

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4334357号
(P4334357)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 23/14	(2006.01)	CO8L 23/14
CO8F 4/654	(2006.01)	CO8F 4/654
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08
CO8L 23/16	(2006.01)	CO8L 23/16

請求項の数 14 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-574721 (P2003-574721)	(73) 特許権者	506126071
(86) (22) 出願日	平成15年3月6日(2003.3.6)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2005-520012 (P2005-520012A)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(43) 公表日	平成17年7月7日(2005.7.7)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2003/000835		イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア
(87) 国際公開番号	W02003/076509		・ペルゴレシ 25
(87) 国際公開日	平成15年9月18日(2003.9.18)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年3月6日(2006.3.6)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	60/363953	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成14年3月12日(2002.3.12)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い靱性を有するポリオレフィン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン組成物であって、

(A) プロピレンと、式： $H_2C = CHR^1$ (式中、 R^1 は、H又は2～8個の炭素原子の直鎖又は分岐アルキル)の少なくとも一種の - オレフィンとの結晶性コポリマーであって、プロピレンを少なくとも90質量%含み、15質量%未満の室温でのキシレン溶解度を有する結晶性コポリマーを15質量%～約40質量%含み、

(B) (1) プロピレンとエチレンのコポリマーであって、任意成分として0.5～5質量%のジエンを含み、20～35質量%のエチレンを含み、70質量%より大きい室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度が3.0 dl/gより高く、6.0 dl/gまでであるコポリマーと、

(B) (2) エチレンと、式： $H_2C = CHR^2$ (式中、 R^2 は、2～8個の炭素原子の直鎖又は分岐アルキル)の少なくとも一種の - オレフィンとのコポリマーであって、任意成分として0.5～5質量%のジエンを含み、15～40質量%の - オレフィンを含み、25質量%より大きい室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度が0.5～5.0 dl/gの範囲のコポリマーとを含むエラストマー画分を60質量%～85質量%含み、コポリマー(1)：コポリマー(2)の質量比が1：5～5：1の範囲である事を特徴とするポリオレフィン組成物。

【請求項2】

結晶性コポリマー(A)の量が15～35質量%の範囲である、請求項1に記載のポリ

オレフィン組成物。

【請求項 3】

結晶性コポリマー (A) が、少なくとも 95 質量% のプロピレンを含み、10 質量% 未満の室温でのキシレン溶解度を有する、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 4】

結晶性コポリマー (A) において、前記 α -オレフィンがエチレンである、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 5】

画分 (B) のコポリマー (1) が、25 ~ 30 質量% のエチレンを含み、75 質量% より大きい室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度が $3.5 \sim 5.0 \text{ dl/g}$ の範囲である、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

10

【請求項 6】

画分 (B) のコポリマー (2) が、20 ~ 35 質量% の α -オレフィンを含み、30 質量% より大きい室温のキシレンへの溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度が $1.0 \sim 4.5 \text{ dl/g}$ の範囲である、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 7】

画分 (B) のコポリマー (2) において、前記 α -オレフィンが、1-ブテン、1-ヘキセン又は 1-オクテンである、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 8】

破断点の引張り強度が 25 MPa 以上 (ASTM D 882、 $100 \mu\text{m}$ のフィルムについて) であり、破断点の伸びが 700% 以上 (ASTM D 882、 $100 \mu\text{m}$ のフィルムについて) であり、強靱性が 150 MPa 以上 (ASTM D 638、 1 mm のシートについて) である、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

20

【請求項 9】

破断点の引張り強度が 28 MPa 以上 (ASTM D 882、 $100 \mu\text{m}$ のフィルムについて) であり、破断点の伸びが 750% 以上 (ASTM D 882、 $100 \mu\text{m}$ のフィルムについて) であり、強靱性が 170 MPa 以上 (ASTM D 638、 1 mm のシートについて) である、請求項 8 に記載のポリオレフィン組成物。

【請求項 10】

該組成物が、トリアルキルアルミニウム化合物、任意成分としての電子供与体及び、無水塩化マグネシウムに担持された、チタンのハロゲン化物又はハロゲン-アルコレートと電子供与体化合物を含む固体触媒成分を含む触媒の存在下で行われる少なくとも三段階の順次重合により得られるものである、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

30

【請求項 11】

請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物を製造する方法であって、少なくとも三つの順次重合段階を含み、各順次重合が、直前の重合反応で形成された重合物質の存在下で行われ、結晶性コポリマー (A) が、少なくとも一つの第 1 段階で調製され、エラストマーポリマー画分 (B) が少なくとも二つの順次段階で調製され、全ての重合段階が、トリアルキルアルミニウム化合物、任意成分としての電子供与体及び、無水塩化マグネシウムに担持された、チタンのハロゲン化物又はハロゲン-アルコレートと電子供与体化合物を含む固体触媒成分を含む触媒の存在下で行われ、前記固体触媒成分が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積 (BET により測定された) と、 0.2 ml/g より大きい空隙率 (BET により測定された) を有する事を特徴とする方法。

40

【請求項 12】

順次重合段階が全て気相で行われる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 のポリオレフィン組成物を含むシート。

【請求項 14】

請求項 1 のポリオレフィン組成物を含む単一積層屋根用シート。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、平板シート材料、例えば、工業的及び商業的フラット屋根を覆う単一積層屋根膜及びその他の屋根用途で有利に使用できる、柔軟性と良好な機械的性質を維持しながら改善された靱性を有するポリオレフィン組成物に関する。これらの組成物は順次重合方法によって得る事ができる。

【背景技術】

【0002】

従来、建設工業は、屋根構造の好ましい材料として通常の組立てアスファルト又はガラス繊維屋根を利用してきた。然しながら、近年、膜屋根材料が、その低温亀裂抵抗性、取付けの容易さ及び、全体的に改善され且つ強化された経時的漏洩保護により、好ましい材料として従来の材料に取って代わっている。更に、この膜システムは取付けが簡単でかつ安全であり、従って、建設業者にとっても消費者にとっても一層望ましいものである。

二つの膜タイプ、即ち、熱可塑性及びエラストマー性膜タイプがこの分野では利用されている。

熱可塑性膜、例えば、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩素化ポリエチレン(CPE)、クロロスルホン化ポリエチレン等で造られた熱可塑性膜はヒートシール或いは溶剤溶接ができて高強度の信頼できるシールを与える。然しながら、これらの膜は、又、重大な欠点も有している。例えば、熱可塑性材料は屋根膜として必要な可撓性を与える為に可塑化されなければならない、可塑剤は極めて高価であり、そして経時的に膜から浸出して、膜の可撓性の損失、脆化及び低温亀裂抵抗の減少の原因となる。更に、充填剤を受け入れる為の熱可塑性材料の能力には限界がある。更に、塩素無しの環境へ向かう傾向から見て、PVCシートを代替する事の要望が存在する。

【0003】

エラストマー性膜、例えば、加硫されたエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー(EPDMゴム)は、顕著な耐候性及び可撓性の故に急速にその需要が伸びている。この材料は、通常、その組成物を硫黄又は硫黄含有化合物の存在下で加硫する事によって調製される。

然しながら、これらの膜は、EPDMの接着性の欠如、特にそれ自身への接着性の欠如の為にシールが難しく、漏れのない連続した屋根カバーを用意する為にはこの膜を縫い合わせる為の接着剤が必要となる。これらの接着剤は著しい材料コストを付加し、且つ適用が難しく然も時間が掛かる。更に、この接着剤は、経時変化し易く、膜の剥離の原因となり、従って、屋根カバーの漏れの原因となる。又、エラストマー性膜は更にコストの掛かる加硫工程を必要とする。

加硫手段を回避する為に、当該技術分野の現状では、高結晶性熱可塑性プロモーター、例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)及びその他類似のオレフィンタイプポリマーを組合せたEPDMを含む、屋根用途用のシート材料を使用する事が提案されている。例えば、米国特許第5,256,228号明細書は、結晶化度が2質量%までのポリオレフィン50~90質量部及び、高結晶性熱可塑性プロモーター、例えば、HDPE又はLDPEを10~50質量部含むポリマーブレンド100質量部と、50~250質量部の充填剤及び20~150質量部の加工助剤を含む加硫されていないポリマー組成物で造られたヒートシーム可能なシート材料を開示している。

【0004】

それにも拘わらず、結晶性ポリエチレン樹脂の存在は多くの欠点を有する。例えば、高い結晶性は、この分野において観察される広範囲の温度での熱安定性を低くし、膨張或いは収縮をもたらす。これは、シートの反り或いはストレスをもたらす事になるかも知れない。更に、ポリエチレンの低溶解性は昇温での用途、例えば、暗色シートでの用途を制限する事になる。最後に、ポリエチレンは狭い溶融点範囲を有し、これは狭いヒート溶接方法の手段をもたらす事となる。

良好な機械的性質を有するポリオレフィン組成物は、ポリオレフィンの一般的なその特

10

20

30

40

50

徴（例えば、化学的不活性、機械的性質及び非毒性）により、更に、これらの組成物が顕著なコスト／性能比を示す事により多くの用途分野で使用されている。当該技術分野の現状では、これらの組成物は、任意成分としての少量のオレフィンモノマーを含むプロピレンの順次共重合と、次いで、エチレン／プロピレン又はエチレン／ α -オレフィン混合物の順次共重合の方法で得られている。この目的の為に、塩化マグネシウム上に担持されたハロゲン化チタン化合物を基本とした触媒が一般的に使用される。

【0005】

例えば、米国特許第5,286,564号明細書は、同じ出願人の名前で、A) 10～50質量部のアイソタクチックプロピレンホモポリマー又はコポリマー、B) 5～20質量部のエチレンコポリマー（室温でのキシレン不溶）、及びC) 40～80質量部のエチレン／プロピレンコポリマー（40質量%未満のエチレンを含有し、室温でのキシレンに可溶で、固有粘度が好ましくは1.7～3dl/gである）を含む可撓性のポリオレフィン組成物を開示している。

10

前記の組成物は、150MPa未満の曲げ弾性率値と20～35のショアD硬度を有する。これらの機械的性質は或種の用途には有利ではあるが、実施例1～5で調製される組成物は13.8～17.3MPaの範囲の破断点引張り強度の値を示す。多くの用途の為に、例えば、屋根シートの用途には、これらのポリマーは、破断点の引張り強度及び破断点の伸びの性質に厳密に関わりのある性質である十分な靱性を示さない。靱性は、風的作用により破断する屋根の傾向が存在する屋根用途においては基本的な性質である。

当該技術分野においては周知の通り、熱可塑性ポリオレフィン組成物の強度及び可撓性は、ゴム含有量を減少させることで高められるかも知れないが、強度の増加は、通常、様々な欠陥の原因となる剛性の増加を伴う。例えば、可撓性膜の剛性の増加は、角、煙突、排出口等の周りでの膜の装着を制限する。この障害物の周りでは膜は曲げる為には可撓性でなければならない。

20

【0006】

ヨーロッパ特許出願第1202876.7号は、同じ出願人の名前で、A) 8～25質量%の結晶性プロピレンホモポリマー又はコポリマー、及びB) 75～92質量%のエラストマー画分（15～32質量%のエチレンとプロピレンとの第一エラストマーコポリマーで、キシレン可溶画分の固有粘度が3.0～5.0dl/gのコポリマーと、32質量%より多く45質量%までのエチレンとプロピレンとの第二エラストマーコポリマーで、キシレン可溶画分の固有粘度が4.0～6.5dl/gのコポリマーとを含む）を含むポリオレフィン組成物を開示している。

30

これらのポリマー組成物は、60MPa未満の曲げ弾性率値と極めて良好な硬度値（90未満のショアA硬度）を有するが、それらは低い靱性の値を示す。事実、上記出願の実施例1～3で調製されるポリオレフィン組成物は、それぞれ5.5、11.7及び11.2MPaの破断点引張り強度の値を示す。上で報告された通り、可撓性の増加は剛性の増加を伴うので、その様な値は屋根のシート化の為に十分に満足するものではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、取付けが容易であって、同時に、十分な靱性、強度及び引裂きと穴あき抵抗性を有する柔軟な材料に対する強い要望が存在する。言い換えれば、様々な温度範囲での可撓性の良好なバランスと靱性並びに良好な機械的性質を示すポリオレフィンに対する要望である。更に、これらの組成物はヒートシールができ且つ耐油性でなければならず、天候を構成する要素に曝された時に劣化を受けないものでなければならない。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、(A)プロピレンと、式： $H_2C=CHR^1$ （式中、 R^1 は、H又は2～8個の炭素原子の直鎖又は分岐アルキル）の少なくとも一種の α -オレフィンとの結晶性コポリマーであって、プロピレンを少なくとも約90質量%含み、約15質量%未満の室温で

50

のキシレン溶解度を有する結晶性コポリマーを約 15 質量% ~ 約 40 質量% 含み、
 (B) (1) プロピレンとエチレンのコポリマーであって、任意成分として約 0.5 ~ 5
 質量% のジエンを含み、約 20 ~ 約 35 質量% のエチレンを含み、約 70 質量% より大き
 い室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度が約 3.0 dl/g より
 高く、約 6.0 dl/g までであるコポリマーと、

(2) エチレンと、式： $H_2C = CHR^2$ (式中、 R^2 は、2 ~ 8 個の炭素原子の直鎖
 又は分岐アルキル) の少なくとも一種の α -オレフィンとのコポリマーであって、任意成
 分として約 0.5 ~ 5 質量% のジエンを含み、約 15 ~ 40 質量% の α -オレフィンを含
 み、約 25 質量% より大きい室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘
 度が約 0.5 ~ 約 5.0 dl/g の範囲のコポリマーとを含むエラストマー画分を約 60
 質量% ~ 約 85 質量% 含み、(1) / (2) の質量比が約 1 : 5 ~ 約 5 : 1 の範囲
 であるポリオレフィン組成物に関する。

10

【0009】

本発明は、更に、上述のポリオレフィン組成物の製造方法に関し、少なくとも三つの順
 次重合段階を含み、各順次重合が、直前の重合反応で形成された重合物質の存在下で行わ
 れ、結晶性コポリマー(A)が、第1段階で調製され、エラストマー画分(B)が少なく
 とも二つの順次段階で調製される方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

好ましい実施態様によれば、全ての重合段階が、トリアルキルアルミニウム化合物、任
 意成分としての電子供与体及び、無水塩化マグネシウムに担持されたチタンのハロゲン化
 物又はハロゲン-アルコレートと電子供与体化合物を含む固体触媒成分を含む触媒の存在
 下で行われ、前記固体触媒成分が約 200 m^2/g 未満の表面積(BETにより測定され
 た)と、約 0.2 ml/g より大きい空隙率(BETにより測定された)を有する。

20

本発明のポリオレフィン組成物は、剛性を犠牲にする事無しに、強度並びに強靱性にお
 いて顕著な改善を示す一方で、本発明者は、驚くべきことに、本発明の組成物の剛性が、
 少量のゴム含有量を含む従来の組成物に関して低減される事を見出した。更に、本発明の
 組成物は、可撓性の屋根膜で使用される従来の熱可塑性樹脂よりも高い破断点引張り強度
 と破断点伸びの値によって証明される様に、高い靱性を付与され、同時に剛性の顕著な低
 減を示す。

30

【0011】

本発明の組成物は可撓性並びに機械的性質の極めて良好なバランス、特に、曲げ弾性率
 値とショアD硬度の極めて良好なバランスを有し、同時に、良好な弾性を保持する。これ
 らの柔軟な組成物は、角及び煙突の周りであっても取付けが容易であり、良好な強度と抵
 抗性を示し、そして改善された風による持ち上がり抵抗性並びに穴あき抵抗性を示す。更
 に、これらは長期間の溶接性を付与される。

本発明のポリオレフィン組成物は、約 15 ~ 約 40 質量%、好ましくは約 15 ~ 約 35
 質量%、更に好ましくは約 20 ~ 約 30 質量% のプロピレンの結晶性コポリマー(A)と
 、約 60 ~ 約 85 質量%、好ましくは約 65 ~ 約 85 質量%、更に好ましくは約 70 ~ 約
 80 質量% のエラストマー画分(B)を含む。

40

本明細書において、「室温」とは凡そ 25 $^{\circ}C$ を意味する。

本発明の組成物の結晶性コポリマー(A)は、プロピレンと α -オレフィン： $H_2C =$
 CHR^1 (式中、 R^1 は、H 又は 2 ~ 8 個の炭素原子の直鎖又は分岐アルキル) とのコポリ
 マーであり、少なくとも約 90 質量% のプロピレン、好ましくは少なくとも約 95 質量%
 のプロピレンを含む。このコポリマーは、約 15 質量% 未満、好ましくは約 10 質量% 未
 満、更に好ましくは約 8 質量% 未満の室温でのキシレン溶解度を有する。前記 α -オレフ
 インは、好ましくは、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン、1-
 ヘキセン、1-オクテン又はそれらの組合せであり、更に好ましくはエチレンである。

【0012】

本発明のポリオレフィン組成物のエラストマー画分(B)は、プロピレンとエチレンと

50

のコポリマー及びエチレンと α -オレフィン： $H_2C=CHR^2$ （式中、 R^2 は、2～8個の炭素原子の直鎖又は分岐アルキル）とのコポリマーを含む。「エラストマー」とは、ここでは、低結晶性或いは無定形のポリマーであって、約40質量%より大きい室温でのキシレン溶解度を有するポリマーを意味する。

プロピレンとエチレンとのコポリマー（1）は、約20～約35質量%、好ましくは約25～約30質量%のエチレンを含み、約70質量%より大きい、好ましくは約75質量%より大きい室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度は約3.0～約6.0 dl/g、好ましくは約3.5～約5.0 dl/g、更に好ましくは約4.0～約4.5 dl/gの範囲である。

コポリマー（2）は、エチレンと、任意成分として約0.5～5質量%のジエンを含む式： $H_2C=CHR^2$ （式中、 R^2 は、2～8個の炭素原子の直鎖又は分岐アルキル）の少なくとも一種の α -オレフィンとのコポリマーである。前記 α -オレフィンは、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンであり、更に好ましくは1-ブテンである。 α -オレフィン含有量は、約15質量%～約40質量%、好ましくは約20～約35質量%の範囲である。コポリマー（2）は、約25質量%より大きい、好ましくは約30質量%より大きい室温でのキシレン溶解度を有し、キシレン可溶画分の固有粘度は約0.5～約5.0 dl/g、好ましくは約1.0～約4.5 dl/gの範囲である。

【0013】

上述の通り、エラストマー画分（B）のコポリマー（1）と（2）は、共役又は共役ではないジエン、例えば、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン及びエチリデン-ノルボルネン-1を含んでも良い。ジエンは、存在する場合は、画分（B）の質量当り約0.5～約5質量%の量で含まれる。エラストマーコポリマー（1）/（2）の質量比は約1：5～約5：1、好ましくは約1：2～約2：1の範囲である。

本発明のポリオレフィン組成物、好ましくは少なくとも三段階での順次重合で調製されるポリオレフィン組成物は高い靱性を示し、特に、25 MPa（ASTM D-882、100 μ mのフィルムについて）、更に好ましくは28 MPaの破断点引張り強度、700%（ASTM D-882、100 μ mのフィルムについて）、更に好ましくは750%の破断点伸び、及び150 MPa（ASTM D-638、1 mmシートについて）、更に好ましくは170 MPaの強靱性を有する。

更に、前記組成物は、130 MPa、好ましくは100 MPa、更に好ましくは80 MPaの曲げ弾性率と、40 °S、好ましくは約25～約35の範囲のショアD硬度及び< 1.0 g/10分、好ましくは< 0.8 g/10分、更に好ましくは< 0.6 g/10分のMFRを有する。

本発明の好ましい実施態様によれば、ポリオレフィン組成物は、約250～約7,000ミクロンの平均直径と、約30秒未満の流動性及び約0.4 g/mlより大きい嵩密度（緻密化された）を有する球状粒子形態である。

本発明のポリオレフィン組成物は、少なくとも三段階の順次重合によって調製されても良い。好ましい実施態様によれば、順次重合はトリアルキルアルミニウム化合物、任意成分としての電子供与体及び、無水塩化マグネシウム上に担持されたチタンのハロゲン化物又はハロゲン-アルコレート及び電子供与体化合物を含む固体触媒成分とを含む触媒の存在下で行われる。

【0014】

本発明は、更に、上述のポリオレフィン組成物の製造方法に係り、前記方法は、少なくとも三つの順次重合を含み、各順次重合は直前の重合反応で形成された重合物質の存在下で行われ、結晶性ポリマー（A）は、少なくとも一つの第1段階で調製され、エラストマー画分（B）は、少なくとも二つの順次段階で調製される。重合段階はチーグラ-ナッタ及び/又はメタロセン触媒の存在下で行われても良い。

適当なチーグラ-ナッタ触媒は、ヨーロッパ特許出願公開第45977号明細書及び米国特許第4,399,054号明細書に記載されており、ここに参照によって導入される。その他の例は、米国特許第4,472,524号明細書に開示されており、ここに参

10

20

30

40

50

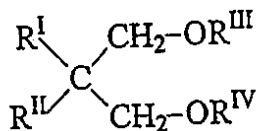
照によって導入される。

前記触媒において使用される固体触媒成分は、電子供与体（内部供与体）として、エーテル、ケトン、ラクトン、N、P及びノ又はS原子を含む化合物及びモノ-及びジカルボン酸のエステルから成る群から選ばれる化合物を含む。特に適当な電子供与体化合物は、フタル酸エステル、例えば、ジイソブチル、ジオクチル、ジフェニル及びベンジルブチルフタレートである。

【0015】

その他の適当な電子供与体は、式：

【化1】



10

（式中、 R^{I} と R^{II} は、互いに同じか異なり、1～18個の炭素原子のアルキル、3～18個の炭素原子のシクロアルキル又は7～18個の炭素原子のアリール基であり、 R^{III} と R^{IV} は、互いに同じか異なり、1～4個の炭素原子のアルキル基である）の1,3-ジエーテルか、2位の炭素原子が、5、6又は7個の炭素原子で形成された環式又は多環式構造に属し、二つ或いは三つの不飽和を含む1,3-ジエーテルである。

【0016】

このタイプのエーテルは、ヨーロッパ特許出願公開第361493号明細書及びヨーロッパ特許出願公開第728769号明細書に記載されている。

20

前記のジエーテルの代表的な例には、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシプロパン及び9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンがある。

上記の触媒成分の調製は様々な方法で行われる。

好ましい調製方法によれば、 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 付加体（特に、球状粒子形態の）（式中、 n は一般的に1～3であり、 ROH はエタノール、ブタノール又はイソブタノールである）が電子供与体化合物を含む TiCl_4 の過剰と反応させられる。反応温度は一般的に80～120である。固体は、次いで、単離され、電子供与体化合物の存在下で或いは不存在下で更に今一度 TiCl_4 と反応させられ、その後分離され、全ての塩素イオンが消去されるまで炭化水素のアリコットで洗浄される。

30

固体触媒成分においては、チタン化合物（ Ti と表示される）は、一般的に約0.5～約10質量%の量で存在する。前記固体触媒成分上に固定されて残る電子供与体化合物の量は一般的にジハロゲン化マグネシウム当り約5～20モル%である。

【0017】

固体触媒成分の調製で使用する事のできるチタン化合物はチタンのハロゲン化物かハロゲン-アルコレートである。四塩化チタンが好ましい化合物である。

上述の反応は活性形態のハロゲン化マグネシウムの形成をもたらす。その他の反応は文献において公知であり、ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物、例えば、マグネシウムカルボキシレートから出発して活性形態のハロゲン化マグネシウムの形成を引起す。

40

共触媒として使用されるAl-アルキル化合物は、Al-トリアルキル、例えば、Al-トリエチル、Al-トリイソブチル、Al-トリ-n-ブチル及び、O又はN原子、 SO_4 又は SO_3 基で互いに結合されている2個以上のAl原子を含む直鎖又は環状Al-アルキル化合物を含む。Al-アルキル化合物は一般的に、Al/Ti比が約1～約1000である様な量で使用される。

外部供与体として使用できる電子供与体化合物としては、アルキルベンゾエートの様な芳香族酸エステルが挙げられる。特に、少なくとも一つのSi-O-R結合（式中、Rは炭化水素基である）を含むケイ素化合物が挙げられる。ケイ素化合物の例としては、(t-

50

ブチル)₂Si(OCH₃)₂、(シクロヘキシル)(メチル)Si(OCH₃)₂、(フェニル)Si(OCH₃)₂及び(シクロペンチル)₂Si(OCH₃)₂が挙げられる。又、上述の式を有する1, 3-ジエーテルも有利に使用できる。内部供与体がこれらのジエーテルの一つであれば、外部供与体は省略する事ができる。

【0018】

固体触媒成分は、好ましくは約200 m²/g未満、更に好ましくは約80～約170 m²/gの範囲の表面積(BETで測定)と、好ましくは約0.2 ml/gより大きい、更に好ましくは約0.25～約0.5 ml/gの空隙率(BETで測定)を有する。

この触媒は、炭化水素溶媒中にこの触媒を維持し、周囲温度～60の温度で重合を行い、触媒の質量の約0.5～約3倍のポリマーの量を生成させる為に少量のオレフィンと予備接触させる事もできる(予備重合)。又、この操作は液体モノマー中でも生起させる事ができ、この場合は、触媒の質量の1000倍の量のポリマーを生成する。

上述の触媒を使用する事によって、ポリオレフィン組成物は球状粒子形態で得られ、この粒子は約250～約7,000 μの平均直径と、約30秒未満の流動性及び約0.4 g/mlより大きい嵩密度(緻密化された)を有する。

本発明方法で使用されても良いその他の触媒は、ヨーロッパ特許公開第129368号明細書及び米国特許第5,324,800号明細書(参照によりここに導入される)に記載されている様なメタロセンタイプの触媒である。例えば、ヨーロッパ特許公開第485823号明細書及び米国特許第5,145,819号明細書(参照によりここに導入される)に記載されている様な架橋されたビス-インデニルメタロセンが特に有利である。その他のクラスの適当な触媒は、ヨーロッパ特許公開第416815号明細書、ヨーロッパ特許公開第420436号明細書、ヨーロッパ特許公開第671404号明細書、ヨーロッパ特許公開第643066号明細書及国際特許公開第91/04257号明細書に記載されている様な、所謂、集約された配置触媒(constrained geometry catalyst)である。これらのメタロセン化合物は、エラストマー画分(B)のコポリマー(1)と(2)を製造するのに使用されても良い。

【0019】

好ましい実施態様によれば、本発明の重合方法は三段階を含み、全てがチーグラ-ナッタ触媒の存在下で行われ、第1段階では、関連モノマーが重合されて結晶性コポリマー(A)を形成し、第二段階では、プロピレンとエチレン及び任意成分としてのジエンの混合物が重合されてコポリマー(B)(1)を形成し、第三段階で、エチレンとH₂C=C(H)R²のオレフィン及び任意成分としてのジエンが重合されてコポリマー(B)(2)を形成する。

重合段階は液相、気相又は液-気相で行われても良い。好ましくは、結晶性コポリマー画分(A)の重合は液体モノマー中で(例えば、希釈剤として液体プロピレンを使用して)行われ、一方、コポリマー(B)(1)と(B)(2)の共重合段階は、プロピレンの一部脱気を除いて中間段階無しで気相で行われる。最も好ましい実施態様によれば、三つの順次重合段階全てが気相で行われる。

結晶性コポリマー(A)の調製及びコポリマー(B)(1)と(B)(2)の為の重合段階での温度は同じである事もできれば異なるものである事もでき、好ましくは、約40～約90、更に好ましくは、反応温度は、画分(A)の調製では約50～約80の範囲であり、成分(B)(1)と(B)(2)の調製では約40～約80の範囲である。

画分(A)を調製する為の重合段階の圧力は、液体モノマー中で行われる場合は、使用される操作温度での液体プロピレンの蒸気圧相当のものであり、触媒混合物を供給する為に使用される少量の不活性希釈剤の蒸気圧と、モノマー並びに分子量調節剤として任意に使用される水素の過圧によって恐らく変更される圧力である。

【0020】

重合圧力は、好ましくは、液相で行われる場合は約33～約43バールの範囲であり、気相で行われる場合は、約5～約30バールの範囲である。三段階の滞留時間は画分間の

所望の比に依存し、約15分～8時間の範囲である事ができる。当該技術分野において公知の通常の分子量調節剤、例えば、連鎖移動剤（例えば、水素又はZnEt₂）が使用されても良い。

本発明の組成物は、例えば、エチレン/プロピレンコポリマー（EPR）、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー（EPDM）の様なその他のエラストマーポリマー、エチレンと4～12個の炭素原子のα-オレフィンのコポリマー（例えば、エチレン/オクテン-1コポリマー、「エンゲージ」の名称で市販されている）及びそれらの混合物と一緒に使用されても良い。その様なエラストマーポリマーは全組成物当り5～80質量%の量で存在しても良い。

そのポリマー成分に加えて、本発明の組成物は、通常の添加剤、例えば、強化及び非強化充填剤、顔料、核生成剤、エクステンションオイル、無機充填剤、難燃剤（例えば、アルミニウム三水和物）、耐酸化剤、UV抵抗剤（例えば、二酸化チタン）、UV安定剤、潤滑剤（例えば、オレアミド）、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、ワックス、充填剤用カップリング剤及びポリマーコンパウンド分野で公知のその他の加工助剤とブレンドされても良い。

【0021】

上述の性質から見て、本発明のポリオレフィン組成物は、工業的並びに商業的フラット屋根及びその他の屋根用途を覆う為の屋根膜の製造において価値がある。事実、これらは高い靱性を有しながら柔軟性及び機械的性質を保持している。

更に、本発明のポリオレフィン組成物で得られる屋根膜は耐水性であり、安価に製造でき且つ耐久性があり、現在市販されているガラス繊維又はアスファルトを使用して造られている屋根用屋根板よりも遥かに長い平均寿命を有する。

本発明のポリオレフィン組成物から形成される屋根膜は、充填ポリマー組成物から屋根膜を製造する為に通常使用される方法によって製造されても良い。例えば、膜は、通常のミリング、カレンダーリング又は押し出し方法によって形成されても良い。スプレーコーティング及びローラーダイ成形を含むその他の方法が使用されても良い。好ましい実施態様によれば、本発明のポリマー組成物は、0.127mm～5.08mm（約5～約200ミル）の範囲の厚さのシートにされる。このシート化は、同時に、所望の長さ及び幅寸法に切断する事ができる。

本発明の組成物から形成される屋根膜は、任意に、強化されたスクリムであっても良い。屋根膜の外に、本発明のポリオレフィン組成物は、屋根フェルトの代替として使用される下敷き材を製造するのに使用されても良い。

屋根膜は従来のアスファルト又はガラス繊維膜と同じ方法及び環境で適用できる。これらは軽量で、構造的な屋根支持材の設計及び適用の容易さにおいて価格の節約の可能性を与える。これらは、優れた温度安定性、耐候性及びレジリエンスと共に、顕著な強度及び耐久性を与える。

【0022】

屋根の被覆方法は、本発明のポリマー材料のシートを被覆される屋根に適用する工程、層の隣接端を重ね合わせる工程、重ね合わせた領域を、シート材料の軟化点の少し上まで加熱し、熱と十分な圧力を使用して重ね合わせた領域を縫い合せて十分な縫い合わせ強度を与える工程を含む。ポリマー組成物は接着剤無しでも十分な自己接着性を有する。

以下の分析方法は、詳細な説明及び実施例で報告された性質を決定するのに使用されたものである。

【0023】

性質

方法

メルトインデックス（MFR "L"） ASTM D1228、条件L（230、2.16kg）。

エチレン%（質量）

I.R.分光器。

10

20

30

40

50

1 - ブテン% (質量)	I . R . 分光器。	
固有粘度	テトラヒドロナフタレン中、135 で。	
ショアD硬度	ASTM D2240。	
曲げ弾性率 (23 で)	ASTM D730M (3時間後)。	
引張り弾性率	ASTM D882 (100 μmのキャストフィルムについて、5 mm / 分の速度で)。	10
2%割線モジュラス	ASTM D628 : 1 mmの押し出しシートについて、25.4 mm x 152.4 mm (1 x 6) ダイカット、伸び計無し、試験速度25.4 mm / 分 (1 / mm)、試験温度23、-40 及び85 。このテストは材料の剛性を特徴付けるものである。	
【0024】 破断点及び降伏点引張り強度	1) ASTM D882、3時間後、100 μmのキャストフィルムについて、試験速度50 mm / 分、 2) ASTM D638、1 mmの押し出しシートについて、試験速度50 mm / 分、23 で。タイプIVのダイカット、伸び計無し。-40 でのテストでは、環境室とD1822タイプSの試験片が使用された。	20
破断点及び降伏点伸び	1) ASTM D882、3時間後、100 μmのキャストフィルムについて、試験速度50 mm / 分、 2) ASTM D638、1 mmの押し出しシートについて。タイプIVのダイカット、伸び計無し。-40 でのテストでは、環境室とD1822タイプSの試験片が使用された。	30
強靱性	ASTM D638、1 mmの押し出しシートについて、試験温度は23 と -40 。強靱性は応力 - 歪み曲線下の面積として定義される。	40
引裂き抵抗性	ASTM D1004、試験速度50 mm / 分、試験温度23 。V形状ダイカット試験片が使用された。	
軸方向CLTE	ASTM E831 - 86、測定前にサンプルは120 のTMA (熱機械分析) 装置中で10分間状態調節されて、射出成形による試験片 (厚さ2.5 mm、長さ10 mm) に導入された応力を消去した。次いで、0 ~ 45 の温度範囲で、3 / 分の走査速度で、フラットプロ	50

ープ（直径 3.66 mm）の下で、1 mN の荷重で膨張が測定された。

表面積

B. E. T. .

空隙率

B. E. T. .

嵩密度

D I N 5 3 1 9 4 .

【 0 0 2 5 】

室温でのキシレン溶解度の決定（質量％）

10

2.5 g のポリマーを 250 ml のキシレンに、135 で、攪拌下で溶解した。20 分後、溶液を攪拌しながら 25 に冷却し、次いで、30 分間静置した。

沈殿物をろ紙で濾過し、溶液を窒素流下で蒸発させ、残さを真空下で 80 で乾燥させ一定質量とした。次いで、室温でキシレンに可溶性ポリマーの質量割合を計算した。室温でキシレンに不溶性ポリマーの質量割合は、ポリマーのアイソタクチック指数とみなした。この値は、沸騰 n - ヘプタンで抽出して決定されるアイソタクチック指数（定義によれば、ポリプロピレンのアイソタクチック指数と同等である）に実質的に相当した。

敢えて特定しない限り、様々な物理 - 機械的分析に掛けられるサンプルは、サンプルをイルガノックス R 1010（ヒンダードフェノール安定剤）（0.05 質量％）とイルガフォス 168（ホスファイト安定剤）（0.1 質量％）で安定化し、210 で二軸ベル 20
ストルフ押出機（バレル直径 25 mm）でサンプルをペレット化した後に、ネグリ & ボッシ射出プレス 90 の使用によって成形された。

条件は次の通りであった：

【 0 0 2 6 】

溶融温度：220

金型温度：60

射出時間：9 秒

冷却時間：15 秒。

試験用のプラークの寸法は 127 x 127 x 2.5 mm であった。これらのプラークから C - タイプのダンベルを切り出し、500 mm / 分のヘッド速度で引張り強度試験に掛けた。又、曲げ弾性率とショア D 硬度用の試験片もこれらのプラークから切り出した。全ての試験片は、伸展面に平行に、従って、流れ方向に垂直に切り出された。

30

【実施例】

【 0 0 2 7 】

実施例 1 及び 2

触媒系の調製

MgCl₂ · 3C₂H₅OH 付加体を含む触媒成分を次の様に調製した。

28.4 g の無水 MgCl₂、49.5 g の純粋無水エタノール、100 ml の ROL OB/30 ワセリン油及び 100 ml のシリコン油（粘度 350 cps）を、温度調節された浴に 40
浸されたフラスコに、120 で、攪拌下で、不活性雰囲気中で導入して MgCl₂ を完全に溶解した。次いで、混合物を、熱い内に、常に不活性雰囲気の下で、150 ml のワセリン油と 150 ml のシリコン油を含む、加熱ジャケットを備えた 150 ml の容器に移した。混合物を攪拌しながら 120 に維持した。攪拌は、ハンケ & クンケル K.G. の Ika
Werke Ultra Turrax T-45N 攪拌機で行われた。前記攪拌は 3 分間、3000 rpm で続けられた。混合物を、攪拌され冷却されている無水 n - ヘプタン 1000 ml を含む 2 リットル容器に入れた。最終温度は 0 を超えなかった。この様にして得られた MgCl₂ · 3Et
OH の小球体を濾過し、真空下で室温で乾燥した。この方法で得られた乾燥付加体は、次いで、窒素流下で、50 ~ 100 に徐々に増加する温度での加熱により、アルコール含有量が MgCl₂ の 1 モル当り 1.1 モルとなるまで脱アルコールされた。

50

この様にして得られた一部脱アルコレートされた付加体は $11.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積と、 0.13 ml/g の空隙率及び 0.564 g/ml の高密度を有していた。

【0028】

得られた付加体 25 g を、 0 で攪拌しながら 625 ml の TiCl_4 に添加した。次いで、混合物を 1 時間で 100 まで加熱した。温度が 40 に達した時に、 Mg/ジイソブチルフタレート のモル比が 8 となる様な量でジイソブチルフタレートを添加した。得られた混合物を 100 で 2 時間以上加熱し、次いで、静置し、液体をホットで吸い上げた。 550 ml の TiCl_4 を添加し、混合物を 120 で 1 時間加熱した。

得られた混合物を静置し、液体をホットで吸い上げた。固体を 60 の無水ヘキサン 200 ml を使用して 6 回洗浄し、室温で無水ヘキサン 200 ml を使用して 3 回以上洗浄した。真空下で乾燥後、存在した固体の空隙率は 0.383 ml/g であり、表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0029】

一般的な重合方法

重合は、ステンレススチール製の流動床反応器で行った。

重合中、各反応器中の気相はガスクロマトグラフィーで連続的に分析され、エチレン、プロピレン及び水素の含有量が決められた。エチレン、プロピレン、 1 -ブテン及び水素は、重合の過程において気相中のそれらの濃度が一定になる様に、モノマーの流れを測定し及び/又は調節する装置を使用して供給された。

操作は三段階の連続であり、各段階は気相でのモノマーの重合を含むものであった。

プロピレンは、 80 リットルのステンレススチールループ反応器で、液体プロパン中で、初期温度 20 で、 30 分間、 30 Kg/h のプロピレン供給量で、上述の様にして調製された固体成分 (26 g/h) と、 10% ヘキサン中の $75 \sim 80 \text{ g/h}$ の Al-トリエチル (TEAL) 溶液と適量のジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) の混合物 (TEAL/DCPMS の質量比は 5 であった) を含む触媒系の存在下で重合された。この触媒は上述の方法によって調製された。

第1段階 - この様にして得られたプレポリマーを、温度 60 で圧力 14 バール (ゲージ圧) の第1の気相反応器中に排出した。その後、水素、プロピレン、エチレン及び不活性ガスが、表1に示される気相の組成を得る為に表1に示される比と量で供給され、表1に示される時間の間重合が行われた。

【0030】

第2段階 - 様々な分析を行う為にサンプルを取出した後、第1段階で得られたポリマーを、温度 60 で圧力 18 バール (ゲージ圧) の第2の反応器中に放出した。その後、水素、プロピレン、エチレン及び不活性ガスが、表1に示される気相の組成を得る為に表1に示される比と量で供給され、表1に示される時間の間重合が行われた。

第3段階 - 様々な分析を行う為にサンプルを取出した後、第2段階で得られたポリマーを、温度 75 で圧力 14 バール (ゲージ圧) の第3の反応器中に放出した。その後、水素、エチレン、 1 -ブテン及び不活性ガスが、表1に示される気相の組成を得る為に表1に示される比と量で供給され、表1に示される時間の間重合が行われた。

重合の最後に、粒状のポリマーが、大気圧で、残留モノマーをストリップする為に向流の蒸気が供給されている容器中に放出された。その後、ポリマーは、ポリマーの乾燥の為に向流の窒素が $80 \sim 90$ で供給されている容器中に放出された。

上記方法で使用された操作条件及びそれから得られたポリマー組成物について行われた分析の結果が、それぞれ表1及び2に示される。

【0031】

実施例3～5

重合段階で以下の条件が使用された以外は、実施例1の重合方法を繰返した。

第1段階では、重合は、温度 60 で圧力 14 バール (ゲージ圧) で、表1に示される時間で行われ、

第2段階では、重合は、温度 60 で圧力 18 バール (ゲージ圧) で、表1に示される

10

20

30

40

50

時間で行われ、そして、

第3段階では、重合は、温度77で圧力14バール(ゲージ圧)で、表1に示される時間で行われた。

上記方法で使用された操作条件及びそれから得られたポリマー組成物について行われた分析の結果が、それぞれ表1及び2に示される。

実施例6及び7

重合段階で以下の条件が使用された以外は、実施例1の重合方法を繰返した。

第1段階では、重合は、温度60で圧力14バール(ゲージ圧)で、表1に示される時間で行われ、

10

第2段階では、重合は、温度60で圧力18バール(ゲージ圧)で、表1に示される時間で行われ、そして、

第3段階では、重合は、温度80で圧力14バール(ゲージ圧)で、表1に示される時間で行われた。

上記方法で使用された操作条件及びそれから得られたポリマー組成物について行われた分析の結果が、それぞれ表1及び2に示される。

20

30

40

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
第1段階 (気相)							
分割量 (質量%)	25	26	21	20	26	22	18
時間 (分)	60	80	93	92	128	140	150
気相中の水素 (モル%)	1.10	1.23	0.09	0.08	0.09	0.02	0.02
気相中のエチレン (モル%)	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
気相中のプロピレン (モル%)	8.6	8.7	7.4	9.0	8.6	9.0	8.9
(A) 中のエチレン含有量 (質量%)	3.4	3.0	3.4	3.5	3.4	3.2	3.1
MFR” L” (g / 10分)	38.4	47.7	7.4	5.7	6.3	2.8	2.9
キシレン溶解度 (質量%)	7.9	8.1	7.0	7.0	7.0	7.3	7.3
第2段階 (気相)							
分割量 (質量%)	35	41	39	37	35	32	36
時間 (分)	25	23	20	20	23	16	16
気相中の水素 (モル%)	0.32	0.34	0.32	0.29	0.31	0.31	0.30
気相中のエチレン (モル%)	11.0	11.7	10.3	10.7	10.7	11.2	11.6
気相中のプロピレン (モル%)	58.1	55.8	53.6	56.9	57.1	55.8	55.7
(B) (1) 中のエチレン 含有量 (質量%)	30	30	27	28	28	28	29
全量エチレン (質量%)	18.9	19.3	18.9	19.3	17.6	17.9	19.9
MFR” L” (合計) (g / 10分)	0.34	0.42	0.22	0.19	0.28	0.24	0.20
(B) (1) のキシレン溶 解度 (質量%)	91	90	91	91	91	91	90
キシレン溶解度 (合計) (質量%)	55.7	57.9	61.6	62.0	55.0	56.0	62.1
溶解キシレンの固有粘度 (dl / g)	4.1	4.3	4.1	4.5	4.1	4.1	4.2
第3段階 (気相)							
分割量 (質量%)	40	33	40	43	39	46	46
時間 (分)	110	100	77	90	115	130	125
気相中の水素 (モル%)	3.30	3.02	8.89	5.34	7.52	8.90	8.66
気相中のエチレン (モル%)	38.6	36.2	42.7	41.9	43.2	43.9	43.2
気相中の1-ブテン (モル%)	26.1	24.8	27.4	27.6	27.7	27.6	26.1
(B) (2) 中の1-ブテン (質量%)	20	21	22	21.5	21	21	21
(B) (2) のキシレン溶 解度 (質量%)	37	35	39	37	40	37	35
(B) (2) の溶解キシレン の固有粘度 (dl / g)	4.2*	1.8*	1.5*	2.1*	1.6*	1.1*	1.00*

* 計算値

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
MFR” L” (g / 10分)	0.23	0.26	0.42	0.33	0.32	0.6	0.4
キシレン溶解度(質量%)	48.1	50.0	56.4	51.1	51.0	47.4	49.5
エチレン含有量(質量%)	43.1	39.1	43.2	45.4	41.0	46.0	47.0
1-ブテン含有量(質量%)	7.8	7.4	9.2	8.7	8.5	10.0	9.9
溶解キシレンの固有粘度 (dl / g)	4.16	3.67	3.31	3.76	3.34	3.06	3.18
曲げ弾性率 (MP a)	84	93	52	59	68	60	59
引張り弾性率 (MP a)	75	63	51	63	81	74	60
破断点引張り強度 (1) (MP a)	26.6	34.5	29.8	34.0	37.0	31.8	29.9
破断点伸び (1) (%)	795	880	746	731	841	831	819
ショアD硬度(° S)	35.8	35.0	30.2	32.4	33.4	31.0	31.6
軸方向CLTE(°C ⁻¹ x 10 ⁻⁵)	12.5	14.3	9.8	10.6	7.6	7.2	8.1

10

【0034】

比較例 1 及び 2

結晶性プロピレン/エチレンコポリマー(A)とプロピレン/エチレンエラストマーコポリマー(B)を含むポリオレフィン組成物を、上述の手順によって比較目的でテストした。

リアクターグレードとして得られたこれらの組成物の特徴は表3に示される。

【表 3】

	比較例 1	比較例 2
プロピレン/エチレンコポリマー(A) (質量%)	31	33
(A)中のエチレン(質量%)	3.2	3.8
(A)のキシレン溶解度(質量%)	6.0	5.5
プロピレン/エチレンコポリマー(B) (質量%)	69	67
(B)中のエチレン(質量%)	27	28
エチレン含有量(質量%)	19.6	20.0
キシレン溶解度(合計)(質量%)	64.0	62.5
溶解キシレンの固有粘度 (dl / g)	3.2	3.2
MFR” L” (g / 10分)	0.6	0.45
曲げ弾性率 (MP a)	80	89
引張り弾性率 (MP a)	52	55
破断点引張り強度 (1) (MP a)	23.9	24.0
破断点伸び (1) (%)	740	700
ショアD硬度(° S)	32.6	33.0

20

30

40

【0035】

上記の結果は、本発明の組成物が、増加する靱性(破断点の引張り強度と破断点の伸び)と共に、極めて良好な可撓性を示す事を証明するものである。

屋根用途テスト

50

以下の特徴付け、即ち屋根用途の為の特定化が、上記の実施例で得られた組成物について行われた。

【 0 0 3 6 】

サンプルの調製と特徴付け

一軸スクリー 1 . 2 5 インチキリオン (Killion) の一軸スクリー押出機で、2 3 0 に設定されたバレル温度で、ホスファイト (イルガフォス 1 6 8)、立体障害フェノール (イルガノックス 1 0 1 0) 及び酸補足剤としてのステアリン酸カルシウムを使用して、テストされるポリマー組成物を熔融加工の為に安定化させた。このコンパウンド化組成物を、次いで、1 . 5 インチ一軸スクリーキリオン (Killion) シート押出機で、1 0 mm x 2 0 0 mm 幅のシートに押出した。シートサンプルを、ASTM D 6 3 8 のタイプ IV の引張り試験片に打ち抜いた。引張り特性は、インストロン引張り試験機を使用し、5 0 0 mm / 分のクロスヘッド速度で測定された。

上記の測定結果は以下の表 4 に示される。

【 0 0 3 7 】

【表 4】

性質	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2
テスト温度 2 3 °C								
破断点引張り強度 (2) (MPa)	26.8	24.3	20.6	24.3	25.1	21.7	22.3	18.3
破断点伸び (2) (%)	1480	1495	1485	1500	1585	1500	1520	1445
降伏点伸び (2) (%)	24	25	25	28	26	24	26	22
強靱性 (Mpa)	198	191	158	182	201	168	174	144
引裂き抵抗 (N/mm)	72	70	63	68	70	67	63	63
2 % 割線モジュラス (MPa)	71	77	58	65	71	66	61	78
テスト温度 - 4 0 °C								
破断点引張り強度 (2) (MPa)	33	27	23	27	24	25	24	24
破断点伸び (2) (%)	678	573	541	550	593	599	614	271
強靱性 (Mpa)	149	128	102	121	121	117	122	47
2 % 割線モジュラス (Mpa)	540	462	442	425	456	372	513	464

【 0 0 3 8 】

上記の結果は、当該技術分野で公知のポリオレフィン組成物と比較して、引張り強度、強靱性及び引裂きにおいて相当する増加を伴う本発明の組成物の可撓性における改善を証明するものである。

ホットエア溶接性テスト

ホットエア溶接性テストは、単一積層屋根用途の為の特定のテストである。溶接部は、シートシートの 2 5 . 4 mm 幅面積を重ね合わせて形成された。温度調節されたホットエアを二つのシートの界面に吹き付けた。速度或いは加熱時間を調節すると同時に、界面に

10

20

30

40

50

おける結合圧力も調節した。このテストは、ライスター(Leister) X 8 4 精密ホットエアウエルダーを使用して、1 mmの押し出しシートで行った。溶接手段の評価を用意する為にテストされた溶接温度は、275、345及び415で、溶接速度は1.3 m/分であった。

剥離テストは、ホットエア溶接部について、23で、25 mmの切り出し片を使用して、剥離強度と破壊点での伸びを測定して行った。破壊状態は破壊した試験片の目視で評価した。表5は上記テストの結果を示す。

【0039】

【表5】

性質	実施例 1	実施例 3
ホットエアテスト 275℃		
剥離強度 (N)	173	178
伸び (%)	749	1203
破壊状態	シート破壊	シート破壊
ホットエアテスト 345℃		
剥離強度 (N)	151	182
伸び (%)	980	1655
破壊状態	シート破壊	シート破壊
ホットエアテスト 415℃		
剥離強度 (N)	187	173
伸び (%)	877	1106
破壊状態	シート破壊	シート破壊

10

20

ここに開示された本発明のその他の特徴、利点及び実施態様は、先の開示を読む事によって当業者には容易に明らかとなる事であろう。この点について、本発明の特定の実施態様が極めて詳細に記述されたが、これらの実施態様の変更及び変化は、記述され且つクレームされた本発明の精神と範囲から逸脱する事なく行う事ができる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (72)発明者 グロゴフスキー トッド
アメリカ合衆国 ミシガン州 48864 オケモス ヴァイスロイ ロード 3818
- (72)発明者 ブタラ ロバート ジー
アメリカ合衆国 デラウェア州 19707 ホッケシン キングス グラント ロード 25
- (72)発明者 ハン チュン ワイ
アメリカ合衆国 デラウェア州 19808 ウィルミントン ベリー ドライヴ 127
- (72)発明者 エニス ジェラルド ジョン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19363 オックスフォード オックスフォード ロード
153
- (72)発明者 ゴベルティ パオロ
イタリア イ - 44049 ヴィジャラノ マイナルダ ヴィア フォンド レノ 53

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開2002-523536(JP,A)
特開平11-255985(JP,A)
特開平07-082434(JP,A)
特開平07-026084(JP,A)
特開平03-205439(JP,A)
特開平03-163143(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 23/00-36
C08F 4/00-82