(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-510983
(P2024-510983A)
(43)公表日　令和6年3月12日(2024.3.12)

| (51)国際特許分類 | | ＦＩ | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| *Ｃ０８Ｊ　3/24 (2006.01)* | | Ｃ０８Ｊ | 3/24 | Ｚ ＣＥＲ　４Ｆ０７０ |
| *Ｃ０８Ｌ　23/08 (2006.01)* | | Ｃ０８Ｌ | 23/08 | ４Ｆ２１３ |
| *Ｂ３３Ｙ　40/10 (2020.01)* | | Ｂ３３Ｙ | 40/10 | ４Ｆ４０１ |
| *Ｂ３３Ｙ　70/00 (2020.01)* | | Ｂ３３Ｙ | 70/00 | ４Ｊ００２ |
| *Ｂ２９Ｃ　64/357 (2017.01)* | | Ｂ２９Ｃ | 64/357 | |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全30頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-555620(P2023-555620)
(86)(22)出願日　令和4年3月11日(2022.3.11)
(85)翻訳文提出日　令和5年9月11日(2023.9.11)
(86)国際出願番号　PCT/IB2022/020004
(87)国際公開番号　WO2022/189864
(87)国際公開日　令和4年9月15日(2022.9.15)
(31)優先権主張番号　63/160,631
(32)優先日　令和3年3月12日(2021.3.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　63/239,655
(32)優先日　令和3年9月1日(2021.9.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA
最終頁に続く

(71)出願人　514091253
ブラスケム・エス・エー
ブラジル・バイーア・４２８１０－００
０・カマサリ・コンプレコ・ペトロクイ
ミコ・ドゥ・カマサリ・ルア・エテノ・
１５６１
(74)代理人　100108453
弁理士　村山 靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部 達彦
(72)発明者　キンバリー・ミラー・マクローリン
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９
１０３・フィラデルフィア・マーケット
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　リサイクルポリマー組成物及びその方法

(57)【要約】
方法は、架橋ポリマー及び触媒を加工処理して、溶融加工処理操作時にビトリマーを形成する工程を含み、前記の架橋したポリマーが、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組みあわせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。方法は、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを、非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度において混合して、ポリマー組成物を形成するステップを含むことができ、ここで、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーのそれぞれが、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組みあわせを含み、かつ、架橋ポリマーが、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーを合わせた合計に対して少なくとも１５質量%の量で存在する。

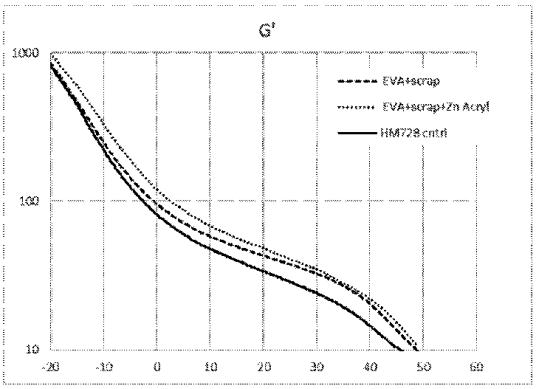



*FIG. 1*

【特許請求の範囲】
【請求項１】
架橋されたポリマー及び触媒を加工処理して、溶融加工処理操作中に動的な架橋をされたポリマーを形成するステップを含む方法であって、前記架橋ポリマーが、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む、方法。
【請求項２】
溶融加工処理操作中に非架橋ポリマーがさらに存在し、前記非架橋ポリマーが、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
架橋されたポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを、前記非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度において混合してポリマー組成物を形成するステップを含む方法であって、
前記架橋されたポリマー及び前記非架橋ポリマーのそれぞれが、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含み、かつ、
前記架橋されたポリマーは、前記架橋されたポリマーと前記非架橋ポリマーの合計に対して少なくとも１５質量％の量で存在する、方法。
【請求項４】
前記架橋されたポリマーが予め加工処理されている、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記混合が連続式又はバッチ式混合装置中で行われる、請求項３又は４に記載の方法。
【請求項６】
前記ポリマー組成物が、非架橋ポリマーのマトリックス相、及び動的な架橋をされたポリマーの分散相を含む、請求項３～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記架橋されたポリマーがエチレン酢酸ビニルコポリマーである、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記エチレン酢酸ビニルが、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して、１９０℃において２．１６ｋｇで測定して、０．１～３００ｇ／１０分の範囲のメルトフローを有する、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記エチレン酢酸ビニル共重合体が、５～８０質量％の範囲の酢酸ビニル含有量を有する、請求項７に記載の方法。
【請求項１０】
前記非架橋ポリマーが未使用ポリマーである、請求項２～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記非架橋ポリマーがエチレン酢酸ビニルコポリマーである、請求項２～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記非架橋ポリマーが、エチレン、酢酸ビニル、及び分岐したビニルエステルのターポリマーである、請求項２～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
前記触媒が、金属塩、金属酸化物、金属アルコキシド、金属アクリレート、金属アセチルアセトネート、金属水素化物、金属ハロゲン化物、及び金属水酸化物からなる群から選択される金属塩である、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１４】
前記触媒が、ボレート、ジアミン、ジオール、二酸、二無水物、及びそれらの組み合わせから選択され、請求項１３に規定する触媒と組み合わせて使用することができる、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
前記混合の前に、前記架橋されたポリマーを粉砕するステップをさらに含む、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
前記架橋されたポリマーが、１～１０００００ミクロン、好ましくは５～１００ミクロンの範囲の粒径を有する、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
前記ポリマー組成物に、充填剤、繊維、エラストマー、可塑剤、加工助剤、離型剤、潤滑剤、染料、顔料、酸化防止剤、光安定剤、及び難燃剤からなる群から選択される少なくとも１種の添加剤を添加するステップをさらに含む、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記ポリマー組成物を、発泡剤、促進剤、及び硬化剤と混合するステップをさらに含む、請求項１～１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
前記ポリマー組成物を発泡させるステップをさらに含む、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記ポリマー組成物の成形操作をさらに含む、請求項１～１９のいずれかに一項に記載の方法。
【請求項２１】
前記成形操作が、射出成形、圧縮成形、スチームチェスト成形、超臨界発泡、及び積層造形からなる群から選択される、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記ポリマー組成物をフィラメントとして押し出すステップをさらに含む、請求項１～２１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２３】
前記フィラメントが、１．５～３ｍｍの範囲の直径を有する、請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
前記ポリマー組成物をペレットとして押し出すステップをさらに含む、請求項１～２３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２５】
請求項１～２４のいずれか一項に記載の方法によって製造される熱可塑性ポリマー組成物。
【請求項２６】
９０℃より高い温度における貯蔵弾性率の時間依存性が、ニート組成物に対してシフトする、請求項２５に記載の熱可塑性ポリマー組成物。
【請求項２７】
非架橋ポリマーのマトリックス相；及び
前記マトリックス相中に分散された、架橋されたポリマー及び触媒を含む動的な架橋をされたポリマー
を含む、請求項２５又は２６に記載の熱可塑性ポリマー組成物。
【請求項２８】
請求項２５～２７のいずれか一項に記載の熱可塑性組成物を含む物品。
【請求項２９】
前記物品が、靴のミッドソール、ホットメルト接着剤、ガスケット、ホース、ケーブル

、ワイヤー、シーリングシステム、コンベアベルト、フォクシングテープ、ＮＶＨ材、防音材、屋根材、及び工業用床材からなる群から選択される、請求項２８に記載の物品。
【請求項３０】
前記の成形された物品が、０．１～０．４ｇ／ｃｃの範囲の密度を有する、請求項２８又は２９に記載の物品。
【請求項３１】
前記物品が、前記の動的な架橋をされたポリマーなしに非架橋ポリマーから形成された参照物品と同等の破断点応力及び破断伸び、硬度、圧縮永久歪、耐衝撃強度、密度、引裂強さ、弾性、耐摩耗性を有する、請求項２８～３０のいずれか一項に記載の物品。
【請求項３２】
前記物品が、６０～７０の範囲のショアＡ硬度、７ＭＰａより大きな破断強度、２５０％より大きな破断伸び、３５％より小さな圧縮永久歪（ＮＢＲ１００２５，方法Ｂ，２２時間，７０℃）を有する（ＮＢＲ　１３７５６－１９９６に準拠して）、請求項２８～３１のいずれか一項に記載の物品。
【請求項３３】
請求項２５～２７のいずれか一項に記載のポリマー組成物の層を順次印刷するステップを含む、印刷物品の製造方法。
【請求項３４】
前記の順次の印刷が、
標的物の表面上に、ポリマー組成物を含む粉末の層を堆積させるステップ；及び
前記ポリマー組成物を溶融させ、かつ焼結させるステップ、
を含む、請求項３２に記載の方法。
【請求項３５】
前記の順次の印刷が、
溶融したポリマー相の層を順次堆積させるステップであって、前記の溶融したポリマー相が前記ポリマー組成物を含む、
請求項３２に記載の方法。
【請求項３６】
前記ポリマー組成物を含むポリマーフィラメントを溶融して、溶融したポリマー相を形成するステップをさらに含む、請求項３４に記載の方法。
【請求項３７】
請求項３３～３６のいずれか一項に記載の方法によって形成された物品。
【請求項３８】
ポリマー組成物を再加工処理する方法であって、
請求項２５～２７のいずれか一項に記載のポリマー組成物を、熱可塑性ポリマーの溶融温度又は軟化温度より高い温度で再加工処理する工程を含み、ここで、再加工処理の後で、動的機械分析によって測定して、再加工処理前のポリマー組成物と比較して、ポリマー組成物がその溶融温度より高い温度でその初期貯蔵弾性率プラトーの少なくとも４０％を維持している、方法。
【請求項３９】
前記加工処理を少なくとも２回追加で繰り返すステップをさらに含み、ここで、前記の繰り返される再加工処理の後、ポリマー組成物が、再加工処理前のポリマー組成物と比較して、動的機械分析によって測定して、その溶融温度より高い温度で初期貯蔵弾性率プラトーの少なくとも４０％を維持している、請求項３８に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はリサイクルポリマー組成物（recycled polymer composition）及びその方法に関する。
【背景技術】

【０００２】
エチレン酢酸ビニル（ＥＶＡ）は、軽量かつ非常に高い靭性、高い弾性、及び高い圧縮永久歪みを有する発泡体（フォーム）を製造するために広く使用されている。ＥＶＡフォームは要求の厳しい用途、例えば、ランニングシューズのミッドソール、並びに、自動車及び建設用途、例えば、内装パッド、カーペットの下敷き、ガスケットなどにおいて応用されている。ＥＶＡシューズのミッドソール及びその他のフォーム用途に必要とされるポリマー構造は、３次元ネットワークであって、これは隣接するポリマー分子を架橋することによって生成される。
【０００３】
動的に架橋されたポリマーネットワーク（dynamically crosslinked polymer networks）は、性能、特性、及び耐久性のバランスを提供する。しかし、永久ネットワークを高性能フォームのための材料選択において優れた候補にしているのと同じ特性が、困難な環境上の課題をもたらしている。ひとたび形成されるとこれらのネットワーク構造は、従来の再加工又はリサイクル方法の使用を可能にするための、溶融、流動、又は溶解をしない。
【０００４】
永久ネットワークの処理時に生成される産業スクラップは、二次原料として製造プロセスへと完全に再導入することはできず、架橋されたポリマーからの産業廃棄物の少量部分のみが粉砕され、かつ充填剤として再導入される。同様に、永久架橋ポリマーから製造された耐用年数が終了した部品は、限定されたリサイクルの選択肢、例えば、低価値の材料しか生成しないエネルギーの大きな粉砕操作しかない。その結果、かなりの割合の産業スクラップ及び使用済み部品が、環境廃棄物として蓄積される。
【０００５】
顕著な環境への影響に加えて、共有結合により架橋したＥＶＡ発泡体は溶融によって再加工することができないという事実は、製造業者にとって多大なコストをもたらす。この多量の廃棄物が、一次材料の利用率を制限し、かつ廃棄物を処理するためのコストを生じさせる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
架橋されたポリマー（架橋ポリマー）、特に架橋された発泡体ＥＶＡ（架橋されたＥＶＡフォーム）の再加工処理を可能にする技術が必要とされている。
【０００７】
［概要］
この概要は、詳細な説明において以下でさらに説明する概念の選択を導入するために提供する。この概要は、特許請求の範囲に記載した主題の重要な特徴又は本質的な特徴を特定することを意図したものではなく、また、特許請求の範囲に記載した主題の範囲を制限するための助けとして使用されることも意図していない。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
一つの側面では、本明細書において開示されている実施形態は、架橋されたポリマー（架橋ポリマー）及び触媒を加工処理（processing）して、溶融加工処理操作中に動的架橋ポリマー（動的に架橋されたポリマー, dynamic crosslinked polymer）を形成する工程を含む方法に関し、その架橋ポリマーは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組みあわせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。
【０００９】
別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを、非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度において混合してポリマー組成物を形成させる工程を含む方法に関し、ここで、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーの各々が、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択さ

れる少なくとも１つのモノマーを含み、かつ、架橋ポリマーが、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーを合わせた合計に対して少なくとも１５質量％の量で存在する。

【００１０】

別の側面では、本明細書で開示されている実施形態は、溶融加工処理操作中に架橋ポリマー及び触媒を加工処理することによって動的な架橋をされたポリマーを形成することによって製造される熱可塑性ポリマー組成物に関し、その架橋されたポリマーは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。

【００１１】

別の側面では、本明細書で開示されている実施形態は、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを、非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度において混合することによりポリマー組成物を形成することによって製造される熱可塑性ポリマー組成物に関し、ここで、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーのそれぞれは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含み、かつ、架橋ポリマーは、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーの合計に対して、少なくとも１５質量％の量で存在する。

【００１２】

さらに別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、溶融加工処理操作中に架橋ポリマー及び触媒を加工処理して動的架橋ポリマーを形成することによって製造される熱可塑性ポリマー組成物を含む物品に関し、ここで、架橋ポリマーは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。

【００１３】

さらに別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを、非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度で混合することによって製造される熱可塑性ポリマー組成物を含む物品に関し、ここで、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーのそれぞれは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含み、かつ、架橋ポリマーは、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーの合計に対して少なくとも１５質量％の量で存在する。

【００１４】

さらに別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、溶融加工処理操作中に架橋ポリマー及び触媒を加工処理することによって製造される動的架橋ポリマーを形成することによって製造されるポリマー組成物の層を順次印刷する工程を含む、印刷された物品を製造する方法に関し、架橋ポリマーは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。

【００１５】

さらに別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度において混合することによって製造されるポリマー組成物の層を順次印刷することを含む、印刷された物品を製造する方法に関し、ここで、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーのそれぞれは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含み、かつ、架橋ポリマーは、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーの合計に対して少なくとも１５質量％の量で存在する。

【００１６】

さらに別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、溶融加工処理操作中に架橋ポリマー及び触媒を加工処理して動的架橋ポリマーを形成することによって製造されるポリマー組成物を再加工処理することを含む、ポリマー組成物を再加工処理する方法に関し、架橋ポリマーは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。この再加工処理は、熱可塑性ポリマーの溶融温度又は軟化温度より高い温度であり、再加工処理後、ポリマー組成物は、動的

機械分析によって測定して、再加工処理前のポリマー組成物と比較して、その溶融温度より上での初期貯蔵弾性率プラトーの少なくとも４０％を維持している。

【００１７】

さらに別の側面では、本明細書に開示されている実施形態は、ポリマー組成物を再加工処理する方法に関し、その方法は、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを、非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い温度において混合することによってポリマー組成物を形成することによって製造されたポリマー組成物を再加工処理する工程を含み、ここで、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーのそれぞれは、ビニルエステル、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含み、かつ、架橋ポリマーは、架橋ポリマー及び非架橋ポリマーの合計に対して少なくとも１５質量％の量で存在する 。この再加工処理は、熱可塑性ポリマーの溶融温度又は軟化温度より高い温度であり、再加工処理後、ポリマー組成物は、動的機械分析によって測定して、再加工処理前のポリマー組成物と比較して、その溶融温度より上での初期貯蔵弾性率プラトーの少なくとも４０％を維持している。

【００１８】

特許請求の範囲に記載した主題の他の態様及び利点は、以下の説明及び添付している特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】図１は、ＤＭＡ試験結果を示している。

【図２】図２は、ＤＭＡ試験結果を示している。

【図３】図３は、ＤＭＡ試験結果を示している。

【図４】図４は、反応性押出し後の様々なサンプルの熱応答を示している。

【図５】図５は、反応性押出し後の様々なサンプルの熱応答を示している。

【図６】図６は、１７０℃における粘弾性応答を示している。

【図７】図７は、１７０℃における粘弾性応答を示している。

【図８】図８は、１７０℃における粘弾性応答を示している。

【図９】図９は、１７０℃における粘弾性応答を示している。

【図１０】図１０Ａ及び１０Ｂは様々なサンプルの応力緩和結果を示しており、図１０Ａは応力緩和挙動の強さを実証しており、図１０Ｂは正規化した応力緩和を表す。正規化したグラフ中の横線は、正規化した弾性率が１／ｅの値に達する位置を示している。

【図１１】図１１Ａ及び１１Ｂは様々なサンプルの応力緩和結果を示しており、図１１Ａは応力緩和挙動の強さを実証しており、図１１Ｂは正規化した応力緩和を表す。正規化したグラフ中の横線は、正規化した弾性率が１／ｅの値に達する位置を示している。

【図１２】図１２Ａ及び１２Ｂは様々なサンプルの応力緩和結果を示しており、図１２Ａは応力緩和挙動の強さを実証しており、図１２Ｂは正規化した応力緩和を表す。正規化したグラフ中の横線は、正規化した弾性率が１／ｅの値に達する位置を示している。

【図１３】図１３はサンプルを再加工処理した結果を示している。

【図１４】図１４はサンプルを再加工処理した結果を示している。

【図１５】図１５はサンプルを再加工処理した結果を示している。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

本明細書に開示されている実施形態は、ポリマー組成物及びそのようなポリマー組成物を形成する方法に関する。ポリマー組成物は、触媒の存在下での架橋ポリマーの再加工処理により動的架橋ポリマーを形成することによって形成することができる。特に、再加工処理を受けるそのような架橋ポリマーには、オレフィン、ビニルエステル、又はそれらの組み合わせから形成されたポリマーが含まれ得る。実施形態はまた、得られるポリマー組成物が多相構造を有することができるように、架橋ポリマー及び触媒と組み合わされた非架橋ポリマーを含んでもよい。

【００２１】

動的架橋ポリマー（動的な架橋がされたポリマー）とは、「イオン性の又は共有結合による適応可能なネットワーク」ともよばれる動的架橋システムを指し、これは化学的に架橋されたポリマーの一種であり、このポリマーにおいては、外部刺激（温度、応力、ｐＨなど）が結合交換反応を引き起こし、それによって、結合及び架橋の数を一定に保ちながらネットワークトポロジーの変更を可能にする。動的架橋ポリマー中に存在する動的結合は、連関した交換反応を受けることができ、それによってネットワークトポロジーが変化することができ、結合の総数がその時間内に一定であり、常にかつ全ての温度において変動しないけれども、材料が応力を緩和しかつ流動する。動的架橋ポリマーは、周囲温度においては架橋した材料の特性（高い耐薬品性、優れた機械的特性）を示す一方で、高めた温度においては熱可塑性材料として加工処理又は再加工処理（再処理）することができる。

【００２２】

１つ又は複数の実施形態によれば、再加工処理できない架橋ポリマーを、触媒及び任意の非架橋ポリマーとともに混合又は加工処理することができる。このような混合又は加工処理は、例えば押出機内で行われ、架橋ポリマーを動的架橋ポリマーへと変換し、それによって架橋ポリマー中の永久的共有結合架橋を適応可能なネットワークに変換することができる。有利なことには、本開示の実施形態は、ポリマー組成物へのスクラップ又はリサイクルされた架橋材料の増大した組み込みを可能にし、それによって廃棄物の量を低減することができる。さらに、高度に架橋されたポリマーを組み込んだそのようなポリマー組成物は、特定の用途に対して望ましい破断点引張伸び、破断点引張応力、曲げ弾性率、及び／又はアイゾット耐衝撃性などの所望の特性を、例えば非架橋ポリマーの量、種類、特性を変更することによって依然として有し得ることが想定される。１つ以上の実施形態において、本ポリマー組成物（架橋した場合）は、架橋ポリマー単独の特性と少なくとも同等又はそれ以上の１つ以上の特性を有し得る。しかしながら、いくつかの用途では、その特性が架橋ポリマー単独の特性よりも低いことが許容される（または望ましい）場合があることも想定される。さらに、ポリマー組成物から形成された物品は、動的架橋ポリマーなしで非架橋ポリマーから形成されたものと同等の破断点応力及び伸び、硬度、圧縮永久歪み、衝撃強度、密度、引裂強度、弾性、耐摩耗性などを有し得る。すなわち、非架橋ポリマーのマトリックス内に動的架橋ポリマーを含めることは、物品の特性に悪影響を及ぼさない。

【００２３】

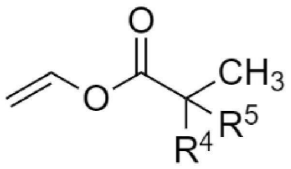
＜架橋ポリマー（架橋したポリマー）＞

議論したように、本開示の実施形態は、その中に組み込まれる予め架橋されたポリマーの組み込みを増やすことを可能にしうる。

【００２４】

１つ以上の実施形態において、架橋ポリマーは、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン；ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バーサチック酸ビニルエステルなど；及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１つのモノマーを含む。したがって、例えば、架橋ポリマーには、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンを含めたポリエチレン；ポリプロピレン、エチレン及び／又はプロピレン系コポリマー、例えば、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン酢酸ビニル、エチレンプロピレンジエンモノマー（ＥＰＤＭ）、エチレン／スチレンコポリマー、エチレン／アクリレートコポリマー；及びポリ（酢酸ビニル）などのポリマー類を含み得ることが想定される。オレフィン及びビニルエステル（１又は複数種）のコポリマーにおいて、ビニルエステル（１又は複数種）はコモノマーとして、１、５、１０、１５、１８、又は２０％の下限から、２５、４０、６０、又は８０％の上限までの範囲の量で存在しうることが想定される。１つ以上の特定の実施形態において、酢酸ビニルをモノマー又はコモノマーとして使用することができる。

【００２５】
架橋ポリマーは、分岐したビニルエステルコモノマー（エチレン単独と組み合わせてコポリマーを形成するか、あるいは、エチレン及び酢酸ビニルと組み合わせてターポリマーを形成する）を含み得ることも想定されている。このようなコポリマー及びターポリマーは、米国特許出願第１７／０６３，４８８号明細書に記載されており、その全体を参照により本明細書に援用する。例えば、そのような分岐したビニルエステルモノマー（分岐ビニルエステルモノマー）には、下記一般構造（Ｉ）を有するモノマーが含まれ得る：
【化１】



(I)

式中、$R^4$及び$R^5$は、合計で６又は７の炭素数を有する。しかしながら、米国特許出願第１７／０６３，４８８号明細書に記載されているその他の分枝ビニルエステルを使用できることも想定される。
【００２６】
本明細書に記載したポリマー組成物を形成する架橋ポリマーに言及する場合、ポリマーは、触媒を添加する前に架橋され（永久的な共有結合を含む）、触媒の存在下での加工処理に続いて、架橋ポリマーの永久的架橋が、動的な架橋をされたシステム、すなわち動的架橋ポリマーへと変換されることが意図されている。
【００２７】
１つ又は複数の実施形態において、架橋ポリマーは予め加工処理されており、したがって、架橋ポリマーは、触媒と混合／加工処理される前に、共有結合架橋の形成をもたらす１つ又は複数の事前の加工処理工程を受けていることを示しており、加工処理工程は、例えば、オートクレーブ中、熱風トンネル中、ＵＶ照射、発泡、溶融加工処理、射出成形、又は圧縮成形などでの架橋が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、１つ又は複数の実施形態において、架橋ポリマーは１種以上の添加剤又は充填剤と予めコンパウンドされていてもよく、あるいは別の態様では、そのような追加の成分のない架橋ポリマーであることができる。したがって、１つ又は複数の実施形態では、架橋ポリマーはリサイクル樹脂、例えば、消費者が使用した後の樹脂、産業で使用した後の樹脂、あるいは、共有結合架橋が存在するために再加工処理に使用できないスクラップ材料である。一般に、ひとたびそのような架橋が形成されると、これらのネットワーク構造は、従来の再加工処理又はリサイクル方法の使用を可能にするための溶融、流動、又は溶解をしない。例えば、１つ又は複数の特定の実施形態では、架橋ポリマーは、ＥＶＡミッドソール靴の成形からのスクラップであるか、又はリサイクルされた靴底であり得る。したがって、例えば、そのような予め加工処理された架橋ポリマーは、前もって成形又は押出しされていてもよく、その後のスプルー、ランナー、フラッシュ、不合格部品などは粉砕または細断され、架橋ポリマーを動的架橋ネットワークへと変えるための触媒と混合される。
【００２８】
さらに、架橋ポリマーは、他の工業的製造プロセスから、架橋の存在によって再利用できないスクラップ又はリサイクル品として生じる可能性があることも理解される。しかし、本実施形態は、永久的な架橋を新しいクラスのビトリマー（vitrimer）で置き換えて、特定の環境条件下でトポロジカル再配列を受けることができるポリマーネットワークを生成することによって、架橋したポリマーネットワークを一緒に保持する共有結合の永続的な性質に関連する技術的障壁を克服している。
【００２９】
１つ又は複数の実施形態において、架橋ポリマー、例えばスクラップポリマーは、ポリマー組成物の少なくとも５質量％、１０質量％、１５質量％、少なくとも２０質量％、少

なくとも２５質量％、又は少なくとも５０質量％を構成し、ポリマー組成物には、架橋ポリマー、触媒、及び任意選択により場合によっては１つ又は複数の非ポリマー添加剤のみからなる組成物、すなわち、非架橋ポリマーを含まないポリマー組成物が含まれる。

【００３０】

＜触媒＞

１つ以上の実施形態において、架橋ポリマーは、上述した動的架橋のための交換反応を促進する触媒と組み合わされる。１つ以上の実施形態において、触媒は、金属塩、金属酸化物、金属アルコキシド、金属アクリレート、金属アセチルアセトネート、金属水素化物、金属ハロゲン化物、及び金属水酸化物からなる群から選択される金属塩である。そのような金属としては、塩基性金属、アルカリ土類金属、遷移金属、及び希土類金属、例えば、亜鉛、スズ、モリブデン、バナジウム、銅、タングステン、マグネシウム、コバルト、カルシウム、チタン、カリウム、リチウム、ナトリウム、ニッケル、アルミニウム、鉛、鉄、及びジルコニウムが挙げられる。

【００３１】

１つ又は複数の実施形態において、触媒は、ボレート（borate）、ジアミン、ジオール、二酸（diacid）、二無水物（dianhydride）、及びそれらの組み合わせから選択される。１つ以上の実施形態において、これらの触媒は、前述した金属塩触媒と組み合わせて使用してもよい。

【００３２】

１つ以上の実施形態において、触媒は、架橋ポリマーに対して２モル％より多い量で存在する。架橋ポリマー、並びに非架橋ポリマー内に動的架橋を作り出し、それら２つの間に架橋を形成するために十分な量で触媒を添加することが望ましい場合がありうることが想定される。

【００３３】

＜非架橋ポリマー＞

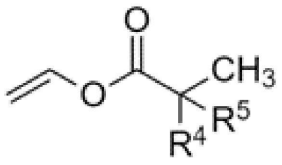
【００３４】

１つ以上の実施形態において、非架橋ポリマーは、Ｃ２～Ｃ１２オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセンなど; ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バーサチック酸ビニルエステルなど；及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも１種のモノマーを含む。したがって、例えば、非架橋ポリマーには、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンを含めたポリエチレン；ポリプロピレン、エチレン及び／又はプロピレン系コポリマー、例えば、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン酢酸ビニル、エチレンプロピレンジエンモノマー（ＥＰＤＭ）、エチレン／スチレンコポリマー、エチレン／アクリレートコポリマー；及びポリ（酢酸ビニル）などのポリマーが含まれうることが想定される。オレフィンとビニルエステル（１又は複数）とのコポリマーにおいて、ビニルエステル（１又は複数）は、コモノマーとして、５、１０、１５、１８、又は２０％の下限から、２５、４０、６０、又は８０％の上限の範囲の量で存在する。１つ以上の特定の実施形態において、酢酸ビニルをモノマー又はコモノマーとして使用することができる。エチレン酢酸ビニルは、ＡＳＴＭ Ｄ１２３８に準拠し、１９０℃において２．１６ｋｇで測定して、０．１～３００ｇ／１０分の範囲のメルトフローを有し得る。

【００３５】

非架橋ポリマーは、分岐したビニルエステルコモノマー（エチレン単独と組み合わせてコポリマーを形成するか、又はエチレン及び酢酸ビニルと組み合わせてターポリマーを形成するため）を含み得ることも想定される。そのようなコポリマー及びターポリマーは、米国特許出願第１７／０６３，４８８号明細書に記載されており、その全体を参照により本明細書に援用する。例えば、そのような分岐したビニルエステルモノマーには、下記の一般構造（Ｉ）を有するモノマーが含まれうる：

【化２】



(I)

式中、Ｒ$^{4}$及びＲ$^{5}$は合計で７の炭素数を有する。

【００３６】

１つ以上の実施形態において、非架橋ポリマーは、ポリマー組成物の８５質量％未満、８０質量％未満、７５質量％未満、又は５０質量％未満を構成する。

【００３７】

架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーを組み合わせると、得られるポリマー組成物は、動的架橋ポリマーの分散相が存在する非架橋ポリマーのマトリックス相を有する多相となり得る。さらに、混合又は加工処理条件に応じて、動的架橋ポリマーが分散相の表面上、マトリックス相中、及びその２つの相の間の界面に形成され得ることも想定される。

【００３８】

＜任意選択による添加剤＞

【００３９】

本開示のポリマー組成物はまた、架橋ポリマー、触媒、及び任意選択により場合によって非架橋ポリマーに加えて、１つ以上の任意選択による添加剤、例えば、以下に限定されないが、充填剤、発泡剤、発泡促進剤、硬化剤、架橋剤、フリーラジカル開始剤、エラストマー、可塑剤、加工助剤、離型剤、潤滑剤、染料、顔料、抗酸化剤、光安定剤、難燃剤、又はポリマー組成物において剛性と弾性のバランスを変えるためのその他の添加剤、例えば、繊維、充填剤、及びその他の補強要素を含みうる。いくつかの実施形態において、そのような添加剤の１つ又は複数は、架橋ポリマーと触媒の最初の混合又は溶融加工処理中に添加することができ、一方、１つ又は複数の実施形態においては、そのような添加剤の１つ又は複数は、後続のプロセスステップにおいて配合され得る。

【００４０】

本開示によるポリマー組成物は、関連する活性化温度を低下させることによって発泡剤の作用を強化又は開始する１つ又は複数の発泡促進剤（キッカーとしても知られる）を含み得る。たとえば、選択した発泡剤が１７０℃より高い温度、たとえば２２０℃以上の温度において反応又は分解し、活性化温度まで加熱すると周囲のポリマーが分解する場合、発泡促進剤を使用しうる。発泡促進剤には、選択された発泡剤を活性化することができる任意の適切な発泡促進剤が含まれ得る。１つ以上の実施形態において、適切な発泡促進剤としては、カドミウム塩、カドミウム-亜鉛塩、鉛塩、鉛-亜鉛塩、バリウム塩、バリウム-亜鉛（Ｂａ-Ｚｎ）塩、酸化亜鉛、二酸化チタン、トリエタノールアミン、ジフェニルアミン、スルホン化芳香族酸、及びそれらの塩等が挙げられる。本開示の特定の実施形態によるポリマー組成物は、１つ以上の発泡促進剤のうちの１つとして酸化亜鉛を含み得る。いくつかの実施形態では、ポリマー組成物自体に加えて、又はポリマー組成物自体に代えて、発泡促進剤をエラストマーＥＶＡ組成物中に含めることができる。

【００４１】

本開示によるポリマー組成物は、発泡ポリマー組成物及び発泡体（フォーム）を製造するために１つ又は複数の発泡剤を含むことができる。発泡剤には、固体、液体、又は気体の発泡剤が含まれ得る。固体発泡剤を利用する実施形態においては、発泡剤を粉末又は顆粒としてポリマー組成物と組み合わせることができる。

【００４２】

本開示による発泡剤には、ポリマー加工処理温度において分解して、発泡ガス、例えば、$N_2$、ＣＯ、$CO_2$などを放出する化学発泡剤が含まれうる。化学発泡剤の例として、有機発泡剤を挙げることができ、有機発泡剤にはヒドラジン類、例えば、トルエンスルホ

ニルヒドラジン、ヒドラジド類、例えば、オキシジベンゼンスルホニルヒドラジド、ジフェニルオキシド－４，４'－ジスルホン酸ヒドラジドなど、硝酸塩、アゾ化合物、例えば、アゾジカルボンアミド、シアノ吉草酸、アゾビス（イソブチロニトリル）、及びＮ－ニトロソ化合物、及びその他の窒素ベースの材料、並びに当技術分野で知られている他の化合物を挙げることができる。

【００４３】

無機化学発泡剤としては、炭酸塩、例えば、炭酸水素ナトリウム（重炭酸ナトリウム）、炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムなどを挙げることができ、これらは単独で使用されるか、あるいは弱い有機酸、例えば、クエン酸、乳酸、又は酢酸と組み合わされてもよい。

【００４４】

本開示によるポリマー組成物は、組成物の物理的特性及び加工性を調整するために１つ又は複数の可塑剤を含有することができる。いくつかの実施形態では、本開示による可塑剤として、フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）（ＤＥＨＰ）、フタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＰ）、フタル酸ビス（ｎ－ブチル）（ＤＮＢＰ）、フタル酸ブチルベンジル（ＢＺＰ）、フタル酸ジイソデシル（ＤＩＤＰ）、フタル酸ジ－ｎ－オクチル（ＤＯＰ又はＤＮＯＰ）、フタル酸ジ－ｏ－オクチル（ＤＩＯＰ）、フタル酸ジエチル（ＤＥＰ）、フタル酸ジイソブチル（ＤＩＢＰ）、フタル酸ジ－ｎ－ヘキシル、トリメリット酸トリメチル（ＴＭＴＭ）、トリメリット酸トリ－（２－エチルヘキシル）（ＴＥＨＴＭ－ＭＧ）、トリメリット酸トリ（ｎ－オクチル，ｎ－デシル)、トリメリット酸トリ（ヘプチル，ノニル）、トリメリット酸ｎ－オクチル、アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）（ＤＥＨＡ）、アジピン酸ジメチル（ＤＭＤ）、アジピン酸モノメチル（ＭＭＡＤ）、アジピン酸ジオクチル（ＤＯＡ）、セバシン酸ジブチル（ＤＢＳ）、ビエルノール（ＶＩＥＲＮＯＬ）などのアジピン酸のポリエステル、マレイン酸ジブチル（ＤＢＭ）、マレイン酸ジイソブチル（ＤＩＢＭ）、安息香酸エステル、エポキシ化大豆油、ｎ－エチルトルエンスルホンアミド、ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼンスルホンアミド、ｎ－（ｎ－ブチル）ベンゼンスルホンアミド、リン酸トリクレジル（ＴＣＰ）、リン酸トリブチル（ＴＢＰ）、グリコール／ポリエステル、トリエチレングリコールジヘキサノエート、３ｇｈ）、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ポリブテン、アセチル化モノグリセリド；クエン酸アルキル、クエン酸トリエチル（ＴＥＣ）、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸トリブチル、クエン酸アセチルトリブチル、クエン酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリオクチル、クエン酸トリヘキシル、クエン酸アセチルトリヘキシル、クエン酸ブチリルトリヘキシル、クエン酸トリヘキシルｏ－ブチリル、クエン酸トリメチル、アルキルスルホン酸フェニルエステル、２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル、ニトログリセリン、ブタントリオールトリニトレート、ジニトロトルエン、トリメチロールエタントリニトレート、ジエチレングリコールジニトレート、トリエチレングリコールジニトレート、ビス（２，２－ジニトロプロピル）ホルマール、ビス（２，２－ジニトロプロピル）アセタール、２，２，２－トリニトロエチル２－ニトロキシエチルエーテル、鉱油、及びその他の可塑剤並びに高分子可塑剤の１つ以上を挙げることができる。特定の実施形態では、１つ又は複数の可塑剤のうちの１つは鉱油であることができる。

【００４５】

本開示によるポリマー組成物は、１つ又は複数の無機充填剤、例えば、タルク、ガラス繊維、大理石ダスト、セメントダスト、粘土、カーボンブラック、長石、シリカ又はガラス、ヒュームドシリカ、ケイ酸塩、ケイ酸カルシウム、ケイ酸粉末、ガラス微小球、マイカ、金属酸化物粒子及びナノ粒子、例えば、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、無機塩粒子及び無機ナノ粒子、例えば、硫酸バリウム、珪灰石（ウォラストナイト）、アルミナ、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、多面体シルセスキオキサンオリゴマー（ＰＯＳＳ）、リサイクルＥＶＡ、及びその他のリサイクルゴムを含んでもよい。本明細書で定義されているように、リサイクルＥＶＡは、成形又は押出成形などの少なくとも１つの加工処理方法を受けた再粉砕材料から誘導されていてもよく、その後

のスプルー、ランナー、バリ、不合格部品などは粉砕され又は細断される。本開示の実施形態によれば、そのようなリサイクル材料は触媒と組み合わされて、動的架橋ネットワークを有する本明細書に記載されたポリマー組成物を形成するが、追加のリサイクルＥＶＡ又はその他のポリマーを、その後のコンパウンド工程において充填剤として添加できることも想定される。

【００４６】

＜加工処理＞

【００４７】

１つ以上の実施形態において、架橋ポリマー、触媒、及び任意選択により場合によって非架橋ポリマーは、溶融加工処理操作を受けて、動的な架橋をされたポリマー及び特許請求の範囲に記載したポリマー組成物を形成する。具体的には、架橋ポリマー、触媒、及び任意選択により場合によって非架橋ポリマーを、昇温した温度において混合して架橋ポリマーの粘度を低下させ、かつ、動的架橋反応速度を高めることができる。例えば、架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマーの混合物は、非架橋ポリマーの加工処理温度よりも高い加工処理温度を受けて、ポリマー組成物を形成することができる。すなわち、混合物は、非架橋ポリマーの融点又は軟化点のいずれかよりも高い温度にさらされうる。温度は、それがポリマーの分解温度を超えない限り、選択した加工処理操作に必要な要件に従って選択されるべきである。非晶質非架橋ポリマーの軟化点は、ＡＳＴＭ　Ｄ－１５２５に準拠したビカット法によって決定され、かつ、半結晶性の非架橋ポリマーの融点はＤＳＣによって測定される。

【００４８】

１つ又は複数の実施形態において、本開示によるポリマー組成物は、連続又は不連続押出を使用して、あるいは連続又はバッチ混合で調製されうる。方法は、単軸、二軸、又は多軸押出機を使用することができ、いくつかの実施形態では１００℃～２７０℃の範囲の温度、いくつかの実施形態では１４０℃～２３０℃の範囲の温度で使用することができる。いくつかの実施形態では、原材料（架橋ポリマー、触媒、及び非架橋ポリマー）が、押出機に同時又は順次、主フィーダー又は二次フィーダー中へ添加される。他の実施形態では、ニーダー、カレンダー、又は他の内部ミキサーが使用されてもよい。

【００４９】

本開示に従ってポリマー組成物を調製する方法は、架橋ポリマー、触媒、及び任意選択により場合によって非架橋ポリマーを押出機内で混合するステップ；架橋ポリマーを触媒とともに溶融押出して動的架橋ポリマーを形成するステップ、及び任意選択により場合によってはそのような動的架橋ポリマーを非架橋ポリマー内に分散させるステップ；及び、ポリマー組成物のペレット、フィラメント、又は粉末を形成するステップという一般的なステップを含みうる。

【００５０】

有利には、本開示のプロセスは、架橋ポリマー及び触媒をプロセスに（例えば、押出機の第１の端において）一定かつ連続的に添加されることができ、かつ形成されたポリマー組成物がプロセスの終わり（例えば、押出機の第２の端において）で一定かつ連続的に形成されうるように連続的でありうる。すなわち、プロセスから形成されたポリマー組成物が（押出機の第２の端において）生じると同時に、追加の架橋ポリマー及び触媒がプロセス（押出機の第１の端において）に添加される。

【００５１】

１つ又は複数の実施形態において、架橋ポリマー、特にスクラップ又は成形部品から得られる架橋ポリマーは、より小さな粒子に砕かれることができる。そのようなサイズの低下は、１つ以上の実施形態において、触媒とともに架橋ポリマーを押し出したときに起こり得ることが想定される。しかし、サイズ低下の少なくとも一部は、より大きなスクラップ片を、押出機中へ容易に供給でき及び／又は押出しプロセスにおいて、触媒によって反応して動的な架橋をするために十分な表面積を有する粒子へと、砕く（grinding）、粉砕する（milling）、又はその他の方法で細断する前の段階において起こり得ることも想

定される。例えば、サイズの低下、及び動的な架橋を受けた後、架橋ポリマーは、１、５、１０、１５、２０、３０、４０、５０、又は１００ミクロンのいずれかの下限、及び１００、５００、１０００、５０００、１００００、又は１０００００ミクロンのいずれかの上限の粒子サイズを有していてよく、ここで、任意の下限を任意の上限と組み合わせて用いることができる。

【００５２】

１つ以上の実施形態において、動的な架橋をする際、９０℃より高い温度における貯蔵弾性率の時間依存性は、ニート（ｎｅａｔ）組成物と比較してシフトする。組成物の時間依存性は、正規化された緩和が初期値（$G_0$，プラトー弾性率）に対して１／ｅに達する時間として決定できる。正規化された緩和弾性率の値は、貯蔵弾性率データへの指数関数的減衰フィッティングによって得ることができる。プラトー弾性率はｔ＝０秒でのフィッティングに対応し、これは$G_0$ともよばれる。

【００５３】

動的な架橋を考慮すれば、本開示の実施形態はまた、架橋したポリマー（架橋ポリマー）の組成物の再加工処理にも関する。１つ以上の実施形態において、使用される化学物質の固有の特性により、架橋ポリマー配合物は、初期架橋プロセスにおいてバージンポリマーに適用される同様の加工処理を使用して再加工処理又はリサイクルされ得る。スクラップ又は耐用年数が終了した部品は、二次原料としてなお有用な方法で、加工性又は特性の許容可能な低下を伴いつつ、所望する操作において材料を供給することができるように、再粉砕又はその他の必要なプロセスをうける。その目的は、一般に、再加工処理パラメータが、最初の製造プロセスにおいて使用されたものと同様であることである。有利には、ポリマー組成物は再加工処理されることができ、かつ、ポリマー組成物の特性は、再加工処理の直前と比較して実質的に維持されることができる。具体的には、１つ以上の実施形態において、再加工処理後、ポリマー組成物は、再加工処理前のポリマー組成物と比較して、動的機械分析によって測定して、その溶融温度より高い温度で、初期貯蔵弾性率の少なくとも４０％のプラトーを維持する。

【００５４】

再加工処理が繰り返し（複数のサイクルを通じて）行われることも想定される。１つ又は複数の実施形態において、３サイクルの再加工処理後又は５サイクルの再加工処理後など、繰り返しの再加工処理後、ポリマー組成物は、再加工処理前のポリマー組成と比較して、動的機械分析によって測定して、その溶融温度より上で、初期貯蔵弾性率の少なくとも４０％のプラトーを維持する。

【００５５】

本発明の方法によって調製されるポリマー組成物は、射出成形、発泡、圧縮成形、スチームチェスト成形、超臨界成形、積層造形などを含めた、製造した物品を生産するための、様々な成形プロセスに適用可能な顆粒の形態であってもよい。

【００５６】

１つ以上の実施形態において、ポリマー組成物は、いくつかの実施形態において、積層造形プロセスにおいて使用しうる押出フィラメント又は顆粒（あるいはペレット）として配合され得る。

【００５７】

一般に、商業的に利用可能な積層造形技術の例には、押出ベースの技術、例えば、熱溶融フィラメント製造法（ＭＪＦ）、溶融堆積モデリング（ＦＤＭ）、又はフリーフォーミング、並びにその他の技術、例えば、電子写真（ＥＰ）、ジェッティング、選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）、高速焼結（ＨＳＳ）、粉末／バインダージェッティング（ＢＪ）、及びバット光重合（液槽光重合）が含まれる。これらの手法のそれぞれのためには、３Ｄパーツのデジタル表現は、最初に複数の水平レイヤーにスライスされる。それぞれのスライスされたレイヤーに対して、ツール・パスが生成され、これが、所定のレイヤーを印刷するための、具体的な積層造形システムのための指示がなされる。本発明のポリマー組成物に特に適し得る特定の積層造形技術には、例えば、溶融フィラメント製造及び粉末床融着

（ＳＬＳ、ＨＳＳ、及びＢＪ）技術が含まれる。

【００５８】

熱溶融フィラメント製造法においては、押出ヘッドがプラスチックフィラメントを加熱して、制御されたパターンでノズルを通して印刷基板上に押し出されるポリマー溶融物を生成する。その材料を堆積して、連続層を形成する。フィラメントは、例えば、１．０～４．０ｍｍの直径を有することができ、これには、１．５～３ｍｍの範囲の直径、例えば１．７５ｍｍ又は２．８５ｍｍの直径を有するフィラメントが含まれる。

【００５９】

粉体床溶融結合技術（powder bed fusion technique）は、液体樹脂又は溶融樹脂に代えて、造形領域において粉末材料を使用する。たとえば、選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）では、レーザーを使用して粉末の層を選択的に焼結させ、これがその材料を一体に焼結させる。このプロセスは、次に構築（ビルド）が完了するまで、レイヤーごとに繰り返される。オブジェクトが完全に形成されたら、取り出す前に機械内に置いたまま冷却させる。高速焼結（ＨＳＳ）では、ポリマー粉末の薄い層を堆積させ、その後、インクジェットプリントヘッドが、焼結が必要な粉末の表面に赤外線（ＩＲ）吸収液（あるいはトナーパウダー）を直接堆積させることによって製造が行われる。その全体の造形領域（ビルド領域）が次に赤外線ランプなどのＩＲ放射源によって照射されて、印刷された流体がそのエネルギーを吸収し、次にその下にある粉末を溶融させて焼結させる。このプロセスは、ビルドが完了するまでレイヤーごとに繰り返される。ＳＬＳ及びＨＳＳは粉体床融合結合法の例として詳述されている一方、ポリマー組成物は、その他の粉末床溶融結合法、例えば、選択的加熱焼結法（ＳＨＳ）、選択的吸収焼結法（ＳＡＳ）、選択的抑制焼結法（ＳＩＳ）、及びバインダージェッティングにおいて使用するために適用することができる。そのような粉末床溶融結合法において、ポリマー組成物は、３０～９０ミクロンの範囲の例示的な粒度分布ｄ５０、最大１５０ミクロンまでのｄ９０、及び少なくとも１０ミクロンのｄ１０を有する粉末として提供され得る。

【００６０】

１つ又は複数の実施形態では、物品は、靴のミッドソール；ホットメルト接着剤、ガスケット、ホース、ケーブル、ワイヤー、シーリングシステム、コンベアベルト、フォクシングテープ、ＮＶＨ材、防音材、屋根材、及び工業用床材からなる群から選択される。多層物品の実施形態においては、層の少なくとも１つが本開示のポリマー組成物を含むことが想定される。

【００６１】

上述したように、ポリマー組成物から形成された物品は、動的架橋ポリマーなしに非架橋ポリマーから形成された物品と同等である応力及び破断伸び、硬度、圧縮永久歪み、耐衝撃強度、密度、引裂強度、弾性、耐摩耗性などを有し得る。すなわち、非架橋ポリマーのマトリックス内に動的架橋ポリマーを含めることは、物品の特性に悪影響を及ぼさない。

【００６２】

発泡物品である実施形態については、そのような発泡物品は、ＡＳＴＭ Ｄ７９２に準拠して、０．２～０．６ｇ／ｃｍ$^3$の範囲の密度、例えば、０．４５ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．４３ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．４２ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．４１ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．４０ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．３８ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．３５ｇ／ｃｍ$^3$以下、０．３２ｇ／ｃｍ$^3$以下、又は０．３０ｇ／ｃｍ$^3$以下の密度を有し得る。

【００６３】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、ＪＩＳ Ｋ７３１２によって決定して、１５、２０、２５、３０、又は３５のいずれかの下限から、４０、４５、５０、５５、又は６０の上限の範囲のアスカーＣ硬度を有することができ、この場合、任意の下限を任意の上限と組み合わせることができる。

【００６４】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、ＡＳＴＭ Ｄ２６３２によって決定し

て、少なくとも４０％、少なくとも４５％、少なくとも５０％、少なくとも５５％、少なくとも６０％、少なくとも６５％、又は少なくとも７０％の弾性を有し得る。

【００６５】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、５Ｎの荷重で測定してＩＳＯ　４６４９：２０１７により決定して、１５０$mm^3$以下、１４０$mm^3$以下、１３０$mm^3$以下、１２０$mm^3$以下、１１０$mm^3$以下、１００$mm^3$以下、７５$mm^3$以下、５０$mm^3$以下の摩耗を有し得る。

【００６６】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、７０℃、１時間で、ＰＦＩ法（Pirmesens-ドイツ国のＰＦＩ「Testing and Research Institute for the Shoe Manufacturing Industry」）を使用することによって決定して、３％以下、２．８％以下、２．５％以下、２．３％以下、又は２．０％以下の収縮を有し得る。

【００６７】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、２３℃、２５％ひずみ、２２時間に対し、ＡＳＴＭ　Ｄ３９５によって方法Ｂを使用して決定して、１５％未満、１２％未満、１０％未満、又は８％未満の圧縮永久歪を有し得る。

【００６８】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、５０℃、５０％ひずみで、６時間に対し、ＡＳＴＭ　Ｄ３９５によって方法Ｂを使用して決定して、５０％未満、４５％未満、４０％未満、又は３５％未満の圧縮永久歪を有し得る。

【００６９】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、ＡＳＴＭ　Ｄ６２４によって決定して、少なくとも３Ｎ／mm、少なくとも３．５Ｎ／mm、少なくとも４Ｎ／mm、少なくとも４．５Ｎ／mm、又は少なくとも５Ｎ／mmの引裂強度を有し得る。

【００７０】

本開示の１つ以上の実施形態による発泡物品は、ＡＢＮＴ－ＮＢＲ　１０４５６によって決定して、少なくとも２．５Ｎ／$mm^2$、少なくとも３．０Ｎ／$mm^2$、少なくとも３．５Ｎ／$mm^2$、少なくとも４．０Ｎ／$mm^2$、又は少なくとも４．５Ｎ／$mm^2$の結合強度を有し得る。

【００７１】

コンパクト物品である実施形態については、コンパクト物品の１つ又は複数の実施形態は、ＮＢＲ　１３７５６－１９９６に準拠して、６０～７０の範囲のショアＡ硬度、７ＭＰａより高い破壊強度、２５０％より大きな破壊伸び、３５％より小さな圧縮永久歪み（ＮＢＲ　１００２５，方法Ｂ，２２時間、７０℃）を有し得る。

【００７２】

１つ以上の特定の実施形態において、ポリマー組成物は靴のミッドソールを形成するために使用することができ、かつ、ポリマー組成物を形成するために使用される架橋ポリマーは、ＥＶＡスクラップ、例えば、スプルー、ランナー、バリ、不合格部品、並びに靴のミッドソールの成形作業からの同様のものであってよく、それらは粉砕又は細断される。粉砕されたＥＶＡスクラップは、押出機内で、触媒、及び任意選択により場合によって未使用のＥＶＡと混合されて、本明細書に記載されているポリマー組成物を形成することができる。そのポリマー組成物は、したがって、靴のミッドソールを形成するために使用することができる。

【実施例】

【００７３】

<u>試験方法</u>

＜ノッチ付きアイゾット耐衝撃性＞

ノッチ付きアイゾット衝撃試験は、ＡＳＴＭ Ｄ２５６：プラスチックのアイゾット振り子耐衝撃強度を決定するための標準試験方法、方法Ａ（Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, Metho

ｄＡ）に従って、Ceast Resil 25 Digital Pendulum Unit, Model 6545で実施した。振り子能力：特記しない限り２．０ジュール。サンプルサイズ：寸法　ノッチの深さ:０．１インチ、サンプルタイプごとに試験される試験片の数：５（最小）、試験温度:試験中、サンプルは室温２３℃であった。

【００７４】

＜曲げ弾性率＞

３点曲げ試験の試験は、ＡＳＴＭ Ｄ７９０、手順Ａの原理を適用するブルーヒル・ユニバーサル・ソフトウェア（Bluehill Universal software）を用いるInstron 3366ユニットで実施した。ＡＳＴＭ　Ｄ７９０，手順Ａ－非強化及び強化プラスチック並びに電気絶縁材料の曲げ特性、手順Ａ。ひずみ速度：下記の結果を参照されたい、クロスヘッド速度：下の結果を参照されたい、サンプルサイズ：厚さ０．１２５インチ×長さ５．０インチ、保持間隔（サポートスパン）:２インチ、タイプごとに試験する試験片の数:各ひずみ速度において５個、３点曲げ試験の結果の試験条件: 速度は０．０５インチ／分、スパン２．０インチ。

【００７５】

＜引張特性＞

引張試験は、ＡＳＴＭ Ｄ６３８のプラスチックの引張特性の原理を適用するブルーヒル・ユニバーサル・ソフトウェア（Bluehill Universal software）を用いるInstron 3366ユニットで実施した。１０ｋＮのロードセルを使用した。ひずみ値を決定するために、ロングトラベル伸び計を使用した。クロスヘッド速度：２．０インチ/分、サンプルサイズ: ＡＳＴＭ　タイプＩドッグボーン、サンプルゲージ長さ：２．０インチ。

【００７６】

＜動的機械解析＞

単一カンチレバー固定具を備えたAnton Parr MCR 501を使用して、動的機械分析を実施した。

【００７７】

＜示差走査熱量測定＞

動的な架橋をされたネットワークの形成を説明するために、熱応答を、示差走査熱量計（ＤＳＣ）であるTA Instruments社製のQ200装置によって測定した。

【００７８】

ＤＳＣ法：

第１の加熱ステップにおいて、サンプルを１０℃／分の加熱速度で１６０℃まで加熱した。温度を１６０℃で一定に保った。次いで、サンプルを１０℃／分の速度で－２０℃まで冷却し、－２０℃において１分間平衡化させた。２番目の加熱ステップでは、サンプルを１０℃／分の加熱速度で １６０℃まで加熱し、１６０℃で１分間保持し、次に１０℃／分の速度で３０℃まで冷却した。

【００７９】

<u>せん断レオロジー</u>

せん断レオロジー試験は、以下の手順で行った：最初に、周波数掃引、その後すぐに時間掃引、そして次にさらに周波数掃引。ポリマー組成物に対する触媒の考えられる影響を理解するために、異なる熱サイクルの後、かつ異なる周波数で、サンプル間の比較を実施した。すべての試験は、TA Instruments社の動的剪断振動レオメーター（Dynamic Shear Oscillatory Rheometer）DHR3において、直径２５ｍｍ、ギャップ１ｍｍの平行プレートアクセサリーで、窒素（$N_2$）雰囲気中、１７０℃において実施した。

【００８０】

試験条件－最初：６２８．３２から０．７５ｒａｄ／ｓまでの周波数掃引、線形粘弾性領域（ＬＶＲ）内での変形。時間掃引は、ＬＶＲで１ｒａｄ／ｓにおいて６０分間実施した。２番目の周波数掃引は、ＬＶＲ内で６２８．３２から０．０６ｒａｄ／ｓまで実施した。

【００８１】

応力緩和

応力緩和測定は、２５ｍｍの平行プレート固定具を備えたAres G2レオメーターを使用して行った。ギャップは１．５ｍｍに設定した。ひずみは１％（線形範囲内）に設定した。５Ｎの軸力を加えた。試験は各サンプルについて４通りの温度（１００℃、１２０℃、１５０℃、及び１７０℃）のそれぞれにおいて実施した。

【００８２】

粉砕されたＥＶＡスクラップとＥＶＡ及び動的架橋剤との溶融／混合

エラストマーネットワークは、亜鉛／カルボン酸塩を加えた粉砕ＥＶＡスクラップとともにエチレン酢酸ビニルコポリマー（ＥＶＡ）の反応押出をすることによって製造した。従来のＥＶＡ（Braskem社の市販グレードＨＭ７２８，ＶＡｃ含有量２８％，メルトインデックス（１９０℃／２．１６ｋｇ＝６ｇ／１０分）を、粉砕した過酸化物架橋したＥＶＡスクラップ及び亜鉛ジカルボン酸塩とともに、Theysohn TSK 21 mm 二軸押出機中で溶融／混合した。押出条件及び機械的特性をそれぞれ表２及び表３にまとめてある。

【００８３】

架橋したＥＶＡスクラップフォーム（発泡体）を市販ミッドソール製造業者から入手し、１９０℃で作動する押出機を使用して粉砕して微粒子を形成させた。

【００８４】

典型的なミッドソール組成物は、ＥＶＡポリマー、$CaCO_3$などの無機塩（１～５質量％）、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤（２～３質量％）、及びジクミルペルオキシド硬化剤（０．５～２質量％）を含む。粉砕されたスクラップの粒度分布は、Malvern社製の Mastersizer装置を使用するレーザー回折によって測定した。平均粒径は約３００ミクロンであった。

【００８５】

実施例１及び２は、動的架橋剤が添加されていない粉砕ＥＶＡスクラップを用いて押出されたＥＶＡを示している。実施例２及び３は、ＥＶＡ及び粉砕ＥＶＡスクラップの混合物とともにジアクリレート亜鉛を用いた押出成形の効果を示している。実施例４及び５は、ＥＶＡ及び粉砕ＥＶＡスクラップの混合物とともにアセチル酢酸亜鉛を用いた押出成形の効果を示している。

【００８６】

【表１】

表１：サンプル配合

| | ベース樹脂（質量%） | 充填材（質量%） | 触媒（質量%） | |
|---|---|---|---|---|
| サンプル番号 | EVA HM728 | EVA スクラップ | 亜鉛ジアクリレート | 亜鉛アセチルアセトネート |
| 例１ | 85 | 15 | | |
| 例２ | 70 | 30 | | |
| 例３ | 84 | 15 | 1.5 | |
| 例４ | 67 | 30 | 3 | |
| 例５ | 84 | 15 | | 1.2 |
| 例６ | 68 | 30 | | 2.4 |

【００８７】

【表２】

| 表２：押出条件 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 押出機温度（ºC） | | | | | | | |
| サンプル番号 | ゾーン1 | ゾーン2 | ゾーン3 | ゾーン4 | ゾーン5 | ダイ | % トルク | スクリュー速度, rpm |
| 例１ | 158 | 159 | 159 | 157 | 154 | 150 | 54 | 266 |
| 例２ | 154 | 159 | 159 | 156 | 157 | 152 | 51 | 265 |
| 例３ | 154 | 159 | 159 | 156 | 157 | 153 | 56 | 266 |
| 例４ | 154 | 160 | 160 | 156 | 154 | 148 | 69 | 270 |
| 例５ | 157 | 159 | 161 | 156 | 155 | 150 | 56 | 268 |
| 例６ | 153 | 159 | 160 | 155 | 154 | 149 | 64 | 269 |

【００８８】

得られた押出混合物を水浴中で冷却し、ペレットとして集めた。ペレット化したサンプルのサブセットを対流式オーブン内で６０℃において少なくとも８時間乾燥させ、次に、ＡＳＴＭ法に従って成形して棒状試験体（test specimen bars）を製造した。機械的特性を、ＡＳＴＭの手順を使用して測定し、その結果を表３に報告してある。

【００８９】

本発明の組成物が、熱可塑性プラスチック用の従来の（標準的な）射出成形法を使用して容易に加工処理されたという事実は、それらの溶融加工性を示している。

【００９０】

【表３】

| | 表３：サンプル特性 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| サンプル番号 | 曲げ弾性率, psi | アイゾット耐衝撃性 | 引張弾性率, psi | ピーク引張応力, psi | 破断伸び, % |
| 例１ | 5087 | 1.5 | 1949 | 1490 | 327 |
| 例２ | 5977 | 1.6 | 2975 | 1174 | 202 |
| 例３ | 5302 | 1.5 | 1787 | 1884 | 413 |
| 例５ | 5123 | 1.5 | 1505 | 1791 | 408 |

【００９１】

<u>動的機械解析</u>

ＥＶＡをＺｎ／カルボン酸塩と混合したときのエラストマーネットワークの形成を実証するために、単一のカンチレバー形状を使用して、成形したプラーク（１７．５ｍｍ×１３．９５ｍｍ×１．５ｍｍ）について動的機械分析を行った。サンプルを１５０℃において５分間平衡化し、次に、温度を３．００℃／分で５０℃まで上昇させた。

【００９２】

図１～３に示されているように、１５～３０℃の温度範囲で観測された貯蔵弾性率及びｔａｎδ値は、ＥＶＡにカルボン酸亜鉛塩を添加することがエラストマー応答を増大させることを明確に示している。２５℃におけるモジュラス値を下の表４に報告している。

【００９３】

【表４】

| 表４：サンプルの２５℃における弾性率値 | | | |
|---|---|---|---|
| サンプル番号 | 貯蔵弾性率，MPa | 損失弾性率，MPa | ｔａｎδ |
| HM 728 EVA (対照) | 28.7 | 2.1 | 0.07 |
| 例２ | 37.7 | 2.6 | 0.07 |
| 例４ | 40.7 | 3.0 | 0.07 |
| 例６ | 38.1 | 2.8 | 0.07 |

【００９４】

示差走査熱量測定

ＥＶＡをＺｎ／カルボン酸塩とブレンドした際のエラストマーネットワークの形成をさらに説明するために、ＤＳＣを使用して、反応押出後のＥＶＡスクラップブレンド物の熱応答を測定した。図４によれば、加熱及び冷却サイクル後の２番目の融解について、融解曲線が報告されている。ＥＶＡスクラップを含むすべてのブレンド物についての融解ピークは、ＥＶＡ対照サンプルについての融解曲線と類似している。３０％のスクラップを含ませることは、より広いピークをもたらすが、ピーク溶融温度を大きくはシフトさせない。

【００９５】

図５に示されている、粉砕ＥＶＡスクラップを含むサンプルの冷却曲線は、２つの明確な結晶化ピークを示しており、１つはＥＶＡ対照と同じ温度において示し、もう１つは粉砕スクラップに起因しうる、より高い温度において示している。

【００９６】

亜鉛ジアクリレート（ジアクリル酸亜鉛）又は亜鉛アセチルアセトネート（アセト酢酸亜鉛）を粉砕したスクラップ及びＥＶＡとともに押し出した場合、より低いほうの温度の結晶化ピークは顕著により低い温度へとシフトする。ブレンドしていないＥＶＡ　ＨＭ７２８は、約５４℃にＴｃピークを有し、また、粉砕スクラップをブレンドしたＥＶＡは、約５２℃にＴｃピークを有する。亜鉛ジアクリレート又は亜鉛アセチルアセトネートとともに押出したサンプルは、約４３℃（１０℃近いシフト）にＴｃピークを有する。このシフトは、Ｚｎジアクリレート又はＺｎアセチルアセトネートのいずれかを用いて押し出したときのＥＶＡ／スクラップブレンド物の架橋を示唆している。

【００９７】

せん断レオロジー

図６～９に示すように、小角振動せん断（ＳＡＯＳ）を使用して、より高い温度における粘弾性応答を測定した。１７０℃において、図７に示されているＺｎジアクリレートを含むサンプルは、図６に示されている、スクラップのみを含むサンプルよりも大幅に低いクロスオーバー周波数を示した。Ｚｎジアクリレートを含むサンプルはまた、図９に示されているように、スクラップのみを含むサンプルよりも大幅に低いｔａｎδピークを示した。これらの観察は、ＥＶＡの融点のはるかに上でエラストマー挙動を示しており、これは、架橋ネットワークが形成されていることを示している。

【００９８】

応力／緩和の測定

本発明のネットワークが動的に架橋されており、したがって、温度上昇などの刺激に応答してモルフォロジーを変えることができることを実証するために、応力緩和測定を実施した。

【００９９】

試験したサンプルは、実施例２、実施例４、及び実施例６において上述した本発明の組

成物だった。

【０１００】

図１０、１１、及び１２に示されている応力緩和の結果は、貯蔵弾性率（Ｇ’）が試験した各温度において時間に依存することを示している。本発明の各材料について、Ｇ’＝Ｇ’（ｔ）であり、Ｇ’（ｔ）の値は、各ＥＶＡ／スクラップ組成物について１０，０００秒以内にＧ（ｔ＝０）の５０％未満まで低下する。Ｇ（ｔ＝０）の値は、データへの指数関数的減衰フィッティングによって得られた。緩和モジュラスはｔ＝０秒でのフィットに対応し、これは$G_0$ともいわれる。

【０１０１】

再加工処理試験

本発明の組成物が加熱及び溶融によって再加工できることを示すために、押し出されたペレットを、下の表に列挙した条件を使用してカーバープレス（Carver press）で複数回プレスした。サンプルの厚さを制御するために０．６mmの厚さの真鍮の型を使用して、ペレットサンプルを鋼板の間でプレスした。最初のプレス工程の後、そのフィルムを冷却し、小片に切断し、再度プレスして第２のフィルムを形成した。その第２のフィルムを小片に切断し、プレスして第３のフィルムを形成した。各プレスの後、動的機械分析のためにフィルムのサンプルを集めた。

【０１０２】

【表５】

| | | |
|---|---|---|
| 最初のプレス | １１０℃において５分 | １６０℃、２０バールにおいて１５分 |
| 第２及び第３のプレス | １１０℃において５分 | |

【０１０３】

本発明のサンプルは、各プレス後に滑らかで均一なフィルムをもたらし、このことは組成物が流動して型の形状をとることを実証している。

【０１０４】

プレスされたフィルムの粘弾性応答は、張力固定具を備えたTA Instruments社製のレオメーターを使用して動的機械分析（ＤＭＡ）温度掃引によって測定した。サンプルの寸法は、０．６mmの厚さ、７mmの幅、及び２２～２６mmの長さだった。ひずみの振幅は １５ミクロン、周波数は１Ｈｚ、及び加熱速度は３℃/分だった。

【０１０５】

弾性率及び貯蔵弾性率の値は、温度の関数として報告される。図１３～１５に示されているように、本発明の組成物は、約２０℃～約８０℃の範囲の温度にわたってプラトー貯蔵弾性率を示す。３つの加工処理工程の後、本発明の組成物のプラトー弾性率は、その初期値の少なくとも半分を保持しており、これを最初のプレス後のＥ’の値とする。

【０１０６】

上記では、ほんの数例の実施形態のみを詳細に説明したが、当業者であれば、本発明から実質的に逸脱することなく、例示的な実施形態において多くの修正が可能であることが容易に理解されるであろう。したがって、そのような修正はすべて、特許請求の範囲で定義される本開示の範囲内に含まれることが意図されている。特許請求の範囲において、ミーンズ・プラス・ファンクション条項は、列挙された機能を実施するものとして本明細書に記載されている構造、及び構造的等価物だけでなく、等価な構造もカバーすることを意図している。したがって、釘は円筒面を使用して木製部品を固定するのに対し、ネジは螺旋面を使用するという点で、釘とネジは構造的に同等ではないかもしれないが、木製部品を固定する環境では、釘とネジは同等の構造でありうる。請求項が、関連する機能とともに「のための手段」をいう文言を明示して用いている場合を除いて、いずれの請求項のいずれの限定についても35 U.S.C. セクション112 (f)によらないことが、本出願人の明示による意図である。

【図面】

【図１】

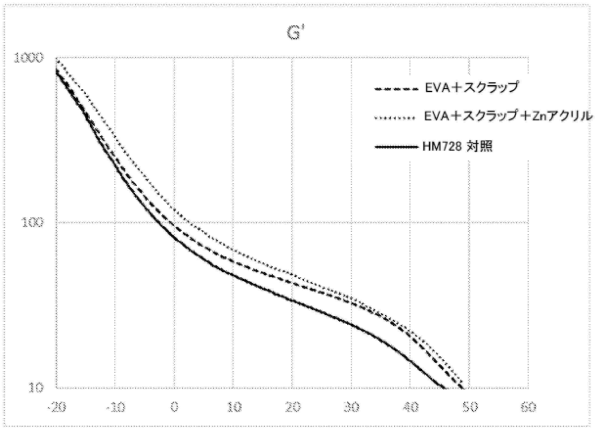



*FIG. 1*

【図２】

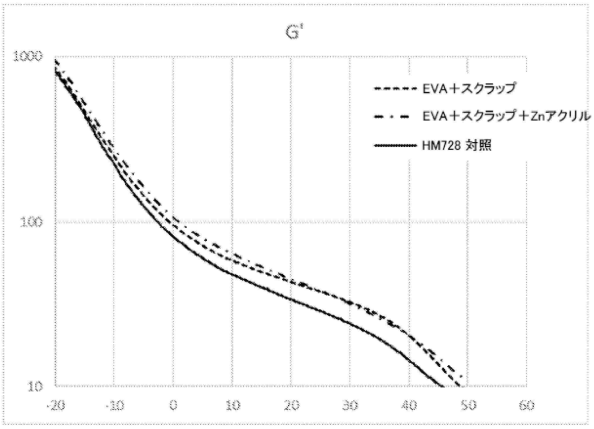



*FIG. 2*

【図３】

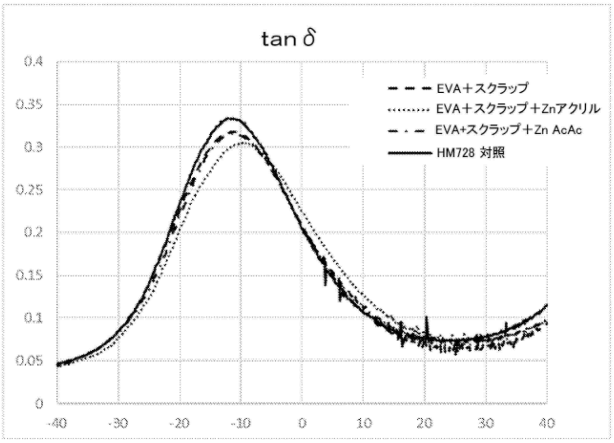



*FIG. 3*

【図４】

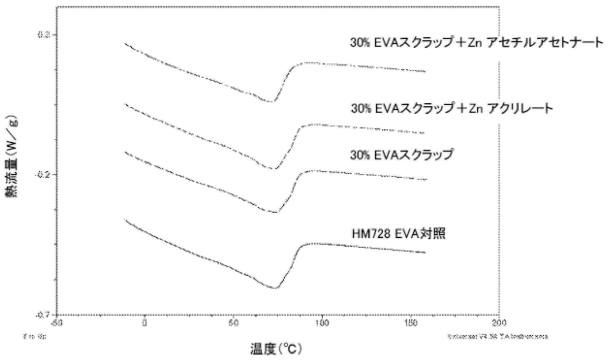



*FIG. 4*

【図５】

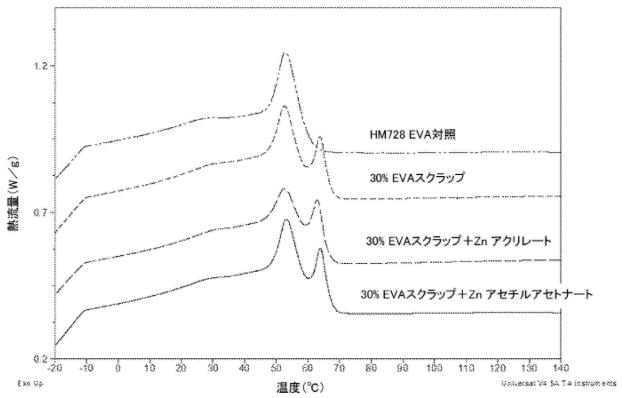



FIG. 5

【図６】

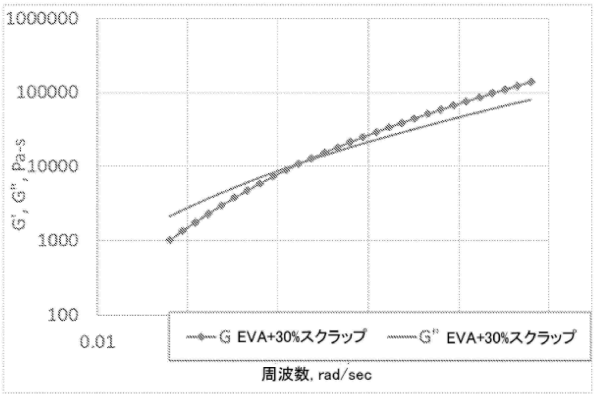



FIG. 6

【図７】

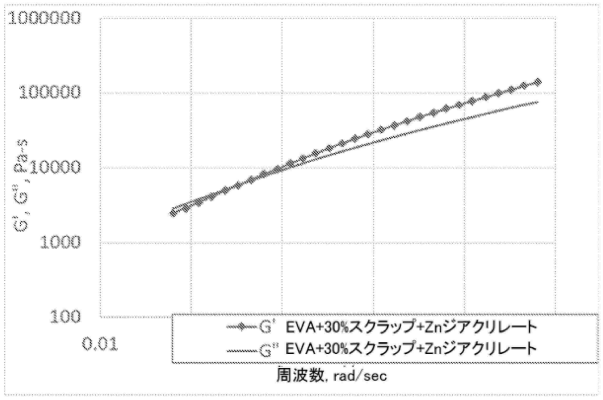



FIG. 7

【図８】

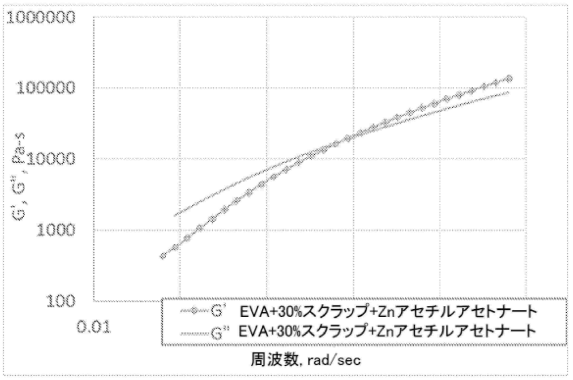



FIG. 8

【図９】

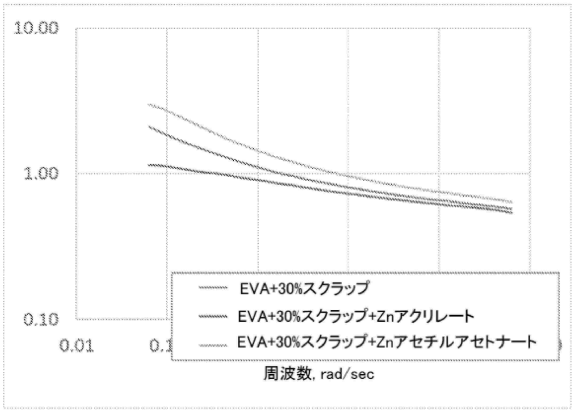



*FIG. 9* - tan δ (170C)

【図１０】

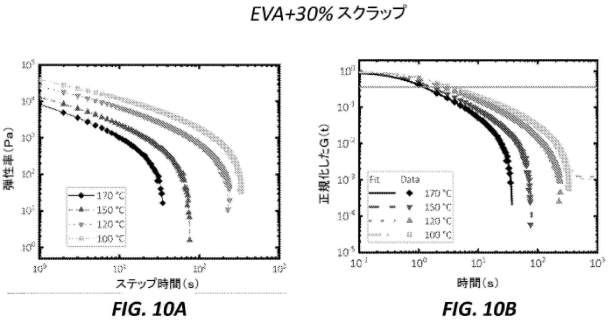



*FIG. 10A* *FIG. 10B*

【図１１】

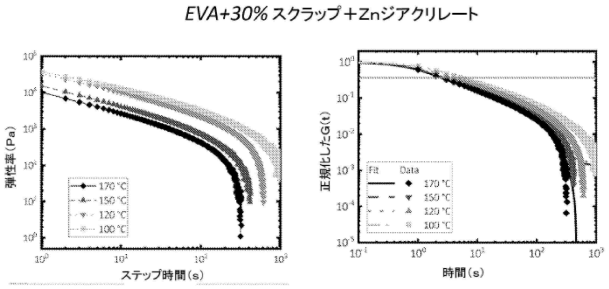



*FIG. 11A* *FIG. 11B*

【図１２】

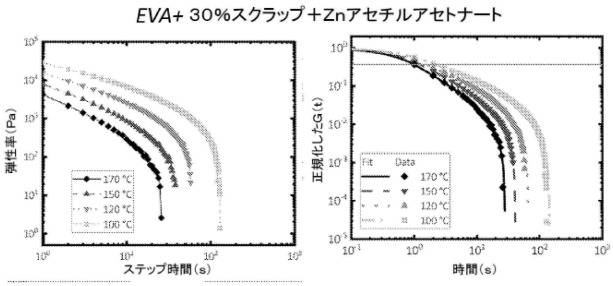



*FIG. 12A* *FIG. 12B*

【図１３】

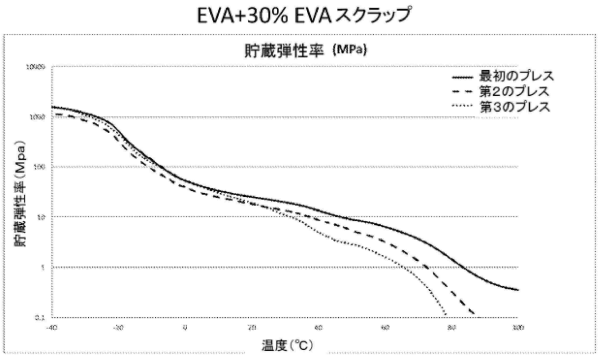



*FIG. 13*

【図１４】

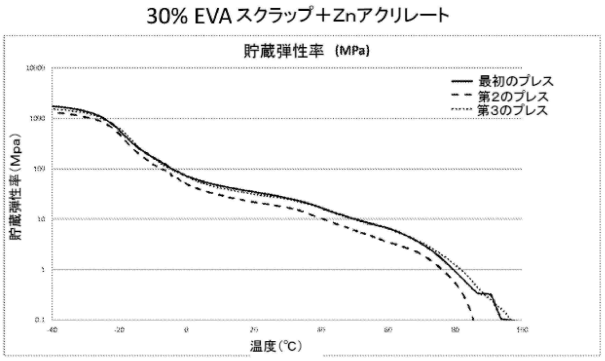



*FIG. 14*

【図１５】

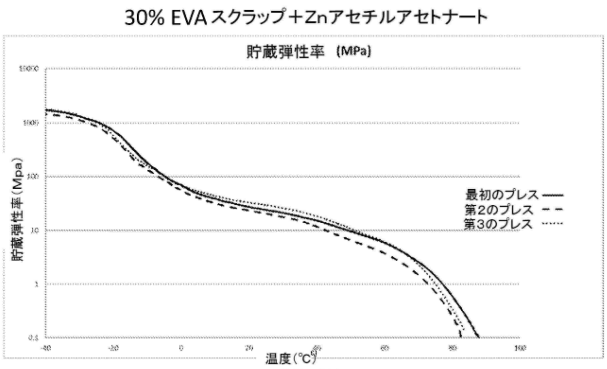

30% EVA スクラップ＋Znアセチルアセトナート
貯蔵弾性率 (MPa)
貯蔵弾性率 (Mpa)
温度 (℃)
最初のプレス
第2のプレス
第3のプレス

*FIG. 15*

【国際調査報告】

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/020004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L23/08
ADD.

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)
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | US 2014/066530 A1 (SHEN XIAO [US] ET AL)<br>6 March 2014 (2014-03-06)<br>the whole document<br>----- | 1-39 |
| Y | CN 111 218 054 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG)<br>2 June 2020 (2020-06-02)<br>the whole document<br>----- | 1-39 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 27 April 2022 | 09/05/2022 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Rouault, Yannick |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2022/020004

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-39 (partially)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (April 2005)

International Application No. PCT/IB2022/020004

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-39(partially)

The present claims relate to an extremely large number of possible products and methods. Support and disclosure in the sense of Article 6 and 5 PCT is to be found however for only a very small proportion of the compounds and methods claimed.

The nature of the copolymer (EVA), the nature of the "catalyst" (Zn acetylacetonate or Zn diacrylate), the relative amounts of each of the coumpounds (EVA scraps, EVA, Zn acetylacetonate or Zn diacrylate) are essential features not present in the independent claims.

A generalization to catalyst or polymers outside the examples (i.e. other than EVA and Zn acetylacetonate or Zn diacrylate) is not straightforward.

Moreover, Table 4 does not demonstrate the formation of a reversible elastomeric network in addition to the network coming from the EVA scrap particles. Indeed, for the same sample weight, the weight fraction of EVA scrap (i.e. the cured EVA) is higher in samples 4 and 6 than in sample 2 explaining the (very) slight increase observed in the storage moduli.

The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of the claims (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

The search of the claims was restricted to those claimed compounds and methods which appear to be supported, namely the examples.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines C-IV, 7.2), should the problems which led to the Article 17(2) PCT declaration be overcome.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2022/020004

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| US 2014066530 A1 | 06-03-2014 | CN 104603190 A | 06-05-2015 |
| | | EP 2892952 A1 | 15-07-2015 |
| | | KR 20150052876 A | 14-05-2015 |
| | | US 2014066530 A1 | 06-03-2014 |
| | | WO 2014039218 A1 | 13-03-2014 |
| CN 111218054 A | 02-06-2020 | NONE | |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

| (51)国際特許分類 | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ｂ２９Ｃ* | *64/314 (2017.01)* | Ｂ２９Ｃ | 64/314 | | |
| *Ｂ３３Ｙ* | *80/00 (2015.01)* | Ｂ３３Ｙ | 80/00 | | |
| *Ｂ２９Ｃ* | *64/118 (2017.01)* | Ｂ２９Ｃ | 64/118 | | |
| *Ｂ２９Ｃ* | *64/153 (2017.01)* | Ｂ２９Ｃ | 64/153 | | |
| *Ｃ０８Ｊ* | *11/10 (2006.01)* | Ｃ０８Ｊ | 11/10 | ＣＥＺ | |

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

・ストリート・１７３５・トゥエンティエイス・フロア

(72)発明者　ハディ・モハンマディ
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９１０３・フィラデルフィア・マーケット・ストリート・１７３５・トゥエンティエイス・フロア

(72)発明者　ミッシェル・ケイ・シング
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９１０３・フィラデルフィア・マーケット・ストリート・１７３５・トゥエンティエイス・フロア

(72)発明者　アナ・パウラ・デ・アゼレード
ブラジル・０５５０１－０５０・サン・パウロ・フーア・レモス・モンテイロ・１２０・トゥエンティサード・フロア

(72)発明者　ネイ・セバスティアン・ドミンゲス・ジュニオル
ブラジル・０５５０１－０５０・サン・パウロ・フーア・レモス・モンテイロ・１２０・トゥエンティサード・フロア

(72)発明者　ムリーロ・ラウアー・サンソン
ブラジル・０５５０１－０５０・サン・パウロ・フーア・レモス・モンテイロ・１２０・トゥエンティサード・フロア

Ｆターム（参考）　4F070　AA13 AB26 AC39 AC42 AC63 AE08 AE16 GA06 GB08 GC05
4F213　AA18 AB02 AB03 AB05 AB06 AB07 AB11 AB12 AB25 AC02 AC04 AH12 AH13 AH46 AH67 WA25 WB01 WE02 WE07 WE16 WF51 WL23 WL25
4F401　AA16 CA51 CA59
4J002　BB061 EE046 EG046 FD196