

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5856159号  
(P5856159)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>CO8J</b>	<b>3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	3/24	CES
<b>CO8L</b>	<b>23/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	23/10	
<b>CO8L</b>	<b>23/16</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	23/16	
<b>CO8L</b>	<b>23/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	23/20	
<b>CO8K</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/14	

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-517204 (P2013-517204)	(73) 特許権者	513076604
(86) (22) 出願日	平成23年6月23日 (2011.6.23)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2013-533912 (P2013-533912A)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(43) 公表日	平成25年8月29日 (2013.8.29)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/060562		イタリア、1-20127 ミラノ、ヴィ
(87) 国際公開番号	W02012/000884		ア ソベルガ 14/A
(87) 国際公開日	平成24年1月5日 (2012.1.5)	(73) 特許権者	597021842
審査請求日	平成26年6月17日 (2014.6.17)		サンアロマー株式会社
(31) 優先権主張番号	61/401,039		東京都品川区東品川二丁目2番24号
(32) 優先日	平成22年8月6日 (2010.8.6)	(74) 代理人	100100354
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10167865.4	(72) 発明者	袁輪 一彦
(32) 優先日	平成22年6月30日 (2010.6.30)		神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		サンアロマー株式会社 川崎ディベロッ プメントセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋済みポリオレフィン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記のポリオレフィン組成物(1)を架橋することにより得られる架橋済み組成物であって、前記ポリオレフィン組成物(1)は、総ての百分率は重量基準で

A) プロピレンホモポリマーまたは少なくとも1種の - オレフィンモノマーとのプロピレンコポリマーを含むポリプロピレン成分を5~38%、ここで、当該ポリプロピレン成分は少なくとも85%のプロピレンを含有し、室温におけるキシレン可溶性が20%未満である；

B) エチレンとプロピレンとのコポリマーを35~85%、ここで、42~70%のエチレンを含有し、室温におけるキシレン可溶性が50%を超える；

C) プテン-1ホモポリマーまたはコポリマーを5~40%、ここで、

- 75%以上のプテン-1誘導単位含量；

- 100MPa以下の曲げ弾性率を示し；

を含み、

ここで、組成物(I)中、A)、B)、およびC)の量はA)+B)+C)の総量に対するものである

前記架橋済み組成物。

【請求項2】

D) 90ポイント以下のショアA硬度値を示し、プテン-1含量(存在する場合)が50%未満である、組成物中にB)と異なる1種以上のポリマーを5~35%を含み、

10

20

組成物 ( I ) 中、 A )、 B )、 C ) および D ) の量は A ) + B ) + C ) および D ) の総量に対するものであり、 C ) + D ) の総量は、 A ) + B ) + C ) + D ) の総量に対して 50 % 以下である請求項 1 に記載の架橋済み組成物。

【請求項 3】

ポリオレフィン組成物 ( I ) の成分 B ) の室温におけるキシレン中の可溶性画分の極限粘度 [ ] が  $3 \text{ dl / g}$  以上である、請求項 1 に記載の架橋済み組成物。

【請求項 4】

ポリオレフィン組成物 ( I ) の成分 C ) の密度が  $0.899 \text{ g / cm}^3$  以下である、請求項 1 に記載の架橋済み組成物。

【請求項 5】

ポリオレフィン組成物 ( I ) の成分 D ) が、下記のポリマー材料：

i ) 45 重量%までの、少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンモノマーを含有するエチレンコポリマー；

ii ) 40 重量%までの、少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンモノマーを含有するプロピレンコポリマー

またはその組み合わせから選択される、請求項 2 に記載の架橋済み組成物。

【請求項 6】

ポリオレフィン組成物 ( I ) と架橋剤添加剤とをブレンドし、こうして得られたブレンド物を成分 A ) の熔融温度を超える温度に加熱することにより得ることができる、請求項 1 に記載の架橋済みポリオレフィン組成物。

【請求項 7】

遊離基開始剤および架橋助剤を含む架橋剤添加剤を使用することにより得ることができる、請求項 6 に記載の架橋済みポリオレフィン組成物。

【請求項 8】

前記架橋剤添加剤を使用することにより得ることができ、ここで、遊離基開始剤が有機過酸化物であり、架橋助剤がジビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1, 2 - ポリブタジエン、アクリレート、メタクリレートおよびフラン誘導体から選択される、請求項 7 に記載の架橋済みポリオレフィン組成物。

【請求項 9】

ポリオレフィン組成物であって、総ての百分率は重量基準で

A ) プロピレンホモポリマーまたは少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンモノマーとのプロピレンコポリマーを含むポリプロピレン成分を 5 ~ 38 %、ここで、当該ポリプロピレン成分は少なくとも 85 % のプロピレンを含有し、室温におけるキシレン可溶性が 20 % 未満である；

B ) エチレンとプロピレンとのコポリマーを 35 ~ 85 %、ここで、42 ~ 70 % のエチレンを含有し、室温におけるキシレン可溶性が 50 % を超える；

C ) プテン - 1 ホモポリマーまたはコポリマーを 5 ~ 40 %、ここで、

- 75 % 以上のプテン - 1 誘導単位含量；

- 100 MPa 以下の曲げ弾性率を示し；そして

D ) 組成物中に B ) と異なる 1 種以上のポリマーを 5 ~ 35 %、ここで、90 ポイント以下のショア A 硬度値を示し、プテン - 1 含量 ( 存在する場合 ) が 50 % 未満であり；を  
含み、

ここで、組成物 ( I ) 中、 A )、 B )、 C ) および D ) の量は A ) + B ) + C ) および D ) の総量に関し、そして C ) + D ) の総量は、 A ) + B ) + C ) + D ) の総量に関し、50 % 以下である、ポリオレフィン組成物。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の架橋済みポリオレフィン組成物を含む製造物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、低硬度および減少した圧縮永久歪みを示す架橋済み熱可塑性およびエラストマーポリオレフィン組成物ならびにその製造方法に関する。

低硬度および非常に良好なレオロジー特性の理由で、前記組成物は、ワイヤ、ケーブルシース、自動車車内スキン、合成皮革、および押出プロフィールの製造用のような、軟質性および薄い物品にさえ容易に形成される能力が望ましい応用に特に有用である。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

軟質タイプの幾つかの架橋済みポリオレフィン組成物は、米国特許第 5 1 4 3 9 7 8 号明細書に既に記載されている。

これらの組成物は、有機過酸化物のような遊離基開始剤の存在下、プロピレンホモポリマーもしくはコポリマー、エラストマーオレフィンコポリマーおよび 1 - ブテンの結晶性、高アイソタクチックポリマーを含有する組成物を架橋することにより得られる。

## 【 0 0 0 3 】

しかし、前記公知組成物の硬度は、依然として非常に高く、すなわち、おおよそ 8 8 ~ 8 9 ショア A ポイントである。

さらに、パラフィン油は該組成物のレオロジー特性を改良するために使用される。このような公知技術的解決により存在する 1 問題は、こうして得られた組成物は、パラフィン油の表面移動のため、いくらか粘着性であり、この粘着性はそのうちにそれ自身が明らかになる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】米国特許第 5 1 4 3 9 7 8 号明細書

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

驚いたことに、特定のブテン - 1 (コ) ポリマーを含有する組成物を架橋することにより、パラフィン油のような可塑剤が存在しなくても、低硬度および非常に良好なレオロジー特性を示すポリオレフィン組成物を得ることができることを、今、見出した。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

したがって、本発明は、下記のポリオレフィン組成物 (I) を架橋することにより得られる架橋済み組成物を提供する。ここで、前記ポリオレフィン組成物 (I) は、総ての百分率は重量基準で

A) プロピレンホモポリマーもしくは少なくとも 1 種の - オレフィンモノマー (プロピレンと異なる) とのプロピレンコポリマーまたはそれらの混合物を含むポリプロピレン成分を 5 ~ 3 8 %、好ましくは、8 ~ 3 0 %、ここで、当該ポリプロピレン成分は少なくとも 8 5 %、好ましくは 9 5 % のプロピレンを含有し、室温におけるキシレン可溶性が 2 0 % 未満である；

B) エチレンとプロピレンとのコポリマーを 3 5 ~ 8 5 %、好ましくは 4 5 ~ 8 2 %、ここで、4 2 ~ 7 0 %、好ましくは、4 5 ~ 6 5 %、より好ましくは、5 0 ~ 6 5 % のエチレンを含有し、室温におけるキシレン可溶性が 5 0 % を超え、好ましくは、6 0 % を超える；

C) ブテン - 1 ホモポリマーまたはコポリマーを 5 ~ 4 0 %、好ましくは 5 ~ 3 5 %、ここで、

- 7 5 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上、より好ましくは 8 4 % 以上、さらにより好ましくは 9 0 % 以上のブテン - 1 誘導単位含量；

- 1 0 0 M P a 以下、好ましくは 6 0 M P a 以下、より好ましくは 3 0 M P a 以下の曲げ弾性率を示し；そして、場合により

10

20

30

40

50

D) 組成物中に B) と異なる 1 種以上のポリマーを 5 ~ 35 %、好ましくは 5 ~ 20 %、より好ましくは 5 ~ 25 % (モノマー量に関して)、ここで、90 ポイント以下のショア A 硬度を示し、ブテン - 1 含量 (存在する場合) が 50 % 未満であり;

組成物 (I) 中、A)、B)、C) および D) の量は A) + B) + C) および場合により D) の総量に関し、そして D) が存在するとき、C) + D) の総量は、A) + B) + C) + D) の総量に関し、50 % 以下であることを含む。

【0007】

それらの高度に好ましいレオロジー特性のため、当該組成物は、いずれかの加工助剤なく、熔融状態で容易に加工できる。

本明細書中で使用する「コポリマー」という用語は、鎖中に 2 種の異なる繰り返し単位を持つポリマーとターポリマーのような 3 種以上の繰り返し単位を持つポリマーとの双方を指す。

【0008】

ポリオレフィン組成物 (I) のポリプロピレン成分 (A) は、典型的には、(A1) プロピレンホモポリマーまたは (A2) プロピレンと少なくとも 1 種の式  $H_2CH=CHR$  (R は H または  $C_{2-6}$  線状もしくは分枝状アルキルである) の  $\alpha$ -オレフィンとのコポリマーである。さらに、かかる成分 (A) は典型的には結晶性である。

【0009】

「結晶性」という用語は、本明細書中では高結晶性を示し、結果として室温におけるキシレン中の可溶性が 20 重量% 未満を示すポリマーを意味する。

ホモポリマー (A1) は、室温におけるキシレン中の好適な可溶性が 10 重量% 未満であり、より好ましくは、5 重量% 未満であり、さらにより好ましくは 3 重量% 未満である。「室温」という用語は、本明細書中では、約 25 °C の温度を意味する。

【0010】

プロピレンのコポリマー (A2) は、室温におけるキシレン中の好適な可溶性が 15 重量% 未満であり、より好ましくは、10 重量% 未満であり、さらにより好ましくは 8 重量% 未満である。前記  $\alpha$ -オレフィンは、好ましくは、エチレン、ブテン - 1、ペンテン - 1、4 - メチルペンテン、ヘキセン - 1、オクテン - 1 またはそのいずれかの組み合わせであり、さらにより好ましくは、プロピレンのコポリマー (A2) は、プロピレンとエチレンとのコポリマーである。

【0011】

好ましくは、ポリプロピレン成分 (A) の MFR (熔融流量) 値は 5 ~ 70 g / 10 分である。

コポリマー (B) は、好ましくは、室温におけるキシレン可溶画分の極限粘度 [ ] 値が 3.5 ~ 7 dl / g である。

【0012】

ポリオレフィン組成物 (I) のポリプロピレン成分 (A) およびコポリマー (B) は、別の重合プロセスによりまたは少なくとも 2 段階の連続重合により調製できる。好適な実施態様では、WO 2007042375 号公報の実施例に記載されているような、トリアルキルアルミニウム化合物と、場合により電子供与体、ならびに無水塩化マグネシウムに担持された、チタンのハロゲン化物もしくはハロゲン - アルコラートおよび電子供与体化合物を含む固体触媒成分とを含む触媒系の存在下で連続重合を行う。

【0013】

成分 (C) はブテン - 1 (コ) ポリマーであり、典型的に弾性から可塑性までの挙動を示し、ホモポリマーであるかブテン - 1 と 1 種以上の  $\alpha$ -オレフィン類 (ブテン - 1 以外) とのコポリマーであることができる。 $\alpha$ -オレフィン類として好適なものは、本発明の組成物の成分 (C) 中のモノマーとして存在できるが、式  $H_2CH=CHR$  (式中、R は H もしくはメチルまたは  $C_{3-6}$  線状もしくは分枝状アルキルである) のようなものであり、特に、エチレン、プロピレン、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン

10

20

30

40

50

およびオクテン - 1 である。モノマーとして特に好適なものはプロピレンおよびエチレンである。

【 0 0 1 4 】

成分 ( C ) は、好ましくは、下記：

( C 1 ) ブテン - 1 ホモポリマーまたはブテン - 1 と少なくとも別の  $\alpha$ -オレフィンとのコポリマー、好ましくはモノマーとしてプロピレンとのコポリマーであり、

- 25 ~ 55 %、好ましくは、35 ~ 55 % のアイソタクチックペンタド百分率 ( m m m % ) ；

- 0.5 ~ 3 d l / g、好ましくは、1 ~ 2.5 d l / g の 135 テトラリン中で測定した極限粘度 [ ] ；

- 2 ~ 60 w t %、好ましくは、3 ~ 20 w t %、より好ましくは、10 w t % 未満の 0 におけるキシレン不溶性画分の含量、を示し、

( C 2 ) ブテン - 1 ポリマー、特に、ブテン - 1 / エチレンコポリマーまたはブテン - 1 / エチレン / プロピレンターポリマーであり、下記の特性：

- 3.5 未満、好ましくは、3 未満の G P C によって測定した分子量分布 ( M w / M n ) ；

- 以下に明細書中で記載する D S C 法にしたがって測定した、D S C において検出できる融点 ( T m I I ) 無し。

【 0 0 1 5 】

典型的には、成分 ( C ) は低い結晶性を示す ( X 線により測定して 40 % 未満、好ましくは、30 % 未満 ) 。

好ましくは、成分 ( C ) の密度は 0.899 g / c m <sup>3</sup> またはそれ未満、より好ましくは、0.895 / c m <sup>3</sup> またはそれ未満である。

【 0 0 1 6 】

ブテン - 1 ( コ ) ポリマー ( C 2 ) は、エージング後測定可能な溶融エンタルピーを示すことができる。特に、室温でエージング 10 日後測定した、( C 2 ) の溶融エンタルピーは、25 J / g 未満、好ましくは、4 ~ 20 J / g であることができる。

【 0 0 1 7 】

ブテン - 1 ( コ ) ポリマー ( C 1 ) は、( i ) M g C l <sub>2</sub> に担持された T i 化合物および内部電子 - 供与化合物を含む固体成分、( i i ) アルキルアルミニウム化合物、そして、場合により、( i i i ) 外部電子供与化合物を含む低立体特異性チグラ - ナッタ触媒の存在下でモノマー類の重合により調製できる。重合プロセスの好適実施態様では、外部電子供与体化合物は、触媒の立体規則性特性を増加させないために使用しない。外部供与体を使用する場合、その量および使用の様式は、国際出願 W O 2 0 0 6 / 0 4 2 8 1 5 A 1 に記載されているような、高立体規則性ポリマーのあまりに高い量をもたらさないように使用すべきである。

【 0 0 1 8 】

ブテン - 1 ( コ ) ポリマー ( C 2 ) は、

- 立体剛性メタロセン化合物 ；

- アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成できる化合物 ； および、場合により、

- 有機アルミニウム化合物

を接触させることにより得られる触媒系の存在下、モノマー ( 類 ) を重合することにより得ることができる。

【 0 0 1 9 】

このような触媒系を使用する該触媒系の例は、W O 2 0 0 9 / 0 0 0 6 3 7 号に見出すことができる。

概して、ブテン - 1 ( コ ) ポリマー ( C ) 製造のための重合法は、公知の技術、例えば、稀釈剤として液体不溶性炭化水素を使用するスラリー重合、または、例えば、反応媒体として液体ブテン - 1 を使用する溶液重合等にしたがって行うことができる。さらに、一

10

20

30

40

50

基以上の流動床または機械的攪拌床反応器中で操作する、気相重合プロセスを行うことができる。反応媒体として液体ブテン - 1 中で行う重合が好適である。

【0020】

通例、重合温度は、一般に  $-100 \sim +200$ 、好ましくは、 $20 \sim 120$ 、より好ましくは、 $40 \sim 90$ 、最も好ましくは、 $50 \sim 80$  である。

重合圧力は、一般に、 $0.5 \sim 100$  バールである。

【0021】

同じ反応条件または異なる反応条件下、例えば、分子量調整剤の濃度、モノマー濃度、外部電子供与体濃度、温度、圧力等の条件下で作用できる一基以上の反応器中で重合できる。

10

【0022】

成分(D)は典型的には弾性または可塑性である。成分(C)は、一般に、オレフィンポリマー類、特に、50重量%を超えるエチレンおよび少なくとも1種の - オレフィンモノマー(エチレン以外)を含有するコポリマーならびに50重量%を超えるプロピレンおよび少なくとも1種の - オレフィンモノマー(プロピレン以外)を含有するコポリマーから選択される。

【0023】

- オレフィンモノマー類の例は、成分(A)および(C)のために既に示したものである。特に、50重量%を超えるエチレンを含有するコポリマーについて、好適なモノマー類はブテン - 1 およびオクテン - 1 であり、一方、50重量%を超えるプロピレンを含有するコポリマーについて、好適なモノマー類はエチレンおよびブテン - 1 である。

20

【0024】

好ましくは、成分(D)は、下記のコポリマー類、またはそれらの組み合わせ：すなわち、

i) 45重量%まで、特に、10~42重量%の、少なくとも1種の - オレフィンモノマー(エチレン以外)、好ましくは、 $C_4 - C_{10}$  - オレフィンまたはその組み合わせを含有するエチレンコポリマー；

ii) 40重量%まで、特に、20~40重量%の、少なくとも1種の - オレフィンモノマー(プロピレン以外)、好ましくは、エチレンもしくは $C_4 - C_{10}$  - オレフィンまたはその組み合わせを含有するプロピレンコポリマーから選択される。

30

【0025】

コポリマー i) および ii) のモノマーとして存在できる $C_4 - C_{10}$  - オレフィンの例は、式 $H_2CH=CHR$ (式中、Rは $C_{2-8}$ 線状または分枝状アルキルである)からなるものである。特定例は、ブテン - 1、ペンテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテンおよびオクテン - 1 である。コポリマー i) にブテン - 1 およびオクテン - 1 が好適であり、一方、コポリマー ii) にエチレンおよびブテン - 1 が好適である。

【0026】

前記コポリマー i) および ii) は、典型的には、 $0.850 \sim 0.890 \text{ g/cm}^3$ 、特に、 $0.855 \sim 0.885 \text{ g/cm}^3$  の密度を示す。さらに、前記コポリマー i) および ii) は、典型的には、80ポイント以下、好ましくは、70ポイント以下のショア硬度値を示す。

40

【0027】

コポリマー i) の特定例は、Tafmer A - 1050 S<sup>R</sup> であり、三井化学より市場化されている。その他の適切なコポリマー i) は、プラストマー Exact<sup>R</sup> および Engage<sup>R</sup> であり、ExxonMobil Chemical および Dow Chemical により市場化されている。

【0028】

コポリマー ii) の特定例は、Tafmer S - 4030<sup>R</sup> であり、三井化学より市

50

場化されている。その他の適切なコポリマー(i i)は、プラスタマーV i s t a m a x x<sup>R</sup>およびV e r s i f y<sup>R</sup>であり、E x x o n M o b i l C h e m i c a lおよびD o w C h e m i c a lにより市場化されている。

【0029】

前記コポリマー類の好適量は、i)について20~80重量%、特に30~70重量%。最も好ましくは40~60重量%であり、i i)について20~80重量%、特に30~70重量%。最も好ましくは40~60重量%であり、当該量はi)およびi i)の総重量に言及される。

【0030】

ポリオレフィン組成物(I)は、例えば、成分A)、B)、C)および場合によりD) またはその濃縮物をH e n s c h e lまたはバンバリーミキサー中もしくは押出機(特に、二軸スクルー押出機中でポリマー溶融温度もしくは軟質化温度でブレンドし、前記成分を均一に分散させ、次いで、ペレット化させる等の公知装置中で慣用方法にしたがって調製できる。

10

【0031】

濃縮物の例は、成分A)およびB)を含む、前記説明した連続重合の生成物である。

オレフィンポリマーに慣用的に使用される慣用的添加剤、充填剤および顔料、例えば、核剤、エックステンションオイル、鉍質充填剤、ならびに有機および無機顔料等を添加できる。

【0032】

本発明の架橋済み組成物は、ポリオレフィン組成物(I)と架橋剤添加剤とをブレンドし、こうして得られたブレンド物を成分A)の溶融温度を超える温度、好ましくは、160~250 に加熱することにより得ることができる。

20

【0033】

ポリオレフィン組成物(I)は、架橋工程を行うのに使用するのと同じ装置で調製することもできるが、架橋前にペレット化を行わない。

事実、本発明の架橋済みポリオレフィン組成物は、典型的には、直接架橋により調製する。当該直接架橋は、上記ポリオレフィン組成物(I)を架橋剤添加剤の存在下、ポリマー軟化温度または融点以上の温度でブレンド処理に付し(架橋剤は、ブレンド工程の前、工程中または工程後に添加できる)、架橋工程の間ブレンドを継続する。こうして、ポリオレフィン組成物(I)を調製し、それを架橋する全行程を、単一の混合装置、特に、押出機中で行うことができる。

30

【0034】

前述したように、成分(A)の融点以上の温度、好ましくは、160 ~ 250 で典型的に操作する。

一般に、当業界で公知のいずれの架橋剤でも本発明の架橋済みポリオレフィン組成物の製造に使用できる。特に、有機過酸化物を含む架橋剤を使用することができ、160 で、好ましくは、3.3~20分、より好ましくは、7~18分の間エチレン-プロピレン-ジエンゴム(E P D M)の半減期を示す。

【0035】

過酸化物の特定例は：1,1'-ビス(tert-ブチルペロキシ)ジイソプロピルベンゼン；ジクミルペロキシド；n-ブチル-4,4'-ビス(tert-ブチルペロキシ)ワレレート；2,5-ジ(tert-ブチルペロキシ)2,5-ジメチルヘキサシラン,2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペロキシ)ヘキサシランである。過酸化物は、通例、ポリオレフィン組成物(I)の100重量部当たり0.5~5部、好ましくは、1~3部の範囲の量で使用する。

40

【0036】

一般に、1種以上の架橋助剤を使用する。架橋助剤の好適例は、ジビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,2-ポリブタジエン、アクリレート類、メタクリレート類およびフラン誘導体である。

【0037】

50

フラン誘導体の特定例は、1,5-ジフルフリル-1,4-ペンタジエン-3-オン；（-フリル）アクリロレイン；5-（-フリル）ペンタジエナル；-フリルアクリルアミド；-フリルアクリロニトリル；-（-フリル）アクリル酸およびそのエステル類；フルフリリデンエステル類である。さらに、架橋剤は、別の架橋助剤、例えば、フェニレン-ビス-マレイミドおよび/またはイオウ供与体（例えば、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾチアジルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、N,N'-ジエチルチオウレア、アミノフェノールジスルフィド、亜鉛ジブチルジチオカルバメート等）のような架橋助剤を含有する。架橋助剤は、通例、ポリオレフィン組成物（I）の100重量部当たり0.5～5重量部の範囲の量で使用する。

10

## 【0038】

詳細を下記の実施例により与えるが、それらは例証のために与えるのであり、本発明を制限するものではない。

## 【実施例】

## 【0039】

実施例および一般的記載で確定した特性を試験するために、下記の標準的手順を使用する。

- MFR : 230 において 2.16 kg 荷重を用いる ISO 1133 (異なる温度および荷重を特記する場合を除く) ;
- 極限粘度 : 135 においてテトラヒドロナフタレン中で決定 (ASTM D 2857) ;
- 密度 : ISO 1183
- 75 における圧縮永久歪 : ASTM D 395 方法 B ;
- 硬度 (ショア A) : ISO 868
- 標準表面品質 : スtrand表面上のメルトフラクチャーの存在として目視的に検討する。Strand表面品質「良好」および「優秀」は、メルトフラクチャーが認められず、Strand表面が滑らかか非常に滑らかであることを示す。

20

## 【0040】

モノマー含量

IR分光法またはNMR (特記したとき) により決定。特に、ブテン-1コポリマー成分(C)について、モノマーの量は、実施例のコポリマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから算出した。120 において、重水素化1,1,2,2-テトラクロロ-エタン中、ポリマー溶液(8～12wt%)について測定を行った。<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C結合を除去するために90°パルス、15秒のパルス間の遅延およびCPD(WALYZ16)を使用して120 においてフーリエ変換モードにおいて150.91MHzで操作するBruker AV-600スペクトロメーターで<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを得た。約1500トランジェントを60ppmのスペクトルウィンドウ(0-60ppm)を使用して32Kデータポイント中に保存した。

30

## - コポリマー組成

- ジアド分布を下記の関係を使用する<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから算出する。すなわち

40

$$PP = 100 I_1 /$$

$$PB = 100 I_2 /$$

$$BB = 100 (I_3 - I_{19}) /$$

$$PE = 100 (I_5 + I_6) /$$

$$BE = 100 (I_9 + I_{10}) /$$

$$EE = 100 (0.5 (I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25 (I_{14})) /$$

$$\text{ここで、} = I_1 + I_2 + I_3 - I_{19} + I_5 + I_6 + I_9 + I_{10} + 0.5 (I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25 (I_{14})$$

モノ含量を下記の関係を使用するジアドから得る。すなわち、

50



$$P (m\%) = PP + 0.5 (PE + PB)$$

$$B (m\%) = BB + 0.5 (BE + PB)$$

$$E (m\%) = EE + 0.5 (PE + BE)$$

$I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ 、 $I_5$ 、 $I_6$ 、 $I_9$ 、 $I_{10}$ 、 $I_{14}$ 、 $I_{15}$ 、 $I_{19}$  は  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおけるピークの積分である (参照として 29.9 ppm における EEE シーケンスのピーク)。これらのピークの割り当ては、J.C. Randal, Macromol. Chem Phys., C29, 201 (1989), M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma および T. Miyatake, Macromolecules, 15, 1150, (1982), および H.N. Cheng, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 21, 57 (1983) に準じて行った。それらを表 A に集める (nomenclature according to C.J. Carman, R.A. Harrington および C.E. Wilkes, Macromolecules, 10, 536 (1977) にしたがって命名)。

【0041】

【表1】

表 A

I	化学シフト(ppm)	炭素	シーケンス
1	47.34 - 45.60	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	44.07 - 42.15	$S_{\alpha\alpha}$	PB
3	40.10 - 39.12	$S_{\alpha\alpha}$	BB
4	39.59	$T_{\delta\delta}$	EBE
5	38.66 - 37.66	$S_{\alpha\gamma}$	PEP
6	37.66 - 37.32	$S_{\alpha\delta}$	PEE
7	37.24	$T_{\beta\delta}$	BBE
8	35.22 - 34.85	$T_{\beta\beta}$	<i>XBX</i>
9	34.85 - 34.49	$S_{\alpha\gamma}$	<i>BBE</i>
10	34.49 - 34.00	$S_{\alpha\delta}$	<i>BEE</i>
11	33.17	$T_{\delta\delta}$	<i>EPE</i>
12	30.91 - 30.82	$T_{\beta\delta}$	<i>XPE</i>
13	30.78 - 30.62	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
14	30.52 - 30.14	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
15	29.87	$S_{\delta\delta}$	EEE
16	28.76	$T_{\beta\beta}$	XPX
17	28.28 - 27.54	$2B_2$	XBX
18	27.54 - 26.81	$S_{\beta\delta} + 2B_2$	BE, PE, BBE
19	26.67	$2B_2$	EBE
20	24.64 - 24.14	$S_{\beta\beta}$	XEX
21	21.80 - 19.50	$\text{CH}_3$	P
22	11.01 - 10.79	$\text{CH}_3$	B

【0042】

- 25 におけるキシレン中の可溶性および不溶性画分 ( $X S_{25}$ ) : 2.5 g のポリマーを攪拌下 135 で 250 mL のキシレン中に溶解させる。20分後、溶液を、攪拌を継続しながら 25 に冷却させ、次いで、30分間沈静させる。得られた沈殿物を、濾紙を用いて濾過し、得られた溶液を窒素流中で蒸発させ、恒量に達するまで、80で真空下残留物を乾燥させる。こうして、室温 (25) におけるポリマー可溶 (キシレン可溶 -  $X S$ ) および不溶重量%を算出する。

【0043】

周囲温度におけるキシレン中のポリマー不溶重量%は、ポリマーのアイソタクチックインデックスと考慮される。この値は、沸騰 n-ヘプタンを用いる抽出により決定されるアイソタクチックインデックスに実質的に対応し、この定義により、ポリプロピレンのアイ

10

20

30

40

50

ソタクチックインデックスを構成する。

- 0 におけるキシレン中の可溶性および不溶性画分 ( X S 0 ) : 2.5 g のブテン - 1 ( コ ) ポリマー類 ( 成分 ( C ) ) を攪拌下 135 で 250 ml のキシレン中に溶解させる。30 分後、得られた溶液を、攪拌を継続しながら 100 に冷却させ、次いで、水氷浴中に入れ 0 に冷却させる。次いで、得られた溶液を水氷浴中で 1 時間沈静させる。沈殿物を、濾紙を用いて濾過する。濾過の間、フラスコ内部ができるだけ 0 に維持するように、水氷浴中にフラスコを維持する。濾過が終了したら、濾過温度を 25 にバランスをとり、容量フラスコを約 30 分間水流浴中に浸漬し、次いで、2 個の 50 ml アリコートに分ける。得られた溶液アリコートを窒素流中で蒸発させ、恒量に達するまで 80 で真空下残留物を乾燥させる。2 残留物間の重量差は 3 % より低く無ければならず ; 10  
さもなくば、試験を繰り返さなければならない。したがって、残留物の平均重量からポリマー可溶重量 % ( 0 におけるキシレン可溶分 = X S 0 ) を算出する。0 における o - キシレン中の不溶性画分 ( 0 におけるキシレン不溶分 = X I % 0 ) は : X I % 0 = 100 - X S % 0 である。

- X 線結晶性の決定

固定スリットでの C u - K 1 放射を使用し、6 秒毎に 0.1 ° のステップで回折角 2 = 5 ° および 2 = 35 ° 間のスペクトルを集めて粉末 X 線回折測定計を用いて X 線結晶性を測定した。

【 0 0 4 4 】

測定を約 1.5 ~ 2.5 mm 厚さおよび 2.5 ~ 4.0 cm 直径のディスク形態の圧縮成形標本で行った。これらの標本は、10 分間適切な圧力をかけることなく 200 ± 5 において圧縮成形プレス中で得る。次いで、約数秒間約 10 K g / c m <sup>2</sup> の圧力をかけ、3 度この最後の操作を繰り返す。 20

【 0 0 4 5 】

回折パターンを使用して、全スペクトルのために適切な線状ベースラインを確定することにより結晶度に必要な総ての成分を誘導し、スペクトルプロファイルおよびベースライン間の、カウント / 秒・2 で表される、総面積 ( T a ) を算出する。次いで、適切な非晶質プロファイルを、結晶領域から非晶質領域の、2 相モデルにしたがって分離する、全スペクトルに沿って確定する。したがって、非晶質プロファイルおよびベースライン間の面積として、カウント / 秒・2 で表される、非晶質面積 ( A a ) ; およびカウント / 秒・2 で表される結晶質面積を、 C a = T a - A a として、算出することができる。次いで、試料の結晶度を式 : % C r = 100 × C a / T a にしたがって、算出した。 30

- 熱特性 ( 溶融温度およびエンタルピー ) を、Perkin Elmer DSC - 7 装置を用いる示差走査熱量測定 ( D . S . C . ) により決定した。ブテン - 1 ホモポリマーおよびコポリマーの溶融温度を下記の方法にしたがって決定した。すなわち、

- T m I I ( 第 2 加熱操作で測定 ) : 重合から得られる秤量した試料 ( 5 ~ 10 mg ) をアルミニウムパン中に密封し、20 / 分に相当する走査速度で 200 に加熱した。試料を 200 で 5 分間維持し、総ての結晶体を完全に溶融させた。続いて、10 / 分の走査速度で - 20 に冷却させた後、ピーク温度を結晶温度 ( T c ) として採用した。

- 20 に 5 分放置した後、試料を、10 / 分に相当する走査速度 200 に 2 度目の加熱をした。この 2 度目の加熱操作で、ピーク温度を P B - 1 結晶形 I I ( T m I I ) の溶融温度として採用し、およびグローバル溶融エンタルピー ( H f I I ) として面積を採用した。 40

【 0 0 4 6 】

- 10 日後の溶融エンタルピー を、Perkin Elmer DSC - 7 装置を用いる示差走査熱量測定 ( D . S . C . ) を使用することにより次のようにして決定した : 重合から得られる秤量した試料 ( 5 ~ 10 mg ) をアルミニウムパン中に密封し、20 / 分に相当する走査速度で 200 に加熱した。試料を 200 で 5 分間維持し、総ての結晶体を完全に溶融させた。次いで、試料を室温で 10 日間貯蔵した。10 日後、試料を D S C に付し、- 20 に冷却し、次いで、10 / 分の対応する走査速度で 200 に加 50

熱した。この加熱操作で、サーモグラムの低温側から来る最初のピーク温度を溶融温度 ( $T_m$ ) として採用し、10日後のグローバル溶融エンタルピー ( $H_f$ ) として面積を採用した (1のみのピークが観察されるとき)。

【0047】

- 結晶体 I の溶融温度 ( $T_{mI}$ ) は、( $T_m$ ) ピークにおけるショルダーピークとしてまたはより高い温度側に識別できるピークとして存在するとき、この条件で測定することもできる。

- アイソタクチックペンタド含量の決定 : 50 mg の各試料を 0.5 ml の  $C_2D_2Cl_4$  に溶解させた。 $^{13}C$  NMR スペクトルを Bruker DPX-400 (100.61 MHz、90°パルス、パルス間で12秒遅延) で得た。各スペクトルについて約30000 トランジェントを貯蔵し; mmm ペンタドピーク (27.73 ppm) を参照として使用した。微細構造分析を文献に記載された通りにして行った (Asakura T. 等による "Macromolecules 1991, 24, 2334-2340"、および Chujo R. 等による "Polymer, 1994, 35, 339")。

【0048】

ブテン-1ホモポリマーおよびコポリマーについての実験部で与えられたペンタド立体規則性の%値 (mmm%) は、- オレフィンモノマー (例えば、存在するときプロピレン誘導単位) による、同じ領域に入る、立体規則性ペンタドおよびそれらの信号間の重なりに十分考慮して、分岐したメチレン炭素の NMR 領域 (BBBBB アイソタクチックシーケンスに割り当てられるおおよそ 27.73 ppm) における関連ペンタド信号 (ピーク面積) から算出される立体規則性 (アイソタクチックペンタド) の百分率である。

- 分子量

【0049】

【数1】

( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  および  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ):

【0050】

TSK カラム一式 (タイプ GMHXL-HT) を具備し、流速 1 ml / 分、溶媒として 1, 2 - ジクロロベンゼン (ODCB) (0.1 容量の 2, 6 - ジ - t - ブチル p - クレゾール (BHT) で安定化)、135 で作用する Waters 150 - C ALC / GPC 装置を使用させるゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により測定した。140 の温度で1時間にわたり連続的に攪拌することにより、試料を ODCB に溶解する。得られた溶液を 0.45  $\mu$ m Teflon メンブランにより濾過する。濾液 (濃度 0.08 ~ 1.2 g / l、注入容量 300  $\mu$ l) を GPC に付す。ポリスチレン (Polymer Laboratories により供給) の単分散画分を標準品として使用した。PB コポリマーの万能補正を、PS ( $K = 7.11 \times 10^{-5} dl / g$ ;  $a = 0.743$ ) および PB ( $K = 1.18 \times 10^{-4} dl / g$ ;  $a = 0.725$ ) について Mark - Houwink 定数の線形結合を使用することにより行った。

【0051】

実施例に使用した材料

WO2007042375号の実施例と同様にして調製した、成分A)およびB)を含むポリオレフィン組成物(以降、「組成物(A+B)」として識別される)を、本発明の架橋済みポリオレフィン組成物を調製するために使用する。当該組成物(A+B)のMFRは0.6g/10分であり、(重量%基準で):

A) 30%のプロピレンとエチレンとのコポリマーであり、2.5%のエチレンを含有しMFRが35g/10分であり、室温におけるキシレン中の可溶性画分の含量が5%である;

B) 70%のエチレンとプロピレンとのコポリマーであり、58%のエチレンから製造される。

【0052】

10

20

30

40

50

組成物 ( A + B ) のキシレン可溶性画分の含量は 5 6 重量 % であり、かかる画分の極限粘度は 4 d l / g である。こうして、成分 B ) のキシレン可溶性画分の含量は 7 8 重量 % であり、極限粘度は 4 . 1 d l / g である。

【 0 0 5 3 】

成分 C )

8 . 5 重量 % のエチレンを含有するブテン - 1 / エチレンコポリマーは、次の特性 :

- 曲げ弾性率 1 0 M P a ;
- M w / M n 2 . 3 ;
- T m I I : 検出ししない ;
- X - 線結晶性 8 % ;
- M F R ( 1 9 0 / 2 . 1 6 k g ) 1 g / 1 0 分 ;
- 密度 0 . 8 7 g / c m <sup>3</sup> を示す。

10

【 0 0 5 4 】

このようなコポリマーは W O 2 0 0 9 / 0 0 0 6 3 7 号に記載されているような触媒および重合方法を使用して調製された。

成分 D )

3 0 重量 % のブテン - 1 を含有するエチレンコポリマーであり、三井化学から、T a f m e r A - 1 0 5 0 S という商品名で販売。

【 0 0 5 5 】

当該コポリマーの特性は :

- ショア A : 5 7 ;
- 密度 : 0 . 8 6 g / c m <sup>3</sup> ;
- M F R : 1 . 2 g / 1 0 分 ( 1 9 0 / 2 . 1 6 ) - 2 g / 1 0 分 ( 2 3 0 / 2 . 1 6 ) を示す。

20

【 0 0 5 6 】

架橋用添加剤

過酸化物 : P e r h e x a 2 5 B <sup>R</sup>、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( t - ブチルペロキシ ) ヘキサノール ( C A S N o . 7 8 - 6 3 - 7 ) から構成、N O F C O R P O R A T I O N により販売

架橋助剤 : D V D - 5 7 0 <sup>R</sup>、6 1 ~ 6 5 % のジビニルベンゼン ( C A S N o . 1 3 2 1 - 7 4 - 0 )、3 5 ~ 3 9 % のエチルビニルベンゼン ( C A S N o . 2 8 1 0 6 - 3 0 - 1 ) から構成、新日本製鐵化学工業株式会社により販売

30

実施例 1 ~ 4 ならびに比較例 1 および 2

スクリー長さ / 直径比 3 0 を具備する二軸スクリー押出機における動的に操作する架橋を行う。表 1 に示したポリマー成分および架橋用添加剤を第 1 ブレンド領域に供給する。過酸化物の分解からもたらされるガスを測定するエリアに前記ブレンド領域を結合する。2 つの連続ブレンド領域により架橋を行う。実施例の架橋プロセスに使用するブレンド時間および温度は、それぞれ、4 5 ~ 1 2 0 秒および 1 4 0 ~ 2 2 0 である。

【 0 0 5 7 】

前記成分に加えて、慣用の安定剤パッケージを混合物に添加し、ポリオレフィン組成物の熱分解および酸化を防止する。

40

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表 1

実施例番号.	比較*1	比較*2	1	2	3	4
組成物(I)						
(A+B) wt%	100	70	80	70	70	60
A) wt%	30	21	24	21	21	18
B) wt%	70	49	56	49	49	42
C) wt%	0	0	20	30	15	20
D) wt%	0	30	0	0	15	20
架橋用添加剤						
過酸化物, pph**	0.8	0.5	1	1	1	1
架橋助剤, pph**	1	1	1	1	1	1
MFR (g/10 分)	0.02	0.02	2.1	11.4	0.03	0.06
ストランド表面 品質	良好	劣化	良好	良好	良好	優秀
ショア A***	88/84/83	77/72/70	83/79/78	82/76/74	82/75/74	79/73/71
75°C における 圧縮永久歪み	56	55	63	70	47	47

\*比較

\*\*組成物(I) 100 重量部当たりの重量部

\*\*\*それぞれ 0, 10, 30 秒後に測定した値.

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 久永 幸博  
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 川崎ディベロップメントセンター内
- (72)発明者 ゴベルティ, パオロ  
イタリア国 44049 フェラーラ, ヴィガラーノ・マイナルダ, ヴィア・fond・レーノ 53
- (72)発明者 ペレガッティ, ジャンパオロ  
イタリア国フェラーラ, 44030 ボアーラ, ヴィア・ヴィルジリ 30

審査官 中山 基志

- (56)参考文献 特開平08-085741(JP, A)  
国際公開第2010/034684(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J3/00-3/28; 99/00  
C08K3/00-13/08  
C08L1/00-101/14