

(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2013-525581

(P2013-525581A)

(43) 公表日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/16 (2006.01)	CO8L 23/16	4 J 0 0 2
CO8F 210/06 (2006.01)	CO8F 210/06	4 J 0 2 6
CO8F 297/08 (2006.01)	CO8F 297/08	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-508416 (P2013-508416)	(71) 出願人	506126071
(86) (22) 出願日	平成23年4月6日 (2011.4.6)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(85) 翻訳文提出日	平成24年12月27日 (2012.12.27)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/055341		タ
(87) 国際公開番号	W02011/138111		イタリア国 20124 ミラノ、ヴィア
(87) 国際公開日	平成23年11月10日 (2011.11.10)		・ペルゴレシ 25
(31) 優先権主張番号	61/395, 122	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成22年5月7日 (2010.5.7)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	チャラフォニ, マルコ
(31) 優先権主張番号	10162007.8		イタリア、1-44123、フェララ、ヴ
(32) 優先日	平成22年5月5日 (2010.5.5)		ィア、リソルジメント、84
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	マサリ, パオラ
			イタリア、1-44121、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】 プロピレンポリマー組成物

(57) 【要約】

(重量パーセントで)

A) 65% - 85% の、2.0 ~ 5.0% のエチレン由来単位を含み、MFR - L (ASTM 1238 法による、条件 L、即ち 230 で荷重が 2.16 kg でのメルトフローレート) が 0.5 ~ 50 g / 10 分で、融点 Tm が 146 ~ 155 の範囲にあるプロピレンコポリマーと

B) 15% - 35% の、74 ~ 87% のエチレン由来単位をもつエチレンとプロピレンのコポリマー；とからなり、

組成物のキシレン可溶性成分の固有粘度が 0.8 ~ 1.2 dl / g、好ましくは 0.9 ~ 1.1 dl / g の範囲にあるプロピレンポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(重量パーセントで) :

A) 65% - 85% の、2.0 ~ 5.0% のエチレン由来単位を含み、MFR - L (ASTM 1238 法による、条件 L、即ち 230 で荷重が 2.16 kg でのメルトフローレート) が 0.5 ~ 50 g / 10 分で、融点 T_m が 146 ~ 155 の範囲にあるプロピレンコポリマーと

B) 15% - 35% の、74 ~ 87% のエチレン由来単位をもつエチレンとプロピレンのコポリマーとからなり、

該組成物のキシレン可溶性成分の固有粘度が 0.8 ~ 1.2 dl / g の範囲にあるプロピレンポリマー組成物。

10

【請求項 2】

(重量%で) 成分 A が 70 ~ 80% の範囲であり、成分 B) が 20 ~ 30% の範囲にある請求項 1 に記載のプロピレンポリマー組成物。

【請求項 3】

(重量%で) 成分 A) のエチレン含量が 3.0% ~ 4.5% の範囲にある請求項 1 または 2 に記載のプロピレンポリマー組成物。

【請求項 4】

(重量%で) 成分 B) のエチレン含量が 77 ~ 85% の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロピレンポリマー組成物。

20

【請求項 5】

成分 A) の融点が 147 ~ 154 の範囲にある請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロピレンポリマー組成物。

【請求項 6】

結晶化温度 T_c が 95 ~ 120 の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロピレンポリマー組成物。

【請求項 7】

MFR - (ASTM 1238 法による、条件 L、即ち 230 で荷重が 2.16 kg でのメルトフローレート) が 10 ~ 50 g / 10 分の範囲にある請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロピレンポリマー組成物。

30

【請求項 8】

1 mm の板で測定したヘーズが 22% より小さい請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロピレンポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バランスの優れた特性をもつ、特に優れた光学特性をもつプロピレンポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

40

周知のように、アイソタクチックポリプロピレンは、並外れた優れた特性の組合せをもち、このため非常に広い用途で使用が可能である。上記特性を改善するため、プロピレン立体規則的単独重合プロセスに一つ以上の共重合工程が導入され、あるいは一種以上のモノマーがホモポリマーマトリックス中に導入された。

【0003】

WO 2006 / 037705 は、(特記しない場合、重量比で) :

A) 60 ~ 85%、好ましくは 65 ~ 80%、より好ましくは 65 ~ 75% の結晶性プロピレンホモポリマーまたはプロピレンと 3% 以下のエチレンまたは C₄ - C₁₀ - オレフィンまたはこれらの組み合わせからなる結晶性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多分散性指数 (P. I.) が 4.5 ~ 6、好ましくは 4.5 ~ 5.5

50

であり、25 でのキシレンに不溶性成分の ^{13}C -NMR で求めたアイソタクチック 5 連子 (mmmm) の含量が 96% より大きく、好ましくは 98% より大きなものと；

B) 15 ~ 40%、好ましくは 20 ~ 35%、より好ましくは 25 ~ 35% の部分的に非晶性のエチレンコポリマーであって、35 ~ 70%、好ましくは 40 ~ 55% のプロピレンまたは $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ - オレフィンまたはこれらの組み合わせと必要なら少量のジエンを含むものと

からなるオレフィンポリマー組成物に関する。

【0004】

このオレフィンポリマー組成物の、ISO 527 法により求めた破断伸度の値は 150 ~ 600% の範囲にあり、好ましくは 200 ~ 500% の範囲にある。

10

【0005】

EP 603723 は、

A) 70 ~ 98 重量部の結晶性プロピレンホモポリマー、またはプロピレンとエチレン及び / 又は $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ - オレフィンとの結晶性ランダムコポリマーで 0.5 ~ 10 重量% のエチレン及び / 又は - オレフィンを含むもの (成分 A)；と

B) エチレンと一種以上の $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ - オレフィンとからなるエラストマー性コポリマーで、2 ~ 30 重量部の、60 ~ 85 重量% のエチレンを含み、25 でのキシレンに部分的に溶解するもの (成分 B) とからなるポリプロピレン組成物に関する。

なお、上記組成物の 25 でのキシレン可溶性成分の、135 のテトラヒドロナフタレン中での固有粘度値は、0.8 ~ 1.1 dl / g の範囲にある。

20

【発明の概要】

【0006】

本出願人は、本発明の組成物を使用してこれらの組成物の特性を、特に透明性と破断伸度、ヘキサン抽出物の特性を改善することができることを見出した。

【0007】

本発明の目的は、プロピレンポリマー組成物であって：(重量%で)

A) 65% - 85%、好ましくは 70% - 80%、より好ましくは 70% - 75% の、2.0 ~ 5.0%、好ましくは 3.0% ~ 4.5%、より好ましくは 3.2 ~ 4.0% のエチレン由来単位をもつプロピレンコポリマーであって、該プロピレンコポリマーの MFR - L (ASTM 1238 法による、条件 L、即ち 230 での荷重が 2.16 kg でのメル

30

トフローレート) が、0.5 ~ 5010 g / 10 分であり、融点 T_m が 146 ~ 155 の範囲、好ましくは 147 ~ 154、好ましくは 149 ~ 153 の範囲にあるもの；と

B) 15% - 35%、好ましくは 20% - 30%、より好ましくは 25% - 30% の、74 ~ 87%、好ましくは 77 ~ 85%、より好ましくは 79 ~ 82% のエチレン由来単位をもつエチレンとプロピレンのコポリマー；とからなり、

該組成物のキシレン可溶性成分の固有粘度 (IV) が 0.8 ~ 1.2 dl / g の範囲、好ましくは 0.9 ~ 1.1 dl / g の範囲にあるプロピレンポリマー組成物である。

【0008】

上記の定義より明らかなように、「コポリマー」は、2 種のみのコモノマーからなるポリマーをも含んでいる。

40

【0009】

本発明の組成物の他の好ましい特徴は次の通りである。

- 結晶化温度 T_c が 95 ~ 120 の範囲にある；
- MFR - L (ASTM 1238 の条件 L、即ち 230 と荷重が 2.16 kg でのメルトフローレート) が、10 ~ 50 g / 10 分、特に 15 ~ 40 g / 10 分；より好ましくはより好ましくは 20 ~ 3510 g / 10 分である；
- 1 mm の板を使用して測定したヘーズが、22% 未満；好ましくは 21% 未満；さらに好ましくは 20% 未満である；
- 曲げ弾性率 (ISO 178 法による) が、800 MPa ~ 1500 MPa、好ましくは

50

850MPa～1300MPa；より好ましくは900MPa～1200MPaである；
 - 延性脆化温度が、-15より低い、好ましくは-20より、より好ましくは-25より低い；
 - 破断伸度（ISO527法による）が、650～1200%の範囲、好ましくは800～1100%、より好ましくは850%～1000%の範囲にある

【0010】

本発明のプロピレンポリマー組成物は、少なくとも二つの段階からなる、各後続の重合段階が直前の重合反応で形成される高分子材料の存在下で進行する逐次重合で製造できる。その際、コポリマー（A）は、通常は少なくとも一つの第一重合段階で形成され、コポリマー（B）は、通常少なくとも一つの第二重合段階で形成される。

10

【0011】

各重合段階を、高度に立体特異的な不均一チーグラ－・ナッタ触媒の存在下で行うことが好ましい。本発明のプロピレンポリマー組成物の製造に適当なチーグラ－・ナッタ触媒は、少なくとも一個のチタン－ハロゲン結合を有する少なくとも一種のチタン化合物と少なくとも一種の電子供与体化合物（内部供与体）とが、それぞれ塩化マグネシウム上に担持されて含まれている固体触媒成分である。このチーグラ－・ナッタ触媒系は、さらに必須共触媒として有機アルミニウム化合物を含み、必要なら外部電子供与体化合物を含む。

【0012】

適当な触媒系は、欧州特許EP45977とEP361494、EP728769、EP1272533に、また国際特許出願WO00163261に記載されている。

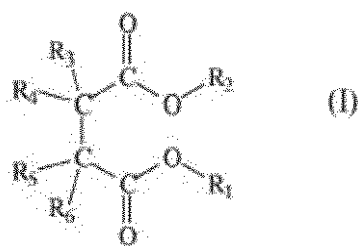
20

【0013】

好ましくは、この固体触媒成分は、MgとTiとハロゲンと、式（I）のコハク酸エステルから選ばれる電子供与体とを含む。

【0014】

【化1】



30

【0015】

式中、基 R^1 と R^2 は、相互に同一であるか異なって、 $C_1 - C_{20}$ 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、必要なら周期律表の15～17族に属すヘテロ原子をもつ。基 $R^3 \sim R^6$ は、相互に同一であるか異なって、水素または $C_1 - C_2$ 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むものであり、同一の炭素原子に結合した基 $R^3 \sim R^6$ は、共に環を形成してもよい。 R^1 と R^2 は、好ましくは $C_1 - C_8$ のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基である。

40

【0016】

特に好ましいのは、 R^1 と R^2 が第一級アルキル基、特に分岐状の第一級アルキル基から選ばれる化合物である。好適な R^1 基と R^2 基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシルである。特に好ましいのは、エチルとイソブチルとネオペンチルである。

【0017】

式（I）で示される化合物の好ましい群の一つは、 $R^3 \sim R^5$ が水素であり、 R^6 が3

50

～ 10 個の炭素原子をもつ分岐状のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール基であるものである。式 (I) の化合物中の好ましい群のもう一つの化合物は、 $R^3 \sim R^6$ のうち少なくとも 2 つの基が水素ではなく、 $C_1 - C_{20}$ 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、必要なら上記の群に属すヘテロ原子を含むものから選ばれる化合物である。

【0018】

特に好ましいのは、二個の基が水素ではなく、同一の炭素原子に結合している化合物である。また、少なくとも 2 個の基 (即ち、 R^3 と R^5 または R^4 と R^6) が水素ではなく異なる炭素原子に結合している化合物も特に好ましい。

10

【0019】

好ましい方法によると、この固体触媒成分は、式 $Ti(OR)_n \cdot yX_y$ のチタン化合物 (式中、 n はチタンの価数であり、 y は 1 と n の間の数字である)、好ましくは $TiCl_4$ を、式 $MgCl_2 \cdot pROH$ (式中、 p は 0.1 ~ 6 の数字、好ましくは 2 ~ 3.5 の数字であり、 R は 1 ~ 18 個の炭素原子をもつ炭化水素基である) の付加物由来の塩化マグネシウムと反応させて製造できる。この付加物は、付加物の融点 (100 ~ 130) で攪拌条件下、付加物に非混和性の不活性化炭化水素の存在下で、アルコールと塩化マグネシウムを混合して、球状粒子のエマルジョンとすることができる。次いでこのエマルジョンを急冷し、この付加物を球状粒子の形で固化させる。この方法で製造された球状付加物の例が、US 4,399,054 と US 4,469,648 に記載されている。このようにして得られた付加物を直接上記の Ti 化合物と反応させてもよいし、あらかじめ熱コントロールされた脱アルコール化 (80 ~ 130) により、アルコールのモル数を一般的には 3 より小さくしても、好ましくは 0.1 ~ 2.5 としてもよい。 Ti 化合物との反応は、付加物 (脱アルコール前あるいは後) を冷たい $TiCl_4$ (一般的には 0) 中に懸濁させて行うことができる。この混合物を 80 ~ 130 に加熱し、同温度で 0.5 ~ 2 時間維持する。 $TiCl_4$ での処理は、1 回以上実施できる。 $TiCl_4$ での処理の間に内部供与体を添加でき、電子供与体化合物での処理は一回以上繰り返すことができる。一般的には、式 (I) のコハク酸エステルは、 $MgCl_2$ に対して 0.01 ~ 1 のモル比で、好ましくは 0.05 ~ 0.5 のモル比で用いられる。球状の触媒成分の製造が、例えば欧州特許出願 EP-A-395083 と国際特許出願 WO98144001 に記載されている。上記の方法で得られた固体触媒成分の表面積 (B.E.T. 法での) は、一般的には 20 ~ 500 ml/g 、好ましくは 50 ~ 400 ml/g であり、総気孔率 (B.E.T. 方法) は 0.2 cm^3/g より大きく、好ましくは 0.2 ~ 0.6 cm^3/g である。半径が最大で 10.000 の気孔による気孔率 (Hg 法) は、一般的には 0.3 ~ 1.5 cm^3/g であり、好ましくは 0.45 ~ 1 cm^3/g である。

20

30

【0020】

この有機アルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリ- n -オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物から選ばれるアルキル-Al 化合物である。これらのトリアルキルアルミニウムと、アルキルアルミニウムハロゲン化物、アルキルアルミニウム水素化物、または $AlEt_2Cl$ や $Al_2Et_3Cl_3$ などのアルキルアルミニウムセスキクロリドの混合物を使用することもできる。

40

【0021】

好ましい外部電子供与体化合物には、ケイ素化合物、エーテル、4-エトキシ安息香酸エチルなどのエステル、アミン、複素環化合物 (特に、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)、ケトン、1,3-ジエーテルが含まれる。他の種類の好ましい外部供与体化合物は、式 $R_a^5 R_b^6 Si(OR_7)_c$ のケイ素化合物 (式中、 a と b は 0 ~ 2 の整数であり、 c は 1 ~ 3 の整数で、($a + b + c$) の合計は 4 であり; R^5 と R^6 と R^7 は、1 ~ 18 個の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基で、必要に応じてヘテロ原子を持つものである) である。特に好ましいのは、メチルシクロヘキシルジメ

50

トキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル - t - ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、2 - エチルピペリジニル - 2 - t - ブチルジメトキシシラン、1, 1, 1 - トリフルオロプロピル - 2 - エチルピペリジニル - ジメトキシシラン、1, 1, 1 - トリフルオロプロピル - メチルジメトキシシランである。この外部電子供与体化合物は、有機アルミニウム化合物と上記電子供与体化合物のモル比が 0.1 ~ 500 となるような量で使用される。

【0022】

プロピレンコポリマー A は、少なくとも 2 個の連結した重合ゾーン中で、気相重合プロセスによりプロピレンとエチレンを重合させて得られる。本プロセスは、反応条件下で高立体特異性の不均一チーグラ-ナッタ触媒系の存在下で、プロピレンと、プロピレンとは異なる少なくとも一種の 2 ~ 8 個の炭素原子を持つ直鎖又は分岐鎖の α -オレフィンを上記重合ゾーンに供給し、上記重合ゾーンからポリマー生成物を捕集することからなる。なお、このプロセスでは、高速流動条件下で成長中のポリマー粒子が、上記重合ゾーンの一つ（上昇管）を上向きに流れ、この上昇管を出てもう一つの重合ゾーン（下降管）に入り、この中を重力の作用で下向きに移動し、この下降管を出て、再度上昇管に入り、このようにして上昇管と下降管間でのポリマーの循環が可能となっている。なお、上昇管中に存在する混合ガスが下降管に入るのを完全にあるいは部分的に防ぐ手段が設けられており、上昇管中に存在する混合ガスとは異なる組成のガス及び / 又は液体混合物が下降管に投入される。

【0023】

この重合プロセスでは、成長中のポリマーが、高速流動条件下で上昇管などの第一重合ゾーンを通過する。これらの二つの重合ゾーンは適当に連結されている。上昇管を出た成長中のポリマーとガス状混合物は、分離ゾーンに送られ、そこでガス状混合物が成長中のポリマーから分離される。成長中のポリマーは、分離ゾーンから下降管などの第二の重合ゾーンに入り、そこで成長中のポリマーは、重力の作用下で濃縮された形で流れる。この成長中のポリマー粒子は、上記第二重合ゾーンを出るともう一度上記第一重合ゾーンに投入される。このようにして、二つの重合ゾーン間でポリマーが循環される。モノマーと触媒を供給しポリマー粉末を排出することで物質収支が維持される。一般的には、第一の重合ゾーンでの高速流動条件は、上記第一の重合ゾーン中に成長中のポリマーを再投入する点より下にモノマーの混合ガスを供給して達成される。上昇管中に注入される輸送ガスの速度は、運転条件下の輸送速度より大きい必要があり、この速度はガスの密度と固体の粒度分布に依存する。この速度は、好ましくは 0.5 ~ 15 m/s の範囲であり、より好ましくは 0.8 ~ 5 m/s の範囲にある。通常いろいろな触媒成分が、好ましくは上昇管の下部に設置されたラインから上昇管へ供給される。しかしながら、これらを、上昇管の他のいずれの点から供給してもよく、また連結部下降管のいずれの点から供給してもよい。分離ゾーンで循環中の固体から分離された混合ガスが下降管に入るのを、完全にあるいは部分的に防ぐ必要がある。これは、下降管の適当な点に、好ましくはその上部のある点に設置した一本以上の導入ラインからガス及び / 又は液体を下降管に供給して行われる。下降管に供給するガス及び / 又は液体混合物は、上昇管中に存在する混合ガスの組成とは異なる適当な組成物を持つ必要がある。上記のガス及び / 又は液体混合物は、下降管に入るポリマー粒子に同伴する混合ガスに部分的にあるいは完全に置き換わる。下降管中で、特にその上部でのポリマー粒子の流れに対して供給ガスが向流に流れて、混合ガスが上昇管からポリマー粒子に同伴して入るのに対する障壁として作用するようにこの供給ガスの流量を調整することができる。特に好ましい実施形態においては、下降管に供給される上記の異なる組成のガス及び / 又は液体混合物が、部分的にあるいは完全に液化した形で供給される。上記のガス及び / 又は液体混合物が液化プロピレンであることがより好ましい。

【0024】

必要ならこの重合ゾーン中に、窒素や脂肪族炭化水素のような一種以上の不活性ガスを、不活性ガスの分圧がガスの総圧力の好ましくは 5 ~ 80 % となるように維持する。この

温度などの運転上のパラメーターは、気相オレフィン重合プロセスで通常使用されているものであり、この温度は、例えば 50 ～ 120 であり、好ましくは 70 ～ 90 である。本プロセスを、運転圧力が 0.5 ～ 1.0 MPa で、好ましくは 1.5 ～ 6 MPa で行うことができる。本プロセスを実施するのに適当な重合装置は、国際特許出願 WO 00 / 02929 に、特に図 4 に詳しく記載されている。少なくとも一つの重合ゾーンに、好ましくは上昇管中に、いろいろな比率で従来から使用されている分子量自動調整剤、特に水素を投入することで、成長中のポリマーの分子量分布を適宜調整することができる。コポリマー (A) の製造方法は、WO 2008 / 012144 に記載されている。

【0025】

ポリマー (B) は、部分的なモノマーの脱ガス以外には中間ステージを設けることなく、コポリマー (A) の存在下での気相重合で得られる。しかし、これらの重合工程の反応時間や温度、圧力は極めて重要というわけではなく、成分 (A) と (B) の製造温度は、同一であっても異なってもよく、通常 50 ～ 120 である。重合が気相で行われる場合、重合圧力は 0.5 ～ 1.2 MPa に範囲にあることが好ましい。この触媒系を少量のオレフィンと前接触 (前重合) させてもよい。このプロピレンポリマー組成物の分子量を、既知の自動調整剤を使用して、例えば水素を使用して制御することができる。

【0026】

特に好ましい重合プロセスの第二ステージでは、既存の流動床気相反応器中で、前の重合工程から来る高分子材料と触媒系の存在下でエチレン / プロピレンコポリマー (B) が生産される。重合混合物は下降管から気固分離器に排出され、次いで従来の温度と圧力条件下で運転中の流動床気相反応器に導かれる。

【0027】

本発明のプロピレンポリマー組成物はまた、上述のように同一の触媒を用いて実質的に同一重合条件下で運転して上記コポリマー (A) と (B) を別々に製造し、次いで既存の混合装置、例えば二軸押出機を用いて、熔融状態で上記コポリマーを機械的にブレンドして得ることもできる。

【0028】

本発明のプロピレンポリマー組成物は、さらにポリオレフィン分野で汎用される添加物を、例えば酸化防止剤や光安定剤、核剤、抗酸剤、着色剤、充填材を含んでいてもよい。

【0029】

本発明のプロピレンポリマー組成物の主用途は、成形品の製造、特に射出成形品とフィルム製造である。本発明のプロピレンポリマー組成物を含む射出成形品は、優れた柔軟性と衝撃特性を持ち、また優れた透明性をもつ。

【0030】

以下の実施例は本発明を説明するためのもので、本発明を制限するものではない。

【0031】

実施例

プロピレンポリマー材料に関するデータは、以下の方法で求めた。

キシレン可溶性成分

2.5 g のポリマーと 250 ml の o - キシレンを、冷却器と電磁攪拌機を備えたガラスフラスコに入れる。30 分間かけて温度を溶媒の沸点にまで上げる。次いで、このようにして得られた溶液を還流下に置き、さらに 30 分間攪拌する。密閉したフラスコを 30 分間氷水浴中に入れ、次いで 25 の恒温水槽中にさらに 30 分間入れる。このようにして得られた固体を急速濾紙で濾過して、濾液を二本の 100 ml 液に分割する。濾液の一つの 100 ml 液をあらかじめ評量したアルミニウム容器に入れ、これを窒素流下にて熱板上で加熱して溶媒を蒸発させて除く。次いでこの容器を真空下で 80 のオープンに、重量が一定となるまで入れる。残渣を評量して可溶性ポリマーの比率を求める。

【0032】

エチレン (C2) 含量

I R スペクトロスコピーによる。

【 0 0 3 3 】

成分 B のモノマー含量は、ポリマーの沈殿した「非晶性」成分から決定する。沈殿した「非晶性」成分は、次のようにして得られる。激しく攪拌しながら、200 ml のアセトンを上述（キシレン可溶性成分の方法）のようにして得られる100 ml 量の濾液に投入する。固体と液体がきれいに分離するまで沈殿を完全に行う。このようにして得られた固体を、金属製の篩で分離し、70 の真空オーブン中で重量が一定になるまで乾燥させる。

【 0 0 3 4 】

供給ガスのモル比

ガスクロマトグラフィーで測定

メルトフローレート（MFR）

ISO 1133（230、2.16 kg）で測定

固有粘度

テトラヒドロナフタレン中135 で測定

曲げ弾性率

ISO 178 で測定

降伏応力と破断応力

ISO 527 で測定

降伏伸度と破断伸度

ISO 527 で測定

IZOD 衝撃強度

ISO 18011A で測定

延性 / 脆性遷移温度（D / B）

【 0 0 3 5 】

本方法では、コンピューター駆動の自動打撃ハンマーを用いる衝撃により二軸耐衝撃性を測定する。

【 0 0 3 6 】

この円型試験片は、円型のハンドパンチ（直径：38 mm）による切断で得たものである。これらを少なくとも12時間、23 と50 RHで調湿し、その後に試験温度の恒温浴中に1時間おく。リング支持体上に乗せられた円形試験片上に打撃ハンマー（5.3 kgで直径がWの半球状パンチ）の衝撃の間に力 - 時間曲線を検出する。用いた機械は、CEAST 6758 1000の2型である。

【 0 0 3 7 】

D / B 遷移温度は、上述の衝撃試験にかけると50 %の試料が破戒される温度である。D / B 測定用の寸法が127 × 127 × 1.5 mmの板は、次のようにして作製する：射出プレスは、締付力が90トンのネグリ・ボッシ（TM）型（NB90型）である。この金型は、長方形板（127 × 127 × 1.5 mm）である。

【 0 0 3 8 】

主な加工上の変数を下に示す：

背圧（bar）：20

射出時間（s）：3

最大射出圧力（MPa）：14

射出圧（MPa）：6 - 3

第一保持圧（MPa）：4 ± 2

第一滞留時間（s）：3

第二保持圧（MPa）：3 ± 2

第二滞留時間（s）：7

冷却時間（s）：20

金型温度（°C）：60

10

20

30

40

50

融点は 220 ~ 280 である。

【0039】

ヘーズ (1 mm の板)

使用した方法によると、5 × 5 cm の試験片を切断して 1 mm 厚の板とし、そのヘーズ値を、G・E・1209 を光源とするフィルター “C” をもつ UX-10 型ヘイズメータまたはその同等品に連結されたガードナー光度計を用いて測定する。既知のヘーズ値をもつ参照用試料を用いてこの装置を校正する。試験試料の板は、次のように作る。

【0040】

75 × 75 × 1 mm の板を、GBF プラスチニエクトル G235190 射出成形機、90 トンを用いて以下の処理条件で成形した。

スクリー回転速度：120 rpm

背圧：10 bar

融点：260

射出時間：5 秒

維持圧力へのスイッチ：50 bar

第一ステージ維持圧力：30 bar

第二ステージ圧力：20 bar

維持圧力の様式：一段階目：5 秒間

2 段階目：10 秒間

冷却時間：20 秒

金型水温：40

【0041】

ヘキサン抽出物

ヘキサン抽出物成分は、100 nm 厚の薄膜状のポリマーで、FDA 法 (Federal Registrator, Title 21, Chapter 1, Part 177, Section 1520, s. Annex B) を一部変更して測定する。

融点、溶融エンタルピー、結晶化温度

温度変化速度が 20 / 分で DSC で測定

【0042】

実施例 1

重合装置

欧州特許 EP 782587 に記載のようにして、実施例のプロピレンポリマー組成物を、二工程重合プロセスで製造した。なお、コポリマー (A) は、第一の重合工程で、二つの連結した重合ゾーン、即ち上昇管と下降管をもつ気相重合機にモノマーと触媒系を供給して製造した。重合混合物を上記反応器から排出し、気固分離器に移動させ、重合材料を既存の気相流動床反応器に送り、ここでエチレン/プロピレンコポリマー (B) を製造した。運転条件を表 1 に示す。

【0043】

実施例 1

プロピレンポリマーの製造に用いた固体触媒は、欧州特許 EP 728769、48 ~ 55 行の実施例 5 により製造した。トリエチルアルミニウム (TEAL) を共触媒とし、ジクロベンチルジメトキシシランを外部供与体として用いた。プロピレンポリマーは、モノマーと触媒系を上記重合装置に供給して製造した。このポリマー粉末をスチーム処理して未反応モノマーを除き、乾燥させ、分析にかけた。得られたポリマーの分析結果を表 1 に示す。

【0044】

表 2 には、実施例 1 のポリマー粉末を、(添加物 + プロピレンポリマー組成物の合計を

100重量%として)0.18%のミラード3988、0.05%のGMS90;0.05%のステアリン酸Caと0.15%のフィノルガノックスB215との混合し、二軸エクストルーダーベルストルフ(L/D=33)で、以下の運転条件で押し出して得られた組成物の特性評価データを示す。

【0045】

供給部温度：190～210

融点：240

金型部温度：230

流量：16kg/h

回転速度：250rpm

【0046】

【表 1】

表 1

実施例		1	比較例 1	比較例 2
成分 A) (反応器 MZCR)				
TEAL/外部供与体	wt/wt	3	3	3
TEAL/触媒	wt/wt	5	5	5
温度	°C	75	75	75
圧力	bar-g	27	27	27
スプリット滞留量 上昇管	wt%	35	40	35
C ₂ /C ₂ +C ₃ - 上昇管 / 下降管	mol/mol	0,029		0,033
H ₂ /C ₃ 上昇管	mol/mol	0,12	0,11	0,11
MFR	g/10 分	32	38	35
XS	wt%	4.8	5	4.8
PI		4.1	4,1	4.1
C ₂	wt%	3.1	3.1	3,1
成分 B (気相反応器)				
温度	°C	80	80	80
圧力	MPa	2	2.1	2
スプリット*	%	25	25	26
C ₂ /C ₂ +C ₃	mol/mol	0.71	0.72	0.63
H ₂ /C	mol/mol	0.500	0.285	0.400

【 0 0 4 7 】

C₂ = エチレン、C₃ = プロピレン

XS = キシレン可溶性分

【 0 0 4 8 】

試料の特性の測定値を表 2 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

表 2

実施例		1	比較例 1	比較例 2
成分 A				
MFR	g/10'	25-35	35-45	35-45
C2	%	3.4	3.4	3.1
XS	%	5.3	5.3	4.8
成分 B				
% スプリット (ポリマー B の量)	%	25-27	25	26
C2 含量 (%)	%	80	73	68
組成物の特性				
C2 総量	%	26.1	22.8	20.4
XS	%	17.7	19.8	20.9
XSIV	dl/g	1.08	1.50	1.33
MFR	g/10'	29	23	29
曲げ弾性率	Mpa	910	870	890
ヘーズ (1mm の板)	%	18.8	23.4	35
降伏応力	Mpa	21.2	20.5	20
破断伸度	%	660	603	507
D/B TT	°C	-29	-37	-40
Tm	°C	150.2	151	151.5
Tc	°C	116.2	116.9	117.1
n-ヘキサン抽出物 (フィルム)	%	4.0	4.2	5.5

10

20

30

【0050】

XSIV = キシレン可溶性成分

C₂ = エチレン、C₃ = プロピレン

【0051】

表 2 から、本発明の組成物が、エチレン量の少ない成分 B) をもつ比較例より優れたヘーズ値と曲げ弾性率と破断伸度を持つことがわかる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/055341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L23/14 C08F297/08
ADD.

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)

C08L 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/011507 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]; DAHN ULRICH CLEMENS [DE]; BIDELE WOLFGANG) 5 February 2004 (2004-02-05) claims 1,2; example 3 -----	1-8
A	EP 0 373 660 A2 (HIMONT INC [US] MONTELL NORTH AMERICA INC [US]) 20 June 1990 (1990-06-20) claims 1,2 -----	1-8
A	EP 0 603 723 A1 (HIMONT INC [US] MONTELL NORTH AMERICA INC [US]) 29 June 1994 (1994-06-29) cited in the application claims 1-6 ----- -/-	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 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.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2011

Date of mailing of the international search report

23/05/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/055341

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2011/045194 A1 (BASELL POLIOLEFINE SRL [IT]; CAVALIERI CLAUDIO [IT]; PRADELLA FIORELLA) 21 April 2011 (2011-04-21) page 2 - page 3; claims 1-8; example 1 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/055341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004011507	A1	05-02-2004	AU 2003263188 A1 16-02-2004 CN 1671753 A 21-09-2005 EP 1523509 A1 20-04-2005 JP 2005533920 T 10-11-2005
EP 0373660	A2	20-06-1990	AR 244277 A1 29-10-1993 AT 133971 T 15-02-1996 AU 616330 B2 24-10-1991 AU 4676389 A 21-06-1990 BR 8906455 A 21-08-1990 CA 2005537 A1 14-06-1990 CN 1045983 A 10-10-1990 CZ 8907079 A3 11-06-1997 DE 68925628 D1 21-03-1996 DE 68925628 T2 05-09-1996 ES 2085270 T3 01-06-1996 FI 101074 B1 15-04-1998 HU 53134 A2 28-09-1990 IL 92654 A 12-04-1994 IT 1227893 B 14-05-1991 JP 2258854 A 19-10-1990 JP 3065325 B2 17-07-2000 MX 18699 A 31-01-1994 NO 895011 A 15-06-1990 PT 92582 A 29-06-1990 RU 2043373 C1 10-09-1995 YU 236289 A 30-04-1991 ZA 8909482 A 26-09-1990
EP 0603723	A1	29-06-1994	AT 140947 T 15-08-1996 AU 667410 B2 21-03-1996 AU 5236493 A 30-06-1994 DE 69303881 D1 05-09-1996 DE 69303881 T2 16-01-1997 ES 2090829 T3 16-10-1996 IT 1256663 B 12-12-1995 JP 3961030 B2 15-08-2007 JP 7003087 A 06-01-1995
WO 2011045194	A1	21-04-2011	NONE

フロントページの続き

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

(72)発明者 カヴァリエリ, クラウディオ

イタリア、I - 4 4 1 2 2、フェララ、ピ.レ、ジ.ドネガニ、1 2、チノオ、パーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ、インテレクチャル プロパティー

(72)発明者 カプト, ティジアナ

イタリア、I - 4 4 1 2 1、フェララ、ヴィア、カルロ、マイル、5 2

Fターム(参考) 4J002 BB151 BB152

4J026	HA03	HA04	HA20	HA27	HA35	HA40	HA48	HB03	HB04	HB20
	HB27	HB35	HB40	HB48	HE01					
4J100	AA02Q	AA03P	DA09	DA22	DA24	DA40	DA42	DA49	DA50	DA51
	DA62	FA09	FA37							