

(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2004-537618

(P2004-537618A)

(43) 公表日 平成16年12月16日(2004. 12. 16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 255/02

C08F 2/38

F I

C08F 255/02

C08F 2/38

テーマコード (参考)

4 J O 1 1

4 J O 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2003-519122 (P2003-519122)  
 (86) (22) 出願日 平成14年8月5日 (2002. 8. 5)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年4月24日 (2003. 4. 24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2002/003082  
 (87) 国際公開番号 W02003/014175  
 (87) 国際公開日 平成15年2月20日 (2003. 2. 20)  
 (31) 優先権主張番号 09/924, 253  
 (32) 優先日 平成13年8月8日 (2001. 8. 8)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503154123  
 バーセル ポリオレフィン イタリア ソ  
 シエタ ペル アチオニ  
 イタリア イー20124 ミラノ ヴィ  
 ア ペルゴレッシ 25  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100065189  
 弁理士 穴戸 嘉一  
 (74) 代理人 100074228  
 弁理士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合可能な連鎖移動剤を使用してグラフトコポリマーの分子量を調節する方法

## (57) 【要約】

グラフトコポリマーの分子量は、実質的に非酸化雰囲気中で、次の工程を実施する事によって減少される：

- (1) プロピレンポリマー材料を遊離基重合開始剤である有機化合物で処理する工程、  
 (2) 該プロピレンポリマー材料を、該プロピレンポリマー材料100部当たり約2～約240部の少なくとも一種のビニル置換グラフトモノマーで、約0.5質量%～約5質量%の、アリルアルコールの誘導体である重合可能な連鎖移動剤の存在下で処理する工程、及び  
 (3) 未反応モノマーを除去し、未反応開始剤を分解し、そして該グラフトプロピレンポリマー材料の残留遊離基を失活させる工程。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

グラフトコポリマーの分子量を減少させる為の方法であって、実質的に非酸化雰囲気中で、

(a) プロピレンポリマー材料を遊離基重合開始剤である有機化合物で処理する工程、  
(b) 該プロピレンポリマー材料を、工程(a)と同時の、或いは工程(a)に続く一定期間、重複して又は重複せずに、プロピレンポリマー材料100部当たり約2～約240部の、遊離基で重合する事のできる少なくとも一種のビニル置換グラフトモノマーで、モノマーの全質量当たり約0.5質量%～約5質量%の、アリルアルコールの誘導体である重合可能な連鎖移動剤の存在下で処理する工程、及び

10

(c) 得られるグラフトプロピレンポリマー材料から未反応モノマーを除去し、未反応開始剤を分解し、そして該グラフトプロピレンポリマー材料の残留遊離基を失活させる工程

を含む事の特徴とする方法。

## 【請求項 2】

ポリプロピレンポリマー材料が、

(a) 80よりも大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー

(b) プロピレンと、エチレン及び4～10個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるオレフィンとの結晶性コポリマー（但し、オレフィンがエチレンである時は、最大の重合エチレン含有量は10質量%であり、オレフィンが4～10個の炭素原子の - オレフィンである時は、最大の重合 - オレフィン含有量は20質量%である）であって、85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

20

(c) プロピレンと、エチレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれる二種類のオレフィンとの結晶性ターポリマー（但し、最大の重合4～8個の炭素原子の - オレフィン含有量は20質量%であり、エチレンがオレフィンの一種である時は、最大の重合エチレン含有量は5質量%である）であって、85よりも大きいアイソタクチック指数を有するターポリマー、

(d) (i) 約10質量%～約60質量%の、80よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー又は(a)プロピレンとエチレン、(b)プロピレン、エチレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c)プロピレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの結晶性コポリマーであって、85質量%よりも多い重合プロピレン含有量と85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

30

(ii) 約5質量%～約25質量%の、エチレンと、プロピレン又は4～8個の炭素原子の - オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマー、及び

(iii) 約30質量%～約70質量%の、(a)エチレンとプロピレン(b)エチレン、プロピレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c)エチレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの弾性コポリマーであって、任意に、約0.5質量%～約10質量%のジエンと70質量%未満の重合エチレンとを含み、周囲温度でキシレンに可溶であり、極限粘度が約1.5～約4.0 dl/gである弾性コポリマーを含むオレフィンポリマー組成物であって、(ii)と(iii)の合計量が、全オレフィンポリマー組成物当たり約50質量%～約90質量%であり、(ii)/(iii)の質量比が0.4未満であり、少なくとも二段階での重合によって調製され、150MPa未満の曲げ弾性率を有するオレフィンポリマー組成物、又は、

40

(e) (i) 約10質量%～60質量%の、80よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は、(a)エチレンとプロピレン、(b)エチレン、プロピレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c)エチレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの結晶性コポリマーであ

50

って、85質量%よりも多い重合プロピレン含有量と85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

( i i ) 約20質量%～約60質量%の、( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び( c ) エチレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの無定形コポリマーであって、任意に、約0.5質量%～約10質量%のジエンと70質量%未満の重合エチレンとを含み、周囲温度でキシレンに可溶である無定形コポリマー、及び

( i i i ) 約3質量%～約40質量%の、エチレンと、プロピレン又は4～8個の炭素原子の - オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマーとを含む熱可塑性オレフィンであって、150MPaより大きく1200MPa未満の曲げ弾性率を有する熱可塑性オレフィン、  
から成る群から選ばれる、請求項1に記載の方法。 10

【請求項3】

プロピレンポリマー材料がプロピレンホモポリマーである、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

重合可能な連鎖移動剤がアリルアルコールのエーテルである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

エーテルがアリルプロポキシレートである、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

グラフトモノマーがメチルメタクリレートとメチルアクリレートである、請求項1に記載の方法。 20

【請求項7】

組成物であって、

( a ) 活性なグラフト部位を含むプロピレンポリマー材料、  
( b ) 該プロピレンポリマー材料100部当たり約2～約240部の少なくとも一種のビニル置換グラフトモノマー、及び、  
( c ) モノマーの全質量当たり約0.5質量%～約5質量%の、アリルアルコールの誘導体である重合可能な連鎖移動剤、  
を含む事の特徴とする組成物。

【請求項8】

プロピレンポリマー材料が、

( a ) 80よりも大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー、

( b ) プロピレンと、エチレン及び4～10個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるオレフィンとの結晶性コポリマー（但し、オレフィンがエチレンである時は、最大の重合エチレン含有量は10質量%であり、オレフィンが4～10個の炭素原子の - オレフィンである時は、最大の重合 - オレフィン含有量は20質量%である）であって、85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

( c ) プロピレンと、エチレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれる二種類のオレフィンとの結晶性ターポリマー（但し、最大の重合4～8個の炭素原子の - オレフィン含有量は20質量%であり、エチレンがオレフィンの一種である時は、最大の重合エチレン含有量は5質量%である）であって、85よりも大きいアイソタクチック指数を有するターポリマー、 40

( d ) ( i ) 約10質量%～約60質量%の、80よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー又は( a ) プロピレンとエチレン、( b ) プロピレン、エチレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び( c ) プロピレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの結晶性コポリマーであって、85質量%よりも多い重合プロピレン含有量と85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

( i i ) 約5質量%～約25質量%の、エチレンと、プロピレン又は4～8個の炭素原子 50

の - オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマー、及び

( i i i ) 約 30 質量% ~ 約 70 質量% の、( a ) エチレンとプロピレン ( b ) エチレン、プロピレン及び 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィン、及び ( c ) エチレンと 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの弾性コポリマーであって、任意に、約 0.5 質量% ~ 約 10 質量% のジエンと 70 質量% 未満の重合エチレンとを含み、周囲温度でキシレンに可溶であり、極限粘度が約 1.5 ~ 約 4.0 dl / g である弾性コポリマーを含むオレフィンポリマー組成物であって、( i i ) と ( i i i ) の合計量が、全オレフィンポリマー組成物当たり約 50 質量% ~ 約 90 質量% であり、( i i ) / ( i i i ) の質量比が 0.4 未満であり、少なくとも二段階での重合によって調製され、150 MPa 未満の曲げ弾性率を有するオレフィンポリマー組成物、又は、

( e ) ( i ) 約 10 質量% ~ 60 質量% の、80 よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は、( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレン及び 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィン、及び ( c ) エチレンと 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの結晶性コポリマーであって、85 質量% よりも多い重合プロピレン含有量と 85 よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

( i i ) 約 20 質量% ~ 約 60 質量% の、( a ) エチレンとプロピレン、( b ) エチレン、プロピレン及び 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィン、及び ( c ) エチレンと 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの無定形コポリマーであって、任意に、約 0.5 質量% ~ 約 10 質量% のジエンと 70 質量% 未満の重合エチレンとを含み、周囲温度でキシレンに可溶である無定形コポリマー、及び

( i i i ) 約 3 質量% ~ 約 40 質量% の、エチレンと、プロピレン又は 4 ~ 8 個の炭素原子の - オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマーとを含む熱可塑性オレフィンであって、150 MPa より大きく 1200 MPa 未満の曲げ弾性率を有する熱可塑性オレフィン、

から成る群から選ばれる、請求項 7 に記載の組成物。

#### 【請求項 9】

プロピレンポリマー材料がプロピレンホモポリマーである、請求項 8 に記載の組成物。

#### 【請求項 10】

重合可能な連鎖移動剤がアリルアルコールのエーテルである、請求項 7 に記載の組成物。

#### 【請求項 11】

エーテルがアリルプロポキシレートである、請求項 10 に記載の組成物。

#### 【請求項 12】

グラフトモノマーがメチルメタクリレートとメチルアクリレートである、請求項 7 に記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### ( 発明の分野 )

本発明はポリオレフィングラフトコポリマーの分子量を調節する為の方法に関する。

#### ( 発明の背景 )

ポリマーの分子量及びその分布はグラフトコポリマーの最終の性質に影響を及ぼす臨界的なパラメーターである。遊離基重合中において、ポリマーの分子量は、主に、反応温度、遊離基開始剤の濃度及びモノマー濃度によって決まる。

気体混合反応器においては、低い重合温度は、通常、気相における低いモノマー蒸気圧によって気相の汚れを減少させる。低い重合温度の場合の主な問題は、この方法で調製されたグラフトコポリマーが望ましくない高い分子量を有する点にある。開始剤濃度を増加させる事は分子量の減少の助けとなるが、開始剤濃度依存の分子量は、グラフト重合で観察される極めて低い開始効率の為に薦められない。更に、グラフト共重合は純粋なモノマー供給物を使用して行われ、モノマー濃度は、ポリマーの分子量調節にとって調整可能

10

20

30

40

50

なパラメーターではない。

【0002】

遊離基重合では連鎖移動剤を使用して、その連鎖破壊作用によってポリマー分子量を減少させることが出来る。これは、生長しつつあるポリマー鎖のサイズを減少させることになる。重合速度における連鎖移動剤の効果は、再開始の速度が元の生長ラジカルの速度と比肩し得るものであるかどうかによる。メルカプタン又はアルキルプロマイドの様な有機化合物は、ポリマーの分子量調節の為に重合方法では広く使用されている。例えば、米国特許第4,000,220号明細書は、熱可塑性グラフトコポリマー樹脂の製造で、メルカプタン、チオプロピオン酸、四塩化炭素及び二量体 - メチルスチレンの使用を開示している。米国特許第4,001,349号明細書は、スチレンと飽和ポリオレフィンエラストマーのグラフト生成物の製造で、メルカプタンの様な連鎖移動剤の使用を開示している。米国特許第4,308,354号明細書は、開始剤とアルキルメルカプタンの様な連鎖移動剤の存在下での重合による、ポリブタジエンゴムと、メチルメタクリレート、スチレン及びメチル又はエチルアクリレートとの混合物から透明な耐衝撃性ポリマーの製造を開示している。米国特許第4,427,826号明細書は、溶剤を用いるか溶剤無しで、遊離基開始剤無しで、メルカプタンの連鎖移動剤の存在下で、1,3-ジエンゴムと一種以上のビニルモノマーを重合させる事を開示している。連鎖移動剤は、最終製品に望ましくない臭い或いは色をよく付ける。又、ポリマー中の連鎖移動剤残さを除去する事は難しい仕事でもある。

10

【0003】

従って、最終製品の中に望ましくない残さを残すこと無しに、効果的にポリマー分子量を減少させる事のできる連鎖移動剤に対する必要性が存在する。

20

(発明の開示)

グラフトコポリマーの分子量を減少させる為の本発明方法は、実質的に非酸化雰囲気中で、

- (1) プロピレンポリマー材料を遊離基重合開始剤である有機化合物で処理する工程、
- (2) 該プロピレンポリマー材料を、工程(a)と同時の、或いは工程(a)に続く一定期間、重複して又は重複せずに、該プロピレンポリマー材料100部当たり約2~約240部の、遊離基で重合する事のできる少なくとも一種のビニル置換グラフトモノマーで、モノマーの全質量当たり約0.5質量%~約5質量%の、アリルアルコールの誘導体である重合可能な連鎖移動剤の存在下で処理する工程、及び
- (3) 得られるグラフトプロピレンポリマー材料から未反応モノマーを除去し、未反応開始剤を分解し、そして該グラフトプロピレンポリマー材料の残留遊離基を失活させる工程を含む。

30

【0004】

遊離基開始剤によって重合できるアリルアルコール誘導体の存在下でのグラフト重合反応の実施は、グラフトコポリマーの分子量を効果的に減少させる。最終生成物中の連鎖移動剤の残さの濃度は、連鎖移動剤がポリマー鎖中に組み入れられる為に低い。

「実質的に非酸化雰囲気」とは、オレフィンポリマー材料がグラフトコポリマーの製造中に暴露される雰囲気であって、活性酸素濃度、即ち、ポリマー材料中の遊離基と反応する形態にある酸素の濃度が15容量%未満、好ましくは、5容量%未満、最も好ましくは1容量%未満である雰囲気を意味する。活性酸素濃度の最も好ましい濃度は0.004容量%以下である。これらの限定範囲内では、非酸化雰囲気は、プロピレンポリマー材料中の遊離基に対して酸化的に不活性である、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム及び二酸化炭素の様な気体又は気体の混合物であることができる。

40

【0005】

グラフトコポリマーの幹として使用されるプロピレンポリマー材料は、

- (a) 80よりも大きい、好ましくは約85~約99のアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー、
- (b) プロピレンと、エチレン及び4~10個の炭素原子の - オレフィンから成る群か

50

ら選ばれるオレフィンとの結晶性コポリマー（但し、オレフィンがエチレンである時は、最大の重合エチレン含有量は10質量%、好ましくは約4質量%であり、オレフィンが4～10個の炭素原子の - オレフィンである時は、最大の重合 - オレフィン含有量は20質量%、好ましくは約16質量%である）であって、85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

【0006】

(c) プロピレンと、エチレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれる二種類のオレフィンとの結晶性ターポリマー（但し、最大の重合4～8個の炭素原子の - オレフィン含有量は20質量%、好ましくは約16質量%であり、エチレンがオレフィンの一種である時は、最大の重合エチレン含有量は5質量%、好ましくは約4質量%である）であって、85よりも大きいアイソタクチック指数を有するターポリマー、

10

(d) (i) 約10質量%～約60質量%、好ましくは約15質量%～約55質量%の、80よりも大きい、好ましくは約85～約98のアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は(a) プロピレンとエチレン、(b) プロピレン、エチレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c) プロピレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの結晶性コポリマーであって、85質量%よりも多い、好ましくは約90質量%～約99質量%の重合プロピレン含有量と85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

【0007】

(ii) 約5質量%～約25質量%、好ましくは約5質量%～約20質量%の、エチレンと、プロピレン又は4～8個の炭素原子の - オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマー、及び

20

(iii) 約30質量%～約70質量%、好ましくは約20質量%～約65質量%の、(a) エチレンとプロピレン (b) エチレン、プロピレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c) エチレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの弾性コポリマーであって、任意に、約0.5質量%～約10質量%のジエンと70質量%未満、好ましくは約10質量%～約60質量%、最も好ましくは約12質量%～約55質量%の重合エチレンとを含み、周囲温度でキシレンに可溶であり、極限粘度が約1.5～約4.0 dl/gである弾性コポリマーを含むオレフィンポリマー組成物であって、

30

【0008】

(ii) と (iii) の合計量が、全オレフィンポリマー組成物当たり約50質量%～約90質量%であり、(ii) / (iii) の質量比が0.4未満であり、少なくとも二段階での重合によって調製され、150 MPa未満の曲げ弾性率を有するオレフィンポリマー組成物、又は、

(e) (i) 約10質量%～60質量%、好ましくは約20質量%～約50質量%の、80よりも大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は、(a) エチレンとプロピレン、(b) エチレン、プロピレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c) エチレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの結晶性コポリマーであって、85質量%よりも多い重合プロピレン含有量と85よりも大きいアイソタクチック指数を有するコポリマー、

40

(ii) 約20質量%～約60質量%、好ましくは約30質量%～約50質量%の、(a) エチレンとプロピレン、(b) エチレン、プロピレン及び4～8個の炭素原子の - オレフィン、及び(c) エチレンと4～8個の炭素原子の - オレフィンから成る群から選ばれるモノマーの無定形コポリマーであって、任意に、約0.5質量%～約10質量%のジエンと70質量%未満の重合エチレンとを含み、周囲温度でキシレンに可溶である無定形コポリマー、及び

【0009】

(iii) 約3質量%～約40質量%、好ましくは約10質量%～約20質量%の、エチレンと、プロピレン又は4～8個の炭素原子の - オレフィンとのコポリマーであって、

50

周囲温度でキシレンに不溶のコポリマーとを含む熱可塑性オレフィンであって、150 MPaより大きく1200 MPa未満の曲げ弾性率を有する熱可塑性オレフィン、である事ができる。

室温又は周囲温度は～25 である。

(d)及び(e)の調製において有用な4～8個の炭素原子の - オレフィンとしては、例えば、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1及びオクテン-1が挙げられる。

#### 【0010】

ジエンは、存在する場合は、一般的にブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン又はエチリデンノルボルネンである。

プロピレンポリマー材料(d)と(e)は、少なくとも二段階での重合によって調製する事ができ、第一段階では、プロピレン、プロピレンとエチレン、プロピレンと - オレフィン、又は、プロピレン、エチレンと - オレフィンが重合されて(d)又は(e)の成分(i)が形成され、次の段階で、エチレンとプロピレン、エチレンと - オレフィンの混合物、又は、エチレン、プロピレン及び - オレフィン並びに、任意にジエンとの混合物が重合されて(d)又は(e)の成分(ii)と(iii)が形成される。

#### 【0011】

重合は、別々の反応器を使用して、液相、気相又は液-気相で行う事ができ、その全てをバッチで又は連続的に行う事ができる。例えば、成分(i)の重合を、希釈剤として液体プロピレンを使用して行う事も出来るし、成分(ii)と(iii)の重合を、気相で、プロピレンの部分的脱気以外の中間段階なしで行う事ができる。全て気相が好ましい方法である。

プロピレンポリマー材料(d)の調製は、米国特許第5,212,246号明細書及び第5,409,992号明細書(参照によってここに導入される)に更に詳細に開示されている。プロピレンポリマー材料(e)の調製は、米国特許第5,302,454号明細書及び第5,409,992号明細書(参照によってここに導入される)に更に詳細に開示されている。

#### 【0012】

プロピレンホモポリマーは好ましいプロピレンポリマー幹材料である。

グラフトコポリマーは、過酸化物或いは遊離基重合開始剤であるその他の化学的化合物で処理することによってプロピレンポリマー材料上に活性グラフト部位を形成する事によって造られる。化学的処理の結果としてポリマー中に生成される遊離基はポリマー上に活性グラフト部位を形成してそれらの部位においてモノマーの重合を開始する。

重合開始剤は、使用される温度での分解半減期が、約1～約240分、好ましくは約5～約100分、最も好ましくは約10～約40分のものである。有機過酸化物、特に、アルコキシ基を発生する有機過酸化物は開始剤として好ましい部類のものである。これらの例としては、アシル過酸化物、例えば、ベンゾイル及びジベンゾイルペルオキシド；ジアルキル及びアラルキル過酸化物、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クミルブチルペルオキシド、1,1-ジ-t-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルペルオキシヘキサン及びビス(-t-ブチルペルオキシイソプロピル-ベンゼン)；ペルオキシエステル、例えば、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペルオクトエート；2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ジ(ペルベンゾエート)、t-ブチル-ジ(ペルフタレート)、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート；及び1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート；及びペルオキシカーボネート、例えば、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ(n-プロピル)ペルオキシジカーボネート及びジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートが挙げられる。ペルオキシエステルが好ましい。

#### 【0013】

本発明で有用なグラフトモノマーは、遊離基で重合できるビニル化合物モノマーであって

10

20

30

40

50

、ビニル基  $H_2C=CR-$  (ここで、 $R=H$  又はメチルである) が直鎖又は分岐脂肪族鎖、又は置換又は非置換芳香族、異節環、又は単環式又は多環式化合物の脂環式環に結合されているビニル化合物モノマーである事ができる。一般的な置換基は、アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール及びハロである事ができる。通常、ビニルモノマーは次のクラスの一員である：(1) ビニル置換芳香族、異節環又は脂環式化合物、例えば、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール及びそれらの同族体、 $-$  及び  $p$ -メチルスチレン、メチルクロロスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、メチルビニルピリジン及びエチルビニルピリジン、(2) 芳香族及び飽和脂肪族カルボン酸のビニルエステル、例えば、ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルシアノアセテート、ビニルプロピオネート及びビニルベンゾエート、及び(3) 不飽和脂肪族ニトリルとカルボン酸及びそれらの誘導体、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル；アクリルアミド；メタクリルアミド及びアクリル酸；アクリレートエステル、例えば、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、2-エチルヘキシル及びブチルアクリレートエステル；メタクリル酸；エタクリル酸、及びメタクリレートエステル、例えば、メチル、エチル、ブチル、ベンジル、フェニルヘキシル、フェノキシエチル、エポキシエチル及びヒドロキシプロピルメタクリレートエステル及び無水マレン酸。モノマーの二種類以上を使用する事ができる。

10

20

30

40

50

#### 【0014】

使用されるグラフトモノマーの量は、プロピレンポリマー材料 100 部当たり約 2 ~ 約 240 部、好ましくは約 5 部 ~ 約 100 部である。

グラフト重合中に、モノマーは重合して或量の遊離の又はグラフトされていないポリマー又はコポリマーを形成する。グラフトコポリマーの形態は、プロピレンポリマー材料が連続又はマトリックス相であり、重合したモノマー、即ちグラフトしたものとしめないものが分散相である様な形態である。

プロピレンポリマーと遊離基重合開始剤、例えば、有機過酸化物とモノマーとの接触によるグラフトコポリマーの製造は、米国特許第 5,140,074 号明細書 (参照によってここに導入される) に更に詳細に開示されている。

#### 【0015】

グラフトコポリマーの分子量を調節する為に使用される重合可能な連鎖移動剤は、遊離基メカニズムで重合可能であり、アリルアルコールの誘導体、即ち、エーテル又はエステルである。エチルアリルプロポキシレートが好ましい。アリルアルコールのその他の適当な誘導体としては、例えば、アリルアセテート及びアリルブチレートが挙げられる。連鎖移動剤はグラフトモノマーと共重合してグラフトコポリマー鎖中に組込まれる。連鎖移動剤は、モノマーの全質量当たり約 0.5 質量% ~ 約 5 質量%、好ましくは約 0.5 質量% ~ 約 2 質量% の量で存在する。

グラフト共重合系での重合可能な連鎖移動剤の添加は、グラフトコポリマーの分子量及び分子量分布を調節する為の手段を用意する。重合可能な連鎖移動剤は、反応器汚染の減少をもたらす低い重合温度において所望の分子量のグラフトコポリマーの製造を可能とする。分子量は反応温度、モノマー対開始剤比及び連鎖移動剤濃度を調整する事によって調節することができる。低いグラフト化効率は、連鎖移動剤が添加された時に観察された。連鎖移動剤の臭いは重合中も重合後も検出されなかった。

#### 【0016】

グラフトコポリマーの分子量を減少させる為の方法の最後の段階は、未反応のグラフトモノマーを、得られるグラフトプロピレンポリマー材料から除去し、未反応開始剤を分解し、そして、その材料中の残さ遊離基を失活させることである。

アイソタクチック指数はキシレンに不溶のオレフィンポリマーのパーセントとして定義される。室温でキシレンに可溶のオレフィンポリマーの質量%は、攪拌機付の容器中で 2.5 g のポリマーを 250 ml のキシレンに溶解し、20 分間攪拌しながら 135 に加熱する事によって決められる。溶液を、攪拌を続けながら 25 に冷却し、次いで、攪拌なしで 30 分間放置し固形分を沈降させる。この固形分をろ紙で濾過し、残った溶液を窒素



流中で処理して蒸発させ、固体残さを 80 で真空乾燥して一定の質量とする。室温でキシレンに不溶のポリマーの質量%がポリマーのアイソタクチック指数である。この方法で得られた値は、沸騰 n - ヘプタンでの抽出を介して決められるアイソタクチック指数（当然に、ポリマーのアイソタクチック指数を構成する）に実質的に相当する。

【0017】

極限粘度は、135 で、デカヒドロナフタレン中で測定された。

分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで決められた。

実施例においてグラフトコポリマーの製造での幹ポリマーとして使用されたプロピレンホモポリマーの空隙率は、ウインスロー（Winslow, N. M.）及びシャピロ（Shapiro, J. J.）の「水銀浸透による気孔径分布の測定用装置」、ASTM B 10  
ull., TP 49, 39 - 44 (Feb. 1959)、及び、ルーテアー（Rotare, H. M.）の「粉末冶金における最新実験方法」、Plenum Press, New York, 1970、に記載されている通りに測定された。

嵩密度はASTM D - 1895を使用して決められた。

この明細書において、全ての部と%は、特に指示が無い限り質量である。

【0018】

【実施例】

実施例 1

この実施例及び以下の実施例において、グラフトコポリマーの幹ポリマーとして使用されたプロピレンホモポリマーは  $0.51 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の空隙率と  $0.37 \text{ g} / \text{cm}^3$  の嵩比重 20  
を有し、パーゼルUSA社から市販されている。

グラフトコポリマーは次の様にして調製された。メチルメタクリレート、メチルアクリレート、開始剤及び表 1 に示される AP - 1375 連鎖移動剤（CTA）の量を混合し、プロピレンホモポリマーを含む 2 ガロンの半バッチ反応器に  $1.0 \text{ pph} / \text{分}$  の供給速度で供給した。モノマー対開始剤比（M/I）及びグラフト温度は表 1 に示される。95 質量部のモノマー（90.9 部のメチルメタクリレートと 4.1 部のメチルアクリレート）をプロピレンホモポリマー 100 部に添加した。ルパソール 11（t - ブチルペルオキシピバレート、アトフィナ社から市販されている）が重合開始剤として使用された。AP - 1375 連鎖移動剤は、アシルプロポキシレートであった（リオンデル化学社から市販されている）。モノマーの添加が完了後、反応温度を 30 分間維持し、次いで、反応温度を窒素 30  
素バージの下で 90 分間、140 に上昇させた。

【0019】

【表 1】

表 1			
サンプル番号	反応温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)
1	105	120	4.24
2	105	60	0
3	85	60	0
4	85	120	4.24
5	85	120	0
6	105	60	4.24
7	95	90	2.12
8	85	60	4.24
9	105	120	0
10	95	90	2.12
11	95	90	2.12

10

20

## 【0020】

グラフトコポリマーは、バイオラッド FSS-7 アナライザーを使用してフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) により、様々な反応条件でのポリ(メチルメタクリレート) (PMMA) の合計付加量に対して分析された。プロピレンホモポリマー 100 部当たり (pph) の PMMA の添加量、反応温度、M/I 比及び添加された CTA の質量%は表 2 に示される。統計的解析は、変数とその相互作用は、重合転化率には統計的に顕著ではなかった事を示した。重合転化率は、重合速度は異なるものの検討された全ての条件において高かった。

30

## 【0021】

## 【表 2】

表 2				
サンプル番号	グラフト温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)	PMMA (pph)
1	105	120	4.24	87.7
2	105	60	0	88.5
3	85	60	0	83.7
4	85	120	4.24	87.7
5	85	120	0	86.8
6	105	60	4.24	88.6
7	95	90	2.12	89.2
8	85	60	4.24	91.8
9	105	120	0	90.9
10	95	90	2.12	87.7
11	95	90	2.12	84.8

10

20

## 【0022】

グラフトコポリマーの分子量についての反応条件の影響は表3に示される。統計的解析は、反応温度、モノマー/開始剤比及び連鎖移動剤濃度の三つのファクター全てがポリマーの分子量について顕著な影響を有した事を示した。

## 【0023】

30

## 【表3】

表 3					
サンプル番号	グラフト温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)	Mw(10 <sup>-3</sup> )	Mn(10 <sup>-3</sup> )
1	105	120	4.24	159	56
2	105	60	0	180	64
3	85	60	0	365	97
4	85	120	4.24	306	87
5	85	120	0	495	129
6	105	60	4.24	126	43
7	95	90	2.12	226	82
8	85	60	4.24	267	75
9	105	120	0	217	72
10	95	90	2.12	227	73
11	95	90	2.12	235	73

10

20

## 【 0 0 2 4 】

グラフトコポリマーの分子量は、開始剤濃度よりも反応温度と C T A 濃度の有力な関数である。分子量は反応温度又は C T A 濃度が増加するにつれて減少する。

様々な条件下でのグラフトコポリマーの分子量分布 ( M W D ) は表 4 に示される。統計的解析は、反応温度だけが M W D について著しい影響を有した事を示した。M W D はグラフト温度の増加と共に狭くなった。

30

## 【 0 0 2 5 】

## 【 表 4 】

表 4				
サンプル番号	グラフト温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)	MWD
1	105	120	4.24	2.84
2	105	60	0	2.81
3	85	60	0	3.76
4	85	120	4.24	3.52
5	85	120	0	3.84
6	105	60	4.24	2.93
7	95	90	2.12	2.76
8	85	60	4.24	3.56
9	105	120	0	3.01
10	95	90	2.12	3.11
11	95	90	2.12	3.22

10

20

## 【0026】

## 実施例 2

グラフトコポリマーは、ルパソール PMS (無臭のミネラルスピリット中の 50% t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、アトフィナ社から市販されている) が過酸化化物開始剤として使用され、連鎖移動剤が、ARCAL AP1.6 (アリルプロポキシレート、リオンデル化学社から市販されている) であった以外は、実施例 1 に記載の重合可能な連鎖移動剤の存在下で調製された。グラフト温度は実施例 1 よりも高かったため、更に熱安定性の過酸化化物開始剤が使用された。

30

それぞれのサンプルのグラフト温度、M/I 比及び CTA の量は表 5 に示される。

## 【0027】

## 【表 5】

表5			
サンプル番号	反応温度 (°C)	M/I比 (モル)	CTA (質量%)
1	130	140	4.24
2	130	100	0
3	100	100	0
4	100	140	4.24
5	100	140	0
6	130	100	4.24
7	115	120	2.12
8	100	100	4.24
9	130	140	0
10	115	120	2.12
11	115	120	2.12

10

20

## 【0028】

表6は、様々な条件下での、FTIRによって分析されたPMMA付加量を示す。変数とその相互作用は、重合転化率には統計的に顕著ではなかった。重合転化率は、重合速度は異なるものの検討された全ての条件において高かった。

## 【0029】

30

## 【表6】

表6				
サンプル番号	グラフト温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)	PMMA (pph)
1	130	140	4.24	89.3
2	130	100	0	91.1
3	100	100	0	95.0
4	100	140	4.24	95.5
5	100	140	0	92.7
6	130	100	4.24	90.2
7	115	120	2.12	92.8
8	100	100	4.24	95.4
9	130	140	0	91.0
10	115	120	2.12	95.1
11	115	120	2.12	96.6

10

20

## 【0030】

グラフトコポリマーの分子量についての反応条件の影響は表7に示される。統計的解析は、反応温度が分子量について最も顕著な影響を有し、次いで、連鎖移動剤である事を示した。

## 【0031】

30

## 【表7】

表 7					
サンプル番号	グラフト温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)	M <sub>w</sub> (10 <sup>-3</sup> )	M <sub>n</sub> (10 <sup>-3</sup> )
1	130	140	4.24	69	26
2	130	100	0	64	25
3	100	100	0	250	63
4	100	140	4.24	196	53
5	100	140	0	271	74
6	130	100	4.24	59	23
7	115	120	2.12	107	32
8	100	100	4.24	178	51
9	130	140	0	73	29
10	115	120	2.12	112	37
11	115	120	2.12	113	37

10

20

## 【 0 0 3 2 】

グラフトコポリマーの分子量分布 (MWD) は表 8 に示される。統計的解析の結果は、反応温度だけが MWD について著しい影響を有した事を示した。分子量分布は、反応温度の増加と共に狭くなる。

## 【 0 0 3 3 】

30

## 【 表 8 】



表 8				
サンプル番号	グラフト温度 (°C)	M/I 比 (モル)	CTA (質量%)	MWD
1	130	140	4.24	2.65
2	130	100	0	2.56
3	100	100	0	3.97
4	100	140	4.24	3.70
5	100	140	0	3.66
6	130	100	4.24	2.57
7	115	120	2.12	3.34
8	100	100	4.24	3.49
9	130	140	0	2.52
10	115	120	2.12	3.03
11	115	120	2.12	3.05

10

20

## 【 0 0 3 4 】

ここに記載された本発明のその他の特徴、利点及び実施態様は、先の開示を読むことによって当業者には容易に明らかとなるであろう。この点については、本発明の特定の実施態様は極めて詳細に記述されているが、これらの実施態様の変動並びに変更は、記述され且つ請求されている発明の精神及び範囲から逸脱する事なしに行う事ができる。

30

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
20 February 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 03/014175 A1**

- (51) International Patent Classification: C08F 255/02, 2/38 I.K., I.R., I.S., I.T., I.U., I.V., MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, P.I., P.L., P.T., R.O., R.U., S.D., S.E., S.G., S.I., S.K., S.L., T.J., T.M., T.N., T.R., T.T., T.Z., U.A., U.G., U.Z., V.N., Y.U., Z.A., Z.M., Z.W.
- (21) International Application Number: PCT/IB02/03082
- (22) International Filing Date: 5 August 2002 (05.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/924,253 8 August 2001 (08.08.2001) US
- (71) Applicant: BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.P.A. [IT/IT]; Via Pergolesi, 25, I-20124 Milano (IT).
- (72) Inventor: SONG, Cheng, Q.; 30 Bradley Drive, Wilmington, DE 19803 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GI, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, I.K., I.R., I.S., I.T., I.U., I.V., MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, P.I., P.L., P.T., R.O., R.U., S.D., S.E., S.G., S.I., S.K., S.L., T.J., T.M., T.N., T.R., T.T., T.Z., U.A., U.G., U.Z., V.N., Y.U., Z.A., Z.M., Z.W.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, I.S., MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BI, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Declaration under Rule 4.17:  
as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations
- Published:  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/014175 A1

(54) Title: CONTROLLING THE MOLECULAR WEIGHT OF GRAFT COPOLYMERS USING POLYMERIZABLE CHAIN TRANSFER AGENTS

(57) Abstract: The molecular weight of a graft copolymer is reduced by carrying out the following steps in a non-oxidizing atmosphere: (1) treating a propylene polymer material with an organic compound that is a free radical polymerization initiator, (2) treating the propylene polymer material with about 2 to about 240 parts per hundred parts of the propylene polymer material, of at least one vinyl-substituted grafting monomer in the presence of about 0.5% to about 5% of a polymerizable chain transfer agent that is a derivative of allyl alcohol, and (3) removing any unreacted monomer, decomposing any unreacted initiator, and deactivating any residual free radicals in the material.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

**CONTROLLING THE MOLECULAR WEIGHT OF GRAFT COPOLYMERS  
USING POLYMERIZABLE CHAIN TRANSFER AGENTS**

Field of the Invention

This invention relates to a method for controlling the molecular weight of polyolefin graft copolymers.

Background of the Invention

5 Polymer molecular weight and its distribution are critical parameters affecting the final properties of a graft copolymer. During free radical polymerization, the molecular weight of the polymer is mainly determined by the reaction temperature, the concentration of free radical initiators, and the monomer concentration.

10 In a gas mixed reactor, a lower polymerization temperature will usually reduce the gas phase fouling due to a lower monomer vapor pressure in the gas phase. The main issue associated with a lower reaction temperature is that graft copolymers prepared in this manner have an undesirably high molecular weight. Although increasing the initiator concentration will help to reduce the molecular weight, the molecular weight dependence on the initiator concentration is less pronounced due to the very low initiation efficiency observed for graft  
15 polymerization. In addition, graft copolymerization is carried out using a pure monomer feed and therefore the monomer concentration is not an adjustable parameter for polymer molecular weight control.

Using a chain transfer agent in free radical polymerization can reduce the polymer molecular weight by its chain-breaking action. This results in a decrease in the size of the  
20 propagating polymer chain. The effect of chain transfer on the polymerization rate is dependent on whether the rate of re-initiation is comparable to that of the original propagating radical. Organic compounds such as mercaptans or alkyl bromides have been widely used in polymerization processes to control polymer molecular weight. For example, U.S. 4,000,220  
25 discloses the use of chain transfer agents such as mercaptans, thiopropionic acid, carbon tetrachloride, and dimeric alpha-methylstyrene in the production of thermoplastic graft copolymer resins. U.S. 4,001,349 discloses the use of chain transfer agents such as mercaptans for the preparation of grafted products of styrene and saturated polyolefinic elastomers. U.S. 4,308,354 discloses the manufacture of transparent, impact-resistant polymers from polybutadiene rubber and a mixture of methyl methacrylate, styrene, and

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

methyl or ethyl acrylate by polymerizing in the presence of an initiator and a chain transfer agent such as an alkyl mercaptan. U.S. 4,427,826 discloses polymerizing 1,3-diene rubber and one or more vinyl monomers, with or without a solvent, in the absence of a free radical initiator and in the presence of a mercaptan chain transfer agent. The chain transfer agent often produces an undesirable odor or color in the final product. Removing chain transfer agent residue in the polymer could also be a difficult task.

There is therefore a need for a chain transfer agent that can effectively reduce polymer molecular weight without leaving an undesirable residue in the final product.

#### Summary of the Invention

The process of this invention for reducing the molecular weight of graft copolymers comprises, in a substantially non-oxidizing atmosphere,

(1) treating a propylene polymer material with an organic compound that is a free radical polymerization initiator,

(2) treating the propylene polymer material over a period of time that coincides with or follows (1) with or without overlap, with about 2 to about 240 parts per hundred parts of the propylene polymer material, of at least one vinyl-substituted grafting monomer capable of being polymerized by free radicals, in the presence of about 0.5% to about 5%, based on the total weight of monomer, of a polymerizable chain transfer agent that is a derivative of allyl alcohol, and

(3) removing any unreacted monomer from the resulting grafted propylene polymer material, decomposing any unreacted initiator, and deactivating any residual free radicals in the material.

Carrying out the graft polymerization reaction in the presence of an allyl alcohol derivative that is polymerizable by a free radical initiator effectively reduces the molecular weight of the graft copolymer. The concentration of chain transfer residue in the final product is low because the chain transfer agent is incorporated into the polymer chain.

#### Detailed Description of the Invention

"Substantially non-oxidizing environment" is the environment or atmosphere to which the olefin polymer material is exposed during the preparation of the graft copolymer and means an environment in which the active oxygen concentration, i.e., the concentration of oxygen in a form that will react with the free radicals in the polymer material, is less than 15%, preferably less than 5%, and most preferably less than 1% by volume. The most

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

preferred concentration of active oxygen is 0.004% or lower by volume. Within these limits, the non-oxidizing atmosphere can be any gas, or mixture of gases, that is oxidatively inert toward the free radicals in the propylene polymer material, e.g., nitrogen, argon, helium, and carbon dioxide

5 The propylene polymer material that is used as the backbone of the graft copolymer can be:

(a) a crystalline homopolymer of propylene having an isotactic index greater than 80, preferably about 85 to about 99;

10 (b) a crystalline copolymer of propylene and an olefin selected from the group consisting of ethylene and 4-10 C alpha-olefins, provided that when the olefin is ethylene, the maximum polymerized ethylene content is 10% by weight, preferably about 4%, and when the olefin is a 4-10 C alpha-olefin, the maximum polymerized content thereof is 20%, preferably about 16%, by weight, the copolymer having an isotactic index greater than 85;

15 (c) a crystalline terpolymer of propylene and two olefins selected from the group consisting of ethylene and 4-8 C alpha-olefins, provided that the maximum polymerized 4-8 C alpha-olefin content is 20% by weight, preferably about 16%, and, when ethylene is one of the olefins, the maximum polymerized ethylene content is 5% by weight, preferably about 4%, the terpolymer having an isotactic index greater than 85;

20 (d) an olefin polymer composition comprising:

(i) about 10% to about 60% by weight, preferably about 15% to about 55%, of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, preferably about 85 to about 98, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) propylene and ethylene, (b) propylene, ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) propylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content of more than 85% by weight, preferably about 90% to about 99%, and an isotactic index greater than 85;

25 (ii) about 5% to about 25%, preferably about 5% to about 20%, of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature, and

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

(iii) about 30% to about 70%, preferably about 20% to about 65%, of an elastomeric copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene, and containing less than 70% by weight, preferably about 10% to about 60%, most preferably about 12% to about 55%, of polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature, and having an intrinsic viscosity of about 1.5 to about 4.0 dl/g,

wherein the total amount of (ii) and (iii), based on the total olefin polymer composition, is about 50% to about 90%, the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 0.4, preferably 0.1 to 0.3, and the composition is prepared by polymerization in at least two stages, and has a flexural modulus of less than 150 MPa; or

(e) a thermoplastic olefin comprising:

(i) about 10% to about 60%, preferably about 20% to about 50%, of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content greater than 85% and an isotactic index of greater than 85;

(ii) about 20% to about 60%, preferably about 30% to about 50%, of an amorphous copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene and containing less than 70% polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature; and

(iii) about 3% to about 40%, preferably about 10% to about 20%, of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature,

wherein the composition has a flexural modulus of greater than 150 but less than 1200 MPa, preferably about 200 to about 1100 MPa, most preferably about 200 to about 1000 MPa.

Room or ambient temperature is  $\sim 25^{\circ}\text{C}$ .

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

4-8 C Alpha-olefins useful in the preparation of (d) and (e) include, for example, butene-1; pentene-1; hexene-1; 4-methylpentene-1, and octene-1.

The diene, when present, is typically a butadiene; 1,4-hexadiene; 1,5-hexadiene, or ethylenenorbornene.

5 Propylene polymer materials (d) and (e) can be prepared by polymerization in at least two stages, where in the first stage the propylene; propylene and ethylene; propylene and an alpha-olefin, or propylene, ethylene and an alpha-olefin are polymerized to form component (i) of (d) or (e), and in the following stages the mixtures of ethylene and propylene; ethylene and the alpha-olefin, or ethylene, propylene and the alpha-olefin, and optionally a diene, are  
10 polymerized to form components (ii) and (iii) of (d) or (e).

The polymerization can be conducted in liquid phase, gas phase, or liquid-gas phase using separate reactors, all of which can be done either by batch or continuously. For example, it is possible to carry out the polymerization of component (i) using liquid propylene as a diluent, and the polymerization of components (ii) and (iii) in gas phase, without  
15 intermediate stages except for the partial degassing of the propylene. All gas phase is the preferred method.

The preparation of propylene polymer material (d) is described in more detail in U.S. Patents 5,212,246 and 5,409,992, which are incorporated herein by reference. The preparation of propylene polymer material (e) is described in more detail in U.S. Patents  
20 5,302,454 and 5,409,992, which are incorporated herein by reference.

Propylene homopolymer is the preferred propylene polymer backbone material.

The graft copolymer is made by forming active grafting sites on the propylene polymer material by treatment with a peroxide or other chemical compound that is a free radical polymerization initiator. The free radicals produced in the polymer as a result of the  
25 chemical treatment form active grafting sites on the polymer and initiate the polymerization of the monomers at these sites.

The polymerization initiator is one that has a decomposition half-life at the temperature employed of about 1 to about 240, preferably about 5 to about 100, and most preferably about 10 to about 40, minutes. Organic peroxides, and especially those that  
30 generate alkoxy radicals, constitute the preferred class of initiators. These include acyl peroxides, such as benzoyl and dibenzoyl peroxides; dialkyl and aralkyl peroxides, such as di-tert-butyl peroxide, dicumyl peroxide, cumyl butyl peroxide, 1,1-di-tert-butylperoxy-3,5,5-

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

trimethylcyclohexane, 2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxyhexane, and bis(alpha-tert-butyl peroxyisopropyl-benzene); peroxy esters, such as tert-butylperoxy pivalate, tert-butyl perbenzoate, tert-butyl peroctoate; 2,5-dimethylhexyl 2,5-di(perbenzoate), tert-butyl di(perphthalate), tert-butylperoxy-2-ethyl hexanoate; and 1,1-dimethyl-3-hydroxybutylperoxy-2-ethyl hexanoate; and peroxy carbonates, such as di(2-ethylhexyl) peroxy dicarbonate, di(n-propyl)peroxy dicarbonate, and di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonate. Peroxy esters are preferred.

The grafting monomers useful in accordance with this invention can be any monomeric vinyl compound capable of being polymerized by free radicals where the vinyl radical  $H_2C=CR$ , in which R = H or methyl, is attached to a straight or branched aliphatic chain or to a substituted or unsubstituted aromatic, heterocyclic, or alicyclic ring in a mono- or polycyclic compound. Typical substituent groups can be alkyl, hydroxyalkyl, aryl, and halo. Usually the vinyl monomer will be a member of one of the following classes: (1) vinyl-substituted aromatic, heterocyclic, or alicyclic compounds, including styrene, vinylnaphthalene, vinylpyridine, vinylpyrrolidone, vinylcarbazole, and homologs thereof, e.g., alpha- and para-methylstyrene, methylchlorostyrene, p-tert-butylstyrene, methylvinylpyridine, and ethylvinylpyridine; (2) vinyl esters of aromatic and saturated aliphatic carboxylic acids, including vinyl formate, vinyl acetate, vinyl chloroacetate, vinyl cyanoacetate, vinyl propionate, and vinyl benzoate; and (3) unsaturated aliphatic nitriles and carboxylic acids and their derivatives, including acrylonitrile; methacrylonitrile; acrylamide; methacrylamide, and acrylic acid; acrylate esters, such as the methyl, ethyl, hydroxyethyl, 2-ethylhexyl, and butyl acrylate esters; methacrylic acid; ethacrylic acid, and methacrylate esters such as the methyl, ethyl, butyl, benzyl, phenylethyl, phenoxyethyl, epoxypropyl, and hydroxypropyl methacrylate esters, and maleic anhydride. One or more of these monomers can be used.

The amount of grafting monomer used is about 2 to about 240 parts, preferably about 5 parts to about 100 parts, per hundred parts of propylene polymer material.

During the graft polymerization, the monomers also polymerize to form a certain amount of free or ungrafted polymer or copolymer. The morphology of the graft copolymer is such that the propylene polymer material is the continuous or matrix phase, and the polymerized monomers, both grafted and ungrafted, are a dispersed phase.



WO 03/014175

PCT/IB02/03082

Preparation of graft copolymers by contacting a propylene polymer with a free radical polymerization initiator such as an organic peroxide and a vinyl monomer is described in more detail in U.S. 5,140,074, which is incorporated herein by reference.

The polymerizable chain transfer agent that is used to control the molecular weight of the graft copolymer is polymerizable by a free radical mechanism and is a derivative of allyl alcohol, i.e., an ether or ester. The ether allyl propoxylate is preferred. Other suitable derivatives of allyl alcohol include, for example, allyl acetate and allyl butyrate. The chain transfer agent copolymerizes with the grafting monomer(s) and is incorporated into the graft copolymer chain. The chain transfer agent is present in an amount of about 0.5 to about 5%, preferably about 0.5% to about 2%, based on the total weight of monomer.

Addition of the polymerizable chain transfer agent in a graft copolymerization system provides a tool to control the graft copolymer molecular weight and molecular weight distribution. The polymerizable chain transfer agent makes it possible to prepare graft copolymers with a desired molecular weight at a lower reaction temperature, which frequently results in reduced reactor fouling. The molecular weight can be controlled by adjusting the reaction temperature, the monomer to initiator ratio, and the chain transfer agent concentration. A lower grafting efficiency was observed when the chain transfer agent was added. No odor from the chain transfer agent was detected during and after polymerization.

The last step of the process for reducing the molecular weight of graft copolymers is removing any unreacted grafting monomer from the resulting grafted propylene polymer material, decomposing any unreacted initiator, and deactivating any residual free radicals in the material.

Isotactic index is defined as the per cent of olefin polymer insoluble in xylene. The weight percent of olefin polymer soluble in xylene at room temperature is determined by dissolving 2.5 g of the polymer in 250 ml of xylene in a vessel equipped with a stirrer, that is heated at 135°C with agitation for 20 minutes. The solution is cooled to 25°C while continuing the agitation, and then left to stand without agitation for 30 minutes so that the solids can settle. The solids are filtered with filter paper, the remaining solution is evaporated by treating it with a nitrogen stream, and the solid residue is vacuum dried at 80°C until a constant weight is reached. The percent by weight of polymer insoluble in xylene at room temperature is the isotactic index of the polymer. The value obtained in this manner

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

corresponds substantially to the isotactic index determined via extraction with boiling n-heptane, which by definition constitutes the isotactic index of the polymer.

Intrinsic viscosity was measured in decahydronaphthalene at 135°C.

Molecular weight was determined by gel permeation chromatography.

5 The porosity of the propylene homopolymer used as the backbone polymer in the manufacture of the graft copolymers in the examples was measured as described in Winslow, N. M. and Shapiro, J. J., "An Instrument for the Measurement of Pore Size Distribution by Mercury Penetration," ASTM Bull., TP 49, 39-44 (Feb.1959), and Rootare, H. M., Ed., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970.

10 Bulk density is determined using ASTM D-1895.

In this specification, all parts and percentages are by weight unless otherwise noted.

#### Example 1

In this and the following example the propylene homopolymer used as the backbone polymer for the graft copolymer had a porosity of 0.51 cm<sup>3</sup>/g and a bulk density of 0.37 g/cm<sup>3</sup>, and is commercially available from Basell USA Inc.

15 The graft copolymer was prepared as follows. The methyl methacrylate, methyl acrylate, initiator, and the amount of AP-1375 chain transfer agent (CTA) shown in Table 1 were premixed and fed into a 2 gallon semi-batch reactor containing the propylene homopolymer at a feed rate of 1.0 pph/min. The monomer to initiator ratio (M/I) and the grafting temperature are shown in Table 1. Ninety-five parts by weight of monomers (90.9 parts methyl methacrylate and 4.1 parts methyl acrylate) were added per 100 parts of propylene homopolymer. Lupersol 11, t-butylperoxy pivalate, commercially available from Atofina, was used as the polymerization initiator. The AP-1375 chain transfer agent was allyl propoxylate, commercially available from Lyondell Chemical Worldwide, Inc. After addition  
20 of monomers was complete, the reaction temperature was maintained for 30 minutes. The temperature was then raised to 140°C for 90 minutes under a nitrogen purge.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

Table 1			
Sample No.	Reaction Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt. %)
1	105	120	4.24
2	105	60	0
3	85	60	0
4	85	120	4.24
5	85	120	0
6	105	60	4.24
7	95	90	2.12
8	85	60	4.24
9	105	120	0
10	95	90	2.12
11	95	90	2.12

The graft copolymers were analyzed for total add level of poly(methyl methacrylate) (PMMA) under various reaction conditions by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using a BioRad FSS-7 analyzer. The add level of PMMA per hundred parts of propylene homopolymer (pph), the reaction temperature, the M/I ratio, and the wt. % CTA added are given in Table 2. Statistical analysis showed that the variables and their interactions were not statistically significant for the polymerization conversion. The polymerization conversion was high under all the conditions investigated, although the polymerization rate was different.

Table 2				
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt. %)	PMMA (pph)
1	105	120	4.24	87.7
2	105	60	0	88.5
3	85	60	0	83.7
4	85	120	4.24	87.7
5	85	120	0	86.8
6	105	60	4.24	88.6
7	95	90	2.12	89.2
8	85	60	4.24	91.8
9	105	120	0	90.9
10	95	90	2.12	87.7
11	95	90	2.12	84.8

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

The influence of the reaction conditions on the molecular weight of the graft copolymers is shown in Table 3. Statistical analysis showed that all three factors, reaction temperature, monomer/initiator ratio and chain transfer agent concentration, had a significant influence on the polymer molecular weights.

Table 3					
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt/ %)	Mw (10 <sup>5</sup> )	Mn (10 <sup>3</sup> )
1	105	120	4.24	159	56
2	105	60	0	180	64
3	85	60	0	365	97
4	85	120	4.24	306	87
5	85	120	0	495	129
6	105	60	4.24	126	43
7	95	90	2.12	226	82
8	85	60	4.24	267	75
9	105	120	0	217	72
10	95	90	2.12	227	73
11	95	90	2.12	235	73

5 The molecular weight of the graft copolymers is a stronger function of the reaction temperature and CTA concentration than of the initiator concentration. The molecular weight decreased as the reaction temperature or the CTA concentration increased.

The molecular weight distribution (MWD) of the graft copolymers under various conditions is shown in Table 4. Statistical analysis indicated that only the reaction  
10 temperature had a significant impact on MWD. The MWD was narrower with an increase in grafting temperature.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

Table 4				
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt. %)	MWD
1	105	120	4.24	2.84
2	105	60	0	2.81
3	85	60	0	3.76
4	85	120	4.24	3.52
5	85	120	0	3.84
6	105	60	4.24	2.93
7	95	90	2.12	2.76
8	85	60	4.24	3.56
9	105	120	0	3.01
10	95	90	2.12	3.11
11	95	90	2.12	3.22

Example 2

The graft copolymer was prepared in the presence of a polymerizable chain transfer agent as described in Example 1, except that Lupersol PMS (50% t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate in odorless mineral spirits), commercially available from Atofina, was used as the peroxide initiator and the chain transfer agent was ARCAL AP 1.6, allyl propoxylate, commercially available from Lyondell Chemical Worldwide, Inc. Since the grafting temperature was higher than in Example 1, a more thermally stable peroxide initiator was used.

The grafting temperature, M/I ratio, and the amount of CTA for each sample are shown in Table 1.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

Table 1			
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt. %)
1	130	140	4.24
2	130	100	0
3	100	100	0
4	100	140	4.24
5	100	140	0
6	130	100	4.24
7	115	120	2.12
8	100	100	4.24
9	130	140	0
10	115	120	2.12
11	115	120	2.12

Table 2 shows the PMMA add levels analyzed by FTIR under various reaction conditions. The variables and interactions were not statistically significant for the polymerization conversion. Polymerization conversion was high under all the conditions investigated, although the polymerization rate was different.

Table 2				
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt. %)	PMMA (pph)
1	130	140	4.24	89.3
2	130	100	0	91.1
3	100	100	0	95.0
4	100	140	4.24	95.5
5	100	140	0	92.7
6	130	100	4.24	90.2
7	115	120	2.12	92.8
8	100	100	4.24	95.4
9	130	140	0	91.0
10	115	120	2.12	95.1
11	115	120	2.12	96.6

5 The influence of the reaction conditions on the molecular weight of the graft copolymers is shown in Table 3. Statistical analysis showed that the reaction temperature had the most significant influence on the molecular weight, followed by the chain transfer agent concentration.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

Table 3					
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt.%)	Mw (10 <sup>3</sup> )	Mn (10 <sup>3</sup> )
1	130	140	4.24	69	26
2	130	100	0	64	25
3	100	100	0	250	63
4	100	140	4.24	196	53
5	100	140	0	271	74
6	130	100	4.24	59	23
7	115	120	2.12	107	32
8	100	100	4.24	178	51
9	130	140	0	73	29
10	115	120	2.12	112	37
11	115	120	2.12	113	37

The molecular weight distribution (MWD) of the graft copolymers is shown in Table 4. The results of the statistical analysis indicated that only reaction temperature has a significant impact on MWD. The molecular weight distribution is narrower with an increase in the reaction temperature.

Table 4				
Sample No.	Grafting Temperature (°C)	M/I Ratio (molar)	CTA (wt. %)	MWD
1	130	140	4.24	2.65
2	130	100	0	2.56
3	100	100	0	3.97
4	100	140	4.24	3.70
5	100	140	0	3.66
6	130	100	4.24	2.57
7	115	120	2.12	3.34
8	100	100	4.24	3.49
9	130	140	0	2.52
10	115	120	2.12	3.03
11	115	120	2.12	3.05

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

Other features, advantages and embodiments of the invention disclosed herein will be readily apparent to those exercising ordinary skill after reading the foregoing disclosures. In this regard, while specific embodiments of the invention have been described in considerable detail, variations and modifications of these embodiments can be effected without departing  
5 from the spirit and scope of the invention as described and claimed.



WO 03/014175

PCT/IB02/03082

**Claims:**

1. A process for reducing the molecular weight of graft copolymers comprising, in a substantially non-oxidizing atmosphere,
- 5 (a) treating a propylene polymer material with an organic compound that is a free radical polymerization initiator,
- (b) treating the propylene polymer material over a period of time that coincides with or follows (a) with or without overlap, with about 2 to about 240 parts per hundred parts of the propylene polymer material, of at least one vinyl-substituted grafting monomer capable of being polymerized by free radicals, in the presence of about 0.5% to about 5% by weight, based on the total weight of monomer, of a polymerizable chain transfer agent that is a derivative of allyl alcohol, and
- 10 (c) removing any unreacted monomer from the resulting grafted propylene polymer material, decomposing any unreacted initiator, and deactivating any residual free radicals in the material.
- 15 2. The process of claim 1 wherein the propylene polymer material is selected from the group consisting of:
- (a) a crystalline homopolymer of propylene having an isotactic index greater than 80;
- (b) a crystalline copolymer of propylene and an olefin selected from the group consisting of ethylene and 4-10 C alpha-olefins, provided that when the olefin is ethylene, the maximum polymerized ethylene content is 10% by weight, and when the olefin is a 4-10 C alpha-olefin, the maximum polymerized content thereof is 20%, the copolymer having an isotactic index greater than 85;
- 20 (c) a crystalline terpolymer of propylene and two olefins selected from the group consisting of ethylene and 4-8 C alpha-olefins, provided that the maximum polymerized 4-8 C alpha-olefin content is 20% by weight, and, when ethylene is one of the olefins, the maximum polymerized ethylene content is 5% by weight, the terpolymer having an isotactic index greater than 85;
- 25 (d) an olefin polymer composition comprising:
- (i) about 10% to about 60% by weight of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) propylene and ethylene,
- 30 (b) propylene, ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) propylene and a 4-8 C

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content of more than 85% by weight, and an isotactic index greater than 85;

(ii) about 5% to about 25% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature, and

(iii) about 30% to about 70% of an elastomeric copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene, and containing less than 70% by weight of polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature, and having an intrinsic viscosity of about 1.5 to about 4.0 dl/g,

wherein the total amount of (ii) and (iii), based on the total olefin polymer composition, is about 50% to about 90%, the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 0.4, and the composition is prepared by polymerization in at least two stages, and has a flexural modulus of less than 150 MPa; or

(e) a thermoplastic olefin comprising:

(i) about 10% to about 60% of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content greater than 85% and an isotactic index of greater than 85;

(ii) about 20% to about 60% of an amorphous copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene and containing less than 70% polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature; and

(iii) about 3% to about 40% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature,

wherein the composition has a flexural modulus of greater than 150 but less than 1200 MPa.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

3. The process of claim 2 wherein the propylene polymer material is a propylene homopolymer.
4. The process of claim 1 wherein the polymerizable chain transfer agent is an ether of allyl alcohol.
5. The process of claim 4 wherein the ether is allyl propoxylate.
6. The process of claim 1 wherein the grafting monomers are methyl methacrylate and methyl acrylate.
7. A composition comprising
- (a) a propylene polymer material containing active grafting sites,
- (b) about 2 to about 240 parts per hundred parts of the propylene polymer material of at least one vinyl-substituted grafting monomer, and
- (c) about 0.5% to about 5%, based on the total weight of monomer, of a polymerizable chain transfer agent that is a derivative of allyl alcohol.
8. The composition of claim 7 wherein the propylene polymer material is selected from the group consisting of:
- (a) a crystalline homopolymer of propylene having an isotactic index greater than 80;
- (b) a crystalline copolymer of propylene and an olefin selected from the group consisting of ethylene and 4-10 C alpha-olefins, provided that when the olefin is ethylene, the maximum polymerized ethylene content is 10% by weight, and when the olefin is a 4-10 C alpha-olefin, the maximum polymerized content thereof is 20%, the copolymer having an isotactic index greater than 85;
- (c) a crystalline terpolymer of propylene and two olefins selected from the group consisting of ethylene and 4-8 C alpha-olefins, provided that the maximum polymerized 4-8 C alpha-olefin content is 20% by weight, and, when ethylene is one of the olefins, the maximum polymerized ethylene content is 5% by weight, the terpolymer having an isotactic index greater than 85;
- (d) an olefin polymer composition comprising:
- (i) about 10% to about 60% by weight of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) propylene and ethylene,
- (b) propylene, ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) propylene and a 4-8 C

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content of more than 85% by weight, and an isotactic index greater than 85;

(ii) about 5% to about 25% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature, and

(iii) about 30% to about 70% of an elastomeric copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene, and containing less than 70% by weight of polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature, and having an intrinsic viscosity of about 1.5 to about 4.0 dl/g,

wherein the total amount of (ii) and (iii), based on the total olefin polymer composition, is about 50% to about 90%, the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 0.4, and the composition is prepared by polymerization in at least two stages, and has a flexural modulus of less than 150 MPa; or

(e) a thermoplastic olefin comprising:

(i) about 10% to about 60% of a crystalline propylene homopolymer having an isotactic index greater than 80, or a crystalline copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer having a polymerized propylene content greater than 85% and an isotactic index of greater than 85;

(ii) about 20% to about 60% of an amorphous copolymer of monomers selected from the group consisting of (a) ethylene and propylene, (b) ethylene, propylene, and a 4-8 C alpha-olefin, and (c) ethylene and a 4-8 C alpha-olefin, the copolymer optionally containing about 0.5% to about 10% of a diene and containing less than 70% polymerized ethylene and being soluble in xylene at ambient temperature; and

(iii) about 3% to about 40% of a copolymer of ethylene and propylene or a 4-8 C alpha-olefin that is insoluble in xylene at ambient temperature,

wherein the composition has a flexural modulus of greater than 150 but less than 1200 MPa.

WO 03/014175

PCT/IB02/03082

9. The composition of claim 8 wherein the propylene polymer material is a propylene homopolymer.
10. The composition of claim 7 wherein the polymerizable chain transfer agent is an ether of allyl alcohol.
- 5 11. The composition of claim 10 wherein the ether is allyl propoxylate.
12. The composition of claim 7 wherein the grafting monomers are methyl methacrylate and methyl acrylate.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In ternational Application No PCT/IB 02/03082
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F255/02 C08F2/38		
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) IPC 7 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 217 231 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 31 December 1970 (1970-12-31) page 3, line 4-6	1-3,7,9
A	US 3 687 849 A (ABBOTT FRANKLIN PAUL) 29 August 1972 (1972-08-29) column 3, line 28-32	1
A	US 4 877 834 A (LIU CHRISTOPHER S ET AL) 31 October 1989 (1989-10-31) example 2	1
A	US 4 012 461 A (VAN BREDERODE ROBERT A) 15 March 1977 (1977-03-15) column 5, line 26-32 -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 claim or other specific 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 ** 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 **X* 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. *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2002		Date of mailing of the international search report 20/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2240, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Meulemans, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/IB 02/03082

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 07 430 C (DANUBIA PETROCHEM POLYMERE) 24 April 1997 (1997-04-24) column 4, line 38-51 ----	1
A	EP 0 866 081 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 23 September 1998 (1998-09-23) claims 8,22 ----	1
A	DE 196 29 429 A (DANUBIA PETROCHEM POLYMERE) 29 January 1998 (1998-01-29) page 4, line 10-14 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No  
 PCT/IB 02/03082

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1217231	A	31-12-1970	DE 1720256 A1 FR 1564548 A	13-04-1972 25-04-1969
US 3687849	A	29-08-1972	DE 1929811 A1 FR 2011123 A5 GB 1244435 A JP 49019112 B JP 51028288 B	08-01-1970 27-02-1970 02-09-1971 15-05-1974 18-08-1976
US 4877834	A	31-10-1989	CA 1337602 A1 US 4780230 A EP 0363501 A1	21-11-1995 25-10-1988 18-04-1990
US 4012461	A	15-03-1977	BE 844961 A1 CA 1061498 A1 DE 2635301 A1 GB 1556424 A JP 52019758 A	07-02-1977 28-08-1979 17-02-1977 21-11-1979 15-02-1977
DE 19607430	C	24-04-1997	DE 19607430 C1 EP 0792894 A2	24-04-1997 03-09-1997
EP 0866081	A	23-09-1998	JP 9157335 A JP 9176478 A EP 0866081 A1 WO 9721745 A1	17-06-1997 08-07-1997 23-09-1998 19-06-1997
DE 19629429	A	29-01-1998	DE 19629429 A1 EP 0821018 A2 US 6136926 A	29-01-1998 28-01-1998 24-10-2000



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ソン チェン キュー

アメリカ合衆国 デラウェア州 19803 ウィルミントン ブラッドレー ドライヴ 30  
F ターム(参考) 4J011 AA05 BA04 NA30 NB04

4J026 AA13 BA27 EA01 EA02 EA03 GA01 GA02