

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7227225号

(P7227225)

(45)発行日 令和5年2月21日(2023.2.21)

(24)登録日 令和5年2月13日(2023.2.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 23/12 (2006.01)

C 0 8 L 23/12

C 0 8 F 110/06 (2006.01)

C 0 8 F 110/06

C 0 8 K 3/014(2018.01)

C 0 8 K 3/014

C 0 8 K 5/14 (2006.01)

C 0 8 K 5/14

C 0 8 J 3/20 (2006.01)

C 0 8 J 3/20

Z

請求項の数 7 (全9頁)

(21)出願番号 特願2020-511365(P2020-511365)

(86)(22)出願日 平成30年8月21日(2018.8.21)

(65)公表番号 特表2020-531652(P2020-531652
A)

(43)公表日 令和2年11月5日(2020.11.5)

(86)国際出願番号 PCT/EP2018/072468

(87)国際公開番号 WO2019/038244

(87)国際公開日 平成31年2月28日(2019.2.28)

審査請求日 令和3年5月27日(2021.5.27)

(31)優先権主張番号 17187648.5

(32)優先日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 509131443

ヌーリオン ケミカルズ インターナショ

ナル ベスローテン フェノーツハップ

Nouryon Chemicals I

nternational B.V.

オランダ国 6 8 2 4 ベーエム アーネ

ム, ヴェルパーヴェグ 7 6

Velperweg 76, 6 8 2 4

BM Arnhem, the Neth

erlands

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

最終頁に続く

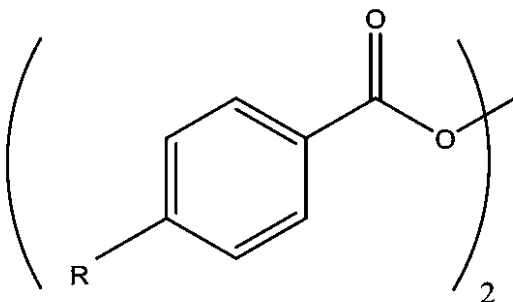
(54)【発明の名称】 高熔融強度ポリプロピレンを生成するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不活性雰囲気下、1 5 0 ~ 3 0 0 の間の温度で、ポリプロピレンの重量に基づき 0 . 1 ~ 3 . 0 重量 % の式

【化 1】



を有する有機過酸化物（式中、各 R は C₁ ~ 5 アルキル基から個々に選択される）の存在下で、二軸スクリー押し機でポリプロピレンを押し出すことを含む、熔融強度が増強されたポリプロピレンを製造する方法。

【請求項 2】

前記ポリプロピレンが 0 . 5 ~ 2 . 0 重量 % の前記有機過酸化物の存在下で押し出され

る、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記有機過酸化物がジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシドである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリプロピレンが 155 ~ 250 の範囲の温度で押し出される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリプロピレンが、160 ~ 240 の範囲の温度で押し出される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリプロピレンが窒素雰囲気下で押し出される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリプロピレンが、0.01 ~ 0.3 phr の 1 種または複数種の抗酸化剤の存在下で押し出される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高溶融強度ポリプロピレン(HMS-PP)を生成するための方法に関連する。

【背景技術】

【0002】

過酸化物を使用してポリプロピレンの溶融強度を改善するための方法は当技術分野で公知である。過酸化物での処理は長鎖分岐を作り出す。長鎖分岐が多いほど溶融強度が高い。

【0003】

例えば、国際公開第99/027007号パンフレットはペルオキシジカーボネートを用いたポリプロピレンの熱処理を含む方法を開示している。ジセチルペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、およびジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートを含めた、いくつかのペルオキシジカーボネートがこの文献の中で開示されている。

【0004】

これらの特定のジアルキルペルオキシジカーボネートの利点は、この方法における良好な性能とは別に、安全性の側面および取扱い易さである。これらのすべては固体形態であり、多くの他のペルオキシジカーボネートとは対照的に、安全に貯蔵でき、室温で取り扱うことができる。加えて、これらは押出し工程で使用することができる。

【0005】

高溶融強度ポリプロピレン(HMS-PP)は、食物包装および自動車用途で使用されている。より高い温度では、ジアルキルペルオキシジカーボネートの分解生成物、すなわち、アルコール、例えば、セチルアルコール、ミリスチルアルコール、および4-tert-ブチルシクロヘキサノールなどがHMS-PPから蒸発して他の表面上に凝縮する傾向があり、これによって、可視透明度が減少した曇った表面を形成する。この現象はフォギングと呼ばれる。

【0006】

例えば、マイクロ波内でHMS-PPベースの食品パッケージを加熱した結果、アルコール性分解生成物は蒸発し、パッケージの蓋またはマイクロ波の窓に凝縮し得るので、これらの透明性に負の影響を与える。

【0007】

自動車内装に使用されているHMS-PPは、温かい天候条件で加熱し、アルコール性分解生成物が自動車窓に凝縮することもあり、視界の減少という明らかに所望されない結

10

20

30

40

50

果をもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ジセチルおよびジミリスチルペルオキシジカーボネートの分解生成物はまた、修飾ポリプロピレンの表面に移動する傾向がある。この現象は「ブルーミング」と呼ばれ、表面上の白色または光輝性粒子の形成をもたらし、ポリマー表面の外観が不均一となる。

【0009】

本発明の目的は、分解生成物として脂肪族アルコールを放出しない過酸化物を使用して、高熔融強度および高い分岐数（ B_n ）を有するポリプロピレンをもたらす方法を提供することである。ポリプロピレンを著しく分解することなく、改善された熔融強度および/または長鎖分岐をもたらす方法を提供することがさらなる目的である。

10

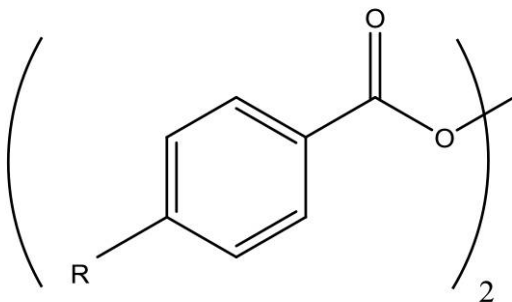
【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的は、式

【0011】

【化1】



20

の有機過酸化物（式中、各 R は芳香族環のパラ位に位置し、 $C_1 \sim 5$ アルキル基から個々に選択される）を使用して、不活性雰囲気下、二軸スクリュウ押出し機でポリプロピレンを押し出すことにより達成される。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

好ましい実施形態では、各 R は $C_1 \sim 5$ アルキル基から個々に選択される。このような基の例はメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、および *tert*-アミルである。より好ましくは、各 R はメチルである。

【0013】

最も好ましくは、有機過酸化物はジ（4-メチルベンゾイル）ペルオキシドである。

【0014】

これらの過酸化物の使用は、例えば、ジセチルペルオキシジカーボネート、過酸化ジベンゾイル、およびオルト置換過酸化ジベンゾイルを使用するよりも高い熔融強度をもたらすことが判明している。

40

【0015】

米国特許第 6,951,904 号明細書では反対の作用が発見されたという事実を考慮するとこれは驚くべきことである：1.0 重量% 過酸化ジベンゾイルを用いて、1.0 重量% のジ（4-メチルベンゾイル）ペルオキシド（パラ-トルオイル（toluyl）ペルオキシド）よりも高い熔融強度を達成した。

【0016】

この文献において実験は空気存在下で行われた。不活性雰囲気下では、反対の結果が達成されることが現在判明している。

【0017】

50

上述された過酸化物に加えて、少量の非置換過酸化ジベンゾイルまたは非対称的に置換された過酸化ジベンゾイルが存在してもよい。

【0018】

したがって本発明は、不活性雰囲気下、150 ~ 300 の間の温度で、ポリプロピレンの重量に基づき0.1 ~ 3.0重量%の上で定義されたような有機過酸化物の存在下で、二軸スクリュウ押出し機で前記ポリプロピレンを押し出すことによりポリプロピレンの熔融強度を増強するための方法に関する。

【0019】

ポリプロピレンは、プロピレンのホモポリマーまたはプロピレンと他のオレフィンのランダム、交互、ヘテロ相、もしくはブロックのコポリマーもしくはターポリマーであることができる。一般的に、プロピレンコポリマーまたはターポリマーは、1つまたは複数の他のオレフィン、例えば、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、またはオクテンなどを含有することになるが、これはまたスチレンまたはスチレン誘導体を含んでもよい。プロピレン以外のオレフィンの含有量は、好ましくはすべてのモノマーの30重量%以下である。

10

【0020】

ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレンとエチレンのコポリマーが最も好ましい。ポリプロピレンとポリエチレンの混合物を使用することも可能である。

【0021】

市販のプロピレンホモポリマーの融点は約160 ~ 170 である。プロピレンコポリマーおよびターポリマーの融点は一般的により低い。

20

【0022】

使用されるポリプロピレンの分子量は幅広い範囲から選択することができる。分子量の指標はメルトフローインデックス(MFI)である。0.1 ~ 1000 g / 10分(230、21.6N)のMFIを有するポリプロピレンを使用し得る。好ましくは、0.5 ~ 250 g / 10分のMFIを有するポリプロピレンが使用される。

【0023】

ポリプロピレンは、分枝のポリプロピレン、例えば、国際公開第2016/126429号パンフレットおよび国際公開第2016/126430号パンフレットに記載されているものなどであってよい。

30

【0024】

押出しは、150 ~ 300、より好ましくは155 ~ 250、および最も好ましくは160 ~ 240 の範囲の温度で実施される。

【0025】

押出しは不活性雰囲気で行われるが、この不活性雰囲気とは、窒素、二酸化炭素、またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行われることを意味する。好ましくは、窒素を使用する。不活性雰囲気内の酸素濃度は好ましくは1容量%未満、好ましくは0.5容量%未満、最も好ましくは0.1容量%未満である。

【0026】

押出しは、ペレット化と組み合わせるポリプロピレンの修飾を可能にする。二軸スクリュウ押出し機を使用する。単軸スクリュウ押出し機は、ポリプロピレン内で過酸化物を十分に均質化することができないのであまり適切ではない。押出し機内の滞留時間は一般的に約10秒 ~ 5分間である。

40

【0027】

押出し機の送り速度は好ましくは25 ~ 500 rpmの範囲である。押出し機の温度は、ポリプロピレンの熔融温度より上であるべきである。

【0028】

本発明の方法は、バッチ工程、連続工程、またはその組合せとして行うことができる。連続工程が好ましい。

【0029】

50

有機過酸化物は、押出し前または押出し中にポリプロピレンに加える。本発明の方法に使用される有機過酸化物は室温で固体であり、水系配合物（懸濁液）として、溶液として、イソドデカンなど不活性溶媒中の分散液として、フレークの形態で、粉末として、湿った粉末配合物として、またはポリマー中もしくは不活性固体担体（例えばシリカ）上のマスターバッチとして、場合によって抗酸化剤および／または酸捕捉剤（例えばステアリン酸カルシウム）と組み合わせてポリプロピレンに加えることができる。

【0030】

押出しの間、真空または大気脱気を適用して、揮発性分解生成物および過酸化物配合物の一部として取り込まれたあらゆる水を除去することができる。

【0031】

使用する有機過酸化物の量は所望の修飾度および利用するポリプロピレンの種類に依存することになる。好ましくは、すべて純粋なおよび乾燥有機過酸化物として計算した場合、ポリプロピレン100g当たり0.1～3.0gの範囲の過酸化物、より好ましくはポリプロピレン100g当たり0.5～2.0gの範囲の有機過酸化物濃度が使用される。

【0032】

押出しは、ポリプロピレンのメルトフローインデックスに影響を与えるためおよび／または修飾度を増強するために、架橋助剤の存在下で行うことができる。架橋助剤の例は、TMAIC（トリメタアリルイソシアヌレート）、TAIC（トリアリルイソシアヌレート）、TAC（トリアリルシアヌレート）、TRIM（トリメチロールプロパントリメタクリレート）、ジビニルベンゼン、HVA-2（N,N'-フェニレンビスマレイミド）、AMSD（アルファメチルスチレンジイマー）、およびPerkalink 900（1,3-ビス（シトラコンイミドメチル）ベンゼン）である。

【0033】

架橋助剤は一般的に、多官能性反応性添加剤、例えば、ポリマーラジカルと急速に反応し、立体障害を克服し、望ましくない副反応を最小限に抑える多価不飽和化合物などであると考えられている。本発明の方法の前またはその間に有効量のこれらの架橋助剤の1つまたは複数をポリプロピレンに組み込むことは、メルトフローインデックスおよび生成したポリプロピレンの分子量に影響を与える傾向にある。

【0034】

そのように所望する場合、当業者に公知の量の慣用的な補助剤、例えば、抗酸化剤、UV安定剤、滑沢剤、劣化防止剤、発泡剤、核形成剤、充填剤、顔料、酸捕捉剤（例えば、ステアリン酸カルシウム）、および／または帯電防止剤などをポリプロピレンに加えることができる。これらの補助剤は、押出しの前、ならびにその間または後にポリプロピレンに加えることができる。例えば、発泡ポリプロピレンを生成するために、化学的膨張剤（例えばアゾジカーボンアミド）を加えることができるし、または物理的膨張剤（例えば、窒素、二酸化炭素、ブタン、またはイソブタンなどの気体）を押出し機に注入することもできる。化学的膨張剤は、好ましくは押出しの前または後に加える。物理的膨張剤は好ましくは押出しの間または後に注入する。

【0035】

好ましくは、HMS-PP中に依然として存在する任意のフリーラジカルならびに空気／酸素下でのその後の加工で後に形成され得る任意のラジカルを失活させるために、安定剤、例えば1つまたは複数の抗酸化剤を加える。典型的な実験では、ポリプロピレン100部当たり（phr）、0.01～0.3、より好ましくは0.01～0.2部の1種または複数種の抗酸化剤が使用される。

【0036】

HMS-PPは、当業者には公知のように、さらに加工することができる。HMS-PPは、所望の最終生成物へと直接形成してもよいし、水中ペレタイザーを使用して加工してもよいし、または精製、修飾、成形してもよいし、もしくは混和量の他の（ポリマー）材料、例えば、EPM、EPDM、および／もしくはLDPEなどとブレンドしてもよい。したがって、最終生成物の他の材料との相容性を増強するための、別のポリマーまたは

10

20

30

40

50

モノマーを使用した修飾が存在してもよい。

【0037】

あるいは、HMS-PPは、その加工性および/または適応性を増加させるために分解してもよいし、または、例えば、発泡、発泡成形、射出成形、ブロー成形、押し出しコーティング、プロファイル押し出し、キャストフィルム押し出し、ブローフィルム押し出し、および/または熱成形によってさらに加工してもよい。

本願発明は次のような態様にも関する。

(1) 不活性雰囲気下、150 ~ 300 の間の温度で、ポリプロピレンの重量に基づき0.1 ~ 3.0重量%の上記式[化1]を有する有機過酸化物(式中、各RはC₁ ~ 5アルキル基から個々に選択される)の存在下で、二軸スクリュウ押し出し機で前記ポリプロピレンを押し出すことを含む、前記ポリプロピレンの溶融強度を増強するための方法、または溶融強度が増強されたポリプロピレンの製造方法。

10

(2) 前記ポリプロピレンが0.5 ~ 2.0重量%の前記有機過酸化物の存在下で押し出される、上記(1)に記載の方法。

(3) 前記有機過酸化物がジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシドである、上記(1)または(2)に記載の方法。

(4) 前記ポリプロピレンが155 ~ 250 の範囲の温度で押し出される、上記(1)から(3)のいずれか一項に記載の方法。

(5) 前記ポリプロピレンが、160 ~ 240 の範囲の温度で押し出される、上記(4)に記載の方法。

20

(6) 前記ポリプロピレンが窒素雰囲気下で押し出される、上記(1)から(5)のいずれか一項に記載の方法。(7) 前記ポリプロピレンが、0.01 ~ 0.3 phr、好ましくは0.01 ~ 0.2 phrの1種または複数種の抗酸化剤の存在下で押し出される、上記(1)から(6)のいずれか一項に記載の方法。

【実施例】

【0038】

500 gのポリプロピレンホモポリマー(PP)粉末、異なる過酸化物配合物、および0.5 g(0.1 phr)のIrganox(登録商標)1010抗酸化剤を、へらを用いてバケット内で混合し、続いてバケットミキサーで10分間混合した。

【0039】

過酸化物配合物を、10 g(2 phr)の純粋な過酸化物に対応する量で加えた。

30

【0040】

以下の有機過酸化物を使用した：

ジセチルペルオキシジカーボネート(Perkadox(登録商標)24L；以前のAkzoNobel)

過酸化ジベンゾイル(Perkadox(登録商標)L-W75、以前のAkzoNobel)

ジ(パラ-メチルベンゾイル)ペルオキシド(Perkadox(登録商標)PM-W75、以前のAkzoNobel)

ジ(オルト-メチルベンゾイル)ペルオキシド(水を25%含有、以前のAkzoNobel)

40

【0041】

以下の設定を使用して、Thermo Scientific製Haake Rheomex OS PTW16押し出し機(同方向回転ツインスクリュウ型、L/D=40)を装着したHaake PolyLab OS RheoDrive 7システム上で化合物を押し出した：

・温度プロファイル設定：ホッパー：30、ゾーン1：160、ゾーン2~4：190、ゾーン5~6：200、ゾーン7~10：210。

・送り速度：280 rpm。

・スループット：1.2 kg/時間、Brabender重量式スクリュウフィーダー型

50

DDW - MD 2 - DSR 28 - 10 により投入。

・窒素をホッパー (3 . 5 L / 分) およびダイ (9 L / 分) の位置でパージした。

【 0 0 4 2 】

押し出した材料は冷却のための水槽に導出し、冷却したストランドを自動造粒機により顆粒化した。

【 0 0 4 3 】

押し出した H M S - P P 化合物のメルトフローインデックス (M F I)、熔融強度 (M S)、分子量および分岐数を以下に記載されているように分析した。結果は表 1 に列挙されている。

【 0 0 4 4 】

メルトフローインデックス

メルトフローインデックス (M F I) を、 I S O 1133 (230 / 2 . 16 k g 負荷) に従い G o e t t f e r t M e l t I n d e x e r M I - 3 で測定した。 M F I は g / 10 分で表現する。

【 0 0 4 5 】

熔融強度

以下の構成および設定を使用して、製造者の指示書に従い、 G o e t t f e r t R h e o g r a p h 20 (細管式レオメーター) を、 G o e t t f e r t R h e o t e n s 71 . 97 と組み合わせて用いて熔融強度 (M S) を測定した (単位 : c N) :

R h e o g r a p h :

・温度 : 220

・熔融時間 : 10 分間

・ダイ : 細管、長さ 30 mm、直径 2 mm

・バレルチャンバーおよびピストン : 直径 15 mm

・ピストンスピード : 0 . 32 mm / 秒、剪断速度 72 秒⁻¹ に相当

・融解ストランド速度 (開始時) : 20 mm / 秒

R h e o t e n s :

・ホイール加速度 (ストランド) : 10 mm / 秒²

・バレルから中央ホイールまでの距離 : 100 mm

・ストランド長 : 70 mm

【 0 0 4 6 】

分子量および分岐数

高温サイズ排除クロマトグラフィー (H T - S E C) を用いて 150 でポリマーの分子量を決定した。 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン中のポリスチレン標準物質 96 K (P o l y m e r L a b o r a t o r i e s、Mw / Mn = 1 . 03) を 150 で使用して三重検出システムを校正した。

【 0 0 4 7 】

窒素雰囲気下、 150 で 4 時間加熱することにより、各試料をトリクロロベンゼンに溶解した。

【 0 0 4 8 】

R I 検出器、L A L S および R A L S L i g h t S c a t t e r i n g 検出器、および V i s c o m e t e r を備えた M a l v e r n V i s c o t e k H T - G P C システムを使用した。

カラム : 1 つの P L G e l O l e x i s G u a r d C o l u m n、50 × 7 . 5 mm、13 μ m 粒径、これに続いて 3 つの P L G e l O l e x i s 300 × 7 . 5 mm カラム (13 μ m 粒径)

移動相 : 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン。

流速 : 1 m l / 分

試料濃度 : 3 m g / m l

温度 : 150

10

20

30

40

50

注入量：200 μ l

データ処理：Omni sec (商標) v5.10

PPに対する D_n/d_c ：0.095

【0049】

試料の分子量、すなわち数平均 (M_n)、重量平均 (M_w)、および z 平均 (M_z) 分子量を光散乱 (LS) 検出から計算した。

Mark-Houwinkプロットから、分岐数 (B_n 、すなわち分子1個当たりの枝の平均数) をZimm and Stockmayer, J. Chem. Phys. 17 (1949) 1301の理論に従い計算した。

【0050】

ブランクポリプロピレン試料、すなわち、同じ方式で処理されたが、過酸化物の不在下で処理されたポリプロピレンを基準として使用した。 B_n に対して、ランダムな、多分散系、三官能分岐の計算モデルを、構造因子を0.75として使用した。

【0051】

【表1】

表1

| 有機過氧化物 | wt% (純粋な 過氧化物 として) | 分子量特性 | | | HMS-PP 特性 | | |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------|-------|
| | | M_n (kg/mol) | M_w (kg/mol) | M_z (kg/mol) | MFI (g/10 分) | MS (cN) | B_n |
| -(ブランク) | 0 | 83 | 279 | 596 | 6.4 | n.d. | 0.3 |
| ジセチルペルオキシ ジカーボネート | 1.5 | 97 | 365 | 961 | 2.8 | 10 | 1.1 |
| 過酸化ジベンゾイル | 1.5 | n.d. | n.d. | n.d. | 4.5 | 7 | n.d. |
| ジ(パラ-メチルベン ゾイル)ペルオキシド | 1.5 | 100 | 444 | 1,371 | 2.1 | 17 | 2.5 |
| ジ(パラ-メチルベン ゾイル)ペルオキシド | 1.7 | 88 | 519 | 1,649 | 1.5 | 16 | 3.1 |
| ジ(オルト-メチルベ ンゾイル)ペルオキシ ド | 1.7 | n.d. | n.d. | n.d. | 4.3 | 5 | n.d. |

n.d. = 未決定

フロントページの続き

- 弁理士 大森 規雄
(74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
(72)発明者 フレイリンク, ウィルヘルム クラース
オランダ国 エヌエル - 8 0 2 1 7 ビーゼッド ズウォレ, ネル バニンクストラート 7
(72)発明者 ファン デル スフル, ヤン マルティン
オランダ国 エヌエル - 7 5 5 3 シーイー ヘンゲロー, クリスティアーン フィゲンスラーン 2
1 - 1 5
(72)発明者 タルマ, アウケ ゲラルドゥス
オランダ国 エヌエル - 7 4 3 7 ピーエム バトメン, エンクラーン 1 1
(72)発明者 ベーク, ワルド ヨゼフ エリザベト
オランダ国 エヌエル - 7 4 2 4 ビーエイチ デフェンター, クリスティアーン ブルニングスス
トラート 1 9
(72)発明者 カンプ, ヘンドリクス ヨハネス マリア
オランダ国 エヌエル - 7 2 4 1 ヴィーエル ロヘム, トレンモレンラーン 8 7
審査官 宮内 弘剛
(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 0 9 1 7 2 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 2 3 0 3 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 2 4 5 6 5 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 8 F
C 0 8 J
C 0 8 K
C 0 8 L
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)