

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5775142号
(P5775142)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-500409 (P2013-500409)
(86) (22) 出願日	平成23年2月18日 (2011.2.18)
(65) 公表番号	特表2013-523900 (P2013-523900A)
(43) 公表日	平成25年6月17日 (2013.6.17)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/052397
(87) 國際公開番号	W02011/117032
(87) 國際公開日	平成23年9月29日 (2011.9.29)
審査請求日	平成26年2月12日 (2014.2.12)
(31) 優先権主張番号	61/341,578
(32) 優先日	平成22年4月1日 (2010.4.1)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	10157987.8
(32) 優先日	平成22年3月26日 (2010.3.26)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	513076604 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミテ タ イタリア、I-20127 ミラノ、ヴィ ア・ソペルガ 14/A
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	メクレンブルク, トーマス ドイツ、35510、ブツバッハ、ラヘン ペーク、16/A
(72) 発明者	マサリ, パオラ イタリア、I-44121、フェララ、ヴ ィア、エ. ファロルフィ、3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】異相ポリオレフィン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A)

A 1) 60 ~ 80 重量 % の、結晶性プロピレンホモポリマーまたは最高で 5 重量 % のエチレン及び / 又は一種以上の C₄ ~ C₁₀ - オレフィンを含むコポリマーで、該ホモポリマーまたはコポリマーの MFR 値 (230 ~ 2.16 kg) が 25 ~ 40 g / 10 分であり、その室温 (25) でのキシレン可溶性成分の含量が 7 重量 % 以下であるものと、

A 2) 20 ~ 40 重量 % の、エチレンと一種以上の C₄ ~ C₁₀ - オレフィンとの一種以上のコポリマーで、15 ~ 35 重量 % の前記 C₄ ~ C₁₀ - オレフィンを含むものと、
を含むポリマーブレンドであって、

該ポリマーブレンド (A) の MFR 値が最大で 30 g / 10 分であり；エチレンの総量が 20 重量 % 以上であり；C₄ ~ C₁₀ - オレフィンの総量が 4.5 重量 % 以上であり；C₄ ~ C₁₀ - オレフィンの総量に対するエチレンの総量の比が 2.3 以上であり、室温でのキシレン可溶性成分の固有粘度が 1.5 dL / g 以下である（なお、上記の (A 1) と (A 2) の量は、ポリマーブレンド (A) の総重量に対する値である）ものと；

B) タルク鉱物充填剤（なお、成分 (B) の量が、該組成物の総重量に対して 22 ~ 40 重量 % である）と

を含み、

ポリマーブレンド成分 (A) が、140 以上の DSC 溶融ピーク (T_{mA1}) と区別可能な、80 ~ 140 の溶融ピーク (T_{mA2}) を示す DSC サーモグラフ特性を有するボ

リマー組成物。

【請求項 2】

さらに、

C) A 2) とは異なる弾性ポリマーであって、硬度（ショアA、ASTM D-2240）が80以下であるものを含む（なお、成分（C）の量は、組成物の総重量に対して1～15重量%である）請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

A)

A 1) 60～80重量%の、結晶性プロピレンホモポリマーまたは最高で5重量%のエチレン及び/又は一種以上のC₄～C₁₀ - オレフィンを含むコポリマーであり、該ホモポリマーまたはコポリマーのMFR値（230、2.16kg）が50/10分以下であり、その室温（約25）でのキシレン可溶性成分の含量が7重量%以下であるものと、

A 2) 20～40重量%の、エチレンと一種以上のC₄～C₁₀ - オレフィンとの一種以上のコポリマーで、15～35重量%の前記C₄～C₁₀ - オレフィンを含むものと、を含むポリマーブレンドであって、

該ポリマーブレンド（A）のMFR値が最大で30g/10分であり；エチレンの総量が20重量%以上であり；C₄～C₁₀ - オレフィンの総量が4.5重量%以上であり；C₄～C₁₀ - オレフィンの総量に対するエチレンの総量の比が2.3以上であり、室温でのキシレン可溶性成分の固有粘度が1.5d1/g以下である（なお、上記の（A1）と（A2）の量は、ポリマーブレンド（A）の総重量に対する値である）ものを76～60重量%；

B) タルク鉱物充填剤を22～30重量%；及び

C) A 2) とは異なる弾性ポリマーであって、硬度（ショアA、ASTM D-2240）が80以下であるものを2～10重量%含む請求項2に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

成分（C）の分子量分布（GPCで測定したMw/Mn）が1～3である請求項2または3に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

成分（C）が、エチレンとC₃～C₁₀ - オレフィンとのコポリマーで、該C₃～C₁₀ - オレフィンに由来する単位を少なくとも20重量%含むものから選ばれる請求項2または3に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

成分（C）が、

（a）エチレンと1 - オクテンとの弾性コポリマーで、20～45重量%の1 - オクテンを含むもの（13C-NMR分析）と、

（b）エチレンと1 - ブテンとの弾性熱可塑性コポリマーで、20～40重量%の1 - ブテンを含むもの（13C-NMR分析）

からなる群から選ばれる請求項5に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む成形物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形物に高い寸法安定性と高い表面品質が求められる用途に用いられる、例えば非晶性スチレン系ポリマーが材料として用いられている、美観上の要件の厳しい装置のケース（例えば、白物製品可視部部品や人工芝や園芸用品）の分野や、また工具収容箱やバッテリーケース、玩具、カバンなどの分野に用いられる成形物部品、特に射出成形で得られる成形物部品の製造に利用可能な異相ポリオレフィン組成物に関する。このような材料をポリオレフィン材料で置き換えるのに求められる性質のバランスは難しい課題であ

り、適當なポリマーの構造と成分の選択のために努力が必要である。

【背景技術】

【0002】

国際出願WO2005/014715には、曲げ弾性率が1000MPaを越える、特に1100MPaを越えるものの、全体として優れた機械的性質と低熱収縮率のバランスを維持している、以下の組成(重量%)のポリオレフィン組成物が記載されている：

(A) 60~85重量%の、多分散度指数が5~15であり、メルトフローレートが20~78g/10分である広分子量分布プロピレンポリマーと、

(B) 15~40重量%の、少なくとも65重量%のエチレンを含む、部分的にキシレンに可溶なオレフィン。

10

【0003】

WO2005121240には、具体的なプロピレンポリマーやエチレン/-オレフィンコポリマーで、必要なら他の弹性成分や鉱物充填剤を含むもので、特に高い曲げ弾性率と非常に低い熱収縮率に特徴があるものが開示されている。

【0004】

WO2005121240に開示されている鉱物充填剤(例えば、タルク)の量は、最大でもその組成物の20重量%である(実施例では、0.85と6重量%)。

【0005】

全体としての性質のバランスは、完全に満足できるものではなく、特に成形収縮は、スチレン系ポリマー(ABS)などの他材料と比較可能な値に到達していない。

20

【0006】

国際特許出願WO2008079998には、アイソタクチックプロピレンと弹性衝撃改質剤(エンゲージ)のブレンドを含むタルクを充填したTPOが開示されている。この衝撃改質剤は、幾何学的に束縛のある触媒で得られるコポリマーであり、その組成は、ポリカーボネート/ABS材料の曲げ弾性率とHDTをもつ低光沢の組成物が得るように選ばれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

現在もなお、優れた性質のバランスをもつ、特に優れたABSやPS材料と同等の熱収縮率と表面品質(高い光沢均一性と耐引撃性)のバランスをもつポリオレフィン組成物に対するニーズが存在している。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

したがって、本発明は、

A)

A1) 60~80重量%、好ましくは65~75重量%の、プロピレンホモポリマーまたは最高で5重量%のエチレン及び/又は一種以上のC₄~C₁₀-オレフィンを含むコポリマーであって、該ホモポリマーまたはコポリマーのMFR値(230~2.16Kg)が50g/10分以下、好ましくは25~40g/10分であり、その室温(約25℃)でのキシレン可溶性成分の含量が7重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下であるものと

40

A2) 20~40重量%、好ましくは25~35重量%の、エチレンと一種以上のC₄~C₁₀-オレフィンの一種以上のコポリマーで、15~35重量%、好ましくは20~30重量%の前記C₄~C₁₀-オレフィンを含むものと、

を含むポリマーブレンドであって、

該ポリマーブレンド(A)のMFRが、最大で30g/10分、好ましくは10~30g/10分、より好ましくは15~25g/10分であり、エチレンの総量が20重量%以上であり、C₄~C₁₀-オレフィンの総量が4.5重量%以上、好ましくは5~15重量%以上であり、C₄~C₁₀-オレフィンの総量に対するエチレンの総量の比が2.3以

50

上、好ましくは3以上であり、キシレン可溶性成分の室温での固有粘度が1.5 d1/g以下、好ましくは1.1~1.5 d1/gである（なお、上記の（A1）と（A2）の量は、ポリマーブレンド（A）の総重量に対する値である）ものと；

B)タルク鉱物充填剤（なお、成分（B）の量は、該組成物の総重量に対して20~40重量%、好ましくは22~30重量%である）とからなるポリマー組成物に関する。

【0009】

必要なら、またさらに好ましくは、本発明の組成物が、さらに、

C)A2)とは異なる弾性ポリマーであって、硬度（ショアA、ASTM-D2240）が80ポイント以下、好ましくは60ポイント以下、より好ましくは55ポイント以下であるもの（なお、任意成分（C）が存在する場合、その量は組成物の総重量に対して1~15重量%、好ましくは2~10重量%である）を含むことが好ましい。

【0010】

上記定義より明らかなように、本発明の組成物が成分（A）と（B）を含むとき、（A）の量は80~60重量%、好ましくは78~70重量%である。成分（A）と成分（B）と任意成分（C）とを含むとき、（A）の量は、本組成物の総重量に対して79~45重量%であり、好ましくは76~60重量%である。

【0011】

つまり、本発明のポリマー組成物は、成分（A）と（B）と（C）を次の量で含むポリオレフィン組成物である。

A)76~60重量%

B)22~30重量%

C)2~10重量%

20

【0012】

また、「コポリマー」という用語は、2個以上のコモノマーを含むポリマーを包含することは明らかである。

【0013】

結晶性のプロピレンポリマー成分と一種以上の、エチレンとC₄~C₁₀-オレフエンとのコポリマーを含む本発明のポリオレフィン組成物は、曲げ弾性率とIZOD衝撃強度、高い表面品質（光沢および耐引撃性）、有機媒体（脂肪族及びアルコール性媒体）、接触した場合の耐化学薬品性の必要とされる好ましいバランスを示す。上記の性質に加えて、本発明の組成物は小さな成形収縮を示す。上記の性質のため、この組成物から得られる最終製品は、高い寸歩安定性と優れた美観を持つこととなる。

30

【0014】

本発明の組成物は、比較的高いMFR値を持ち、また上記の適当なバランスの性質を持つため、容易にいろいろな種類の最終製品または半製品に加工可能であり、特に射出成形法を用いて加工可能である。特に、これらの組成物は、適当なバランスの引張弾性率[>1500 MPa (ISO 527-1.2)]と耐引撃性に加えて、0.65% (MD) 未満で0.9% (TD) 未満の低成形収縮率と、65%を越える（黒色試料で）また、70%を越える、好ましくは80%を越える（白色試料で）高光沢度とを示す。これらの性質は、分析方法の欄で詳細に説明する方法で測定したものである。

40

【0015】

本発明の充填組成物は、以下の性質の一つ以上をもつことがより好ましく、また有利である。

- 成形収縮率が、好ましくは0.5%MD未満で0.75%TD未満
- 引張弾性率が、好ましくは1600~2200 MPa、より好ましくは1800 MPaより大きい
- 23でのシャルピーノッチ無し衝撃強度 (ISO 179/1eU) が、好ましくは40 KJ/m²以上、より好ましくは100 KJ/m²より大きい。

【0016】

本発明の充填組成物の溶融体積流量 (MVR、ISO 1133による) は、好ましくは

50

15 g / 10 分以上であり、さらに 20 g / 10 分以上、例えば 15 ~ 60 g / 10 分の範囲であり、特に 20 ~ 60 g / 10 分の範囲である。

【0017】

ポリマーブレンド成分 (A) は通常、非常に高光沢で高い曲げ弾性率をもつ結晶性のポリマー成分 (マトリックス) であり、好ましくは 900 MPa より大きな、好ましくは 950 MPa より大きな、さらに好ましくは 1000 MPa より大きな曲げ弾性率 (イソ 178) と、好ましくは 60 ° の光沢度が 90 % を越える結晶性のポリマー成分 (マトリックス) である。上述のように、室温でキシレンに可溶な結晶性プロピレン成分 (A1) の量は、7 重量% 以下であり、好ましくは 5 重量% 以下、より好ましくは 2 重量% 以下である。このようなキシレン可溶性成分の含量の値は、93 % 以上の、好ましくは 95 % 以上のアイソタクチック指数に相当する。 10

【0018】

通常、エチレン成分 (A2) のコポリマー (ゴム) は、室温で部分的にキシレンに可溶である。室温でキシレンに可溶な成分 (A2) の量は、好ましくは成分 (A2) の約 50 ~ 87 重量% であり、より好ましくは 50 ~ 70 重量% である。

【0019】

好ましくは、本発明のポリマーブレンド成分 (A) は、140 以上、好ましくは 150 以上、より好ましくは 160 を越える高温での DSC 溶融ピーク (Tm_{A1}) と区別可能な、80 ~ 140 の、好ましくは 100 ~ 125 の高温での溶融ピーク (Tm_{A2}) を示す DSC サーモグラフ特性をもつ。いずれかの理論によるのではないが、 Tm_{A2} は、成分 (A2) のエチレン結晶 (不溶性分画) に由来し、 Tm_{A1} は、成分 (A1) のプロピレン結晶に由来する。この DSC サーモグラフは、分析方法欄に記載の方法で得られる。 20

【0020】

成分 (A1) と (A2) 用の典型的な C_4 ~ C_{10} - オレフィンには、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテンが含まれ、1 - ブテンが特に好ましい。

【0021】

本発明の組成物は、存在するなら成分 (C) と (B) をポリマーブレンド (A) に機械的に混合して製造することができる。このようなポリマーブレンド (A) は、(A1) と (A2) の機械的混合により製造され、あるいは好ましくは、少なくとも 2 つの逐次工程からなる逐次重合で製造され、その場合、成分 (A1) と (A2) は、それぞれ前工程で形成されたポリマーと使用した触媒の存在下で行われる連続した別工程で形成される。この触媒は、第一の工程でのみ添加されるが、その活性は続く全ての工程で持続する。 30

【0022】

重合は、連続重合でもバッチ重合でもよいが、既知の方法により液相で、不活性希釈剤の存在下又は非存在下で、気相で、あるいは気液混合法で行われる。この重合を気相で行うことが好ましい。

【0023】

重合工程の反応時間と圧力と温度は、極めて重要というわけでないが、温度は 50 ~ 100 であることが最もよい。圧力は大気圧であっても、これ以上であってもよい。 40

【0024】

分子量の調整は、既知の調整剤、特に水素を用いて行われる。

【0025】

このポリマーブレンド (A) を、少なくとも 2 個の連結された重合ゾーン中での気相重合プロセスで製造することもできる。この種の方法が、欧州特許出願 782587 に述べられている。

【0026】

上記の重合は、立体特異的チーグラー - ナッタ触媒の存在下で行うことが好ましい。上記触媒の必須成分は、活性型ハロゲン化マグネシウム上に少なくとも一個のチタン - ハロ 50

ゲン結合をもつチタン化合物と電子供与体化合物が担持された固体触媒成分である。もう一つの必須成分（共触媒）は、有機アルミニウム化合物、例えばアルミニウムアルキル化合物である。

【0027】

必要なら外部供与体を添加してもよい。

【0028】

本発明の方法で一般的に使用される触媒で、アイソタクチック指数が93%以上、好ましくは95%以上であるポリプロピレンを製造することができる。上述の特徴をもつ触媒は、特許文献中ではよく知られている。特に優れているのは、米国特許4,399,054と欧州特許45977に記載の触媒である。他の例が、米国特許4,472,524に見出される。

10

【0029】

上記触媒中で電子供与体（内部供与体）として使用される固体触媒成分には、エーテルとケトン、ラクトン、N、P及び/又はS原子を含む化合物、モノ-及びジカルボン酸のエステルからなる群から選ばれる化合物が含まれる。

【0030】

この内部供与体は、好ましくはモノまたはジカルボン有機酸のエステルから、例えば安息香酸やマロン酸、フタル酸、特定のコハク酸のエステルから選ばれる。これらは、例えば、米国特許4522930や欧州特許45977、国際特許出願WO00/63261とWO01/57099に記載されている。特に好適なのは、フタル酸エステルとコハク酸エステルである。アルキルフタレート、例えばジイソブチルフタレートやジオクチルフタレート、ジフェニルフタレート、ベンジル-ブチルフタレートが好ましい。

20

【0031】

上記ジエステルの典型例は、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンや、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンである。

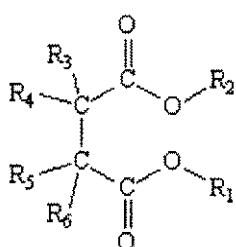
【0032】

他の適当な電子供与体は、コハク酸エステル、好ましくは下の式(I)のコハク酸エステル：

30

【0033】

【化1】



40

【0034】

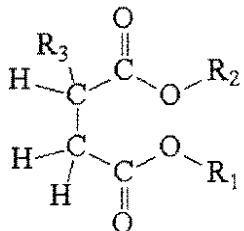
[式中、基R₁とR₂は、相互に同一であっても異なっていてもよく、C₁~C₂₀の直鎖又は分岐鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、必要ならヘテロ原子を含む基である；基R₃~R₆は、相互に同一であっても異なっていてもよく、水素またはC₁~C₂₀の直鎖又は分岐鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり、必要ならヘテロ原子を含む基であり、基R₃~R₆は、同一炭素原子に結合し、相互に結合して環を形成できる；ただし、R₃~R₅が同時に水素であるとき、R₆は、3~20個の炭素原子を持つ一級分岐状、二級または三級のアルキル基、シクロアルキル、ア

50

リール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基から選ばれる基である]から選ばれるか、下の式(II)のコハク酸エステル：

【0035】

【化2】



10

【0036】

[式中、基R₁とR₂は、相互に同一であっても異なっていてもよく、C₁~C₂₀の直鎖又は分岐鎖のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基で、必要ならヘテロ原子を含んでいてもよい基であり、基R₃は、少なくとも4個の炭素原子を有し、必要ならヘテロ原子を含む直鎖状アルキル基である]から選ばれる。

【0037】

20

他の適当な電子供与体は1,3-ジエーテルである。適当なジエーテルが、公開欧洲特許出願361493と728769に記載されている。

【0038】

上述の触媒成分の製造は、いろいろな方法で行われる。

【0039】

例えば、MgCl₂·nROH付加物(特に球状粒子の形のもの、式中のnは一般的には1~3であり、ROHはエタノール、ブタノールまたはイソブタノールである)を過剰量の電子供与体化合物を含むTiCl₄と反応させる。反応温度は、一般的には80~120である。次いでこの固体を単離し、もう一度電子供与体化合物の存在下あるいは非存在下でTiCl₄と反応させ、この後、これを分離し、全ての塩素イオンが消失するまで炭化水素で何度も洗浄する。

30

【0040】

この固体触媒成分中の、Tiとしてのチタン化合物の含量は、一般的には0.5~10重量%である。固体触媒成分上に固定されて残る電子供与体化合物の量は、一般的には、二ハロゲン化マグネシウムに対して5~20モル%である。

【0041】

この固体触媒成分の製造に使用できるチタン化合物は、チタンのハロゲン化物とハロゲンアルコラートである。四塩化チタンが好ましい化合物である。

【0042】

上記の反応の結果、活性型のハロゲン化マグネシウムが形成される。ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物、例えばマグネシウムカルボキシレートから出発して活性型ハロゲン化マグネシウムを形成させる他の反応は文献中に既知である。

40

【0043】

共触媒として用いられるAl-アルキル化合物には、Al-トリエチルやAl-トリイソブチル、Al-トリ-n-ブチルなどのAl-トリアルキルや、相互にOまたはN原子、またはSO₄またはSO₃基を経由して結合した2個以上のAl原子を含む鎖状または環状のAl-アルキル化合物があげられる。

このAl-アルキル化合物は、一般的にはAl/Ti比率が1~1000で使用される。

【0044】

外部供与体として使用できる電子供与体化合物には、アルキルベンゾエートなどの芳香

50

族酸のエステル、また特に少なくとも一個の Si - OR 結合（式中、R は炭化水素基）をもつケイ素化合物が含まれる。

【0045】

ケイ素化合物の例としては、(tert-ブチル)₂Si(OCH₃)₂、(シクロヘキシル)(メチル)Si(OCH₃)₂、(フェニル)₂Si(OCH₃)₂、(シクロペンチル)₂Si(OCH₃)₂があげられる。上記の式を持つ 1,3-ジエーテルを使用することも有利である。内部供与体がこれらのジエーテルの一つの場合、外部供与体を除くことができる。

【0046】

これらの触媒を少量のオレフィンと前接触させてもよい（前重合）。

10

【0047】

もし存在するなら、成分(C)は、エチレンと C₃ - C₁₀ - オレフィンのコポリマーであって、少なくとも 20 重量%、好ましくは 20 ~ 70 重量% の C₃ - C₁₀ - オレフィンを含むもの (13C-NMR 分析) から選ばれることが好ましい。好適な市販のコポリマー成分(C)は、メタロセン触媒または幾何的に拘束された触媒で製造されたものであり、通常その分子量分布 (Mw/Mn、GPC での測定) は 1 ~ 3 である。

【0048】

弾性ポリマー成分(C)の好ましい例は：

(a) エチレンと 1 - オクテンとの弾性コポリマーで、20 重量% ~ 45 重量% の 1 - オクテンを含むもの (13C-NMR 分析)；好ましくは密度が 0.89 g / ml 未満 (ASTM-D 792 により測定) であるもの；

20

(b) エチレンと 1 - プテンとの弾性熱可塑性コポリマーで、20 重量% ~ 40 重量% の 1 - プテンを含む (13C-NMR 分析) もの；好ましくは、密度が 0.89 g / ml 未満 (ASTM-D 792 により測定) であるもの；である。

【0049】

コポリマー(b)の具体例は、ダウケミカル社製のエチレン - プテン - 1 のランダムコポリマーゴム・エンゲージ 7467 であり、その密度は 0.862 g / cm³ (ASTM-D 792) であり、MFR が 1.2 g / 10 分 (ASTM-D 1238、190 ° / 2.16 Kg、技術的に ISO 1133 に相当する基準)、硬度ショア A (ASTM-D 2240) が 52 である。本発明の組成物中で使用されるタルク鉱物充填剤成分(B)、好ましい純白のものは、通常、粒子内にラメラ(プレート状)構造を持つケイ酸マグネシウム - 水和物で、平均 (d 50) 径が 0.1 ~ 10 μm の範囲であり、トップカットが 1 ~ 40 μm の範囲であるもの、より好ましくは平均 (d 50) 径が 5 μm 以上のもの (ISO 13317-3、X 線沈降法粒度分布測定)。

30

【0050】

本発明の組成物はさらに、従来から使用されている添加物を、例えば酸化防止剤や加工安定剤、光安定剤、離型剤、静電防止、核剤、着色剤を含むことができる。

【0051】

上述のように、本発明の組成物は、成分(A)と(B)と、必要なら(C)とを混合して製造できる。既知のいずれの混合器を備えた混合装置も、例えば密閉式混合機やエクストルーダーを使用することができる。例えば、バンパリーミキサーまたは一軸バス・エクストルーダーまたは二軸マンスまたはベルネル&フレイデル型エクストルーダーを使用することができる。

40

【0052】

本発明はまた、最終の射出成形品を、例えば、上記ポリオレフィン組成物からできた、美観的な要件のある装置ケース(例えば、白物製品の可視部材料、人工芝や庭園製品)や工具箱用ケース、バッテリーケース、玩具、カバンを提供する。

【0053】

本発明の実施方法とその利点を、以下の実施例中で開示する。これらの実施例は説明のみを目的とするのであって、本発明の範囲を制限することを意図するものでは決してない

50

。

【0054】

ポリマー組成物の特性評価に以下の分析方法を用いる。

溶融質量流量 (MFR) と溶融体積流量 (MVR) : 230 / 2.16 Kg で ISO 1133 により測定、これらは同じである。

灰分 (1h / 625) : ISO 3451 / 1

[I.V.] 固有粘度: テトラヒドロナフタレン中で 135 で測定

エチレンとブテンの含量: I.R. スペクトロスコピーによる

曲げ弾性率: ISO 178

引張特性: 引張弾性率と引張応力、降伏歪、引張応力、破断歪は、ISO 527 により測定

シャルピーノッチ付衝撃試験: ISO 179 / 1eA、23 と 0

シャルピーノッチ無し衝撃試験: ISO 179 / 1eU、23 と 0

アイゾッド衝撃試験: ISO 180、23 と 0

【0055】

キシレン可溶性及び不溶性の分画

2.5 g のポリマーと 250 cm³ キシレンを、冷却器とマグネチックスターラーを備えたガラスフラスコに入れる。温度を、30 分間以内に溶媒の沸点まで上げる。次いで、得られた透明溶液を還流下に置き、さらに 30 分間攪拌する。次いで、この密閉フラスコを 30 分間、氷水浴中に入れ、さらに 25 に温度調整された水槽に入れる。このようにして形成された固体を、急速濾紙で濾過する。100 cm³ の濾液を、熱板上で窒素流下で加熱された、前もって重量を測定したアルミニウム容器に注ぎ入れ、溶媒を蒸着させて除く。次いでこの容器を 80 で真空下の炉に入れて、一定の重量となるまで放置する。次いで室温で (25) でキシレン可溶性ポリマーの重量 % を計算する。

【0056】

室温でキシレンに不溶なポリマーの重量 % を、そのポリマーのアイソタクシシティー指数と考える。この値は、実質的に、沸騰 n - ヘプタンによる抽出で求めたアイソタクシシティー指数（これは、ポリプロピレンのアイソタクシシティー指数と定義されるものである）に相当する。

【0057】

熱的性質 (DSC) :

ポリマー組成物 (A) の融点 (T_{m_{A1}}) と (T_{m_{A2}}) を測定する。

【0058】

ISO 11357 / 3 に準じて、試料重量を 5 ~ 7 mg とし、加熱速度と冷却速度を 20 / 分、温度操作範囲を 40 ~ 200 として示差走査熱量分析 (DSC) を行う。縦方向 (MD) と横方向 (TD) の成形収縮: 24 時間後に、DIN-A5 / 4 mm の板上で測定、溶融物の均一な流動と配向を確実とするため全幅にわたりフィルムゲートを設ける。射出成形装置サンドレット・シリーズ 7 - 190 型（なお、190 は、型締力が 190 トンであること示す）中で、210 × 145 × 4 mm の板を成型した。

【0059】

射出条件は次の通りである：

融点 = 210 ;

射出成形圧力 = 80 bar

金型温度 = 30 ;

射出時間 = 11 秒間 ;

保持圧力 = 50 bar

保持時間 = 30 秒間 ;

冷却時間 = 20 秒

サイクル時間 = 76 秒

スクリュー速度 = 80 rpm (1 / 分)

10

20

30

40

50

【0060】

この板を、成形 24 時間後（成形収縮）と 80 °で 48 時間焼成後（合計収縮率）にノギスで測定する。収縮率は次式で与えられる。

$$\text{縦方向の収縮率 (MD)} = (210 - \text{測定値}) / 210 \times 100$$

$$\text{横方向の収縮率 (TD)} = (145 - \text{測定値}) / 145 \times 100$$

式中、210 は、成形直後に測定した板の流動方向 (MD) の長さ (mm) であり、145 は、成形直後に測定した流動方向 (TD) に直行する方向の長さ (mm) である。測定値は、関係する方向の板の長さである。データを表 3 に示す。

10

板の光沢；鏡面光沢度（ガードナー光沢度ともよばれる）を、厚みが 1 mm の高光沢板上で 60 °の角度で ISO-2813 により測定。

【0061】

以下の条件で作動するクラウス・マッフェイ射出成形機 KM150-700C2 型中で、試験するポリマーそれぞれを用いて、10 個の長方形試料 (55 × 60 × 1 mm) を射出成形する。

溶融温度 : 200

溶融温度プロファイル : ゾーン 1 : 180 °C, ゾーン 2 : 185 °C, ゾーン 3 : 190 °C,

ゾーン 4 : 190 °C, 射出機 : 190

金型温度 : 30

射出成形圧力 : 48 bar

背圧 : 15 bar

射出速度 : 95 mm / 秒

射出時刻 : 0.22 秒

保持圧力 : 80 bar

滞留時間 : 10 秒

冷却時間 : 15 秒

サイクル時間 36 秒

30

スクリュー速度 80 rpm (1 / 分)

射出圧力の値は、上述の時間内に金型を完全充填するのに充分である必要がある。

【0062】

入射角が 60 °の時に試験試料の表面から反射される光束の量を光沢度計で測定する。

表 2 に示す値は、各試験ポリマーの 10 試料の平均光沢値である。

【0063】

用いた光沢度計は、入射角を 60 °に設定したツェントナー光度計 ZGM1020 または 1022 である。その測定原理は、ASTM-D2457 に記載されている。装置の校正は、既知の光沢値をもつ試料で行った。データを表 3 に示す。

【0064】

40

耐引撃性

耐引撃性は、DIN-A5 板の上に 10 N の荷重をかけてエリクソン五本指引撃試験システムで測定した。

【0065】

このエリクソン引撃試験機では、力が 5 N ~ 20 N での耐引撃性の評価が可能である。試験では、引撃具を 1000 rpm / 分の速度として、10 N の力を印加した（力が弱いと充分な引撃きが起こらない）。この引撃具は、直径が 1 mm の円形突起を経由して表面と接触する。この試験機で、20 本のラインからなるパターン（一方向に 10 本、これに直角な方向に 10 本）を作り、その後、耐引撃性は、引撃表面と非引撃表面の間の明るさの差を測定して決定する。この明るさの差は、BYK ガードナー装置（または同等の光度

50

計)により測定され、その結果得られる値の $L (dL)$ 値(シーラブ・システム)OMSは、引撃深さと直接相關している。したがって、 dL を化合物の耐引撃性の指標として用いた。

【0066】

各試験ポリマーを用いて異なる表面粗さ(粗粒、微粒、平滑)をもつ三枚の板を作製した。板は、クラウス・マッフェイ射出成形機KM150-700C2型で、次の条件にて射出成形した。

溶融温度: 210

溶融温度プロファイル: ゾーン1: 190、ゾーン2: 200、ゾーン3: 210、ゾーン4: 210、ゾーン5: 210、射出機: 210

10

金型温度: 30

射出成形圧力: 80 bar

背圧: 10 bar

射出速度: 7 mm/秒

射出時間: 11 s

保持圧力: 50 bar

保持時間: 30秒

冷却時間: 20秒

サイクル時間: 76秒

【0067】

これらの板を引撃試験にかけた。データを表3に示す。

20

【実施例】

【0068】

ポリマーブレンド成分(A)を、表1に示す条件下で気液混合重合法により連続運転中のプラントで製造した。一つの反応器から直後の反応器に製品を送る装置を備えた直列の二個の反応器中で、触媒系の存在下で重合を行った。

【0069】

固体触媒成分の調整:

欧洲特許EP728769の実施例5、行48~55に記載のチーグラー-ナッタ触媒を調整した。トリエチルアルミニウム(TEAL)を共触媒として用い、またジシクロペニチルジメトキシシランを外部供与体として用いた。その重量比を表1に示す。

30

【0070】

触媒系と前重合処理

上述の固体触媒成分を、12で24分間、アルミニウムトリエチル(TEAL)と、また外部電子供与体成分としてのジシクロペニチルジメトキシシラン(DCPMS)とに接触させた。TEALと固体触媒成分との重量比は20であり、TEALとDCPMSの重量比は10であった。

【0071】

次いで、この触媒系を、約5分間20の液体プロピレン中に懸濁させて重合させ、その後第一の重合反応器に投入する。

40

【0072】

重合例A

重合は、一つの反応器から直後の反応器に製品を送る装置を備えた一連の二個の反応器中で、触媒系の存在下で連続的に行う。第一の反応器は液相反応器であり、第二の反応器は流動床気相反応器である。第一の反応器でポリマー成分A1(マトリックス)を製造し、第二の反応器でポリマー成分A2(ゴム)を製造する。

【0073】

反応中、温度と圧力は一定に保つ。水素を分子量調節剤として用いる。気相(プロピレンとエチレンとブテンと水素からなる)を、ガスクロマトグラフィーで連続的に分析する。プロセス条件を表1に示す。

50

【0074】

重合終了後、粉末を排出し、窒素流下で乾燥させる。

【0075】

表2中の最終ポリマー組成物中のキシレン可溶性分とコモノマー含量に関するデータは、このようにして得られたポリマーで、必要なら安定化されたものを用いる測定で得られるものである。

【0076】

次いで、このポリマー粒子をエクストルーダーに投入し、1800 ppmのDMDBS透明剤/核剤(ミラド3988)を含む既存の添加物パッケージと混合して有核組成物を得る。

10

【0077】

このポリマー粒子を、窒素雰囲気下で、回転速度が250 rpm、溶融温度が200~250の二軸押出機で押し出す。

【0078】

最終のポリマーブレンド組成物(A)の他の物理的機械的性質のデータもまた、表2に示す。

【0079】

【表1】

表1—プロセス条件

成分		A
TEAL/プロピレン		0.17
TEAL/DCPMS	モル比	3
液相反応器：ホモポリマー（マトリックス）A 1		
重合温度	°C	70
圧力	Mpa	37
滞留時間	分	105
H ₂ バルク供給	mol ppm	3600
MFR (230°C/2.16 Kg)	g/10分	31
(A 1) 中のキシレン可溶性分	質量%	2
スプリット	質量%	69
気相反応器：エチレンブテンコポリマーA 2（ゴム）		
重合温度	°C	86
圧力	bar	16
滞留時間	分	50
H ₂ /C ₂	モル比	0.22
C ₄ ⁻ /(C ₄ ⁻ +C ₂ ⁻)	モル比	0.42
スプリット	質量%	31
ゴム（A 2）中のブテンー1（計算値）	質量%	24
(A 2) 中のキシレン可溶性分（計算値）	質量%	63%

(注) H₂バルク=液体モノマー中の水素濃度；
 C₂⁻=エチレン；C₃⁻=プロピレン；C₄⁻=ブテンー1

【0080】

実施例1と4と6では、得られたポリマー組成物（A）を機械的に成分（B）と混合し、実施例5と7と8では、得られたポリマー組成物（A）を、上述の条件下での射出により成分（B）と（C）と混合した。着色剤と酸化防止剤や光及び熱安定剤、防酸剤と離型剤（例えばE r u c a m i d e）を含む既存の添加物パッケージを、表3に示す比率で組成物に混合した。このようにして得られた最終組成物の性質も表3に示す。

【0081】

添加成分

- エンゲージ7467：（頁3の記述を参考）、任意成分（C）として使用；
- I M I ファビ社製タルクHM4：平均粒度（メジアン径D50）が約10 μmの純白のタルク、粉末成分（B）として使用；
- リオ・チントミネラルズ社製タルクジェットファイン3CA：平均粒度（D50）が約

10

20

30

40

50

1 μ m (圧縮後) の純白の微細タルク粉末、成分 (B) として使用；

- 既存の添加物パッケージ

- 黒着色剤 : BK MB - コルカラー E 30 / 90 (デグサ)

- 白着色剤 : 二酸化チタン - T I - P U R E R - 104 (被覆された淡白青色の二酸化チタン)

- 比較例では、成分 (A) に代えて他のポリマーブレンド (HECO2 と HECO3 の異相組成物) を使用する。比較用ポリマーブレンドの構造と性質を表2に示す。

【0082】

比較例 2c と 3c

本発明の成分 (A) に代えて、異なるポリマーブレンドである HECO2 を実施例 2c 10 で HECO3 を実施例 3c で使用して、実施例 1 を繰り返した。

【0083】

参照例 1

黒着色剤と添加剤パッケージのみが添加されたポリマーブレンド成分 (A) を、参照のために報告する。

【0084】

参照例 2

白着色剤と添加物パッケージのみが添加されたポリマーブレンド成分 (A) を、参照のために報告する。

【0085】

このようにして得られた最終組成物の性質も表3に示す。

【0086】

10

20

【表2】

表2

ポリマーブレンド		A	HECO2	HECO3
マトリックス成分の種類と性質		ホモポリマー (A1)	ホモポリマー	ホモポリマー
マトリックスMFR (230°C/2.16 Kg)	g/10分	31	28	73
マトリックス中のXS成分	質量%	2.0	2.0	2.3
ゴム成分の種類と性質		C2C4 (A2)	C2C3	C2C3
ゴムスプリット	質量%	31	18	30
ゴム成分のC2質量%	質量%	76	49	50
ポリマーブレンドの性質				
メルトインデックス (MFR) (230°C/2.16 kg)	g/10分	16.8	15	17
キシレン可溶性分	質量%	20	17.0	28.0
キシレン可溶性分のI.V.	dl/g	1.4	2.6	3.1
エチレン含量	質量%	24.2	9.0	14.5
ブテン含量	質量%	76.8	-	-
性質				
曲げ弾性率	MPa	1036	1133	950
引張弾性率	MPa	1150		
アイソッド 耐衝撃性 (ISO 180)	23°C	kJ/m ²	22.5	7.6
	0°C	kJ/m ²	6.8	5.2
	-20°C	kJ/m ²	3.7	4.2
D/B遷移温度	°C	-47.5	<-50	-

【0087】

【表3-1】

表3

実施例 (黒色)			1	2c	3c	参照例 1
組成物 (A)		質量%	72.80			97.80
比較用 H E C O 2		質量%		72.80		
比較用 H E C O 3		質量%			72.80	
成分 (B) Talk IMI Fabi HM 4		質量%	25.00	25.00	25.00	
従来の添加物パッケージ		質量%	1.20	1.20	1.20	1.20
黒着色剤		質量%	1.00	1.00	1.00	1.00
成分合計 (質量%)			100	100	100	100
性質	方法	単位				
メルトイインデックス (M F R) (230 °C/2.16 kg)	ISO 1133	g/10 ³	17.4	14.7	15	20
密度 (23 °C)	ISO 1183	g/cm ³	1.093	1.077	1.084	0.904
引張試験 (23 °C)	ISO 527-1, 2					
引張弾性率		MPa	1960	2610	2150	1090
シャルピーノッチ無し衝撃強度	ISO 179/1cU					
	23 °C	kJ/m ²	49.6	48.8	102	>500
	0 °C	kJ/m ²	33.1	27.9	50.3	167
24時間後の成形収縮						
	(流動方向)	%	0.6	0.8	0.68	0.81
	(横方向)	%	0.84	0.96	0.85	1.01
焼成後の合計収縮率 (48時間、80 °C)						
	(流動方向)	%	0.7	0.96	0.8	1.06
	(横方向)	%	0.95	1.14	1	1.34
光沢 (1 mm) 角度: 60 °	ISO 2813	%	68.4	64.6	51.2	86.2
表面の評価			表面が均一で光沢が良好	強い虎状模様、無光沢な表面、表面に不透明フィルム	虎状模様、非常に無光沢な表面、表面に不透明フィルム	非常に高光沢
DIN-A5板での引搔試験 (1ON)						
粗粒状		dL	1	6.4	6.5	0
微細粒状		dL	1.4	8.2	7.7	-0.1
平滑		dL	0.2	4.3	5.3	-0.1
			耐引搔性が良好	耐引搔性が劣る	耐引搔性が劣る	耐引搔性が優れる

【0088】

【表3-2】

表3 (続き)

実施例 (白)		4	5	6	7	8	参照例 2
組成物 (A)	質量%	72.80	67.80	72.80	67.80	62.80	97.80
成分 (C) (エンゲージ7467)	質量%		5.00		5.00	10.00	
成分 (B) Talk IMI Fabi HM 4	質量%	25.00	25.00				
成分 (B) Talk Jetfine 3CA	質量%			25.00	25.00	25.00	
従来の添加物パッケージ	質量%	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
白着色剤	質量%	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
成分の合計 (質量%)		100	100	100	100	100	100
性質	方法	単位					
灰分 (1h/ 625 °C)	ISO 3451/1	質量%	26.3	25.2	24.3	26.4	26.2
MVR(230°C/2.16kg)	ISO 1133	cm ³ /10分	24.7	20.5	24.5	22.1	19.9
23°Cでの降伏引張 応力	ISO 527-1.2	MPa	22.8	20.1	24.1	22	20.1
引張降伏歪		%	6.8	8	6.4	6.8	7.7
引張弾性率		MPa	1960	1620	2010	1870	1630
シャルビーノック無 し衝撃強度	ISO179/1eA						
	23°C	kJ/m ²	40.9	67.4	121	134	—
	0°C	kJ/m ²	26.6	41.2	39.9	51.5	86.5
シャルビーノック付 衝撃強度	ISO179/1eA						
	23°C	kJ/m ²	3.9	6.2	6.1	15.9	27.1
	0°C	kJ/m ²	2.5	3.4	3	3.8	4.8
24時間後の 成形収縮							
	(流動方向)	%	0.6	0.49	0.62	0.44	0.39
	(横方向)	%	0.87	0.74	0.87	0.72	0.61
光沢 (1mm) 角度: 60°	ISO 2813	%	74	80.5	80.4	81.7	81.6
							87.7

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 チアラフォニ,マルコ
イタリア、I - 44123、フェララ、ヴィア、リソルジメント、84

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開昭58-017139(JP, A)
国際公開第2008/061843(WO, A1)
特表2005-530900(JP, A)
特開昭58-222132(JP, A)
特表2008-501829(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 23/00 - 23/16