

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7656772号
(P7656772)

(45)発行日 令和7年4月3日(2025.4.3)

(24)登録日 令和7年3月26日(2025.3.26)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 23/10 (2006.01)	C 0 8 L 23/10
C 0 8 K 7/14 (2006.01)	C 0 8 K 7/14
C 0 8 L 23/04 (2006.01)	C 0 8 L 23/04
C 0 8 L 23/16 (2006.01)	C 0 8 L 23/16

請求項の数 15 (全29頁)

(21)出願番号	特願2024-501569(P2024-501569)	(73)特許権者	510310277
(86)(22)出願日	令和4年7月6日(2022.7.6)		ボレアリス アーゲー
(65)公表番号	特表2024-525699(P2024-525699 A)		B O R E A L I S A G
(43)公表日	令和6年7月12日(2024.7.12)		オーストリア国 1 0 2 0 ウィーン ト
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/068768	(74)代理人	100123788
(87)国際公開番号	WO2023/285246		弁理士 宮崎 昭夫
(87)国際公開日	令和5年1月19日(2023.1.19)	(74)代理人	100127454
審査請求日	令和6年3月26日(2024.3.26)		弁理士 緒方 雅昭
(31)優先権主張番号	21185234.8	(72)発明者	カーレン、 スザンヌ マルガレーテ
(32)優先日	令和3年7月13日(2021.7.13)		オーストリア国 4 0 2 1 リンツ サン
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		クト - ベーター - シュトラーセ 2 5 ボ
			レアリス ポリオレフィン ゲゼルシャフ
			ト ミット ベシュレンクテル ハフツング
		(72)発明者	ミレバ、 ダニエラ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレンホモポリマー及びリサイクルプラスチック材料を含むポリオレフィン組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 20～30重量％(ポリオレフィン組成物の総重量に基づく)の、少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー；
- b) 10～45重量％(ポリオレフィン組成物の総重量に基づく)の、ポリプロピレン及びポリエチレンを3：7～49．5：1の比率で含むリサイクルプラスチック材料のブレンドであって、使用済み廃棄物及び／又は産業廃棄物に由来する廃プラスチック材料から回収された、リサイクルプラスチック材料のブレンド；
- c) 7～15重量％(ポリオレフィン組成物の総重量に基づく)の、少なくとも1つの異相性ポリプロピレンコポリマー；
- d) 1～4重量％(ポリオレフィン組成物の総重量に基づく)の、少なくとも1つのエラストマー；
- e) 15～25重量％(ポリオレフィン組成物の総質量に基づく)の、少なくとも1つのガラス繊維；及び
- f) 0．5～2．5重量％(ポリオレフィン組成物の総質量に基づく)の、少なくとも1つのカップリング剤、及び、任意にさらなる添加剤、を含む、
- ここで、全ての成分の合計が常に100重量％となるように添加される、ポリオレフィン組成物であって、
- 前記ポリオレフィン組成物は、以下によって特徴付けられるポリオレフィン組成物：

- 0.5 ~ 2.00 のフォギング値 (ISO 75201、方法 B に従って重量測定される)。

【請求項 2】

0.75 ~ 1.8 のフォギング値 (ISO 75201、方法 B に従って重量測定される) によって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 3】

少なくとも 7 g / 10 分のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) によって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 4】

少なくとも 3.5 GPa の引張弾性率 (ISO 527-2) によって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 5】

少なくとも 3.5 GPa の曲げ弾性率 (ISO 178) によって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 6】

少なくとも 5.0 kJ / m² の衝撃強度 (ISO 179-1、シャルピー 1eA + 23) によって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 7】

ポリプロピレンホモポリマー a) が、以下からなる群から選択されることによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物：

- 10 ~ 30 g / 10 分の範囲のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-1)；

- 60 ~ 100 g / 10 分の範囲のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-2)；

- 100 ~ 150 g / 10 分の範囲のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-3)；

- 50 ~ 100 g / 10 分の範囲のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-4)。

【請求項 8】

20 ~ 40 重量% (ポリオレフィン組成物の総重量に基づく) の、ポリプロピレン及びポリエチレンを含み、5 ~ 100 g / 10 分の範囲のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有するリサイクルプラスチック材料のブレンド b) を含むことによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの異相性プロピレンコポリマーが以下のものであることによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物：

- 少なくとも 1 つのリアクター異相性プロピレンコポリマー (HPC) c) が、10 ~ 25 g / 10 分の範囲のメルトフローレート MFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する。

【請求項 10】

少なくとも 1 つのエラストマー d) が、異なる C₂ / C₃ 比を有するエチレン / プロピレンコポリマー (C₂ / C₃ 又は C₃ / C₂ エラストマー)、エチレン / ブテンコポリマー (C₂ / C₄ エラストマー)、エチレン / オクテンコポリマー (C₂ / C₈ エラストマー)、グラフト化エチレンエラストマー、又は C₂ / C₃ 及び C₂ / C₄ ブロックコポ

10

20

30

40

50

リマーであることによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 1 1】

ガラス繊維 e) が、2 . 0 ~ 1 0 . 0 mm の範囲の平均長さ及び 5 ~ 2 0 μ m の平均直径を有することによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 1 2】

少なくとも 1 つのカップリング剤 f) が官能化ポリプロピレンで官能化されたポリプロピレンであることによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 1 3】

構造製品、家電製品、自動車用物品の製造における、請求項 1 ~ 1 2 の何れか一項に記載のポリオレフィン組成物の使用。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 2 の何れか一項に記載のポリオレフィン組成物を含む物品。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 2 の何れか一項に記載のポリオレフィン組成物を調製する方法であって、以下のステップを含む方法：

- 少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー a) ；リサイクル材料のブレンド b) ；少なくとも 1 つの異相性プロピレンコポリマー c) ；少なくとも 1 つのエラストマー d) ；ガラス繊維 e) 及び少なくとも 1 つのカップリング剤の混合物を提供するステップ
- 混合物を押出機で熔融するステップ、及び
- 任意に、得られたポリオレフィン組成物をペレット化するステップ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー及びリサイクルプラスチック材料を含むポリオレフィン組成物、並びに該ポリオレフィン組成物を含む物品及びそのようなポリオレフィン組成物を調製する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリオレフィン、特にポリエチレン及びポリプロピレンは、食品及び他の商品、繊維、自動車部品、並びに多種多様な製造物品のための包装を含む広範囲の用途において、大量に消費されることが増えている。リサイクルされて流れに戻る廃棄物の量と比較して、大量の廃棄物が回収されることを考慮すると、プラスチック廃棄物の流れのインテリジェントな再利用やプラスチック廃棄物の機械的リサイクルには、大きな可能性が残されていることがわかる。

30

【0 0 0 3】

一般に、市場に出回っているポリプロピレンのリサイクル量は、ポリプロピレン (P P) とポリエチレン (P E) の両方の混合物であり、これは、使用済み廃棄物 (p o s t - c o n s u m e r w a s t e) の流れに特に当てはまる。さらに、使用済み廃棄物源からの商業的リサイクル品は、従来、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリスチレン等の非ポリオレフィン材料、又は、木材、紙、ガラス、若しくはアルミニウム等の非ポリマー物質により交差汚染されている。これらの交差汚染は、有益な最終用途が残らないように、リサイクル流の最終用途を劇的に制限する。特に、使用済み廃棄物流からのポリオレフィンリサイクル材料は、P E と P P との混合物である。リサイクル品の品質が良ければ良いほど、入手しにくくなり、価格も高くなる。

40

【0 0 0 4】

リサイクル品を求める顧客は、未使用品と同様の性能を要求する。これは、構造製品用の強化ガラス繊維化合物においても同様である。未使用品と比較したリサイクル品の品質の問題は、リサイクル品を強化することにより、ある程度克服することができ、そこでは、強化粒子が異なるドメイン (P P 及び P E) を物理的に結合する。

【0 0 0 5】

50

ガラス繊維（GF）で強化されたリサイクル混合プラスチックも研究されている。例えば、リサイクルされたPP又はPP/PE混合物は、GF又は他の充填剤とのハイブリッドGFにより強化されている。

【0006】

EP2845876B1は、2種以上の樹脂とガラス繊維とを含有する組成物であって、廃棄ポリエチレン（PE）と廃棄ポリプロピレン（PP）とを含む樹脂混合物と；長さ10mm以上の長尺ガラス繊維と；ゴム系樹脂とを含み、前記組成物は、前記樹脂混合物100重量部に対して、前記長尺ガラス繊維3～30重量部と、前記ゴム系樹脂10～50重量部と、LDPE10～35重量部とを含む組成物を記載している。

【0007】

したがって、良好な引張弾性率及び衝撃強度を同時に有する強化リサイクル品の例はある。

【0008】

ダッシュボード、ドア被覆材、トリム等の自動車内装部品は、一般的にポリマー、特にフィラー入りのプロピレン系樹脂から作られている。プロピレン系樹脂は、耐薬品性及び耐熱性に優れているため、これらの用途に広く使用されている。

【0009】

さらに、近年では、低排出、低量の揮発性有機化合物、低フォギング、臭気の低減、及びポリマー材料の官能特性の改善が、自動車用途におけるさらなる重要な課題となっており、多くの場合、25の用語EFO（排出（Emission）、フォグ（Fog）、臭気（Odour））。揮発性有機化合物（VOC）は、鎖長C4～C20の極軽質～軽質アルカンの排出量と定義され、VDA 278：2002に従って測定される。FOG値は、鎖長C16～C32の添加剤、アルカン、オリゴマーの排出量と定義され、これもVDA 278：2002に従って測定される。

【0010】

排出される揮発性物質の一部は、フロントガラス上に「フォギング（fogging）」と呼ばれる沈殿物を形成することがあり、視界に悪影響を及ぼすため、運転者や同乗者の安全性に影響を及ぼす。フォギングという用語は、C30以上の鎖長を持つ添加剤や脂肪族オリゴマーの排出を指す。個々の材料から排出されたガスが析出し、フロントガラスに油膜を形成することを意味する。これらの凝縮しやすい成分は、凝縮による重量の増加を測定する重量測定式フォギング試験によって測定することができる。フォギング値にはVOC及びFOGとは異なる物質が関与しているため、材料のVOC及びFOGからフォギング値を結論づけることはできない。さらに、要求される機械的特性を達成するために添加される添加剤によってフォギングが増大することが多いため、フォギング値の低減はポリマー産業における大きな課題となっている。

【0011】

このフォギングの問題は、バージンポリマーをポリマーリサイクル品に置き換えた場合、さらに大きな問題となる。標準的なリサイクル材料は、悪臭に悩まされ、また、フォギング試験結果に反映されているように、暴露中に出る高い残留物を含む、排出物における劣悪な性能に悩まされている。

【0012】

したがって、自動車用途でバージンポリマーの少なくとも一部をリサイクル品で置き換えようとする場合、ポリマー組成物の熱機械的特性だけでなく、排出特性にも対処する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】欧州特許2845876号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

従って、本発明の目的は、特に自動車用途のポリオレフィン組成物であって、バージンポリオレフィンの少なくとも一部が廃プラスチック材料から回収されたポリオレフィン材料で置換され、ポリオレフィン組成物の熱機械的特性が少なくとも維持され、同時にポリオレフィン組成物の排出、臭気及びフォギング特性が改善されたポリオレフィン組成物を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

この目的は、

a) 20 ~ 30 重量% (ポリオレフィン組成物の総重量に基づく) の、少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー；

10

b) 10 ~ 45 重量% (ポリオレフィン組成物の総重量に基づく) の、ポリプロピレン及びポリエチレンを3 : 7 ~ 49 . 5 : 1の比率で含むリサイクルプラスチック材料のブレンドであって、使用済み廃棄物及び/又は産業廃棄物に由来する廃プラスチック材料から回収された、リサイクルプラスチック材料のブレンド；

c) 7 ~ 15 重量% (ポリオレフィン組成物の総重量に基づく) の、少なくとも1つの異相性ポリプロピレンコポリマー；

d) 1 ~ 4 重量% (ポリオレフィン組成物の総重量に基づく) の、少なくとも1つのエラストマー；

e) 15 ~ 25 重量% (ポリオレフィン組成物の総質量に基づく) の、少なくとも1つのガラス繊維；及び

20

f) 0 . 5 ~ 2 . 5 重量% (ポリオレフィン組成物の総質量に基づく) の、少なくとも1つのカップリング剤、及び、任意にさらなる添加剤、を含む、

ここで、全ての成分の合計が常に100重量%となるように添加される、ポリオレフィン組成物であって、

前記ポリオレフィン組成物は、以下によって特徴付けられるポリオレフィン組成物：

- 0 . 5 ~ 2 . 00 のフォギング値 (ISO 75201、方法Bに従って重量測定される)、を提供することによって解決される。

【発明の効果】

30

【 0 0 1 6 】

このように、リサイクルプラスチック材料、バージンポリプロピレンポリマー、異相性プロピレンコポリマー、エラストマー、機械的強度を付与するガラス繊維、及び適切なカップリング剤を含むポリオレフィン組成物が提供される。この組み合わせにより、フォギングが大幅に改善される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

本ポリオレフィン組成物は、タルク (リサイクル品 (recyclate) 中に存在する量を除く)、ゴムを含まず、過酸化物を本質的に含まず、好ましくは、ポリオレフィン組成物の総重量に基づく過酸化物含量が0 . 5 重量%未満であることを理解されたい。

40

【 0 0 1 8 】

本明細書及び後の特許請求の範囲の目的において、「リサイクル (された) (recycled)」という用語は、材料が、使用済み廃棄物及び/又は産業廃棄物から回収されることを示すために用いられる。すなわち、使用済み廃棄物とは、少なくとも第1の使用サイクル (又はライフサイクル) を完了した、すなわち、第1の目的を既に果たし、消費者の手を通った物を指し、一方、産業廃棄物とは、通常、消費者に届かない製造スクラップを指す。

【 0 0 1 9 】

さらに後述するように、最初の用途に由来する典型的な他の成分は、ポリスチレンやPA6のような熱可塑性ポリマー、タルク、チョーク、インク、木材、紙、リモネン及び脂

50

肪酸である。リサイクルポリマー中のポリスチレン（P S）及びポリアミド6（P A 6）の含有量はフーリエ変換赤外分光法（F T I R）で測定でき、タルク、チョーク、木材及び紙の含有量は熱重量分析（T G A）で測定できる。リサイクルプラスチック材料中に存在する少量のタルクは、その後にポリオレフィン組成物に添加される微粒子材料の量には含まれないことを理解されたい。

【0020】

「バージン（v e r g i n）」という用語は、最初に使用される前の、リサイクルされていない新しく製造された材料及び／又は物を意味する。ポリマーの起源が明確に言及されていない場合、該ポリマーは「バージン」ポリマーである。

【0021】

本ポリオレフィン組成物のフォギング値（I S O 75201、方法Bに従って重量測定される）は、0.75～1.8、好ましくは0.9～1.7、より好ましくは1.30～1.60、さらに好ましくは1.30～1.57、より一層好ましくは1.3～1.5、最も好ましくは1.40～1.50の範囲としてもよい。

【0022】

一実施形態において、本ポリオレフィン組成物はさらに、少なくとも7 g / 10分、好ましくは8～15 g / 10分、好ましくは9～15 g / 10分、より好ましくは9～13 g / 10分の範囲のメルトフローレートM F R₂（230、2.16 kg、I S O 1133に従って測定される）によって特徴付けられる。

一実施形態では、ポリオレフィン組成物は、1.30～1.40のフォギング値及び9～15 g / 10分、例えば12～15 g / 分のM F R₂を有してもよい。

【0023】

別の実施形態において、本ポリオレフィン組成物は、少なくとも3.5 G P a、好ましくは少なくとも4 G P a、より好ましくは少なくとも4.5 G P a、特に4～5 G P aの範囲、より特に4.5～5 G P aの範囲の引張弾性率（I S O 527-2）によって特徴付けられる。

【0024】

さらに別の実施形態において、本ポリオレフィン組成物は、少なくとも3.5 G P a、好ましくは少なくとも4 G P a、より好ましくは少なくとも4.5 G P a、特に4～5 G P aの範囲、より特に4.5～5 G P aの範囲の曲げ弾性率（I S O 178）を有する。

【0025】

さらなる実施形態において、本ポリオレフィン組成物は、少なくとも5.0 k J / m²、好ましくは少なくとも6 k J / m²、より好ましくは少なくとも6.5 k J / m²、さらに好ましくは少なくとも7.0 k J / m²、特に6.0～9.0 k J / m²の範囲、より特に6.5～8.0 k J / m²の範囲、さらに特に7.0～8.0 k J / m²の範囲の衝撃強度（I S O 179-1、シャルピー 1 e A + 23）を有する。

【0026】

本ポリオレフィン組成物においてバージンポリマーとして使用されるポリプロピレンホモポリマーは、以下を含む群から選択される。

- 10～30 g / 10分、好ましくは15～25 g / 10分、より好ましくは18～22 g / 10分の範囲のメルトフローレートM F R₂（230、2.16 kg、I S O 1133に従って測定）を有する少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー（P P H - 1）

- 60～100 g / 10分、好ましくは70～80 g / 10分、より好ましくは73～77 g / 10分の範囲のメルトフローレートM F R₂（230、2.16 kg、I S O 1133に従って測定）を有する少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー（P P H - 2）；

- 100～150 g / 10分、好ましくは100～130 g / 10分、より好ましくは122～128 g / 10分の範囲のメルトフローレートM F R₂（230、2.16 kg、I S O 1133に従って測定）を有する少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー

10

20

30

40

50

リマー (P P H - 3) ;

- 50 ~ 100 g / 10 分、好ましくは 60 ~ 90 g / 10 分、より好ましくは 70 ~ 80 g / 10 分の範囲のメルトフローレート M F R₂ (230 、 2 . 16 k g、 I S O 1133 に従って測定) を有する少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (P P H - 4)。

【 0027 】

ポリプロピレンヴァージンポリマー

本ポリオレフィン組成物に使用され得る異なるポリプロピレンホモポリマーの特性及び特徴を以下に記載する。

【 0028 】

10

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1)

少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、 10 ~ 30 g / 10 分、好ましくは 15 ~ 25 g / 10 分、好ましくは 20 g / 10 分の範囲のメルトフローレート M F R₂ (230 、 2 . 16 k g、 I S O 1133 に従って測定される) ; 及び 1800 M P a より高い剛性を有する。

【 0029 】

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、プロピレンホモポリマー (P P H - 1) の重量に基づいて、実質的に、すなわち 99 . 7 重量 % 以上、さらに一層好ましくは少なくとも 99 . 8 重量 % のプロピレン単位からなる。好ましい実施形態において、プロピレンホモポリマー (P P H - 1) ではプロピレン単位のみが検出可能である。

20

【 0030 】

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、低量の冷キシレン可溶 (X C S) 画分 (x y l e n e c o l d s o l u b l e f r a c t i o n) を特徴とすることが理解される。ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) の重量に基づいて、 4 . 0 重量 % 以下、好ましくは 3 . 0 重量 % 以下、より好ましくは 2 . 5 重量 % 以下、例えば、 0 . 1 ~ 4 . 0 重量 % の範囲、好ましくは 0 . 1 ~ 3 . 0 重量 % の範囲、より好ましくは 0 . 1 ~ 2 . 5 重量 % の範囲の、冷キシレン可溶 (X C S) 画分の量を有してもよい。

【 0031 】

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、少なくとも 90 、好ましくは少なくとも 100 、より好ましくは少なくとも 115 、例えば 90 ~ 160 の範囲、好ましくは 100 ~ 150 、より好ましくは 115 ~ 130 の範囲の、 I S O 75 - 2 に従って測定した荷重たわみ温度 (H D T) を有してもよい。

30

【 0032 】

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、少なくとも 1 . 0 k J / m²、好ましくは少なくとも 2 . 0 k J / m²、例えば、 1 . 0 ~ 10 k J / m² の範囲、好ましくは 2 . 0 ~ 5 . 0 k J / m² の範囲、例えば、 2 . 5 k J / m² の、 I S O 179 - 1 e A : 2000 に従って 23 で測定したシャルピー衝撃強度有してもよい。ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、少なくとも 500 M P a、好ましくは少なくとも 1500 M P a、例えば 500 ~ 3500 M P a の範囲、好ましくは 1500 ~ 2500 M P a の範囲、例えば 2000 M P a の、 I S O 178 に従って測定した曲げ弾性率を有してもよい。

40

【 0033 】

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、核剤を含んでいてもよく、該核剤は、好ましくはポリマー核剤、より好ましくは α - 核剤、例えばポリマー α - 核剤である。ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) の α - 核剤の含有量は、好ましくは 5 . 0 重量 % 以下である。好ましい実施形態において、ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、 3000 p p m 以下、より好ましくは 1 ~ 2000 p p m の α - 核剤を含有する。

【 0034 】

ポリプロピレンホモポリマー (P P H - 1) は、当該技術分野で知られており、例えば

50

Borealis AGから市販されている。

【0035】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) :

少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、60 ~ 100 g / 10分の範囲、好ましくは70 ~ 80 g / 10分の範囲、さらに好ましくは75 g / 10分のメルトフローレートMFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133に従って測定される) ; 及び1300 MPaより高い剛性を有する。

【0036】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) の重量に基づいて、実質的に、すなわち99.7重量%以上、さらに好ましくは少なくとも99.8重量%のプロピレン単位からなる。好ましい実施形態において、プロピレンホモポリマー (PPH-2) ではプロピレン単位のみが検出可能である。

10

【0037】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、低量の冷キシレン可溶 (XCS) 画分を特徴とすることが理解される。ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) の重量に基づいて、4.0重量%以下、好ましくは3.5重量%以下、例えば、0.1 ~ 4.0重量%の範囲、好ましくは0.1 ~ 3.5重量%の範囲の、冷キシレン可溶 (XCS) 画分の量を有してもよい。

【0038】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、少なくとも50、好ましくは少なくとも60、より好ましくは少なくとも75、例えば50 ~ 120の範囲、好ましくは60 ~ 100、より好ましくは75 ~ 90の範囲の、ISO 75-2に従って測定した荷重たわみ温度 (HDT) を有してもよい。

20

【0039】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、少なくとも0.5 kJ / m²、好ましくは少なくとも0.7 kJ / m²、例えば0.5 ~ 1.5 kJ / m²の範囲、好ましくは0.7 ~ 1.3 kJ / m²の範囲、例えば1.0 kJ / m²の、ISO 179-1 e A : 2000に従って23で測定したシャルピー衝撃強度 (NIS) 有してもよい。ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、少なくとも500 MPa、好ましくは少なくとも1000 MPa、例えば500 ~ 2500 MPaの範囲、好ましくは1000 ~ 2000 MPaの範囲、例えば1500 MPaの、ISO 178に従って測定された曲げ弾性率を有してもよい。

30

【0040】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) がα-核剤を含む場合、ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、ポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) の重量に基づいて、5.0重量%以下、好ましくは3000 ppm以下、例えば1 ~ 2000 ppmの範囲の量でα-核剤を含んでもよいことが理解される。しかしながら、好ましい実施形態において、ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、核剤を含まない、すなわち、ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、核形成されない。

【0041】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-2) は、当該技術分野において知られており、例えばBorealis AGから市販されている。

40

【0042】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) :

少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) は、100 ~ 150 g / 10分、好ましくは110 ~ 130 g / 10分の範囲、より好ましくは125 g / 10分の、メルトフローレートMFR₂ (230、2.16 kg、ISO 1133に従って測定される) を有する。

【0043】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) は、少なくとも0.5 kJ / m²、好まし

50

くは少なくとも 0.7 kJ/m^2 、例えば $0.5 \sim 1.5 \text{ kJ/m}^2$ の範囲、好ましくは $0.7 \sim 1.3 \text{ kJ/m}^2$ の範囲の、例えば 1.0 kJ/m^2 の、ISO 179-1 e A : 2000 に従って 23 で測定したシャルピー衝撃強度 (NIS) を有してもよい。ポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) は、少なくとも 500 MPa 、好ましくは少なくとも 1000 MPa 、例えば $500 \sim 2500 \text{ MPa}$ の範囲、好ましくは $1000 \sim 2000 \text{ MPa}$ の範囲、例えば 1550 MPa の、ISO 178 に従って測定した曲げ弾性率を有してもよい。

【0044】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) は当該技術分野で知られており、例えば Borealis AG から市販されている。

10

【0045】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-4) :

少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-4) は、 $50 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $60 \sim 90 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは $70 \sim 80 \text{ g/10分}$ の範囲のメルトフローレート MFR_2 (230 、 2.16 kg 、ISO 1133 に従って測定される) を有する。

【0046】

ポリプロピレンホモポリマー (PPH-4) は、少なくとも 500 MPa 、好ましくは少なくとも 1000 MPa 、例えば $500 \sim 2500 \text{ MPa}$ の範囲、好ましくは $1000 \sim 2000 \text{ MPa}$ の範囲、例えば $1400 \sim 1500 \text{ MPa}$ の、ISO 178 に従って測定した曲げ弾性率を有してもよい。

20

【0047】

ポリプロピレンは、 ^{13}C NMR で測定して、 $0.01 \sim 1.2 \text{ mol\%}$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.85 \text{ mol\%}$ 、より好ましくは $0.45 \sim 0.8 \text{ mol\%}$ の 2, 1 及び 3, 1 レジオ欠陥 (regio-defects) を有する。

【0048】

プロピレン重合体のレジオ欠陥は、3つの異なるタイプ、すなわち 2, 1 - エリスロ (erythro) (2, le)、2, 1 - スレオ (threo) (2, It) 及び 3, 1 欠陥であり得る。ポリプロピレンにおけるレジオ欠陥の構造と形成メカニズムに関する詳細な説明は、Chemical Reviews 2000, 100 (4)、1316 - 1327 ページに記載されている。これらの欠陥は、以下に詳述するように、 ^{13}C NMR を用いて測定される。

30

【0049】

本発明で使用する用語「2, 1 レジオ欠陥」は、2, 1 - エリスロレジオ欠陥と 2, 1 - スレオレジオ欠陥の合計で定義される。

【0050】

少なくとも2つ以上のポリプロピレンホモポリマーの混合物を使用することも可能である。2つのポリプロピレンホモポリマーの場合、各ポリプロピレンの量は合計で $20 \sim 30$ 重量%、例えば第1のポリプロピレンホモポリマーが $10 \sim 15$ 重量%、好ましくは $12 \sim 13$ 重量%、第2のポリプロピレンが $10 \sim 15$ 重量%、好ましくは $12 \sim 13$ 重量%である。

40

【0051】

リサイクル材料のブレンド

本ポリオレフィン組成物は、 $20 \sim 40$ 重量%、好ましくは $30 \sim 40$ 重量% (ポリオレフィン組成物の総重量に基づく) の、 $5 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは $15 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲のメルトフローレート MFR_2 (230 、 2.16 kg 、ISO 1133 に従って測定) を有するポリプロピレン及びポリエチレンを含むリサイクルプラスチック材料のブレンドを含んでもよい。

【0052】

ブレンドは、リサイクルされた廃棄物流から得られる。ブレンドは、例えば、自動車産

50

業からのような、リサイクルされ使用済み廃棄物又は産業廃棄物の何れか、或いは、両方の組み合わせであり得る。ブレンドは、リサイクルされた使用済み廃棄物及び／又は産業廃棄物からなることが特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

一態様では、ブレンド (A) は、ポリエチレンよりも著しく多くのポリプロピレンを含む、リサイクルプラスチック材料のポリプロピレン (P P) に富む (リッチ) 材料であってもよい。ポリプロピレンを多く含むリサイクルされた廃棄物流は、例えば自動車産業から得ることができ、特に、バンパー等のいくつかの自動車部品は、リサイクル流中のかなり純粋なポリプロピレン材料の供給源であるか、又は選別を強化することによって得ることができる。 P P リッチなリサイクル原料 (r e c y c l a t e s) は、適切に選別されたイエローバッグ原料からも得ることができる。 P P リッチ材料は、選択的処理、脱気及び濾過によって、並びに／又は N I R 又はラマン選別及び V I S 選別等の種類及び色に応じた分離によって得ることができる。それは、例えば、ドイツのいくつかの地域で運営されている「グリーンドット」組織の下に組織された「イエローバッグ」リサイクルシステムのような、国内廃棄物流 (すなわち、それは国内リサイクルの産物である) から得ることができる。

10

【 0 0 5 4 】

好ましくは、ポリプロピレンリッチリサイクル材料は、当該技術分野で知られているプラスチックリサイクルプロセスの手段によって、リサイクルされた廃棄物から得られる。そのような P P リッチリサイクル品は、例えば、 C o r e p l a (包装プラスチック廃棄物の収集、回収、リサイクルのためのイタリアコンソーシアム)、 R e s o u r c e P l a s t i c s C o r p . (B r a m p t o n , O N)、 K r u s c h i t z G m b H、 P l a s t i c s a n d R e c y c l i n g (A T)、 V o g t P l a s t i k G m b H (D E)、 M t m P l a s t i c s G m b H (D E) 等から、商業的に入手可能である。

20

ポリプロピレンリッチリサイクル材料の網羅的な実施例は、 D i p o l e n (登録商標) P P、 P u r p o l e n (登録商標) P P (m t m P l a s t i c s G m b H)、 M O P R Y L E N E P C B - 4 2 0 W h i t e、 M O P R Y L E N E P C B 4 4 0 L i g h t J a z z (M o r s s i n k h o f P l a s t i c s N L)、 S Y S T A L E N P P - C 2 4 0 0 0、 S y s t a l e n P P - C 4 4 0 0 0、 S y s t a l e n P P - C 1 4 9 0 1、 S y s t a l e n P P - C 1 7 9 0 0、 S y s t a l e n P P - C 2 4 0 0、 S y s t a l e n 1 3 7 0 4 G R 0 1 5、 S y s t a l e n 1 3 4 0 4 G R 0 1 4、 S y s t a l e n P P - C 1 4 9 0 0 G R 0 0 0 (D e r G r u n e P u n k t D E)、 V i s i o n (V e o l i a) P P C B C 2 0 0 6 H S o r 又は P P M O N O を含む。

30

【 0 0 5 5 】

本発明は、広範囲の、リサイクルされたポリプロピレン材料又はリサイクルされたポリプロピレンの含有量が高い材料若しくは組成物に適用可能であり得ると考えられる。ポリプロピレンリッチリサイクル材料は、顆粒の形態であってもよい。

【 0 0 5 6 】

40

前述のように、本発明に係るポリオレフィン組成物は、ブレンドとして、 a 1) ポリプロピレン及び a 2) ポリエチレンを含むポリマーブレンドを含み；ここで、 a 1) と a 2) との重量比は、 3 : 7 ~ 4 9 . 5 : 1 であり；そしてポリマーブレンドは、リサイクル材料である。

【 0 0 5 7 】

本発明のさらに好ましい実施形態は、ポリプロピレン a 1) とポリエチレン a 2) の比が 7 : 1 ~ 4 0 : 1、好ましくは 1 0 : 1 ~ 3 0 : 1 であることを規定する。

【 0 0 5 8 】

一実施形態によれば、リサイクルプラスチック材料のブレンドは、ブレンドの組成物の総重量に対して、 5 0 重量 % より多い、好ましくは 5 3 重量 % より多い、より好ましくは

50

60重量%より多い、より好ましくは70重量%より多い、より好ましくは75重量%より多い、より好ましくは80重量%より多い、さらにより好ましくは90重量%より多い、より一層好ましくは95重量%より多いプロピレンから誘導される単位の相対量を含む。
【0059】

本発明のさらに好ましい実施形態は、ブレンド中のポリプロピレンa1)の含有量が、ブレンドA)の総重量に基づく75～99重量%の範囲、好ましくは83～95重量%の範囲であることを規定する。ブレンド中のポリプロピレンa1)の含有量は、実験セクションに記載したように、FTIR分光法によって決定することができる。より好ましくは、成分a1)は95重量%以上、好ましくは96～99.9重量%のアイソタクチックポリプロピレンを含み、最も好ましくはアイソタクチックポリプロピレンからなる。

10

【0060】

さらに、ブレンドは、47重量%未満、より好ましくは40重量%未満、より好ましくは30重量%未満、より好ましくは20重量%未満、最も好ましくは10重量%未満のエチレンから誘導される単位の相対量を有することができる。通常、エチレンから誘導される単位の相対量は、総重量ブレンドに対して5重量%以上である。存在するエチレンは、好ましくは、ポリエチレン及びエチレン含有コポリマーから誘導されるエチレンであることが理解される。

【0061】

本発明の別の好ましい実施形態において、ブレンド中のポリエチレンa2)の含有量は、ブレンドA)の総重量に基づく、1～25重量%の範囲、好ましくは5～20重量%の範囲、より好ましくは7～17重量%の範囲である。ブレンド中のポリエチレンa2)の含有量は、実験セクションに記載したようにCrytexによって決定することができる。より好ましくは、成分a2)は、ポリエチレン及びエチレン含有コポリマーからなる。

20

【0062】

^{13}C -NMR分光法によって校正された定量的FT-IR分光法によって決定される、リサイクルブレンドの可溶画分のC2(SF)含有量は、25～40重量%、好ましくは27～35重量%、より好ましくは29～34重量%の範囲である。

【0063】

^{13}C -NMR分光法によって校正された定量的FT-IR分光法によって決定される、リサイクルブレンドの結晶画分のC2(CF)含有量は、4～20重量%、好ましくは5～15重量%、より好ましくは6～10重量%の範囲である。

30

【0064】

リサイクル材料のポリエチレンフラクション(fraction)は、リサイクル高密度ポリエチレン(rHDPE)、リサイクル中密度ポリエチレン(rMDPE)、リサイクル低密度ポリエチレン(rLDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)及びそれらの混合物を含むことができる。特定の実施形態では、リサイクル材料が 0.8 g/cm^3 を超える、好ましくは 0.9 g/cm^3 を超える、最も好ましくは 0.91 g/cm^3 を超える平均密度を有する高密度ポリエチレンである。

【0065】

リサイクル材料のポリエチレン画分はまた、プラストマーを含んでもよい。プラストマーは、ゴムのような性質及びプラスチックの加工能力を兼ね備えたポリマー材料である。重要なプラストマーはエチレン- α オレフィンコポリマーである。

40

【0066】

エチレン系プラストマーは、好ましくはエチレン及びC4～C8 α -オレフィンのコポリマーである。好適なC4～C8 α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンが挙げられ、好ましくは1-ブテン又は1-オクテンであり、より好ましくは1-オクテンである。

好ましくは、エチレン及び1-オクテンのコポリマーが使用される。このようなエチレン系プラストマーは、例えば、Borealis AG(AT)から商品名Queoで、DOW Chemical Corp(USA)から商品名Engage又はAffini

50

tyで、又は三井から商品名T a f m e rで市販されている。或いは、エチレン系プラスチックは、当業者に公知の、酸化バナジウム触媒又はシングルサイト触媒、例えばメタロセン触媒又は拘束型ジオメトリー触媒のような適切な触媒の存在下、溶液重合、スラリー重合、気相重合又はそれらの組み合わせを含む1段階又は2段階の重合プロセスにおいて、公知のプロセスによって調製することができる。エチレン系プラスチックは、リサイクル混合物の製造に使用される使用済み廃棄物及び/又は産業廃棄物にすでに含まれている可能性がある。或いは、リサイクルブレンドが製造される廃プラスチックのリサイクル工程中に、エチレン系プラスチックが使用済み廃棄物及び/又は産業廃棄物に添加されることも可能である。

【0067】

10

本発明の別の好ましい実施形態において、リサイクルブレンドが、a1)及びa2)とは異なる熱可塑性ポリマーのリサイクルブレンドの総重量に基づく、5重量%未満、好ましくは3重量%未満、より好ましくは0.01~2重量%、より好ましくは4.0重量%未満のPA6及び5重量%未満のポリスチレンを含み、さらに好ましくはブレンドは0.5~3重量%のポリスチレンを含むことを規定する。

【0068】

本発明のさらに別の好ましい実施形態において、リサイクルブレンドは、タルクのリサイクルブレンドの総重量に基づく、5重量%未満、好ましくは4重量%未満、より好ましくは0.01~4重量%を含む。

【0069】

20

本発明の別の好ましい実施形態において、リサイクルブレンドは、チョークのリサイクルブレンドの総重量に基づく、4重量%未満、好ましくは3重量%未満、より好ましくは0.01~2重量%を含む。

【0070】

本発明の別の好ましい実施形態において、リサイクルブレンドは、紙のリサイクルブレンドの総重量に基づく、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.01~1重量%を含む。

【0071】

本発明のさらに別の好ましい実施形態において、リサイクルブレンドは、木材のリサイクルブレンドの総重量に基づく、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.01~1重量%を含むことを規定する。

30

【0072】

本発明の別の好ましい実施形態において、リサイクルブレンドは、金属のリサイクルブレンドの総重量に基づく、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.01~1重量%を含む。

【0073】

本発明によれば、リサイクルブレンドは、0.1ppm~100ppm、より好ましくは1ppm~50ppm、最も好ましくは2ppm~35ppmの、固相マイクロ抽出(HS-SPME-GC-MS)を用いて決定されるリモネンの含有量を有する。リモネンは、従来、リサイクルされたポリオレフィン材料中に見出され、化粧品、洗剤、シャンプー及び類似の製品の分野における包装用途に由来する。したがって、リサイクルブレンドは、リサイクルブレンドがそのような種類の家庭廃棄物流に由来する材料を含有する場合、リモネンを含有する。

40

【0074】

脂肪酸含量は、リサイクルブレンドのリサイクル起源のさらに別の指標である。しかしながら、場合によっては、リサイクルプロセスにおける特定の処理のために、脂肪酸含量が検出限界未満であり得る。本発明によれば、リサイクルブレンドは、固相マイクロ抽出(HS-SPME-GC-MS)を用いて決定される脂肪酸の含有量が、好ましくは1ppm~200ppm、好ましくは1ppm~150ppm、より好ましくは2ppm~100ppm、最も好ましくは3ppm~80ppmである。

50

【 0 0 7 5 】

好ましい態様において、リサイクルブレンドは、(i) 5 重量 % 未満、好ましくは 1 . 5 重量 % 未満のポリスチレンを含有し、及び / 又は (i i) 3 . 5 重量 % 未満、好ましくは 1 重量 % 未満のタルクを含有し、及び / 又は (i i i) 1 . 0 重量 % 未満、好ましくは 0 . 5 重量 % 未満のポリアミドを含有する。

【 0 0 7 6 】

リサイクル由来のブレンドは、有機充填剤、及び / 又は無機充填剤、及び / 又は添加剤を、ブレンドの重量に対して 1 0 重量 % 以下、好ましくは 3 重量 % 以下の量を含むことができる。

【 0 0 7 7 】

したがって、一実施形態の本ポリオレフィン組成物において、リサイクルプラスチック材料のブレンド (A) は、

- A - 1) 5 0 ~ 9 9 重量 % のポリプロピレン含有量、
 - A - 2) 1 ~ 4 0 重量 % のポリエチレン含有量、
 - A - 3) 0 ~ 5 . 0 重量 % のポリスチレン及び / 又は A B S 等のコポリマー、
 - A - 4) 0 ~ 3 . 0 重量 % の安定剤、
 - A - 5) 0 ~ 4 . 0 重量 % のポリアミド - 6 、
 - A - 6) 0 ~ 3 . 0 重量 % のタルク、
 - A - 7) 0 ~ 3 . 0 重量 % のチョーク、
 - A - 8) 0 ~ 1 . 0 重量 % の紙、
 - A - 9) 0 ~ 1 . 0 重量 % の木材、
 - A - 1 0) 0 ~ 0 . 5 重量 % の金属、
 - A - 1 1) 固相マイクロ抽出 (H S - S P M E - G C - M S) を用いて決定される、 0 . 1 p p m ~ 1 0 0 p p m のリモネン、及び
 - A - 1 2) 固相マイクロ抽出 (H S - S P M E - G C - M S) を用いて決定される、 0 ~ 2 0 0 p p m の総脂肪酸含量
- を含み、ここで、全ての量は、リサイクルブレンドの総重量に対して与えられる。

【 0 0 7 8 】

上記のように、リサイクルブレンドは、以下から選択される 1 つ以上のさらなる成分を含み得る：

- リサイクルブレンドの総重量に基づく、
- A - 4) 3 . 0 重量 % 以下の安定剤、好ましくは 2 . 0 重量 % 以下の安定剤、
- A - 5) 4 . 0 重量 % 以下のポリアミド - 6 、好ましくは 2 . 0 重量 % 以下のポリアミド - 6 、
- A - 6) 3 . 0 重量 % 以下のタルク、好ましくは 1 . 0 重量 % 以下のタルク、
- A - 7) 3 . 0 重量 % 以下のチョーク、好ましくは 1 . 0 重量 % 以下のチョーク、
- A - 8) 1 . 0 重量 % 以下の紙、好ましくは 0 . 5 重量 % 以下の紙、
- A - 9) 1 . 0 重量 % 以下の木材、好ましくは 0 . 5 重量 % 以下の木材、及び
- A - 1 0) 0 . 5 重量 % 以下の金属、好ましくは 0 . 1 重量 % 以下の金属。

【 0 0 7 9 】

一実施形態において、リサイクルプラスチック材料のブレンドは、 4 ~ 2 0 g / 1 0 分、好ましくは 5 ~ 1 5 g / 1 0 分、より好ましくは 6 ~ 1 2 g / 1 0 分の範囲のメルトフローレート (I S O 1 1 3 3、 2 . 1 6 k g、 2 3 0) を有してもよい。

【 0 0 8 0 】

別の実施形態において、リサイクルプラスチック材料のブレンドは、 1 6 ~ 5 0 g / 1 0 分、好ましくは 1 8 ~ 2 2 g / 1 0 分の範囲のメルトフローレート M F R ₂ (I S O 1 1 3 3、 2 3 0、 2 . 1 6 k g) を有してもよい。

【 0 0 8 1 】

さらに別の実施形態において、リサイクルプラスチック材料のブレンドは、 5 ~ 1 0 0 g / 1 0 分、好ましくは 1 0 ~ 8 5 g / 1 0 分、好ましくは 1 5 ~ 5 0 g / 1 0 分、より

10

20

30

40

50

好ましくは20～50g/10分又は20～30g/10分又は20～25g/10分の範囲のメルトフローレートMFR₂(ISO 1133、230、2.16kg)を有することができる。一実施形態において、ブレンドのMFR₂は80～90g/10分である。別の実施形態において、ブレンドのMFR₂は20～30g/10分である。

【0082】

本発明のさらに好ましい実施態様において、リサイクルブレンドのISO 179-1 e Aに従って23で測定されたシャルピーノッチ付き衝撃強度は、3.0kJ/m²以上であり、好ましくは4.0～8.0kJ/m²の範囲であり、より好ましくは5.0～6.0kJ/m²の範囲である。

【0083】

本発明のさらに好ましい実施形態において、リサイクルブレンドAのISO 527-2に従って測定された引張弾性率が800～1500MPaの範囲、好ましくは1100～1400MPaの範囲であることを規定する。

【0084】

次に、使用可能なさまざまなリサイクルブレンドの特性について説明する。

【0085】

ブレンドA1

総C2含有量10～15重量%、C2(CF)含有量8～12重量%、C2(SF)含有量29～32重量%、MFR₂12～14g/10分、引張弾性率1200～1300MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5～6kJ/m²。

【0086】

ブレンドA2

総C2含有量6～7重量%、C2(CF)含有量4～5重量%、C2(SF)含有量29～30重量%、MFR₂21～28g/10分、引張弾性率1200～1300MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)3～4kJ/m²。

【0087】

ブレンドA3

総C2含有量8～9重量%、C2(CF)含有量4～5重量%、C2(SF)含有量30～34重量%、MFR₂32～34g/10分、引張弾性率1300～1400MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5～6.5kJ/m²。

【0088】

ブレンドA4

MFR₂:18～19g/10分、引張弾性率1200～1300MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5～6kJ/m²。

【0089】

ブレンドA5

総C2含有量9～11重量%、C2(CF)含有量7～8重量%、C2(SF)含有量32～33重量%、MFR₂24～25g/10分、引張弾性率1300～1400MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5～6kJ/m²。

【0090】

ブレンドA6

総C2含有量7～9重量%、C2(CF)含有量5～7重量%、C2(SF)含有量29～34重量%、MFR₂23～25g/10分、引張弾性率1100～1300MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)4～5kJ/m²。

【0091】

ブレンドA7

総C2含有量7～9重量%、C2(CF)含有量5～7.5重量%、C2(SF)含有量27～33重量%、MFR₂15～17g/10分、引張弾性率1200～1300MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5～6kJ/m²。

【0092】

10

20

30

40

50

ブレンド A 8

総 C 2 含有量 7 ~ 9 重量 %、C 2 (C F) 含有量 4 ~ 6 重量 %、C 2 (S F) 含有量 2 9 ~ 3 3 重量 %、M F R₂ 1 5 ~ 2 2 g / 1 0 分、引張弾性率 1 2 0 0 ~ 1 4 0 0 M P a、衝撃強度 (シャルピー試験 2 3) 4 ~ 7 K J / m²。

【 0 0 9 3 】

異相性プロピレンコポリマー

少なくとも 1 つの異相性プロピレンコポリマーは、8 ~ 1 3 重量 %、好ましくは 9 ~ 1 1 重量 % の量 (ポリマー組成物の総重量に基づく) で使用することができる。

【 0 0 9 4 】

一つの実施形態において、少なくとも 1 つの異相性プロピレンコポリマーは、1 0 ~ 2 5 g / 1 0 分、好ましくは 1 5 ~ 2 0 g / 1 0 分、より好ましくは 1 7 ~ 1 9 g / 1 0 分の範囲のメルトフローレート M F R₂ (2 3 0 、 2 . 1 6 k g、I S O 1 1 3 3 に従って測定される) を有する少なくとも 1 つのリアクター変性異相性プロピレンコポリマー (H P C) であってもよい。

【 0 0 9 5 】

異相性プロピレンコポリマー (H P C) は、I S O 1 7 9 - 1 e A に従って 2 3 で測定したシャルピーノッチ付き衝撃強度 (N I S) が、少なくとも 2 5 k J / m²、好ましくは少なくとも 3 0 k J / m²、より好ましくは少なくとも 3 5 k J / m²、例えば 2 5 ~ 4 5 k J / m² の範囲、好ましくは 3 0 ~ 4 0 k J / m² の範囲、例えば 3 5 k J / m² であってもよい。異相性プロピレンコポリマー (H P C) は、少なくとも 5 0 0 M P a、好ましくは少なくとも 7 0 0 M P a、例えば 5 0 0 ~ 1 5 0 0 M P a の範囲、好ましくは 7 0 0 ~ 1 0 0 0 M P a の範囲、例えば 8 0 0 M P a の、I S O 1 7 8 に従って測定された、曲げ弾性率を有することができる。

【 0 0 9 6 】

異相性プロピレンコポリマー (H P C) は、当該技術分野で知られており、例えば B o r e a l i s A G から市販されている。

【 0 0 9 7 】

さらなる実施形態において、異相性プロピレンコポリマー (H P C) は、含気されていてもよい。このような含気異相性プロピレンコポリマー (H P C - A R) は、当該技術分野で知られており、例えば B o r e a l i s A G から市販されている。

【 0 0 9 8 】

エラストマー

少なくとも 1 つのエラストマーは、1 . 5 ~ 3 . 5 重量 %、好ましくは 1 . 5 ~ 2 . 5 重量 %、例えば 2 重量 % の量で使用する (ポリマー組成物の総重量に基づく)。

【 0 0 9 9 】

少なくとも 1 つのエラストマーは、異なる C 2 / C 3 比を有するエチレン / プロピレンコポリマー (C 2 / C 3 又は C 3 / C 2 エラストマー)、エチレン / ブテンコポリマー (C 2 / C 4 エラストマー)、エチレン / オクテンコポリマー (C 2 / C 8 エラストマー)、グラフト化エチレンエラストマー (M A H グラフト化エチレンエラストマー等)、又は C 2 / C 3 及び C 2 / C 4 ブロックコポリマー、特にエチレンベースの 1 - オクテンエラストマーである。

【 0 1 0 0 】

好ましく使用されるエラストマーは、ポリプロピレン及びポリエチレンとのブレンドにおいて良好な流動特性及び衝撃特性を有する超低密度エチレン - オクテンコポリマー (E O - C o P) である。エチレンベースの 1 - オクテンエラストマーは、0 . 5 ~ 8 g / 1 0 分の M F R (1 9 0 、 2 . 1 6 k g)、8 5 0 ~ 8 6 0 k g / m³ の密度を有することができる。このような化合物は市販されている。

【 0 1 0 1 】

ガラス繊維 / カップリング剤

上述のように、本発明に係るポリオレフィン組成物は、ガラス繊維、特に短ガラス繊維を含む。好ましくは、繊維強化複合体に使用されるガラス繊維は、 $2.0 \sim 10.0$ mmの範囲、好ましくは $2.0 \sim 8.0$ mmの範囲、さらにより好ましくは $2.0 \sim 6.0$ mmの範囲、さらにより好ましくは $3.0 \sim 5.5$ mmの範囲、さらにより好ましくは $3.5 \sim 5.0$ mmの範囲の平均繊維長を有する。

【0102】

さらに好ましくは、繊維強化複合体に使用される短ガラス繊維は、 $5 \sim 20$ μ m、より好ましくは $8 \sim 18$ μ m、さらにより好ましくは $8 \sim 15$ μ m、さらにより好ましくは $10 \sim 15$ μ m、好ましくは $11 \sim 14$ μ m、好ましくは $12 \sim 14$ μ m、より好ましくは $12.3 \sim 13.7$ μ m、さらにより好ましくは $12.5 \sim 13.5$ μ mの平均直径を有する。

10

【0103】

好ましい一実施形態では、 $3.0 \sim 5.0$ mm（平均 4.0 mm）の繊維長、及び $12.3 \sim 13.7$ μ m（平均 13 μ m）の繊維直径を有するガラス繊維が使用される。別の好ましい実施形態では、 $3.5 \sim 5.5$ mm（平均 4.5 mm）の繊維長及び $12 \sim 14$ μ m（平均 13 μ m）の繊維直径を有するガラス繊維が使用される。

【0104】

また、上述のように、本発明に係るポリオレフィン組成物は、少なくとも1つのカップリング剤を含む。少なくとも1つのカップリング剤は、官能化ポリプロピレン、特に無水マレイン酸（MAH）で官能化されたポリプロピレンである。ポリオレフィン組成物中のカップリング剤の量は、 $1 \sim 2$ 重量%、例えば 1 重量%又は 1.25 重量%であってもよい。

20

【0105】

以下では、本発明に係るポリマー組成物のより具体的な実施形態について説明する。

第1の実施形態において、

a) $20 \sim 30$ 重量%（ポリマー組成物の総重量に基づく）の、 $10 \sim 30$ g / 10分、好ましくは $15 \sim 25$ g / 10分の範囲、より好ましくは 20 g / 10分の、メルトフローレートMFR₂（ 230 、 2.16 kg、ISO 1133に従って測定される）を有する少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマー（PPH-1）；

b) $30 \sim 40$ 重量%（ポリマー組成物の総重量に基づく）の、ポリプロピレン及びポリエチレンを $3 : 7 \sim 49.5 : 1$ の比率で含むリサイクルプラスチック材料のブレンドであって、使用済み廃棄物及び/又は産業廃棄物に由来する廃プラスチック材料から回収された、リサイクルプラスチック材料のブレンド；

30

c) $8 \sim 12$ 重量%（ポリマー組成物の総重量に基づく）の、 $10 \sim 25$ g / 10分、好ましくは $15 \sim 20$ g / 10分、より好ましくは $17 \sim 19$ g / 10分の範囲の、メルトフローレートMFR₂（ 230 、 2.16 kg、ISO 1133に従って測定される）を有する少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー（HPC）；

d) $1 \sim 3$ 重量%（ポリマー組成物の総重量に基づく）の、 $0.5 \sim 8$ g / 10分のMFR₂（ 190 、 2.16 kg）を有する少なくとも1つのエチレンベースの1-オクテンエラストマー；

40

e) $15 \sim 25$ 重量%（ポリマー組成物の総重量に基づく）のガラス繊維；及び

f) $1 \sim 1.5$ 重量%（ポリマー組成物の総重量に基づく）の少なくとも1つのカップリング剤、及び任意にさらなる添加剤；

ここで、全ての成分の合計が常に 100 重量%となるように添加される、

を含むポリオレフィン組成物が提供される。

【0106】

このような第一のポリオレフィン組成物は、以下を有することができる：

- $1.3 \sim 1.5$ のフォギング値（ISO 75201、方法Bに従って重量測定される）；

- $8 \sim 10$ g / 10分の範囲、好ましくは $8.5 \sim 9.5$ g / 10分の範囲の、メル

50

トフローレート MFR_2 (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定) ;

- 少なくとも 4 GPa、好ましくは少なくとも 4.5 GPa の引張弾性率 (ISO 527-2) ;
- 少なくとも 6 kJ/m²、好ましくは少なくとも 6.5 kJ/m²、より好ましくは少なくとも 7.0 kJ/m² の衝撃強度 (シャルピー 1eA + 23)。

【0107】

第二の実施形態において、

a1) 10 ~ 15 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) の、10 ~ 30 g / 10 分、好ましくは 15 ~ 25 g / 10 分の範囲、より好ましくは 20 g / 10 分の、メルトフローレート MFR_2 (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-1) ;

10

a2) 10 ~ 15 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) の、100 ~ 150 g / 10 分、好ましくは 110 ~ 130 g / 10 分の範囲、より好ましくは 125 g / 10 分の、メルトフローレート MFR_2 (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) を有する、少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマー (PPH-3) ;

b) 30 ~ 40 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) の、ポリプロピレン及びポリエチレンを 3 : 7 ~ 49.5 : 1 の比率で含むリサイクルプラスチック材料のブレンドであって、使用済み廃棄物及び / 又は産業廃棄物に由来する廃プラスチック材料から回収された、リサイクルプラスチック材料のブレンド ;

c) 8 ~ 12 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) の、10 ~ 25 g / 10 分、好ましくは 15 ~ 20 g / 10 分、より好ましくは 17 ~ 19 g / 10 分の範囲の、メルトフローレート MFR_2 (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定) を有する少なくとも 1 つの異相性プロピレンコポリマー (HPC) ;

20

d) 1 ~ 3 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) の、0.5 ~ 8 g / 10 分の間の MFR (190、2.16 kg) の、少なくとも 1 つのエチレンベースの 1-オクテンエラストマー ;

e) 15 ~ 25 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) のガラス繊維 ; 及び

f) 1 ~ 1.5 重量% (ポリマー組成物の総重量に基づく) の少なくとも 1 つのカップリング剤、及び任意にさらなる添加剤 ;

を含む、

30

ここで、全ての成分の合計が常に 100 重量% となるように添加される、を含むポリオレフィン組成物が提供される。

【0108】

このような第二のポリオレフィン組成物は、以下を有することができる。

- 1.3 ~ 1.45 のフォギング値 (ISO 75201、方法 B に従って重量測定される) ;

- 10 ~ 15 g / 10 分、好ましくは 11 ~ 13 g / 10 分の範囲、例えば 12 g / 10 分の、メルトフローレート MFR_2 (230、2.16 kg、ISO 1133 に従って測定される) ;

- 少なくとも 4 GPa、好ましくは少なくとも 4.5 GPa の引張弾性率 (ISO 527-2) ;

40

- 少なくとも 5.5 kJ/m²、好ましくは少なくとも 6.0 kJ/m²、より好ましくは少なくとも 6.5 kJ/m² の衝撃強度 (シャルピー 1eA + 23)。

【0109】

添加剤

さらなる実施形態において、ポリオレフィン組成物は、さらなる添加剤を含んでもよい。組成物に使用するための添加剤の例は、顔料又は染料 (例えば、カーボンブラック)、安定剤 (酸化防止剤)、抗酸剤及び / 又は抗 UV 剤、帯電防止剤、核剤及び利用剤 (加工助剤等) である。好ましい添加剤は、カーボンブラック、少なくとも 1 つの酸化防止剤及び / 又は少なくとも 1 つの UV 安定剤である。

50

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

安息香酸ナトリウム（ＣＡＳ番号５３２－３２－１）；１，３：２，４－ビス（３，４－ジメチルベンジリデン）ソルビトール（ＣＡＳ番号１３５８６１－５６－２、Ｍｉｌｌ ａ ｄ ３９８８）のようなα－核剤。好適な帯電防止剤は、例えば、グリセロールエステル（ＣＡＳ番号９７５９３－２９－８）又はエトキシル化アミン（ＣＡＳ番号７１７８６－６０－２又は６１７９１－３１－９）又はエトキシル化アミド（ＣＡＳ番号２０４－３９３－１）である。通常、これらの添加剤は、ポリマーの個々の成分ごとに１００～２，０００ｐｐｍの量で添加される。

【０１１６】

本発明は、本明細書で定義されるポリオレフィン組成物を製造するための方法にも言及することが理解される。この方法は、以下の工程を含む：

- 少なくとも１つのポリプロピレンホモポリマー a) ；リサイクル材料のブレンド b) ；少なくとも１つの異相性プロピレンコポリマー c) ；少なくとも１つのエラストマー d) ；ガラス繊維 e) 及び少なくとも１つのカップリング剤の混合物を必要量で提供するステップ、

- 混合物を押出機で熔融するステップ、及び

- 任意に、得られたポリオレフィン組成物をペレット化するステップ。

【０１１７】

本発明の目的のために、混合及び熔融は、当該技術分野において公知の任意の好適な熔融及び混合手段を用いて行うことができる。

【０１１８】

しかしながら、熔融及び混合工程は、好ましくはミキサー及び／又はブレンダー、高剪断又は低剪断ミキサー、高速ブレンダー、又は二軸押出機中で行われる。最も好ましくは、熔融及び混合工程が、共回転二軸押出機等の二軸押出機中で行われる。このような二軸押出機は、当該技術分野において周知であり、当業者は、熔融条件及び混合条件（例えば、熔融温度、スクリュウ速度等）をプロセス装置に従って適合させるであろう。

【０１１９】

本発明に係るポリオレフィン組成物は、広範囲の用途、例えば、構造製品、電化製品、自動車用物品、パイプ、フィルム、ジオメンブレン、屋根材用途、ポンドライナー（p o n d l i n e r ）、包装、キャップ及びクロージャーの製造において使用することができる。加えて、本発明に係る組成物の十分な引張特性のために、それらは、フィルム（４００ミクロン以下の厚さを有する）として、又は農業、屋根用のジオメンブレン等の可撓性ホイル（４００ミクロンを超える厚さを有する）のために、及びポンドライナーとして使用され得る。典型的には、本明細書に記載の組成物は、多層シート（例えば、３層ジオメンブレンシート）のコア層として使用され、ここで、外層は、様々な種類のポリオレフィン材料から作製される。最も好ましい用途は自動車分野での使用である。

【実施例】

【０１２０】

実験セクション

以下の実施例は、特許請求の範囲に記載される本発明の特定の態様及び実施形態を実証するために含まれる。しかしながら、以下の説明は単に例示的なものであり、決して本発明を限定するものと解釈されるべきではないことを当業者は理解されたい。

【０１２１】

試験方法

以下の用語及び決定方法の定義は、別段の定義がない限り、本発明の上記の一般的な説明、並びに以下の実施例に適用される。

【０１２２】

a) リサイクルブレンド中のアイソタクチックポリプロピレン（i P P ）、ポリスチレン（P S ）、エチレン、P V C 及びポリアミド－６の含有量の決定

【０１２３】

サンプル調製

全ての校正サンプル及び分析対象サンプルは、溶融プレスされたプレート上で同様の方法により調製された。約 2 ~ 3 g の分析対象化合物を 190 で溶融した。続いて、60 ~ 80 バールの圧力を 20 秒間、液圧加熱プレス内で加えた。次に、化合物の形態を制御するために、同じ圧力下で冷間プレス中、サンプルを室温まで 40 秒で冷却する。プレートの厚さは、2.5 cm × 2.5 cm、厚さ 100 ~ 200 μm (サンプルからの MFR に依存) の金属校正されたフレームプレートによって制御され、2つのプレートは、同じ瞬間に同じ条件で並行して製造された。各プレートの厚さは、任意の FTIR 測定の前に測定され、全てのプレートは 100 ~ 200 μm の厚さであった。プレート表面を制御し、測定中のいかなる干渉も回避するために、全てのプレートを 2 枚の両面シリコン剥離紙の間にプレスした。粉末サンプル又は不均一化合物である場合、このプレスプロセスを 3 回繰り返して、プレスし、上記と同じ条件でサンプルを切断することにより、均質性を増加させた。

10

【0124】

分光計：

Bruker Vertex 70 FTIR 分光計のような標準透過型 FTIR 分光計を、以下の設定で使用した：

- ・スペクトル領域：4000 ~ 400 cm⁻¹；
- ・アパーチャ：6 mm；
- ・スペクトル分解能：2 cm⁻¹；
- ・バックグラウンドスキャン：16、スペクトルスキャン：16；
- ・インターフェログラムゼロフィリングファクター：32；
- ・Norton - Beer ストロングアポダイゼーション (strong apodisation)。

20

【0125】

スペクトルを記録し、Bruker Opus ソフトウェアを用いて分析した。

【0126】

校正サンプル：

FTIR は二次的な方法であることから、目的とする分析範囲、典型的には以下の範囲をカバーするために、いくつかの校正標準が複合化された：

- ・PA については 0.2 重量% ~ 2.5 重量%；
- ・PS については、0.1 重量% ~ 5 重量%；
- ・PET については、0.2 重量% ~ 2.5 重量%；
- ・PVC については、0.1 重量% ~ 4 重量%。

30

【0127】

以下の市販材料を化合物に使用した：Borealis HC600TF (iPP として)、Borealis FB3450 (HDPE として)、及び標的ポリマー (PET 用の RAMAPET N1S (Indorama Polymer)、Ultramid (登録商標) B36LN (BASF) (Polyamide 6 用)、Styrolution PS 486N (Ineos) (高衝撃ポリスチレン (HIIPS) 用)、及び PVC Inovyn PVC263B (粉末形態)。

40

【0128】

全ての化合物は、分解を避けるために、265 未満の温度及び 10 分未満で、Haake 混練機中、小スケールで製造した。Irgafos 168 (3000 ppm) 等の追加の酸化防止剤を添加して、分解を最小限に抑えた。

【0129】

校正：

FTIR の校正原理は、全ての成分について同じであった：プレート厚で除した特定の FTIR 帯の強度は、同じプレートについて ¹H 又は ¹³C 溶液状態 NMR によって決定された成分の量と相関していた。

【0130】

50

それぞれの特定の F T I R 吸収帯は、校正標準及び実際のサンプルの組成にかかわらず、成分濃度の量に応じて強度が増加すること、及び残りのピークから分離されていることから選択された。

【 0 1 3 1 】

この方法論は、S i g n o r e t らの出版物：「M I R におけるプラスチックスペクトルの変化及びリサイクルに向けた同定への潜在的影響」、R e s o u r c e s , c o n s e r v a t i o n a n d R e c y c l i n g j o u r n a l、2020年、161巻、a r t i c l e 104980に記載されている。

【 0 1 3 2 】

各校正帯の波長は：

- ・ P A については、 3300 cm^{-1} ；
- ・ P S については、 1601 cm^{-1} ；
- ・ P E T については、 1410 cm^{-1} ；
- ・ P V C については、 615 cm^{-1} ；
- ・ i P P については、 1167 cm^{-1} である。

10

【 0 1 3 3 】

各ポリマー成分 i について、線形校正 (B e e r - L a m b e r t の法則の線形性に基づく) を構築した。このような校正に用いられる典型的な線形相関を以下に示す：

【 0 1 3 4 】

【数 1】

$$x_i = A_i \cdot \frac{E_i}{d} + B_i$$

20

【 0 1 3 5 】

ここで、 x_i は、ポリマー成分 i の分率 (重量%) である。

E_i はポリマー成分 i に関連する特異的な帯の吸光度である (すなわち、吸光度ユニットにおける)。これらの特異的な帯は、P A については 3300 cm^{-1} 、P S については 1601 cm^{-1} 、P E T については 1410 cm^{-1} 、P V C については 615 cm^{-1} 、i P P については 1167 cm^{-1} である。

d はサンプルプレートの厚さである。

30

A_i 及び B_i は、各検量線に対して決定される 2 つの相関係数である。

【 0 1 3 6 】

C 2 リッチフラクションについて特定の孤立帯 (i s o l a t e d b a n d) は見つからず、その結果、C 2 リッチフラクションは間接的に推定される：

【 0 1 3 7 】

【数 2】

$$x_{C2\text{ rich}} = 100 - (x_{iPP} + x_{PA} + x_{PS} + x_{PET} + x_{EVA} + x_{PVC} + x_{chalk} + x_{talc})$$

【 0 1 3 8 】

E V A、チョーク、及びタルクの含有量は、「半定量的に」推定される。したがって、これは、C 2 リッチ含有量を「半定量的」にする。

40

【 0 1 3 9 】

各校正標準について、可能な限り、各成分の量は、 ^1H 又は ^{13}C の何れかの溶液状態 N M R により決定される (ただし、P A は除く)。N M R 測定は、F T I R 検量線の構築に使用したものと全く同じ F T I R プレートに対して行った。

【 0 1 4 0 】

校正標準は、i P P 及び H D P E を混合して検量線を作成することによって調製した。校正標準のフィルムの厚さは $300\text{ }\mu\text{m}$ であった。サンプル中の i P P、P S 及び P A 6 の含有量の定量化のために、定量的 I R スペクトルを、B r u k e r V e r t e x 70 F T I R 分光計を用いて固体状態で記録した。スペクトルは、 190 及び $4 \sim 6\text{ mPa}$

50

での圧縮成形によって調製された、 $25 \times 25 \text{ mm}$ 、厚さ $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の角フィルム上に記録した。標準透過FTIR分光法は、 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域、 6 mm のアパーチャ、 2 cm^{-1} のスペクトル分解能、16のバックグラウンドスキャン、16のスペクトルスキャン、32のインターフェログラムゼロフィリングファクター、及びNorton - Beerストロングアボダイゼーションを用いて行った。

【0141】

iPPについて、 1167 cm^{-1} における帯の吸収を測定し、iPP含有量を検量線（吸収／厚さ（ cm ）対iPP含有量（重量％））に従って定量した。

【0142】

1601 cm^{-1} （PS）及び 3300 cm^{-1} （PA6）における帯の吸収を測定し、PS及びPA6の含有量を、検量線に従って定量した（吸収／厚さ（ cm ）対PS及びPA含有量（重量％））。エチレンの含有量は、100から、iPP、PS及びPA6の含有量を差し引くことによって得た。分析は二重測定として行った。

10

【0143】

b) リサイクルブレンド中のタルク及びチョークの量は、熱重量分析（TGA）によって測定した；実験は、Perkin Elmer TGA 8000を用いて行った。約 $10 \sim 20 \text{ mg}$ の材料を白金パンに入れた。温度を、 50 で10分間平衡化し、その後、窒素下、 20 /分の加熱速度で 950 まで上昇させた。約 550 と 700 の間の重量減少（ WCO_2 ）は、 CaCO_3 から発生する CO_2 に帰属され、したがってチョーク含有量は次のように評価された：

20

$$\text{チョーク含有量} = 100 / 44 \times \text{WCO}_2$$

【0144】

その後、 20 /分の冷却速度で 300 まで温度を下げた。その後、ガスを酸素に切り替え、再び 900 まで昇温した。この工程における重量減少は、カーボンブラック（ Wcb ）に割り当てられた。カーボンブラック及びチョークの含有量が分かれば、チョーク及びカーボンブラックを除く灰分含有量は、以下のように計算された：

$$\text{灰分含有量} = (\text{灰分残量}) - 56 / 44 \times \text{WCO}_2 - \text{Wcb}$$

【0145】

ここで、灰分残量は、窒素下で行われた第1の工程において 900 で測定された重量％である。灰分含有量は、調査したリサイクル品のタルク含有量と同じであると推定される。

30

【0146】

c) リサイクルブレンド中の紙、木材の量

製粉、浮遊、顕微鏡及び熱重量分析（TGA）又は浮遊技術を含む、従来の実験室方法によって紙及び木材を決定した（ポリマーを溶解し、紙と木材の含有量を重量測定する）。

【0147】

d) リサイクルブレンド中の金属の量は、蛍光X線（XRF）によって決定した。

【0148】

e) リサイクルブレンド中のリモネンの量は、固相マイクロ抽出（HS-SPME-GC-MS）によって決定した。特定のサンプルに関して、さらなる詳細を以下に示す。

40

【0149】

f) リサイクルブレンド中の総脂肪酸の量は、固相マイクロ抽出（HS-SPME-GC-MS）によって決定した。特定のサンプルに関して、さらなる詳細を以下に示す。

【0150】

g) リサイクルブレンド中の冷キシレン溶解（XCS）は、ISO 16152；初版；2005-07-01に従って25 で測定される。

【0151】

h) リサイクルブレンドの結晶分析

結晶及び可溶画分法

ポリプロピレン（PP）組成物の結晶画分（CF）及び可溶画分（SF）、並びにそれ

50

ぞれの画分のモノマー含有量及び固有粘度を、Polymer Char社（スペイン、バレンシア）のCRYSTEX QCで分析した。160 °での溶解、40 °での結晶化、160 °での1, 2, 4-トリクロロベンゼン（1, 2, 4-TCB）への再溶解の温度サイクルにより、結晶画分と非晶画分を分離した。

【0152】

親EP共重合体及びその可溶画分と結晶画分のSFとCFの定量とエチレン含有量（C2）の決定は、赤外線検出器（IR4）と固有粘度（iV）の決定に使用されるオンライン2-キャピラリー粘度計によって達成される。

IR4検出器は、2つの異なるバンド（CH3及びCH2）で赤外吸光度を検出する多波長検出器であり、エチレン-プロピレン共重合体中の濃度とエチレン含有量を測定する。

IR4検出器は、エチレン含量が2質量%～69質量%（¹³C-NMRスペクトルにより決定）の範囲で既知の8種類のEP共重合体と、校正に使用した各EP共重合体の2～13mg/mlの間の様々な濃度で校正される。

【0153】

可溶画分（SF）及び結晶画分（CF）の量は、XS校正を通して、ISO16152に従った標準重量測定法に従って決定された「冷キシレン可溶」（XCS）画分と、それぞれ「冷キシレン不溶」（XCI）画分と相関がある。XSの校正は、XS含量が2～31質量%の範囲の様々なEP共重合体を試験することによって達成される。

【0154】

親EP共重合体、その可溶画分及び結晶画分の固有粘度（iV）は、オンライン2キャピラリー粘度計を使用して測定し、ISO1628に従ってデカリン中で標準法により測定した対応するiVと相関させる。校正は、iV = 2 - 4 dL/gの様々なEP PPコポリマーで達成された。

【0155】

分析するPP組成物のサンプルを10mg/ml～20mg/mlの濃度で秤量する。酸化防止剤として250mg/lの2, 6-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）を含む1, 2, 4-TCBをバイアルに自動充填した後、サンプルを160 °で完全に溶解するまで、通常60分間、800rpmの一定攪拌で溶解する。

【0156】

一定量のサンプル溶液が不活性担体を充填したカラムに注入され、そこでサンプルの結晶化と結晶部分からの可溶画分の分離が行われる。このプロセスは2回繰り返される。1回目の注入では、サンプル全体が高温で測定され、PP組成物のiV [dL/g] 及びC2 [質量%] が決定される。2回目の注入では、結晶化サイクルに伴う可溶画分（低温）と結晶画分（高温）を測定する（質量%SF、質量%C2、iV）。

EPはエチレンプロピレンコポリマーを意味する。

PPはポリプロピレンを意味する。

【0157】

i) レジオ欠陥：NMR分光法による微細構造の定量化

定量的核磁気共鳴（NMR）分光法は、ポリマーのモノマー含有量及びモノマー配列分布を定量化するためにさらに用いられた。定量的¹³C {¹H} NMRスペクトルは、溶液状態でBruker Advance III 400 NMR分光計を用いて、¹H及び¹³Cについてそれぞれ400.15MHz及び100.62MHzで記録した。すべてのスペクトルは、¹³Cに最適化された10mm延長温度プローブヘッドを用い、すべての空気圧に窒素ガスを使用して125 °で記録された。

約200mgの材料をクロム（III）-アセチルアセトナート（Cr(acac)₃）と共に3mlの1, 2-テトラクロロエタン-d₂（TCED₂）に溶解し、溶媒中の緩和剤の65mM溶液を得た（Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475）。均一な溶液を確保するため、ヒートブロックで最初の試料調製を行った後、NMRチューブを回転式オープンで少なくとも1時間加熱した。磁石に挿入すると、チューブは10Hzで回転し

10

20

30

40

50

た。このセットアップは、主に正確なエチレン含有量の定量に必要な高分解能及び定量性のために選択された。最適化された先端角度、1秒のリサイクル遅延、及び2値WALTZ16デカップリング方式を用い、NOEなしで標準的なシングルパルス励起を採用した (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128)。スペクトルあたり合計6144 (6k) のランジェントが取得された。

10

【0158】

定量的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを処理、積分し、独自のコンピュータプログラムを用いて積分値から関連する定量的特性を決定した。すべての化学シフトは、溶媒の化学シフトを用いて、30.00 ppmのエチレンブロック (EEE) の中心メチレン基を間接的に参照した。このアプローチにより、この構造単位が存在しない場合であっても、同等の参照が可能となった。エチレンの取り込みに対応する特徴的なシグナルが観測された (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950)。

【0159】

2, 1エリスロレジオ欠陥に対応する特徴的なシグナルが観測されたため、決定された特性に及ぼすレジオ欠陥の影響を補正する必要があった。他のタイプのレジオ欠陥に対応する特徴的なシグナルは観察されなかった (L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, in Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, and in W. J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, に記載されている)。

20

【0160】

コモノマー分率は、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトルの全スペクトル領域にわたる複数のシグナルを統合することにより、Wang et alの方法 (Wang, W. J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) を用いて定量した。この方法は、そのロバスタな性質と、必要なときにレジオ欠陥の存在を考慮できることから選ばれた。積分領域は、遭遇するコモノマー含有量の全範囲にわたって適用性を高めるためにわずかに調整された。

30

【0161】

PPEPP配列中の孤立エチレンのみが観察された系については、存在しないことが知られている部位の非ゼロ積分の影響を減らすためにWang et alの方法を修正した。このアプローチは、このような系のエチレン含有量の過大評価を減らし、絶対的エチレン含有量を決定するために使用する部位の数を以下のとおり減らすことによって達成された：

$$E = 0.5 (S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0.5 (S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

40

【0162】

この部位のセットを使用することにより、対応する積分方程式は次のようになる：

$$E = 0.5 (I_H + I_G + 0.5 (I_C + I_D))$$

Wang et alの論文 (Wang, W. J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) で使用されたのと同じ表記法を用いている。絶対的プロピレン含有量に用いた式は変更していない。

【0163】

コモノマー導入 (incorporation) モル%は、次のモル分率から計算した。

$$E [\text{mol}\%] = 100 * f_E$$

【0164】

50

重量パーセントコモノマー導入は次のモル分率から計算した。

$$E [wt\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1 - fE) * 42.08))$$

【0165】

トリアッドレベルでのコモノマー配列分布は、Kakugoらの解析法を用いて決定した(Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150)。この方法は、そのロバストな性質から選択され、積分領域は、より広いコモノマー含有量範囲への適用性を高めるためにわずかに調整された。

【0166】

j) メルトフローレートは、2.16 kg (MFR₂) の荷重下、230 又は190 で、示されるように測定された。メルトフローレートは、ISO 1133 に準拠した試験装置が、2.16 kg の荷重下、230 (又は190) の温度で10分以内に押し出すポリマーの量(g)である。

【0167】

k) 引張弾性率、引張強度、引張破壊ひずみ、引張強度における引張ひずみ(Tensile Strain at Tensile Strength)、引張破壊応力、曲げ弾性率

測定は、サンプル片の96時間のコンディショニング時間(23、相対湿度50%)後に行った。

【0168】

引張弾性率は、EN ISO 1873-2 に記載されている射出成形されたサンプル片(ドッグボーン形状、4 mm厚)を用いて、ISO 527-2 (クロスヘッド速度 = 1 mm/分、23) に従って測定した。

【0169】

引張強度及び引張破壊ひずみは、EN ISO 1873-2 に記載されている射出成形されたサンプル片(ドッグボーン形状、4 mm厚)を用いて、ISO 527-2 (クロスヘッド速度 = 50 mm/分、23) に従って測定した。

【0170】

引張強度における引張ひずみは、EN ISO 1873-2 に記載されている射出成形されたサンプル片(ドッグボーン形状、4 mm厚)を用いて、ISO 527-2 に従って、サンプル片が破断するまで50 mm/分の伸び率で測定した。

【0171】

引張破壊応力は、ISO 527-2 (クロスヘッド速度 = 50 mm/分) に従って、4 mmのサンプル厚さを有する打錠成形されたブランクから調製されたサンプルについて測定した。

【0172】

曲げ弾性率はISO 178 規格に従って測定した。

【0173】

i) 衝撃強度は、EN ISO 1873-2 に従って調製された80 × 10 × 4 mmの射出成形サンプル片について、ISO 179-1 / 1eAに従って+23 (ノッチ付き) で、又はISO 179-1 / 1eU +23 (ノッチなし) に従って、シャルピー衝撃強度として決定した。この標準によれば、サンプルは96時間後に試験される。

【0174】

m) フォギング:

射出成形板から切り出したサンプル片(直径80 mm ± 1 mm、厚さ2 mm)を用い、ISO 7520-1 方法Bに従って重量フォギングを測定する。フォギングとは、自動車内装用トリム材の揮発性物質の蒸発を意味する。この方法は、重量測定によって有機成分の揮発性を評価する。サンプルはデシケーター内でシリカゲルを用いて室温で24時間乾燥させた。試験は100 で16時間行った。ピーカーは、タール付きアルミ箔(直径1

10

20

30

40

50

0.3 mm、厚さ 0.03 mm)、ガラス板、冷却板(21)で密閉する。試験時間(100 ± 0.3 で16時間 ± 10分)の後、ガラス板を取り除き、アルミニウム箔を取り除き、シリカゲルをディスクカントとして使用し、室温のデシケーターで3.5 ~ 4.0時間乾燥させ、ウェイトバックする。重量フォギング値“G”(mg)は、以下の式で求める:

$G = \text{フォギング試験後のアルミニウム箔の重量} - \text{アルミニウム箔の風袋、単位 mg}$

Gサンプル = 各サンプルの2つの試験片に使用した2枚のアルミ箔の平均

【0175】

表1にいくつかの実施例(比較例 - CE; 本発明例 - IE)をまとめた。

【0176】

リサイクル材料の異なるブレンドを使用した。ブレンドは以下の特性によって特徴付けられる。

【0177】

ブレンドA1: 総C2含有量10 ~ 15重量%、C2(CF)含有量8 ~ 12重量%、C2(SF)含有量29 ~ 32重量%、MFR₂12 ~ 14 g / 10分、引張弾性率1200 ~ 1300 MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5 ~ 6 KJ / m²。

【0178】

ブレンドA2: 総C2含有量6 ~ 7重量%、C2(CF)含有量4 ~ 5重量%、C2(SF)含有量29 ~ 30重量%、MFR₂21 ~ 28 g / 10分、引張弾性率1200 ~ 1300 MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)3 ~ 4 KJ / m²。

【0179】

ブレンドA5: 総C2含有量9 ~ 11重量%、C2(CF)含有量7 ~ 8重量%、C2(SF)含有量32 ~ 33重量%、MFR₂24 ~ 25 g / 10分、引張弾性率1300 ~ 1400 MPa、衝撃強度(シャルピー試験23)5 ~ 6 KJ / m²;

【0180】

ブレンドA8: 総C2含有量7 ~ 9重量%、C2(CF)含有量4 ~ 6重量%、C2(SF)含有量29 ~ 33重量%、MFR₂15 ~ 22 g / 10分、引張弾性率1200 ~ 1400 MPa、衝撃強さ(シャルピー試験23)4 ~ 7 KJ / m²;

【0181】

リアクター変性異相性プロピレン共重合体(HPC)は、17 ~ 19 g / 10分のメルトフローレートMFR₂(230、2.16 kg、ISO 1133に従って測定される)を有する。

【0182】

表1は、以下を含むポリオレフィン組成物を指す:

- 比較例(CE1): 1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20 g / 10分のMFR₂を有するPPH-1)、第2のポリプロピレンホモポリマー(125 g / 10分のMFR₂を有するPPH-3)、リサイクル材料(ブレンドA1)及び少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)の一つのブレンド;

- 比較例(CE2): 1つのポリプロピレンホモポリマー(125 g / 10分のMFR₂を有するPPH-3)、リサイクル材料(ブレンドA1)及び少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)の一つのブレンド

- 比較例(CE3): 1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20 g / 10分のMFR₂を有するPPH-1)及び第2のポリプロピレンホモポリマー(125 g / 10分のMFR₂を有するPPH-3); リサイクル材料(ブレンドA1)の一つのブレンド;

- 発明例(IE1): 1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20 g / 10分のMFR₂を有するPPH-1)及び第2のポリプロピレンホモポリマー(125 g / 10分のMFR₂を有するPPH-3); リサイクル材料のブレンド(ブレンドA2)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン - オクテンコポリマー(EO-COP)の一つのブレンド;

- 発明例(IE2): 1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20 g / 10分のM

10

20

30

40

50

FR₂を有するPPH-1)；リサイクル材料(ブレンドA2)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド；

- 発明例(IE3)：1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20g/10分のMFR₂を有するPPH-1)；リサイクル材料(ブレンドA2)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド；

- 発明例(IE4)：1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20g/10分のMFR₂を有するPPH-1)；リサイクル材料(ブレンドA2)、少なくとも1つの含気異相性プロピレンコポリマー(HPC-AR)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド；

10

- 発明例(IE5)：1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20g/10分のMFR₂を有するPPH-1)；リサイクル材料(ブレンドA5)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド；

- 発明例(IE6)：1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(75g/10分のMFR₂を有するPPH-4)；リサイクル材料(ブレンドA2)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド、

- 発明例(IE7a)：1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20g/10分のMFR₂を有するPPH-1)；リサイクル材料のブレンド(ブレンドA8)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド、

20

- 発明例(IE7b)：1つの第1のポリプロピレンホモポリマー(20g/10分のMFR₂を有するPPH-1)；リサイクル材料(ブレンドA8)、少なくとも1つの異相性プロピレンコポリマー(HPC)及び少なくとも1つのエチレン-オクテンコポリマー(EO-COP)の1つのブレンド。

【0183】

ガラス繊維は、以下の供給元の1つから得ることができる：OC(Owens Corning)、PPG/NEG、Johns Manville、3B、Jushi、Taiwan Glass、Camelyaf、CPIIC、Taishan、Glass fibers 1.2(平均長さ4mm、平均直径13μm)及び4.1(平均長さ4.5mm、平均直径13μm)を使用される。

30

【0184】

以下の添加剤を使用した：酸化防止剤：AO1(Irganox 1010(FF))、AO2(Irganox B 225(FF))、AO3(Irganox PS-802 FL)；黒色顔料(Plasblak PE6121、Cabot社から市販)；投与剤(Dosing agent)：HC001A-B1、PPホモポリマーパワー(power)；カップリング剤：AP 1.5、無水マレイン酸で高度に官能化されたポリプロピレン。

40

【0185】

表1に見られるように、本発明によるポリオレフィン組成物のフォギング値(IE1~IE6)は、各場合において比較例のフォギング値よりも低い。

【0186】

同時に、メルトフローレート、引張弾性率及びシャルピー衝撃強度等の本発明例によるポリオレフィン組成物の物理的特性は、比較例と同じ範囲内にある。

【0187】

【表 1】

材料	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
PPH-1	12	15	12	25	25	25	25	25	25	25	25	25
PPH-3	15	22	13									
HPC	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
HPC-AR						10	10					
PPH-4										25		
EO-CoP			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ブレンド A1	39.80	39.80	39.80									
ブレンド A2			39.30	39.30	39.30	39.30	39.30	39.30	39.30	39.30	39.30	39.30
ブレンド A5												
ブレンド A8												
GLASS 1.2	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
AP1.5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0	1.0
HC001A-B1	0.85	0.85	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
黒色顔料												
A01	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
A02	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
A03	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
単位												
フォギング (重量測定、 プラーク) IM. 2 mm	2.99	2.93	2.88	1.33	1.49	1.57	1.3	1.36	0.83	0.85		
MFR 230° C/2.16kg	11.4	13.3	13.0	9.2	9.1	9.5	9.3	14.7	7.7	7.9		
曲げ弾性率 (23° C)	MPa	3985	3848	4173	4063	4126	4272	4312	4152	4138	4142+/- 40	4032 +/- 26
引張弾性率 (@50 mm/min) 23° C	MPa	4599	4454	4824	4697	4695	4898	4864	4682	4575	4687 +/- 7	4630 +/- 17
シャルピー1eA +23° C	kJ/m2	7.2	7.6	6.3	6.6	7.2	7.4	7.5	7.1	7.8	7.8 +/- 0.5	7.6 +/- 0.3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- オーストリア国 4 0 2 1 リンツ サンクト - ペーター - シュトラーセ 2 5 ボレアリス ポリオ
レフィン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
- (72)発明者 ルグラ、 アンジェリカ メール デルフィーヌ
オーストリア国 4 0 2 1 リンツ サンクト - ペーター - シュトラーセ 2 5 ボレアリス ポリオ
レフィン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
- (72)発明者 ブラウン、 ハーマン
オーストリア国 4 0 2 1 リンツ サンクト - ペーター - シュトラーセ 2 5 ボレアリス ポリオ
レフィン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
- (72)発明者 ワン、 ジンボ
オーストリア国 4 0 2 1 リンツ サンクト - ペーター - シュトラーセ 2 5 ボレアリス ポリオ
レフィン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
- (72)発明者 グレステンベルガー、 ゲオルグ
オーストリア国 4 0 2 1 リンツ サンクト - ペーター - シュトラーセ 2 5 ボレアリス ポリオ
レフィン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
- (72)発明者 サルス、 クリストフ
フランス国 9 2 4 0 0 クルブボア ル ド ブゾン 2 0 テ ツアー シエル ボレアリス フランス
サービス ソシエテ パール アクシオン シンプリフィエ
- (72)発明者 ボイサード、 エマニユエル
フランス国 9 2 4 0 0 クルブボア ル ド ブゾン 2 0 テ ツアー シエル ボレアリス フランス
サービス ソシエテ パール アクシオン シンプリフィエ
- 審査官 佐藤 貴浩
- (56)参考文献 特開平 0 7 - 0 6 8 5 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 3 9 4 2 1 (J P , A)
特表 2 0 1 8 - 5 3 2 8 5 9 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 0 8 2 1 3 (J P , A)
特表 2 0 2 0 - 5 1 3 4 2 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 2 9 1 9 2 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 2 3 4 1 3 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8