

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3609070号
(P3609070)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005. 1. 12)

(24) 登録日 平成16年10月22日(2004. 10. 22)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/10

C O 8 L 23/10

C O 8 J 5/00

C O 8 J 5/00 C E S

C O 8 K 3/00

C O 8 K 3/00

C O 8 K 3/04

C O 8 K 3/04

C O 8 K 5/00

C O 8 K 5/00

請求項の数 14 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-227590 (P2002-227590)
 (22) 出願日 平成14年8月5日(2002.8.5)
 (65) 公開番号 特開2003-105145 (P2003-105145A)
 (43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)
 審査請求日 平成14年8月5日(2002.8.5)
 (31) 優先権主張番号 0110539
 (32) 優先日 平成13年8月7日(2001.8.7)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 591004685
 アルケマ
 フランス国 9 2 8 0 0 ピュトー クー
 ル ミシュレ 4-8
 (74) 代理人 100092277
 弁理士 越場 隆
 (72) 発明者 アラン ブイユ
 フランス国 2 7 3 0 0 ベルネー リュ
 ドュ ポン ドゥ レタン 4
 (72) 発明者 クリストフ ラクロワ
 フランス国 2 7 7 0 0 アルケンシ ア
 モー レ ヴリエレ (番地なし)

審査官 中川 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンとエチレン／アルキルアクリレートコポリマーとをベースにした組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレート、エチレン / n - オクチルアクリレートおよびエチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレート / n - オクチルアクリレートからなる群の中から選択されるコポリマーを耐衝撃性改良剤として含むことを特徴とするプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー (A) の組成物。

【請求項 2】

LDPE、HDPE、LLDPE、VLDPE、メタロセン触媒を用いて得られるポリエチレン、EPRおよびEPDMエラストマー、ポリエチレン / EPRまたはEPDM混合物、エチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレート、エチレン / n - オクチルアクリレートおよびエチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレート / n - オクチルアクリレート以外のエチレン / アルキル (メタ) アクリレートコポリマーおよびエチレン / 酢酸ビニルコポリマーから成る群の中から選択される少なくとも1種のポリエチレン (B) をさらに含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

エチレン / 酢酸ビニルコポリマーがエチレン / 酢酸ビニル / 無水マレイン酸ターポリマーである請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

エチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレート、エチレン / n - オクチルアクリレートおよびエチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレート / n - オクチルアクリレート以外のエチレ

10

20

ン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマーがエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸ターポリマー、エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／メタクリル酸グリシジルターポリマーまたはエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸ターポリマーである請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

エチレン／2 - エチルヘキシルアクリレート、エチレン／n - オクチルアクリレートおよびエチレン／2 - エチルヘキシルアクリレート／n - オクチルアクリレート以外のエチレン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマーを 1 ～ 60 重量％含む請求項 2 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

安定剤、酸化防止剤、可塑剤、潤滑剤、カーボンブラックおよび着色剤から成る群の中から選択される少なくとも 1 種の添加剤をさらに含む請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の充填剤をさらに含む請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物のシート製造での使用。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物のメンブレン製造での使用。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物のフィルム製造での使用。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物の自動車のダッシュボード製造での使用。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物のチューブ製造での使用。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物のパネル製造での使用。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物のバンパー製造での使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー（PP）と、エチレン／アルキルアクリレートコポリマー（アルキル基は直鎖または分岐鎖を有する炭素原子が 6 以上、好ましくは 8 の基）とをベースにした組成物に関するものである。

この組成物はポリプロピレンの耐衝撃性を改良する。

アルキルアクリレートは 2 - エチルヘキシルアクリレートまたは n - オクチルアクリレートまたは 2 - エチルヘキシルアクリレートと n - オクチルアクリレートの混合物にするのが好ましい。

耐衝撃性が改良された本発明の PP 組成物は、未改質の PP またはエチレン／メチルアクリレート（EMA）またはエチレン／ブチルアクリレート（EBA）コポリマーに比べて、特に低温での耐衝撃強度に優れる。本発明組成物は必要に応じて補強用充填材をさらに含むことができる。

本発明組成物は、室温および低温で優れた耐衝撃強度が要求される部品、特に自動車のバンパー、チューブ、パイプ、パネル、ダッシュボード、シート、メンブレンおよび自動車内装用シートまたはフィルムの製造で有用である。

【0002】

【従来の技術】

米国特許第 5, 272, 210 号にはプロピレン／エチレンコポリマーとエチレン／アルキルアクリレートコポリマーとを含む組成物が記載されている。アルキルアクリレートは

10

20

30

40

50

エチルアクリレート（E E A）、メチルアクリレート（E M A）およびブチルアクリレート（E B A）であり、メチルアクリレート（E M A）およびブチルアクリレート（E B A）が好ましい。この特許に記載の例はメチルアクリレートをを用いたものである。この組成物で作ったフィルムは優れた密封性と低温での柔軟性を有している。

【0003】

米国特許第3,433,573号に記載の組成物はプロピレンを主成分としたポリプロピレンとエチレン/酢酸ビニル（E V A）との混合物で、着色性および低温特性、例えば柔軟性および強度が改良されたシート、フィルムおよび成形品の製造に使われる。

米国特許第3,555,110号に記載の組成物はプロピレンとエチレンのブロックまたはプロピレンと1-ブテンのブロックを有するポリマーと、エチレン/エチルアクリレート（E E A）コポリマーまたはエチレン/酢酸ビニル（E V A）コポリマーとを混合した組成物で、低温時の衝撃強度が改良される。

10

【0004】

プロピレンのホモポリマーは衝撃強度が不十分である。エチレン/プロピレンのランダムコポリマーまたはエチレン-プロピレンブロックコポリマーの衝撃強度値は、重合中に生じるE P R部分によって良くなるが、常に必要な量のE P R（エチレン、プロピレン、ゴム）が反応系内で合成できるわけではないため、衝撃強度の改良に関しては限界がある。E P R部分を含まないこのブロックコポリマーは低温で使用した時の衝撃強度が小さいことが分かっている。

エチレン/アクリルエステル、エチレン/メチルアクリレートおよびエチレン/ブチルアクリレート（E M A、E B A）型のコポリマーはP Pの耐衝撃性改良剤であるが、E P RまたはE P D Mの衝撃強度値に匹敵する値は得られない。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、エチレンとアルキルアクリレート、好ましくは2-エチルヘキシルアクリレート（以下、2 E H A）またはn-オクチルアクリレートとをベースとしたポリプロピレンの耐衝撃性改良剤は、E M AまたはE B A型の従来のコポリマーを用いて得られるものよりも高い衝撃強度値が得られるということを見出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】

30

本発明の対象は、プロピレンのホモポリマーまたはコポリマー（A）と、耐衝撃性改良剤としてのエチレンとアルキル基が6つ以上、好ましくは7つ以上の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキルアクリレートとのコポリマーとを含む組成物にある。

【0007】

本発明組成物の一実施例では、アルキルアクリレートが2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートまたはこれらの混合物である。

本発明組成物の一実施例では、L D P E、H D P E、L L D P E、V L D P E、メタロセン触媒から得られるポリエチレン、E P RおよびE P D Mエラストマー、ポリエチレン/E P RまたはE P D M混合物、エチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーおよびエチレン/酢酸ビニルコポリマーからなる群の中から選択される少なくとも1種のポリエチレン（B）がさらに含まれる。一つの実施例ではエチレン/酢酸ビニルコポリマーはエチレン/酢酸ビニル/無水マレイン酸ターポリマーである。

40

【0008】

本発明組成物の一実施例では、エチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーはエチレン/アルキル（メタ）アクリレート/無水マレイン酸ターポリマー、エチレン/アルキル（メタ）アクリレート/グリシジルメタクリレートターポリマーまたはエチレン/アルキル（メタ）アクリレート/（メタ）アクリル酸ターポリマーである。

本発明組成物の一実施例では、エチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーが1~60重量%、好ましくは1~40重量%含まれる。

本発明組成物の一実施例では、安定剤、酸化防止剤、可塑剤、潤滑剤、カーボンブラック

50

および着色剤から成る群の中から選択した少なくとも１種の添加物が含まれる。

本発明組成物の一実施例は充填剤をさらに含む。

【０００９】

本発明の他の対象は、広範囲の温度で優れた耐熱強度を必要とするシート、メンブレン、フィルム、幌、自動車のダッシュボード、チューブまたはパイプ、パネルおよびバンパーの製造での上記組成物の使用にある。

【００１０】

【発明の実施の形態】

ポリプロピレン（Ａ）はホモポリマーまたはコポリマーである。コモノマーとしては下記が挙げられる：

１） α -オレフィン、好ましくは３～３０個の炭素原子を有する α -オレフィン、コモノマーとしての３～３０個の炭素原子を有する α -オレフィンは必要に応じてエチレン、１-ブテン、１-ペンテン、３-メチル-１-ブテン、４-メチル-１-ペンテン、４, 4-ジメチル-１-ペンテン、３-メチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ヘキセン、５-メチル-１-ヘキセン、１-ヘキセン、１-ヘプテン、１-オクテン、１-デセン、１-ドデセン、１-テトラデセン、１-ヘキサデセン、１-オクタデセン、１-エイコセン、１-ドコセン、１-テトラコセン、１-ヘキサコセン、１-オクタコセン、１-トリアコンテン、スチレン、アリールベンゼン、アリールシクロヘキサン、アリールシクロペンタンおよびビニルシクロヘキサンを含むことができる。 α -オレフィンは単独または２種以上の混合物として用いることができる。

２）ジエン、例えば１, ４-ヘキサジエン。

【００１１】

ポリプロピレン（Ａ）はプロピレン/ α -オレフィンのブロックコポリマーでもよい。一般にこのブロックポリマーは一方の α -オレフィンを重合した後に反応混合物に他方の α -オレフィンを加えて調製し、２つの α -オレフィンの一方はプロピレンである。プロピレンとエチレンのブロックを有するポリプロピレンの場合には、重合によってプロピレン単位のセグメントまたはポリプロピレンセグメントと、エチレン単位のセグメントまたはポリエチレンセグメントとを含むブロックコポリマーが形成される。このブロックポリマーはその鎖内に一般に２つのセグメントのみ有し、約５０～９９重量％のポリプロピレンセグメントと約５０～１重量％のポリプロピレン以外の他のポリ α -オレフィンとから成る。

【００１２】

本発明はチーグラ-ナッタ触媒を用いて得られたＰＰおよびメタロセン触媒を用いて得られたＰＰに関するものである。メタロセン触媒を用いて得られるＰＰとしてはシンジオタクチックＰＰとアイソタクチックＰＰが挙げられる。

低温時の衝撃強度を良くするために、本発明組成物のエチレン/アルキルアクリレートコポリマー（アルキル基は６個以上、好ましくは７個以上の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基）の量を相対的に少なくする。

本発明組成物は、約１～６０重量％、好ましくは１～４０重量％のエチレン/アルキルアクリレートコポリマーと、約９９～３５重量％のポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマー（Ａ）とを含み、必要に応じてさらに少なくとも１種のポリマー（Ｂ）とを含む（全体の比率が１００％となるようにする）。

【００１３】

エチレン/アルキルアクリレートコポリマーは約５５～約９９重量％のエチレンと、約４５～約１重量％のアルキルアクリレートとを含む（全体の比率が１００％となるようにする）。

本発明組成物は、ポリプロピレン（Ａ）およびエチレン/アルキルアクリレートコポリマーの他に、ポリエチレンホモポリマーまたはコポリマーの中から選択される少なくとも１種の他のポリマー（Ｂ）をさらに含むことができる。

【００１４】

このポリエチレン (B) のモノマーとしては下記が挙げられる :

1) α - オレフィン、好ましくは 3 ~ 30 個の炭素原子を有する α - オレフィン。この 3 ~ 30 個の炭素原子を有する α - オレフィンはプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン、1 - ドコセン、1 - テトラコセン、1 - ヘキサコセン、1 - オクタコセンおよび 1 - トリアコンテンをモノマーとして含むことができる。これらの α - オレフィンは単独または 2 種以上の混合物として用いることができる。

【 0015 】

10

2) 不飽和カルボン酸エステル、例えばアルキルが 24 個以下の炭素原子を有するアルキル (メタ) アクリレート。アルキルアクリレートまたはメタクリレートの例としてはメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、*n* - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび *n* - オクチルアクリレートがある。

3) 飽和カルボン酸の酢酸ビニルエステル、例えば酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニル。

【 0016 】

4) 不飽和エポキシド。不飽和エポキシドの例としては脂肪族グリシジルエステルおよびエーテル、例えばアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、マレイン酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、脂環式グリシジルエステルおよびエーテル、例えば 2 - シクロヘキセン - 1 - グリシジルエーテル、シクロヘキセン - 4 - 5 - ジグリシジルカルボキシレート、シクロヘキセン - 4 - グリシジルカルボキシレート、5 - ノルボルネン - 2 - メチル - 2 - グリシジルカルボキシレートおよびエンド - シス - ビシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジグリシジルジカルボキシレートが挙げられる。

20

5) 不飽和カルボン酸とその塩および無水物。不飽和ジカルボン酸無水物の例は無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸および無水テトラヒドロフタル酸である ;

6) ジエン、例えば 1 , 4 - ヘキサジエン。

【 0017 】

30

エチレンコポリマー (B) は複数のモノマーを含むことができる。複数のポリマーの混合物にすることができるこのポリマー (B) は、少なくとも 50 モル %、好ましくは 75 モル % のエチレンを含むのが好ましい。このポリマー (B) の密度は 0 . 86 ~ 0 . 98 g / cm³ にすることができる。MFI (190 / 2 . 16 kg のメルトフローインデックス) は 1 ~ 1000 g / 10 分にするのが有利である。

【 0018 】

ポリマー (B) の例としては下記が挙げられる :

1) 低密度ポリエチレン (L D P E)、高密度ポリエチレン (H D P E)、直鎖低密度ポリエチレン (L L D P E) および超低密度ポリエチレン (V L D P E) ;

2) メタロセン触媒を用いて得られるポリエチレン、すなわち一般にジルコニウムまたはチタニウム原子と金属に結合した 2 つの環状アルキル分子とからなるモノサイト触媒の存在下でエチレンをプロピレン、ブテン、ヘキセンまたはオクタン等の α - オレフィンと共重合して得られるポリマー ;

40

3) E P R (エチレン / プロピレン / ゴム) のエラストマー、E P D M (エチレン / プロピレン / ジエン) のエラストマー、ポリエチレンと E P R または E P D M との混合物 ;

4) エチレン / アルキル (メタ) アクリレートコポリマー (アルキル (メタ) アクリレートの比率は 60 重量 % 以下、好ましくは 2 ~ 40 重量 %) ;

【 0019 】

5) エチレン / アルキル (メタ) アクリレート / 無水マレイン酸または - エチレン / アルキル (メタ) アクリレート / メタクリル酸グリシジルまたは - エチレン / アルキル (メタ

50

）アクリレート／（メタ）アクリル酸のターポリマー（アルキル（メタ）アクリレートの比率は0～60重量％、好ましくは2～40重量％で、無水マレイン酸またはメタクリル酸グリシジルまたは（メタ）アクリル酸の比率は0～10重量％、好ましくは0.2～6重量％で、選択したターポリマーによって異なる）およびエチレン／酢酸ビニル／無水マレイン酸コポリマー（この場合のアルキル（メタ）アクリレートと無水マレイン酸との比率は上記エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸の場合と同じ）；
6）エチレン／メタクリル酸グリシジル、エチレン／アクリル酸およびエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0020】

本発明組成物には、安定化剤、抗酸化剤、可塑剤、潤滑剤、カーボンブラックまたは着色剤等のポリオレフィンに一般に用いられている種々の添加物を含むことができる。本発明組成物はさらにタルク、マイカ、カオリン、ウォラストナイトおよびガラス繊維またはガラス球体等の充填剤を含むことができる。これらの添加剤および／または充填剤は、得られた混合物の衝撃特性を変えない範囲で、当業者に公知の必要十分な量で本発明組成物に加えることができる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0021】

【実施例】

以下、種々のタイプの破断状態を下記のCF、PF、IFおよびHFで省略して表す：

CF（完全破断）：ノッチ付きシャルピー衝撃試験終了時に、ロッドが割れて2つの断片に分かれる場合を「完全破断」とする。

PF（部分的破断）：ノッチからヒビ割れが伝播する不完全な破断の場合を「部分的破断」とする。ノッチ付きシャルピー衝撃試験終了時に、ヒビ割れが試験片の厚さ方向のどこかで止まり、ロッドは原形を保つ。

IF（破断不能）：ロッドが非常に柔軟で全く破断が無い場合を「破断不能」とする。

HF（混成破断）：所定温度で同じ組成のロッドに対して実施した破断試験で上記破断の2種類が生ずる場合を「混成破断」とする。例えば同じバッチのロッドでCFが生じる場合とPFが生じる場合である。

MFIはメルトフローインデックスを意味する。

【0022】

射出成形したノッチ付きロッドに対して所定温度（+23、0、-20、-30および-40）におけるISO179：93-1eA規格でシャルピー法で衝撃強度を評価した。

同じ組成の10個の試験片に対する衝撃強度の測定値から標準偏差を評価した。

[表1]、[表2]、[表3]および[表4]の組成物をウエルナー（Werner & Pfleiderer）の30mm径二軸スクリュウ押し機でスクリュウの回転速度が300rpm、吐出量20kg/時、材料温度約220～230で作った。

【0023】

[表1]と[表2]の組成物を作るのに用いた化合物は下記の通り：

PP：MFI = 11g/10分のPP。エチレンの比率（％）= 9重量％すなわちEPR（50/50）含有率 = 18重量％

EMA：190 / 2.16kgで測定したMFIが0.5g/10分のエチレン／メチルアクリレートコポリマー。メチルアクリレート（MA）は24重量％。

E2EA：190 / 2.16kgで測定したMFIが2g/10分のエチレン／エチルヘキシルアクリレートコポリマー。2-エチルヘキシルアクリレートの比率（％）= 32重量％。

mPE：エンゲージ（ENGAGE 8842、登録商標）の名称でダウ（Dow Chemical）社から市販されているメタロセンPE。

本発明の実施例Ex1とEx2の衝撃強度は、標準偏差を考慮すると耐衝撃性改良剤を含まないPPを用いて作った比較例C1～C4に比べて大幅に改良されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

[表 3] と [表 4] の組成物を作るのに用いた化合物は下記の通り。

P P : M F I = 1 1 g / 1 0 分の P P 。エチレンの比率 (%) = 9 重量 % すなわち E P R (5 0 / 5 0) 含有率 = 1 8 重量 % 。

E M A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 0 . 5 g / 1 0 分のエチレン / メチルアクリレートコポリマー。メチルアクリレート (M A) の比率が 2 4 重量 % 。

E V A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 4 g / 1 0 分のエチレン / 酢酸ビニルコポリマー。酢酸ビニルの比率が 2 8 重量 % 。

E B A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 2 g / 1 0 分のエチレン / ブチルアクリレートコポリマー。ブチルアクリレート (B A) の比率が 3 0 重量 % 。

E 2 E A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 2 g / 1 0 分のエチレン / エチルヘキシルアクリレートコポリマー。2 - エチルヘキシルアクリレートの比率 (%) = 3 5 重量 % 。

m P E : 前記で用いたダウ (D o w C h e m i c a l) 社から市販のメタロセン P E 。

【 0 0 2 5 】

[表 3] と [表 4] の結果は、P P 組成物中の従来の E M A または E B A コポリマー型の耐衝撃性改良剤を E 2 E H A コポリマーに代えることによって衝撃強度特性が改良されることをはっきりと示している。すなわち、+ 2 3 で衝撃値が完全破断の 11.7 kJ/m^2 (C 7) ~ 19.8 kJ/m^2 (C 8) から、部分的破断の約 53 kJ/m^2 (E x 3 および E x 4) になる。本発明の E 2 E H A で改質した P P の衝撃強度特性は m P E で改良した P P 組成物の特性に匹敵する。

C 9 と E x 4 の衝撃強度の結果から、本発明で改質された P P の衝撃特性は、E V A のような他の耐衝撃性改良剤と組み合わせた場合でも良好な特性を維持することが分かる。

【 0 0 2 6 】

[表 5] および [表 6] の組成物をウエルナー (W e r n e r & P f l e i d e r e r) の 4 0 m m 径二軸スクリー押出し機で製造した。スクリーの回転速度は 2 5 0 r p m 、吐出速度 8 0 k g / 時、材料温度は約 2 2 0 ~ 2 3 0 にした。

[表 5] および [表 6] の組成物を作るのに用いた化合物は下記の通り：

P P : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 1 2 g / 1 0 分の P P ホモポリマー。

E M A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 0 . 5 g / 1 0 分のエチレン / メチルアクリレートコポリマー。メチルアクリレート (M A) は 2 4 重量 % 。

E 2 E A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 2 g / 1 0 分のエチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレートコポリマー。2 - エチルヘキシルアクリレートの比率 (%) = 3 5 重量 % 。

m P E : 前記で用いたダウ (D o w C h e m i c a l) 社から市販のメタロセン P E 。

E B A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 2 g / 1 0 分のエチレン / ブチルアクリレートコポリマー。ブチルアクリレート (B A) は 3 0 重量 % 。

E V A : 1 9 0 / 2 . 1 6 k g で測定した M F I が 4 g / 1 0 分のエチレン / 酢酸ビニルコポリマー。酢酸ビニルは 2 8 重量 % 。

【 0 0 2 7 】

[表 5] の結果は、本発明の E x 7 (P P + E 2 E H A) は比較例 C 1 8 (P P) および C 1 9 (P P + E M A) より優れたシャルピー衝撃が得られることを示す。

[表 6] の結果は、組成物中に P P + E 2 E H A を含む本発明の実施例 E x 8 および E x 9 のシャルピー衝撃は、E 2 E H A を含まない比較例 C 2 1 、C 2 2 、C 2 3 および C 2 4 のシャルピー衝撃より改良されることを示す。さらに、P P + E 2 E H A + E V A を含む E x 9 は E x 8 と比べてはるかに優れた結果を示す。

[表 5] および [表 6] の実施例の衝撃特性は対応する比較例の衝撃特性より優れている。一方、P P のホモポリマーを用いた場合の結果は上記の各表の実施例で用いた P P より悪い。

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

[表7]と[表8]の組成物をウエルナー(Werner & Pfleiderer)の30mm径二軸スクリー押出し機で製造した。スクリーの回転速度は300rpm、吐速度は時速20kg/時、材料温度は約220~230にした。

[表7]および[表8]でC27、C29、Ex10およびEx11は87%のPPと13%の耐衝撃性改良剤とから成る組成物、C26およびC28は100%のPPから成る組成物に対応する。[表7]と[表8]で用いたPPは異なるが、衝撃特性は極めて似ている。

【0029】

[表7]および[表8]の組成物を製造するのに用いた化合物は下記の通り：

PP：MFIが11g/10分のPP。エチレン=9重量%すなわちEPR(50/50)含有率=18重量%。

mPE：前記で用いたダウ(Dow Chemical)社から市販のメタロセンPE。

E2EA：190/2.16kgで測定したMFIが2g/10分のエチレン/2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー。2-エチルヘキシルアクリレートの比率(%)=35重量%。

LLDPE：190/2.16kgで測定したMFIが0.9g/10分の低密度ポリエチレン。密度=0.920。

【0030】

比較例C27およびC29は原料のPPが異なるが、これらの配合物の基本特性を示し、これらの特性は測定値の標準偏差から考えて極めて類似している。

C29のmPEをE2EHAコポリマーに代えたEx10の衝撃特性が改良されることが分かる。すなわち、+23での衝撃強度値はHFの20kJ/m²からPFの35kJ/m²になる。

さらに、C29のLLDPEをE2EHAに代えたEx11では、+23での衝撃強度値が20kJ/m²から44kJ/m²と2倍になるのが分かる。

【0031】

[表9]の組成物をウエルナー(Werner & Pfleiderer)の40mm径二軸スクリー押出し機で製造した。スクリーの回転速度は250rpm、吐出速度は40kg/時、材料温度は約220にした。

[表9]の組成物を作るのに用いた化合物は下記の通り：

PP：190/2.16kgで測定したMFIが15g/10分のPP/PEブロックコポリマー。

タルク：ステアミック(STEAMIC OOS、登録商標)タルク

E2EA：190/2.16kgで測定したMFIが2g/10分のエチレン/2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー。2-エチルヘキシルアクリレートの比率(%)=35重量%

EMA：190/2.16kgで測定したMFIが3g/10分のエチレン/メチルアクリレートコポリマー。メチルアクリレート(MA)は29重量%。

EBA：190/2.16kgで測定したMFIが2g/10分のエチレン/ブチルアクリレートコポリマー。ブチルアクリレート(BA)は30重量%。

mPE：前記で用いたダウ(Dow Chemical)社から市販のメタロセンPE。

【0032】

[表9]の組成物ではタルクが材料に必要な剛性を与える。一方、タルクを組成物に導入したために減少した衝撃強度は、耐衝撃性改良剤で補償できる。

耐衝撃性改良剤としてEMA、EBAおよびE2EHAをそれぞれ含む実施例Ex12(本発明ではない)、Ex13(本発明ではない)およびEx14(本発明)の衝撃強度はmPEを用いて得られた比較例C30の衝撃強度より優れている。

【0033】

[表10]の組成物をウエルナー(Werner & Pfleiderer)の30mm径二軸スクリー押出し機で製造した。スクリーの回転速度は250rpm、吐出速

10

20

30

40

50

度 25 kg / 時、材料温度は約 230 にした。

[表 10] の組成物を作るのに用いた化合物は下記の通り：

PP (1) : 250 / 2.16 kg で測定した MFI = 5 g / 10 分の PP / PE ブロックコポリマー。

PP (2) : 230 / 2.16 kg で測定した MFI = 12 g / 10 分の PP ホモポリマー。

E2EA : 190 / 2.16 kg で測定した MFI が 2 g / 10 分のエチレン / 2 - エチルヘキシルアクリレートコポリマー。2 - エチルヘキシルアクリレートの比率 (%) = 35 重量 %。

EMA : 190 / 2.16 kg で測定した MFI が 3 g / 10 分のエチレン / メチルアクリレートコポリマー。メチルアクリレート (MA) は 29 重量 %。 10

ロタダー (LOTADER AX89000、登録商標) : メタクリル酸グリシジル (GMA) をベースにしたターポリマー。

ロタダー (LOTADER 4700、登録商標) : 無水マレイン酸 (MAH) をベースにしたターポリマー。

ルカレン (LUCALEN 3110、登録商標) (BASF 社製) : 190 / 2.16 kg で MFI = 6 ~ 8 g / 10 分のエチレン / ブチルアクリレート / アクリル酸ターポリマー (比率 = 88 / 8 / 4)。

【 0034 】

[表 10] は PP と、耐衝撃性改良剤としての EMA または E2EHA コポリマーと、3 成分 (LOTADER AX89000、LOTADER 4700、LUCALEN 3110) の混合物とからなる組成物を示す。3 成分は配合中に架橋して PP マトリクス中に分散相の耐衝撃性改良剤を保持して組成物の形態を安定化させる。さらに、PP によって組成物の優れた耐熱性も維持される。 20

[表 10] の比較例 C31 および C32 と、実施例 Ex15 および Ex16 の組成物では、EMA および E2EHA コポリマーはブロックコポリマー (C31 と Ex15) でもホモポリマー (C32 と Ex16) でも PP マトリクスの柔軟剤になる。これら両方のタイプの PP (ブロックコポリマーまたはホモポリマー) で、EMA コポリマーを E2EHA コポリマーに代えると衝撃強度の増加が見られる。

【 0035 】

【 表 1 】

30

組成物		C1	C2	C3	EX 1
	PP	100%	90%	90%	90%
	EMA		10%		
	E2EHA				10%
	mPE			10%	
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+23°C	9.5	11	10.5	14.2
	-30°C	3.9	3.3	4.5	4.8
	+ 23°C	0.8	0.8	0.7	0.7
標準偏差	- 30°C	0.5	0.1	0.6	0.2
	+ 23°C	CF	CF	CF	CF
破断の種類	- 30°C	CF	CF	CF	CF

【表 2】

組成物		C4	C5	EX 2
	PP	100%	90%	90%
	E2EHA			10%
	mPE		10%	
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+23°C	8.1	12.8	12.8
	-30°C	3.4	5	3.7
	+23°C	0.5	1.1	0.7
	-30°C	0.2	0.2	0.2
標準偏差	+23°C	CF	CF	CF
	-30°C	CF	CF	CF
破断の種類	+23°C			
	-30°C			

【0037】

【表 3】

10

20

30

40

組成物		C6	C7	C8	C9	EX 3	EX 4	C10
組成物	PP	100%	80%	80%	80%	80%	80%	80%
	EMA		20%		10%			
	EBA			20%				
	E2EHA					20%	10%	
	EVA				10%		10%	
	mPE							20%
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+23°C	9.5	11.7	19.8	14.1	53	53.7	53.7
	-30°C	3.9	2.4	5.5	3.7	6.2	6.4	7.6
	+23°C	0.8	1	1	0.6	1.4	1	1
	-30°C	0.5	0.5	0.2	0.4	0.3	0.5	0.2
標準偏差	+23°C	CF	CF	CF	CF	PT	PT	PT
	-30°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
破断の種類	+23°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	-30°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

【 0 0 3 8 】

【 表 4 】

10

20

30

40

組成物	C11	C12	C13	C14	Ex 5	C15	C16	Ex 6	C17
	PP	100%	80%	80%	80%	80%	100%	80%	80%
EMA		20%(1)	20%(2)						
EBA				20%					
E2EHA					20%			20%	
EVA									
MPE						20%			20%
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+ 23°C	8.7	11.2	14.3	15-34	45.4	58.2	46	58.5
	- 30°C	3.6	2.3	2.5	3.4	4.8	6.9	4.5	7.4
標準偏差	+ 23°C	0.4	0.5	0.8		1.2	0.2	1	0.8
	- 30°C	0.3	0.2	0.4	0.2	0.1	0.3	0.4	0.2
破断の種類	+ 23°C	CF	CF	CF	HF (3)	PF	PF	PF	PF
	- 30°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

- (1) メチルアクリレートを18重量%含む190°C/2.16kgで測定したMFIが2g/10分のEMAコポリマー
 (2) メチルアクリレートを29重量%含む190°C/2.16kgで測定したMFIが3g/10分のEMAコポリマー
 (3) CFとPFの混成破断

組成物		C18	C19	EX 7	C20
	PP	100%	90%	90%	90%
	EMA		10%		
	E2EHA			10%	
	MPE				10%
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+23°C	2.4	3.3	3.6	4.9
	-30°C	1.4	1.1	1.7	1.4
標準偏差	+ 23°C	0.2	0.2	0.2	0.2
	- 30°C	0.3	0.2	0.3	0.3
破断の種類	+ 23°C	CF	CF	CF	CF
	- 30°C	CF	CF	CF	CF

【表 6】

組成物		C21	C22	C23	C24	EX 8	EX 9	C 25
	PP	100%	80%	80%	80%	80%	80%	80%
	EMA		20%	10%				
	EBA				20%			
	E2EHA					20%	10%	
	EVA			10%			10%	
	mPE							20%
	+23°C	2.4	3.8	4.2	4.2	4.8	5.1	7.8
	-30°C	1.4	1.3	1.4	1.8	1.8	1.5	2.2
ノツチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+ 23°C	0.2	0.3	0.3	0.1	0.2	0.4	0.2
	- 30°C	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4
標準偏差	+ 23°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	- 30°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
破断の種類	+ 23°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	- 30°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

【 0 0 4 1 】

【表 7】

10

20

30

40

組成物		C26	C 27
	PP	100%	87%
	mPE		8%
	LLDPE		5%
ノツチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+23°C	9.5	18.7
	-30°C	3.9	6.3
標準偏差	+ 23°C	0.8	2.1
	- 30°C	0.5	0.6
破断の種類	+ 23°C	CF	CF
	- 30°C	CF	CF

【 0 0 4 2 】

【表 8】

10

20

30

組成物	C28	C29	EX 10	EX 11
PP	100%	87%	87%	87%
mPE		8%		8%
E2EHA			8%	5%
LLDPE		5%	5%	
+23°C	8.1	20	35	44
0°C	4.5	8	7.3	7.5
-20°C	3.6	6.2	5.4	6
-30°C	3.4	5.3	4.4	5.5
+23°C	0.5			
0°C	0.5	0.4	0.4	0.3
-20°C	0.2	0.2	0.2	0.2
-30°C	0.2	0.2	0.6	0.3
+23°C	CF	HF (1)	PF	PF
0°C	CF	CF	CF	CF
-20°C	CF	CF	CF	CF
-30°C	CF	CF	CF	CF

(1) ロッドの90%がCFで、10%がPFである混成破断

【表 9】

組成物		EX 12	EX 13	EX 14	C30
	PP	78%	78%	78%	78%
	Talc	12%	12%	12%	12%
	EMA	10%			
	EBA		10%		
	E2EHA			10%	
	mPE				10%
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	+23°C	8.7	8.8	8.8	6.5
	-30°C	2.1	2.3	2.2	2.5
	+23°C	0.7	0.7	0.3	0.3
	-30°C	0	0.1	0.1	0.3
標準偏差	+23°C	CF	CF	CF	CF
	-30°C	CF	CF	CF	CF
破断の種類					

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 表 1 0 】

組成物		C31	EX 15	C32	EX 16
	PP	40% (1)	40% (1)	40% (2)	40% (2)
	EMA	20%		20%	
	E2EHA		20%		20%
	LOTADER AX 8900	7%	7%	7%	7%
	LOTADER 4700	28%	28%	28%	28%
ノッチ付き シャルピー衝撃度 (kJ/m ²)	LUCALEN	5%	5%	5%	5%
	+23°C			17.7	
	-30°C	2.7	12.3	1.9	4.9
標準偏差	+23°C			1.4	
	-30°C	0.4	0.6	0.1	0.6
	+23°C	IF	IF	PF	IF
破断の種類	-30°C	CF	CF	CF	CF

(1) 230°C/2.16kgで測定したMF Iが5g/10分のPPブロックポリマー
 (2) 230°C/2.16kgで測定したMF Iが12g/10分のPPホモポリマー

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I
C 0 8 L 23/04	C 0 8 L 23/04
C 0 8 L 23/08	C 0 8 L 23/08
// C 0 8 L 23:10	C 0 8 L 23:10

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 2 7 3 5 6 8 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 9 8 6 4 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 2 4 4 4 1 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 5 4 7 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 2 8 9 7 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

C08L 23/00-23/36
C08J 5/00-5/24
C08K 3/00-3/40
C08K 5/00-5/59