

(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2004-534125

(P2004-534125A)

(43) 公表日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

CO8J 9/04

CO8J 9/04 CES

4FO74

CO8K 5/13

CO8K 5/13

4JO02

CO8K 5/524

CO8K 5/524

CO8L 23/10

CO8L 23/10

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-507155 (P2003-507155)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月17日 (2002.6.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月22日 (2003.12.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/006635
 (87) 國際公開番号 WO2003/000753
 (87) 國際公開日 平成15年1月3日 (2003.1.3)
 (31) 優先権主張番号 PCT/EP 01/07017
 (32) 優先日 平成13年6月20日 (2001.6.20)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 503470425
 ベー・ペー・ベルギー・ナムローゼ・フェ
 ンノートシャップ
 ベルギー王国 2600 ベルケム、ウイット
 ブレイディングストラート 60-62
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発泡ポリプロピレン顆粒組成物

(57) 【要約】

100重量部当たり、揮発性化合物0.035重量部未満を含む半結晶性プロピレンポリマーに基づく発泡顆粒及びこれから作られた成形品並びにこの調製プロセス。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

100重量部当たり揮発性化合物0.035重量部未満を含有する半結晶性プロピレンポリマーである、発泡顆粒を含む組成物又はこれから作られた成形品。

【請求項 2】

100重量部当たり揮発性化合物を0.020重量部未満含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

発泡顆粒を含有する請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

100重量部当たり、500ダルトン未満の分子量を有する立体障害フェノール0.05重量部未満と、式P(OR)₃(式中、Rは、独立にアルキルラジカル又は非立体障害アリールラジカルを表す)の有機亜リン酸エステル0.05重量部未満と、を含有する請求項1~3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 5】

100重量部当たり、少なくとも500ダルトンの分子量を有する立体障害フェノール0.03~0.5重量部と、式P(OR')₃(式中、R'は、独立に、アルキルラジカル又はアリールラジカルを表し、その少なくとも一方は立体障害されている)の有機亜リン酸エステル0.3重量部以下と、を含有する請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

有機亜リン酸エステルP(OR')₃に対する少なくとも500ダルトンの分子量を有するフェノールの重量比は、1.5~10である、請求項5に記載の組成物。

【請求項 7】

プロピレンポリマーは、ホモポリマーであるか、エチレン及び4~8個の炭素原子を含む-オレフィン類から選択される少なくとも1種のコモノマーを最大50重量%含むコポリマーであるか、又はこれらの混合物である、請求項1~6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 8】

プロピレンポリマーは、エチレンを1~6モル%含むコポリマーである、請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

液体アルカン類及びシクロアルカン類から選択される炭化水素希釈剤中で、プロピレンと任意のコモノマーとをプロピレンのモル分率が多くても0.9で重合化する工程と、得られたポリプロピレンを発泡顆粒に変換する工程と、場合によっては次いで成形品に変換する工程と、を含む、請求項1~8のいずれか1項に規定したような発泡顆粒又は成形品を得る方法。

【請求項 10】

プロピレンポリマーと、4~7個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素希釈剤と、を5~60の範囲にある温度にて、0.1~4時間で、炭化水素希釈剤1g当たり0.1~5gのプロピレンポリマーの量で、接触させる工程と、該希釈剤からポリマーを分離させる工程と、次いで得られたポリプロピレンを発泡顆粒に変換する工程と、場合によってはさらに成形品に変換する工程と、を含む請求項1~8のいずれか1項に規定したような発泡顆粒又は成形品を得る方法。

【請求項 11】

重合媒体及び/又は炭化水素希釈剤からポリマーを分離し乾燥した後、該ポリマーを最終組成物の100重量部当たり、少なくとも500ダルトンの分子量を有する立体障害フェノール0.03~0.5重量部及び式P(OR')₃(式中、R'は、独立に、アルキルラジカル又はアリールラジカルを表し、その少なくとも一方は立体障害されている)の有機亜リン酸エステル0.3重量部以下と溶融混合する、請求項9又は10に記載の方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

プロピレンポリマーをガス流と、60～160の範囲にある温度にて、30分～100時間で接触させる工程と、その後、ポリプロピレンを発泡顆粒及び場合によっては成形品に変換する工程とを含む、請求項1～8のいずれか1項に規定したような発泡顆粒又は成形品を得る方法。

【請求項13】

プロピレンポリマーをガス流と接触させる前に、該ポリマーを、最終組成物100重量部当たり、少なくとも500ダルトンの分子量を有する立体障害フェノール0.03～0.5重量部及び式P(O R')₃(式中、R'は、独立に、アルキルラジカル又はアリールラジカルを表し、その少なくとも一方は立体障害されている)の有機亜リン酸エステル0.3重量部以下と溶融混合する、請求項12に記載の方法。

10

【請求項14】

プロピレンポリマーとガス流とを接触させる前に、請求項9又は10のいずれかに記載の工程を経る、請求項12又は13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡ポリプロピレン顆粒を含む組成物に関し、特に、改良された耐フォギング性を有する組成物に関する。さらに、本発明は、このような組成物を得る方法、及びこのような発泡顆粒から作られた多孔性物品に関する。

【背景技術】

【0002】

発泡顆粒から成形された多孔性物品を製造するためにプロピレンポリマーを用いることは知られている。これらの成形された多孔性物品は、軽量で、耐熱性があり、成形が容易なので、自動車やその他の車輌用の内装材として広範囲に用いられている。しかし、暑い天候下にて、プラスチック材料の幾らかの成分が蒸発し、車輌の内部ガラス表面を覆ってしまい、視界を不良とし、さらには不快な臭気を発生させることもある。フォギングとして知られるこの現象は、車輌製造者にとって憂慮の原因である。

【0003】

上記問題を解決するために、特開平6-234898(JP-A-06-234898)は、グラフトポリオレフィンとポリアミド及び特定の無機纖維、例えばガラス纖維とのブレンドを使用することを示唆する。しかし、これらのブレンドは、車輌の他の部品に用いられている慣用のプロピレンポリマーとは異なるので、容易にリサイクルできない。欧州特許公開EP-A-0905175又は特開平11-263863(JP-A-11-263863)は、硫化アルミニウム又は特定のカーボンブラックなどのフォギング阻害剤の添加を提案し、特開平11-28789(JP-A-11-028789)及び国際公開WO 00/06645は、発泡体の上に積層されている層に特定の添加剤を添加することを示唆する。しかし、多孔性物品の耐フォギング性は、まだ改良すべき余地がある。

30

【0004】

上述のことから、フォギング問題は満足するようには解決されておらず、特に上述の開示内容により解決されていない発泡ビーズから作られる多孔性物品の場合には、憂慮問題として残されている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

よって、本発明の目的は、プロピレン系発泡顆粒及びプロピレン系発泡顆粒から作られた改良された耐フォギング性を有する成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明は、第1の側面において、100重量部当たり揮発性化合物を0.035重量部未満、好ましくは0.020重量部未満含む半結晶プロピレンポリマーに基づく発泡顆粒又は該発泡顆粒から作られた成形品を提供する。

50

【0007】

別の側面において、本発明は、このような発泡顆粒又は成形品を得る方法を提供する。本方法は、液体アルカン類及びシクロアルカン類から選択される炭化水素希釈剤中で、プロピレンのモル分率が多くても0.9としてプロピレン及び任意のコモノマーを重合する工程と、次いで得られたポリプロピレンを発泡顆粒に変換する工程と、場合によってはさらに成形品に変換する工程と、を含む。本発明の別のプロセスにおいて、プロピレンポリマーを5~60の温度で0.1~4時間かけて炭化水素希釈剤1g当たりプロピレンポリマー0.1~5gの量で4~7個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素希釈剤と接触させ、次いで、発泡顆粒及び場合によっては成形品に変換する前に希釈剤から分離する。

10

【0008】

また別のプロセスにおいて、ポリプロピレンポリマーを60~160の温度にて30分~100時間の時間をかけてガス流と接触させ、その後、得られたポリプロピレンを発泡顆粒及び場合によっては成形品に変換する。

【0009】

場合によっては、上述のプロセスのうち任意のプロセスの前又は後のいずれかにて、ポリマーに熱安定性を与えるために、最終組成物100重量部当たり0.03~0.5重量部の少なくとも500ダルトンの分子量を有する立体障害フェノール及び0.3重量部以下の式P(O R')₃(式中、R'は独立にアルキルラジカル又はアリールラジカルを表し、少なくとも一方は立体障害されている)の有機亜リン酸エステルとポリマーを溶融混合してもよい。

20

【0010】

本発明のために、組成物中に含まれる揮発性化合物の含有量は、以下のように決定される。
質量15mg(±2mg)及び長さ50~60mmのストリップを成形品内部で切断し、120で1時間容器内に置いた。ストリップを横断するようにヘリウム流を15ml/minの流速で通過させて、-196に冷却して脱着した化合物を捕捉した。

30

【0011】

揮発性化合物の含有量は、FID検出器を具備するセミキャピラリカラム(カラムCP-Sil 24 CB、直径:0.53mm、長さ:15m、ヘリウムフロー:10ml/min、温度:最初の2分間は120でその後8/minで265まで上昇させた)による気相クロマトグラフによる測定で長くても40分の溶出時間を有する組成物中に捕捉された化合物の量として定義される。サンプルを調製する際に、いかなる汚染をも避ける(例えば、サンプルは指で触ってはいけない)ことが重要である。

40

【0012】

揮発性化合物は、比較的揮発度が高いので、フォギングの原因となると考えられている。よって、揮発性化合物の含有量は、できるだけ低く維持しなければならない。しかし、経済的な理由から、一般的に、組成物100重量部当たり0.0005重量部よりも高く、特に0.001重量部よりも高い。多くても0.035重量部の含有量が有利な結果を与える。多くても0.02重量部の含有量が特に好ましい。

【0013】

さらに、揮発性化合物は、主としてプロピレンポリマーに含まれている揮発性炭化水素化合物、さらにポリマー添加剤及び/又はその分解生成物により形成されると考えられている。

【0014】

揮発性炭化水素化合物は、一般に、重合反応中に形成されたプロピレンオリゴマーである。これらは、通常、9~39個の炭素原子を含む。

典型的にはポリマー中に組み込まれてポリマーの熱安定性を増強するが、しかし、分解生成物及び/又は汚染物を介して揮発性化合物の原因となる添加剤は、立体障害フェノール類及び式P(O R')₃(式中、R'は独立にアルキルラジカル又はアリールラジカルを表す

50

) の有機亜リン酸エステルを含む。しかし、特に 500 ダルトン未満の分子量を有する立体障害フェノール(フェノール(a))、及び式 P(OR)₃(式中 R 基の何れも立体障害アルキルラジカル又はアリールラジカルではない)の有機亜リン酸エステル(亜リン酸エステル(a))が、揮発性化合物の主要な原因である。

【0015】

フェノール(a)の例としては、2,4-ジメチル, 6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルパラクレゾール、及びオクチル-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを挙げることができる。亜リン酸エステル(a)の例としては、トリス(パラ-ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイトを挙げができる。

10

【0016】

したがって、100重量部当たり、このような低分子量立体障害フェノール(a)0.05重量未満及びこのような非立体障害有機亜リン酸エステル(a)0.05重量未満を含む本発明による組成物が特に好ましい。

【0017】

逆に、少なくとも500ダルトンの分子量を有する立体障害フェノール類(フェノール(b))、及び式 P(OR')₃(式中、各 R' は独立にアルキルラジカル又はアリールラジカルを示し、少なくとも1の R' は立体障害アルキルラジカル又はアリールラジカルを示す)の有機亜リン酸エステル(亜リン酸エステル(b))は、耐フォギング性に関してもっと低い不利な効果を有し、これらが添加されたものに対して有益な熱安定性を保持する。したがって、100重量部当たり、少なくとも500ダルトンの分子量を有する立体障害フェノール類(フェノール(b))0.03~0.5重量部と、式 P(OR')₃(式中、各 R' は独立にアルキルラジカル又はアリールラジカルを示し、少なくとも1の R' は立体障害アルキルラジカル又はアリールラジカルを示す)の有機亜リン酸エステル(亜リン酸エステル(b))0.3重量部以下とを含有する組成物が好ましい。

20

【0018】

フェノール(b)の含量は、通常、組成物100重量部当たり少なくとも0.05重量部である。少なくとも0.1重量部の含量が最良の結果を与える。多くても0.4重量部のフェノール(b)を含有する組成物が非常に適切である。

30

【0019】

少なくとも700ダルトンの分子量を有するフェノール類(b)が好ましい。なぜなら、これらは、安定性及び耐フォギング性がより良好に折衷しているポリマーを誘導するからである。

【0020】

このようなフェノール類(b)の例としては、ペンタエリスリチルテトラキス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及びビス(-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-エチル)スペレートを挙げることができる。

【0021】

100重量部当たり、少なくとも0.02重量部の亜リン酸エステル(b)を含む組成物が好ましい。少なくとも0.04重量部の亜リン酸エステル(b)を含有する組成物は、安定性及び耐フォギング性が良好に折衷している。さらに、亜リン酸エステル(b)の含量は、通常、多くても0.2重量部であり、多くても0.15重量部が好ましい。

40

【0022】

このような亜リン酸エステル(b)の例としては、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトを挙げることができる。

フェノール(b)及び亜リン酸エステル(b)の量は、これらの重量比が1.5~1.0の範囲にあるようなものとすることが更に好ましい。

【0023】

本発明による組成物中に用いられるプロピレンポリマーは、"Plastic Engineering" 2nd edition, R. J. Crawford, Pergamon Press (1987) p. 3-4に与えられている意味で半結

50

晶性ポリマーである。本発明において用いられるプロピレンポリマーは、一般に、プロピレンホモポリマー及びこのコポリマーから選択され、コポリマーの場合にはエチレン、4～8個の炭素原子を有する-オレフィン類及びこれらの混合物から選択される少なくとも1種のコモノマーを多くても50wt%含む。プロピレンのコポリマー類は、20mol%以下のエチレン及び/又は1-ブテンとプロピレンとのコポリマー類から選択されることが好ましい。

【0024】

1～6mol%のエチレンを含むプロピレンのコポリマー類が特に好ましい。なぜなら、これらは、発泡拳動及び成形拳動と剛性とが良好に折衷しているからである。

一方はプロピレンのホモポリマー類及び2mol%未満のエチレンを含むプロピレンのコポリマー類から選択され、他方は1～20mol%のエチレン及び/又は1-ブテンを含むプロピレンのコポリマー類から選択される2種の異なるプロピレンポリマー類の混合物もまた有利に用いることができる。10

【0025】

本明細書において言及されているコモノマー含量は、200μmプレスフィルムに変換されたポリマーにおけるフーリエ変換IR分光分析により決定される。732cm⁻¹及び720cm⁻¹での吸収バンドは、エチレン含量を決定するために用いられ、767cm⁻¹での吸収バンドは1-ブテン含量を決定するために用いられる。

【0026】

本発明による組成物に用いられるプロピレンポリマーは、一般に、230で2.16kgのロードでASTM D 1238(1986)に準拠して測定したメルトフローインデックス(MFI)が、0.3～30g/10minの範囲にある。この値は、少なくとも1g/10minであることがより好ましい。多くても20g/10minの値が満足する結果を与える。プロピレンポリマーが上述のように異なるプロピレンポリマー類の混合物である場合、ポリマー類は異なるMFIを有するものでもよい。20

【0027】

本発明による組成物は、必要に応じて、安定化剤、顔料、着色剤、フィラー、難燃剤、静電防止剤、防酸剤、潤滑剤、滑り促進剤などの他の慣用の添加剤を含むものでもよい。好ましくは、これらの添加剤は、上述の条件を満足するような量で添加される。防酸剤及び潤滑剤が特に好ましい。これらの含量は、通常、組成物100重量部当たり、0.05～0.2重量部である。他の好ましい添加剤は、3,3'-チオ-ビスプロピオン酸又はジラウリルチオジプロピオネットなどのチオ相乗剤である。これらの添加剤は、通常、組成物100重量部当たり0.001～0.5重量部の量で用いられる。30

【0028】

好ましくは、本発明による組成物は、上述のプロピレンポリマー類だけをポリマーとして含む。プロピレンポリマーがグラフト化も架橋もされていない組成物は、特性が良好に折衷されているので、通常、好ましい。

【0029】

本発明による組成物は、独立に又は組合せて操作されてもよい下記のプロセスの一つにより、好ましく得られる。

第1のプロセスによれば、プロピレンポリマーは、ポリマーがわずかな揮発性炭化水素化合物と共に働くような重合化条件を用いて得られる。このような条件の例としては、液体アルカン類及びシクロアルカン類から選択される炭化水素希釈剤中で、プロピレンのモル分率が多くても0.9であるプロピレン及び他の任意のコモノマーの重合化を挙げることができる。希釈剤は、通常、ヘキサン又はヘプタンである。温度及び圧力は、当業者により通常用いられるものでよい。50～90の間の温度及び10～30気圧の間の圧力が特に適切である。触媒系は、十分に生産性があるものとして及びプロピレンをアイソタクチック形態で立体特異的に重合化して所望のコモノマーを組み入れることができるものとして知られている任意の触媒系でよい。このような重合化反応により製造されるプロピレンポリマーは、次いで、濾過又は遠心分離などの任意の公知の技術によって重合化媒体か40

ら分離され、通常は重合化希釈剤を排除するために乾燥される。重合化希釈剤の含量が0.1wt%未満、特に0.01wt%未満となるまでポリマーを乾燥することが特に有利である。好ましくは、乾燥は、70～110の温度で行われる。乾燥時間は、温度に依存する。通常は、0.1～2時間であり、好ましくは0.25～1時間である。乾燥させたプロピレンポリマーは次いで、通常は、上述の添加剤と溶融ブレンドされる。溶融ブレンドは、任意の公知の技術によって行われる。例えば、最初に周囲温度にて行い、次にプロピレンポリマーの融点を超える温度にて、例えば機械的ミキサー又はエクストルーダ内で混合する。第2ステージの温度は、一般に、100～300であり、特に160～260である。別の方法は、添加剤を既に溶融されたポリマーに導入する工程を含む。第1の技術により進めることができが好ましい。ポリマーは、後述する態様にて、最終的に発泡顆粒に変換される。

10

【0030】

本発明による組成物の調製の他の方法は、揮発性化合物の除去を含む。このような除去の運転条件（温度、時間及び圧力）は、プロピレンポリマーの溶融及び／又は分解を避けるようなものである。

【0031】

2種の実施形態が特に良好な結果を与える。

第1の実施形態によれば、プロピレンポリマーは、5～60で、0.1～4時間、4～7個の炭素原子を含む脂肪族又は脂環式炭化水素希釈剤と、炭化水素希釈剤1g当たり0.1～5gのポリマーの量で接触させられ、次いで希釈剤から分離される。プロピレンポリマーと炭化水素希釈剤との接触は、一般に $10^5 \sim 3 \times 10^5$ Paの圧力で行われる。温度は、好ましくは、10～60の範囲であり、15～40の温度が最良の結果を与える。プロピレンポリマー対炭化水素希釈剤の比率は、典型的には0.2～1であり、0.25～0.75の比率が合理的な費用で最良の結果を与える。この処理時間は、0.2～2時間が有益であり、0.3～1時間が最良の折衷策である。プロピレンポリマーは、濾過又は遠心分離などの任意の公知のプロセスによって、炭化水素希釈剤から分離することができる。通常、経済的な理由により、濾過が選ばれる。こうして得られたプロピレンポリマーを、次いで、任意の公知のプロセスによって普通に乾燥する。好ましくは、乾燥は、70～120の温度で行われる。乾燥の時間は温度に依存する。通常は、0.1～2時間であり、好ましくは0.25～1.5時間である。処理されたプロピレンポリマーは、次いで、上述の添加剤と混合されることが有益である。混合条件（濃度、温度など）は、典型的には、重合化により得られたプロピレンポリマーに関して上述したような条件である。次いで、ポリマーを後述するように発泡顆粒に変換する。

20

30

40

【0032】

第2の実施形態によれば、最初に、プロピレンポリマーを上述の添加剤と一緒に溶融混合して、顆粒を得る。これらの顆粒を熱い空気流又は蒸気を含むガス流又は純粋な蒸気のいずれであってもよいガス流と、60～160の温度で、30分～100時間で接触させる。蒸気を含むガス流によるプロピレンポリマーの処理は、良好な結果を与える。この特定の場合において、ガス流は、一般に、窒素又は空気を含む。このプロセスの温度は、一般に少なくとも70であり、より正確には少なくとも80であり、少なくとも90の値が最も一般的である。温度は、好ましくは120以下である。良好な結果は、温度が約100である場合に得られる。この処理の時間は、通常は80時間を超えず、より好ましくは60時間を越えない。処理が蒸気を含むガス流で行われる場合には、蒸気の総量は一般に、プロピレンポリマーの1kg当たり少なくとも0.01kgであり、好ましくは少なくとも0.05kgであり、より好ましくは少なくとも0.1kgである。蒸気の量は、好ましくはポリマー1kg当たり蒸気20kg以下であり、最も頻繁には10kg以下であり、より好ましくは5kg以下である。処理後、顆粒を発泡顆粒に変換する。このプロセスは、本発明の他の2種のプロセスのいずれか一方の後に行われると、特に有益である。

【0033】

50

本発明者らは、上述のプロセスのうち任意のプロセスを用いることにより、100部当たり0.035部未満の揮発性化合物を有し、従って良好な耐フォギング性を有する発泡ポリプロピレン顆粒を得ることができる、ことを見出した。

【0034】

一般に、ポリマーの後処理は、連続又はバッチ式で行うことができる。ポリマー処理に用いられる装置は、重合化により得られたポリマー、炭化水素希釈剤又はガス流が導入され得る任意の容器 (receptacle) でよい。

【0035】

プロピレンポリマー及び添加剤の溶融ブレンドは、十分に高い剪断速度を与えて、プロピレンポリマーの溶融を引き起こす目的を有するとして知られている任意の装置内で行うことができる。ゆえに、外部ミキサー及び内部ミキサーで行うことが可能である。内部ミキサーが最も適切であり、その中でもエクストルーダーが最も好ましい。

【0036】

上述のプロセスに用いられる添加剤は、通常、プロピレンポリマー100重量部当たり、0.03～0.5重量部のフェノール (b) 及び0.3重量部以下の亜リン酸エステル (b) の量で存在する。

【0037】

本発明の組成物に関して上述したところに従い、これらの添加剤の好ましい量及び他の添加剤の量を用いることができる。

本発明の発泡顆粒は、自動車産業において典型的に用いられる多孔性物品の製造に、特に適切である。改良された耐フォギング性ゆえに、本発明の組成物は、自動車産業において、特にダッシュボード、サンバイザー、ヘッドレストなどの車内装飾材（インテリアトリム）又は天井やドアなどの内装材として、成功裡に用いられる。耐フォギング性の改良は、プロピレンポリマーの機械的特性及び化学的特性（及び特に長時間熱安定性）の損失及び改変なしに得られる点に留意すべきである。

【0038】

発泡顆粒製品及びその後の多孔性物品への成形は、米国特許U.S. 6077875、欧州特許EP 0317995及び米国特許U.S. 4626555に記載されているような慣用の態様で行うことができる。

【0039】

例えば、ポリプロピレン発泡顆粒は、プロピレン樹脂の粒子を閉鎖型容器内の水などの分散媒に分散させ、この閉鎖型容器に加圧しながら発泡剤を供給し、分散物を加熱攪拌し、次いで容器の内部圧力よりも低い圧力下、通常は周囲圧力で樹脂粒子及び分散媒を容器から解放し、こうして樹脂粒子を発泡させる工程を含むプロセスにより製造することができる。このとき、容器の内部温度は〔樹脂の融点 - 20〕～〔樹脂の融点 + 10〕であることが好ましい。発泡圧力は、発泡顆粒の所望の発泡速度に、及び用いられるベース樹脂及び発泡剤に依存し、通常は5～60barである。

【0040】

本発明の発泡顆粒の製造用の樹脂粒子は、例えば、エクストルーダーからの溶融樹脂をストランドに伸張させ、ストランドを切断することにより得ることができる。粒子の質量は、典型的には0.1～30mgであり、好ましくは0.2～10mgである。

【0041】

分散媒は、水に限定されず、樹脂粒子を溶解させない任意の媒体を用いることができる。分散媒の量は、樹脂粒子100重量部当たり、一般に100～1000重量部であり、好ましくは150～500重量部である。

【0042】

上述のプロセスにおいて用いられる発泡剤としては、有機及び無機の発泡剤を挙げることができる。有機発泡剤の例としては、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロブタン、シクロペンタンなどの脂環式炭化水素；及びクロロフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテ

10

20

30

40

50

トラフルオロメタン、メチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライドなどのハロゲン化炭素；の単独又は2種以上の組合せを挙げることができる。無機発泡剤の例としては、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム及び空気を挙げることができる。これらの発泡剤は、任意の組合せで用いることができる。

【0043】

発泡剤の量は、発泡顆粒の発泡速度に、及び用いられるベース樹脂及び発泡剤に依存する。しかし、この量は、一般的に、ポリプロピレン粒子100重量部当たり、有機発泡剤については約5～50重量部、無機発泡剤については約0.5～30重量部である。

【0044】

分散剤は、一般に、分散媒に添加される。分散剤の例としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、カオリン、マイカ、クレイなどの無機懸濁剤の微粒子を挙げることができる。分散剤が用いられる場合には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、オレフィン硫酸ナトリウム又はナトリウムジアルキルスルホスクシナートなどのアニオン性界面活性剤が、組合せでの分散助剤として添加されることが多い。通常、分散剤の量は、樹脂粒子100重量部当たり、0.1～2重量部であり、分散助剤の量は樹脂粒子100重量部当たり0.0001～0.2重量部である。

【0045】

上述のプロセスにより得られた発泡顆粒は、内圧をかける加圧空気による加圧処理に供され、次いで蒸気又は加熱された空気で加熱されることで、より高い発泡速度を有する顆粒に変換される。

【0046】

本発明による発泡顆粒は、通常、10～300kg/m³の嵩密度を有する。
本発明の発泡顆粒から作られる多孔性物品又は成形品は、任意の公知の加熱成形方法を用いて、発泡顆粒を成形することにより得られる。一般に、発泡顆粒は、型に注入されて蒸気などで加熱され、こうして溶融結合されて、発泡成形品を得る。必要であれば、ビーズの内圧を上昇させるために、型に添加する前に、発泡顆粒を加圧処理に供してもよい。加圧処理は、一般に、圧力タンク内で発泡ビーズを空気で加圧することによって行われる。

【実施例1】

【0047】

(比較例)

以下のエチレン・プロピレンランダムコポリマーをベース樹脂として用いた。

- ・エチレン含量：2.3wt%

- ・融点：145.2

- ・MFI：9.8g/10min

このエチレン・プロピレンランダムコポリマーをテトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマート)]メタン(Irganox(登録商標)1010)2g/kgと、2,6-ジ-t-ブチルパラ-クレゾール(BHT)0.3g/kgと、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(Ultranol(登録商標)626)1g/kgと、エルカ酸アミド(crodamide(登録商標)ER)0.6g/kgと、ステアリン酸カルシウム1g/kgと、をブレンドした。混合物をエクストルーダー内で溶融混練し、溶融物をストランドに押し出した。ストランドを水中で急冷して、ペレタイザーで切断して、1.7mg/ペレットの平均質量を有するミニペレット(樹脂粒子)を形成した。

【0048】

こうして得られた樹脂粒子100重量部と、分散剤としてのカオリン1.4重量部と、界面活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.18重量部と、をオートクレーブ中で、水700重量部に分散させた。分散物を加熱速度3/minで146まで攪拌しながら加熱した。その後、分散物を加熱速度0.2/minで152まで加熱

10

20

30

40

50

して、152にて16分間保持した。その間に、二酸化炭素をオートクレーブに供給して、オートクレーブ内の圧力を30barとなるように制御した。次いで、容器をその一端で開けて、周囲圧力下で樹脂粒子及び水を解放し、一方、オートクレーブには高圧空気を導入し、こうして樹脂粒子を発泡させて発泡顆粒を得た。次に、発泡顆粒をそのまま室温及び周囲圧力下で24時間静置して、発泡顆粒の内圧を周囲圧力と同じになるようにした。このエージングプロセスの後、発泡顆粒の見かけ密度は35g/lであった。

【0049】

次いで、発泡顆粒を圧力容器内に置いて、2.5barの圧力の空気で圧縮し、圧縮された発泡ビーズを300mm×400mm×80mmの内寸を有する型に入れて、2.2barの蒸気圧を有する蒸気で予熱し、次いで、3.2barの蒸気圧を有する蒸気で加熱して、10発泡顆粒を発泡成形して成形品を得た。成形品を60、周囲圧力にて、24時間、エージングした。こうして得られた物品は、63g/lの密度を有し、揮発性化合物含量は1140mg/kg(100重量部当たり0.114重量部)であった。

【実施例2】

【0050】

(比較例)

エチレン-プロピレンランダムコポリマーをIrganox(登録商標)1010製品2g/kgと、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos(登録商標)168)0.5g/kgと、ジステアリルチオジプロピオナート2g/kgと、ヒドロタルサイト0.5g/kgとをブレンドした点を除いて、実施例1を繰り返した。20

【0051】

この組成で製造された発泡顆粒は、34g/lの見かけ密度を有し、発泡顆粒で製造された最終成形品は、61g/lの密度及び揮発性化合物含量796mg/kg(100重量部当たり0.080重量部)を有していた。

【実施例3】

【0052】

発泡顆粒への形成前に、ミニペレット(樹脂粒子)を100にて15時間、蒸気流(組成物1kg当たり蒸気0.5kg)と接触させた以外は、実施例2を繰り返した。

この組成物から製造された発泡顆粒は、35g/lの見かけ密度を有し、発泡顆粒で製造した最終成形品は、密度59g/l及び揮発性化合物含量326mg/kg(100重量部当たり0.033重量部)を有していた。30

【実施例4】

【0053】

最初に、エチレン-プロピレンランダムコポリマー粉末を30で1時間にわたり、ヘキサン(ヘキサン1kg当たり樹脂0.5kg)と接触させた以外は、実施例2を繰り返した。

【0054】

この組成物から最終的に製造された発泡顆粒は、35g/lの見かけ密度を有し、発泡ビーズで製造した最終成形品は密度61g/l及び揮発性化合物含量99mg/kg(100重量部当たり0.010重量部)を有していた。40

【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
3 January 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/000753 A1(51) International Patent Classification⁵: C08F 10/06. (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/EP02/06635

(22) International Filing Date: 17 June 2002 (17.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PCT/EP 01/07017 20 June 2001 (20.06.2001) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): POLYPROPYLENE BELGIUM (N.V.) [B1/B2]; Scheldelaan, 480, B-2040 Antwerpen (Antwerp) (B1).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TU, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:
— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DELAITE, Emmanuel, Michel [BE/B2]; Rue d'Ursel 10, B-7090 Braine-Le-Comte (BE). CUYPER, Herve, Joseph, Gishain [BE/B2]; Avenue des Fouvettes 1, B-1341 Ceroux-Mousny (B1).

(74) Agent: PREECE, Michael; BP International Limited, Patents & Agreements, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).

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.



A1

WO 03/000753 A1

(54) Title: EXPANDED POLYPROPYLENE GRANULE COMPOSITION

(57) Abstract: Expanded granules or a moulded article made therefrom, based on semicrystalline propylene polymer comprising, per 100 parts by weight, less than 0.035 parts by weight of volatile compounds and processes for its preparation.

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

EXPANDED POLYPROPYLENE GRANULE COMPOSITION

The present invention relates to a composition comprising expanded polypropylene granules and particularly to a composition having an improved resistance to fogging. It also relates to a process for obtaining such compositions, and to cellular articles fashioned from such expanded granules.

5 It is known to use propylene polymers for manufacturing moulded cellular articles from expanded granules. These moulded cellular articles are widely used as interior materials for automobiles and other vehicles since they are light in weight, heat resistant and easy to mould. However, in hot weather some components of the plastic materials evaporate, and can coat the interior glass surfaces of vehicles causing
10 deterioration of visibility and even an offensive odour. This phenomenon, known as fogging, is a cause of concern for the automotive manufacturers.

In order to address the above problem, JP-A-06-234898 suggests the use of blends of grafted polyolefin with polyamide and specific inorganic fibres such as glass fibre. However these blends, being different from the conventional propylene
15 polymers used in the other parts of the vehicle, are not easily recycled. EP-A-0905175 or JP-A-11-263863 proposes the addition of fogging inhibitors such as aluminium sulfate or specific carbon blacks, and JP-A-11-028789 and WO 00/06645 suggest the addition of specific additives to the layers laminated onto the foamed articles.
However the fogging resistance of cellular articles still needs to be improved.
20 From above it appears that the fogging problem is not satisfactorily solved and remains a concern, particularly for cellular articles made from expanded beads which are not addressed by the above mentioned disclosures.

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

Accordingly, the aim of the present invention is to provide a polypropylene based expanded granule and moulded article made therefrom having an improved fogging resistance.

The present invention therefore provides in a first aspect expanded granules or a moulded article made therefrom based on semi-crystalline propylene polymer, comprising, per 100 parts by weight, less than 0.035 parts by weight of volatile compounds, preferably less than 0.020 parts by weight of volatile compounds.

In a further aspect, the invention provides a process for obtaining such expanded granules or a moulded article, comprising the steps of polymerising propylene and any comonomer(s) in a hydrocarbon diluent chosen from liquid alkanes and cycloalkanes, wherein the molar fraction of propylene is at most 0.9, and then converting the resultant polypropylene into expanded granules and optionally then into a moulded article. In an alternative process of the invention, a propylene polymer is contacted with an aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbon diluent containing from 4 to 15 carbon atoms at a temperature in the range of 5 to 60°C for a period of from 0.1 to 4 hours in an amount of from 0.1 to 5g of propylene polymer per 1g of hydrocarbon diluent, and then separated from said diluent, before being converted into expanded granules and optionally then into a moulded article.

In a further alternative process, a polypropylene polymer is brought into contact with a gas stream at a temperature in the range of 60 to 160 °C for a duration from 30 minutes to 100 hours, after which the resultant polypropylene is converted into expanded granules and optionally then into a moulded article.

Optionally either before or after any of the above processes, the polymer may be melt mixed with, per 100 parts by weight of the final composition, from 0.03 to 0.5 parts by weight of sterically hindered phenol having a molecular weight of at least 500 daltons, and up to 0.3 parts by weight of an organic phosphite of the formula $P(OR')_3$ wherein each R' independently represents an alkyl or aryl radical at least one of which is sterically hindered, in order to provide thermal stability to the polymer.

For the purposes of the present invention, the content of volatile compounds contained in a composition is determined as follows:

A strip weighing 15 mg (+/- 2 mg) and 50 – 60 mm long is cut inside the moulded article and placed in a vessel at 120°C for one hour. A helium stream is

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

passed across the strip at a flow rate of 15 ml/min before being cooled at -196°C to trap the desorbed compounds.

- The content of volatile compounds is defined as the quantity of compounds trapped in the composition which have an elution time of at most 40 minutes as
- 5 determined by gas phase chromatography by means of a semi capillary column equipped with a FID detector (column CP-Sil 24 CB, diameter : 0.53mm, length : 15m, helium flow: 10 ml/min, temperature : 120°C during the 2 first minutes, then increase at 8°C/min to 265°C). When preparing the samples, it is important to avoid any contamination (for example, the samples must not be touched with the fingers).
- 10 It is believed that the volatile compounds contribute to the fogging because of their relatively high volatility. Accordingly their content should be maintained as low as possible. For economic reasons, however, it is generally higher than 0.0005, particularly higher than 0.001 part by weight per 100 parts by weight of composition. A content of at most 0.035 parts by weight gives advantageous results. A content of at 15 most 0.02 parts by weight is particularly preferred.

It is further believed that the volatile compounds are mainly formed by volatile hydrocarbon compounds contained in the propylene polymer, and also by the polymer additive(s) and/or by the degradation products thereof.

- 20 The volatile hydrocarbon compounds are generally oligomers of propylene formed during the polymerisation reaction. They usually contain from 9 to 39 carbon atoms.

Additives which are typically incorporated in the polymer to enhance the thermal stability of the polymer, but which contribute to the volatile compounds through their degradation product(s) and/or contaminants, include sterically hindered 25 phenols, and organic phosphites of the formula P(OR)₃ wherein each R represents independently alkyl or aryl radicals. However it is specifically those sterically hindered phenols which have a molecular weight lower than 500 daltons (phenol (a)), and those organic phosphites of the formula P(OR)₃ in which none of the R groups is a sterically hindered alkyl or aryl radical (phosphite (a)), which contribute most significantly to the 30 volatile compounds.

Examples of phenol (a) are 2,4-dimethyl,6-tert-butylphenol, 2,6-diterbutyl para cresol, and octyl beta-(3,5-diterbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionate. Examples of

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

phosphite (a) are tris(para-nonylphenyl)phosphite and
distearyl/pentaerythritol diprophite.

- Accordingly, compositions according to the invention containing, per 100 parts by weight, less than 0.05 parts by weight of such low molecular weight sterically hindered phenols (a) and less than 0.05 parts by weight of such non-sterically-hindered organic phosphites (a) are particularly preferred.

Conversely, it has been found that sterically hindered phenols having a molecular weight of at least 500 daltons (phenol (b)), and organic phosphites of the formula $P(OR')_3$ wherein each R' represents independently alkyl or aryl radicals of which at least one R' represents a sterically hindered alkyl or aryl radical (phosphite (b)), have a much lower adverse effect in terms of fogging resistance, whilst retaining the beneficial thermal stabilisation properties for which they are added. Accordingly, compositions containing, per 100 parts by weight, from 0.03 to 0.5 parts by weight of sterically hindered phenols having a molecular weight of at least 500 daltons (phenol (b)), and up to 0.3 parts by weight of organic phosphites of formula $P(OR')_3$ wherein each R' represents independently alkyl or aryl radicals providing that at least one R' represents a sterically hindered alkyl radical (phosphite (b)), are preferred.

The content of phenol (b) is usually of at least 0.05 parts per 100 parts of the composition. Contents of at least 0.1 part give the best results. Compositions containing at most 0.4 part of phenol (b) are very suitable.

The phenols (b) having a molecular weight of at least 700 daltons are preferred because of they lead to polymers having a better compromise of stability and fogging resistance.

Examples of such phenols (b) are the pentaerythritol tetrakis(3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphenyl) propionate and the bis(beta-3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphenyl-ethyl)succinate.

Compositions containing, per 100 parts by weight, at least 0.02 part per 100 parts of phosphite (b) are preferred. Compositions containing at least 0.04 part of phosphite (b) have a good compromise of stability and fogging resistance. The content of phosphite (b) is furthermore usually at most 0.2, preferably at most 0.15 parts by weight.

An example of such phosphites (b) is tris(2,4-ditertbutylphenyl) phosphite.

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

It is moreover preferable that the amounts of phenol (b) and of phosphite (b) are such that their weight ratio is in the range of 1.5 to 10.

The propylene polymers used in the composition according to the invention are semi-crystalline polymers in the sense of the meaning given in "Plastic Engineering"

- 5 2nd edition, R.J. Crawford, Pergamon Press (1987) pages 3 and 4. The propylene polymers used in the present invention are generally chosen from the propylene homopolymers and the copolymers of this latter containing at most 50 weight % of at least one comonomer chosen from ethylene and α -olefins containing from 4 to 8 carbon atoms and their mixtures. The copolymers of propylene are preferably chosen from

10 copolymers of propylene with up to 20 mol % ethylene and/or 1-butene.

Copolymers of propylene containing from 1 to 6 mol % of ethylene are particularly preferred because they provide a good compromise between expansion and moulding behaviour and rigidity.

Mixtures of two different propylene polymers chosen, on the one hand, from 15 homopolymers of propylene and copolymers thereof containing less than 2 mol % of ethylene and, on the other hand, from copolymers of propylene containing from 1 to 20 mol % of ethylene and/or 1-butene may also be advantageously used.

20 The comonomer contents mentioned in the present description are determined by Fourier transform IR spectroscopy on the polymer converted into a 200 μm pressed film. It is the absorption bands at 732 and 720 cm^{-1} that are used to determine the ethylene content and the absorption band at 767 to determine the 1-butene content.

25 The propylene polymer used in the composition according to the invention has generally a melt flow index (MFI), measured according to ASTM D 1238 (1986) under a load of 2.16 kg at 230°C in the range from 0.3 to 30 g/10 min. This value is more preferably at least 1 g/10 min. Values of at most 20 g/10 min give satisfactory results. When the propylene polymer is a mixture of different propylene polymers as disclosed hereabove, the polymers may have different MFI.

30 The compositions according to the invention may comprise, if required, other conventional additives such as stabilizers, pigments, colourants, fillers, fire retardants, antistatic agents, antiacid agents, lubricants, slip-promoting agents, etc. Preferably these additives are added in amounts such that the above mentioned conditions are satisfied. Antiacid agents and lubricants are specially preferred. Their contents are

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

usually of from 0.05 to 0.2 part by weight per 100 parts of the composition. Other preferred additives are the thiosynergists such as 3,3'-thio-bis propanoic acid or the dilauryl thiodipropionate. These additives are usually used in quantities of 0.001 to 0.5 part per 100 parts of the composition.

- 5 Preferably the composition according to the invention contains by way of polymers only the propylene polymer(s) defined hereabove. Compositions in which the propylene polymer(s) is (are) neither grafted nor cross-linked are usually preferred due to a better compromise of properties.

The composition according to the invention is preferably obtained by one of the
10 following processes, which may be operated independently or in combination.

According to a first process, a propylene polymer is obtained by using polymerisation conditions chosen such that the polymer incorporates few volatile hydrocarbon compounds. An example of such conditions is the polymerisation of the propylene and of the optional comonomer(s) in a hydrocarbon diluent chosen from
15 liquid alkanes and cycloalkanes wherein the molar fraction of propylene is at most 0.9. The diluent is usually hexane or heptane. The temperature and pressure are those generally used by the man skilled in the art. Temperatures between 50 and 90°C and pressures between 10 and 30 atmospheres are particularly suitable. The catalytic system may be any catalytic system known to be sufficiently productive and
20 stereospecific permitting the propylene to be polymerised in isotactic form and capable of incorporating the desired comonomer(s). The propylene polymer produced by said polymerisation reaction is then separated from the polymerisation medium by any known techniques such as filtration or centrifugation and usually dried to eliminate the polymerisation diluent. It is particularly advantageous that the polymer is dried until
25 the content of polymerisation diluent is less than 0.1, specifically less than 0.01 weight %. Preferably the drying is carried out at a temperature of from 70 to 110°C. The duration of the drying depends on the temperature. It is usually from 0.1 to 2 h, preferably from 0.25 to 1 h. The dried propylene polymer is then usually melt blended with the additives mentioned hereabove. The melt blending is carried out by any
30 known techniques. It may be for example first carried out at ambient temperature followed by a second mixing at a temperature above the melting point of the propylene polymer, for example in a mechanical mixer or in an extruder. The temperature of the

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

second stage is generally from 100 to 300°C, in particular from 160 to 260°C. An alternative method comprises introducing the additives into the already molten polymer. It is preferred to proceed according to the first technique. The polymer is finally converted into expanded granules in the manner described later.

- 5 Other ways for the preparation of the composition according to the invention involve the removal of the volatile compounds. The operating conditions (temperature, duration and pressure) of such removal are such that the melting and/or the degradation of the propylene polymer are avoided.

Two embodiments give particularly good results.

- 10 According to the first embodiment, a propylene polymer is brought into contact with an aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbon diluent containing from 4 to 7 carbon atoms at a temperature in the range of 5 to 60°C for a period of 0.1 to 4 h in an amount of from 0.1 to 5 g of polymer per g of hydrocarbon diluent, and then separated from said diluent. The contact of the propylene polymer and the hydrocarbon diluent is
15 generally carried out at a pressure of 10^5 to 3×10^5 Pa. The temperature is preferably in the range of 10 to 60°C, temperatures of 15 to 40°C giving the best results. The ratio of the propylene polymer to the hydrocarbon diluent is typically 0.2 to 1, with a ratio of from 0.25 to 0.75 giving the best results at reasonable costs. The duration of said treatment is advantageously from 0.2 to 2 h; with 0.3 to 1 h giving the best
20 compromise. The propylene polymer can be separated from the hydrocarbon diluent by any known process such as filtration or centrifugation. Filtration is usually chosen for economic reasons. The propylene polymer thus obtained is then normally dried by any known process. Preferably the drying is carried out at a temperature of from 70 to 120°C. The duration of the drying depends on the temperature. It is usually from 0.1
25 to 2 h, preferably from 0.25 to 1.5 h. The treated propylene polymer is then advantageously mixed with the above mentioned additives. The mixing conditions (concentrations, temperature etc) are typically those described hereinabove with respect to the propylene polymer issued from the polymerisation. The polymer is then converted into expanded granules as described later.
- 30 According to the second embodiment, a propylene polymer is first melt mixed with the additive(s) described hereinabove to obtain granules. These granules are contacted with a gas stream which may be a stream of either hot air, or a gas containing

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

steam, or pure steam, at a temperature of from 60 to 160°C for a duration of from 30 minutes to 100 hours. Treatment of the propylene polymer with a gas stream containing steam gives good results. In this specific case, the gas stream generally comprises nitrogen or air. The temperature of this process is generally at least 70°C

5 and more precisely at least 80°C, values of at least 90°C being the most common. The temperature is preferably no more than 120°C. Good results are obtained when the temperature is approximately 100°C. The duration of said treatment does not usually exceed 80 hours and more particularly 60 hours. When the treatment is carried out with a gas stream containing steam, the total amount of steam is generally at least 0.01

10 kg, and preferably at least 0.05 kg and more particularly at least 0.1 kg per kg of propylene polymer. The amount of steam is preferably no more than 20 kg, most often less than or equal to 10 kg and more particularly less than or equal to 5 kg of steam per kg of polymer. After treatment, the granules are converted into expanded granules.

This process is particularly advantageous if performed after either one of the other two

15 processes of the invention.

We have found that by employing any of the above processes, it is possible to obtain expanded polypropylene granules which have less than 0.035 parts per 100 of volatile compounds, and which consequently have good anti-fogging properties.

Generally the post-treatment of the polymer may be carried out continuously or
20 batchwise. The device(s) used for the polymer treatments may be any receptacle into which the polymer issued from the polymerisation, the hydrocarbon diluent or the gas stream are introduced.

The melt blending of the propylene polymer and the additives is carried out in any device known for that purpose giving a sufficiently high shear rate to induce the
25 melting of the propylene polymer. It is thus possible to work with external and internal mixers. Internal mixers are the most appropriate and amongst them extruders are the most preferred.

The additives used in the above described process are usually present in an amount of at least 0.03 to 0.5 parts by weight of the phenol (b), and up to 0.3 parts by
30 weight of the phosphite (b) per 100 parts by weight of the propylene polymer.

The preferred quantities of these additives and the quantity of the other additives that may be used are in accordance with those described hereinabove with

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

respect of the composition of the invention.

The expanded granules of the invention are particularly suitable for the manufacture of cellular articles, which are typically used in the automotive industry.

Due to their improved resistance to fogging, the compositions of the present invention

- 5 may be successfully used in the automotive industry and particularly as interior trim such as dashboards, sunvisors, headrests, or interior materials for the ceiling or the doors. It should be furthermore noted that the improvement of fogging resistance is obtained without loss and even without modifications to the mechanical and chemical properties of the propylene polymer (and especially the long term thermal stability).

10 The production of expanded granules and the subsequent moulding thereof into cellular articles can be carried out in a conventional manner such as described in US 6077875, EP 0317995 and US 4626555.

For example, polypropylene expanded granules can be produced by a process comprising dispersing particles of the polypropylene resin in a dispersion medium such

15 as water in a closed vessel, feeding a blowing agent into the closed vessel while pressurizing, heating and stirring the dispersion, and then releasing the resin particles and the dispersion medium from the vessel under a pressure lower than the internal pressure of the vessel, generally under atmospheric pressure, thereby expanding the resin particles. At this time, it is preferred that the internal temperature of the vessel be
20 from [the melting point of the resin - 20°C] to [the melting point of the resin + 10°C]. The expansion pressure depends on the desired expansion ratio of the expanded granules and on the base resin and foaming agent used and is usually from 5 to 60 bars.

The resin particles for the production of the expanded granules of the present invention can be obtained, for example, by extruding the molten resin from the

25 extruder into a strand and cutting the strand. The weight of the particles is typically 0.1 to 30 mg, preferably from 0.2 to 10 mg.

The dispersion medium is not limited to water and any medium may be used which does not dissolve the resin particles. The amount of dispersion medium is generally from 100 to 1000 parts by weight, preferably from 150 to 500 parts by weight
30 per 100 parts by weight of the resin particles.

The foaming agent used in the above-described process includes organic and inorganic foaming agents. Examples of organic foaming agents include aliphatic

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

- hydrocarbons such as propane, butane, pentane, hexane, heptane, etc.; alicyclic hydrocarbons such as cyclobutane, cyclopentane, etc.; and halogenated hydrocarbons such as chlorofluoromethane, trichlorofluoromethane, dichlorodifluoromethane, dichlorotetrafluoromethane, methyl chloride, ethyl chloride, methylene chloride, etc.;
- 5 either alone or in combinations of two or more thereof. Examples of the inorganic foaming agent include nitrogen, carbon dioxide, argon, helium and air. These foaming agents may be used in any combination.

The amount of the foaming agent depends on the expansion ratio of the expanded granules and on the base resin and foaming agent used. However, the 10 amount is generally about 5 to 50 parts by weight for the organic foaming agent or about 0.5 to 30 parts by weight for the inorganic foaming agent, per 100 parts by weight of the polypropylene particles.

A dispersing agent is generally added to the dispersion medium. Examples of the dispersing agent include fine particles of inorganic suspending agents such as 15 aluminium oxide, titanium oxide, calcium carbonate, calcium tertiary phosphate, basic magnesium carbonate, basic zinc carbonate, kaolin, mica, clay, etc. When a dispersing agent is used, an anionic surfactant such as sodium dodecylbenzenesulphonate, sodium alkylsulphonate, sodium alkylsulphates, sodium olefin sulphates or sodium dialkylsulphosuccinates is often added as a dispersion aid in combination. Usually, the 20 amount of the dispersing agent is from 0.1 to 2 parts by weight per 100 parts by weight of the resin particles, and the amount of dispersion aid is from 0.0001 to 0.2 part by weight per 100 parts by weight of the resin particles.

The expanded granules obtained by the process described above can be converted into granules having a higher expansion ratio by subjecting them to a 25 pressurizing treatment with pressurized air to apply an internal pressure thereto, and then heating them with steam or heated air.

The expanded granules according to the present invention generally have a bulk density ranging from 10 to 300 kg/m³.

The cellular or moulded articles made from the expanded granules of the 30 present invention can be obtained by moulding the expanded granules using any known heating and moulding method. Generally, the expanded granules are poured into a mould and heated with steam or the like, whereby they are fusion-bonded to obtain an

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

expansion-moulded article. If required, the expanded granules are subjected to a pressurizing treatment prior to their addition to the mould to increase the internal pressure of the beads. The pressurizing treatment is generally carried out by pressurizing the foamed beads with air in a pressure tank.

5 EXAMPLE 1 (comparative)

The following ethylene-propylene random copolymer was used as a base resin :

- Ethylene content : 2.3 weight %
- Melting temperature : 145.2°C
- MFI : 9.8 g/10 min.

10 This ethylene-propylene random copolymer was blended with 2 g/kg of tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane (Irganox® 1010), 0.3g/kg of 2,6-di-tert-butyl para-cresol (BHT), 1 g/kg of bis(2,4-ditertiobutylphenyl) pentaerythritol diphosphite (Ultranox® 626), 0.6 g/kg of erucic acid amide (crodamide® ER) and 1 g/kg of calcium stearate. The mixture was melted
15 and kneaded in an extruder and the melt was extruded into a strand. The strand was quenched in water and cut by a pelletizer, thereby forming mini-pellets (resin particles) having an average weight of 1.7 mg/pellet.

In an autoclave, 100 parts by weight of the thus-obtained resin particles, 1.4 parts by weight of kaolin as a dispersing agent and 0.18 parts by weight of sodium 20 dodecylbenzenesulfonate as a surfactant were dispersed in 700 parts by weight of water. The dispersion was heated at a heating rate of 3 °C/min to 146 °C with stirring. After, the dispersion was heated at a heating rate of 0.2 °C/min to 152°C and held at the same temperature for 16 min. In the meantime, carbon dioxide was fed into the autoclave to control the pressure within the autoclave so as to reach a pressure of 30 25 30 bars. Then, the vessel was opened at one end thereof to release the resin particles and water under atmospheric pressure, while introducing high-pressure air into the autoclave, thereby expanding the resin particles to obtain expanded granules. The expanded granules were then allowed to stand for 24 hours at room temperature and atmospheric pressure to conform the internal pressure of the expanded granules to 30 atmospheric pressure. After this ageing process, the apparent density of the expanded granules was 35 g/l.

The expanded granules were then placed in a pressure vessel and compressed

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

with air at a pressure of 2.5 bars, and the compressed expanded beads placed in a mould having internal dimensions of 300mm x 400mm x 80mm, preheated with steam with a steam pressure of 2.2 bars and then heated with steam with a steam pressure of 3.2 bars to expand and mould the expanded granules into a moulded article. The
5 moulded article was aged for 24 hours at 60°C and atmospheric pressure. The thus-obtained article had a density of 63 g/l and a volatile compounds content of 1140 mg/kg (0.114 parts per 100 by weight).

EXAMPLE 2 (comparative)

Example 1 was repeated except that in this case the ethylene-propylene random copolymer was blended with 2 g/kg of the Irganox® 1010 product, 0.5 g/kg of tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite (Irgafos® 168), 2 g/kg of distearylthiodipropionate and 0.5 g/kg of hydrotalcite.

The expanded granules produced with this composition had an apparent density of 34 g/l and the final moulded article produced with the expanded granules had a
15 density of 61 g/l and a volatile compounds content of 796 mg/kg (0.080 parts per 100 by weight).

EXAMPLE 3

Example 2 was repeated, except that the mini-pellets (resin particles) were contacted with a stream of steam at 100°C for 15 hours (0.5 kg of steam per kg of
20 composition) prior to formation into expanded granules.

The expanded granules produced from this composition had an apparent density of 35 g/l and the final moulded article produced with the expanded granules had a
density of 59 g/l and a volatile compounds content of 326 mg/kg (0.033 parts per 100 by weight).

EXAMPLE 4

Example 2 was repeated, except that the ethylene-propylene random copolymer powder was initially contacted with hexane at 30°C for 1 hour (0.5 kg of resin per kg of hexane).

The expanded granules ultimately produced from this composition had an
30 apparent density of 35 g/l and the final moulded article produced with the foamed beads had a density of 61 g/l and a volatile compounds content of 99 mg/kg (0.010 parts per 100 by weight).

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

CLAIMS

1. Composition comprising expanded granules or a moulded article made therefrom, which is of semi-crystalline propylene polymer containing, per 100 parts by weight, less than 0.035 parts by weight of volatile compounds.
2. Composition according to claim 1, containing, per 100 parts by weight, less than 5. 0.020 parts by weight of volatile compounds.
3. Composition according to claim 2, comprising expanded granules.
4. Composition according to any preceding claim, containing, per 100 parts by weight, less than 0.05 parts by weight of a sterically hindered phenol having a molecular weight lower than 500 daltons, and less than 0.05 part by weight of organic phosphite of formula $P(OR)_3$ wherein each R independently represents, an alkyl radical or non sterically hindered aryl radical.
- 10 5. Composition according to claim 4, containing, per 100 parts by weight, from 0.03 to 0.5 parts by weight of a sterically hindered phenol having a molecular weight of at least 500 daltons, and up to 0.3 parts by weight of an organic phosphite of the formula
- 15 6. Composition according to claim 5, wherein the weight ratio of the phenol having a molecular weight of at least 500 daltons to the organic phosphite $P(OR')_3$ is from 1.5 to 10.
- 20 7. Composition according to any preceding claim, wherein the propylene polymer is a homopolymer, or a copolymer containing up to 50 weight % of at least one comonomer chosen from ethylene and α -olefins containing from 4 to 8 carbon atoms or

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

mixtures thereof.

8. Composition according to claim 7, wherein the propylene polymer is a copolymer containing from 1 to 6 mol % of ethylene.

9. Process for obtaining expanded granules or a moulded article as defined in any preceding claim, comprising the steps of polymerising propylene and any comonomer(s) in a hydrocarbon diluent chosen from liquid alkanes and cycloalkanes, wherein the molar fraction of propylene is at most 0.9, and then converting the resultant polypropylene into expanded granules and optionally then into a moulded article.

10. Process for obtaining expanded granules or a moulded article as defined in any of claims 1 to 8, comprising the steps of contacting a propylene polymer with an aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbon diluent containing from 4 to 7 carbon atoms at a temperature in the range of 5 to 60°C for a period of from 0.1 to 4 hours in an amount of from 0.1 to 5g of propylene polymer per 1g of hydrocarbon diluent, and separating the polymer from said diluent, and then converting the resultant polypropylene into expanded granules and optionally then into a moulded article.

11. Process according to claim 9 or 10, wherein after separation of the polymer from the polymerisation medium and/or hydrocarbon diluent and drying, the polymer is melt mixed with, per 100 parts by weight of the final composition, from 0.03 to 0.5 parts by weight of sterically hindered phenol having a molecular weight of at least 500 daltons, and up to 0.3 parts by weight of an organic phosphite of the formula P(OR')₃ wherein each R' independently represents an alkyl or aryl radical at least one of which is sterically hindered.

12. Process for obtaining expanded granules or a moulded article as defined in any of claims 1 to 8, comprising the steps of contacting a propylene polymer with a gas stream at a temperature in the range of 60 to 160 °C for a duration from 30 minutes to 100 hours, after which the polypropylene is converted into expanded granules and optionally then into a moulded article

13. Process according to claim 12, wherein prior to contacting the propylene polymer with the gas stream, the polymer is melt mixed with, per 100 parts by weight of the final composition, from 0.03 to 0.5 parts by weight of sterically hindered phenol having a molecular weight of at least 500 daltons, and up to 0.3 parts by weight of an organic

WO 03/000753

PCT/EP02/06635

phosphite of the formula $P(OR')_3$ wherein each R' independently represents an alkyl or aryl radical at least one of which is sterically hindered.

14. Process according to claim 12 or 13, wherein prior to contacting the propylene polymer with the gas stream, it is subjected to the process of either claim 9 or claim 10. .

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/06635
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/06 C08K5/00		
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 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 875 530 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 4 November 1998 (1998-11-04) the whole document ----- US 6 214 760 B1 (KRUPER JR WILLIAM J ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) column 21, line 55 -column 22, line 14 -----	1-14
A		9
<input 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 citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 20 November 2002		Date of mailing of the international search report 27/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Golde, L

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06635

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0875530	A	04-11-1998	US 5834541 A AU 733943 B2 AU 6378298 A BR 9801528 A CA 2236634 A1 CN 1198448 A CZ 9801330 A3 EP 0875530 A1 HU 9800914 A2 JP 10306178 A NO 981917 A PL 326099 A1 SK 48498 A3 TW 401441 B	10-11-1998 31-05-2001 05-11-1998 29-06-1999 02-11-1998 11-11-1998 11-11-1998 04-11-1998 30-11-1998 17-11-1998 03-11-1998 09-11-1998 04-11-1998 11-08-2000
US 6214760	B1	10-04-2001	AT 217318 T AT 222257 T AU 4440499 A AU 4564799 A AU 4564899 A CA 2337024 A1 CA 2337332 A1 CA 2337380 A1 DE 69901451 D1 DE 69902548 D1 EP 1104429 A1 EP 1104426 A1 EP 1104430 A1 JP 2002522551 T TW 460491 B WO 0009523 A1 WO 0009515 A1 WO 0009524 A1 US 6140521 A US 6162935 A	15-05-2002 15-08-2002 06-03-2000 06-03-2000 06-03-2000 24-02-2000 24-02-2000 24-02-2000 13-06-2002 19-09-2002 06-06-2001 06-06-2001 06-06-2001 23-07-2002 21-10-2001 24-02-2000 24-02-2000 24-02-2000 31-10-2000 19-12-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 デライテ , エマニュエル・ミシェル

ベルギー王国ベ - 7 0 9 0 ブライネ - ル - コンテ , シュマン - デ - ダーム 2 0 5

(72)発明者 キュイパー , エルヴェ・ジョセフ・ジズレーン

ベルギー王国ベ - 1 3 4 1 セル - ムスティ , アヴニユ・デ・フォヴェット 1

F ターム(参考) 4F074 AA25A AB03 AB05 AD12 AD16 BA32 CA34 DA02 DA35

4J002 BB141 BB151 EJ026 EW127