似している。このようにして生成させるプロピレン共重合体の溶融体強度が高くなればなるほど、重合体を溶融状態から加工する時に溶融体強度が要求される多種多様な用途、例えばブロー成形、フィルムの吹込成形、押出し熱成形および発泡体の製造などでそのようなプロピレン共重合体を用いることが可能になる。
【００２６】
このようなエチレン－プロピレン共重合体のエチレン含有量は１０重量％以下、最も特別にはエチレン含有量は約１重量％であることができる。このエチレン－プロピレン共重合体はランダムブロック共重合体であることができる。このエチレン－プロピレン共重合体を不均一相重合体のマトリックス相として用い、そのじん性をゴム粒子、例えばエチレン－プロピレン共重合体ゴム粒子を典型的には３０重量％以下の量で用いることにより高くすることができる。
【００２７】
照射過程では典型的にプロピレン共重合体をコンベア、例えばエンドレスベルトなどの上に置いてそれを連続的に移動させる。前記コンベアの上に置いたプロピレン共重合体を電子ビーム発生装置の下に通過させ、前記プロピレン共重合体を照射する。この電子ビームの加速電位またはエネルギーは好適には５から１００ＭｅＶ、更により好適には少なくとも１０ＭｅＶ、更により好適には１０から２５ＭｅＶである。この電子ビーム発生装置の出力は好適には５０から５００ｋＷ、より好適には１２０から２５０ｋＷである。前記プロピレン共重合体が受ける放射線量は好適には２５から５０ｋＧｒａｙ、好ましくは約５０ｋＧｒａｙである（１０ｋＧｒａｙは１Ｍｒａｄに相当する）。前記コンベアの速度を所望線量が達成されるように調整する。このコンベアは速度を典型的には０．５から２０メートル／分、好適には１から１０メートル／分、より好適には２．２５から８．５メートル／分である。
【００２８】
電子ビームの高い照射電位の結果として、従来技術に比較してコンベアの速度を有意に速くすることができるばかりでなくまた連続的に移動するコンベアの上に乗せるプロピレン共重合体床の厚みを相対的に厚くすることができる。このプロピレン共重合体床の厚みは典型的には２０ｃｍ以下、最も特別には５から１０ｃｍである。前記コンベアの上に乗せるプロピレン共重合体床の幅は典型的には約１メートル以下である。照射を好適には不活性雰囲気、例えば窒素雰囲気下などで実施する。
【００２９】
電子ビームにより照射した後のプロピレン共重合体粉末をアニーリング（ａｎｎｅａｌｅｄ）した後、少なくとも１種の公知の抗酸化剤添加物を用いた処理することができる。前記アニーリングの温度は５０から１５０℃、より好適には８０から１２０℃の範囲にすることができ、そしてアニーリング時間は１から６０分、より好適には５から３０分の範囲にすることができる。その後、このプロピレン共重合体を機械的処理、例えば押出し加工

などにより処理した後、粒状化する。

【００３０】

本発明の好適な面に従い、そのようにエチレンプロピレン共重合体を照射すると溶融体強度が上昇した。このような特別な流動特性が得られることで卓越した加工挙動が得られ、そのことから、本発明に従って製造したエチレンプロピレン共重合体は特にフィルム、シート、繊維、パイプ、発泡体、中空品、パネルおよびコーティングの製造で用いるに適する。この照射したエチレンプロピレン共重合体はまた向上した機械的特性、例えば曲げ応力および耐衝撃性なども示しかつ向上した流動学的特性、例えばリカバリーコンプライアンス（ｒｅｃｏｖｅｒｙ　ｃｏｍｐｌｉａｎｃｅ）および緩和時間（ｒｅｌａｘａｔｉｏｎ　ｔｉｍｅ）なども示す。

【００３１】

ここに、以下に示す非限定実施例および添付図を参照して本発明をより詳細に記述する。

【００３２】

（実施例）

実施例１

この実施例では、チーグラー・ナッタ触媒を用いてエチレンを０．８重量％有するプロピレンのアイソタクティックランダム共重合体を製造した。この共重合体が示したメルトフローインデックス（ＭＦＩ）は０．３ｄｇ／分であった。本明細書では、ポリプロピレンが示すメルトフローインデックス（ＭＦＩ）の測定を、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８の方法により、２．１６ｋｇの荷重を用いて２３０℃の温度で行う。

【００３３】

次に、このプロピレン共重合体を電子ビーム照射にさらした。照射に先立って、その綿毛状の共重合体をＩｒｇａｎｏｘ　１０７６を２００ｐｐｍ用いて安定化させた。この共重合体をエンドレスベルトコンベアの上に乗せて、前記エンドレスベルトコンベアの速度を特に２．２ｍ／分にした。前記共重合体粉末を前記コンベアの上に厚みが７ｃｍになるように置いた。前記コンベアで前記床を高エネルギーで高出力の電子加速装置の下に運んだ。前記加速装置は商業的に入手可能である。この加速装置は１０ＭｅＶのエネルギーと１２０ｋＷの出力を有していた。前記共重合体粉末を放射線量が６０ｋＧｒａｙになるに充分な時間（コンベアの速度で決定）照射した。この照射中、酸素を排除する目的で前記粉末をアルゴン（または窒素）下に保持した。

【００３４】

照射した後、粉末を窒素下に保持しながらこれを通常の抗酸化剤添加物（これは７００ｐｐｍのＩｒｇａｎｏｘ　１０１０と１１００ｐｐｍのＩｒｇａｆｏｓ　１６８と４００ｐｐｍのステアリン酸カルシウムを含んで成る）と混合した。

【００３５】

この抗酸化剤添加物を添加した後、粉末をアルゴン雰囲気下２２０℃で押出加工し粒状化した。

【００３６】

実施例１の照射されたランダムポリプロピレン共重合体および照射されていない初期共重合体の特性を表１に示す。

【００３７】

実施例１の照射されていない初期共重合体のサンプルおよび照射した後の実施例１の共重合体のサンプルが示すＭＦＩを測定して、その結果を表１に示す。照射線量によってＭＦＩが容認される範囲内ではあるが高くなった。

【００３８】

加うるに、実施例１の照射されたサンプルが示す分子量分布をゲル浸透クロマトグラフィーで測定して、その結果得られた分子量分布曲線を図１に示す。

【００３９】

照射によって低分子量側に移行し、それによって、平均分子量が小さくなることが分かるであろう。その上、ランダムポリプロピレン共重合体を照射すると分子量分布の高分子量

領域の高分子量側に２番目のピークが現れ、それによって二頂分子量分布がもたらされる。このように照射線量を多くすると高い分子量を有する大型分子が生成し、それによって、分子量分布の高分子量末端部に２番目のピークが生成する。

【００４０】

照射の結果として２つの作用が同時に起こると考えている。照射線量を多くして行くにつれて鎖切断（これは分子量ピークが低くなることで示される）が起こり、ピークが低分子量側に移行する。照射によって低分子量ピークの幅が狭くなる。加うるに、長鎖分岐が生成すると高分子量ピークが現れ、これは低分子量側に向かって伸びる。分散指数（ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ　ｉｎｄｅｘ）Ｄは非照射のポリプロピレン共重合体が示した８．５から照射されたポリプロピレン共重合体が示した７．２の分散指数にまで低くなる。増大した照射線量で照射すると重合体鎖の切断が起こるが、それと同時に再化合がより高い度合で起こることで、高い分子量を有する分岐した重合体が生成する。この重合体鎖に含まれるエチレン部位の方がフリーラジカル生成に敏感であり、それによって長鎖分岐の数が多くなり、二頂分子量分布がもたらされると考えている。照射されていない材料と照射された材料の間の差を分子量分布曲線の最大ピーク値（Ｍｐ）より大きい領域の％として表すことができる。Ｍｐより大きい分子量を有する材料の比率は照射されていない材料の場合には４９．５％でありそして照射された材料の場合には５７．２％であることが図１および表１から分かるであろう。ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した分岐分子の分子量は線形分子のそれに比較して低い傾向があった。

【００４１】

次に、実施例１の非照射ポリプロピレン共重合体および照射ポリプロピレン共重合体が示す溶融体強度を２１０℃および２５０℃で測定した。毛細管ダイスと巻き上げ装置としての回転車が備わっているＣＥＡＳＴレオメーター（Ｒｈｅｏｓｃｏｐｅ　１０００）を用いて溶融体強度の測定を行った。ピストンの押しのけの結果としてかかる圧力によって溶融状態の重合体が前記毛細管ダイスを通って押し出された。この溶融状態の押出物が結晶化する前にその繊維を前記回転車に巻き付けることにより、一軸方向に引き伸ばした。この試験では、ピストンの押しのけ速度を固定しそして前記回転する巻き上げ車の速度を繊維が非常に細くなって破断するまで一定の加速度で線形に変化させた。この試験中に張力を記録した。この試験の実験で用いた円柱形ダイスの長さ／直径比は５ｍｍ／１ｍｍであった。前記回転車の直径は１２０ｍｍでありそして前記ピストンの押しのけ速度を２ｍｍ／分であり、それによって、その押出物の処理量は２．３６mm^3／分であった。前記回転車の加速度を１０ｒｐｍ／１００秒、即ち０．０００６２８ｍ／秒^{2}で一定にした。押出し温度は２１０℃または２５０℃であった。この溶融体強度実験中に記録された力は迅速に一定の値になり、前記車のｒｐｍから独立して破壊まで一定の値のままであった。

【００４２】

溶融体強度を実験中に記録された最大張力として定義する。非照射および照射ポリプロピレン共重合体サンプルが示した溶融体強度値を表１に示す。照射により溶融体強度が高くなることが分かるであろう。ランダムポリプロピレン共重合体に照射を行うと照射線量に伴ってＧＰＣ分析による分子量が高くなりかつそれに伴って長鎖分岐が増加し、それに対応して、溶融体強度が高くなった。

【００４３】

表１に、実施例１の非照射共重合体および照射共重合体が示した活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーは分子が溶融状態で動くように活性化するに必要なエネルギーを表す。照射により活性化エネルギーが高くなることが分かるであろう。このことは、照射により長鎖分岐が増加することを示しており、これは、活性化エネルギーが高くなることで明らかである。

比較実施例１

この比較実施例では、テトラビニルシランを２５００ｐｐｍ含んで成るグラフト化剤を照射に先立って添加しておいたプロピレン単独重合体を６０ｋＧｒａｙの線量で照射した。その結果得られた比較実施例１の重合体の特性を試験して、その結果を表１に示す。比較

実施例１に従ってポリプロピレン単独重合体に分岐剤もしくはグラフト化剤を添加しても照射の結果として溶融体強度が低くなりかつまた実施例１の場合に比べて有意に低いことが分かるであろう。照射された比較実施例１のポリプロピレン単独重合体の活性化エネルギーもまた実施例１に比較して減少し、このことは、長鎖分岐形成の度合が低いことを示している。

【００４４】

【表１】

表1

	実施例1		比較実施例1	
重合体	初期共重合体	照射共重合体	初期共重合体	照射共重合体
照射線量(kGray)	0	60	0	60
C2(重量%)	0.8	0.8	0	0
ﾃﾄﾗﾋﾞﾆﾙｼﾗﾝ(ppm)	0	0	2500	2500
MFI (dg/分)	0.3	9.2	1.2	12.5
Mn (kDa)	86.4	53.1	-	-
Mp (kDa)	377	130	-	-
Mw (kDa)	734	383	-	-
Mz (kDa)	2792	1456	-	-
D	8.5	7.2	-	-
D'	3.8	3.8	-	-
210℃の時の溶融体強度(mN)	13.2	33	-	-
250℃の時の溶融体強度(mN)	6.3	14	10	8
Ea (kJ/ﾓﾙ)	39	92.4	41	69
% > Mp	49.5	57.2	-	-

【図面の簡単な説明】

【図１】

図１は、実施例１のランダムエチレンプロピレン共重合体を照射する前および照射した後の両方の分子量分布を示すグラフである。

【図１】

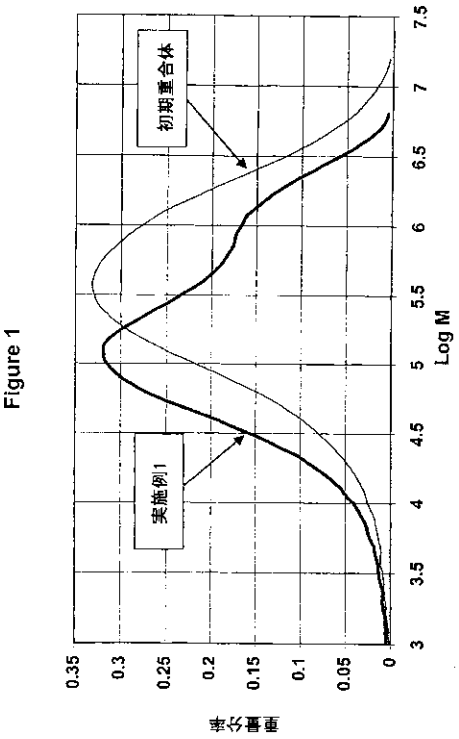

初期重合体
実施例1
重量分率
Log M
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
3
3.5
4
4.5
5
5.5
6
6.5
7
7.5

Figure 1

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
10 January 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/02658 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08F 210/06, 8/50, C08F 3/28, C08F 297/08

(21) International Application Number: PCT/EP01/07307

(22) International Filing Date: 27 June 2001 (27.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
00202346.3 5 July 2000 (05.07.2000) EP

(71) Applicant (*for all designated States except US*): **ATOFINA RESEARCH SOCIETE ANONYME** [BE/BE]; Zone Industrielle C, B 7181 Seneffe (Feluy) (BE).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **DEBRAS, Guy** [BE/BE]; Rue Champ de la Chapelle 12, B 6210 Frasnes-lez-Gosselies (BE). **DUPIRE, Marc** [BE/BE]; Rue Maurice Flament (H.), 4, B-7022 Mons (BE). **MICHEL, Jacques** [BE/BE]; Rue Saint Elbon, 4, B-7181 Seneffe (BE).

(74) Common Representative: **ATOFINA RESEARCH, S.A.**; Patent Department, Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (Feluy) (BE).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/02658 A1

(54) Title: PRODUCTION OF PROPYLENE COPOLYMERS HAVING IMPROVED PROPERTIES

(57) Abstract: A process for producing a propylene copolymer having increased melt strength, the process comprising irradiating a copolymer of propylene and ethylene which has been polymerised using a Ziegler-Natta catalyst with an electron beam having an energy of at least 5 MeV and a radiation dose of at least 10 kGray and melting and mechanically processing the melt of the irradiated ethylene propylene copolymer to form long chain branches on the ethylene propylene copolymer molecules.

PRODUCTION OF PROPYLENE COPOLYMERS HAVING IMPROVED PROPERTIES

The present invention relates to a method for the production of propylene copolymers, in particular propylene/ethylene random copolymers or heterophasic (multiple phase) copolymers, for example comprising an ethylene propylene rubber phase in a propylene copolymer matrix phase, having improved properties, in particular high melt strength. In particular, the present invention relates to a process for the production of polypropylene/ethylene random copolymers or heterophasic copolymers having improved properties by irradiating polypropylene/ethylene random or heterophasic copolymers with a high energy electron beam.

Propylene copolymer resins are used in a variety of different applications. However, linear propylene copolymers resins suffer from the problem of having a low melt strength at high melt index, which restricts their use in a number of applications because they are difficult to process. It is known in the art to increase the melt strength of polypropylene, for example by irradiating the propylene copolymer with an electron beam. It is known that electron beam irradiation significantly modifies the structure of a propylene copolymer molecule. The irradiation of propylene copolymers results in chain scission and grafting (or branching) which can occur simultaneously. Up to a certain level of irradiation dose, it is possible to produce from a linear polypropylene copolymers molecule having been produced using a Ziegler-Natta catalyst, a modified polymer molecule

CONFIRMATION COPY

having free-end long branches, otherwise known as long chain branching.

It is known that such long chain branching drastically modifies the rheological behaviour of the polypropylene, for example their elongational and shear viscosity.

EP-A-0678527 discloses a process for producing a modified polypropylene in which polypropylene and a cross-linking agent mixture are irradiated with ionising radiation so as to give an absorbed dosage of 1 to 20 kGy, with subsequent heat-treating of the resultant material. In Example 1 it is disclosed that the irradiation conditions have an accelerated voltage of 2 MW and an electric current of 1.0 mA.

WO-A-97/08216 discloses a method for producing diene-modified propylene polymers which are irradiated. It is disclosed that the irradiation is preferably carried out using E-beam or γ radiation at a dose of about 1 to about 20 Mrad for a few seconds. It is disclosed that polypropylene made be modified with a diene and then irradiated to cause chain extension.

EP-A-0634441 discloses a process for making a high melt strength propylene polymer by high energy radiation. The dose range is disclosed as being from 1 to 10,000 Mrads per minute and it is disclosed that the ionising radiation should have sufficient energy to penetrate to the extent desired in the mass of linear, propylene polymer material being radiated. There is also disclosed the use of an accelerating potential (for an electron generator) of 500 to 4000 kV. Following the irradiation step the irradiated material is heated.

EP-A-0190889 discloses a process similar to that of EP-A-0634441 in that it is disclosed that the accelerating potential of an electron generator may be from 500 to 4000 kV.

EP-A-0799839 also has a similar disclosure to EP-A-0634441 and discloses the use of an electron generator having accelerating potential of 500 to 4000 kV.

EP-A-0451804 discloses a method of increasing the molecular weight of syndiotactic polypropylene by irradiation in the absense of oxygen. This specification does not disclose any energy range for the irradiation. The dose of the irradiation may be from 0.1 to 50 Mrad. After irradiation, the polypropylene may be heated.

EP-A-0351866 has a yet further similar disclosure to EP-A-0634441 and discloses the use of an electron generator having an accelerating potential of 500 to 4000 kV.

US-A-5554668 discloses a process for irradiating polypropylene to increase the melt strength thereof. An increase in the melt strength is achieved by decreasing the melt flow rate, otherwise known as the melt index. It is disclosed that a linear propylene polymer material is irradiated with high energy ionising radiation, preferably an electron beam, at a dose rate in the range of from about 1 to $1x10^4$ Mrads per minute for a period of time sufficient for a substantial amount of chain scission of the linear, propylene polymer molecule to occur but insufficient to cause gelation of the material. Thereafter, the material is maintained for a period of time sufficient for a significant amount of long chain branches to form. Finally, the material is treated to deactivate substantially all free radicals present in the irradiated material. It is disclosed that for an electron beam, the electrons are beamed from an electron generator

having an accelerating potential (i.e. an energy) of from 500 to 4000 kV. Typically, the polypropylene material to be irradiated is in particulate form and is conveyed on a conveyor belt beneath an electron beam generator which continuously irradiates the polypropylene particles as they are translated thereunder by the conveyor belt. The resultant polyethylene has improved melt strength as represented by a decrease in the melt flow rate. A disadvantage of the process disclosed in US-A-5554668 is that the production rate of the irradiated polypropylene is relatively low, because the speed of the conveyor belt is low and only a small volume of material is processed. This results in difficulties in commercial implementation of the process. In addition, the specification discloses the use of a very broad range of dose rates i.e. from 1 to $1x10^7$ Mrads per minute. High dose rates of greater than about 40 Mrad can result in a substantially fully cross-linked structure of the polypropylene. Such a cross-linked structure is difficult to process.

EP-A-0520773 discloses an expandable polyolefin resin composition including polypropylene optionally blended with polyethylene. In order to prepare a cross-linked foam, a sheet of expandable resin composition is irradiated with ionising radiation to cross-link the resin. The ionising radiation may include electron rays, at a dose of from 1 to 20 Mrad. It is disclosed that auxiliary cross-linking agents may be employed which include a bifunctional monomer, exemplified by 1,9-nonanediol dimethyacrylate.

US-A-2948666 and US-A-5605936 disclose processes for producing irradiated polypropylene. The latter specification discloses the production of a high molecular weight, non-linear propylene polymer material characterised by high melt strength by high energy irradiation of a high molecular weight linear propylene polymer. It is disclosed that the ionising radiation for use in the irradiation step may comprise electrons beamed from an electron generator having an

accelerating potential of 500 to 4000 kV. For a propylene polymer material without a polymerised diene content, the dose of ionising radiation is from 0.5 to 7 Mrad. For propylene polymer material having a polymerised diene content, the dose is from 0.2 to 2 Mrad.

EP-A-0821018 discloses the preparation of cross linkable olefinic polymers which have been subjected to ionising radiation. The specification exemplifies electron beams of relatively low energy and low doses to split polymeric chains in order to graft silane derivatives onto the polymeric chain. The specification does not address the problem of achieving high melt strength of polymers.

EP-A-0519341 discloses the grafting of vinyl monomers on particulate olefin polymers by irradiating the polymer and treating with a grafting monomer. In an example, polypropylene is irradiated with an electron beam having an energy of 2 MeV and subsequently treated with maleic anhydride as a grafting monomer.

US-A-5411994 discloses the production of graft copolymers of polyolefins in which a mass of olefin polymer particles is irradiated and thereafter the mass is treated with a vinyl monomer in liquid form. The ionising radiation dose is about 1 to 12 Mrad and the ionising radiation preferably comprises electrons beamed from an electron generator having an accelerating potential of 500 to 4000 kV. The polymer is first irradiated and then treated with a grafting agent.

EP-A-0792905 discloses the continuous production of polypropylene mixtures of increased stress crack resistance and melt strength by the action of ionising radiation. The energy of the ionising radiation is from 150 to 300 keV and the radiation dose ranges from 0.05 to 12 Mrad.

It is further known that when irradiating isotactic polypropylene which has been produced using conventional Ziegler-Natta catalysts, the irradiation of the polypropylene with an electron beam produces free radicals and there is a competition between chain scission and branching which is in favour of chain scission. It is known to use branching agents, for example multi-vinylic compounds, to displace the equilibrium towards the achievement of branching. For example CA-A-2198651 discloses that bifunctional, unsaturated monomers can be added before and/or during the irradiation. Such compounds may include divinyl compounds, alkyl compounds, dienes or mixtures thereof. These bifunctional, unsaturated monomers can be polymerised with the help of free radicals during the irradiation. Butadiene is particularly preferred. CA-A-2198651 also discloses a continuous method for producing polypropylene mixtures of increased stress-crack resistance and melt strength in which a low-energy electron beam accelerator with an energy of from 150 to 300 keV at a radiation dose of 0.05 to 12 Mrads is employed. This process also suffers from the disadvantage that the production rate of the irradiated powder can be somewhat low for commercial acceptance. Moreover, the polypropylene powder to be irradiated must be in the form of very fine particles.
The use of such branching (or grafting) agents leads to the disadvantages of increased cost and increased possibility of environmental problems, in particular toxicity, as a result of adding branching or grafting agent to the polypropylene.

It is also known to irradiate propylene copolymers of propylene and dienes, for example 1,5-hexadiene, after their polymerisation.

The present invention aims to provide a process for producing propylene copolymer resins, having improved properties, in

particular improved melt strength, and also optionally which can be manufactured at a high production rate. It is another aim of the present invention to provide a process for producing propylene copolymers which avoids the need for a branching or grafting reagent during or following an irradiation step. It is also an aim of the invention to provide such a process which provides substantially increased long chain branching on the propylene copolymer molecules following the irradiation. It is a further aim to produce random or heterophasic propylene copolymers having improved melt strength.

Accordingly, the present invention provides a process for producing a propylene copolymer having increased melt strength, the process comprising irradiating a copolymer of propylene and ethylene which has been polymerised using a Ziegler-Natta catalyst with an electron beam having an energy of at least 5 MeV and a radiation dose of at least 10 kGray and melting and mechanically processing the melt of the irradiated ethylene propylene copolymer to form long chain branches on the ethylene propylene copolymer molecules.

The present invention is predicated on the discovery by the present inventor that high irradiation energy electron beams cause a modification of the molecular weight distribution of ethylene-propylene copolymers, for example by forming a bimodal molecular weight distribution, which can lead to an increase in the melt strength of the irradiated copolymers. The use of such high energy irradiation can also enable high throughput of ethylene-propylene copolymer to be irradiated without the need for a branching or grafting agent, thereby making irradiation more commercially useful and with reduced environmental or toxicity problems. The irradiation causes

the formation of free radicals in the ethylene-propylene copolymer chains particularly at the ethylene sites in a propylene/ethylene random copolymer chain. The secondary carbon sites are more sensitive to free radical formation than the tertiary carbon sites. When the irradiated polymer is subsequently mechanically processed or worked in the melt, for example by extrusion, in the absence of a grafting or branching agent this causes recombination between free radicals, creating long chain branching without the need for a branching or grafting agent.

Preferably, the propylene copolymer is irradiated at an energy of at least 10 MeV.

The propylene copolymer may be an isotactic propylene copolymer, a syndiotactic propylene copolymer, or a blend of isotactic and syndiotactic propylene copolymers. Most particularly, the copolymer comprises a random or heterophasic ethylene propylene copolymer which has been polymerised using a Ziegler-Natta catalyst (hereinafter referred to as "ZNiPP copolymer"). The ethylene propylene copolymers may have a monomodal molecular weight distribution or a multimodal molecular weight distribution, for example a bimodal molecular weight distribution. The increase in melt strength as a result of the irradiation process can yield a melt strength for the ethylene propylene copolymer which is similar to that of a polyethylene of similar melt flow index. This production of higher melt strength propylene copolymers enables the propylene copolymers to be used in a variety of different applications where melt strength is required when the polymer is processed from the melt, for example in blow moulding, blowing of films, extrusion thermoforming and in the production of foams.

The ethylene-propylene copolymer may contain up to 10 wt% ethylene, most particularly around 1 wt% ethylene. The ethylene-propylene copolymer may be a random block copolymer. The ethylene-propylene copolymer may be used as a matrix phase of a heterophasic polymer which is toughened by rubber particles, for example ethylene-propylene copolymer rubber particles, typically in an amount of up to 30wt%.

In the irradiation process, typically the propylene copolymer is deposited onto a continuously moving conveyor such as an endless belt. The propylene copolymer on the conveyor passes under an electron beam generator which irradiates the propylene copolymer. Preferably, the accelerating potential or energy of the electron beam is from 5 to 100 MeV, still more preferably at least 10 MeV, yet more preferably from 10 to 25 MeV. The power of the electron beam generator is preferably from 50 to 500 kW more preferably for 120 to 250 kW. The radiation dose to which the propylene copolymer is subjected is preferably from 25 to 50 kGray, preferably around 50 kGray (10 kGray is equivalent to 1 Mrad). The conveyor speed is adjusted in order to achieve the desired dose. Typically, the conveyor speed is from 0.5 to 20 metres/minute, preferably from 1 to 10 metres/minute, more preferably from 2.25 to 8.5 metres/minute.

As a result of the high irradiating potential of the electron beam, not only can the conveyor speed be significantly higher than in the prior art, but also the thickness of the continuously moving bed of propylene copolymer on the conveyor can be relatively high. Typically, the bed of propylene copolymer has a thickness of up to 20 cm, most particularly from 5 to 10 cm. The bed of propylene copolymer on the

conveyor typically has a width of up to about 1 metre. Preferably, the irradiation is carried out under an inert atmosphere, such as nitrogen.

After irradiation by the electron beam, the propylene copolymer powder can be annealed and then treated with at least one known antioxidant additive. The annealing temperature may range from 50 to 150°C more preferably from 80 to 120°C and the annealing time may range from 1 to 60 minutes, more preferably from 5 to 30 minutes. Thereafter the propylene copolymer is mechanically processed, e.g. by extrusion, and granulated.

In accordance with a preferred aspect of the invention, the irradiated ethylene propylene copolymers have increased melt strength. This particular rheological property provides an outstanding processing behaviour which allows the ethylene propylene copolymers produced in accordance with the invention to be suitable particularly for producing films, sheets, fibres, pipes, foams, hollow articles, panels and coatings. The irradiated ethylene propylene copolymer also has improved mechanical properties, such as flexural modulus and impact resistance, and improved rheological properties such as recovery compliance and relaxation time.

The invention will now be described in greater detail with reference to the following non-limiting example and the accompanying drawing, in which:-

Figure 1 is a graph showing the molecular distributions of the random ethylene propylene copolymer of Example 1 both before and following irradiation.

EXAMPLE 1

In this Example, an isotactic random copolymer of propylene with 0.8 wt% ethylene was produced using a Ziegler-Natta catalyst. The copolymer had a melt flow index (MFI) of 0.3 dg/min. In this specification, the melt flow index (MFI) is measured by the procedure of ASTM D 1238 using a load of 2.16kg at a temperature of 230°C for polypropylene.

The propylene copolymer was then subjected to electron beam irradiation. Prior to irradiation, the copolymer fluff was stabilised with 200 ppm Irganox 1076. In particular, the copolymer was deposited onto an endless belt conveyor having a speed of 2.2 m/minute. The copolymer powder was deposited onto the conveyor having a thickness of 7 cm. The conveyor conveyed the bed under a high energy high power electron accelerator. Such accelerators are available in commerce. The accelerator had an energy of 10 MeV and a power of 120 kW. The copolymer powder was irradiated for a period of time (determined by the conveyor speed) sufficient to provide a radiation dose of 60 kGray. During the irradiation, the powder was maintained under argon (or nitrogen) to exclude oxygen.

After irradiation, the powder was kept under nitrogen and was mixed with conventional antioxidant additives comprising 700 ppm Irganox 1010, 1100 ppm Irgafos 168 and 400 ppm calcium stearate.

After the addition of the antioxidant additives, the powder was extruded and granulated at 220°C under an argon atmosphere.

The properties of the irradiated random polypropylene copolymer of Example 1 and of the initial non-irradiated copolymer are shown in Table 1.

The MFI of a sample of the initial non-irradiated copolymer of Example 1 and of a sample of the copolymer of Example 1 after having been irradiated were measured and the results are shown in Table 1. The irradiation dose increased the MFI but within an acceptable range.

In addition, for the irradiated sample of Example 1, the molecular weight distribution was determined by gel permeation chromatography and the resultant molecular weight distribution curve is shown in Figure 1.

It may be seen that the irradiation causes a shifting to the lower molecular weight side leading to a decrease in the average molecular weight. Moreover, a second peak in the molecular weight distribution on the high molecular weight side appears in the high molecular weight region, leading to a bimodal molecular weight distribution for the irradiated random polypropylene copolymer. Thus the high irradiation dose at high molecular weight causes the formation of large molecules giving a second peak in the high molecular weight end of the molecular weight distribution.

It is believed that two actions occur simultaneously as a result of the irradiation. Chain scission which is represented by the low molecular weight peak causes shifting of the peak towards lower molecular weight as the irradiation dose increases. The width of the low molecular weight peak is decreased by the irradiation. In addition, the formation of long chain branching leads to the appearance of a high

molecular weight peak which extends towards the lower molecular weight side. The dispersion index D decreases from 8.5 for the unirradiated polypropylene copolymer to a dispersion index of 7.2 for the irradiated polypropylene copolymer. The irradiation cuts the polymer chain but at the same time permits more recombination to form branched polymers having a high molecular weight at increasing irradiation doses. It is believed that the ethylene sites in the polymer chain are more sensitive to free radical formation, thereby enhancing the long chain branching and leading to a bimodal molecular weight distribution. The difference between the non-irradiated and irradiated materials can be expressed as the % area above the maximum peak value (M_p)in the molecular weight distribution curves. From Figure 1 and Table 1, it may be seen that the proportion of the material having a molecular weight greater than Mp was 49.5% for the non-irradiated material and 57.2% for the irradiated material. For the gel permeation chromatography of branched molecules, the measured molecular weight tends to be underestimated compared to linear molecules.

The melt strength of the unirradiated polypropylene copolymer and the irradiated polypropylene copolymer of Example 1 was then measured at 210°C and 250°C. The melt strength was measured using a CEAST rheometer (Rheoscope 1000) equipped with a capillary die and a rotating wheel as a take-up device. Molten polymer was extruded through the capillary die by application of a pressure resulting from the displacement of a piston. The molten extrudate was uniaxially stretched before crystallisation by wrapping the fibre around the rotating wheel. In the test, the piston displacement rate was fixed and the speed of the rotating take-up wheel was linearly changed at constant acceleration until the fibre, becoming very thin,

breaks. The tensile force was recorded during the test. The test was run with a cylindrical die having a length/diameter ratio of 5mm/1mm. The diameter of the rotating wheel was 120mm and the displacement rate of the piston was 2mm/min giving an extrudate throughput of 2.36mm^3/min. The acceleration of the rotating wheel was constant at 10 rpm/100 seconds, or 0.000628m/s^2. The extrusion temperature was 210°C or 250°C. During the melt strength experiments, the recorded force rapidly obtained a constant value that remained independent of wheel rpm up to rupture.

The melt strength was defined as the maximum tensile force recorded during the experiment. The melt strength values for the unirradiated and irradiated polypropylene copolymer samples are shown in Table 1. It may be seen that the melt strength increases with irradiation. From the GPC analysis, the molecular weight of random polypropylene copolymer increases with the irradiation dose, and the increase in long chain branching correspondingly increased the melt strength.

Table 1 shows the activation energy for the unirradiated copolymer and the irradiated copolymer of Example 1. The activation energy represents the energy necessary to activate the molecule to move in the melt. It may be seen that with irradiation, the activation energy increases. This indicates that long chain branching increases with irradiation, since this is manifested in the increased activation energy.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

In this Comparative Example a propylene homopolymer was irradiated at a dose of 60 kGray and a grafting agent comprising 2500 ppm tetravinyl silane was added prior to irradiation. The properties of the resultant polymer of Comparative Example 1 were tested and the results are shown in Table 1. It may be seen that even with the addition of a branching or grafting agent to the polypropylene homopolymer in accordance with Comparative Example 1, the melt strength is lowered as a result of the irradiation and also is significantly less than that for Example 1. The activation energy of the irradiated polypropylene homopolymer of Comparative Example 1 is also reduced as compared to Example 1, showing reduced long chain branching.

TABLE 1

Polymer	EXAMPLE 1		COMPARATIVE EXAMPLE 1	
	Initial Copolymer	Irradiated Copolymer	Initial Copolymer	Irradiated Copolymer
Irradiation dose(kGray)	0	60	0	60
C2 (wt%)	0.8	0.8	0	0
Tetravinyl silane (ppm)	0	0	2500	2500
MFI (dg/min)	0.3	9.2	1.2	12.5
Mn (kDa)	66.4	53.1	-	-
Mp (kDa)	377	180	-	-
Mw (kDa)	734	383	-	-
Mz (kDa)	2792	1456	-	-
D	8.5	7.2	-	-
D'	3.8	3.8	-	-
Melt Strength @ 210°C (mN)	13.2	33	-	-
Melt Strength @ 250°C (mN)	6.3	14	10	8
Ea (kJ/mole)	39	92.4	41	68
% > Mp	49.5	57.2	-	-

CLAIMS

1. A process for producing a propylene copolymer having increased melt strength, the process comprising irradiating a copolymer of propylene and ethylene which has been polymerised using a Ziegler-Natta catalyst with an electron beam having an energy of at least 5 MeV and a radiation dose of at least 10 kGray and melting and mechanically processing the melt of the irradiated ethylene propylene copolymer to form long chain branches on the ethylene propylene copolymer molecules.

2. A process according to claim 1 wherein the electron beam has an energy of at least 10 MeV.

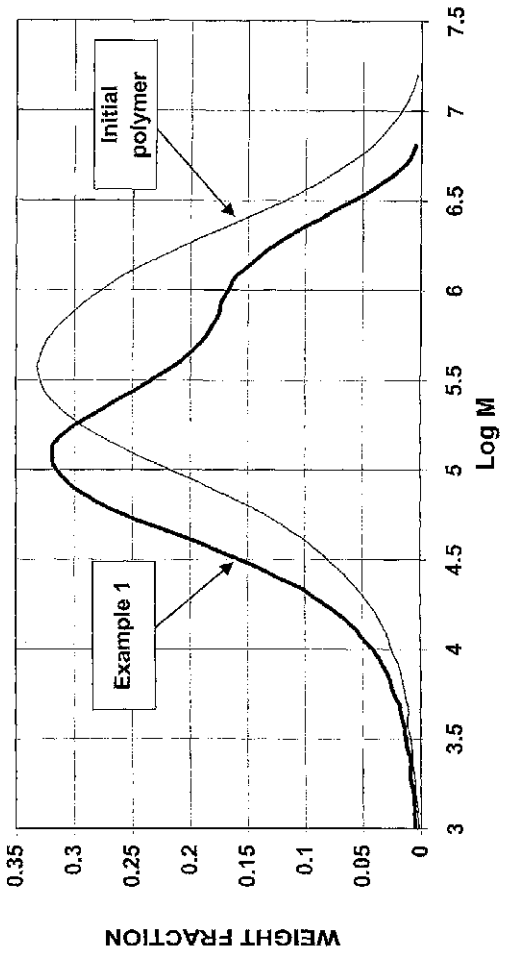
3. A process according to claim 1 or claim 2 wherein the ethylene-propylene copolymer comprises up to 10 wt% ethylene.

4. A process according to claim 3 wherein the ethylene-propylene copolymer comprises around 1 wt% ethylene.

5. A process according to any foregoing claim wherein the ethylene propylene copolymer is at least one of the matrix phase and the dispersed phase of a heterophasic polymer.

6. A process according to any one of claims 1 to 4 wherein the ethylene-propylene copolymer is a random block copolymer.

Figure 1


Initial polymer
Example 1
Log M
WEIGHT FRACTION
7.5
7
6.5
6
5.5
5
4.5
4
3.5
3
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int nal Application No
PCT/EP 01/07307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F210/06 C08F8/50 C08J3/28 C08F297/08

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)
IPC 7 C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 948 666 A (LAWTON ELLIOTT J) 9 August 1960 (1960-08-09) cited in the application column 4, line 47 - line 73; claims ---	1,2
X	EP 0 634 441 A (HIMONT INC) 18 January 1995 (1995-01-18) cited in the application page 2, line 25 -page 6, line 55; claims; examples ---	1-6
X	EP 0 351 866 A (HIMONT INC) 24 January 1990 (1990-01-24) cited in the application column 4, line 12 - line 36 column 13, line 45 -column 14, line 13; claims --- -/--	1-6

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
'E' earlier document but published on or after the international filing date
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another 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

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 September 2001	11/10/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kaumann, E

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/07307

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 190 889 A (HIMONT INC) 13 August 1986 (1986-08-13) cited in the application page 9, line 18 - line 30 page 30, line 4 - line 8; claims; example 6	1-4
X	EP 0 799 839 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 8 October 1997 (1997-10-08) cited in the application page 3, line 50 -page 5, line 58; claims; tables	1-6
X	EP 0 678 527 A (CHISSO CORP ;JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST (JP)) 25 October 1995 (1995-10-25) cited in the application page 3, line 11 - line 53 page 5, line 41 - line 56; claims	1-6

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int nal Application No
PCT/EP 01/07307

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 2948666	A	09-08-1960	CH	415040	A	15-06-1966
			DE	1247638	B	
			FR	1190061	A	09-10-1959
			GB	831914	A	06-04-1960
EP 0634441	A	18-01-1995	US	5414027	A	09-05-1995
			AT	166368	T	15-06-1998
			CA	2128064	A1	16-01-1995
			CN	1105033	A	12-07-1995
			DE	69410357	D1	25-06-1998
			DE	69410357	T2	08-10-1998
			EP	0634441	A1	18-01-1995
			JP	7138430	A	30-05-1995
			MX	9405377	A1	31-01-1995
			US	5541236	A	30-07-1996
			US	5605936	A	25-02-1997
EP 0351866	A	24-01-1990	US	5047446	A	10-09-1991
			AT	147762	T	15-02-1997
			AU	620880	B2	27-02-1992
			AU	3677689	A	08-03-1990
			BR	8903636	A	13-03-1990
			CA	1325864	A1	04-01-1994
			CN	1039817	A ,B	21-02-1990
			DE	68927653	D1	27-02-1997
			DE	68927653	T2	12-06-1997
			EP	0351866	A2	24-01-1990
			FI	893490	A	23-01-1990
			JP	2069533	A	08-03-1990
			JP	2655915	B2	24-09-1997
			KR	133685	B1	21-04-1998
			MX	170695	B	07-09-1993
			NO	892726	A ,B,	23-01-1990
			PT	91234	A ,B	08-02-1990
			ZA	8904688	A	28-03-1990
EP 0190889	A	13-08-1986	AT	88196	T	15-04-1993
			AU	616106	B2	17-10-1991
			AU	5215890	A	19-07-1990
			AU	597241	B2	31-05-1990
			AU	5284386	A	07-08-1986
			AU	7942891	A	12-09-1991
			BR	8600413	A	14-10-1986
			CA	1280543	A1	19-02-1991
			CN	86100791	A ,B	04-02-1987
			CN	1041769	A ,B	02-05-1990
			DE	3688258	A1	19-05-1993
			DE	3688258	T2	29-07-1993
			EP	0190889	A2	13-08-1986
			IN	166935	A1	11-08-1990
			IN	170549	A1	11-04-1992
			JP	7045551	B	17-05-1995
			JP	62121704	A	03-06-1987
			NO	860330	A	01-08-1986
			NO	167039	B	17-06-1991
			PT	81945	A ,B	01-02-1986
			RU	2031906	C1	27-03-1995
			US	5731362	A	24-03-1998

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ... al Application No
PCT/EP 01/07307

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0190889	A		US	4916198	A	10-04-1990
			US	5554668	A	10-09-1996
			US	5591785	A	07-01-1997
			ZA	8600528	A	24-09-1986
EP 0799839	A	08-10-1997	US	5820981	A	13-10-1998
			AT	202574	T	15-07-2001
			AU	712170	B2	28-10-1999
			AU	1664497	A	11-12-1997
			BR	9701616	A	03-11-1998
			CA	2201436	A1	02-10-1997
			CN	1168386	A	24-12-1997
			DE	69705340	D1	02-08-2001
			EP	0799839	A2	08-10-1997
			EP	0980877	A2	23-02-2000
			ES	2158396	T3	01-09-2001
			IL	120559	A	06-12-2000
			JP	10036451	A	10-02-1998
			NO	971481	A	03-10-1997
			US	5804304	A	08-09-1998
EP 0678527	A	25-10-1995	JP	3171422	B2	28-05-2001
			JP	7292024	A	07-11-1995
			DE	69503422	D1	20-08-1998
			DE	69503422	T2	11-02-1999
			EP	0678527	A2	25-10-1995
			US	5560886	A	01-10-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ミシエル，ジヤツク
ベルギー・ビー－７１８１セネフ・リユサンエトン４

Ｆターム(参考) 4F070 AA16 AB08 HA04 HB14