

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 1 年 5 月 23 日 (2019.5.23)

【公表番号】特表 2018-515671 (P2018-515671A)

【公表日】平成 30 年 6 月 14 日 (2018.6.14)

【年通号数】公開・登録公報 2018-022

【出願番号】特願 2017-560747 (P2017-560747)

【国際特許分類】

C 0 8 L 23/10 (2006.01)

C 0 8 L 67/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/00 (2018.01)

C 0 8 L 23/08 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 67/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 23/08

【手続補正書】

【提出日】平成 31 年 4 月 15 日 (2019.4.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 異相ポリプロピレンであって、i) プロピレンホモポリマー、ならびに / あるいは最大 3 重量 % のエチレンおよび / または少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_8$ - オレフィンを含むプロピレンコポリマー（ここで、重量 % は前記コポリマーの重量を基準とする）のマトリックス相と、ii) エチレン - $C_3 \sim C_8$ - オレフィンコポリマーの分散相であって、エチレン含有量は前記エチレン - $C_3 \sim C_8$ - オレフィンコポリマーの重量を基準として少なくとも 40 重量 % である分散相と、を含有する異相ポリプロピレン、および

- 1 種以上の相溶化剤であって、該相溶化剤は、i) 少なくとも 10 の平均 M / E 比を有する非芳香族ポリエステル、ならびに / あるいは ii) ポリプロピレンブロックおよびポリエステルブロックを含むブロックコポリマーであって、該ポリエステルは非芳香族ポリエステルでありかつ少なくとも 10 の平均 M / E 比を有する、ブロックコポリマーであり、M はカルボニル炭素を含まないポリエステル中の骨格炭素原子の数であり、および E はポリエステル中のエステル基の数である、1 種以上の相溶化剤を含む、組成物。

【請求項 2】

前記ポリエステルは、12 ~ 32 の平均 M / E 比を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

異相ポリプロピレンの量は、前記異相ポリプロピレンと前記相溶化剤との合わせた重量を基準として少なくとも 80 重量 % である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

ポリエステルの量は、前記異相ポリプロピレンと前記相溶化剤との前記合わせた重量を基準として 0.5 ~ 10 重量 % である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記相溶化剤は、A B 型もしくはB A B 型ブロックコポリマー（ここで、A はポリプロピレンを表し、およびB はポリエステルを表す）であるか、またはn 個のポリエステル分岐がグラフトされているポリプロピレン骨格を有する構造A B_n（ここで、n は少なくとも1 である）のグラフトブロックコポリマーである、請求項1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

前記相溶化剤において、前記ポリエステルは、ポリテトラデカラクトン、ポリペンタデカラクトン、ポリヘキサデカラクトン、ポリ（カプロラクトン - co - ペンタデカラクトン）、ポリ（ - デカラクトン - co - ペンタデカラクトン）、ポリ（エチレンブラシレート - co - ペンタデカラクトン）、ポリ[エチレン - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[エチレン - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 4 - ブタンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 4 - ブタンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 19 - ノナデカンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 19 - ノナデカンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 23 - トリコサンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 23 - トリコサンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 20 - イコサンジイル - 1, 20 - イコサンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサジイル - 1, 20 - イコサンジオエート]およびポリ[プロピレン - 1, 20 - イコサンジオエート]からなる群より選択される1 種以上である、請求項1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

前記ポリエステルの骨格は飽和骨格である、請求項1 ～ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記異相ポリプロピレンの前記分散相のエチレン含有量は少なくとも50 重量%である、請求項1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

1 ～ 30 重量%の無機フィラーをさらに含む、請求項1 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

ISO 1133 (2.16 kg、230) に準拠して測定して0.1 ～ 100 g / 10 min のメルトフローレートを有する、請求項1 ～ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

請求項1 ～ 10 のいずれか一項に記載の組成物を含む物品。

【請求項12】

自動車内装品、自動車外装品、家庭用電気器具および導管からなる群より選択される、請求項11 に記載の物品。

【請求項13】

少なくとも10 の平均M / E 比を有する非芳香族ポリエステル、ならびに / あるいはポリプロピレンブロックおよびポリエステルブロックを含むブロックコポリマーであって、前記ポリエステルは非芳香族ポリエステルでありかつ少なくとも10 の平均M / E 比を有するブロックコポリマーの、異相ポリプロピレンにおける相溶化剤としての使用であって、M は、カルボニル炭素を含まない前記ポリエステル中の骨格炭素原子の数であり、およびE は、前記ポリエステル中のエステル基の数である、使用。

【請求項14】

少なくとも10 の平均M / E 比を有する非芳香族ポリエステル、ならびに / あるいはポリプロピレンブロックおよびポリエステルブロックを含むブロックコポリマーであって、

前記ポリエステルは非芳香族ポリエステルでありかつ少なくとも10の平均M/E比を有するブロックコポリマーの、異相ポリプロピレンにおける該異相ポリプロピレンの機械的性質を向上させるための相溶化剤としての使用であって、Mはカルボニル炭素を含まない前記ポリエステル中の骨格炭素原子の数であり、およびEは前記ポリエステル中のエステル基の数である、使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

ジオールとしては、これらに限定されるものではないが、エチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘプタン-1,7-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、ノナン-1,9-ジオール、デカン-1,10-ジオール、ウンデカン-1,11-ジオール、ドデカン-1,12-ジオール、トリデカン-1,13-ジオール、テトラデカン-1,14-ジオール、ペンタデカン-1,15-ジオール、ヘキサデカン-1,16-ジオール、ヘプタデカン-1,17-ジオール、オクタデカン-1,18-ジオール、ノナデカン-1,19-ジオール、イコサン-1,20-ジオール、ヘンイコサン-1,21-ジオール、ドコサン-1,22-ジオール、トリコサン-1,23-ジオール、テトラコサン-1,24-ジオール、ペンタコサン-1,25-ジオール、ヘキサコサン-1,26-ジオール、ヘプタコサン-1,27-ジオール、オクタコサン-1,28-ジオール、ノナコサン-1,29-ジオール、トリアコンタン-1,30-ジオールに加えて、これらの不飽和類縁体および分岐類縁体が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

二酸としては、これらに限定されるものではないが、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、イコサン二酸、ヘンイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸ならびにこれらの不飽和類縁体および分岐類縁体が挙げられる。ジオールおよび二酸はまた、主鎖中に酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子も含むことができ、例えば、1,5-ジオキサパン-2-オンであってもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

好ましくは、ポリエステルまたはコポリエステルは、ポリテトラデカラクトン、ポリペンタデカラクトン、ポリヘキサデカラクトン、ポリ(カプロラクトン-co-ペンタデカ

ラクトン)、ポリ(- デカラクトン - c o - ペンタデカラクトン)、ポリ(エチレンブ
 ラシレート - c o - ペンタデカラクトン)、ポリ[エチレン - 1, 19 - ノナデカンジオ
エート]、ポリ[エチレン - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1
 , 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 23 - トリコサンジオエート
]、ポリ[1, 4 - ブタンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 4 -
 ブタンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサンジイル - 1
 , 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサンジイル - 1, 23 - トリコサ
 ンジオエート]、ポリ[1, 19 - ノナデカンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート
]、ポリ[1, 19 - ノナデカンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1
 , 23 - トリコサンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 23 - トリ
 コサンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 20 - イコサンジイル -
 1, 20 - イコサンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサンジイル - 1, 20 - イコサン
 ジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 20 - イコサンジオエート]から選択される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

すなわち、工程(E)では、工程(D)の生成物を酸性化アルコール等のプロトン性基
 質で処理することにより保護基が除去される。工程(E)の生成物は、プロピレンとヒド
 ロキシル官能基化オレフィンとのランダムコポリマーであり、ヒドロキシル基は短鎖分岐
 に位置する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

このように、工程(E)の生成物は、次の工程(F)において、グラフトブロックコポリ
 マーを形成するための高分子開始剤として使用される。工程(F)では、ラクトンの開
 環重合または予め合成しておいたポリエステルのエステル交換が、工程(E)で得られた
 プロピレンおよびヒドロキシル官能基化オレフィンのランダムコポリマーと、開環重合触
 媒および/またはエステル交換触媒との存在下で実施される。工程(F)は、(芳香族)
 炭化水素の溶液中または溶融物中で実施することができる。プロピレンおよびヒドロキシ
 ル官能基化オレフィンおよびポリプロピレン-グラフト-ポリエステルブロックコポリマ
 ーを製造するためのプロセスは、例えば、エチレンおよびヒドロキシル官能基化オレフィ
 ンを共重合させた後、グラフトコポリマーを形成させることに関して報告されているプロ
 セスに類似するプロセスである(J. Polym. Sci. Part A Polym.
 Chem. 2014, 52, 2146 - 2154)。エステル交換反応は、ポリ(エチレ
 ン - c o - ビニルアルコール)およびポリカプロラクトンのカップリングに関して報告さ
 れている反応に相当する反応である(Macromol. Mater. Eng. 2009
 , 294, 643 - 650)。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

ポリプロピレンが異相コポリマーである場合、マトリックス相がプロピレンホモポリマーおよび/またはプロピレン-エチレンコポリマー（最大で3重量%のエチレンを含む）であることと、さらに、分散相がエチレンプロピレンコポリマー（20～80重量%のプロピレンおよび80～20重量%のエチレンを含む）（ここで、重量%は分散相を基準とする）であることが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

図4にこれらのブレンド物のDSC曲線を示す。相溶化されたブレンド物の結晶化熱（エンタルピー値）は、相溶化されていないブレンド物の結晶化熱よりも小さいことが観測され得る。これは、ポリプロピレン相のみならずポリエチレン相にも当てはまる。これらの観測結果に基づき、本発明者らは、本明細書に開示したブロックコポリマーが確かにポリエチレンおよびポリプロピレンのブレンド物を相溶化する作用を有していると考えている。

他の実施形態

1. - 異相ポリプロピレンであって、i) プロピレンホモポリマー、ならびに/または最大3重量%のエチレンおよび/もしくは少なくとも1種の $C_4 \sim C_8$ - オレフィンを含むプロピレンコポリマーであって、前記重量%は、前記コポリマーの重量を基準とする、プロピレンコポリマーのマトリックス相と、ii) エチレン- $C_3 \sim C_8$ - オレフィンコポリマーの分散相であって、エチレン含有量は、前記エチレン- $C_3 \sim C_8$ - オレフィンコポリマーの重量を基準として少なくとも40重量%である、分散相とを含有する異相ポリプロピレンと、

- 1種以上の相溶化剤であって、i) 少なくとも10の平均M/E比を有する非芳香族ポリエステル、ならびに/またはii) ポリプロピレンブロックおよびポリエステルブロックを含むブロックコポリマーであって、前記ポリエステルは、非芳香族ポリエステルでありかつ少なくとも10の平均M/E比を有する、ブロックコポリマーであり、Mは、カルボニル炭素を含まない前記ポリエステル中の骨格炭素原子の数であり、およびEは、前記ポリエステル中のエステル基の数である、1種以上の相溶化剤とを含む、組成物。

2. 前記ポリエステルは、12～32の平均M/E比を有する、実施形態1に記載の組成物。

3. 異相ポリプロピレンの量は、前記異相ポリプロピレンと前記相溶化剤との合わせた重量を基準として少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%である、実施形態1または2に記載の組成物。

4. ポリエステルの量は、前記異相ポリプロピレンと前記相溶化剤との前記合わせた重量を基準として0.5～10重量%、好ましくは5～10重量%である、実施形態1～3のいずれかに記載の組成物。

5. 前記相溶化剤は、AB型もしくはBAB型ブロックコポリマー（ここで、Aはポリプロピレンを表し、およびBはポリエステルを表す）であるか、またはポリプロピレン骨格を有し、その上にn個のポリエステル分岐がグラフトされている構造 AB_n （ここで、nは少なくとも1である）のグラフトブロックコポリマーである、実施形態1～4のいずれかに記載の組成物。

6. 前記相溶化剤において、前記ポリエステルは、ポリテトラデカラクトン、ポリペンタデカラクトン、ポリヘキサデカラクトン、ポリ（カプロラクトン-co-ペンタデカラク

トン)、ポリ(-デカラクトン - co - ペンタデカラクトン)、ポリ(エチレンブラシレート - co - ペンタデカラクトン)、ポリ[エチレン - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[エチレン - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 4 - ブタンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 4 - ブタンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 19 - ノナデカンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 19 - ノナデカンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 23 - トリコサンジイル - 1, 19 - ノナデカンジオエート]、ポリ[1, 23 - トリコサンジイル - 1, 23 - トリコサンジオエート]、ポリ[1, 20 - イコサンジイル - 1, 20 - イコサンジオエート]、ポリ[1, 6 - ヘキサンジイル - 1, 20 - イコサンジオエート]、ポリ[プロピレン - 1, 20 - イコサンジオエート]からなる群から選択される1種以上から選択される、実施形態1～4のいずれかに記載の組成物。

7. 前記ポリエステルの骨格は、飽和骨格である、実施形態1～6のいずれかに記載の組成物。

8. 前記異相ポリプロピレンの前記分散相の前記エチレン含有量は、少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、さらに好ましくは少なくとも65重量%である、実施形態1～7のいずれかに記載の組成物。

9. 1～30重量%、好ましくは2～20重量%の無機フィラー、好ましくはタルクをさらに含む、実施形態1～8のいずれかに記載の組成物。

10. ISO 1133 (2.16 kg、230) に準拠して測定されて0.1～100 g / 10 minのメルトフローレートを有する、実施形態1～9のいずれかに記載の組成物。

11. 実施形態1～10のいずれかに記載の組成物を含む物品、好ましくは成形品。

12. 自動車内装品、自動車外装品、家庭用電気器具および導管からなる群から選択される、実施形態11に記載の物品。

13. 少なくとも10の平均M/E比を有する非芳香族ポリエステル、ならびに/またはポリプロピレンブロックおよびポリエステルブロックを含むブロックコポリマーであって、前記ポリエステルは、非芳香族ポリエステルでありかつ少なくとも10の平均M/E比を有する、ブロックコポリマーの、異相ポリプロピレンにおける相溶化剤としての使用であって、Mは、カルボニル炭素を含まない前記ポリエステル中の骨格炭素原子の数であり、およびEは、前記ポリエステル中のエステル基の数である、使用。

14. 少なくとも10の平均M/E比を有する非芳香族ポリエステル、ならびに/またはポリプロピレンブロックおよびポリエステルブロックを含むブロックコポリマーであって、前記ポリエステルは、非芳香族ポリエステルでありかつ少なくとも10の平均M/E比を有する、ブロックコポリマーの、異相ポリプロピレンの機械的性質を向上させるための相溶化剤としての前記異相ポリプロピレンにおける使用であって、Mは、カルボニル炭素を含まない前記ポリエステル中の骨格炭素原子の数であり、およびEは、前記ポリエステル中のエステル基の数である、使用。