

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5032980号  
(P5032980)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)

(24) 登録日 平成24年7月6日 (2012. 7. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 3/22 (2006. 01)	C O 8 J 3/22 C E S
C O 8 L 23/14 (2006. 01)	C O 8 L 23/14
C O 8 L 23/12 (2006. 01)	C O 8 L 23/12
C O 8 L 23/00 (2006. 01)	C O 8 L 23/00

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-509902 (P2007-509902)	(73) 特許権者	506126071
(86) (22) 出願日	平成17年3月22日 (2005. 3. 22)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2007-534806 (P2007-534806A)		チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター
(43) 公表日	平成19年11月29日 (2007. 11. 29)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/003027		イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア
(87) 国際公開番号	W02005/103140		・ペルゴレシ 25
(87) 国際公開日	平成17年11月3日 (2005. 11. 3)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成20年1月23日 (2008. 1. 23)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	04009960.8	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成16年4月27日 (2004. 4. 27)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	60/569, 144		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成16年5月7日 (2004. 5. 7)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形に適したポリオレフィンマスターバッチ及び組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) メルトフローレート 1 ~ 250 g / 10 分を有するポリプロピレン成分 15 重量% ~ 50 重量% 及び

B) 60 重量% ~ 80 重量% のエチレンを含み、室温でキシレンに部分的に可溶のエチレンとプロピレンのコポリマー成分 50 重量% ~ 85 重量% を含むマスターバッチ組成物であって、

(i) 0.9 ~ 2.7 dl / g の室温でのキシレン可溶画分での極限粘度数 [ ] の値 ( [ ]<sub>s.o.l</sub> )、及び (ii) 4 以下の比 MFR / [ ]<sub>s.o.l</sub> (MFR は全組成物のメルトフローレートである) を有するマスターバッチ組成物。

【請求項 2】

0.1 ~ 1.0 g / 10 分の MFR 値を有する請求項 1 に記載のマスターバッチ組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のマスターバッチ組成物と、当該マスターバッチ以外のポリオレフィンを含む熱可塑性組成物と、を含む熱可塑性ポリオレフィン組成物であって、

当該マスターバッチ組成物を、熱可塑性ポリオレフィン組成物の全量に対して、20 重量% ~ 60 重量% 含む、熱可塑性ポリオレフィン組成物。

【請求項 4】

マスターバッチ組成物に含まれるポリマー以外のオレフィンポリマーが、

1) 結晶性プロピレンホモポリマー；

2) エチレン及び/又は $C_4 - C_{10}$  - オレフィンと、プロピレンとの結晶性コポリマー（全モノマー含量が、コポリマーの重量に対して、0.05 ~ 20重量%の範囲である）；

3) 結晶性エチレンホモポリマー、及びプロピレン及び/又は $C_4 - C_{10}$  - オレフィンとの結晶性エチレンコポリマー；

4) エチレンと、プロピレン及び/又は $C_4 - C_{10}$  - オレフィンとの弾性コポリマーで、任意に1 ~ 10重量%のジエンを含む弾性コポリマー；

5) 1以上のプロピレンホモポリマー及び/又は項目2)のコポリマーと、1以上の項目4)のコポリマーを含む弾性部分とを含み、5 ~ 80重量%の量で弾性部分を含有する熱可塑性弾性組成物；

10

6) 項目1) ~ 5) のポリマー又は組成物の2以上の混合物からなる群から選択される請求項3に記載の熱可塑性ポリオレフィン組成物。

#### 【請求項5】

請求項1に記載のマスターバッチ組成物を含むバンパー。

#### 【請求項6】

請求項1に記載のマスターバッチ組成物を含むダッシュボード。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、比較的大きな製品の射出成形に適したポリオレフィン組成物を製造するために使用可能なポリオレフィンマスターバッチに関する。更に詳しくは、ポリオレフィン組成物は、衝撃強さや破断点伸びのような改善された機械特性と組み合わせて、低い熱収縮値を示す大きな物体に射出成形可能である。

20

#### 【背景技術】

#### 【0002】

マスターバッチ組成物を使用する利点は、射出成形により自動車用バンパーのような大型製品の製造用の最終ポリオレフィン組成物を準備するために、多くの異なる種類のポリオレフィンに添加できることである。よって、種々のポリオレフィン材料を配合することにより、性質の良好なバランスを示す最終組成物を製造するマスターバッチ組成物は一定の必要性がある。特に、熱収縮の減少は、最終製品により高い寸法安定性を与える。

30

#### 【0003】

WO 00 / 26295によれば、多分散指数5 ~ 1.5及びメルトフローレート（ASTM - D 1238条件Lによる）80 ~ 200 g / 10分を有する広分子量分布プロピレンポリマー40 ~ 60%（重量による）と、少なくとも65重量%のエチレンを含有する部分的にキシレン可溶オレフィンポリマーゴム40 ~ 60%とを含み、室温でのポリオレフィン組成物のキシレン可溶部分の極限粘度数（ $IV_S$ ）とプロピレンポリマーの極限粘度数（ $IV_A$ ）との間の $IV_S / IV_A$ 比が2 ~ 2.5の範囲である、低い線熱膨張率値と良好な機械的性質を備えたポリオレフィン組成物が記載されている。

これら組成物は、典型的には、650 ~ 1000 MPaの曲げ弾性率を有する。

#### 【0004】

40

ヨーロッパ特許出願第03018013、対応する米国仮出願第60 / 496579には、

A) 多分散指数5 ~ 1.5とメルトフローレート20 ~ 78 g / 10分を有する広分子量分布プロピレンポリマー60 ~ 85%（重量パーセント）（成分A）、及び

B) 少なくともエチレンを65重量%含有する部分的にキシレン可溶オレフィンポリマーゴム15 ~ 40（成分B）

とを含む全体的に良好なバランスの機械性質と、低熱収縮値とを依然として維持している、1000 MPaより高い曲げ弾性率、特に1100 MPaより高い曲げ弾性率を有するポリオレフィン組成物が記載されている。

#### 【0005】

50

全組成物のメルトフローレートと、全組成物のキシレン可溶部の極限粘度数値との比を適切に選択することにより、組成物に関する他の特徴と成分の割合との組み合わせにおいて、物理及び機械性質の特に有用な組み合わせを備え、優れた寸法安定性を有する最終ポリオレフィン組成物を製造するために特に好適であるマスターバッチ組成物を得ることができることを見出した。

特に、本発明のマスターバッチ組成物を使用することにより、1000MPaより高い曲げ応力値を有し、極めて低い熱収縮を備えた最終組成物を得ることが可能である。

【0006】

よって、本発明は、A)メルトフローレート1~250g/10分、好ましくは、5~200g/10分、特に10~180g/10分を有するポリプロピレン成分15%~50% (重量パーセント)、好ましくは20~40%及び

B)55重量%~85重量%、好ましくは60重量%~80重量%のエチレンを含み、室温(約25℃)でキシレンに部分的に可溶のオレフィンポリマー50%~85%、好ましくは60~80%を含むマスターバッチ組成物であり、

マスターバッチ組成物が、(i)2.9dl/g以下、好ましくは2.8dl/g以下、特に0.9~2.7dl/g、より好ましくは1.2~2.7dl/gの室温でのキシレン可溶画分での極限粘度数[η]の値([η]<sub>sol</sub>)、及び(ii)4以下、好ましくは3.8以下の室温でのキシレン可溶画分の[η]値に対するメルトフローレート(MFR)値(全組成物)の比MFR/[η]<sub>sol</sub>を有するマスターバッチ組成物に関する。

【0007】

メルトフローレート値(MFR)はASTM-D 1238条件L(230℃、2.16kg負荷)により測定する。

マスターバッチ組成物のメルトフローレートは、0.1~15g/10分が好ましく、0.1~10g/10分がより好ましい。

【0008】

成分(A)は、結晶性プロピレンホモポリマー又は、プロピレンと、エチレン及びC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィンから選択される1以上のコモノマーとの結晶性コポリマー、又はこれらの混合物であることが好ましい。エチレンは好適なコモノマーである。このモノマー含量は、0.5~3.5重量%であることが好ましく、0.5~2.5重量%であることがより好ましい。

【0009】

室温でキシレンに可溶である成分(A)の画分の含量は、一般的に10重量%以下であり、好ましくは5重量%以下である。そのようなキシレン可溶含量の値は90%以上、好ましくは95%以上のアイソタクチック指標値に対応する。

【0010】

本発明のマスターバッチ組成物に使用される成分(B)は、エチレンと、プロピレン及び/又はC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィンとのコポリマーでもよい。更に、任意にジエンを含んでもよく、その量は好ましくは1~10重量%であり、より好ましくは1~5重量%である。

上記したように、成分(B)は室温でキシレンに部分的に可溶である。室温でキシレンに可溶である成分(B)の画分の量は、好ましくは約50~80重量%であり、より好ましくは50~75重量%である。

【0011】

(A)及び(B)中に存在してもよいC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィンの例は、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンを含み、1-ブテンが特に好適である。

【0012】

本発明のマスターバッチ組成物の他の好適な特徴は、  
- 組成物の全量に関するエチレン含量が30重量%~60重量%、特に40重量%~60重量%である

- 全組成物の室温でのキシレン可溶画分の量が35重量%～60重量%であるである。

【0013】

本発明のマスタバッチ組成物は、少なくとも2つの連続工程を含む逐次重合であって、成分(A)と(B)が、独立し連続した工程で製造され、最初の工程を除き、それぞれの工程が、直前の工程で使用した触媒と形成されたポリマーの存在中で実施される逐次重合により製造してもよい。触媒は、最初の工程でのみ添加されるが、その活性は全ての逐次工程で依然として活性である。

【0014】

重合は、連続又はバッチでもよく、不活性希釈剤の存在中又は不存在中、液相中、又は気相中、又は液相-気相混合技術により、以下の公知の技術及び操作で行なわれる。気相で重合を行なうことが好ましい。

重合工程に関する反応時間、圧力及び温度は重要ではないが、温度が50～100であれば最適である。圧力は大気圧又はそれ以上がよい。

分子量の調節は、公知の調節剤、特に水素を使うことで行なわれる。

【0015】

本発明のマスタバッチ組成物は、少なくとも二つの連続する重合領域によって行われる気相重合法でも製造できる。前述した種類の方法はヨーロッパ特許出願782587で説明されている。

詳細には、上記した方法は、反応条件下で触媒の存在中、重合領域に1以上のモノマーを供給し、この重合領域からポリマー生成物を回収することを含む。この方法では、成長したポリマー粒子は、早い流動条件下で、重合領域(上昇管)の1つ(第1)を通して上方に流れ、上昇管を出、他の(第2)重合領域(降下管)に入り、重力の作用に従って圧縮された形態で下に向かって流動し、その降下管を出、上昇管に再び入る。このようにして、上昇管と降下管の間でのポリマーの循環を確立する。

【0016】

降下管で、固体が高い密度値に達し、その値はポリマーのかさ密度に近接する。圧力の正の増加は流動の方向に沿って得られ、それにより、特別の機械手段を使うことなく、ポリマーを上昇管に再導入することを可能になる。この方法で、“ループ”循環が設定され、それは二つの重合領域の間の圧力のバランスとそしてこの系に導入される損失水頭によって規定される。

【0017】

一般に、上昇管での早い流動条件は、対応するモノマーを含むガス混合物を上昇管に供給することによって確立される。ガスの混合物の供給は、好適にはガス分配手段の使用により、上昇管にポリマーを再導入する点以下で行なうことが好ましい。上昇管への輸送ガスの速度は、操作条件下で輸送速度より高く、好ましくは2～15m/sである。

【0018】

一般に、上昇管を出たポリマーとガス混合物は固/ガス分離領域に運ばれる。固/ガス分離は、従来の分離手段を用いて行うことができる。分離領域から、ポリマーは降下管に入る。分離領域からでたガス混合物は、圧縮され、冷却され、適切であれば補充(make-up)モノマー及び/又は分子量調整剤と共に上昇管に移送される。移送は、ガス混合物用の再循環ライン手段により行なってもよい。

【0019】

2つの重合領域間を循環するポリマーの制御は、機械バルブのような固体の流れを制御する好適な手段を使用して、下降管から出るポリマーの量を計測することにより行なってもよい。

温度のような操作パラメーターは、気相オレフィン重合法で通常の条件であり、例えば50～120である。

この方法は、0.5～10MPa、好ましくは1.5～6MPaの操作圧力下で行なってもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

1 種以上の不活性ガスが、不活性ガスの分圧の合計がガスの全圧に対して好ましくは 5 ~ 8 0 % であるような量で、重合領域で保持されていることが有用である。不活性ガスは、例えば、窒素又はプロパンがよい。

種々の触媒は、上昇管のあらゆる点で上昇管に供給される。しかし、触媒は下降管のあらゆる点で供給してもよい。触媒はいかなる物理状態であってもよく、そのため固体又は液状の触媒を使用できる。

## 【 0 0 2 1 】

重合は、好ましくは立体特異性チーグラ-ナッタ触媒の存在中で行なわれる。触媒の本質的な成分は、少なくとも 1 つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物と電子供与化合物とを含み、両方が活性型のマグネシウムハライドに支持された固体触媒成分である。他の本質的な成分（助触媒）は、アルミニウムアルキル化合物のような有機アルミニウム化合物である。

外部供与体が任意に添加される。

## 【 0 0 2 2 】

一般的に本発明の方法に使用される触媒は、93 % 以上、好ましくは 95 重量 % 以上のアイソタクチック指数を備えたポリプロピレンを製造しうる。上記特徴を有する触媒は、特許文献で公知であり、特に有利には US 特許 4 3 9 9 0 5 4、ヨーロッパ特許 4 5 9 7 7 に記載された触媒である。

## 【 0 0 2 3 】

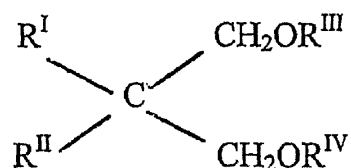
触媒に使用される固体触媒成分は、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、N、P 及び / 又は S 原子を含む化合物及び、モノ及びジ - カルボン酸のエステル類からなる群から選択される、電子供与体（内部供与体）としての化合物である。

特に好適な電子供与化合物は、ジイソブチル、ジオクチル、ジフェニル及びベンジルブチルフタレートのようなフタル酸エステル類である。

特に好適な他の電子供与体は、式

## 【 0 0 2 4 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 2 5 】

（式中、 $R^I$  及び  $R^{II}$  は、同一又は異なって、 $C_1 - C_{18}$  アルキル、 $C_3 - C_{18}$  シクロアルキル又は  $C_7 - C_{18}$  アリール基であり； $R^{III}$  及び  $R^{IV}$  は、同一又は異なって、 $C_1 - C_4$  アルキル基であり；又は 2 位の炭素原子が、5、6、7 炭素原子までからなる 2 つ又は 3 つの不飽和を含む単環又は多環構造に属する 1, 3 - ジエステル類である）の 1, 3 - ジエステル類である。

## 【 0 0 2 6 】

この種のエステル類は、公開されたヨーロッパ特許出願 3 6 1 4 9 3 及び 7 2 8 7 6 9 に記載されている。

このジエステル類の代表的な例は、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2, 2 - ジイソブチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - シクロペンチル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソアミル - 1, 3 - ジメトキシプロパン、9, 9 - ビス（メトキシメチル）フルオレンである。

## 【 0 0 2 7 】

上記触媒成分の製造は種々の方法により実施できる。

例えば、 $MgCl_2 \cdot nROH$  付加物（特に、球形粒子の形状で）（式中、 $n$  は通常 1 ~ 3 であり、 $ROH$  はエタノール、ブタノール又はイソブタノールである）は、電子供与

10

20

30

40

50

化合物を含む過剰の  $TiCl_4$  と反応させる。反応温度は、通常  $80 \sim 120$  である。次いで固体が分離され、電子供与化合物の存在又は非存在中、再び  $TiCl_4$  と反応させ、この後固体が分離され、全ての塩素イオンが消失するまで炭化水素のアリコート (aliquot) で洗浄する。

【0028】

固体触媒成分中、 $Ti$  として表されるチタン化合物は、通常  $0.5 \sim 10$  重量%の量で存在する。固体触媒成分に固定されて残存する電子供与化合物の量は、マグネシウムジハライドに対して、通常  $5 \sim 20$  モル%である。

固体触媒成分の製造に使用できるチタン化合物は、チタンのハライド類及びハロゲンアルコラート類である。チタンテトラクロリドが好ましい化合物である。

10

【0029】

上記反応は、活性型のマグネシウムハライドを形成させる。他の反応は文献で知られており、マグネシウムカルボキシレート類のようなハライド類以外のマグネシウム化合物から始まる活性型のマグネシウムハライドの形成法をもたらす。

【0030】

助触媒として使用される  $Al$ -アルキル化合物は、 $Al$ -トリエチル、 $Al$ -トリイソブチル、 $Al$ -トリ- $n$ -ブチル、及び  $O$  や  $N$  元素を介して互いに結合する 2 以上の  $Al$  原子、又は  $SO_4$  や  $SO_3$  基を含む線状又は環状  $Al$  アルキル化合物のような  $Al$ -トリアルキル類を含む。

$Al$ -アルキル化合物は、通常  $Al/Ti$  比が  $1 \sim 1000$  のような量で使用される。

20

【0031】

外部供与体として使用できる電子供与化合物は、アルキルベンゾエートのような芳香族酸エステル類を含み、特に少なくとも 1 つの  $Si-OR$  結合 ( $R$  は炭化水素基) を含むシリコン化合物を含む。

【0032】

シリコン化合物の例としては、 $(tert\text{-ブチル})_2Si(OCH_3)_2$ 、(シクロヘキシル)(メチル) $Si(OCH_3)_2$ 、(フェニル) $Si(OCH_3)_2$  及び(シクロペンチル) $Si(OCH_3)_2$  である。上記式を有する 1, 3-ジエーテル類も有用に使用できる。内部供与体がこれらジエーテル類の 1 つである場合、外部供与体を省略してもよい。

30

【0033】

本発明による工程で使用可能な他の触媒は、USP 5324800 及び EP-A-0129368 に記載されているようなメタロセンタイプの触媒であり、特に有利な触媒は、例えば USP 5145819 及び EP-A-0485823 に記載されているような架橋ビスインデニルメタロセン類である。他の部類の好適な触媒は、EP-A-0416815 (ダウ)、EP-A-0420436 (エクソン)、EP-A-0671404、EP-A-0643066 及び WO 91/04257 に記載されたような、いわゆるコンストレインド (constrained) 幾何触媒である。これらメタロセン化合物は、成分 (B) を製造するために特に使用してもよい。

触媒を少量のオレフィンと予備接触させてもよい (予備重合)。

40

【0034】

本発明のマスタバッチ組成物は、抗酸化剤、光安定剤、熱安定剤、着色剤及び充填材のような当該分野で一般的に使用されている添加物を含んでいてもよい。

先に記載したように、本発明のマスタバッチ組成物は、追加のポリオレフィン、特にプロピレンホモポリマーのようなプロピレンポリマー、ランダムコポリマー、及び熱可塑性弾性ポリオレフィン組成物、を有利に配合しうる。よって、本発明の第 2 の実施形態は、上記マスタバッチ組成物を含む、射出成形に好適な熱可塑性ポリオレフィン組成物に関する。好ましくは、熱可塑性ポリオレフィン組成物は、本発明によるマスタバッチ組成物の 60 重量%まで、典型的には 20 重量% ~ 60 重量%、より好ましくは 25 重量% ~ 55 重量% を含まれる。

50

## 【0035】

マスターバッチに添加されるポリオレフィンの実用例（すなわち、マスターバッチ中に存在するポリオレフィン以外のポリオレフィン）は、下記のポリマー：

1) 結晶性プロピレンホモポリマー、特にアイソタクチックあるいは主にアイソタクチックホモポリマー；

2) エチレン及び/又は $C_4 - C_{10}$  - オレフィンを有する結晶性プロピレンコポリマーであり、全モノマー量が、コポリマーの重量に対して、0.05重量%～20重量%の範囲で、好適な - オレフィンが1-ブテン；1-ヘキセン；4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンである；

3) 結晶性エチレンホモポリマー及び、HDPEのようなプロピレン及び/又は $C_4 - C_{10}$  - オレフィンとのコポリマー；

4) 任意に1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン及びエチリデン-1-ノルボルネンのような少量（ジエン量が典型的に1～10重量%）のジエン類を含む、プロピレン及び/又は $C_4 - C_{10}$  - オレフィンとエチレンとの弾性コポリマー；

5) 1つ以上のプロピレンホモポリマー及び/又は項目2)のコポリマーと、熔融状態での成分の混合又は逐次重合による公知の方法によって典型的に製造され、1つ以上の項目4)のコポリマーを含む弾性成分とを含む熱可塑性弾性組成物であり、弾性成分は通常5～80重量%の量で含まれる

である。

## 【0036】

ポリオレフィン組成物はマスターバッチ組成物と追加ポリオレフィンとを混合し、混合物を押し出し、生じた組成物を公知の技術と装置を使用してペレット化することによって製造してもよい。

## 【0037】

ポリオレフィン組成物は、無機充填剤、着色剤及び安定剤のような従来の添加剤を含んでもよい。組成物に含んでもよい無機充填剤は、タルク、 $CaCO_3$ 、ウォラストナイト（ $CaSiO_3$ ）のようなシリカ、クレー、珪藻土、酸化チタン及びゼオライトを含む。一般的に無機充填剤は0.1～5マイクロメートルの平均直径を有する粉末状である。

本発明は、上記ポリオレフィン組成物からなるバンパー及びダッシュボード（*fascia*）のような最終製品も提供される。

## 【実施例】

## 【0038】

本発明の実施及び利点は、以下の実施例に記載する。これら実施例は、本発明を説明するためにのみ挙げており、いかなる場合においても本発明の範囲を限定するものではない。

以下の分析方法が、ポリマー組成物を特徴付けるために使用されている。

## 【0039】

メルトフローレート：ASTM-D1238、条件L

[ ] 極限粘度数：135、テトラヒドロナフタレン中で測定

エチレン含量：IR、分光法

曲げ弾性率：ISO178、成形24時間後に測定

降伏引張強さ：ISO527、成形24時間後に測定

破断引張強さ：ISO527、成形24時間後に測定

破断及び降伏伸び：ISO527、成形24時間後に測定

ノッチ付IZOD衝撃試験：ISO180/1A

IZOD値は、23と-30で、成形3時間と24時間後に測定し、-50で成形24時間後に測定する。

## 【0040】

キシレン可溶及び不溶画分

ポリマー2.5gとキシレン250cm<sup>3</sup>とを、磁気攪拌機と冷却装置とを備えたガラ

スフラスコ中に入れる。温度を30分で溶媒の沸点まで上げる。次いで、得られた透明溶液を還流下攪拌しながら更に30分維持する。次いで、密閉したフラスコを氷水浴中で30分間維持し、同様に恒温水浴中で25で30分間維持する。そのようにして形成された固体を、ろ紙で手早くろ過する。ろ液100cm<sup>3</sup>を予め秤量し、窒素気流下で加熱板上で加熱されたアルミニウム容器に注ぐことで、蒸発により溶媒を除去する。次いで、容器を、一定重量が得られるまで、真空下、80でオープン中で維持する。次いで、室温でのキシレン中のポリマー可溶重量パーセントを計算する。

室温でのキシレン不溶ポリマーの重量パーセントは、ポリマーのアイソタクチック値が考慮される。この値は、ポリプロピレンのアイソタクチック値を構成する定義により、沸騰n-ヘプタンでの抽出により測定されるアイソタクチック値に実質的に対応する。

10

#### 【0041】

縦及び横熱収縮

100×200×2.5mmのプラーク(plaque)を射出成形機「SANDRE T T O serie 7 190」で成形する(190は190トンの型締力を表す)。

射出条件は：

溶融温度 = 250

型温度 = 40

射出時間 = 8秒

維持時間 = 22秒

スクリー直径 = 55mmである。

20

プラークは、成形後、3時間及び24時間カリパス(calipers)を介して測定され、収縮は

#### 【0042】

#### 【数1】

$$\text{縦収縮} = \frac{200 - \text{読み値}}{200} \times 100$$

$$\text{横収縮} = \frac{100 - \text{読み値}}{100} \times 100$$

30

#### 【0043】

(200は、流れ方向に沿うプラークの長さ(mm)であり、成形後、直ちに測定され；100は、流れ方向に横方向のプラークの長さ(mm)であり、成形後、直ちに測定され；読み値は、対応する方向のプラークの長さである)により得られる。

#### 【0044】

実施例1～7

マスターバッチ組成物の製造

重合に使用した固体触媒成分は、マグネシウムクロライドに支持され、2.5重量%のチタンと内部供与体としてジイソブチルフタレートを含み、ヨーロッパ公開特許出願674991の実施例に記載された方法の類推により製造された高立体特異性チーグラ-ナッタ触媒成分である。

40

#### 【0045】

触媒系及び予備重合処理

重合反応器中に固体触媒成分を導入する前に、上記した固体触媒成分を、-5で5分間、アルミニウムトリエチル(TEAL)とジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)に、約15に等しいTEAL/DCPMS重量比、65に等しいTEAL/Tiモル比となるような量で接触させる。

次いで、触媒系は、第1の反応器に導入される前に、20で約20分間、液体プロピレン中で懸濁状態に維持することにより、予備重合に付される。

50



## 【 0 0 4 6 】

## 重合

予備重合触媒系、水素（分子量調整剤として使用）及び気相状態でのプロピレンを連続的に一定流量で供給することにより、ポリプロピレンホモポリマー（成分（A））が、第1の気相重合反応器中で製造される。

重合条件は表 I に示されている。

## 【 0 0 4 7 】

第1の反応器から生じたポリプロピレンホモポリマーは、連続気流で排出され、未反応のモノマーがパージされた後で、連続気流で第2の気相反応器に、一定流量の水素及び気相状態でのエチレンと共に、導入される。

10

第2の反応器中で、プロピレン／エチレンコポリマー（成分（B））が製造される。重合条件、反応物のモル比及び、得られたコポリマーの組成は、表 I に示されている。

## 【 0 0 4 8 】

第2の反応器から排出され、本発明により安定化されていないマスターバッチを構成するポリマー粒子は、蒸気処理に付されて反応性モノマー及び揮発性物質が除去され、次いで乾燥される。

## 【 0 0 4 9 】

次に、ポリマー粒子は回転ドラムに導入され、パラフィン油 R O L / O B 30 ( A S T M D 1 2 9 8 による20 での密度0.842 kg / l と A S T M D 9 7 による流動点 - 10 を有する ) 0.05 重量 %、イルガノックス ( I r g a n o x : 商標 ) B 2 1 5 ( イルガノックス ( 商標 ) 1 0 1 0 を約 3 4 % とイルガフオス ( I r g a f o s : 商標 ) 1 6 8 を 6 6 % からなる ) 0.15 重量 % 及び、D H T - 4 A ( ハイドロタルク ) 0.04 重量 % と混合される。

20

## 【 0 0 5 0 】

上記イルガノックス 1 0 1 0 は、2, 2 - ビス [ 3 - [ , 5 - ビス ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - オキシプロポキシ ] メチル ] - 1 , 3 - プロパンジイル - 3 , 5 - ビス ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 4 - ヒドロキシベンゼン - プロパノエートであり、イルガフオス 1 6 8 は、トリス ( 2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) フォスファイトである。

30

次に、ポリマー粒子を、熔融温度 2 0 0 ~ 2 5 0 でスクリュウ押出機中、窒素下で押し出す。

このポリマー組成物に関する特性は、表 I I に示し、押出されたポリマーに測定を実施することにより得られ、本発明による安定化されたマスターバッチ組成物を構成する。

## 【 0 0 5 1 】

【表 1】

表 I							
実施例	1	2	3	4	5	6	7
1° 反応器(成分(A))							
温度(℃)	75	75	75	75	75	75	75
生産量(重量%)	31	31	33	30	30	30	25
MFR <sub>A</sub> (g/10 分)	146	86	87	78	107	81	19.8
キシレン可溶分(重量%)	3.6	3.6	3.5	3.5	3.5	3.5	3.3
2° 反応器(成分(B))							
温度(℃)	65	65	65	65	65	65	65
生産量(重量%)	69	69	67	70	70	70	75
C2/(C2+C3)モル	0.58	0.58	0.58	0.645	0.635	0.63	0.6
(B)中のC2(重量%)	69.5	67	69	75.5	73.5	72	66.5
(B)中のキシレン可溶分(重量%)	65.5	68	66	57	59	61.5	69.5
注: C2=エチレン; C3=プロピレン							

10

【0052】

【表 2】

表 I I							
実施例	1	2	3	4	5	6	7
MFR <sub>A</sub> (g/10 分)	4.2	4.2	4.9	4.2	5.2	5.6	2
キシレン可溶分(重量%)	46.4	48.2	45.6	41.1	42.5	44	53.1
エチレン含量(重量%)	48	46.2	46.3	52.9	51.4	50.3	50
[ $\eta$ ]sol(dl/g)	1.93	1.85	1.79	1.8	1.72	1.58	1.95
曲げ弾性(MPa)	340	338	309	400	350	370	255
降伏引張強さ(MPa)	8	8.3	8.2	9.4	8.7	8.7	7.1
降伏伸び(%)	31.3	31.8	10.9	32.3	27.8	28.7	46
破断引張強さ(MPa)	>12	13	>10	>14.9	>13.7	13.2	>13
破断点伸び(%)	>597	597	>640	>595	>600	570	>600
-50℃での IZOD	86.9	41.5	88.9	25.9	23.1	46.1	N.B.
衝撃強さ(KJ/m <sup>2</sup> )							
MFR/[ $\eta$ ]sol	2.2	2.3	2.7	2.3	3	3.5	1
注: N. B. =破断せず							

30

40

【0053】

プロピレンポリマーと安定化マスターバッチ組成物の混合物の製造

上記のように製造した安定化マスターバッチ組成物(以下SMCと称する)は、先に記載した条件下で、異相(heterophasic)ポリプロピレン組成物(以下HPPと称する)及び以下に記載する他の添加剤と、以下及び表IIIに記載する割合で、押し出しにより混合される。得られた最終組成物の性質を表IIIに記載する。

【0054】

添加成分

1 HPP: アイソタクチック値98%であるプロピレンホモポリマー80重量%と、エチレンを60重量%含むエチレン/プロピレンコポリマー20重量%とからなるMFR6

50

0 g / 10 分を有する異相ポリプロピレン組成物

2 CB : カーボンブラック 40 重量 % と、エチレン 7 重量 % とプロピレンのコポリマー 20 % とからなる MFR 約 40 g / 10 分を有するカーボンブラックマスターバッチ

3 ROL / OB 30 : 上記参照

4 イルガノックス (商標) B 2 2 5 : イルガノックス (商標) 1 0 1 0 を約 50 % とイルガフオス (商標) 1 6 8 を 50 % とからなる

5 HM 0 5 タルク : 平均粒子径約 2  $\mu$ m である微細タルク粉

全ての実施例において、成分 2 ~ 5 の添加量は以下の様にする (重量パーセント) :

【 0 0 5 5 】

成分 量

2 1.76%

3 0.05%

4 0.2%

5 20%

【 0 0 5 6 】

【表 3】

表 I I I

SMC 実施例	1	2	3	4	5	6	7
SMC 量(重量%)	43	43	45	43	43	43	33
HPP 量(重量%)	34.99	34.99	32.99	34.99	34.99	34.99	44.99
曲げ弾性(MPa)	1217	1214	1203	1250	1216	1226	1490
降伏引張強さ(MPa)	—	—	—	—	—	—	16.8
降伏伸び(%)	—	—	—	—	—	—	5.9
破断引張強さ(MPa)	—	—	—	—	—	—	13
破断点伸び(%)	—	—	—	—	—	—	60
-30℃での IZOD	5.7	4.7	4.8	3.9	4.1	3.9	4.2
衝撃強さ(KJ/m <sup>2</sup> )							
縦収縮(%)	0.33	0.34	0.34	0.37	0.36	0.35	0.45
横収縮(%)	0.48	0.49	0.49	0.53	0.51	0.49	0.63
MFR(g/10 分)	18	17.8	18.3	—	20.7	21.7	17.9

10

20

30

## フロントページの続き

- (74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100094008  
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899  
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634  
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904  
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 ペリコニ, アンテオ  
イタリア、アイ - 4 5 0 3 0 エス・マリア マッダレーナ、ヴィア ヴォルタ、2 2
- (72)発明者 ガラナニ, エネア  
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィアーレ モンス・ナターレ モスコニ、7 6
- (72)発明者 ペレガッティ, ジャンバオロ  
イタリア、アイ - 4 4 0 3 2 バウラ、ヴィア カーサ ノーヴェ、4
- (72)発明者 アンジェリーニ, アントネッラ  
イタリア、アイ - 4 4 0 2 0 ココマロ ディ コナ、ヴィア デル カステッルッチオ、1 5

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 3 2 4 7 5 1 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 4 8 8 3 7 ( J P , A )  
特表平 1 0 - 5 0 6 4 3 2 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 2 0 0 1 1 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 2 8 6 2 1 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 1 0 8 6 4 ( J P , A )  
国際公開第 0 3 / 0 7 6 5 1 1 ( W O , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C08L 1/00-101/16  
C08K 3/00- 13/08  
C08J 3/00- 3/28