

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-507107

(P2009-507107A)

(43) 公表日 平成21年2月19日(2009.2.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/00 (2006.01)	CO8L 23/00	4J002
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-529265 (P2008-529265)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成18年8月31日 (2006. 8. 31)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(85) 翻訳文提出日	平成20年2月29日 (2008. 2. 29)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/033985	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02007/027862		
(87) 国際公開日	平成19年3月8日 (2007. 3. 8)		
(31) 優先権主張番号	60/713, 438		
(32) 優先日	平成17年9月1日 (2005. 9. 1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された高温特性を有する軟質ポリマー組成物

(57) 【要約】

エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー、およびポリプロピレンホモポリマーやポリプロピレンコポリマーなどの結晶質ポリオレフィンを含む軟質ポリマー組成物であって、エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーが、ポリオレフィンより高い熔融粘度を有する組成物が開示される。ブレンドの引掻きおよび表面損傷特性を改善する材料で改質されたこのような組成物、押出や射出成形のような方法でのこれらの組成物の調製および使用、ならびにこれらの組成物から作製された物品も開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブレンド、および場合によっては第 1 の成分、第 2 の成分、または両方を含む組成物であって、

前記組成物は、50 未満のショアー D 硬度を有し、

前記ブレンドは、少なくとも 1 つの結晶質ポリオレフィン 20 ~ 50 重量%、および少なくとも 1 つのエチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー 50 ~ 80 重量%を含み、前記エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーが、前記ポリオレフィンより高い溶融粘度を有し、

前記第 1 の成分は、前記組成物の引掻きおよび表面損傷特性を改善することができ、

10

前記第 2 の成分としては、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料もしくは他の着色剤、蛍光増白剤、無機充填剤、艶消し剤、停止剤、難燃剤、潤滑剤、補強剤、起泡剤もしくは発泡剤、加工助剤、スリップ剤、粘着防止剤、剥離剤、粘着付与樹脂、またはその 2 つ以上の組合せが挙げられる組成物。

【請求項 2】

前記ブレンドが、少なくとも 1 つのポリプロピレンホモポリマーまたはポリプロピレンコポリマー 25 ~ 45 重量%、および少なくとも 1 つのエチレン/アルキルアクリレートコポリマー 55 ~ 75 重量%を含み、前記エチレン/アルキルアクリレートコポリマーが、前記ポリプロピレンより高い溶融粘度を有し、前記エチレン/アルキルアクリレートコポリマーの溶融粘度と前記プロピレンの溶融粘度との比が、1.25 : 1 より高く、場合

20

【請求項 3】

前記組成物が、少なくとも 60、場合によっては 65 超のビカー軟化温度を有する請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

3 点曲げ装置で、50 mm のスパンの midpoint において荷重 16.5 psi (0.116 MPa)、2 / 分の加熱速度で、高さ 6.35 mm の組成物の成形試料が、60 超、70 超、80 超、または 90 超の温度で 500 μ に撓む請求項 1、2、または 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

30

チャンバ中で 5 / 分の速度で加熱された厚さ約 3 ミリメートルの組成物の成形試料に、105 超、120 超、または 140 超の温度で接触直径 0.89 mm のプローブが 1 ニュートンの力を加えられて 900 マイクロメートルの深さまで貫通される請求項 1、2、または 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記アルキル(メタ)アクリレートが、前記エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー中に約 5 ~ 約 40 重量%、または約 10 ~ 約 35 重量%の範囲で存在する請求項 1、2、3、4、または 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記アルキル(メタ)アクリレートが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、またはその 2 つ以上の組合せである請求項 1、2、3、4、5、または 6 に記載の組成物。

40

【請求項 8】

前記エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーが、管型反応器で生成されたコポリマーである請求項 1、2、3、4、5、6、または 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

組成物を含み、またはそれから生成された物品であって、前記物品としては、フィルム、多層ラミネート、押出シート、またはコーテッドファブリックが挙げられ、前記組成物が、請求項 1、2、3、4、5、6、7、または 8 に記載のものである物品。

【請求項 10】

50

前記物品が射出成形、押出成形、または異形押出、もしくは熱成形によって成形される請求項9に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー、およびポリプロピレンホモポリマーやポリプロピレンコポリマーなどの結晶質ポリオレフィンを含む軟質ポリマー組成物、ならびにその組成物の調製および使用に関する。

【背景技術】

【0002】

100 を超える融点を有するエチレン/アルキルアクリレートコポリマーとエチレン/プロピレンコポリマーとのブレンド、または過酸化物の存在下でのポリプロピレンとエチレン/エチルアクリレートコポリマーとのブレンドが開示されている。例えば、特開平6-329744A号公報、および米国特許第4,234,656号明細書を参照のこと。

【0003】

動的架橋することによって作製された熱可塑性エラストマー組成物も開示されている。例えば、米国特許第4,710,544号明細書、および欧州特許第0964890B1号明細書を参照のこと。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

未改質ブレンドの調製の簡易さを維持しているが、組成物が架橋方法によって反応して改質されている組成物において実現可能な高温性能に近い改善された高温性能を有する新規組成物を開発することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、(a)少なくとも1つの結晶質ポリオレフィン約20~約50重量%と、ポリオレフィンより高い(見掛けのせん断速度約1,000 s e c^{-1} における)熔融粘度を有する少なくとも1つのエチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー約50~約80重量%とのブレンドを含む組成物を提供する。少なくとも1つのポリプロピレンホモポリマーまたはポリプロピレンコポリマー25~45重量%と、ポリオレフィンより高い(見掛けのせん断速度約1,000 s e c^{-1} における)熔融粘度を有する少なくとも1つのエチレン/アルキルアクリレートコポリマー55~75重量%とのブレンドを含み、エチレン/アルキルアクリレートコポリマーの熔融粘度とプロピレンの熔融粘度との比は好ましくは1.25より大きく、より好ましくは1.5より大きい組成物は、50未満のショアD硬度を場合によっては有する。

【0006】

本発明は、上記に記載する組成物がさらに(b)組成物の引掻きおよび表面損傷特性を改善することができる1つまたは複数の成分約1~約10重量%を含むブレンドも提供する。

【0007】

本発明は、上記に記載する組成物がさらに(c)可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料もしくは他の着色剤、蛍光増白剤、無機充填剤、艶消し剤、停止剤、難燃剤、潤滑剤、補強剤、起泡剤もしくは発泡剤、加工助剤、スリップ剤、粘着防止剤、剥離剤、および粘着付与樹脂、またはその2つ以上の組合せからなる群から選択された少なくとも1つの追加の成分0.01~20重量%を含むブレンドも提供する。

【0008】

本発明は、フィルム、多層ラミネート、押出シート、コーテッドファブリックなどの物

10

20

30

40

50

品、および射出成形、押出成形、異形押出、または熱成形によって成形することができる物品を含めて、上記に記載する組成物から調製された物品も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

「コポリマー」は、2つ以上の異なるモノマーを含有するポリマーを意味する。

【0010】

熱可塑性組成物は、加圧下で加熱された場合に流動することができるポリマー材料である。メルトインデックス(MI)は、制御された温度および圧力条件下で、指定されたキャピラリーを通るポリマーの流量(質量)である。本明細書に報告されているメルトインデックスは、ASTM 1238に従って、190 で2160g重量を用いて決定される。MIの値は、グラム/10分の単位で報告されている。溶融流量(MFR)は、異なる温度、本明細書ではポリプロピレンの融点に近接しているため必要とされている230において以外は同様に測定する。ポリマーの粘度は、キャピラリーレオメータによって測定することができる。本明細書に報告されている粘度は、ASTM D3835に従って、直径9.55mmの胴体を備えたDynisco LCR7001キャピラリーレオメータを用いて230の温度で測定される。見掛けのせん断速度は、本明細書では、そのレオメータの1,002.3 sec⁻¹の示度に対応する「約1,000 sec⁻¹」と特徴付けられる。

10

【0011】

材料の高温特性の限界は、様々な方式、具体的には所与の荷重下で梁の撓み、または荷重下で「足場」の材料ブロックへの圧痕によって測定することができる。ASTM D648に従った加熱撓み温度(HDT)は、3点曲げ装置で、スパンの中心において選択された荷重を様々な加熱速度で加え、バーの中央部における撓みが125ミクロン(μ)に到達する温度を測定する。ビカー軟化温度によって、標準圧子が所与の荷重、指定の加熱速度で試験片表面の下に1mm貫通する温度が決まる。本明細書で報告されているビカー軟化温度は、ASTM D1525に従って、荷重10N、2 /分で測定される。

20

【0012】

組成物が少なくとも60、好ましくは65超のビカー軟化温度を有する本明細書に記載された組成物が注目される。

【0013】

しかし、これらの方法は、非常に軟質である材料の耐熱性の真の指標を与えない。というのは、モジュラスは、材料自体でクリープがほとんどまたはまったく起こらない場合でさえ、試料の顕著な変形が起こるほどであり得るからである。一例はHDT試験である。材料がその強度をすべて喪失する点まで、より大きな撓みが起こる温度を求めることが有用であり得る。本明細書では、加熱撓み温度は、全長50mm、高さ6.35mmの試料を、荷重16.5psi(0.116MPa)、2 /分の加熱速度で、500μに撓むまで試験することによって比較する。これは、「変形HDT」試験と呼ばれる。

30

【0014】

3点曲げ装置で、50mmのスパンの中心において荷重16.5psi(0.116MPa)、2 /分の加熱速度で、高さ6.35mmの組成物の成形試料が、60超、または70超の温度で500μに撓む本明細書に記載された組成物が注目される。

40

【0015】

軟質材料に関する他の研究(米国特許第6,506,842号明細書を参照のこと)は、「上限使用温度」(UST)を、接触直径0.89mmの熱機械分析器(TMA)貫通プローブは、厚さ約3ミリメートルの試料片を900マイクロメートルの深さまで貫通する温度と定義している。適切なTMAは、TA Instruments Inc.で生産されている。プローブが、5 /分の速度で温度勾配をつけたチャンバ中で試験片の表面上にあるとき、プローブに1ニュートンの力が加えられる。USTによって、材料が、材料の融点に近い上限でその耐変形性の大部分を喪失する点を実証される。

【0016】

50

チャンバ中で5 /分の速度で加熱された厚さ約3 mmの組成物の成形試料に、105 超、120 超、または140 超の温度で接触直径0.89 mmのプロブが1ニュートンの力を加えられて900マイクロメートルの深さまで貫通される本明細書に記載された組成物が注目される。

【0017】

組成物は、ポリプロピレンなどの少なくとも1つの結晶質ポリオレフィンと、ポリオレフィンより高い溶融粘度を有する少なくとも1つのエチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーとのブレンドを含む。ポリプロピレンホモポリマーやポリプロピレンコポリマーなどのポリオレフィンは、少量の成分であり、それにもかかわらず2つのポリマーの粘度の差のため、分散した小滴として存在しない。組成物は、2つのポリマーが共連続している構造に近い。これは、ポリプロピレン相が非常に大きなアスペクト比を有することが分かる場合、またはポリプロピレンが実際に連続しているか否かを決定することが不可能である場合でさえ、透過電子顕微鏡写真によって実証されている。このように、構造は、特に高温においてブレンドの特性に大いに寄与する。

10

【0018】

ポリプロピレン(PP)ポリマーとしては、プロピレンのホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、およびターポリマーを挙げることができる。コポリマーとしては、プロピレンと、エチレン、1-ブテン、2-ブテン、および様々なペンテン異性体など他のオレフィンとのコポリマー、特にプロピレンとエチレンとのコポリマーが挙げられる。プロピレンのターポリマーとしては、プロピレンとエチレンおよびもう1つのオレフィンとのコポリマーが挙げられる。ランダムコポリマー(statistical copolymer)と呼ばれるランダムコポリマー(random copolymer)は、プロピレンおよびモノマーが、プロピレンとモノマーの供給比に対応する比でポリマー鎖全体にランダムに分布されているポリマーである。ブロックコポリマーは、プロピレンホモポリマーからなる鎖セグメント、および例えばプロピレンとエチレンのランダムコポリマーからなる鎖セグメントで構成されている。本明細書では「ポリプロピレン」という用語は、上記に記載するプロピレンを含むポリマーのいずれかまたはすべてを意味するように総称的に使用される。好ましくは、本明細書で使用されるポリプロピレンは、100 超、より好ましくは130 超の融点を有する。

20

【0019】

開示されているポリプロピレンは、任意の周知の方法で製造することができる。例えば、ポリプロピレンポリマーは、有機金属化合物、および三塩化チタンを含有する固体をベースとするチーグラ-ナッタ触媒系の存在下で調製することができる。

30

【0020】

一般的に最初に第1段階で、プロピレンをそれ自体で重合させ、次いで第2段階でプロピレン、およびエチレンなど追加のコモノマーを、第1段階中に得られたポリマーの存在下で重合させる点以外は同様にして、ブロックコポリマーを製造することができる。これらの段階はそれぞれ、例えば炭化水素希釈液の懸濁液、液体プロピレンの懸濁液、または気相中で、連続的または非連続的に、同じ反応器または別の反応器中で実施することができる。

40

【0021】

ブロックコポリマーおよびその製造に関する追加の情報は、書籍「Block Copolymers」、第4.4および4.7章、D.C. AllportおよびW.H. Janes編、Applied Science Publishers Ltd(1973)に記載されている。

【0022】

「(メタ)アクリレート」および「アルキル(メタ)アクリレート」は、メタクリル酸および/またはアクリル酸のエステルを意味する。「エチレン/アルキルアクリレートコポリマー」としては、エチレンと少なくとも1つのアルキルアクリレートのコポリマー(ただし、好ましくは、アルキル部分は1~12個の炭素原子を含む)が挙げられる。アル

50

キルアクリレートの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、およびブチルアクリレートが挙げられる。「エチレン/メチルアクリレート」は、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー（E M A）を意味し、「エチレン/エチルアクリレート」は、エチレンとエチルアクリレートのコポリマー（E E A）を意味し、「エチレン/ブチルアクリレート」は、エチレンとブチルアクリレートのコポリマー（E B A）を意味する。

【0023】

エチレン/アルキルアクリレートコポリマーに組み込まれたアルキルアクリレートモノマーの相対量は、全コポリマーの数重量パーセント（例えば、2または5）から40重量パーセントさらにはそれ以上という高さまで幅広く変わり得る。アルキル基は、単純なメチル基から、分枝または非分枝の C_{12} アルキル基までである。アルキルアクリレートエステルモノマー中に存在するアルキル基の相対量および選択によって、得られたエチレンコポリマーが熱可塑性組成物中の極性ポリマーの構成要素としてみなされる方法および程度が確立され得る。

10

【0024】

アルキル（メタ）アクリレートモノマー中のアルキル基は、好ましくは1～4個の炭素原子を有し、アルキル（メタ）アクリレートモノマーは、エチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマー中に5～40、または10～35重量パーセントの濃度範囲の（メタ）アクリレートモノマーを有することができる。例えば、アルキル（メタ）アクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、またはその2つ以上の組合せとすることができる。

20

【0025】

エチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーは、オートクレーブまたは管型反応器を用いた、ポリマー技術分野で周知の方法で調製することができる。共重合は、オートクレーブ中で連続方法として実施することができる。エチレン、アルキル（メタ）アクリレート、および場合によってはメタノールなどの溶媒（米国特許第5,028,674号明細書を参照のこと）を開始剤と共に、米国特許第2,897,183号明細書に開示されたタイプなど、攪拌オートクレーブに連続供給するが、簡潔にするため、その説明を本明細書では省略する。場合によっては、分子量を制御するために、プロパンなどのテロゲンを使用することが望ましい場合がある。反応混合物をオートクレーブから連続的に取り出す。反応混合物が反応容器を出た後、非重合材料および溶媒を減圧下、高温で気化させるなどの手段で、未反応モノマーおよび溶媒（溶媒を使用した場合）からコポリマーを分離する。

30

【0026】

当技術分野で知られているように、管型反応器で生成されたエチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーとオートクレーブで生成されたエチレン/アルキル（メタ）アクリレートは識別することができる。用語または語句「管型反応器で生成された」エチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーは、管型反応器などにおいて高压高温で生成されたエチレンコポリマーを意味し、エチレンおよびアルキル（メタ）アクリレートモノマーのそれぞれの異種反応速度論の固有の結果は、モノマーを管型反応器内の反応流路に沿って意図的に導入することによって軽減され、または部分的に補償される。このような管型反応器共重合は、ポリマー主鎖に沿って異質性の相対的な程度がより高いコポリマー（より塊状のコモノマー分布）を生成し、長鎖分枝の存在を低減する傾向があり、高压攪拌オートクレーブ反応器中、同じコモノマー比で生成されたコポリマーより高い融点を特徴とするコポリマーを生成する。管型反応器で生成されたエチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーは、オートクレーブで生成されたエチレン/アルキル（メタ）アクリレートコポリマーより剛性であり、かつ弾性である。

40

【0027】

管型反応器で生成されたエチレン/アルキルアクリレートコポリマーは、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware (DuPont) から市販されている。

50

【0028】

管型反応器によるエチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーの実際の製造は周知であり、簡潔にするため、その説明を本明細書では省略する。例えば、米国特許第3,350,372号明細書;同第3,756,996号明細書;および同第5,532,066号明細書を参照のこと。Richard T. Chou、Mimi Y. Keating、およびLester J. Hughes、「High Flexibility EMA made from High Pressure Tubular Process」、Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2002)、60th (Vol. 2)、1832-1836も参照のこと。

10

【0029】

エチレン/アルキルアクリレートコポリマーは、メルトインデックスが約10までの少数(例えば、0.1、0.2、または0.4)で数値的に変わり得る。使用するべきエチレン/アルキルアクリレートコポリマー成分の等級の特定の選択は、粘度、メルトインデックス、または溶融流量、ならびにコポリマーおよびポリプロピレンの融点などの因子のバランスをとることによって影響を受ける。

【0030】

組成物は、組成物の引掻きおよび表面損傷性能を改善する添加剤(例えば、1~10重量%)を、場合によってはさらに含むことができる。

【0031】

組成物は、可塑剤;粘度安定剤、熱安定剤、紫外(UV)安定剤、および加水分解安定剤を含めて安定剤;主酸化防止剤および副次的酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料もしくは他の着色剤、蛍光増白剤;CaCO₃などの無機充填剤;TiO₂などの艶消し剤;停止剤、難燃剤、潤滑剤;ガラス繊維およびフレークなどの補強剤;起泡剤もしくは発泡剤、加工助剤、スリップ剤;シリカやタルクなどの粘着防止剤;剥離剤、粘着付与樹脂、および/またはその混合物を含めて、添加剤も含むことができる。例えば、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologyを参照のこと。

20

【0032】

これらの添加剤は、本発明の組成物中に0.01~20重量%、または0.01~15重量%、または0.01~10重量%の量で存在することができる。このような添加剤の多くは、0.01~5重量%で存在することができる。

30

【0033】

このような添加剤を組成物に場合によっては組み込むことは、任意の周知の方法で実施することができる。この組み込みは、例えば様々な構成要素などの混合物をドライブレンドし、押し出すことによって実施することができる。

【0034】

本発明の組成物は、可撓性ポリ塩化ビニル(f-PVC)の置換に適している。可撓性PVCは、柔軟性および軟質性を向上させるために可塑剤、通常はフタレート可塑剤を含有する。可塑剤は、経時的にPVC組成物から移動し、柔軟性および軟質性が低減し、組成物と接触している材料を潜在的に汚染する。長期の柔軟性および軟質性を望むこと、ならびにハロゲン化ポリマー、具体的にはf-PVCの環境に対する影響に関する懸念によって、f-PVCに対する代替ポリマーが望ましくなる。具体的には、f-PVCに類似の温度範囲にわたって行うことができるショアーD硬度範囲35~45の材料が求められている。可撓性のPVCは、60~70の範囲のビカー軟化温度を有することが多いが、はるかに高い温度まである強度を維持することも知られている。35~45のショアーD硬度を有し、場合によっては60~70のビカー軟化温度を有する本発明の組成物が注目される。

40

【0035】

反応して改質されたポリオレフィンブレンドを含めて、熱可塑性ポリオレフィンはい

50

くつかの用途で f - P V C の代わりに使用され、本発明の組成物をそれらの代替物とすることができる。本発明の組成物は、アクリレートコポリマーの極性が、接着、塗料性、および耐炭化水素溶媒性のような領域の優れた特性を与えることができるという点でポリオレフィン系ブレンドに比べて利点も有する。

【 0 0 3 6 】

組成物を、部品、シート、またはポリマー材料を加工するための通常のいくつかの手順のうちいずれかを用いた他の形などの製品に形成することができる。例えば、組成物をフィルム、多層ラミネート、または押出シートに形成し、電気器具または消費財のためのノブやハンドルなどの成形品に射出成形し、チューブなどの異形押出品、またはコートドファブリック、もしくは他のフィルムおよびシート応用品に使用することができる。高溶解強度を有する組成物などの組成物は、熱成形で使用することもできる。組成物は、自動車内装部品、自動車外装部品、柔らかい手触りのグリップをもつ消費財、および柔らかい手触りの表面をもつ消費者電気器具の製造に有用であり得る。他の応用品も可能となることがあり、当業者に周知である。

10

【 0 0 3 7 】

下記の実施例は、あくまで例示にすぎず、本明細書に記載され、および / または特許請求された本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきでない。

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

30 mm の W & P 二軸押出機で成分を混合することによって、本明細書に記載する組成物を調製した。生成物をストランドに切断し、乾燥し、射出成形して、3 インチ × 3 インチ × 1 / 8 インチ (7 . 6 c m × 7 . 6 c m × 3 . 2 m m) 小板、および 1 / 8 インチ (3 . 2 m m) マイクロ引張試験片を得た。A S T M D - 2 2 4 0 に従って、硬度 (ショアー D) を、A S T M D - 4 1 2 に従って、引張強さや伸長などの引張特性を測定した。

20

【 0 0 3 9 】

使用材料

E M A - 1 : エチレン / アルキルアクリレートコポリマー (管型) ; メチルアクリレート : 2 5 重量 % 、 融点 : 8 8 、 M I : 0 . 4 g / 1 0 分、粘度 : 2 6 2 P a - s 。

E M A - 2 : エチレン / アルキルアクリレートコポリマー (管型) ; メチルアクリレート : 2 4 重量 % 、 融点 : 9 2 、 M I : 2 . 0 g / 1 0 分、粘度 : 1 5 3 P a - s 。

30

E M A - 3 : エチレン / アルキルアクリレートコポリマー (オートクレーブ) ; メチルアクリレート : 2 3 . 5 重量 % 、 融点 : 7 6 、 M I : 1 . 0 g / 1 0 分、粘度 : 2 0 6 P a - s 。

E B A - 1 : エチレン / アルキルアクリレートコポリマー ; ブチルアクリレート : 3 5 重量 % 、 融点 : 7 8 、 M I : 1 . 0 g / 1 0 分、粘度 : 1 8 1 P a - s 。

P P - 1 : ポリプロピレンホモポリマー ; M F R : 3 . 0 g / 1 0 分、曲げ弾性率 : 2 6 0 , 0 0 0 p s i 、 0 . 4 5 5 M P a における H D T : 1 0 4 、 粘度 : 1 5 0 P a - s ; C h e v r o n P h i l l i p s C h e m i c a l C o . から M a r l e x H G H 0 3 0 として販売。

40

P P - 2 : ポリプロピレンホモポリマー ; M F R : 0 . 6 5 g / 1 0 分、曲げ弾性率 : 1 9 0 , 0 0 0 p s i 、 0 . 4 5 5 M P a における H D T : 8 6 、 粘度 : 2 4 2 P a - s ; C h e v r o n P h i l l i p s C h e m i c a l C o . から M a r l e x H H X 0 0 7 として販売。

P P - 3 : ポリプロピレンホモポリマー ; M F R : 1 2 g / 1 0 分、曲げ弾性率 : 2 0 0 , 0 0 0 p s i 、 0 . 4 5 5 M P a における H D T : 8 2 . 2 、 粘度 : 1 0 6 P a - s ; M o n t e l l C o . (現在は B a s e l l) から P r o f a x 1 2 7 4 として販売。

ポリプロピレンホモポリマーは、約 1 6 5 の融点を有した。

P P - 4 : ポリプロピレンコポリマー ; M F R : 8 . 0 g / 1 0 分、融点 : 1 4 2 、

50

曲げ弾性率：110,000 psi、粘度：120 Pa-s；Dow Chemical Co. から DS6D21 として販売。

PP-5：ポリプロピレンコポリマー； MFR：5.0 g/10分、融点：134、曲げ弾性率：79,700 psi、粘度：137 Pa-s；Dow Chemical Co. から DS6D81 として販売。

【0040】

下記の表では、粘度比は、エチレン/アルキルアクリレートコポリマーの粘度を PP ポリマーの粘度で割った値であった。

【0041】

実施例	実施例 1 ~ 6					
	1	2	3	4	5	6
PP-1 (重量%)	30	30	30	40	--	--
PP-2 (重量%)	--	--	--	--	30	40
EMA-1 (重量%)	70	--	--	60	70	60
EMA-2 (重量%)	--	70	--	--	--	--
EMA-3 (重量%)	--	--	70	--	--	--
粘度比	1.75	1.02	1.37	1.75	1.08	1.08
変形HDT (°C)	73.3	71.3	64.3	101.7	73.6	85.8
ビカー (°C)	70.7	--	61.9	84.3	67.8	77.7
UST (°C)	154.5	145.7	122.5	160.6	126.5	155.6
ショアーD硬度	41.6	41.4	40.2	49.4	38.4	47
引張強さ psi	2358	1984	2196	3182	2263	2678
伸長 %	479	378	366	624	351	399

10

20

【0042】

これらの組成物はすべて、比較的低い硬度で良好な高温特性を有した。実施例 1 と実施例 2 の比較が注目された。EMA-1 は、EMA-2 より高い粘度を有し、より高い粘度比をもたらす。その結果、実施例 1 は、実施例 2 に比べてやや良好な高温特性、および改善された引張特性を有した。実施例 3 は、オートクレーブ EMA を、実施例 1 および 2 で使用された EMA-1 と EMA-2 の粘度比と共に示した。高温特性は、実施例 1 および 2 の両方の高温特性より低かった。これは、管型反応器で生成されたエチレンアクリレートコポリマーを使用すると、より良好な結果が得られたことを示す。

30

【0043】

実施例 5 および 6 で使用されたポリプロピレンホモポリマー PP-2 は、(実施例 1 および 4 で使用された) PP-1 より高い粘度を有し、より低い粘度比が得られる。実施例 5 および 6 の引張特性は、対応する実施例 1 および 4 より低い。実施例 1 および実施例 5 は、同様な変形 HDT およびビカー軟化温度を有するが、実施例 1 はより高い UST を有し、より良好な使用温度範囲をもたらす。実施例 4 は、実施例 6 より優れた高温特性を有する。したがって、PP-1 の粘度は低く、PP-2 に比べて、40/60 混合は、30/70 混合より良好な特性の向上を引き起こす。

40

【0044】

実施例 7、8、C9、および C10

実施例	7	8	C9	C10
PP-1 (重量%)	30	40	--	--
PP-2 (重量%)	--	--	30	40
EBA-1 (重量%)	70	60	70	60
粘度比	1.21	1.21	0.75	0.75
変形HDT (°C)	65.9	89.4	65.7	76.2
ビカー (°C)	62.4	75.3	58.8	67.4
UST (°C)	140.2	159.8	95.7	132.6
ショアーD硬度	35	43.6	30.6	36.2
引張強さ psi	1915	2427	1807	2246
伸長 %	406	456	348	362

10

【0045】

比較例C9およびC10は、エチレン/アルキルアクリレートがポリプロピレンより低い粘度を有した組成物であった（粘度比を参照のこと）。実施例7および8と実施例C9およびC10との比較によって、より高い粘度比を用いて、高温特性の改善が実現されたことが分かる。実施例7および8は、良好な引張特性も有した。

【0046】

実施例11～14

実施例	11	12	13	14
PP-3 (重量%)	30	30	40	30
EMA-1 (重量%)	70	--	--	--
EMA-2 (重量%)	--	70	60	--
EBA-1 (重量%)	--	--	--	70
粘度比	2.47	1.44	1.44	1.32
変形HDT (°C)	88.7	82.5	113.8	73.8
ビカー (°C)	70.7	68.8	81.7	61.4
UST (°C)	137.1	129.0	134.1	123.2
ショアーD硬度	44.6	43.8	51.8	34.8
引張強さ psi	2781	2343	2805	1981
伸長 %	547	446	486	450

20

30

【0047】

実施例11～14は、PP-1より低い粘度を有するポリプロピレン（PP-3）（より高いMFRも有する）を使用すると、より高い粘度比のため、HDTが向上したことを示す。例えば、実施例11、12、および14（それぞれ実施例1、2、および7に類似）を参照のこと。これらは、変形HDTにおいて8～15の改善を示す。USTは良好ではなかった。というのは、おそらくより高いMFR材料は、より低い温度で強度を喪失したからである（純粋なPP-3は、PP-1より低い加熱撓み温度を有することに留意のこと）。これらのブレンドは、より低い温度で良好な強度を維持し、次いでPP-3の低い強度のため、上限使用温度に近い温度で物理的完全性をほとんど有していないことを特徴とした。

40

【0048】

実施例15～19

実施例	15	16	17	18	19
PP-4 (重量%)	30	--	--	40	--
PP-5 (重量%)	--	30	40	--	40
EMA-1 (重量%)	70	70	60	--	--
EBA-1 (重量%)	--	--	--	60	60
粘度比	2.18	1.91	1.91	1.51	1.32
変形HDT (°C)	74.4	65.6	75.8	83.8	73.2
ビカー (°C)	66.1	62.5	70.0	68.5	65.0
UST (°C)	121.8	109.4	117.4	126.5	121.3
ショアーD硬度	39.6	35.8	42.4	37.4	36.4
引張強さ psi	2453	2305	2811	2170	2175
伸長 %	546	523	605	513	523

10

【0049】

実施例15～19は、ポリプロピレンコポリマーを使用した結果を示す。このポリプロピレンコポリマーは、ホモポリマーより軟質であり、より低いショアーD硬度に寄与したが、より低い融点を有し、得られたブレンドの高温特性が損なわれた。

【0050】

実施例15および16を実施例1と比較した。実施例1より高い粘度比を有する実施例15は、実施例1より低いショアーDおよび高いHDTを示した。実施例15より低い粘度比を有する実施例16は、実施例1より軟質であったが、低いHDTも有していた。

20

【0051】

実施例17を実施例4と比較した。より軟質であったが、はるかに低いHDT、ビカー軟化温度、およびUSTも有した。

【0052】

実施例18および19を実施例8と比較し、両方ともはるかにより軟質であった。実施例18はHDTが低下し、実施例19は、実施例8より大幅に低いHDTを有した。これらのブレンドのすべてのUSTは、おそらく使用されたコポリマーのより低い融点に近いいため、ホモポリマーを含有するブレンドほど良好ではなかった。

30

【0053】

実施例は、エチレン/アルキルアクリレート粘度とポリプロピレン粘度との比が、得られたブレンドの軟質性および高温特性に及ぼす影響を示す。これらは、粘度および融点にしたがってエチレン/アルキルアクリレートコポリマーおよびポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマーを適切に選択することによって、特性のバランスを調整できることも示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/033985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/10 C08L23/08 C08J5/18		
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 B32B C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 532 066 A (LATIOLAIS JERRY G [US] ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02) cited in the application the whole document	1-10
A	US 4 710 544 A (WOLFE JR JAMES R [US]) 1 December 1987 (1987-12-01) cited in the application the whole document	1-10
A	WO 01/12390 A (WALL DEAN [US]) 22 February 2001 (2001-02-22) the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *V* 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 9 February 2007		Date of mailing of the international search report 15/02/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Droghetti, Anna

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/033985

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5532066	A	02-07-1996	US 5654377 A US 5804675 A	05-08-1997 08-09-1998
US 4710544	A	01-12-1987	NONE	
WO 0112390	A	22-02-2001	AU 6770900 A CA 2381758 A1 CN 1370101 A EP 1210210 A1 JP 2003507200 T US 6397709 B1	13-03-2001 22-02-2001 18-09-2002 05-06-2002 25-02-2003 04-06-2002

フロントページの続き

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

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ウォルシュ ディヴィッド ジェイ

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19317 チャッツ フォード レイヴァン ドライヴ
22

Fターム(参考) 4J002 BB07X BB12W FD019 FD026 FD047 FD078 GC00 GN00