

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5606558号
(P5606558)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 23/08 (2006.01) CO8L 23/08
CO8L 23/10 (2006.01) CO8L 23/10
CO9D 123/00 (2006.01) CO9D 123/00

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-553168 (P2012-553168)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成22年2月22日 (2010.2.22)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2013-520522 (P2013-520522A)		エルシー
(43) 公表日	平成25年6月6日 (2013.6.6)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/070704		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02011/100871		0
(87) 国際公開日	平成23年8月25日 (2011.8.25)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成25年1月17日 (2013.1.17)		弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装ポリオレフィン物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン組成物から製造された物品であって、(A)(1) 0.91 g/cm^3 に等しい若しくはそれ未満 (0.91 g/cm^3) の密度を有するランダムエチレン-アルファ-オレフィン共重合体、又は(2) マルチブロックエチレン-アルファ-オレフィン共重合体の少なくとも一方を含み、(B)(1) フタレート系可塑剤、(2) ハロゲン含有ポリマー、及び(3) スチレンモノマーに由来する溶出性で小さい重合単位、がなく、そして(C) 50 から 95 のショアA硬度を有し、但し、前記ポリオレフィン組成物中の前記アルファ-オレフィンの含有率が少なくとも 10.2 モルパーセントであることを条件とし、

プライマー又は他の表面処理なしに、フタレート系可塑剤がない塗料であって、(A) S B S 型若しくは S E B S 型ゴム系組成物の塗装用に設計された、又は(B) ポリプロピレン系組成物の塗装用に設計されたアクリル変性塗料である塗料で塗装された、物品。

【請求項2】

前記ランダムエチレン-オレフィン共重合体が、実質的に線状の均一エチレン-オレフィン共重合体である、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記マルチブロックエチレン-オレフィン共重合体が、(a) 昇温溶出分別法(TREF)を用いて分別したとき 40 と 130 の間で溶出する分子画分であって、少なくとも 0.5 で且つ 1 以下のブロック指数及び 1.3 より大きい分子量分布(MWD)を

有する、又は (b) ゼロより大きく且つ 1 . 0 以下の平均ブロック指数及び 1 . 3 より大きい MWD を有することを特徴とする画分を含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

前記エチレンマルチブロック共重合体が、次の特性：(i) 1 . 3 より大きい分子量分布、(i i) 0 . 9 0 g / c c 未満の密度、(i i i) A S T M D - 8 8 2 - 0 2 によって測定して 1 5 0 メガパスカル (M P a) 未満の 2 % 割線モジュラス、(i v) 1 2 5 未満の融点、(v) 前記共重合体の重量に基づき少なくとも 1 0 重量% 且つ 8 0 重量% 未満の - オレフィン含有率、(v i) - 3 5 未満の T g、及び (v i i) 1 0 0 グラム / 1 0 分 (g / 1 0 分) 未満のメルトインデックス (M I) のうちの少なくとも 1 つを有する、請求項 3 に記載の物品。

10

【請求項 5】

少なくとも 1 つの追加のポリマーをさらに含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 6】

前記追加のポリマーが、ポリプロピレンである、請求項 5 に記載の物品。

【請求項 7】

玩具、履物、異形材、インストルメント・パネル・スキン、家具、スポーツ用品、ガasket、服飾品、ホース又はチューブ材料、及び消費者向け電子装置又は電化製品の構成部品のうちの少なくとも 1 つの形態での、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 8】

前記塗料に (i) ハロゲン含有ポリマー、並びに (i i) スチレンモノマー、及び / 又はスチレンモノマーに由来する溶出性で小さい重合単位のうちの少なくとも 1 つがない、請求項 1 に記載の物品。

20

【請求項 9】

前記塗料に (i) ハロゲン含有ポリマー、並びに (i i) スチレンモノマー、及び / 又はスチレンモノマーに由来する溶出性で小さい重合単がない、又は実質的にない、請求項 1 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フタレート系可塑剤、ハロゲン含有ポリマー、及びスチレンモノマーに由来する溶出性の小さな重合単がない、軟質の塗装ポリオレフィン物品に関する。1 つの態様において、本発明は、5 0 から 9 5 のショア A 硬度を有するそのような物品に関する一方で、もう 1 つの態様において、本発明は、0 . 9 1 g / c m ³ 未満の密度を有するポリオレフィンランダム共重合体、又はオレフィンマルチブロック構造を有するポリオレフィンエラストマーを含むそのような物品に関する。

30

【背景技術】

【0002】

軟質ポリビニルクロライド (P V C) は、物品、例えば玩具、履物、異形材、インストルメント・パネル・スキン、家具、スポーツ用品及びこれらに類するものを生産するために広範に使用される。軟質 P V C は、1 つ又はそれ以上の可塑剤、例えばフタレートを含む P V C である。P V C は、多くの理由でこれらの用途に使用され、なかでも重要な理由は、プライマー又は他の表面処理、例えばプラズマ若しくはコロナなしに塗装可能であること、及び 5 0 ~ 9 5 のショア A 硬度を物品に付与することである。準抛杵として、ドアシールは、約 5 5 のショア A 硬度、5 0 ~ 7 0 の自動車タイヤトレッド、及び 7 0 ~ 9 0 の油圧リングを概して有する。

40

【0003】

これらの用途では、より環境に優しいと考えられる、例えばハロゲン含有ポリマーがない材料と、軟質 P V C を取り換えることへの関心が存在する。とりわけ幼い子供用の玩具に関しては、通常の使用条件下で物品から溶出する若しくは別様に移出する成分、例えばフタレート系可塑剤を含有しないが、プライマー若しくは他の表面処理を必要とせず塗

50

装できる、及び望ましいショア A 硬度を物品に付与する、軟質 P V C の代用品に対する関心が存在する。

【 0 0 0 4 】

一定のゴム、例えばスチレン - ブタジエン - スチレン (S B S) 及びスチレン / エチレン / ブチレン - スチレン (S E B S)、並びにこれらのゴムを含有する組成物を、プライマー又は最初に受ける何らかの他の表面処理なしに、一定の塗料、例えばアクリル変性塗料によって塗装することができる。これらのゴムも望ましいショア A 硬度を物品に付与できるが、これらのゴム中のスチレンモノマーに由来する溶出性の小さな (例えば概して 4 単位未満の長さ) 重合単位、例えばダイマー及びトリマーの存在は、多くの用途、特に玩具でのそれらの使用を不利にする。

10

【 0 0 0 5 】

他のゴム、例えば、ポリオレフィンエラストマー、例えばエチレン - プロピレン (E P) 及びエチレン - プロピレン - ジエンモノマー (E P D M) は、スチレンモノマーに由来する溶出性の小さな重合単位を含有しないが、塗装のためにプライマー又は他の表面処理を概して必要とする。これは、勿論、そのような物品の生産時間及び費用を増す。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

5 0 から 9 5 のショア A 硬度を有する物品であって、エチレン - アルファ - オレフィン共重合体 (ランダム若しくはブロック又はこれら 2 つの混合物) を含むポリオレフィン組成物から製造された物品を、プライマー又は他の表面処理を必要とせず、S B S 型又は S E B S 型ゴム系組成物の塗装用に設計された塗料で塗装できる。これらのポリオレフィン組成物には、(1) フタレート系可塑剤、(2) ハロゲン含有ポリマー、及び(3) スチレンモノマーに由来する、溶出性で、小さい重合単位がない。

20

【 0 0 0 7 】

1 つの実施形態において、本発明は、ポリオレフィン組成物から製造された物品であり、この物品は、(A) (1) 0.91 g / cm^3 に等しい若しくはそれ未満 (0.91 g / cm^3) の密度を有するランダムエチレン - アルファ - オレフィン共重合体、又は(2) マルチブロックエチレン - アルファ - オレフィン共重合体の少なくとも一方を含み、(B) (1) フタレート系可塑剤、(2) ハロゲン含有ポリマー、及び(3) スチレンモノマーに由来する、溶出性で、小さい重合単位がなく、そして(C) 5 0 から 9 5 のショア A 硬度を有するが、但し、該ポリオレフィン組成物中の該アルファ - オレフィンの含有率が少なくとも 9 . 7 モルパーセントであることを条件とする。

30

【 0 0 0 8 】

1 つの実施形態において、本発明は、塗装物品であり、この物品は、(A) ポリオレフィン組成物から製造されたものであって、(1) (a) 0.91 g / cm^3 に等しい若しくはそれ未満 (0.91 g / cm^3) の密度を有するランダムエチレン - アルファ - オレフィン共重合体、又は(b) マルチブロックエチレン - アルファ - オレフィン共重合体の少なくとも一方を含み、(2) (a) フタレート系可塑剤、(b) ハロゲン含有ポリマー、及び(c) スチレンモノマーに由来する、溶出性で、小さい重合単位がなく、そして(3) 5 0 から 9 5 のショア A 硬度を有するが、但し、該ポリオレフィン組成物中の該アルファ - オレフィンの含有率が少なくとも 9 . 7 モルパーセントであることを条件とし、並びに(B) プライマー又は他の表面処理なしに、フタレート系可塑剤がない塗料であって、(A) S B S 型若しくは S E B S 型ゴム系組成物の塗装用に設計された、又は(B) ポリプロピレン系組成物の塗装用に設計されたアクリル変性塗料である塗料で塗装されたものである。

40

【 0 0 0 9 】

1 つの実施形態において、該塗料は、(i) ハロゲン含有ポリマー、並びに(i i) スチレンモノマー、及び / 又はスチレンモノマーに由来する、溶出性で、小さい重合単位のうちの少なくとも 1 つがないものでもあるので、該塗料は、完成塗装物品、例えば玩具で

50

そのような材料の源にならない。

【0010】

ランダム共重合体の場合には、好ましくは、それは均一エチレン - オレフィン共重合体、さらに好ましくは、実質的に線状の均一エチレン - オレフィンである。

【0011】

ブロック共重合体の場合には、該共重合体は、(a)昇温溶出分別法(TREF)を用いて分画したとき約40と約130の間で溶出する分子画分であって、少なくとも0.5且つ1以下のブロック指数及び1.3より大きい分子量分布(PDI、 M_w/M_n 、MWD)を有することを特徴とする分子画分、又は(b)ゼロより大きく且つ1.0以下の平均ブロック指数及び1.3より大きいMWDを有する、エチレンマルチブロック共重合体である。加えて、該エチレンマルチブロック共重合体は、次の特性のうちの少なくとも1つを概して有する：(i)1.3より大きい分子量分布、(ii)0.90g/cc未満の密度、(iii)ASTM D-882-02によって測定して150メガパスカル(mPa)未満の2%割線弾性率、(iv)125 未満の融点、(v)該共重合体の重量に基づき少なくとも10重量%且つ80重量%未満の - オレフィン含有率、(vi) - 35 未満のTg、及び(vii)10分につき100グラム(g/10分)未満のメルトインデックス(MI)。

10

【0012】

本発明のポリオレフィン組成物から製造された物品の良好な塗装性のために、該組成物中の最小エチレン - オレフィン共重合体濃度は、エチレン - オレフィン共重合体の構造(ランダム、ブロック又はこれら2つの混合物)、 - オレフィンモノマー(例えば、概して $C_3 - C_{10}$)、組成物中の他の成分(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、及び該物品に塗布される塗料を含む、多くの要因に依存する。SEBS系組成物から製造された物品の塗装用に設計されたアクリル変性塗料で塗装される、ポリプロピレン及びエチレン - 1 - オクテンランダム又はマルチブロック共重合体を含む組成物から製造される物品については、本発明の組成物は、少なくとも10モルパーセント(mol%)の1 - オクテンモノマーを概して含む。SBS系組成物から製造された物品の塗装用に設計された塗料で塗装される、ポリプロピレン及びエチレン - 1 - オクテンランダム又はマルチブロック共重合体を含む組成物から製造される物品については、本発明の組成物は、少なくとも10mol%のオクテンモノマーを概して含む。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、様々なレベルのエチレン - オレフィン共重合体を含むポリオレフィン組成物から製造された物品に対するSEBSゴムを含む物品用に設計された塗料の付着等級を報告するグラフである。付着等級を組成物中の - オレフィンモノマー含有率の関数として報告する。図1は、SEBS塗料V37についての付着等級を - オレフィンモノマー含有率の関数として示す。

【0014】

【図2】図2は、様々なレベルのエチレン - オレフィン共重合体を含むポリオレフィン組成物から製造された物品に対するSBSゴムを含む物品用に設計された塗料の付着等級を報告するグラフである。付着等級を組成物中の - オレフィンモノマー含有率の関数として報告する。図2は、SBS塗料5900についての付着等級を - オレフィンモノマー含有率の関数として示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

定義

文脈から暗に意味された、又は当分野における慣例による、相反する明言がない限り、すべての部及びパーセントは重量に基づき、すべての試験法は本開示の出願日現在のものである。米国特許実務のため、任意の参照特許、特許出願又は出版物の内容は、全体として、とりわけ合成技術、定義(本開示に具体的に提供する定義と矛盾のない程度に)及び

50

当分野における一般知識の開示に関して、参照により本明細書に援用されている（又はその対応USバージョンがそのように参照により援用されている）。

【0016】

本開示における数値範囲は近似的であり、従って、別の指示がない限りその範囲外の値を含むことがある。数値範囲は、下の方の値を含めてその値から上の方の値までのすべての値を1単位刻みで含むが、但し、任意の下の方の値と任意の上の方の値の間に少なくとも2単位の隔たりがあることを条件とする。一例として、組成的、物理的又は他の特性、例えば分子量、粘度、メルトインデックスなどが100から1,000である場合には、すべての個々の値、例えば100、101、102など、及び部分範囲、例えば100から144、155から170、197から200などが明確に列挙される。1未満である値を含有する範囲、又は1より大きい分数（例えば、1.1、1.5など）を含有する範囲については、1単位は、適宜、0.0001、0.001、0.01又は0.1であると考えられる。10未満の一桁の数を含む範囲（例えば、1から5）については、1単位は0.1であると考えられる。これらは、具体的に意図することの単なる例に過ぎず、列挙されている最低値と最高値の間の数値のすべての可能な組み合わせが、本開示において明確に述べられていると考えるべきである。数ある中でも、ランダム又はブロック共重合体のアルファ-オレフィン含有率、物品のショアA硬度、及びランダム共重合体の密度について、数値範囲を本開示の中で提供する。

10

【0017】

「組成物」、「配合物」及びこれらに類する用語は、2つ又はそれ以上の成分の混合物又はブレンドを意味する。本発明の発明組成物に関連して、材料の混合物又はブレンドは、ポリオレフィン及びエチレン-オレフィン共重合体及び、場合により、1つ又はそれ以上の充填剤又は添加剤を含む。

20

【0018】

「ブレンド」、「ポリマーブレンド」及びこれらに類する用語は、2つ又はそれ以上のポリマーの組成物を意味する。そのようなブレンドは、混和性であることがあり、又はないことがある。そのようなブレンドは、相分離していることがあり、又はしていないことがある。そのようなブレンドは、透過型電子顕微鏡、光散乱、X線散乱、及び当分野において公知の任意の他の方法から判定して、1つ又はそれ以上のドメイン構造を含有することがあり、又はしないことがある。そのようなブレンドは、任意の機械的手法、例えば攪拌、混転、褶曲などで2つ若しくはそれ以上の成分を共に混合することによって製造された機械的ブレンドと、ポリマー成分が製造される重合プロセス中にブレンド成分を共に形成及び/若しくは混合することによって製造された現場ブレンド若しくは反応器内ブレンドの両方を含む。

30

【0019】

「ポリマー」は、同じタイプ又は異なるタイプいずれかのモノマーを重合することによって調製された高分子化合物を意味する。従って、一般用語ポリマーは、1つだけのタイプのモノマーから調製されたポリマーを指すために通常は用いられる用語ホモポリマー、及び下で定義するとおりの用語共重合体を包含する。

【0020】

「共重合体」は、少なくとも2つの異なるタイプのモノマーの重合によって調製されたポリマーを意味する。この一般用語は、2つの異なるタイプのモノマーから調製されたポリマーを指すために通常は用いられるコポリマー、及び2つより多くの異なるタイプのモノマーから調製されたポリマー、例えばターポリマー、テトラポリマーなどを含む。

40

【0021】

「オレフィン系ポリマー」、「ポリオレフィン」及びこれらに類する用語は、ポリマーであって、該ポリマーの総重量に基づき大部分の重量パーセントのオレフィン、例えばエチレン又はプロピレンを、重合形態で含有するポリマーを意味する。オレフィン系ポリマーの非限定的な例としては、エチレン系ポリマー及びプロピレン系ポリマーが挙げられる。

50

【 0 0 2 2 】

「ランダムエチレン - オレフィン共重合体」、「均一共重合体」及びこれらに類する用語は、共重合体であって、モノマーが所与の共重合体分子中にランダムに分散されている、及びバルクポリマーの共重合体分子の、実質的にすべてでなかったとしても、大部分が、その共重合体中で同じ又は本質的に同じエチレン/モノマー比を有する共重合体を意味する。対照的に、非ランダム又は不均一共重合体は、バルクポリマーの共重合体分子の大部分が同じ又は本質的に同じエチレン/モノマー比を有さない共重合体である。

【 0 0 2 3 】

「バルクポリマー」及びこれに類する用語は、重合プロセスの結果として得られるポリマーを意味する。

10

【 0 0 2 4 】

「可塑剤」及びこれに類する用語は、ポリマーの可撓性を増加させること及びガラス転移温度を低下させることができ、従って、そのポリマーから製造される物品の可撓性を増すこと及び触感を柔らかくすることができる添加剤を意味する。例示的可塑剤としては、鉱物油、アビエート、アジペート、アルキルスルホネート、アゼレート、ベンゾエート、塩素化パラフィン、シトレート、エポキシド、グリコールエーテル及びそれらのエステル、グルタレート、ポリブテン、リシノレート、炭化水素油、イソブチレート、オレエート、ペンタエリスリトール誘導体、ホスフェート、フタレート、エステル、セバケート、スルホンアミド、トリ - 及びピロロメリレート、ピフェニル誘導体、ステアレート、ジフ

20

ランジエステル、フッ素含有ポリマー及びこれらに類するものが挙げられる。使用される場合、ポリマーブレンド中の可塑剤の量は、そのポリマーブレンドの総重量の 0 より上から 15 重量%、0.5 から 10 重量%、又は 1 から 5 重量%であり得る。一部の可塑剤は、George Wypych, 「Handbook of Plasticizers」 ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004) に記載されている。

【 0 0 2 5 】

「フタレート系可塑剤」及びこれに類する用語は、フタル酸のエステル又は類似した化合物に基づく添加剤を意味する。一般的なフタレート系可塑剤としては、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソノニルフタレート、ビス(n-ブチル)フタレート、ブチルベンジルフタレート及びジイソデシルフタレートが挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

「がない」及びこれに類する用語は、組成物、塗料又はこれらに類するものが任意の量の特定の物質を含有する場合に、それが含有するその物質の量が、特定の政府の規制、顧客仕様書、又はこれらに類するものによって許される量未満であることを意味する。

【 0 0 2 7 】

「スチレンモノマーに由来する、溶出性で、小さい重合単位」及びこれに類する用語は、長さが概して 4 スチレン単位未満の小さな分子、例えばダイマー及びトリマーを意味する。そのような分子は、時が経つにつれて物品、特に成形品の中からその物品の表面へと移出する傾向がある。

【 0 0 2 8 】

本発明の実施の際に使用されるエチレン系ポリマーのメルトインデックス (I_2 、グラム/10分すなわち $g/10分$) は、ASTM D 1238 (190、2.16 キログラムすなわち kg) の手順によって測定される。

40

【 0 0 2 9 】

本発明の実施の際に使用されるエチレン系ポリマーの密度 (グラム毎立方センチメートルすなわち g/cm^3) は、ASTM D 792 の手順によって測定される。

【 0 0 3 0 】

エチレン - オレフィン共重合体

本発明の実施の際に使用されるエチレン - オレフィンランダム共重合体は、(重合性モノマーの総重量に基づき) 大部分の重量パーセントの重合エチレンモノマーと、少な

50

くとも1つの重合 - オレフィンモノマーとを含む。これらのランダムポリオレフィン
は、 0.91 g/cm^3 未満、典型的には 0.90 g/cm^3 未満、さらに典型的には 0.89 g/cm^3
未満、及びさらにいっそう典型的には 0.88 g/cm^3 未満の密度を
有する。低密度ポリオレフィン共重合体は、一般に、非晶質で、可撓性で、良好な光学特
性、例えば高い可視及びUV線透過率並びに低いヘーズを有するものとして特徴づけられ
る。

【0031】

本発明の実施の際に使用されるエチレン - - オレフィンランダム共重合体は、典型的
には 0.1 から 50 g/10分 、さらに典型的には 0.2 から 30 g/10分 の I_2 を有
する。

10

【0032】

本発明の1つの実施形態において、該ポリオレフィンランダム共重合体は、シングルサ
イト触媒、例えばメタロセン触媒又は幾何拘束型触媒を用いて製造される。該エチレン -
- オレフィンランダム共重合体は、シングルサイト触媒を用いて製造され、概して 95
未満、好ましくは 90 未満、さらに好ましくは 85 未満、さらにいっそう好ましく
は 80 未満、及びさらにより好ましくは 75 未満の融点を有する。該融点は、例えば
米国特許第 $5,783,638$ 号に記載されているような示差走査熱分析 (DSC) によ
って測定される。低い融点を有するポリオレフィンランダム共重合体は、本発明の物品の
二次加工の際に有用な、望ましい可撓性及び熱可塑性特性を呈示することが多い。

20

【0033】

本発明の実施の際に有用なポリオレフィンランダム共重合体は、Randall (Rev.
Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3)) に記載されている手順を用いて ^{13}C 核磁気共鳴
(NMR) 分光法によって測定して、 10 モルパーセントと 20 モルパーセントの間、好
ましくは少なくとも 11 モルパーセント、及びさらにいっそう好ましくは少なくとも 12
モルパーセントの - オレフィン含有率を有するエチレン / - オレフィン共重合体を含
む。一般に、共重合体の - オレフィン含有率が大きいほど、密度は低く、該共重合体は
非晶質である。

【0034】

該 - オレフィン、好ましくは C_{3-20} 線状、分岐又は環式 - オレフィンであ
る。 C_{3-20} - オレフィンの例としては、プロペン、1-ブテン、4-メチル-1-
ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン
、1-ヘキサデセン、及び1-オクタデセンが挙げられる。該 - オレフィンは、環式構
造、例えばシクロヘキサン又はシクロペンタンを含有し、その結果、- オレフィン、例
えば3-シクロヘキシル-1-プロペン (アリルシクロヘキサン) 及びビニルシクロヘキ
サンとなることもある。この用語の古典的な意味では - オレフィンではないが、本発明
のために、一定の環状オレフィン、例えばノルボルネン及び関連オレフィンは - オレフ
インであり、上で説明した - オレフィンの一部又はすべての代わりにそれらを用いるこ
とができる。実例としてのターポリマーとしては、エチレン/プロピレン/1-オクテン
、エチレン/プロピレン/ブテン及びエチレン / - オレフィン/1-オクテンが挙げられる。

30

【0035】

本発明において有用なオレフィン系ランダム共重合体のさらに具体的な例としては、超
低密度ポリエチレン (VLDPE)、均一に分岐した線状エチレン / - オレフィン共重
合体 (例えば、Mitsui Petrochemicals Company Limited による TAFMER (登録商標)、及び Exxon Chemical Com
pany による EXACT (登録商標))、及び均一に分岐した実質的に線状のエチレン
 / - オレフィンポリマー (例えば、The Dow Chemical Company
から入手できる AFFINITY (登録商標) 及び ENGAGE (登録商標) ポリエチレ
ン樹脂) が挙げられる。さらに好ましいポリオレフィン共重合体は、均一に分岐した線状
及び実質的に線状のエチレン共重合体である。実質的に線状のエチレン共重合体はとりわ
け好ましく、米国特許第 $5,272,236$ 号、同第 $5,278,272$ 号及び同第 $5,$

40

50

986, 028号においてさらに十分に説明されている。

【0036】

オレフィンブロック共重合体

「マルチブロック共重合体」、「セグメント化共重合体」及びこれらに類する用語は、好ましくは線状に連結されている、2つ又はそれ以上の化学的に異なる領域又はセグメント（「ブロック」と呼ばれる）を含むポリマー、すなわち、ペンダント又はグラフト式ではなく、重合したエチレンの官能基に対して末端対末端で連結されている化学的に区別される単位を含むポリマーを指す。好ましい実施形態において、該ブロックは、組み込まれているモノマーの量若しくはタイプ、密度、結晶化度の量、そのような組成のポリマーに起因し得る結晶子のサイズ、立体規則性のタイプ（アイソタクチック若しくはシンジオタクチック）若しくは立体規則性度、位置規則性若しくは不規則性、分岐（長鎖分岐若しくは高分岐を含む）の量、均一性又は任意の他の化学的若しくは物理的特性が異なる。逐次的モノマー付加、フラクショナル触媒（fluxional catalysts）、又はアニオン重合技術によって生産された共重合体をはじめとする、先行技術のブロック共重合体と比較して、本発明の実施の際に使用されるマルチブロック共重合体は、好ましい実施形態ではそれらの調製の際に使用される多数の触媒との組み合わせでのシャトリング剤の効果のため、両方のポリマー多分散性（PDI若しくは M_w/M_n 若しくはMWD）、ブロック長分布、及び/又はブロック数分布のユニークな分布によって特徴づけられる。より具体的には、連続プロセスで生産されたとき、ポリマーは、望ましくは1.7から3.5、好ましくは1.8から3、さらに好ましくは1.8から2.5、及び最も好ましくは1.8から2.2のPDIを有する。回分又は半回分プロセスで生産されたとき、ポリマーは、望ましくは1.0から3.5、好ましくは1.3から3、さらに好ましくは1.4から2.5、及び最も好ましくは1.4から2のPDIを有する。

【0037】

用語「エチレンマルチブロック共重合体」は、エチレンと1つ又はそれ以上の共重合性モノマーとを含むマルチブロック共重合体であって、エチレンが、該ポリマー内の少なくとも1つのブロック又はセグメントの多数の重合モノマー単位、好ましくは少なくとも90モルパーセント、さらに好ましくは少なくとも95モルパーセント、及び最も好ましくは少なくとも98モルパーセントのブロックを構成するマルチブロック共重合体を意味する。総ポリマー重量に基づき、本発明の実施の際に使用されるエチレンマルチブロック共重合体は、好ましくは25から97パーセント、さらに好ましくは40から96パーセント、さらにいっそう好ましくは55から95パーセント、及び最も好ましくは65から85パーセントのエチレン含有率を有する。

【0038】

2つ又はそれ以上のモノマーから形成されるそれぞれの区別可能なセグメント又はブロックが連結されて1本のポリマー鎖になっているので、標準的な選択的抽出技術を用いてこのポリマーを完全に分画することはできない。例えば、相対的に結晶質である領域（高密度セグメント）と相対的に非晶質である領域（より低密度のセグメント）とを含有するポリマーを、異なる溶剤を使用して選択的に抽出すること及び分画することはできない。好ましい実施形態において、ジアルキルエーテル又はアルカン溶剤のいずれかを使用して抽出可能なポリマー量は、総ポリマー重量の10パーセント未満、好ましくは7パーセント未満、さらに好ましくは5パーセント未満、及び最も好ましくは2パーセント未満である。

【0039】

加えて、本発明の実施の際に使用されるマルチブロック共重合体は、望ましくは、ポアソン分布ではなくシュッツ-フローリー（Schutz-Flory）分布に適合するPDIを有する。国際公開第2005/090427号及び米国特許出願第11/376,835号に記載されている重合プロセスの使用は、多分散ブロック分布とブロックサイズの多分散分布の両方を有する生成物を生じさせる結果となる。これは、改善された区別可能な物理的特性を有するポリマー生成物の形成をもたらす結果となる。多分散ブロック分布の理論上の

10

20

30

40

50

利点は、Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912、及びDobrynin, J. Chem.Phvs. (1997) 107 (21), pp 9234-9238 において以前にモデル化され、論じされている。

【0040】

さらなる実施形態において、本発明のポリマー、とりわけ連続溶液重合反応器において製造されたものは、最確ブロック長分布を有する。本発明の1つの実施形態において、エチレンマルチブロック共重合体は、

(a) 約1.7から約3.5の M_w / M_n と、摂氏度での少なくとも1つの融点、 T_m 、及びグラム/立方センチメートルでの密度、 d であって、 T_m 及び d の数値が、関係式

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$$

に対応する T_m 及び d を有するもの、又は

(b) 約1.7から約3.5の M_w / M_n を有し、並びに J/g での融合熱、 H 、及び最高DSCピークと最高CRYSTAFピークの間の温度差として定義される摂氏度でのデルタ量、 T であって、 T 及び H の数値が、次の関係：

ゼロより大きく且つ $130 J/g$ 以下の H については、 $T > -0.1299(H) + 62.81$

$130 J/g$ より大きい H については、 $T < 48 C$ を有する T 及び H によって特徴づけられるもの(この場合、該CRYSTAFピークは、累積ポリマーの少なくとも5パーセントを使用して決定され、ポリマーの5パーセント未満しか同定可能なCRYSTAFピークを有さない場合には、そのCRYSTAF温度は $30 C$ である)；又は

(c) エチレン/ -オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムを用いて測定される300パーセントの歪及び1サイクルでのパーセントでの弾性回復率、 R_e を有し、及びグラム/立方センチメートルでの密度、 d を有するものであって、エチレン/ -オレフィン共重合体に架橋相が実質的にないとき、 R_e 及び d の数値が次の関係：

$$R_e > 1481 - 1629(d)$$

を満たすもの；又は

(d) TREFを用いて分画したときに $40 C$ と $130 C$ の間で溶出する分子量画分であって、同じ温度間で溶出する比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のものより少なくとも5パーセント高いモルモノマー含有率を有することを特徴とする分子画分を有するもの(この場合、該比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じモノマーを有し、並びに該エチレン/ -オレフィン共重合体のものの10パーセント以内のメルトインデックス、密度及びモルモノマー含有率(全ポリマーに基づく)を有する)；又は

(e) $25 C$ での貯蔵弾性率、 $G'(25 C)$ 、及び $100 C$ での貯蔵弾性率、 $G'(100 C)$ であって、 $G'(25 C)$ の $G'(100 C)$ に対する比が約1:1から約9:1の範囲内である $G'(25 C)$ 及び $G'(100 C)$ を有するものと定義される。

【0041】

該エチレン/ -オレフィン共重合体は、

(a) TREFを用いて分画したときに $40 C$ と $130 C$ の間で溶出する分子量画分であって、少なくとも0.5且つ約1以下のブロック指数、及び約1.3より大きい分子量分布、 M_w / M_n を有することを特徴とする分子画分；又は

(b) ゼロより大きく且つ約1.0以下の平均ブロック指数、及び約1.3より大きい分子量分布、 M_w / M_n も有することがある。

【0042】

本発明の実施の際に使用されるエチレンマルチブロック共重合体を調製する際の使用に適するモノマーは、エチレンと、エチレン以外の1つ又はそれ以上の付加重合性モノマー

10

20

30

40

50

とを含む。適するモノマーの例としては、3から30個、好ましくは3から20個の炭素原子の直鎖又は分岐 - オレフィン、例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン及び1 - エイコセン；3から30個、好ましくは3から20個の炭素原子のシクロ - オレフィン、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2 - メチル - 1, 4, 5, 8 - ジメタノ - 1, 2, 3, 4, 4a, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン；ジ - 及びポリオレフィン、例えば、ブタジエン、イソプレン、4 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ペンタジエン、1, 4 - ペンタジエン、1, 5 - ヘキサジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - ヘキサジエン、1, 3 - オクタジエン、1, 4 - オクタジエン、1, 5 - オクタジエン、1, 6 - オクタジエン、1, 7 - オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエン、4 - エチリデン - 8 - メチル - 1, 7 - ノナジエン、及び5, 9 - ジメチル - 1, 4, 8 - デカトリエン；並びに3 - フェニルプロペン、4 - フェニルプロペン、1, 2 - ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、及び3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンが挙げられる。

【0043】

本発明の実施の際に使用することができる他のエチレンマルチブロック共重合体は、エチレンと、 C_{3-20} - オレフィン、とりわけプロピレンと、場合により、1つ又はそれ以上のジエンモノマーとの弾性共重合体である。本発明のこの実施形態での使用に好ましい - オレフィン、式 $CH_2 = CHR^*$ によって示され、この式中の R^* は、1から12個の炭素原子の線状又は分岐アルキル基である。適する - オレフィンの例としては、プロピレン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、及び1 - オクテンが挙げられるが、これらに限定されない。1つの特に好ましい - オレフィン、プロピレンである。プロピレン系ポリマーは、当分野では一般にEP又はEPDMポリマーと呼ばれる。そのようなポリマー、とりわけマルチブロックEPDM型ポリマーを調製する際の使用に適するジエンとしては、4から20個の炭素原子を含有する共役又は非共役、直鎖又は分岐鎖、環式又は多環式ジエンが挙げられる。好ましいジエンとしては、1, 4 - ペンタジエン、1, 4 - ヘキサジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、及び5 - ブチリデン - 2 - ノルボルネンが挙げられる。1つの特に好ましいジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンである。

【0044】

ジエン含有ポリマーは、より多い又はより少ない量のジエン（無しを含む）及び - オレフィン（無しを含む）を含有する交互セグメント又はブロックを含有するため、結果として得られるポリマーの特性を喪失することなくジエンと - オレフィンの総量を低減することができる。すなわち、ジエン及び - オレフィンモノマーは、ポリマー全体に均一に又はランダムにではなく、ポリマーの1つのタイプのブロックに優先的に組み込まれるため、それらをより効率的に利用し、後にそのポリマーの架橋密度をより良好に制御することができる。そのような架橋性エラストマー及び硬化生成物は、より高い引張強度及びより良好な弾性回復率をはじめとする恵まれた特性を有する。

【0045】

本発明の実施の際に有用なエチレンマルチブロック共重合体は、 0.90 g/cc 未満、好ましくは 0.89 g/cc 未満、さらに好ましくは 0.885 g/cc 未満、さらにいっそう好ましくは 0.88 g/cc 未満、及びさらにいっそう好ましくは 0.875 g/cc 未満の密度を有する。該エチレンマルチブロック共重合体は、概して 0.85 g/cc より大きい、及びさらに好ましくは 0.86 g/cc より大きい密度を有する。密度は、ASTM D - 792の手順によって測定される。低密度エチレンマルチブロック共重合体は、一般に、非晶質で、可撓性で、及び良好な光学特性、例えば高い可視及びUV

10

20

30

40

50

線透過率並びに低いヘーズを有するものとして特徴づけられる。

【0046】

本発明の実施の際に有用なエチレンマルチブロック共重合体は、ASTM D-882-02の手順によって測定して、約150MPa未満、好ましくは約140MPa未満、さらに好ましくは約120MPa未満、及びさらにいっそう好ましくは約100MPa未満の2%割線弾性率を有する。該エチレンマルチブロック共重合体は、概してゼロより大きい2%割線弾性率を有するが、この弾性率が低いほど、その共重合体は本発明での使用によく適している。割線弾性率は、応力-歪図の原点からの線であって対象の点でその曲線と交わる線の勾配であり、その図の非弾性領域での材料の剛性を記述するために用いられる。低弾性率エチレンマルチブロック共重合体は、応力下での安定性をもたらす、例えば応力又は収縮により割れ難いので、本発明での使用に特によく適している。

10

【0047】

本発明の実施の際に有用なエチレンマルチブロック共重合体は、概して約125未満の融点を有する。融点は、国際公開第2005/090427号(米国特許第2006/0199930号)に記載されている示差走査熱分析(DSC)によって測定される。低い融点を有するエチレンマルチブロック共重合体は、本発明のモジュールの二次加工の際に有用な望ましい可撓性及び熱可塑性特性を呈示することが多い。

【0048】

本発明の実施の際に使用されるエチレンマルチブロック共重合体、並びにそれらの調製及び使用は、米国特許第7,579,408号、同第7,355,089号、同第7,524,911号、同第7,514,517号、同第7,582,716号及び同第7,504,347号においてさらに十分に説明されている。

20

【0049】

他の組成成分

本発明の組成物は、加工性、弾性率、圧縮強度、硬度、靱性、及び最終二次加工品の審美性をはじめとする(しかしこれらに限定されない)特性のさらなる改善をもたらすために、1つ又はそれ以上の他の熱可塑性樹脂をはじめとする「追加のポリマー」を場合により含むことがある。「追加のポリマー」の例としては、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、ホモポリマーとコポリマー両方、及びエチレン-プロピレンゴムが挙げられるが、これらに限定されない。追加のポリマーが存在する場合、典型的に、それは、組成物の総重量に基づいて50重量%未満、さらに典型的には45重量%未満、及びさらにいっそう典型的には40重量%未満の量で存在する。

30

【0050】

様々な添加剤及び充填剤を本発明の組成物に組み込むことができる。これらの材料としては、限定ではないが、フタレート系可塑剤以外の可塑剤(例えば、油、ワックスなど)、安定性調整剤、成核剤、無機充填剤、導電性充填剤、顔料、着色剤、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤又は安定剤、難燃剤、加工助剤、押出助剤、静電防止剤、粘着剤(curing additives)(例えば、ポリイソブチレン)、及び粘着防止剤が挙げられる。これらの添加剤及び充填剤は、その通常の使用条件下で最終物品から溶出する要素を導入する任意の材料、例えば、幼い子供向けの玩具であって彼又は彼女の口に入れ得る玩具から溶出し得るフタレート又は残留スチレンモノマーを含有する添加剤を概して含まない。酸化防止剤の例は、ヒンダードフェノール(例えば、IRGANOX(商標)1010など)及びホスフィット(例えば、IRGAFOS(商標)168など)であり、これらは両方ともCiba Geigy Corporationの商標であり、同社から市販されている。

40

【0051】

本発明の実施の際に使用することができる可塑剤油としては、芳香族油、ナフテン系油、パラフィン系油及びこれらの油の2つ又はそれ以上のものの組み合わせが挙げられるが

50

、これらに限定されない。油が存在する場合には、それは、組成物の50重量%以下を構成し得るが、典型的には5重量%と50重量%の間、さらに典型的には10重量%と40重量%の間、及びさらにいっそう典型的には約20重量%と30重量%の間を構成する。

【0052】

本発明の実施の際に有用なワックスとしては、フィッシャー-トロブシュワックス、石油由来ワックス、及び合成ワックスが挙げられる。モンタンワックスは、もう1つのタイプの適するワックスである。これらのワックスの大部分は、ワックスが潤滑油ストックから分離され、パラフィン及び微結晶質ワックスをはじめとする様々なワックス留分へと精製される、潤滑油を精製する工程の中で得られる。合成及び/又は石油由来ワックスに加えて、多数の他の「天然」ワックス、例えばカルナウバワックス、並びに油を得ることができる天然油含有商品、例えば大豆、ヤシ及び他の作物の加工から得られる市販の高トリグリセリドワックスを使用することができる。

10

【0053】

該添加剤及び充填剤は、有利には、当業者に公知の機能的等価量で用いられる。例えば、用いられる酸化防止剤の量は、ポリマー成分が、それから製造された物品の保管及び最終使用中に用いられる温度及び環境で酸化を受けることを防ぐ量である。酸化防止剤のそのような量は、通常、ポリマーブレンドの重量に基づき0.01から10重量%、好ましくは0.02から5重量%、さらに好ましくは0.03から2重量%の範囲である。同様に、他の列挙した添加剤のいずれについての量も、機能的等価量である。

【0054】

20

組成物

本発明の組成物は、100(重量又は容量)パーセントのエチレン- -オレフィンコポリマー若しくはオレフィンブロックコポリマーのいずれかを含むことがあり、或いは任意の比での該2つのポリマー、例えば、99+重量%のエチレン- -オレフィンコポリマー対1重量%若しくはそれ以下のOBC、又は逆に1重量%若しくはそれ以下のエチレン- -オレフィンコポリマー対99+重量%のOBCのブレンドを含むことがある。1つの実施形態において、該組成物は、少なくとも60重量%の、エチレン- -オレフィンコポリマー及びOBCのうちの少なくとも一方を含み、その組成物の残りの含有率は、1つ又はそれ以上の他のポリマー及び/又は添加剤及び/又は充填剤を含む。

【0055】

30

本発明の組成物は、50から95のショアA硬度を有するように、並びにプライマー又は他の表面処理を必要とせずに、SEBS系及びSBS系組成物の塗装用に設計された塗料、又はポリプロピレンから製造された物品の塗装用に設計されたアクリル変性塗料によって塗装可能であるように、設計される。ショアA硬度及び塗装性のこれらのパラメータは、その物品が製造される組成物の -オレフィン含有率の、少なくとも一部は、関数である。最終組成物中の -オレフィン含有率は、エチレン- -オレフィンコポリマー(ランダム又はブロック)中の -オレフィン含有率及び各成分の濃度から、次のように計算され:

【数1】

$$C_{\alpha} = \sum_{k=1}^n C_{\alpha}^k W_{\alpha}^k / 100$$

40

この式中、 C_{α} は、最終組成物中の -オレフィンのモル%濃度であり、 C_{α}^k は、 k エチレン- -オレフィンコポリマー中の -オレフィンのモル%濃度であり、及び k は、1つのエチレン- -オレフィンコポリマーから4つの異なるエチレン- -オレフィンコポリマーまで様々であり得、並びに W_{α}^k は、最終組成物中の k エチレン- -オレフィンコポリマー重量%である。 C_{α}^k は、供給業者から得ることが出来る。

【0056】

1つの実施形態において、最終組成物中の -オレフィンコモノマーの含有率は、SE

50

B S系組成物の塗装用に設計された塗料及び/又はポリプロピレン物品の塗装用に設計されたアクリル変性塗料で塗装されるエチレン - - オレフィンコポリマー系組成物に基づき1 - オクテンについては10 mol %又はそれ以上である。1つの実施形態において、最終組成物中の - オレフィンモノマーの含有率は、エチレン - - オレフィンコポリマー系組成物とS B S系組成物の塗装用に設計された塗料とに基づき1 - オクテンについては9.7 mol %又はそれ以上である。

【0057】

本発明の組成物は、フタレート系可塑剤不含及びスチレン不含であり、所望のレベルのショアA硬度を達成するためにフタレート系可塑剤の使用を必要としない。これに関して、本発明の組成物を塗装するために用いられる塗料にもフタレート系可塑剤がなく、又は実質的になく、必然的にはないが好ましくは、(i)ハロゲン含有ポリマー、並びに(ii)スチレンモノマー及び/若しくはスチレンモノマーに由来する、溶出性で、小さい重合単位のうちの少なくとも1つがない。1つの実施形態において、該塗料には(i)~(iii)のうちの少なくとも2つ、好ましくは3つすべてがない、又は実質的にない。代表的塗料としては、塩素化ポリオレフィン、又はスチレン - エチレン/ブチレンコポリマー、又はアミド含有ポリマー(例えば、アクリルアミド)、又はスチレン - アクリレート型コポリマー(例えば、スチレン - ブチルアクリレート)、又はポリウレタン(脂肪族若しくは芳香族系)、又はこれらの材料うちの2つ又はそれ以上のものの組み合わせを含む塗料が挙げられるが、それらに限定されない。代表的な市販塗料としては、Hang Cheung Petrochemical LimitedからのBAUHINIA塗料(シリーズ3000、3200、3500、3800及び5900)、及びMarbo Italia S.p.A.からのMP1塗料シリーズが挙げられるが、これらに限定されない。

【0058】

1つの実施形態において、該組成物に使用されるポリオレフィンエラストマーは、極性基で官能化されておらず、一部の実施形態において、該ポリオレフィンエラストマーは、その主鎖に付いているフェニル基を含まない。これらの組成物は、良好な加工性を呈示し、並びにそれらは、その組成物の成分、例えばフタレート系可塑剤又は残留モノマーが、その組成物から製造された物品からその物品の通常使用の過程で溶出する又は別様に移出すると損なわれる用途での使用に、特によく適している。

【0059】

本発明の組成物は、ポリオレフィンエラストマーを含む公知の組成物と同じ手法で玩具、履物、異形材、インストルメント・パネル・スキン、家具、スポーツ用品及びこれらに類するものにおいて使用される。これらの製造に加えて、物品、例えばガスケット、服飾品、ホース及びチューブ材料、消費者向け電子装置及び電化製品の構成部品、並びにこれらに類するものなど(しかしこれらに限定されない)の製造の際に本発明の組成物を使用することができる。これらの組成物は、様々な充填剤及び添加剤と共に及びなしでポリオレフィンエラストマーを含む公知の組成物と同じ手法、例えば押出、成形、熱成形などで使用される。

【0060】

本発明の様々な実施形態を例証するために以下の実験を提供する。それらは、別様に記載及び特許請求する本発明を限定するためのものではない。すべての数値は近似的であり、すべての部及び百分率は、別の指示がない限り、重量によるものである。

【0061】

具体的な実施形態

材料及び組成物

以下の実施例において使用する材料を表1に記載する。すべてのエチレン - - オレフィン(POE)は、The Dow Chemical Companyの製品であり、 - オレフィン、それが1 - ブテンであるPOE - 2及びPOE - 6を除き、1 - オクテンである。PP - 1は、ISO 1133により高いメルト・フロー・インデックス(

10

20

30

40

50

60g/10分(230 / 2.16kg)のMFR)であるポリプロピレンPPR 12222、Total Petrochemicalsから入手できる透明ランダム共重合体である。PP-2は、ASTM D1238により1.9g/10分(230 / 2.16kg)のMFRを有するランダム共重合体樹脂であるポリプロピレン6D83Kであり、及びPP-3は、ASTM D1238により50g/10分(230 / 2.16kg)のMFRを有するランダム共重合体樹脂であるポリプロピレンR7021であり、両方ともThe Dow Chemical Companyから入手できる。油は、Chevron Texacoから入手できるParalux 6001Rであり、及び充填剤は、Haicheng Xinnuoxier Mining Industry Co., Ltd.から入手できる炭酸カルシウムである。

10

【0062】

これらの実施例において使用する塗料は、(i)シロキサンを含有するSBS系液体溶剤系塗料である5900、(ii)アミドとシロキサンとを含有するSEBS系液体溶剤系塗料であるV37、及び(iii)塩素化ポリオレフィンと脂肪族又は芳香族ポリウレタン、例えばイソホロンジイソシアネート若しくはトルエンジイソシアネートとを含有するスチレン/ブチルアクリレートラテックス、液体溶剤系塗料である、MP1 SM 631Gである。5900及びV37塗料は、Hang Cheung Petrochemical Ltd.から入手できる。MP1 SM 631G塗料は、Marbo Italia S.p.A.から入手できる。

【表1】

20

材料

共重合体	密度 (g/cm ³)	共重合体のタイプ	α -オレフィン濃度 (mol%)	I ₂ (190°C/2.16kg でのg/10分)
POE-1	0.856	ランダム	17.7	1
POE-2	0.86	ランダム	12	0.2
POE-3	0.897	ランダム	6	1.6
POE-4	0.87	ランダム	13.1	30
POE-5	0.885	ランダム	8.7	1
POE-6	0.862	ランダム	11.4	1.2
POE-7	0.868	ランダム	13.8	0.5
POE-8	0.866	ブロック	18	0.5
POE-9	0.877	ブロック	13.5	15
POE-10	0.866	ブロック	18	15
POE-11	0.866	ブロック	18	1
PP-1	0.902	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない
PP-2	0.902	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない
PP-3	0.902	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない
油	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない
充填剤	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない	あてはまらない

30

40

N/A=あてはまらない

【0063】

配合プロセス

表2のサンプル1~8については、成分を二軸スクリュウ押出機で配合する。ポリオレフィンエラストマー、ポリプロピレン及び他の成分をスーパーミキサで混合し、その後、

50

ホッパーを通して押出機に添加する。押出機ゾーン温度を120、180、200、200、200、200、200、200、210 に設定し、スクリュウ速度は200rpmである。その後、配合されたサンプルをブラックに射出成形し、溶融温度及び金型温度をそれぞれ200及び25に設定する。

【0064】

表2のサンプル9～12については、300mLブラベンダー密閉式ミキサを使用して成分を配合する。ポリオレフィンエラストマー、ポリプロピレン及び他の成分を、先ず、180で約5分間混合し、その後、回転速度を50rpmに設定する。その後、配合されたサンプルをブラックに圧縮成形する(温度180、時間5分;圧力10MPa)。

【0065】

付着試験

上で特定した3つの塗料のうちの1つでサンプルブラックをスプレー塗工する。室温での少なくとも48時間の乾燥の後、以下の手順を用いて室温でASTM 3359-02に従って行う付着試験にサンプルブラックを送る:

1. 11の切断刃を互いに2mm距離を離して保持するツールで塗装ブラックの表面に4cm²の正方形を作るように縦横両方に掻き傷をつけ、4mm²の100個の小さな正方形を切断する;

2. 接着テープ(Tesaから入手できるTESAFIX 04970-00154-00)を十分な圧力で貼り、1分間待ち、その後、それを迅速に剥がす。新たなテープ片で2回繰り返す;

3. 100個のクロスハッチ付セルから塗料がまだ損なわれていない正方形の数を以下の尺度に従って報告する:

0B - < 35

1B - 35から65

2B - 65から85

3B - 85から95

4B - > 95

5B - 100

【0066】

表2は、18の実施例を報告するものである。商業的許容性には、多くの場合、5の塗料等級が必要である。図1及び2は、それぞれV37及び5900塗料についての塗料(すなわち、付着)等級を-オレフィンモノマーの関数として示すものである。ブラックが10mol%又はそれ以上の-オレフィンモノマーを含むまで、5の一貫した塗料等級は達成されない。これは、示す4つの本発明の実施例(13、14、15及び16)についてはアクリル変性塗料のためにより低い値で起こり得る。表1のデータから、これは、約7mol%で発生し得る。

10

20

30

【表 2】

ショアA硬度及び付着試験結果

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
POE1	50		40	25	50	35												
POE2		50																
POE3							65											
POE4	15	15	20	40		20												
POE5								65										
POE6											35							
POE7												35						
POE8									100	65	30	30						
POE9													70	56				
POE10															70	75		
POE11																	56	70
PP1	35	35	30		40	35												
PP2										35	35	35						
PP3													30	24	30	25	24	30
油1														20				20
充填剤1			10	35	10	10	35	35										
ブレンドα-オレフィン含有率(モル%)	10.8	7.9	9.7	9.7	8.8	8.8	3.9	5.7	18.0	11.7	9.4	10.2	9.5	7.6	12.6	13.5	10.1	12.6
ショアA硬度	88	88	86	70	94	90	93	89	65	86	88	89	92	80	82	80	69	71
5900塗料	5B	0B	3B	0	0	0	0	0	5B	5B	2B	5B	4B	1B	4B	4B	0	5B
V37塗料	5B	5B	3B	5B	3B	3B	0	0	5B	5B	5B	5B	5B	1B	5B	5B	5B	5B
MP1FM631G塗料													5B	4B	5B	5B		

10

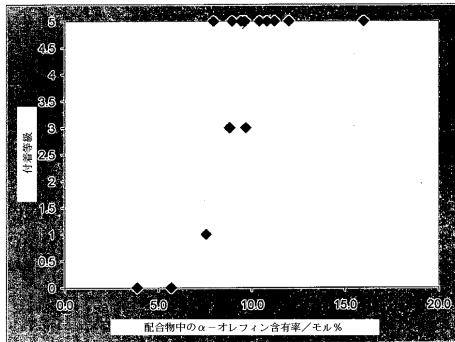
【 0 0 6 7 】

上記の具体的な実施形態によってある程度詳細に本発明を説明したが、この詳細は、主として例証のためのものである。以下の特許請求の範囲に記載するとおりの本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの変形及び変更を当業者は行うことができる。

20

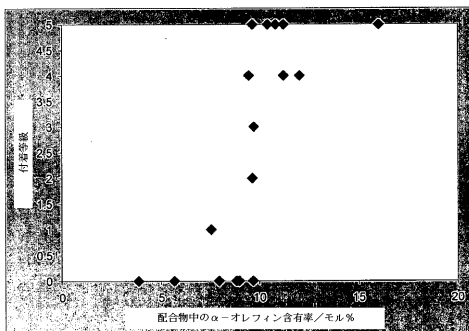
【 図 1 】

Figure 1



【 図 2 】

Figure 2



フロントページの続き

- (72)発明者 ヒー, ロバート, ハイフェン
中華人民共和国 上海 201101, 3333 キーシン ロード, ブロック 3, ナンバー8
 , ルーム 602
- (72)発明者 チャン, ステファン ヤウサン
中華人民共和国 香港, ニュー テリトリーズ, 219 240 ハン タウ ロード, 20/エ
フ ナイス ヴィラ, ブロック 20
- (72)発明者 ペン, シューウェン
中華人民共和国 上海 200135, フートン ニュー エリア, イースト ボーシャン ロー
ド, レーン 459, ナンバー68, ルーム 201
- (72)発明者 レゴ, ジョゼ マヌ
アメリカ合衆国 テキサス州 77041, ヒューストン, ドゥランゴ ベイ 6102
- (72)発明者 ストゥッチ, グローリア
スイス国 シーエイチ8038 チューリッヒ, ヘインリッチ フェデラー ストラッセ 4

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2002-212349(JP, A)
特表2008-540697(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C09D 1/00 - 201/10