

(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2005-529227

(P2005-529227A)

(43) 公表日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/10
C08F 4/64
C08K 3/34
C08K 5/09
C08K 5/103

F 1

C08L 23/10
C08F 4/64
C08K 3/34
C08K 5/09
C08K 5/103

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 128

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-513375 (P2004-513375)	(71) 出願人	502303902 バセル ポリオレフィン ジーエムビーエ イチ B A S E L L P O L Y O L E F I N E G M B H ドイツ、50389 ヴェッセリング、ブ リューラー ストラッセ 60 Br u h l e r S t r a s s e 60, 50389 W e s s e l i n g, G e r m a n y
(86) (22) 出願日	平成15年6月10日 (2003.6.10)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月8日 (2004.12.8)	(72) 発明者	フクス, アレクサンダー ドイツ、68167 マンハイム、モーゼ ルシュトラーセ 33
(86) 國際出願番号	PCT/EP2003/006043		
(87) 國際公開番号	W02003/106553		
(87) 國際公開日	平成15年12月24日 (2003.12.24)		
(31) 優先権主張番号	102 26 184.9		
(32) 優先日	平成14年6月12日 (2002.6.12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
(31) 優先権主張番号	60/394,615		
(32) 優先日	平成14年7月9日 (2002.7.9)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好的な低温衝撃韌性と高い透明性を有するプロピレンコポリマー組成物

(57) 【要約】

本発明は、A) 0 ~ 10 重量% のプロピレン以外のオレフィンを含有するプロピレンポリマーおよびB) 5 ~ 40 重量% のプロピレン以外のオレフィンを含有する少なくとも1つのプロピレンコポリマーを含み、プロピレンポリマーAおよびプロピレンコポリマーBは分離層として存在するプロピレンコポリマー組成物であって、プロピレンコポリマー組成物は、1mmのプロピレンコポリマー組成物の経路長に基づいて30%以下(30%)の疊り重りを有し、かつプロピレンコポリマー組成物の脆性/韌性転移温度が -15 以下(-15)である、プロピレンコポリマー組成物に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

A) 0 ~ 10 重量% のプロピレン以外のオレフィンを含有するプロピレンポリマー；および

B) 5 ~ 40 重量% のプロピレン以外のオレフィンを含有する少なくとも 1 つのプロピレンコポリマー

を含み、プロピレンポリマー A およびプロピレンコポリマー B は分離層として存在するプロピレンコポリマー組成物であって、

プロピレンコポリマー組成物は、1 mm のプロピレンコポリマー組成物の経路長に基づいて 30 % 以下 (30 %) の曇り値を有し、かつプロピレンコポリマー組成物の脆性 / 韧性転移温度が -15 以下 (-15) であるプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 2】

プロピレンポリマー A が、プロピレンホモポリマーである請求項 1 に記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 3】

プロピレンポリマー A が、アイソタクチック構造を有する請求項 1 または 2 に記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 4】

プロピレン以外のオレフィンが、もっぱらエチレンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 5】

23 での半球法により決定される応力白化の値が、0 ~ 8 mm である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 6】

プロピレンポリマー A とプロピレンコポリマー B との重量比が、90 : 10 ~ 60 : 40 の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 7】

コポリマー B が、マトリックス A 中に微細に分割された形態で分散している請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 8】

コポリマー B 中のプロピレン以外のオレフィンの含有量が、7 ~ 25 重量% である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 9】

プロピレンコポリマー組成物の総重量に基づいて 0.1 ~ 1 重量% の核剤を含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 10】

D M T A (動的機械的熱分析) により決定されるプロピレンコポリマー B のガラス転移温度が、-20 ~ -40 の範囲である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 11】

100 s^{-1} の剪断速度でのプロピレンポリマー A の剪断粘度に対するプロピレンコポリマー B の剪断粘度の比が、0.3 ~ 2.5 の範囲である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 12】

モル質量分布 M_w / M_n が、1.5 ~ 3.5 の範囲である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 13】

多段階重合が実施され、かつメタロセン化合物をベースとする触媒系が使用される請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物の製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

繊維、フィルムまたは成形品を製造するための請求項1～12のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物の使用。

【請求項15】

請求項1～12のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物を、好ましくは実質的な成分として含む繊維、フィルムまたは成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンコポリマー組成物、このプロピレンコポリマー組成物の製造方法、繊維、フィルムまたは成形品を製造するための本発明のプロピレンコポリマー組成物の使用、かつまた本発明のプロピレンコポリマー組成物を含む繊維、フィルムまたは成形品に関する。 10

【背景技術】

【0002】

プロピレンポリマーは、今日最も頻繁に使用されるプラスチックの種類の1つである。通例使用されるプロピレンのポリマーは、アイソタクチック構造を有する。それらは加工して、有利な機械的特性、特に高い硬度、剛性および形状安定性を保有する造形物を生成することができる。プロピレンポリマーから作成される消費財は、例えばプラスチック容器、家庭もしくは事務用品、玩具、または研究室必需品として、広範囲の応用品で使用される。しかし、先行技術から公知の製品は、多くの応用品に要求される良好な透明性および良好な応力白化挙動と低温衝撃韌性とを組み合わせて有さない。 20

【0003】

特に低温で良好な衝撃韌性を有する多相プロピレンコポリマーは、多段階重合反応においてチーグラー-ナッタ触媒系を用いて製造できることが公知である。しかし、低温衝撃韌性を増大させるために必要である、高比率のエチレンを有するエチレン-プロピレンコポリマーのポリマーマトリックス中への組み込みは、多相プロピレンコポリマーを濁らしてしまう。柔軟相とポリマーマトリックスとの混和性が乏しいと、相分離を導き、したがって不均質コポリマーを濁らせ、そして不均質コポリマーの透明度は乏しくなる。さらに、通常のチーグラー-ナッタ触媒を用いて製造されるエチレン-プロピレンゴムはまた、非常に不均質な組成を有する。 30

【0004】

プロピレンの多相コポリマーが、メタロセン触媒系を使用して製造できることもまた公知である。メタロセン触媒系を使用して製造されたプロピレンポリマーは、低い抽出性含有物、均質なコモノマー分布および良好な官能的性質(organoleptics)を有する。

【0005】

WO 94/28042に開示されたプロピレンの多相コポリマーは、極めて低い溶融点を有し、この極めて低い溶融点がコポリマーの剛性および耐熱変形性に不都合な効果を有するという欠点を有する。さらに、韌性もまた未だ満足できない。

【0006】

EP-A 433986は、特定のメタロセン触媒系を使用して得られたシンジオタクチック構造を有する多相プロピレンコポリマーを記載している。これらのプロピレンコポリマー組成物は、比較的低い溶融点ならびにその結果低い剛性および低い耐熱変形性を有する。 40

【0007】

EP-A 1002814は、剛性と衝撃韌性と耐熱変形性との間の優れたバランスを示すプロピレンの多相コポリマーを記載している。

【0008】

WO 01/48034は、メタロセン化合物に関し、それを用いることにより、高いモル質量(molar mass)および高い共重合エチレン含有量を有するプロピレンコポリマーを工業的に適切な重合条件下で得ることができる。高い剛性/衝撃韌性レベルを有する多相 50

プロピレンコポリマーが、この方法で得ることができる。

【0009】

しかしながら、先行技術で開示された多相プロピレンコポリマーは、低温衝撃韌性と良好な透明性および同時に良好な応力白化挙動との満足する組み合わせが達成されていないという欠点を有する。これらの製品は、低温で満足する衝撃韌性を有しないか、または透明性および応力白化に関して未だ不満足な値を有するかのいずれかである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、先行技術の上記欠点を克服し、低温で良好な衝撃韌性と良好な透明性および良好な応力白化挙動とを組み合わせて有し、かつまた低い抽出性含有物、均質なコモノマー分布および良好な官能的性質と併せて、比較的高い溶融点、高い剛性および良好な耐熱変形性を保有するプロピレンコポリマー組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、この目的が、

A) 0 ~ 10 重量% のプロピレン以外のオレフィンを含有するプロピレンポリマー；および

B) 5 ~ 40 重量% のプロピレン以外のオレフィンを含有する少なくとも 1 つのプロピレンコポリマー

を含み、プロピレンポリマー A およびプロピレンコポリマー B は分離層として存在するプロピレンコポリマー組成物であって、

プロピレンコポリマー組成物は、1 mm のプロピレンコポリマー組成物の経路長に基づいて 30 % 以下（30 %）の曇り価を有し、かつプロピレンコポリマー組成物の脆性 / 韌性転移温度が -15 以下（-15）であるプロピレンコポリマー組成物によって達成されることを見出した。

【0012】

さらに、本発明者らは、プロピレンコポリマー組成物の製造方法、繊維、フィルムまたは成形品を製造するためのプロピレンコポリマー組成物の使用、そしてまた本発明のプロピレンコポリマー組成物を好ましくは実質的な成分として含む繊維、フィルムまたは成形品を見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンポリマー A および成分 B として存在するプロピレンコポリマーは、分離相として存在する。そのような構造を有するプロピレンコポリマー組成物はまた、多相プロピレンコポリマー、不均質プロピレンコポリマー、またはプロピレンブロックコポリマーとも呼ばれる。

【0014】

本発明の多相プロピレンコポリマー組成物において、プロピレンポリマー A は、通常、プロピレンコポリマー B の相が埋め込まれている三次元凝集相を形成する。その中に 1 以上の他の相が分散している凝集相は、しばしばマトリックスと呼ばれる。マトリックスはまた、通常、ポリマー組成の主要な重量比率を構成する。

【0015】

本発明の多相プロピレンコポリマー組成物において、プロピレンコポリマー B は、一般に細かく分割された形態でマトリックス中に全体に分散している。さらに、プロピレンコポリマー B のこの時の隔離されたドメインの直径は、通常 100 nm ~ 1000 nm である。100 nm ~ 1000 nm の範囲の長さおよび 100 ~ 300 nm の範囲の厚さを有する幾何形状が好ましい。プロピレンコポリマー組成物の個々の相の幾何形状の決定は、例えば、コントラスト透過型電子顕微鏡写真 (TEMs) の評価によって行なうことができる。

【0016】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンポリマーを製造するために、少なくとも1つのさらなるオレフィンが、プロピレンに加えてモノマーとして使用される。プロピレンコポリマーB中そして必要に応じてプロピレンポリマーA中のコモノマーとして、プロピレン以外のすべてのオレフィン、特に-オレフィン、すなわち末端二重結合を有する炭化水素が考えられる。好ましい-オレフィンは、プロピレン以外の直鎖もしくは分枝鎖のC₂～C₂₀-1-アルケン、特に直鎖のC₂～C₁₀-1-アルケンもしくは分枝鎖のC₂～C₁₀-1-アルケン、例えば4-メチル-1-ペンテン；1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエンもしくは1,7-オクタジエンのような共役および非共役のジエン；またはスチレンもしくは置換スチレンのようなビニル芳香族化合物である。
適切なオレフィンはまた、二重結合が、環状構造（1以上の環系を含んでもよい）の一部であるオレフィンをも含む。例としては、シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、またはメチルノルボルネン、または5-エチリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエンもしくはエチルノルボルナジエンのようなジエンである。2以上のオレフィンとプロピレンとの混合物を共重合することもできる。特に好ましいオレフィンは、エチレンおよび1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンのような直鎖のC₄～C₁₀-1-アルケンであり、特にエチレンおよび/または1-ブテンである。

10

【0017】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンポリマーAは、プロピレンホモポリマーであってもよいし、または最高10重量%のプロピレン以外のオレフィンを含有するプロピレンコポリマーであってもよい。好ましいプロピレンコポリマーは、1.5～7重量%、特に2.5～5重量%のプロピレン以外のオレフィンを含有する。コモノマーとして、エチレンもしくは直鎖のC₄～C₁₀-1-アルケンまたはそれらの混合物、特にエチレンおよび/または1-ブテンの使用が好ましい。プロピレンポリマーAは、好ましくは、アイソタクチック構造を有する。アイソタクチック構造とは、本明細書中これ以降、少数の異常による例外はあるが、すべてのメチル側基がポリマー鎖の同じ側に配置されていることを意味する。

20

【0018】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在する成分Bは、5～40重量%のプロピレン以外のオレフィンを含有する少なくとも1つのプロピレンコポリマーから構成される。互いに異なる2以上のプロピレンコポリマーが、成分Bとして存在することもまた可能である；これらはプロピレン以外の共重合したオレフィンの量およびタイプの両方に關して異なってもよい。好ましいコモノマーは、エチレンもしくは直鎖のC₄～C₁₀-1-アルケンまたはそれらの混合物であり、特にエチレンおよび/または1-ブテンである。さらなる好ましい実施形態では、少なくとも2つの二重結合を含有するモノマー、例えば、1,7-オクタジエンまたは1,9-デカジエンが追加的に使用される。プロピレンコポリマー中のプロピレン以外のオレフィンの含有量は、プロピレンコポリマーBに基づいて、一般に7～25重量%、好ましくは10～20重量%、特に好ましくは12～18重量%、特に14重量%～17重量%である。

30

【0019】

プロピレンポリマーAとプロピレンコポリマーBとの重量比は変えることができる。重量比は、好ましくは90：10～60：40、特に好ましくは80：20～60：40、特に非常に好ましくは70：30～60：40である。ここで、プロピレンコポリマーBには、成分Bを形成する全てのプロピレンコポリマーが含まれる。

40

【0020】

本発明のプロピレンコポリマー組成物は、1mmのプロピレンコポリマー組成物の経路長に基づいて、30%、好ましくは25%、より好ましくは20%、特に好ましくは15%、特に非常に好ましくは12%の曇り価を有する。曇り価は、材料の濁りの尺度であり、したがってプロピレンコポリマー組成物の透明性を特徴付けるパラメータで

50

ある。曇り価が低ければ低いほど、透明性は高くなる。さらに、曇り価はまた、経路長に依存する。層が薄ければ薄いほど、曇り価は低くなる。曇り価は、一般に、異なる試験片、例えば1mmの厚さを有する射出成形した試験片または例えば50μmの厚さを有するフィルムを使用することができる、規格ASTM D 1003に従って測定される。本発明によれば、プロピレンコポリマー組成物は、1mmの厚さを有する射出成形した試験片の曇り価を用いて特徴付けられる。

【0021】

さらに、本発明のプロピレンコポリマー組成物は、-15、好ましくは-18、特に好ましくは-20の脆性/韧性転移温度を有する。特に非常に好ましいのは、-22、特に-26の脆性/韧性転移温度である。

10

【0022】

プロピレンポリマーは室温で韧性な材料である。すなわち、塑性変形は、機械的応力下で、材料が破壊する前にのみ起こる。しかし、低下した温度では、プロピレンポリマーは、脆性破断を示す。すなわち、破断は、実質的に変形することなくか、または高い伝播速度から起こる。変形挙動が韧性から脆性に変わる温度を記述するパラメータが、「脆性/韧性転移温度」である。

【0023】

本発明のプロピレンコポリマー組成物において、プロピレンポリマーAは、一般にはマトリックスとして存在し、プロピレンコポリマーBは、通常マトリックスより低い剛性を有しそして衝撃改質剤として作用するものであるが、マトリックス中に細かく分割された形態で分散している。そのような衝撃改質剤は、上昇した温度で韧性を増大させるだけでなく、また脆性/韧性転移温度を低下させる。本発明のためには、脆性/韧性転移温度は、ISO 6603-2に従う穿孔試験(puncture test)において温度を連続ステップで低下させて決定する。穿孔試験において記録した力/変位グラフにより、それぞれの温度で試験片の変形挙動に関する結論を引き出すことができ、したがって脆性/韧性転移温度の決定が可能になる。本発明による標本を特徴付けるために、温度を2のステップで下げ、脆性/韧性転移温度を、全変形が先の5つの測定の平均全変形より少なくとも25%低い温度として定義する；ここで、全変形とは、力が最大を通過してこの最大の力の3%まで低下したときのパンチの移動による変位である。標本が急激な転移を示さない場合およびどの測定値も指定の基準に合わない標本の場合、23での全変形を参考値として採用し、脆性/韧性転移温度は、全変形が23での全変形より少なくとも25%低い温度とする。

20

30

【0024】

さらに、本発明のプロピレンコポリマー組成物は、良好な応力白化挙動を示す。本発明のためには、応力白化は、ポリマーが機械的応力に曝されたとき、応力を受けた領域に白っぽい変色が発生することである。一般に、白色変色は、機械的応力下で小さな空隙がポリマーに形成することによって引き起こされると思われる。良好な応力白化挙動は、機械的応力下で白っぽい変色を有する領域が発生しないか、またはそのような領域が非常に少ないことを意味する。

40

【0025】

応力白化挙動を定量化する1つの方法は、規定の試験片を規定の衝撃応力に曝し、次いで生じる白色斑点のサイズを測定することである。したがって、半球法では、自由落下ダートを、DIN 53443パート1に従って、自由落下ダート装置中で試験片に投下する。この方法では、250gの質量と直径5mmのパンチとを有するダートが使用される。半球半径は25mmで、落差は50cmである。使用する試験片は、60mmの直径と2mmの厚さを有する射出成形した円板で、各試験片は衝撃試験を1回のみ受ける。応力白化は、視認可能な応力白化領域の直径(mm)として報告する；報告した値は、各場合で5つの試験片の平均であり、個々の値は、円板の衝撃が起きる側と反対側で、射出成形のフロー方向とそれに垂直な方向の2つの値の平均として決定する。

【0026】

50

本発明のプロピレンコポリマー組成物は、23°での半球法により決定する応力白化を全く示さないか、または非常に小さい応力白化のみ示す。好ましいプロピレンコポリマー組成物の場合、0~8mm、好ましくは0~5mm、特に0~2.5mmの値が23°での半球法により決定される。特に非常に好ましいプロピレンコポリマー組成物は、23°での半球法により実施される試験において全く応力白化を示さない。

【0027】

本発明のプロピレンコポリマー組成物は、一般に、通常の量の当業者に公知の通常の添加剤、例えば、安定剤、滑剤および離型剤、充填剤、核剤、静電防止剤、可塑剤、染料、顔料または難燃剤をさらに含む。一般に、これらは、重合で得られる微粉生成物の造粒の間に組み入れられる。

10

【0028】

通常の安定剤は、立体障害フェノールのような酸化防止剤、ホスファイトもしくはホスホナイト(phosphonite)のような加工安定剤、ステアリン酸カルシウムもしくはステアリン酸亜鉛もしくはジヒドロタルサイト(dihydrotalcite)のような酸掃去剤、立体障害アミンまたはUV安定剤を含む。一般に、本発明のプロピレンコポリマー組成物は、1以上の安定剤を最大2重量%の量で含有する。

【0029】

適切な滑剤および離型剤は、例えば、脂肪酸、脂肪酸のカルシウム塩もしくは亜鉛塩、脂肪酸アミドまたは低分子量ポリオレフィンワックスであり、これらは通常、最大2重量%の濃度で使用される。

20

【0030】

可能な充填剤は、例えば、タルク、チヨークまたはガラス纖維であり、これらは通常最大50重量%の量で使用される。

【0031】

適切な核剤の例は、タルク、シリカもしくはカオリיןのような無機添加剤；モノカルボン酸もしくはポリカルボン酸の塩、例えば、安息香酸ナトリウムもしくはアルミニウムtert-ブチルベンゾエート；メチルジベンジリデンソルビトール、エチルジベンジリデンソルビトールもしくはジメチルジベンジリデンソルビトールのようなジベンジリデンソルビトールまたはそのC₁~C₈-アルキル置換誘導体；またはリン酸のジエステル塩、例えば、ナトリウム2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートである。プロピレンコポリマー組成物の核剤の含有量は、一般に最大5重量%である。

30

【0032】

このような添加剤は一般に市販され、例えば、Gachter/Muller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993に記載されている。

【0033】

好ましい実施形態において、本発明のプロピレンコポリマー組成物は、0.1~1重量%、好ましくは0.15~0.25重量%の核剤、特にジベンジリデンソルビトールまたはジベンジリデンソルビトール誘導体、特に好ましくはジメチルジベンジリデンソルビトールを含有する。

40

【0034】

本発明のプロピレンコポリマー組成物の特性は、プロピレンコポリマーBのガラス転移温度によって本質的に決定される。プロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンコポリマーBのガラス転移温度を決定する1つの方法は、正弦振動する力の作用下での試料の変形を温度の関数として測定するDMA(動的機械的熱分析)を用いるプロピレンコポリマー組成物の検査である。ここで、印加された力に対する変形の大きさと位相シフトの両方が決定される。好ましいプロピレンコポリマー組成物は、-20~-40°の範囲、好ましくは-25~-38°の範囲、特に好ましくは-28~-35°の範囲、特に非常に好ましくは-31~-34°の範囲のプロピレンコポリマーBのガラス転移温度を有する。

【0035】

50

プロピレンコポリマーBのガラス転移温度は、その組成によって本質的に決まり、特にプロピレン以外の共重合されたコモノマーの比率によって決まる。したがって、プロピレンコポリマーBのガラス転移温度は、プロピレンコポリマーBの重合に使用されるモノマーのタイプおよびそれらの比を介して制御することができる。例えば、プロピレンコポリマーBとしてプロピレン・エチレンコポリマーを使用して製造されたプロピレンコポリマー組成物の場合、16重量%のエチレン含有量は、-33～-35のガラス転移温度に対応する。

【0036】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンコポリマーBの組成は、好ましくは一様である。このことにより、本発明のプロピレンコポリマー組成物は、チーグラー・ナッタ触媒を使用して重合される従来の不均質プロピレンコポリマーと区別される。なぜなら、チーグラー・ナッタ触媒の使用は、重合法に関わらず、低いコモノマー濃度でさえ、プロピレンコポリマー中にコモノマーをブロック様に組み込む結果を生じるからである。本発明のためには、用語「ブロック様に組み込む」とは、2以上のコモノマー単位が、互いに直接、後に続くことを示す。

【0037】

プロピレンとエチレンから得られる好ましいプロピレンコポリマー組成物の場合、プロピレン・エチレンコポリマーBの構造は、¹³C-NMR分光法を用いて決定することができる。スペクトルの評価は先行技術であり、例えば、H. N. Cheng, *Macromolecules* 17 (1984), pp. 1950-1955またはL. Abis et al., *Makromol. Chemie* 187 (1986), pp. 187 7-1886に記載された方法を使用して当業者により行うことができる。次いで、構造は、「PEx」の比率および「PEP」の比率により記述することができる。ここで、PExは、2の連続するエチレン単位を有するプロピレン・エチレン単位をいい、PEPは、2つのプロピレン単位の間に孤立したエチレン単位を有するプロピレン・エチレン単位をいう。プロピレンとエチレンから得られる好ましいプロピレンコポリマー組成物は、0.75、好ましくは0.85、特に好ましくは0.85～2.5の範囲、特に1.0～2.0の範囲のPEP/PEx比を有する。

【0038】

後から組み込まれたプロピレン単位に関してアイソタクチック構造を有するプロピレンコポリマーBもまた好ましい。

【0039】

本発明のプロピレンコポリマー組成物の特性はまた、プロピレンコポリマーBとプロピレンポリマーAの粘度比、すなわち、分散相のモル質量とマトリックスのモル質量との比により決まる。特に、これは透明性に影響する。

【0040】

粘度比を決定するため、プロピレンコポリマー組成物は、TREF分画(昇温溶出分画)を用いて分画することができる。このとき、プロピレンコポリマーBは、70までの温度(70を含む)でキシレンにより溶出する画分を合せた画分である。プロピレンポリマーAは、70より高い温度でキシレンにより溶出する画分を合わせた画分から得られる。ポリマーの剪断粘度は、この方法で得られた成分に対して決定される。この決定は、通常、200～230の温度にて、予熱時間=10～12分、プレート/プレートジオメトリー、直径=25mm、振幅=0.05～0.5を有する回転粘度計を使用して、ISO 6721-10に基づく方法によって行われる。次いで、プロピレンコポリマーBの剪断粘度とプロピレンポリマーAの剪断粘度との比は、100s⁻¹の剪断速度で報告される。

【0041】

好ましいプロピレンコポリマー組成物において、100s⁻¹の剪断速度でのプロピレンポリマーAの剪断粘度に対するプロピレンコポリマーBの剪断粘度の比は、0.3～2.5の範囲、好ましくは0.5～2の範囲、特に好ましくは0.7～1.75の範囲である。

【 0 0 4 2 】

本発明のプロピレンコポリマー組成物は、好ましくは、狭いモル質量分布 M_w / M_n を有する。モル質量分布 M_w / M_n は、本発明のためには、重量平均モル質量 M_w と数平均モル質量 M_n との比である。モル質量分布 M_w / M_n は、好ましくは 1 . 5 ~ 3 . 5 の範囲、特に好ましくは 2 ~ 2 . 5 の範囲、特に 2 ~ 2 . 3 の範囲である。

【 0 0 4 3 】

本発明のプロピレンコポリマー組成物のモル質量 M_n は、好ましくは 20 , 000 g / mol ~ 500 , 000 g / mol の範囲、特に好ましくは 50 , 000 g / mol ~ 200 , 000 g / mol の範囲、特に非常に好ましくは 80 , 000 g / mol ~ 150 , 000 g / mol の範囲である。

10

【 0 0 4 4 】

本発明はさらに、本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンコポリマーの製造を提供する。これは、好ましくは、反応器カスケードで一般には行われる少なくとも 2 つの連続する重合工程を含む多段階重合法で行われる。プロピレンポリマーの製造のために用いられる通常の反応器を使用することができる。

【 0 0 4 5 】

重合は、バルク、懸濁、気相または超臨界媒質で公知の様式で行うことができる。重合は、バッチ式でまたは好ましくは連続して行うことができる。溶液プロセス、懸濁プロセス、攪拌気相プロセスまたは気相流動床プロセスが可能である。溶媒または懸濁媒質として、不活性炭化水素、例えばイソブタン、さもなければモノマー自体を使用することができる。2 以上の反応器中で本発明の方法の 1 以上の工程を行ふこともまた可能である。反応器のサイズは、本発明の方法に決定的に重要ではない。反応容器のサイズは、個々の反応ゾーンで達成すべき生産量に依存する。

20

【 0 0 4 6 】

プロピレンコポリマー B が生成される第 2 の工程の重合が気相から起こる方法が好ましい。先行するプロピレンポリマー A の重合は、ブロックで、すなわち懸濁媒質として液体プロピレン中でか、さもなければ気相からかのいずれかで行うことができる。すべての重合が気相から起きるとき、好ましくは、直列に接続されそしてその中の微粉反応床が垂直スターラーを用いて動いている状態に保たれる攪拌気相反応器を含むカスケードで重合が行われる。反応床は、一般に、それぞれの反応器中で重合されるポリマーからなる。プロピレンポリマー A の初期重合がバルクで行われるときは、1 以上のループ型反応器および 1 以上の気相流動床反応器から構成されるカスケードを使用することが好ましい。製造はまた、多ゾーン反応器中で行うことができる。

30

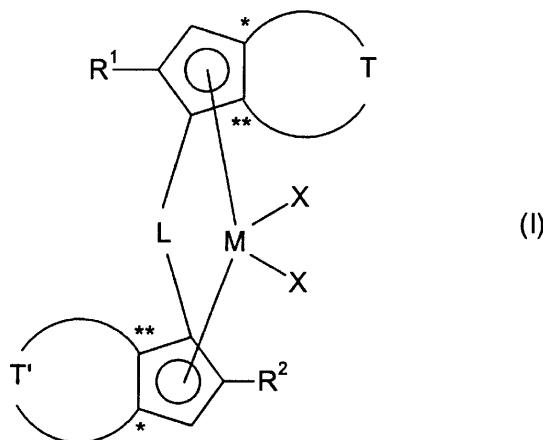
【 0 0 4 7 】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンポリマーを製造するためには、元素周期表の 3 、 4 、 5 または 6 族の遷移金属のメタロセン化合物をベースとする触媒系を使用することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

式 (I) :

【化1】



【0049】

[式中、

Mは、ジルコニウム、ハフニウムまたはチタニウム、好ましくはジルコニウムであり、

【0050】

Xは、同一または異なって、それぞれが互いに独立して、水素またはハロゲンまたは-R、-OR、-OSO₂CF₃、-OCOR、-SR、-NR₂もしくは-PR₂基（式中、Rは、元素の周期表の13～17族の1以上のヘテロ原子または1以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖のC₁～C₂₀-アルキル、1以上のC₁～C₁₀-アルキル基で置換されていてもよいC₃～C₂₀-シクロアルキル、C₆～C₂₀-アリール、C₇～C₂₀-アルキルアリールまたはC₇～C₂₀-アリールアルキルであり、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチルもしくはn-オクチルのようなC₁～C₁₀-アルキルまたはシクロペンチルもしくはシクロヘキシルのようなC₃～C₂₀-シクロアルキルである）であり、

2つの基Xはまた、互いに結合して、好ましくはC₄～C₄₀-ジエニル配位子、特に1,3-ジエニル配位子を形成してもよく、または置換基R'がC₁～C₄₀-アルキリデン、C₆～C₄₀-アリーリデン、C₇～C₄₀-アルキルアリーリデンおよびC₇～C₄₀-アリールアルキリデンからなる基より選択される二価の基である-OR'O-基を形成してもよく、

Xは好ましくはハロゲン原子または-Rもしくは-OR基であるか、または2つの基Xが-OR'O-基を形成し、Xは特に好ましくは塩素またはメチルであり、

【0051】

Lは、元素の周期表の13～17族のヘテロ原子を含んでいてもよい、C₁～C₂₀-アルキリデン基、C₃～C₂₀-シクロアルキリデン基、C₆～C₂₀-アリーリデン基、C₇～C₂₀-アルキルアリーリデン基およびC₇～C₂₀-アリールアルキリデン基からなる群から選択される二価の橋架基であるか、あるいは5個までのケイ素原子を有するシリリデン基、例えば-SiMe₂-または-SiPh₂-であり、

Lは、好ましくは、-SiMe₂-、-SiPh₂-、-SiPhMe-、-SiMe(SiMe₃)-、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-および-C(CH₃)₂-からなる群から選択される基であり、

【0052】

R¹は、元素の周期表の13～17族の1以上のヘテロ原子または1以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖のC₁～C₂₀-アルキル基、1以上のC₁～C₁₀-アルキル基で置換されていてもよいC₃～C₂₀-シクロアルキル、C₆～C₂₀-アリール、C₇～C₂₀-アルキルアリールまたはC₇～C₂₀-アリールアルキルであり、

R¹は、好ましくは1位で分枝しておらず、好ましくは1位で分枝しない直鎖または分

20

30

40

50

枝鎖の $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、特にメチル、エチル、 n - プロピルまたは n - ブチルのような直鎖の $C_1 \sim C_4$ - アルキル基であり、

【0053】

R^2 は、式 - $C(R^3)_2 R^4$:

【0054】

(式中、

R^3 は、同一または異なって、それぞれが互いに独立して、元素の周期表の 13 ~ 17 族の 1 以上のヘテロ原子または 1 以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、1 以上の $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基で置換されていてもよい $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ - アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ - アリールアルキルであり、あるいは 2 つの基 R^3 が結合して飽和または不飽和の $C_3 \sim C_{20}$ - 環を形成してもよく、

R^3 は、好ましくは直鎖または分枝鎖の $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基であり、かつ

【0055】

R^4 は、水素または元素の周期表の 13 ~ 17 族の 1 以上のヘテロ原子または 1 以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、1 以上の $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基で置換されていてもよい $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ - アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ - アリールアルキルであり、

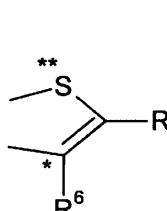
R^4 は、好ましくは水素である)

の基であり、

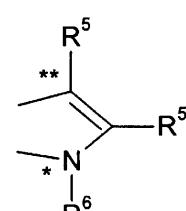
【0056】

T および T' は、式 (II)、(III)、(IV)、(V) または (VI) :

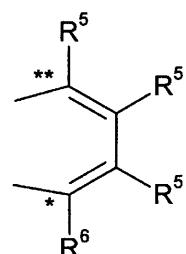
【化2】



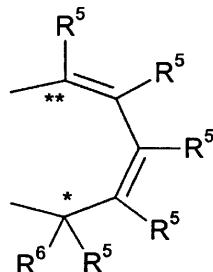
(II)



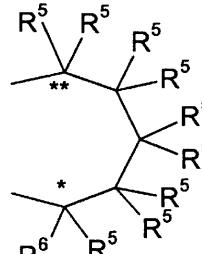
(III)



(IV)



(V)



(VI)

【0057】

(式中、

記号 * および ** で示した原子は、同じ記号で示した式 (I) の化合物の原子と結合し、かつ

【0058】

R^5 は、同一または異なって、それぞれが互いに独立して、水素またはハロゲンまたは元素の周期表の 13 ~ 17 族の 1 以上のヘテロ原子または 1 以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、1 以上の $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基で置換されていてもよい $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ - アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ - アリールアルキルであり、

R^5 は、好ましくは水素または直鎖もしくは分枝鎖の $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、特にメチル、エチル、 n - プロピルまたは n - ブチルのような直鎖の $C_1 \sim C_4$ - アルキル基であり、かつ

【0059】

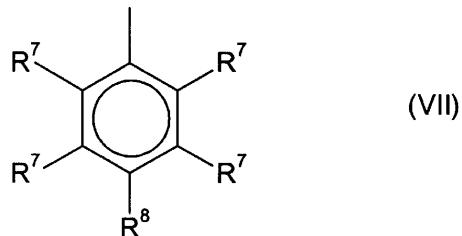
R^6 は、同一かまたは異なり、かつそれが互いに独立して、ハロゲンまたは元素の周期表の 13 ~ 17 族の 1 以上のヘテロ原子または 1 以上の不飽和結合を含んでいてもよ

い、直鎖または分枝鎖の C₁ ~ C₂₀ - アルキル、1 以上の C₁ ~ C₁₀ - アルキル基で置換されているてもよい C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ - アリール、C₇ ~ C₂₀ - アルキルアリールまたは C₇ ~ C₂₀ - アリールアルキルであり、

【0060】

R⁶は、好ましくは式 (VII) :

【化3】



10

20

30

40

【0061】

(式中、

R⁷は、同一または異なって、それぞれが互いに独立して、水素またはハロゲンまたは元素の周期表の 13 ~ 17 族の 1 以上のヘテロ原子または 1 以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖の C₁ ~ C₂₀ - アルキル、1 以上の C₁ ~ C₁₀ - アルキル基で置換されているてもよい C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ - アリール、C₇ ~ C₂₀ - アルキルアリールまたは C₇ ~ C₂₀ - アリールアルキルであり、あるいは 2 つの基 R⁷が結合して飽和または不飽和の C₃ ~ C₂₀ 環を形成してもよく、

R⁷は、好ましくは水素原子であり、かつ

【0062】

R⁸は、水素またはハロゲンまたは元素の周期表の 13 ~ 17 族の 1 以上のヘテロ原子または 1 以上の不飽和結合を含んでいてもよい、直鎖または分枝鎖の C₁ ~ C₂₀ - アルキル、1 以上の C₁ ~ C₁₀ - アルキル基で置換されているてもよい C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ - アリール、C₇ ~ C₂₀ - アルキルアリールまたは C₇ ~ C₂₀ - アリールアルキルであり、

R⁸は、好ましくは式 - C(R⁹)₃ :

【0063】

(式中、R⁹は、同一または異なって、それぞれが互いに独立して、直鎖または分枝鎖の C₁ ~ C₆ - アルキル基であるか、あるいは 2 または 3 の基 R⁹が結合して 1 以上の環系を形成する) の分枝鎖アルキル基である)

のアリール基である)

の二価基である]

のメタロセン化合物をベースにする触媒系が特に好ましい。

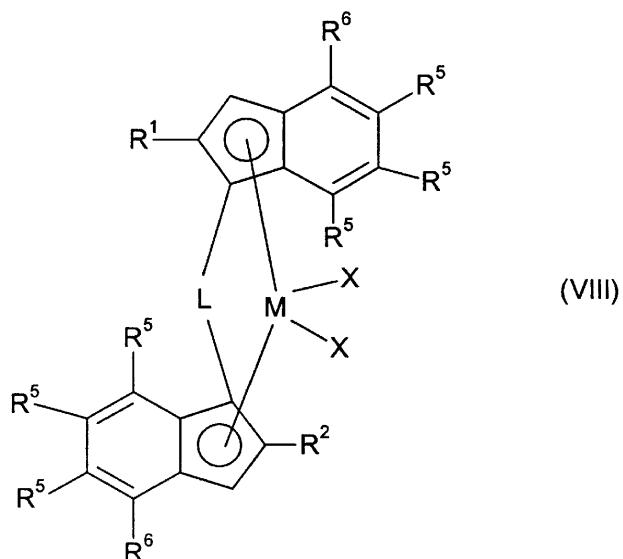
【0064】

基 T および T' の少なくとも一方が、式 (VII) の基 R⁶で置換されていることが好ましく、両方の基がそのような基で置換されていることが特に好ましい。基 T および T' の少なくとも一方が式 (VII) の基 R⁶で置換された式 (IV) の基であり、他方が式 (II) または (IV) のいずれかを有し、かつ同様に式 (VII) の基 R⁶で置換されていることが特に非常に好ましい。

【0065】

式 (VIII) :

【化4】



のメタロセン化合物をベースにする触媒系が最も好ましい。

【0066】

特に有用なメタロセン化合物およびそれらの製造方法は、例えば、WO 01 / 4803 20
4および欧州特許出願第01204624.9号に記載されている。

【0067】

式(I)のメタロセン化合物は、好ましくは、ラセミ体または擬似ラセミ体で使用され、ここで、擬似ラセミ体は、他のすべての置換基を無視したとき、2つの基TおよびT'が互いに関してラセミ配置にある錯体である。そのようなメタロセンは、優勢にアイソタクチック構造を有するポリプロピレンをもたらす。

【0068】

種々のメタロセン化合物の混合物または種々の触媒系の混合物を使用することもまた可能である。しかしながら、1つのメタロセン化合物を含む1種類のみの触媒系を使用することが好ましく、これはプロピレンポリマーAおよびプロピレンコポリマーBの重合に使用する。

【0069】

有用なメタロセン化合物の例は、

ジメチルシランジイル(2-エチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4''-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-メチルチアペンテニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-エチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(

30

ジメチルシランジイル(2-エチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(

40

2 - イソプロピル - 4 - フェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、およびジメチルシランジイル(2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル)インデニル)(2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル)インデニル) - ジルコニウムジクロリド、ならびにそれらの混合物である。

【0070】

メタロセン化合物をベースとする好ましい触媒系は、一般に、共触媒としてメタロセニウムイオン(metallocenium)を生成することができる化合物をさらに含む。このタイプの適切な化合物は、強い無荷電ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン化合物、およびカチオンとしてブレーンステッド酸を含有するイオン化合物を含む。例は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートまたはN,N-ジメチルアニリニウムの塩である。同様に、開鎖または環状のアルミニオキサン化合物も、メタロセニウムイオンを生成することができる化合物として、したがって共触媒として適切である。これらは、通常、トリアルキルアルミニウムと水との反応によって製造され、一般に、種々の長さの直鎖および環状鎖の両方の分子の混合物の形態である。メタロセン化合物をベースとする好ましい触媒系は、通常、担持された形態で使用される。適切な担体は、例えば、微細に分割されたポリマー粉末もしくは無機酸化物(例えばシリカゲル)のような多孔質の有機または無機の不活性固体である。メタロセン触媒系は、周期表の1、2および3族の金属の有機金属化合物、例えばn-ブチルリチウムまたはアルキルアルミニウムをさらに含んでもよい。

【0071】

本発明のプロピレンコポリマー組成物中に存在するプロピレンポリマーの製造において、混合物の総重量に基づいて90重量%~100重量%のプロピレンを、さらなるオレフィンの存在下または非存在下で、通常40~120および0.5bar~200barの範囲の圧力にて重合することによって、第1の工程でプロピレンポリマーAをまず生成することが好ましい。その後、この反応を用いて取得することができるポリマーは、2~95重量%のプロピレンと、第2の工程において通常40~120および0.5bar~200barの範囲の圧力にてこのプロピレンに重合される5重量%~98重量%のさらなるオレフィンとの混合物を有する。プロピレンポリマーAの重合は、好ましくは60~80、特に好ましくは65~75にて、5~100bar、特に好ましくは10bar~50barの圧力で実施する。プロピレンコポリマーBの重合は、好ましくは60~80、特に好ましくは65~75にて、5~100bar、特に好ましくは10bar~50barの圧力で実施する。

【0072】

重合において、通常の添加剤、例えば水素または不活性気体(例えば、窒素もしくはアルゴン)のようなモル質量調節剤を使用することができる。

【0073】

個々の工程で添加されるモノマーの量は、そしてまた圧力、温度、またはモル質量調節剤(例えば、水素)の添加のようなプロセス条件も、生成されたポリマーが所望の特性を有するように選択される。本発明の範囲は、低温で良好な衝撃韌性そして同時に良好な透明性および良好な応力緩和挙動を有するプロピレンコポリマー組成物が、例えば、プロピレンコポリマーBの規定されたコモノマー含有量およびプロピレンコポリマーBに対するプロピレンポリマーAの粘度比を設定することにより、取得可能であることの技術的教示を含む。

【0074】

プロピレンコポリマーBの組成は、本発明のプロピレンコポリマー組成物の透明性に対して顕著な効果を有する。プロピレンコポリマーBのコモノマー含有量の減少により、向上した透明性が導かれるが、他方で同時に低温衝撃韌性は減少する。プロピレンコポリマーBのコモノマー含有量の増加により、低温衝撃韌性の向上を生じるが、透明性が犠牲になる。同時に、プロピレンコポリマーBの比率を増加させることにより衝撃韌性を向上させることもまた可能である。したがって、本発明の生成物はこれらの特性の有利な組み合

10

20

30

40

50

わせを示す。すなわち、良好な低温衝撃韌性を同時に有する透明な生成物が得られる。コモノマーとしてエチレンを用いる好ましい使用の場合、プロピレンコポリマーBのエチレン含有量を10～20重量%、特に12～18重量%、特に好ましくは約16重量%に設定することが特に好ましい。本発明のプロピレンコポリマー組成物の透明性は、その中に存在するプロピレンコポリマーBの比率には実質的に依存しない。

【0075】

プロピレンコポリマーBに対するプロピレンポリマーAの粘度比の調整は、ポリマーマトリックス中のプロピレンコポリマーBの分散に影響し、したがってプロピレンコポリマー組成物の透明性および機械的特性に対する効果を有する。

【0076】

本発明のプロピレンコポリマー組成物は、良好な透明性および非常に良好な応力緩和挙動とさらに組み合わされた非常に良好な低温での衝撃韌性を示し、かつまた比較的高い溶融点、高い剛性および良好な耐熱変形性をも示す。プロピレンコポリマー組成物はまた、低い抽出性含有物、均質なコモノマー分布および良好な官能的性質を有する。脆性/韌性転移温度が-15より低いので、本発明のプロピレンコポリマー組成物はまた、氷点下の温度での多相コポリマーの材料特性に対する高い要求がされる温度範囲で使用することができる。このことにより、低温範囲で透明な応用品における本発明のプロピレンコポリマー組成物の使用について広範囲の新規な可能性が開かれる。

【0077】

本発明の多相コポリマーは、例えば射出成形または押出法による、繊維、フィルムまたは成形品の製造、特に、射出成形した部品、フィルム、シートまたは大型中空体の製造に適切である。可能な応用分野は、包装、家庭用品、貯蔵および輸送用容器、事務用品、電気機器、玩具、実験室必需品、自動車構成部品および園芸必需品の分野であり、それぞれの場合では特に低温での応用である。

【0078】

本発明は以下の好適な実施例で説明されるが、それらの実施例は本発明の範囲を限定しない。

【0079】

実施例

実施例と比較例は、WO 01 / 48034 の実施例 98 ~ 102 に類似の手順を使用して実施した。比較例 A、B および C は、WO 01 / 48034 の実施例 98、99 および 100 に対応する。

【0080】

メタロセン触媒の調製

3 kg のサイロポール (Sylropol) 948 を、フィルタープレートが下向きのプロセスフィルター中に置き、そして 15 L のトルエンに懸濁した。7 L の 30 重量% 強度の MAO 溶液 (Albemarle 製) を、内部温度が 35 を超えない速度で攪拌しながら計量投入した。低スター速度でさらに 1 時間攪拌後、最初は加圧せずに、次いで 3 bar の窒素圧下で、懸濁物を濾過した。担体材料の処理と並行して、2.0 L の 30 重量% 強度の MAO 溶液を、反応容器中に置き、92.3 g の rac -ジメチルシリル(2-メチル-4-(パラ-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(パラ-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリドを添加し、溶液を 1 時間攪拌し、さらに 30 分間静置した。続いて、出口を塞ぎ、前処理した担体材料上に溶液を流した。付加が完了した後、出口を開き、濾液を流し出した。続いて、出口を閉じ、濾塊を 15 分間攪拌し、1 時間静置した。次いで、出口を開いて、3 bar の窒素圧を用いて、濾塊から液体を圧出した。15 L のイソドデカンを残った固形物に添加し、混合物を 15 分間攪拌し、濾過した。洗浄工程を繰り返し、続いて濾塊を 3 bar の窒素圧を用いて加圧乾燥させた。重合での使用のため、触媒の全量を 15 L のイソドデカン中に再懸濁した。

【0081】

重合

10

20

30

40

50

直列に接続されそれが 200 L の利用可能な容積を有しあつ自立型ヘリカルスチラー (helical stirrer) を備えた 2 つの攪拌オートクレーブ中で、このプロセスを行った。両方の反応器とも、微細に分割されたプロピレンポリマーの攪拌固定床 (agitated fixed bed) を含んでいた。

【 0 0 8 2 】

プロピレンを、気体状態で第 1 の重合反応器に通し、表 1 に示したような圧力および温度にて、メタロセン触媒を用いて、表 1 に示したような平均滞留時間で重合させた。計量投入したメタロセン触媒の量は、第 1 の重合反応器から第 2 の重合反応器へ移したポリマーの量が、表 1 に示した量に (平均で) 対応するような量であった。圧力を調節するため 10 に加えた新たなプロピレンと共にメタロセン触媒を計量投入した。1 モル濃度のヘプタン溶液の形態のトリエチルアルミニウムを、同様に反応器に計量投入した。

【 0 0 8 3 】

第 1 の気相反応器で得られたプロピレンコポリマーを、なお活性な触媒成分と共に、第 2 の気相反応器へ移した。そこで、表 1 にしたような全圧、温度および平均滞留時間にて、プロピレンコポリマーにプロピレン - エチレンコポリマー B を重合させた。反応気体中のエチレン濃度をガスクロマトグラフィーによりモニターした。第 2 の反応器で生成したプロピレンコポリマー B [B (II)] に対する、第 1 の反応器で生成したプロピレンポリマー A [A (I)] の重量比を表 1 に示す。 (0.5 モル濃度のヘプタン溶液の形態の) イソプロパノールを、同様に、第 2 の反応器に計量投入した。第 2 の反応器で生成しポリマーに対する第 1 の反応器で生成したポリマーの重量比を、0.5 モル濃度のヘプタン溶液の形態で第 2 の反応器に計量投入したイソプロパノールを用いて制御した。その重量比を表 1 に示す。モル質量を調節するため、水素を、必要に応じて第 2 の反応器に計量投入した。第 2 の反応器で生成したプロピレン - エチレンコポリマー B の比率は、関係 (第 2 の反応器の生産量 - 第 1 の反応器の生産量) / 第 2 の反応器の生産量に従って、移入量と吐出量との差分により与えられる。 20

【 0 0 8 4 】

【表1】

表1:重合条件

	実施例1	実施例2	比較例A	比較例B	比較例C
反応器 I					
圧力 [bar]	28	28	28	29	29
温度 [°C]	73.5	73	75	75	75
トリエチルアルミニウム ヘプタン中1M [ml/時]	90	90	60	60	60
滞留時間 [時間]	1.5	1.5	2.25	2.25	2.25
粉体MFR (230°C/2.16kg) [g/10分]/ISO 1133	10.7	20	11.0	9.8	9.2
粉体生産量 [kg/時]	30	30	20	20	20
反応容器 II					
圧力 [bar]	15	15	15	15	15
温度 [°C]	65	70	65	65	65
エチレン [容量%]	36	41.5	30	41	49
水素 [標準 l/時*]	10.6	0	0	0	0
滞留時間 [時間]	1.0	1.0	1.7	1.7	1.7
粉体生産量 [kg/時]	43.7	42.6	24.1	24.2	24.3
粉体MFR (230°C/2.16 kg) [g/10分]/ISO 1133	13	13	10.7	8.7	5.5
プロピレンポリマーAの 含有量 [重量%]	69	70	83	83	82
プロピレン-エチレンコポリマーB の含有量 [重量%]	31	30	17	17	18
A(I):B(II)の重量比	2.2	2.4	4.9	4.8	4.7

*)標準 l/時:標準リットル/時

【0085】

重合で得られたポリマー粉末を、造粒工程で標準的な添加剤混合物と混合した。造粒は、250 の溶融温度で、Werner & Pfleiderer製の2軸スクリュー押出器ZSK30を使用して実施した。得られたプロピレンコポリマー組成物は、0.05重量%のIrganox 1010(Ciba Specialty Chemicals製)、0.05重量%のIrgafos 168(Ciba Specialty Chemicals製)、0.1重量%のステアリン酸カルシウムおよび0.22重量%のMillad 3988(ビス-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、Milliken Chemical製)を含んでいた。

【0086】

プロピレンコポリマー組成物の特性を、表2および3に示す。データは、添加剤の添加および造粒の後のプロピレンコポリマー組成物について、またはそれから製造された試験片について決定した。

【0087】

10

20

30

40

【表2】

表2: プロピレンコポリマー組成物についての分析結果

	実施例1	実施例2	比較例A	比較例B	比較例C
C ₂ 含有量 (¹³ C-NMR) [重量%]	5.7	6.2	2.7	5.1	10.2
プロピレンーエチレンコポリマーBの C ₂ 含有量 (¹³ C-NMR) [重量%]	16.1	15.7	11.6	22.1	42.3
限界粘度 (ISO 1628) [cm ³ /g]					
プロピレンポリマーA	160	148	175	164	185
プロピレンーエチレンコポリマーB	117	150	152	157	191
PEP (¹³ C-NMR) [重量%]	3.97	3.94	1.5	1.7	1.7
PE _x (¹³ C-NMR) [重量%]	4.31	4.00	1.0	2.4	4.4
PEP/PE _x	0.92	0.99	1.5	0.71	0.39
ガラス転移温度 [°C] (DMTA, ISO 6721-7)	-2*/ -35**	-2*/ -33**	-6***	2*/ -42**	2*/ -56**
モル質量 M _n [g/mol]	82 000	81 000	101 000	95 000	106 000
モル質量分布 [M _w /M _n]	2.1	2.2	2.1	2.1	2.0
プロピレンーエチレンコポリマーBの 剪断粘度 η ₁₀₀ ****	162	311	293	382	1167
プロピレンポリマーAの 剪断粘度 η ₁₀₀ ****	353	182	313	377	404
プロピレンーエチレンコポリマーB/プロピレンポリマーAの剪断粘度の比 (ω=100s ⁻¹)****	0.5	1.7	0.9	1.0	2.9

*) プロピレンポリマーAのガラス転移温度

**) プロピレンーエチレンコポリマーBのガラス転移温度

***) 1つの値のみを測定した。この値は、混合温度に対応し、比較例においてプロピレン
ポリマーAとプロピレンーエチレンコポリマーBが混和可能であることを示す。****) それぞれの場合、100s⁻¹の剪断速度および230°Cの測定温度での剪断粘度；
ただし、実施例1の場合、測定温度は220°Cであった。

10

20

30

【0088】

【表3】

表3:プロピレンコポリマー組成物に関する用途関連試験

	実施例1	実施例2	比較例A	比較例B	比較例C
MFR (230°C/2.16 kg) [g/10分]/ ISO 1133	16.2	16.5	12.3	8.7	6.9
DSC溶融点 [°C]/ ISO 3146	156.0	155.9	156	157.0	157.0
ビカットA軟化温度 [°C]/ ISO 306 VST/A50	128	127	141	139	140
耐熱变形性 HDT B [°C]/ ISO 75-2 B法	66	64	81	76	78
引張弾性率(E) [Mpa]/ISO 527	602	609	1156	1006	1093
脆性/韧性転移温度 [°C]	-28	-23	9	-15	<-30
シャルピー衝撃韌性 (+23°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	NF	NF	NF	NF	NF
シャルピー衝撃韌性 (0°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	194	NF	163	NF	NF
シャルピー衝撃韌性 (-20°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eU	265	NF	28	180	130
シャルピーノッチ付衝撃韌性 (+ 23°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eA.	41.3	49.4	7.6	43.7	48.8
シャルピーノッチ付衝撃韌性 (0°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eA	28.9	12.6	2.0	6.9	19.4
シャルピーノッチ付衝撃韌性 (- 20°C) [kJ/m ²]/ISO 179-2/1eA	2.6	2.1	1.4	1.5	3.3
曇り価 (1 mm*) [%]/ ASTM D 1003	15	25	12	35	68
曇り価 (50 μm**) [%] ASTM D 1003	15	17	10	20	17
応力白化 (23°C) [mm]/ 半球法	0	0	0	9.4	12.0

NF:破壊なし

*) 1mmの厚さを有する射出成形したプレート

**) 50 μmの厚さを有するフィルム(曇価の明確な依存性は観察されない)

【0089】

比較例Aと比べ、本発明によるプロピレンコポリマー組成物は、特に低温において、向上した韌性を有する。比較例BおよびCと比べ、著しくより良好な透明性が、韌性の顕著な劣化を伴わずに達成される。

【0090】

分析

用途関連試験に必要な試験片の製造および検査自体は、表3に示した規格に従って行なった。

【0091】

製品画分についての分析データを測定するため、製造したポリマーまたはポリマー組成物を、キシレン中で、L. Wild, 「Temperature Rising Elution Fractionation」、Advanced Polym. Sci. 98, 1-47, 1990によって記載されたようなT R E Fを用いて分画した。画分を、40、70、80、90、95、100、110および125で溶出させ、反応器Iで製造したプロピレンポリマーAまたは反応器IIで製造したプロピレンコポリマー

10

20

30

40

50

Bに割り当てた。プロピレン-エチレンコポリマーBとして、70までの温度(70を含む)で溶出したTREFを合わせた画分を使用した。プロピレンポリマーAとして、70より上で溶出したTREFを合わせた画分を使用した。

【0092】

脆性/韧性転移を、ISO6603-2/40/20/C/4.4に記載される穿孔試験により決定した。パンチの速度を4.4m/sとして選択し、支持リングの直径は40mmで衝撃リングの直径は20mmであった。試験片を固定した。試験片の幾何形状は、2mmの厚さで6cm×6cmであった。温度依存性曲線を決定するため、26~-35の温度範囲内で2のステップで、それぞれの温度まで予熱/予冷した試験片を用いて計測を行なった。

【0093】

本実施例において、脆性/韧性転移は、力が最大を通過してこの最大の力の3%にまで低下した時のパンチの移動による変位と規定した全変形(mm)から決定した。本発明のためには、脆性/韧性転移温度は、全変形が、先行する5つの測定点の平均の全変形よりも少なくとも25%低い温度と定義される。

【0094】

曇り価の決定は、規格ASTM D1003に従って行なった。その価は、2200pmのMillad 3988を含有する試料について決定した。試験片は、6×6cmの端部長(edge length)および1mmの厚さを有する射出成形したプレートであった。試験片は、250の溶融温度および30の器具表面温度(tool surface temperature)で射出成形した。フィルムの曇り価を決定するため、50μmの厚さを有するフィルムをプレスにより製造した。後結晶化(after-crystallization)のために室温で7日間の貯蔵時間の後、試験片を、Pacific Scientific製のHazegard System XL211の入口開口の前の固定デバイスに固定し、その後計測を行った。試験は23で行ない、それぞれの試験片を中央で一度検査した。平均を得るため、それぞれの場合で5つの試験片を検査した。

【0095】

応力白化挙動は半球法を用いて評価した。半球法では、応力白化は、250gの質量、5mmのパンチ直径および25mmの半球半径を有する自由落下ダートを使用するDIN 53443パート1に指定されるような自由落下ダート装置を用いて決定した。落差は50cmであった。試験片として、60mmの直径および2mmの厚さを有する射出成形した円板を使用した。試験片は、250の溶融温度および30の器具表面温度で射出成形した。試験は23で行い、それぞれの試験片は一回の衝撃試験のみ受けさせた。試験片をまず固定することなく支持リング上に置き、続いて自由落下ダートを放った。平均を得るため、少なくとも5つの試験片を試験した。視認できる応力白化領域の直径をmmで報告し、衝撃が起きた円板の反対の側でフロー方向およびそれと垂直の方向でこの領域を測定して2つの値の平均をとることにより決定した。

【0096】

プロピレン-エチレンコポリマーのC₂含有量および構造は、¹³C-NMR分光法により決定した。

【0097】

引張弾性率(E)は、ISO527-2:1993に従って測定した。150mmの全長および80mmの平行部分を有するタイプ1の試験片を、250の溶融温度および30の器具表面温度で射出成形した。後結晶化を起させるため、試験片を、23/50%大気湿度の標準条件下で7日間貯蔵した。Zwick-Roell製の試験ユニットモデルZ2022を試験に使用した。引張弾性率(E)の決定において変位測定系は、1μmの分解能を有していた。引張弾性率(E)の決定において試験速度は、1mm/分、さもなければ50mm/分であった。引張弾性率(E)の決定において降伏点は、0.05%~0.25%の範囲であった。

【0098】

溶融点の決定は、DSC(示差走査熱量測定)を用いて行なった。測定は、最高200

10

20

30

40

50

まで 1 分間当たり 20 の加熱速度での第 1 の加熱工程、最低 25 まで 1 分間当たり 20 の冷却速度での動的結晶化 (dynamic crystallization)、および最高 200 まで戻す 1 分間当たり 20 の加熱速度での第 2 の加熱工程を使用して ISO 規格 3146 に従って実施した。その場合には、溶融点は、第 2 の加熱工程の間に測定されたエンタルピー対温度曲線が最大を示す温度である。

【0099】

モル質量 M_n およびモル質量分布 M_w / M_n の決定は、145 にて、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中で、Waters 製の GPC 装置モデル 1500 を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって行なった。データは、HS-Entwicklungsgesellschaft fur wissenschaftliche Hard- und Software GmbH、Ober-Hilbersheim 製の Win-GPC ソフトウェアを使用して評価した。カラムは、 $100 \sim 10^7 \text{ g/mol}$ のモル質量を有するポリプロピレン標準を用いて較正した。10

【0100】

極限粘度、すなわちポリマー濃度がゼロに外挿された時の粘度数の極限値の決定は、ISO 1628 に従って 135 のデカリン中で行なった。

【0101】

剪断粘度は、ISO 6721-10 に基づく方法 (プレート / プレートジオメトリー、直径 = 25 mm, 振幅 = 0.05 ~ 0.5 を有する RDS 装置、予熱時間 = 10 ~ 12 分、T = 200 ~ 230) により決定した。プロピレンコポリマー A の剪断粘度に対するプロピレンコポリマー B の剪断粘度の比は、 100 s^{-1} の剪断速度で決定した。測定温度は 220 ~ 230 であった。20

【0102】

ISO 6721-7 に従って DMTA を用いてガラス転移温度を決定するため、10 mm × 60 mm の寸法および 1 mm の厚さを有する試験片を、溶融物からプレス (210, 30 bar で 7 分、プレスの完了後の冷却速度 = 15 K / 分) されたシートから型抜きした。この試験片を装置に固定し、測定を -100 で開始した。加熱速度は、2.5 K / 分であり、測定周波数は 1 Hz であった。

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 4 月 27 日 (2004.4.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 0 ~ 10 重量 % のプロピレン以外のオレフィンを含有するプロピレンポリマー；および

B) 12 ~ 18 重量 % のプロピレン以外のオレフィンを含有する少なくとも 1 つのプロピレンコポリマー

を含み、プロピレンポリマー A およびプロピレンコポリマー B は分離層として存在し、プロピレンポリマー A とプロピレンコポリマー B との重量比が 80 : 20 ~ 60 : 40 であるプロピレンコポリマー組成物であって、

プロピレンコポリマー組成物は、1 mm のプロピレンコポリマー組成物の経路長に基づいて 30 % 以下の曇り価を有し、そしてプロピレンコポリマー組成物の脆性 / 韧性転移温度が -15 以下であるプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 2】

プロピレンポリマー A が、プロピレンホモポリマーである請求項 1 に記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項 3】

プロピレンポリマーAが、アイソタクチック構造を有する請求項1または2に記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項4】

プロピレン以外のオレフィンが、もっぱらエチレンである請求項1～3のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項5】

23での半球法により決定される応力白化の値が、0～8mmである請求項1～4のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項6】

コポリマーBが、マトリックスA中に微細に分割された形態で分散している請求項1～5のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項7】

プロピレンコポリマー組成物の総重量に基づいて0.1～1重量%の造核剤を含む請求項1～6のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項8】

DMTA(動的機械的熱分析)により決定されるプロピレンコポリマーBのガラス転移温度が、-20～-40の範囲である請求項1～7のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項9】

100s⁻¹の剪断速度でのプロピレンポリマーAの剪断粘度に対するプロピレンコポリマーBの剪断粘度の比が、0.3～2.5の範囲である請求項1～8のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項10】

モル質量分布M_w/M_nが、1.5～3.5の範囲である請求項1～9のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物。

【請求項11】

多段階重合が実施され、かつメタロセン化合物をベースとする触媒系が使用される請求項1～10のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物の製造方法。

【請求項12】

繊維、フィルムまたは成形品を製造するための請求項1～10のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物の使用。

【請求項13】

請求項1～10のいずれかに記載のプロピレンコポリマー組成物を、好ましくは実質的な成分として含む繊維、フィルムまたは成形品。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 03/06043									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/00 C08L23/10 C08L23/14 C08L23/16											
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 C08L											
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, PAJ, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 885 926 A (CHISSO CORP) 23 December 1998 (1998-12-23) claim 1 page 20 -page 21; examples 7-10; table 4</td> <td style="padding: 2px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 01 48034 A (FISCHER DAVID ;WEISS HORST (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 5 July 2001 (2001-07-05) cited in the application examples 98-104</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 885 926 A (CHISSO CORP) 23 December 1998 (1998-12-23) claim 1 page 20 -page 21; examples 7-10; table 4	1	A	WO 01 48034 A (FISCHER DAVID ;WEISS HORST (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 5 July 2001 (2001-07-05) cited in the application examples 98-104	1-15
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	EP 0 885 926 A (CHISSO CORP) 23 December 1998 (1998-12-23) claim 1 page 20 -page 21; examples 7-10; table 4	1									
A	WO 01 48034 A (FISCHER DAVID ;WEISS HORST (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 5 July 2001 (2001-07-05) cited in the application examples 98-104	1-15									
<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											
T 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 *Y* 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. *Z* document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 16 September 2003	Date of mailing of the international search report 24/09/2003										
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lippert, S										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0885926	A 23-12-1998	JP	3024082	B2	21-03-2000
		JP	10316810	A	02-12-1998
		JP	10316727	A	02-12-1998
		CN	1200382	A	02-12-1998
		DE	69800610	D1	26-04-2001
		DE	69800610	T2	02-08-2001
		EP	0885926	A2	23-12-1998
		TW	400341	B	01-08-2000
		US	6319991	B1	20-11-2001
-----	-----	-----	-----	-----	-----
WO 0148034	A 05-07-2001	DE	19962905	A1	12-07-2001
		AU	2511001	A	09-07-2001
		BR	0016723	A	18-02-2003
		CA	2395552	A1	05-07-2001
		CN	1433435	T	30-07-2003
		WO	0148034	A2	05-07-2001
		EP	1250365	A2	23-10-2002
		US	2003149199	A1	07-08-2003
-----	-----	-----	-----	-----	-----

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/521	C 0 8 K 5/521	
//(C 0 8 L 23/10	C 0 8 L 23/10	
C 0 8 L 23:14)	C 0 8 L 23:14	

(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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,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,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 モルハルド, フリー・デリーケ

ドイツ、6 8 1 6 7 マンハイム、ネッカルプロメナーデ 4

F ターム(参考) 4J002 BB121 BB141 BB142 BB151 BB152 DJ016 DJ036 DJ046 EG076 EG106
EW046 FD050 FD070 FD206 GA02 GC00 GG01 GG02 GK00 GN00
GQ00
4J128 AA01 AB01 AC01 AC10 AC28 AD06 AD08 AD13 BA01B BA02A
BA02B BB02A BC15B BC25A CA28A EA02 EB04 EC01 EC02 ED01
ED02 ED09 EF01 FA04 GA01 GA06