

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6257613号  
(P6257613)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

|              |           |            |
|--------------|-----------|------------|
| (51) Int.Cl. |           | F I        |
| CO8L 23/16   | (2006.01) | CO8L 23/16 |
| CO8L 23/10   | (2006.01) | CO8L 23/10 |
| CO8L 61/00   | (2006.01) | CO8L 61/00 |

請求項の数 15 (全 32 頁)

|               |                               |           |                       |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-520168 (P2015-520168)  | (73) 特許権者 | 502141050             |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年3月15日(2013.3.15)         |           | ダウ グローバル テクノロジーズ エル   |
| (65) 公表番号     | 特表2015-522089 (P2015-522089A) |           | エルシー                  |
| (43) 公表日      | 平成27年8月3日(2015.8.3)           |           | アメリカ合衆国 ミシガン州 48674   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2013/032487             |           | , ミッドランド, ダウ センター 204 |
| (87) 国際公開番号   | W02014/003857                 |           | 0                     |
| (87) 国際公開日    | 平成26年1月3日(2014.1.3)           | (74) 代理人  | 100092783             |
| 審査請求日         | 平成28年3月3日(2016.3.3)           |           | 弁理士 小林 浩              |
| (31) 優先権主張番号  | 61/665,982                    | (74) 代理人  | 100120134             |
| (32) 優先日      | 平成24年6月29日(2012.6.29)         |           | 弁理士 大森 規雄             |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100114409             |
|               |                               |           | 弁理士 古橋 伸茂             |
|               |                               | (74) 代理人  | 100104282             |
|               |                               |           | 弁理士 鈴木 康仁             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性加硫物のためのエチレン/ $\alpha$ オレフィン/非共役ポリエン系組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも以下の成分：

A) エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体であって、

i) 35以上のレオロジー比(190 で  $V_{0.1} / V_{100}$ )、

ii) 200,000g/mol以上の重量平均分子量(Mw)、および

iii) 7未満のCCDB(化学組成分布幅)の特性を有する、エチレン /

オレフィン / 非共役ポリエン共重合体と、

B) 熱可塑性高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

前記共重合体が配合油を含む、組成物。

【請求項 2】

前記エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体が60以上のムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 125)を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体が前記共重合体の重量に基づき55~72重量パーセントのエチレンを含む、請求項1または請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体が3.5以下のMWDを有する、請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記共重合体が、 $^{13}\text{C}$  NMRによって測定される、 $19.5\text{ ppm} \sim 22.0\text{ ppm}$ の総積分面積の3パーセントより大きい、 $21.3\text{ ppm} \sim 21.8\text{ ppm}$ のピーク面積を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

A) 第1の組成物であって、

a) 第1のエチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、

b) 第2のエチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、を含み、

i)  $3.5$ 以下のMWD、

ii)  $60$ 以上のムーニー粘度 (ML(1+4, 125))、

iii)  $7 \sim 15$ のCCDBの特性を有する、第1の組成物と、

B) 熱可塑性高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

前記第1の共重合体および前記第2の共重合体が配合油を含む、組成物。

10

## 【請求項 7】

前記第1の組成物が $35$ 以上のレオロジー比 ( $190$  で  $V0.1 / V100$ ) を有する、請求項6に記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記第1の共重合体と前記第2の共重合体との間のエチレン含有量の絶対差が $5 \sim 10$ 重量パーセントである、請求項6または請求項7に記載の組成物。

20

## 【請求項 9】

前記第1の組成物が $200,000\text{ g/mol}$ 以上の重量平均分子量 (Mw) を有する、請求項6～8のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記第1の組成物が、 $^{13}\text{C}$  NMRによって測定される、 $19.5\text{ ppm} \sim 22.0\text{ ppm}$ の総積分面積の3パーセントより大きい、 $21.3\text{ ppm} \sim 21.8\text{ ppm}$ のピーク面積を有する、請求項6～9のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項 11】

成分Bの前記熱可塑性高分子がプロピレン系高分子である、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物。

30

## 【請求項 12】

成分Cの前記加硫剤がフェノール樹脂から成る群から選択される、請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項 13】

請求項1～12のいずれか1項に記載の組成物から形成された、架橋組成物。

## 【請求項 14】

請求項1～13のいずれか1項に記載の組成物から形成された少なくとも1つの成分を含む、物品。

## 【請求項 15】

射出成形部品、ガasket、靴の部品、およびチューブから成る群から選択される、請求項14に記載の物品。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【背景技術】

## 【0001】

関連出願への参照

この出願は、 $2012$ 年 $6$ 月 $29$ 日に出願された、米国仮特許出願第 $61/665,982$ 号の利益を主張する。

## 【0002】

架橋ゴムと熱可塑性物質のブレンド物から形成された熱可塑性加硫物 (「TPV」) は、当技術分野で知られている。TPVは、形態学的には、連続的な熱可塑性マトリックス

50

中に微細分散した、微小サイズの、ゴム粒子の存在によって特徴付けられる。ゴム相は、通常は、動的加硫プロセスによって、適切な硬化剤と加硫される。TPV材料は、従来の非加硫の熱可塑性エラストマー(TPE)と比較して、耐熱性、耐油性、および弾性回復などの良好な特性を示す。TPV材料は、熱硬化性ゴムと比較して、熱可塑性加工性および再利用性の利点を有する。TPVはまた、様々な用途で、熱硬化性ゴムと軟質PVC(塩化ビニル)両方の代替品として幅広い支持を得ている。

#### 【0003】

TPVの物理的特性は、ゴム相、熱可塑性相の性質、硬化レベル、および増量剤の存在などの、分子構造を含む多くの因子によって影響される。なかでも、ゴム相の選択は、TPVの最終的特性に最も大きな影響を有すると考えられる。エチレンプロピレンジエン(EPM)エラストマーは、TPVの形成物において最も広く使用されているゴムである。モノマー含有量、分子量、分子量分布、ジエン含有量、および長鎖分枝(LCB)のレベルのようなEPMの分子微細構造の特徴は、TPVの最終的な物理特性に大きな影響を与える。ゴム相の改善された分散を有する新しいTPVの形成物が必要である(ゴム相のより均一な分散となり、ゴム粒子の界面面積は増加と伴いより小さくなる)。

#### 【0004】

国際公開第WO2009/123609号は、熱可塑性加硫物を調製するプロセスを開示しており、当該プロセスは、オレフィン系共重合体ゴムを反応器に投入することと、熱可塑性樹脂、油、および硬化系をゴムに関して同時にまたは連続して反応器に投入することと、ゴム、熱可塑性樹脂、油、および硬化系を溶融混合することと、ゴムを動的に加硫することと、を含む。オレフィン系共重合体ゴムは、a)多様な分子量、b)0.8を超える平均分岐指数、c)ゴム100重量部当たり油10重量部未満を含む、d)ゴム100重量部当たり非ゴム微粒子1重量部未満を含む、およびe)8mm未満の粒子サイズを有する顆粒の形態であることを特徴とする。

#### 【0005】

米国公開第2008/0033089号は、ゴム100重量部当たり熱可塑性樹脂約20~約300重量部、ゴム100重量部当たり追加の油約30~約250重量部の動的硬化ゴムを含む熱可塑性加硫物組成物を開示している。ゴムは、硬化剤で硬化された多様な高分子組成物を含む。多様な高分子組成物は、それぞれがエチレン、C3~C10オレフィン、および非共役ジエンから成る第1の高分子留分の45から75重量パーセント、および第2の高分子留分の25から55重量パーセントを含む。高分子留分は、ツイーグラーナッタ触媒系を用いて重合され、第1の高分子留分は、約150ML(125で1+4)以上のムーニー粘度を有し、第2の高分子留分は、約20ML~約120MLのムーニー粘度を有し、およびエキステンダー油の約10phr~約50phrである。

#### 【0006】

追加のTPVおよび/または他の形成物は、以下に記載されている。米国特許第7655727号、米国特許第6121383号、米国特許第4130535号、米国特許第4311628号、米国特許第4593062号、米国特許第2007/0129493A1号、米国特許第2006/0199910A1号(現在は米国特許第7579408号)、および欧州特許第0751182B1号。

#### 【0007】

しかしながら、上記のように、ゴムの改善された分散を有する新しいTPVが必要とされている。改善された低温油保持、および改善された表面品質を有するTPV形成物がさらに必要である。これらの必要性は以下の発明によって満たされてきた。

#### 【発明の概要】

#### 【0008】

本発明は、少なくとも以下の成分、

- A) エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体であって、
  - i) 35以上のレオロジー比(190でV0.1/V100)、
  - ii) 200,000g/モル以上の重量平均分子量(Mw)、および

10

20

30

40

50

iii) 7未満のCCDB (化学組成分布幅)、の特性を有する、エチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、

B) 熱可塑性高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

該共重合体が配合油を含む、組成物を提供する。

【0009】

本発明は、

A) 第1の組成物であって、

a) 第1のエチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、

b) 第2のエチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、を含み、

i) 3.5以下のMWD、

ii) 60以上のムーニー粘度 (ML (1+4, 125) )、

iii) 7~15のCCDBの特性を有する、第1の組成物と、

B) 熱可塑性樹脂高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

第1の共重合体および第2の共重合体が配合油を含む、組成物もまた提供する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

上記のように、本発明は、少なくとも下記の成分、

A) エチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体であって、

i) 35以上のレオロジー比 (190 でV0.1/V100) 、

ii) 200,000g/モル以上の重量平均分子量 (Mw) 、および

iii) 7未満のCCDB (化学組成分布幅) の特性を有する、エチレン/

オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、

B) 熱可塑性高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

該共重合体が配合油を含む、組成物を提供する。

本発明は、以下の発明を含む。

[1]

少なくとも以下の成分：

A) エチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体であって、

i) 35以上のレオロジー比 (190 でV0.1/V100) 、

ii) 200,000g/モル以上の重量平均分子量 (Mw) 、および

iii) 7未満のCCDB (化学組成分布幅) の特性を有する、エチレン/

オレフィン/非共役ポリエン共重合体と、

B) 熱可塑性高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

前記共重合体が配合油を含む、組成物。

[2]

前記エチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体が60以上のムーニー粘度 (ML 1+4, 125) を有する、[1]に記載の組成物。

[3]

前記エチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体が前記共重合体の重量に基づき55~72重量パーセントのエチレンを含む、[1]または[2]に記載の組成物。

[4]

前記エチレン/ オレフィン/非共役ポリエン共重合体が3.5以下のMWDを有する、[1]~[3]のいずれかに記載の組成物。

[5]

前記共重合体が、<sup>13</sup>C NMRによって測定される、19.5ppm~22.0ppmの総積分面積の3パーセントより大きい、21.3ppm~21.8ppmのピーク面

10

20

30

40

50

積を有する、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか 1 項に記載の組成物。

[ 6 ]

A ) 第 1 の組成物であって、

a ) 第 1 のエチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体と、

b ) 第 2 のエチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体と、を含み、

i ) 3 . 5 以下の MWD、

i i ) 6 0 以上のムーニー粘度 ( ML ( 1 + 4 , 1 2 5 ) )、

i i i ) 7 ~ 1 5 の C C D B の特性を有する、第 1 の組成物と、

B ) 熱可塑性高分子と、

C ) 加硫剤と、を含み、

前記第 1 の共重合体および前記第 2 の共重合体が配合油を含む、組成物。

[ 7 ]

前記第 1 の組成物が 3 5 以上のレオロジー比 ( 1 9 0 で  $V 0 . 1 / V 1 0 0$  ) を有する、[ 6 ] に記載の組成物。

[ 8 ]

前記第 1 の共重合体と前記第 2 の共重合体との間のエチレン含有量の絶対差が 5 ~ 1 0 重量パーセントである、[ 6 ] または [ 7 ] に記載の組成物。

[ 9 ]

前記第 1 の組成物が 2 0 0 , 0 0 0 g / モル以上の重量平均分子量 ( Mw ) を有する、[ 6 ] ~ [ 8 ] のいずれか 1 項に記載の組成物。

[ 1 0 ]

前記第 1 の組成物が、 $^{13}C$  NMR によって測定される、1 9 . 5 p p m ~ 2 2 . 0 p p m の総積分面積の 3 パーセントより大きい、2 1 . 3 p p m ~ 2 1 . 8 p p m のピーク面積を有する、[ 6 ] ~ [ 9 ] のいずれか 1 項に記載の組成物。

[ 1 1 ]

成分 B の前記熱可塑性高分子がプロピレン系高分子である、[ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれか 1 項に記載の組成物。

[ 1 2 ]

成分 C の前記加硫剤がフェノール樹脂から成る群から選択される、[ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれか 1 項に記載の組成物。

[ 1 3 ]

[ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれか 1 項に記載の組成物から形成された、架橋組成物。

[ 1 4 ]

[ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれか 1 項に記載の組成物から形成された少なくとも 1 つの成分を含む、物品。

[ 1 5 ]

プロファイル、射出成形部品、ガスケット、靴の部品、およびチューブから成る群から選択される、[ 1 4 ] に記載の物品。

【 0 0 1 1 】

本発明の組成物は、本明細書に記載の 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【 0 0 1 2 】

レオロジー比 ( 1 9 0 で  $V 0 . 1 / V 1 0 0$  ) は、純高分子 ( 油なし、増量剤なし ) のものであり、高分子は通常 1 つ以上の抗酸化剤および / または他の安定剤で安定化される。

【 0 0 1 3 】

—実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、エチレン / オレフィン / ジエン共重合体 ( E A O D M ) である。さらなる実施形態において、共重合体は、エチレン / プロピレン / ジエン三元重合体 ( E P D M ) である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( E N B ) である。

【 0 0 1 4 】

10

20

30

40

50

－実施形態において、配合油は、10～200、さらに15～100、およびさらに20～50PHRまで（エチレン/オレフィン/非共役ポリエンの100重量部にに基づく）の量で存在する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

【0015】

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、重量平均分子量（Mw）が250,000g/モル以上、さらに300,000g/モル以上、さらに350,000g/モル以上、さらに400,000g/モル以上である。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

10

【0016】

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、重量平均分子量（Mw）が1,000,000g/モル以下、さらに800,000g/モル以下、さらに600,000g/モル以下である。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体ターポリマーである。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

【0017】

20

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、重量平均分子量（Mw）が200,000～325,000g/モルを有する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

【0018】

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、6以下、さらに5以下のCCDBを有する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらに、エチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

30

【0019】

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、60以上、さらに80（ML1+4、125）以上のムーニー粘度を有する。ムーニー粘度は、純高分子（油なし、増量剤なし）のものであり、高分子は通常、1つ以上の抗酸化剤および/または他の安定剤で安定化される。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

【0020】

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、共重合体の重量に基づいて、55～72重量パーセントのエチレン、さらに60～70重量パーセントのエチレン、およびさらに60～66重量パーセントのエチレンを含む。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。

40

【0021】

－実施形態において、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体は、共重合体の重量に基づいて、55～70重量パーセントのエチレン、さらに55～68重量パーセントのエチレン、およびさらに58～66重量パーセントのエチレンを含む。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、およびさらにエチレン/プロピレン/ジ

50

エン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0022】

－実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、共重合体の重量に基づいて、1 ~ 8 重量パーセントのポリエン、さらに2 ~ 7 重量パーセントのポリエン、およびさらに3 ~ 6 重量パーセントのポリエンを含む。さらなる実施形態において、ポリエンはジエンである。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0023】

－実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、4 . 0 以下、さらに3 . 5 以下のMWDを有する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、さらにエチレン / プロピレン / ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0024】

－実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、13CNMRによって測定される、19 . 5 ppm ~ 22 . 0 ppmの総積分面積の3パーセントより大きい21 . 3 ppm ~ 21 . 8 ppm、さらに5パーセント以上、およびさらに7パーセント以上のピーク面積を有する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、さらにエチレン / プロピレン / ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0025】

－実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、13CNMRによって測定される、19 . 5 ppm ~ 22 . 0 ppmの総積分面積の、7パーセントより大きい21 . 3 ppm ~ 21 . 8 ppm、さらに8パーセント以上、およびさらに9パーセント以上のピーク面積を有する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、さらにエチレン / プロピレン / ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0026】

－実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、組成物の重量に基づいて、40重量パーセントより大きい、さらに50重量パーセント以上、およびさらに60重量パーセント以上の量で存在する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、さらにエチレン / プロピレン / ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0027】

－実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、組成物の重量に基づいて、50重量パーセントより大きい、さらに60重量パーセント以上、およびさらに70重量パーセント以上の量で存在する。さらなる実施形態において、共重合体はEAODMであり、さらにエチレン / プロピレン / ジエン（EPDM）三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン（ENB）である。

【0028】

エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体、さらにEAODM、さらにEPDMは、本明細書に記載された2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0029】

－実施形態において、熱可塑性高分子は、組成物の重量に基づいて、60重量パーセント未満、さらに50重量パーセント以下、およびさらに40重量パーセント以下の量で存在する。

10

20

30

40

50

## 【0030】

一実施形態において、熱可塑性高分子は、組成物の重量に基づいて、50重量パーセント未満、さらに40重量パーセント以下、およびさらに30重量パーセント以下の量で存在する。

## 【0031】

一実施形態において、成分Bの熱可塑性高分子は、プロピレン系高分子である。

## 【0032】

本発明は、

A) 第1の組成物であって、

a) 第1のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体と、

b) 第2のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体と、を含み、

i) 3.5以下のMWD、

ii) 60以上のムーニー粘度(ML(1+4, 125))、

iii) 7~15のCCDBの特性を有する、第1の組成物と、

B) 熱可塑性高分子と、

C) 加硫剤と、を含み、

第1の共重合体および第2の共重合体が配合油を含む、組成物もまた提供する。

## 【0033】

本発明の組成物は本明細書に記載された2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

## 【0034】

第1のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体は、ムーニー粘度、MWD、レオロジー比、エチレン含有量、および/またはポリエン含有量を含むがそれらに限定されない1つ以上の特性において、第2のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体と異なる。

## 【0035】

一実施形態において、第1および第2のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体は、それぞれ独立して、エチレン/ オレフィン/ ジエン共重合体(EAODM)である。さらなる実施形態において、各共重合体は独立して、エチレン/ プロピレン/ ジエン三元共重合体(EPDM)である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)である。

## 【0036】

一実施形態において、配合油は、10~200、さらに15~100、およびさらに20~50PHRの量で存在する(第1のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエンと第2のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエンの合計の100重量部に基づいて)。さらなる実施形態において、各共重合体は、独立してEAODMであり、およびさらにエチレン/ プロピレン/ ジエン(EPDM)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)である。

## 【0037】

ムーニー粘度は、純高分子(油なし、増量剤なし)のもので、高分子は通常、1つ以上の抗酸化剤および/または他の安定剤で安定化される。

## 【0038】

一実施形態において、第1の組成物は、80(ML1+4, 125)以上のムーニー粘度を有する。さらなる実施形態において、第1および第2の重合体は、独立してEAODMであり、およびさらにエチレン/ プロピレン/ ジエン(EPDM)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)である。

## 【0039】

一実施形態において、第1の組成物は、35以上、さらに40以上のレオロジー比(190でV0.1/V100)を有する。レオロジー比(190でV0.1/V100)は純高分子(油なし、増量剤なし)のものであり、高分子は通常、1つ以上の抗酸化剤

10

20

30

40

50



および/または他の安定剤で安定化される。さらなる実施形態において、第1のおよび第2の重合体は、それぞれが独立してE A O D Mであり、さらにエチレン/プロピレン/ジエン(E P D M)三元重合である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(E N B)である。

【0040】

一実施形態において、第1の組成物は、200,000g/モル以上の重量平均分子量(Mw)を有する。さらなる実施形態において、第1および第2の共重合体は、それぞれ独立してE A O D Mであり、さらにエチレン/プロピレン/ジエン(E P D M)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(E N B)である。

10

【0041】

一実施形態において、第1の組成物は、250,000g/モル以上、さらに300,000g/モル以上、さらに350,000g/モル以上、さらに400,000g/モル以上重量平均分子量(Mw)を有する。さらなる実施形態において、第1および第2の共重合体は、それぞれ独立してE A O D Mであり、さらにエチレン/プロピレン/ジエン(E P D M)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(E N B)である。

【0042】

一実施形態において、第1の組成物は、1,000,000g/モル以下、800,000g/モル以下、600,000g/モル以下の重量平均分子量(Mw)を有する。さらなる実施形態において、第1および第2の共重合体は、それぞれ独立してE A O D Mであり、さらにエチレン/プロピレン/ジエン(E P D M)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(E N B)である。

20

【0043】

一実施形態において、第1の組成物は、200,000~325,000g/モルの重量平均分子量(Mw)を有する。さらなる実施形態において、第1および第2の共重合体は、それぞれ独立してE A O D Mであり、さらにエチレン/プロピレン/ジエン(E P D M)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(E N B)である。

【0044】

一実施形態において、第1の組成物は、<sup>13</sup>C N M Rによって測定される、19.5ppm~22.0ppmの合計積分面積の3パーセントより大きい、さらに5パーセント以上、およびさらに7パーセント以上、21.3ppm~21.8ppmのピーク面積を有する。さらなる実施形態において、第1および第2の共重合体は、それぞれ独立してE A O D Mであり、さらにエチレン/プロピレン/ジエン(E P D M)三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン(E N B)である。

30

【0045】

第1の組成物は、本明細書に記載したように、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

40

【0046】

第1のエチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体、さらにE A O D M、およびさらにE P D Mは、本明細書に記載したように、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0047】

第2のエチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体、さらにE A O D M、およびさらにE P D Mは、本明細書に記載したように、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0048】

一実施形態において、成分Bの熱可塑性高分子はプロピレン系高分子である。

50

## 【 0 0 4 9 】

本明細書に記載した以下の実施形態および説明は、すべての本発明の組成物に適用される。

## 【 0 0 5 0 】

一実施形態において、加硫剤は、フェノール樹脂から成る群から選択される。

## 【 0 0 5 1 】

一実施形態において、加硫剤は、組成物の重量に基づいて、0.1～5重量パーセントの量で存在する。

## 【 0 0 5 2 】

本発明はまた、本明細書に記載の本発明の組成物から形成される架橋組成物を提供する

10

## 【 0 0 5 3 】

一実施形態において、本発明の組成物はさらに増量剤を含む。適した増量剤は、粘土、CaCO<sub>3</sub>、タルク、および鉱物繊維を含むがこれらに限定されない。

## 【 0 0 5 4 】

一実施形態において、増量剤は、組成物の重量に基づいて、5～30重量パーセントの量で存在する。

## 【 0 0 5 5 】

一実施形態において、本発明の組成物は、少なくとも1つの安定剤を含む。適した安定剤は、AOおよびUV安定剤を含むがこれらに限定されない。

20

## 【 0 0 5 6 】

一実施形態において、組成物の重量に基づいて、少なくとも1つの安定剤が0.1～1重量パーセントの量で存在する。

## 【 0 0 5 7 】

本発明はまた、本明細書に記載の本発明の組成物から形成される、少なくとも1つの成分から成る物品を提供する。さらなる実施形態において、本物品は、プロファイル、射出成形部品、ガasket、靴の部品、およびチューブから成る群から選択される。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の組成物は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る

30

## 【 0 0 5 9 】

本発明の物品は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

## 【 0 0 6 0 】

エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体

本明細書に記載の本発明の組成物のためのエチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は（第1および第2の共重合体を含む）、重合形態でのエチレン、オレフィン、および非共役ポリエンを含む。オレフィンの適切な例は、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub> オレフィン、好適にはプロピレンを含む。非共役ポリエンの適切な例は、C<sub>4</sub>～C<sub>40</sub> 非共役ジエンを含む。

## 【 0 0 6 1 】

オレフィンは、脂肪族または芳香族化合物のいずれでもあり得る。オレフィンは、好適にはC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub> 脂肪族化合物、好適にはC<sub>3</sub>～C<sub>16</sub> 脂肪族化合物、そしてより好適にはC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub> 脂肪族化合物である。好適なC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub> 脂肪族 オレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセン、および1-オクテン、そしてより好適にはプロピレンから成る群から選択される。さらなる実施形態において、共重合体は、エチレン / プロピレン / ジエン (EPDM) 三元重合体である。さらなる実施形態において、ジエンは5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) である。

40

## 【 0 0 6 2 】

実例となる非共役ポリエンは、1,4-ヘキサジエンおよび1,5-ヘプタジエンなどの直鎖非環式ジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサ

50

ジエン、6 - メチル - 1 , 5 - ヘプタジエン、7 - メチル - 1 , 6 - オクタジエン、3 , 7 - ジメチル - 1 , 6 - オクタジエン、3 , 7 - ジメチル - 1 , 7 - オクタジエン、5 , 7 - ジメチル - 1 , 7 - オクタジエン、1 , 9 - デカジエン、およびジヒドロミルセンの混合異性体などの分枝鎖非環式ジエン、1 , 4 - シクロヘキサジエン、1 , 5 - シクロオクタジエン、および1 , 5 - シクロドデカジエンなどの単環非環式ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデンなどの多環非環式縮合環および架橋環ジエン、アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、および5 - メチレン - 2 - ノルボルネン ( MNB )、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( ENB )、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、5 - プロペニル - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ( 4 - シクロペンテニル ) - 2 - ノルボルネン、および5 - シクロヘキシリデン - 2 - ノルボルネンなどのシクロアルキルボルネンを含む。ポリエンは、好適には、ENB、ジシクロペンタジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1 , 6 - オクタジエン、および好適には、ENB、ジシクロペンタジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、より好適には、ENBおよびジシクロペンタジエン、およびさらにより好適には、ENBから形成された群から選択される非共役ジエンである。

10

## 【 0 0 6 3 】

一実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、共重合体の重量を基準に重合したエチレンの大部分の量を含む。さらなる実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、エチレン / オレフィン / ジエン共重合体である。さらなる実施形態において、共重合体はEPDMである。さらなる実施形態において、ジエンはENBである。

20

## 【 0 0 6 4 】

一実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、1 . 7 ~ 5 . 0、または2 . 0 ~ 4 . 0、または2 . 5 ~ 3 . 5の分子量分布 ( Mw / Mn ) を有する。さらなる実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、エチレン / オレフィン / ジエン共重合体 ( EAODM ) である。さらなる実施形態において、共重合体はEPDMである。さらなる実施形態において、ジエンはENBである。

## 【 0 0 6 5 】

一実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、60以上、70以上、80以上、90以上の125 でML ( 1 + 4 ) のムーニー粘度を有す。さらなる実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、エチレン / オレフィン / ジエン共重合体である。さらなる実施形態において、共重合体はEPDMである。さらなる実施形態において、ジエンはENBである。

30

## 【 0 0 6 6 】

一実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、500未満、または300未満もしくは同等、または200未満もしくは同等の、125 でML ( 1 + 4 ) のムーニー粘度を有す。さらなる実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、エチレン / オレフィン / ジエン共重合体である。さらなる実施形態において、共重合体はEPDMである。さらなる実施形態において、ジエンはENBである。

40

## 【 0 0 6 7 】

一実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、60 ~ 500、または70 ~ 300、または80 ~ 200の、125 でML ( 1 + 4 ) のムーニー粘度を有す。さらなる実施形態において、エチレン / オレフィン / 非共役ポリエン共重合体は、エチレン / オレフィン / ジエン共重合体である。さらなる実施形態において、共重合体はEPDMである。さらなる実施形態において、ジエンはENBである。

## 【 0 0 6 8 】

ムーニー粘度は、純共重合体のものである ( またはカーボンブラック、および / または油のような増量剤を含有する高分子のための純高分子の算出された粘度 ) 。純高分子は、

50

増量剤なし、油なしの高分子を指す。

【0069】

一実施形態において、エチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体は、着色可能な共重合体である。さらなる実施形態において、エチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体は、エチレン/ オレフィン/ でジエン共重合体である。さらなる実施形態において、共重合体はEPDMである。さらなる実施形態において、ジエンはENBである。

【0070】

エチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

10

【0071】

エチレン/ オレフィン/ ジエン共重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0072】

EPDM三元重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0073】

熱可塑性高分子

熱可塑性高分子は、プロピレン系高分子、エチレン系高分子、およびポリエステルを含むがこれらに限定されない。

20

【0074】

一実施形態において、熱可塑性高分子は、20~150、さらに25~100、およびさらに30~50PHR(エチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエンの100重量部に基づく、または第1のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体、および第2のエチレン/ オレフィン/ 非共役ポリエン共重合体の合計の100重量部に基づく)の量で存在する。

【0075】

一実施形態において、熱可塑性高分子は、10,000~1,000,000g/モル、さらに20,000~500,000g/モル、およびさらに50,000~300,000g/モルの重量平均分子量(Mw)を有する。

30

【0076】

熱可塑性高分子は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0077】

一実施形態において、熱可塑性高分子は、プロピレン系高分子である。適切なプロピレン系高分子は、ポリプロピレン単独重合体、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/オレフィン共重合体、および耐衝撃性が改質されたポリプロピレンを含むがこれらに限定されない。

【0078】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、ビスブレーキングプロセスを用いた後に改質される。

40

【0079】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、DSCによって測定される、140以上、さらに150以上、およびさらに160以上の融点(Tm)を有する。

【0080】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、DSCによって測定される、140~165、さらに150~165、およびさらに160~165の融点(Tm)を有する。

【0081】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、0.87~0.91g/cc、さらに0

50

. 88 ~ 0.90 g / c c ( 1 C C = 1 c m <sup>3</sup> ) の密度を有する。

【 0 0 8 2 】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、A S T M D 1 2 3 8 ( 2 3 0 / 2 . 1 6 k g ) によって測定される、0.5 ~ 100 g / 10分、さらに0.5 ~ 50 g / 10分、さらに0.5 ~ 10 g / 10分、およびさらに0.5 ~ 5 g / 10分の溶融流量 ( M F R ) を有する。

【 0 0 8 3 】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、1.7 ~ 10、さらに1.8 ~ 5、およびさらに2 ~ 3.5の分子量分布 ( M W D ) を有する。

【 0 0 8 4 】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、プロピレン / オレフィン共重合体である。適切なオレフィンの例は、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、および1 - オクテン、およびさらに1 - ブテン、1 - ヘキセン、および1 - オクテンを含むがこれらに限定されない。

【 0 0 8 5 】

一実施形態において、プロピレン / オレフィン共重合体は、D S C によって測定される、80 以上、さらに100 以上、およびさらに120 以上の融点 ( T m ) を有する。

【 0 0 8 6 】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、プロピレン / エチレン共重合体である。

【 0 0 8 7 】

一実施形態において、プロピレン / エチレン共重合体は、共重合体の重量に基づいて重合したプロピレンの、90重量パーセント以上、または92重量パーセント以上、または94重量パーセント以上、または96重量パーセント以上、または98重量パーセント以上の量を含む。

【 0 0 8 8 】

一実施形態において、プロピレン / エチレン共重合体は、共重合体の重量に基づいて重合したエチレンの、10重量パーセント以下、または8重量パーセント未満もしくは等しい、または6重量パーセント未満もしくは等しい、または4重量パーセント未満もしくは等しい、または2重量パーセント未満もしくは等しい量を含む。

【 0 0 8 9 】

一実施形態において、プロピレン / エチレン共重合体は、D S C によって測定される、80 以上、さらに100 以上、およびさらに120 以上の融点 ( T m ) を有する。

【 0 0 9 0 】

一実施形態において、プロピレン系高分子は、プロピレン単重合体である。

【 0 0 9 1 】

適切なプロピレン系高分子は、B R A S K E MプロピレンH 1 1 0 - 0 2 N、V E R S I F Y プラストマーおよびエラストマー ( 例えば、V E R S I F Y 2 0 0 0 プラストマー、V E R S I F Y 2 2 0 0 プラストマー )、およびV I S T A M A X X 高分子 ( 例えば、V I S T A M A X X 3 0 0 0 ) を含むがこれらに限定されない。

【 0 0 9 2 】

プロピレン系高分子は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【 0 0 9 3 】

プロピレン / オレフィン共重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。プロピレン / エチレン共重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。プロピレン単重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【 0 0 9 4 】

一実施形態において、熱可塑性高分子は、エチレン系高分子である。適切なエチレン系

10

20

30

40

50

高分子は、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、極低密度ポリエチレン（VLDPE）、超低密度ポリエチレン（ULDPE）、均一分岐した鎖状エチレン高分子、および均一分岐し実質的に鎖状のエチレン高分子（均一分岐した、長鎖分岐エチレン高分子である）を含むがこれらに限定されない。

【0095】

一実施形態において、エチレン系高分子は、0.900～0.965 g/cc、およびさらに0.910～0.960 g/ccの密度を有する。

【0096】

一実施形態において、エチレン系高分子は、ASTM D 1238 (190 / 2.16 kg) によって測定される、0.5～100 g/10分、さらに0.5～50 g/10分、さらに0.5～10 g/10分、およびさらに0.5～5 g/10分の溶融指数（I2）を有する。

10

【0097】

一実施形態において、エチレン系高分子は、1.7～30、さらに1.7～10、およびさらに1.5～5の分子量分布（MWD）を有する。

【0098】

一実施形態において、エチレン系重合体は、ポリエチレン単独重合体である。

【0099】

一実施形態において、エチレン系高分子は、エチレン/オレフィン共重合体である。さらなる実施形態において、オレフィンはC3～C10のオレフィンである。適切なオレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、および1-オクテンを含む。

20

【0100】

適切なエチレン系高分子のいくつかの商業的な例としては、市販のHDPE、市販のLDPE、すべてがダウケミカル社から入手可能なATTANE、AFFINITY、DOWLEX、FLEXOMER、ELITE、およびExxonMobil Chemical社から入手可能なEXCEED、EXACTを含む。

【0101】

一実施形態において、エチレン系高分子は、エチレンマルチブロック共重合体である。たとえば、WO第2005/090427号、米国特許第2006/0199931号、米国特許第2006/0199930号、米国特許第2006/0199914号、米国特許第2006/0199912号、および米国特許第2006/0199911号を参照されたく、それぞれの公開は参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0102】

エチレン系高分子は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。エチレン/オレフィン共重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。ポリエチレン単独重合体は、本明細書に記載した、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0103】

油

油としては、芳香族系およびナフテン系の油等の石油、ポリアルキルベンゼン油、アルキルおよびアルコキシアルキルオレイン酸塩や、ステアリン酸塩などの有機酸モノエステル、ジアルキル、ジアルコキシアルキル、およびアルキルアリールフタル酸塩、テレフタル酸塩、セバシン酸塩、アジピン酸塩、およびグルタル酸塩などの有機酸ジエステル、3-、4-、およびポリエチレングリコールジアルカノエートなどのグリコールジエステル、トリアルキルトリメリット酸、トリアルキル、トリアルコキシアルキル、アルキルジアリール、およびトリアリールリン酸塩、塩素化パラフィン油、クマロンインデン樹脂、松根タール、カストリウム、トール、菜種、および大豆油、およびエステル、およびエポキシ化誘導体のような植物油、および同類のものを含むがこれらに限定されない。

40

【0104】

50

－実施形態において、油は、組成物の重量に基づいて、5～70重量パーセント、さらに5～50重量パーセントの量で存在する。

【0105】

－実施形態において、油は、非芳香族油、パラフィン油、ナフテン油、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される。適切な油としては、PARALUX 6001、HYDROBRITE 550、およびCALSOLを含むがこれらに限定されない。

【0106】

油は、本明細書に記載したように、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0107】

加硫剤

本発明の組成物はさらに、加硫剤を含む。好適な加硫剤は、フェノール樹脂である。他の硬化剤は、過酸化合物、アジド、アルデヒドアミン反応生成物、ビニルシラングラフト化部分、ヒドロシリル化化合物、置換尿素、置換グアニジン、置換キサントゲン酸塩、置換ジチオカルバミン酸塩、チアゾール、イミダゾール、スルフェンアミド、チウラムジスルフィド、パラキノジオキシム、ジベンゾパラキノジオキシム、硫黄などの硫黄含有化合物、およびこれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない。その全体を参照することにより本明細書に組み込む、Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2nd edition, Interscience Publishers, 1968、およびOrganic Peroxides, Daniel Seern, Vol. 1, Wiley-Interscience, 1970)を参照のこと。

【0108】

加硫剤は、シラングラフト化共重合体用のフェノール系硬化剤（および任意の、硬化促進剤塩化第一スズ）、または任意の助剤を有する過酸化合物硬化剤、またはヒドロシリル化触媒を有するヒドロシリル化架橋剤、または任意の助剤アルミナ三水和物（「ATH」）を有するジブチル錫ジラウレート（「DBTDL」）であり得る。フェノール樹脂、硬化促進剤塩化第一スズ、および酸捕捉剤酸化亜鉛は、EPDMの硬化（過酸化合物、または硫黄、またはヒドロシリル化化合物硬化系も使用し得る）のために使用し得る。

【0109】

EPDMゴムを完全に硬化し得るすべてのフェノール系硬化剤系が適している。エラストマーを完全に硬化させることが好適であるが、必ずしも常に必要ではない。いくつかの実施形態において、エラストマーは部分的に硬化、または実質的に硬化された。当該系の基本的な成分は、ハロゲン置換フェノール、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル置換フェノール、またはアルデヒド、好適にはアルカリ性媒体中のホルムアルデヒドを有する非置換フェノール、または二官能性フェノールジアルコールの凝縮液の凝縮により作られたフェノール系硬化樹脂である。 $C_5 \sim C_{10}$ のアルキル基を有する、パラ配位において置換されたジメチロールフェノールが好適である。アルキル置換フェノール硬化樹脂のハロゲン化によって調製された、ハロゲン化アルキル置換フェノール硬化樹脂も特に適している。メチロールフェノール樹脂、ハロゲン供与体、および金属化合物から成るフェノール系硬化剤系が特に推奨され、その詳細はGillerの米国特許第3,287,440号、およびGerstinらの米国特許第3,709,840号に記載されており、参照することによりその全体を本明細書に組み込む。フェノール系硬化剤系の別の好適な種類は、米国特許第5,952,42号に開示されており、参照することによりその全体を本明細書に組み込む。

【0110】

フェノール系硬化剤に加えて、アジドも架橋剤として用い得る。適したアジドは、テトラメチレンビス（アジドホルマート）（米国特許第3,284,421号、Breslow、1966年11月8日も参照のこと）などのアジドホルマート、4,4'-ジフェニルメタンジアジドなどの芳香族ポリアジド（米国特許第3,297,674号、Breslowら、1967年1月10日も参照のこと）、およびP, P'-オキシビス（ベンゼ

10

20

30

40

50

ンスルホニルアジド)などのスルホンアジドを含むがこれらに限定されない。

【0111】

加硫剤として適した過酸化物は、芳香族ダクチル(dactyl)過酸化物、脂肪族ダクチル(dactyl)過酸化物、二塩基過酸化物、ケテン過酸化物、アルキルペルオキシ酸エステル、アルキルヒドロペルオキシド(例えば、ジアセチルペルオキシド)、ジベンゾイルペルオキシド、ビス-2,4-ジクロロベンゾイル過酸化物、ジ-tert-ブチル過酸化物、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン-3,4,4,4'-テトラ-(t-ブチルペルオキシ)-2,2-ジシクロヘキシルプロパン、1,4-ビス-(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス-(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、過酸化ラウロイル、過酸化コハク酸、過酸化シクロヘキサノン、t-ブチルペルアセテート、ブチルヒドロペルオキシド等を含むがこれらに限定されない。

10

【0112】

加硫エラストマーは、低レベルの過酸化物の存在下で、別の反応押出プロセスを介して、ビニルシラン単量体へグラフトし得る。適切なビニルシランは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランを含むがこれらに限定されない。グラフトされたエラストマーはその後、動的加硫プロセス中に、ジブチル錫ジラウレートのような触媒の存在下で高分子を硬化させるために、水と反応させ得る。適切な水源は、蒸気、水/エチレングリコール混合物、アルミニウム三水和物、および水酸化マグネシウムを含むがこれらに限定されない。

20

【0113】

分子中に少なくとも2個のSiH基を有する水素化珪素は、動的加硫中に有用な架橋を形成するために、ヒドロシリル化触媒の存在下で、不飽和ゴム成分の炭素-炭素多重結合と反応させ得る。適切な水素化珪素化合物は、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルヒドロジェンジメチルシロキサン共重合体、メチルヒドロジェンアルキルメチルポリシロキサン、ビス(ジメチルシリル)アルカン、およびビス(ジメチルシリル)ベンゼンを含むがこれらに限定されない。合成のプロセスにおいて有用な水素化珪素化合物の量は、ゴム中の炭素-炭素二重結合当たりのSiHの約0.1~約10.0モル当量、および好適には、熱可塑性エラストマーのゴム成分中の炭素-炭素二重結合当たりのSiHの約0.5~約5.0モル当量の範囲であり得る。ヒドロシリル化加硫反応に適した触媒は、パラジウム、ロジウム、白金、および同類のもの、これらの金属の錯体を含む、などの第VII族の遷移金属を含む。塩化白金酸は、米国特許第4,803,244号、および米国特許第5,597,867号において、有用な触媒として開示されている。TPVを生成するための、動的に加硫されたEPDMに架橋するヒドロシリル化の使用は、米国特許第6,251,998号(Medskerら、2001年6月26日)に開示されており、参照することによりその全体を本明細書に組み込む。

30

【0114】

加硫剤は、本明細書に記載したように、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。本発明の組成物は、ペレット化し得る。本発明の組成物は、本明細書に記載したように、2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

40

【0115】

添加剤

本発明の組成物は、1つ以上の追加の添加剤を含み得る。適切な添加剤は、増量剤、抗酸化剤、UV安定剤、難燃剤、着色剤または顔料、およびそれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない。

【0116】

増量剤は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムおよびこれらの混合物のケイ酸塩、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの混合物の炭酸塩、ケ

50



イ素、カルシウム、亜鉛、鉄、チタニウム、およびアルミニウムの酸化物、カルシウム、バリウム、および鉛の硫酸塩、アルミナ三水和物、水酸化マグネシウム、天然繊維、合成繊維等を含むがこれらに限定されない。

【0117】

いくつかの抗酸化剤およびオゾン劣化防止剤は、ヒンダードフェノール、ビスフェノール、およびチオビスフェノール、ならびに置換されたハイドロキノンを含むがこれらに限定されない。アゾジカーボンアミドなどの発泡剤は、発泡構造を作るために使用し得る。

【0118】

用途

本発明の組成物は、様々な物品、または製造物、またはそれらの構成成分、または部分を調製するために使用し得る。本発明の組成物は、多くの従来の方法および装置の内いずれか1つによって、製造物の完成品に変換し得る。例示的なプロセスは、押出、カレンダーリング、圧縮成形、および他の標準的な熱硬化性材料の形成プロセスを含むがこれらに限定されない。

10

【0119】

物品は、シート、発泡体、成形品、押出部品を含むがこれらに限定されない。追加の物品は自動車部品、隙間充填剤、ベルト、ホース、建築プロファイル、ワイヤーおよびケーブル外被、床仕上げ材、ガスカート、タイヤおよびタイヤ部品、コンピュータ部品、建築材料、および履物部品を含む。当業者は、必要以上の実験をせず、このリストを容易に増大し得る。

20

【0120】

定義

特に反対のことが明記されていない限り、本文脈の黙示、または当技術分野で慣習となっているすべての部分とパーセントは重量に基づき、また、すべての試験方法は本開示の出願日現在のものである。

【0121】

本明細書で使用される用語「組成物」は、組成物の材料から形成された組成物、ならびに反応生成物および分解生成物を含む材料の混合物を含む。いかなる反応生成物または分解生成物も、通常は微量または残留量で存在する。

【0122】

本明細書で用いられる用語「高分子」は、同じまたは異なる種類の単量体を重合することによって調製される高分子化合物を指す。一般名称の高分子は、従って、単独重合体という用語（微量の不純物が高分子の構造に組み込まれ得ることを理解した上で、単量体の1種類のみから調製される高分子を指すのに用いられる）、および以下に定義される共重合体という用語を包含する。触媒残渣などの微量の不純物は、高分子の中におよび/またはその内部に組み込まれ得る。

30

【0123】

本明細書で使用する用語「共重合体」は、単量体の少なくとも2つの異なる種類の重合によって調製される高分子を指す。従って、共重合体という用語は、共重合体という用語（2つの異なる単量体の種類から調製される高分子を指すのに用いられる）、および単量体の2つ以上の異なる種類から調製した高分子を含む。

40

【0124】

本明細書で使用する用語「エチレン系高分子」は、重合形態で、エチレンの大部分の重量パーセント（高分子の重量に基づいて）を含む、および任意に1つ以上のモノマーを含み得る高分子を指す。

【0125】

本明細書で使用する用語「エチレン系高分子」は、重合形態で、エチレンの大部分の重量パーセント（共重合体の重量に基づいて）を含む高分子、および少なくとも1つのモノマーを含む高分子を指す。

【0126】

50

本明細書で使用する用語「エチレン／オレフィン／非共役ポリエン共重合体」は、重合形態で、エチレン、オレフィン、および非共役ポリエンを含む高分子を指す。一実施形態において、「エチレン／オレフィン／非共役ポリエン共重合体」は、エチレンの過半数の重量パーセントを含む（共重合体の重量に基づいて）。

## 【0127】

本明細書で使用する用語「エチレン／オレフィン／ジエン共重合体」は、重合形態で、エチレン、オレフィン、およびジエンを含む重合体を指す。一実施形態において、「エチレン／オレフィン／ジエン共重合体」は、エチレンの過半数の重量パーセントを含む（共重合体の重量に基づいて）。

## 【0128】

本明細書で使用する用語「エチレン／オレフィン共重合体」は、重合形態で、エチレン単量体の大部分の量（コポリマーの重量に基づいて）、および2種類のみ単量体としてのオレフィンを含むコポリマーを指す。

## 【0129】

本明細書で使用する用語「プロピレン系高分子」は、重合形態で、プロピレン単量体の大部分の量（高分子の重量に基づいて）を含む、および1つ以上のモノマーを含み得る高分子を指す。

## 【0130】

本明細書で使用する用語「プロピレン／オレフィン共重合体」は、重合形態で、プロピレン単量体の大部分の量（コポリマーの重量に基づいて）、および2種類のみ単量体としてのオレフィンを含むコポリマーを指す。

## 【0131】

本明細書で使用する用語「プロピレン／エチレン共重合体」は、重合形態で、プロピレン単量体の大部分の量（コポリマーの重量に基づいて）、および2種類のみ単量体としてのエチレンを含むコポリマーを指す。

## 【0132】

本明細書で使用する用語「配合油」は、エチレン／オレフィン／非共役ポリエン共重合体内部に含有された油を指す。

## 【0133】

用語「含む (comprising)」、「含む (including)」、「有する」、およびそれらの誘導体は、すべての追加の成分、段階または手順の存在が具体的に開示されているかどうかにかかわらず、これらを除外することを意図するものではない。疑義を避けるために、「含む (comprising)」という用語の使用を介して主張している全ての組成物は、高分子またはそれ以外のものにかかわらず、それに反する記載がない限り、いかなる追加の添加剤、補助剤、または化合物も含み得る。対照的に、「から本質的に成る」という用語は、操作性に必須でないものを除き、すべての他の成分、段階または手順を、いかなる後に列挙する範囲からも除外する。「から成る」という用語は、具体的に描出または記載されていない、いかなる成分、段階または手順も除外する。

## 【0134】

## 試験方法

## ムーニー粘度

共重合体のムーニー粘度（増量剤なし、油なしのエチレン／オレフィン／非共役ポリエン共重合体（例えば、EPDM）、または油増量剤ありのムーニー粘度（125でML1+4）のエチレン／オレフィン／非共役ポリエン共重合体）は、ASTM 1646-04に準拠して、1分の予熱時間と4分のローター操作時間で測定する。本計器は、アルファテクノロジーズ社のレオメーターMDR 2000である。

## 【0135】

ムーニー粘度（増量剤なし、油なし）対Mw（重量平均MW）は、次の方程式、 $MV(125 \text{ で ML } 1 + 4) = 147.82 \ln(Mw) - 1697.3$ 、によって推定し得る。

10

20

30

40

50

## 【0136】

油増量 $\mu$ - $\eta$ -粘度(OE MV)対 $\mu$ - $\eta$ -粘度(増量剤なし、油なし)は、次の方程式、 $OE\ MV(125\text{で}ML1+4) = \{ [MV(125\text{で}ML1+4)] \times [100 / (100 + p\text{hr油})]^{2.8} \}$ によって推定し得る。

## 【0137】

## ゲル浸透クロマトグラフィー

クロマトグラフィーシステムは、Polymer Laboratories社のモデルPL-210、またはPolymer Laboratories社のモデルPL-220の内のいずれかから構成した。カラムとカールセルのコンパートメントは、140で操作した。カラムは3個のポリマーラボラトリーズの10ミクロンMixed-Bカラムであった。使用した溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンであった。試料は、「50ミリリットルの溶媒中の高分子の0.1グラム」の濃度で調製した。「200ppmのブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)」を含有する試料を調製するために、溶媒を使用した。試料は160で2時間、軽く攪拌することによって調製した。注入量は100マイクロリットルで、流量は1.0ミリリットル/分であった。

10

## 【0138】

GPCカラムセットの較正は、個々の分子量間で少なくとも十年間の分離を有した6つの「カクテル」混合物に配列された、580~8,400,000の範囲の分子量を有する、21「狭い分子量分布のポリスチレン標準器」で行った。標準器は、Polymer Laboratories(英国、シュロップシャー)社から購入した。ポリスチレン標準器は、分子量が1,000kg/モルに等しいまたはそれより大きい「50ミリリットルの溶剤中の0.025グラム」、および分子量が1,000kg/モル未満の「50ミリリットルの溶剤中の0.05グラム」で調製した。ポリスチレン標準器を30分間穏やかに攪拌しながら、80で融解した。狭い標準器混合物を最初に行い、そして分解を最小にするために、「最も高い分子量」成分を減少させるために行った。ポリスチレン標準器のピーク分子量は、次の方程式を用いてポリエチレン分子量に変換した。 $M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B$ 、式中Mは分子量であり、Aは0.431の値を有し、Bは1.0に等しい

20

(Williams and Ward, J. Polym. Sc., Polym. Let., 6, 621 (1968)に記載されている通り)。ポリエチレン等量分子量の計算は、Viscotek TriSECソフトウェアのバージョン3.0を用いて行った。

30

## 【0139】

## EPDM組成分析のためのFTIR方法

エチレン、プロピレン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンを含む三元重合体は、エチレン含量についてはASTM D9300に、およびエチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジエン含有量についてはASTM D6047に従って分析した。

## 【0140】

## EPDMの組成分析のためのC13NMR方式

試料は、クロムアセチルアセトネート中の「0.025M」である「テトラクロロエタン-d2/オルトジクロロベンゼンの50/50混合物」の約「2.6g」を、10mmのNMRチューブ中の「0.2gの試料」へ加えることによって調製した。試料は、チューブとその内容物を150まで加熱することによって融解し、均質化した。データは、Bruker社の二重DUL高温CryoProbeを備えたBruker社の400MHz分光計を用いて収集した。データは、120の試料温度で、「データファイル当たり160スキャン」、6秒のパルス繰り返し遅延を用いて取得した。本取得は、25,000Hzのスペクトル幅、および32Kデータポイントのファイルサイズを用いて行った。

40

## 【0141】

次の分析方法を用いて、実施例の組成物のNMRスペクトル分析を行った。EPDM中

50

に存在する単量体の定量は、次の方程式（1から9まで）を用いて算出し得る。

【0142】

エチレンのモルの計算は、55.0～5.0 ppmから1000積分単位のスペクトル範囲を正規化する。正規化された積分面積下の寄与は、ENB炭素の7のみを占める。111と147 ppmでのENBジエンピークは、二重結合が高温で反応し得るという懸念があるため、計算から除外する。

【数1】

$$\text{方程式 1} \quad \text{モル Eth} = \frac{(1000 - 3 * \text{モル P} - 7 * \text{モル ENB})}{2}$$

10

$$\text{方程式 2} \quad \text{モル ENB} = CH3(13.6 - 14.7 \text{ ppm})$$

$$\text{方程式 3} \quad \text{モル P} = CH3(19.5 - 22.0 \text{ ppm})$$

$$\text{方程式 4} \quad \text{モル\%エチレン} = \frac{100 * \text{モル E}}{\text{モル E} + \text{モル P} + \text{モル ENB}}$$

$$\text{方程式 5} \quad \text{モル\%プロピレン} = \frac{100 * \text{モル P}}{\text{モル E} + \text{モル P} + \text{モル ENB}}$$

$$\text{方程式 6} \quad \text{モル\% ENB} = \frac{100 * \text{モル ENB}}{\text{モル E} + \text{モル P} + \text{モル ENB}}$$

20

$$\text{方程式 7} \quad \text{重量\%エチレン} = \frac{100 * \text{モル\% E} * 28}{\text{モル\% E} * 28 + \text{モル\% P} * 42 + \text{モル\% ENB} * 120}$$

$$\text{方程式 8} \quad \text{重量\%プロピレン} = \frac{100 * \text{モル\% P} * 42}{\text{モル\% E} * 28 + \text{モル\% P} * 42 + \text{モル\% ENB} * 120}$$

$$\text{方程式 9} \quad \text{重量\% ENB} = \frac{100 * \text{モル\% ENB} * 120}{\text{モル\% E} * 28 + \text{モル\% P} * 42 + \text{モル\% ENB} * 120}$$

【0143】

30

本発明のTPVで使用されるEPDMのさらなるNMRスペクトル分析は、19.5～22.0 ppmまでの全積分面積の3%より大きい、21.3～21.8 ppmまでのピーク面積を表示する。本発明のTPVで使用されるEPDMの同様のNMRスペクトル分析は、19.5～22.0 ppm間の全積分面積の3%未満を示す。スペクトルデータは、30 ppmでのEEE主鎖を指す。この領域にけるピーク応答は、通常EPDMに組み込まれているプロピレン立体規則性(%mm)の差に関連する。同様の分析を、エチレン/オレフィン/非共役ポリエン共重合体の別の種類のために実行し得る。

【0144】

動的機械的分光法(DMS)

小角振動せん断(DMSを融解する)は、窒素パーズ下で、「25 mmの平行板」を装備したTAの計器ARESを用いて行った。試料の付加と試験の開始との間の時間は、すべての試料について、5分に設定した。実験は、0.1～100ラド/秒の周波数帯域にわたって、190で行った。歪振幅は、試料の1～3%の反応に基づいて調整した。ストレス反応は、貯蔵率(G')、損失率(G'')、動的粘度\*からの振幅と位相の観点から分析し、また損失正接を算出した。動的機械的分光法のための被検査物は、180、10 MPaの成形圧力で5分間、次に冷却されたプラテン(15～20)間で2分間急冷されて成形された、「25 mm径×3.3 mm厚」の圧縮成形ディスクであった。レオロジー比(190でV0.1/V100、また、「RR」と称する)を記録した。直鎖状分子(検出可能な長鎖分岐なし)は、通常、8以下のRRを有す。高分子中の油の存在は、観察されたRRを低減し得るので(RR<sub>OE</sub>—高分子)、含有高分子のRR値から

40

50

高分子 (  $R R_{\text{高分子}}$  ) の  $R R$  を推定するために、次の方程式が使われることが認められる。

$$R R_{\text{高分子}} = R R_{O E \text{ 高分子}} / ( \text{重量\%油} * ( - 0 . 0 1 9 8 8 ) + 1 . 0 3 2 1 )$$

【 0 1 4 5 】

モノマー組成分布幅

「モノマー組成分布幅 ( C C D B ) 」は、次の高温液体クロマトグラフィー ( H T L C ) の方法に従って測定した。H T L C は、2 0 0 9 年 1 2 月 2 1 日に出願された、米国特許出願第 2 0 1 0 - 0 0 9 3 9 6 4 号、および米国特許出願第 1 2 / 6 4 3 1 1 1 号に開示された方法に従って実施し、どちらも参照することにより本明細書に組み込んだ。試料は、下記に記載した方法論によって分析した。

10

【 0 1 4 6 】

W a t e r s 社の G P C V 2 0 0 0 高温 S E C クロマトグラフを、H T - 2 D L C の計測器を構築するために再構成した。2 つの島津社 L C - 2 0 A D ポンプを、二元混合器を介して、G P C V 2 0 0 0 の注入弁に接続した。第 1 の寸法 ( D 1 ) H P L C カラムは、注入器と 1 0 ポート切替弁 ( バルコ社 ) 間に接続した。第 2 の寸法 ( D 2 ) S E C カラムは、1 0 ポート弁と赤外線吸光度検出器 ( I R 5 ) 間に接続した。I R 5 検出器は、濃度および組成の両方の測定に使用した。I R 5 検出器は、スペインのバレンシアにある P o l y m e r C h a r 社によって提供された。

【 0 1 4 7 】

20

カラム：D 1 カラムは、T h e r m o S c i e n t i f i c 社から購入した、高温高炭酸ガス黒鉛カラム ( 2 . 1 x 1 0 0 m m ) であった。D 2 カラムは、V a r i a n 社から購入した P L R a p i d - M カラム ( 1 0 x 1 0 0 m m ) であった。

【 0 1 4 8 】

試薬：H P L C 級のトリクロロベンゼン ( T C B ) は、F i s h e r S c i e n t i f i c 社から入手し得る。デカンおよび 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール ( イオノール ) は、A l d r i c h 社から入手し得る。

【 0 1 4 9 】

試料調製：「ポリオレフィン試料 0 . 2 g 」を、1 0 m L の W a t e r s 社のオートサンプラーバイアルに入れた。次に、バイアルに「2 0 0 p p m のイオノールを有するデカン 8 m L 」を加えた。試料バイアルに約 1 分間窒素散布後、試料バイアルを、温度を 1 6 0 に設定した加熱シェーカー上に置いた。溶解は、バイアルを 2 時間揺ることにより行った。次に、バイアルを、注入用のオートサンプラーに移した。溶剤の熱膨張により、溶液の実際の容量は 8 m L 超であり得る。

30

【 0 1 5 0 】

H T - 2 D L C : D 1 流量は、0 . 0 1 m L / 分に設定した。移動相の組成は、実験の最初の 1 0 分間は 1 0 0 % のデカンであった。次に、この組成は、4 8 9 分で T C B の 6 0 % に増加した。データは、生のクロマトグラムの時間として、4 8 9 分間収集した。1 0 ポート弁は 3 分ごとに切り替わり、4 8 9 / 3 = 1 6 3 S E C クロマトグラムを産出する。「4 8 9 分」のデータ取得時間後に、次の実験のためにカラムを洗浄して平衡化するために、実験後の勾配を使用した。

40

【 0 1 5 1 】

洗浄手順：

4 9 0 分：フロー = 0 . 0 1 分、 / / 0 . 0 1 m L / 分の一定流量を、0 ~ 4 9 0 分まで維持した、

4 9 1 分：フロー = 0 . 2 0 分、 / / 流量を 0 . 2 0 m L / 分に増加した、

4 9 2 分：% B = 1 0 0、 / / 移動相の組成を 1 0 0 % の T C B に増加した、

5 0 2 分：： % B = 1 0 0、 / / 2 m L の T C B を用いてカラムを洗浄した。

平衡手順：

5 0 3 分：% B = 0、 / / 移動相の組成を、1 - デカノールまたはデカンの 1 0 0 % へ

50

変更した

5 1 3 分：% B = 0、// 弱い溶出液 2 mL を使用してカラムを平衡化した

5 1 4 分：フロー = 0.2 mL / 分、0.2 mL / 分の一定流量を、4 9 1 ~ 5 1 4 分まで維持した、

5 1 5 分：フロー = 0.01 mL / 分、// 流量を 0.01 mL / 分に低減した。

【 0 1 5 2 】

手順 8 の後に、流量および移動相組成は、実験勾配の初期条件と同じである。D 2 流量は 2.51 mL / 分であった。2 つの 60  $\mu$ L ループを 10 ポート切換弁にインストールした。D 1 カラムからの溶出液 (30  $\mu$ L) は、弁のすべてのスイッチを有する S E C カラムに投入した。

10

【 0 1 5 3 】

I R 5 検出器からの信号は、S S 4 2 0 X アナログからデジタルへの変換ボックス経由で、E Z C h r o m ( A g i l e n t ) によって収集し得、またクロマトグラムは、A S C I I 形式でエクスポートし、またデータ削減のために、家庭で書かれた M A T L A B ソフトウェアにインポートし得る。製造業者によって「測定」と呼ばれる 1 つの信号は、溶出した高分子の濃度を測定するために使用した。製造業者によって「メチル」と呼ばれる他の信号は、溶出した高分子のメチル基の濃度を測定するために使用した。「メチル」対「測定」(メチル / 測定) の割合は、校正後の溶出した高分子の組成を測定するために使用した。異なるプロピレン含有量を有する 8 つの高分子を、校正において使用した。高分子は、狭いモノマー組成分布幅または C C D B を生じる、メタロセン触媒により作られた。8 つの高分子標準器の組成物は、高分子 (重量 % P) 中のプロピレンの「0、20.0、28.0、50.0、86.6、92.0、95.8、および 100 重量パーセント」として、NMR により測定した。校正曲線は、これらの標準器のメチル / 測定対重量 % P の直鎖状適合により作図した。生データの分析は、次のように計算した：溶出体積の関数として、第 1 の次元の H P L C クロマトグラムは、すべてのカットの I R 信号を書き込むこと (カットの総 I R S E C クロマトグラムからの) により作図した。「I R 対 D 1 の溶出体積」は、「重量分率対 D 1 出体積」を得るために、総 I R 信号によって正規化した。I R メチル / 測定比は、再作図された I R 測定、および I R メチルクロマトグラムから得た。この比は、第 2 の次元の S E C 実験から得られた「P P 重量 % (NMR による) 対メチル / 測定」の校正曲線を用いて、組成物に変換した。

20

30

【 0 1 5 4 】

高分子試料の C C D B は、次の方程式に従って算出した。

最早溶出体積で溶出した高分子留分 (C C<sub>高</sub>) の重量平均化学組成物 (重量 % P)

【 数 2 】

$$CC_{高} = \frac{\sum_0^{0.25} CC_i W_i}{\sum_0^{0.25} W_i} \quad (1)$$

$0.0 \sim 0.25$  が高分子留分の最早 25 % の和を表す場合、 $CC_i$  は、重量 % P の留分  $i$  の化学組成物であり、また  $W_i$  は留分  $i$  の重量留分である。

40

【 0 1 5 5 】

最早溶出体積で溶出した (C C<sub>低</sub>) 重量平均化学組成物 (重量 % P)。

【 数 3 】

$$CC_{低} = \frac{\sum_0^1 CC_i W_i}{\sum_0^1 W_i} \quad (2)$$

$0.75 \sim 1$  が高分子留分の最遅 25 % の和を表す場合、 $CC_i$  は、重量 % P の留分  $i$  の化学組成物であり、また  $W_i$  は留分  $i$  の重量留分である。

【 0 1 5 6 】

50

高分子試料のCCDBは、

$CCD幅 = CC_{高} - CC_{低} (3)$  である。

CCDBの単位は重量%Pである。

HTLC溶出体積に関するMWの影響が原因で、CCDBが「0未満」であると算出された場合は、0の数が使用される。

【0157】

示差走査熱量測定法(DSC)

示差走査熱量測定法(DSC)は、エチレン系(PE)試料、およびプロピレン系(PP)試料中の、試料の結晶化度を測定するために使用する。試料(0.5g)、試料は5000psi、190で2分間圧縮成形して薄膜にした。薄膜試料の約5から8mgを秤量し、DSCパン内に置く。閉鎖した雰囲気確保するために、蓋をパンの上に圧着する。試料パンをDSCセルに入れ、次に約10/分の速度で、PE用に180(PP用は230)の温度まで加熱する。試料をこの温度で3分間維持する。次に、試料を、約10/分の速度で、PE用に-90(PP用も-90)まで冷却し、それからその温度で3分間等温的に保持する。試料を次に、10/分の速度で、完全に融解するまで(第2熱)加熱する。結晶化度パーセントは、第2の熱曲線から決定した融解熱( $H_f$ )を割ることにより、PE用の292J/g(PP用は165J/g)の理論融解熱により、そしてこの数に100(例えば、%結晶化 =  $(H_f / 292 J/g) \times 100$  (PE用))を乗じることによって算出する。

【0158】

特に明記しない限り、それぞれの重合体の融点(複数可)( $T_m$ )は第2の熱曲線から決定され、結晶化温度( $T_c$ )は第1の冷却曲線から決定される。

実験

【表1】

TPVの成分

| 材料        | 説明   |
|-----------|--|
| ポリプロピレン   | 単独重合体、230°C/2.16kgで2g/10分の溶解流量を有するDOWH110-02N  |
| EPDM      | 70ムーニー-ML(1+4、125°C)、50%エチレンを有するEPDMA45、および4.9%ENB<br>70ムーニー-ML(1+4、125°C)、70%エチレンを有するEPDMB47、および4.9%ENB |
| EPDM      | EPDM08*<br>EPDM09*<br>EPDM10*<br>EPDM02*   |
| パラフィン油    | HYDROBRITE 550PO(Sonneborn)  |
| フェノール樹脂   | SP1045(SI group)   |
| 塩化第一錫(無水) | (Mason Corporation)  |
| ZnO       | KADOX 911、(Horsehead Corporation)  |

\*高分子量高分子、粘度を低下させるために油を製造プロセスに追加した。

【0159】

連続重合

一般論として、米国特許第5,977,251号および第6,545,088号、ならびにそれらの参考文献に説明されたような条件下で、本発明の高分子を製造することが望ましい。高分子生成物は、連続的に混合したループ反応器を用いた溶液重合プロセスで製造された。

【0160】

エチレンを、反応器の供給流形成する、ISOPARE(エクソンモービルから入手可能なC8~C10飽和炭化水素の混合物)、プロピレン、および5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)の溶媒の混合物中に導入する。触媒1{[[[2'、2'''-

10

20

30

40

50

[ 1 , 3 - プロパンジイルビス ( 酸素 k O ) ] ビス [ 3 - [ 3 , 6 - ビス ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 9 H - カルバゾール - 9 - イル ] - 5 ' - フルオロ - 5 - ( 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル ) [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 2 - オラト - k O ] ] ( 2 - ) ] - ハフニウムジメチル ] を、別々に反応器に供給し、共触媒 1 と共触媒 2 を用いて、その場で活性化した。共触媒 1 は、実質的に、米国特許第 5 , 9 1 9 , 9 8 8 号 ( 実施例 2 ) に開示されているように、長鎖トリアルキルアミン ( Akzo - Nobel , Inc . から入手可能な Armeen ( 商標 ) )、HCl、および Li [ B ( C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> )<sub>4</sub> ] の反応により調製されたテトラキス ( ペンタフルオロフェニル ) ホウ酸塩のメチルジ ( C<sub>14</sub> - <sub>18</sub> アルキル ) アンモニウム塩の混合物である。共触媒 1 は、Boulder Scientific から購入し、さらに精製することなく使用した。共触媒 2 ( 変性メチルアルモキサン ( MMAO ) ) は、AkzoNobel から購入し、さらに精製することなく使用した。

10

## 【 0 1 6 1 】

反応器の出口流は、結果的に、高分子、溶媒の混合物であり、初期の単量体流のレベルを低下させた。高分子の分子量は、反応器の温度、単量体の転化、および / または水素のような連鎖停止剤の添加を調整することにより制御した。重合反応は、定反応物質物濃度、および溶媒、単量体、ならびに触媒の継続的流入、および未反応の単量体、溶媒、ならびに高分子の離脱である定常状態条件下で行った。反応器系は、気相の形成を防止するために、冷却し、加圧した。

## 【 0 1 6 2 】

重合後、少量の水を、触媒キとして、反応器出口流中に導入し、反応器出口流は、固形物濃度が少なくとも 1 0 0 % 増加されたフラッシュ容器に導入した。未反応の単量体の一部、すなわち ENB、エチレン、プロピレン、それから次に、未使用の希釈剤を回収し、必要に応じて、反応器供給口へ再循環した。また、プロセス粘度を低下させるために、( HYDROBRITE 550 ) のようなエクステンダー油を、既定量で添加した。表 1 A および 1 B は、いくつかの本発明の実施例を製造するために使用される反応条件を概説する。表 2 は、これらの EPDM の特性といくつかの比較の EPDM を示す。

20

## 【 表 1 A 】

EPDM用反応条件

| 実施例    | 反応体積 [ガロン] | 反応温度 [度] | 圧力 [psig] | 溶剤供給 [lb/時] | エチレン供給 [lb/時] | ポリエチレン供給 [lb/時] | ENB 供給 [lb/時] | 油供給 [lb/時] |
|--------|------------|----------|-----------|-------------|---------------|-----------------|---------------|------------|
| EPDM08 | 1          | 140      | 525       | 24.87       | 1.94          | 3.50            | 0.37          | 0.573      |
| EPDM09 | 1          | 140      | 525       | 37.32       | 3.42          | 4.94            | 0.52          | 0.994      |
| EPDM10 | 1          | 140      | 525       | 37.43       | 4.80          | 4.16            | 0.58          | 1.004      |
| EPDM02 | 27         | 105      | 548       | 250.08      | 28.94         | 29.25           | 6.18          | 20.60      |

30

## 【 表 1 B 】

続く - EPDM用反応条件

| 実施例    | H <sub>2</sub> モル% | C <sub>2</sub> 濃度 [g/L] | 触媒効率 [lb_poly/lb_metal] *10E6 | 触媒流量 [lb/時] | 触媒溶液濃度 | Cocat-1 流量 [lb/時] | Cocat-1 溶液濃度 | Cocat-2 流量 [lb/時] | Cocat-2 溶液濃度 [重量%] | 生産速度 [lb/時] |
|--------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------|--------|-------------------|--------------|-------------------|--------------------|-------------|
| EPDM08 | 0.169              | 15.27                   | 0.484                         | 0.07        | 37.49  | 0.06              | 306.68       | 0.08              | 69.83              | 1.63        |
| EPDM09 | 0.326              | 15.95                   | 0.779                         | 0.08        | 37.49  | 0.08              | 306.68       | 0.09              | 69.83              | 3.07        |
| EPDM10 | 0.735              | 22.2                    | 1.734                         | 0.08        | 37.49  | 0.12              | 122.57       | 0.12              | 34.67              | 3.60        |
| EPDM02 | 0.250              | 15.23                   | 1.22                          | 0.37        | 74.95  | 0.44              | 499.98       | 0.66              | 126.95             | 82.37       |

40



【表 2】

|                                | VISTALO<br>N<br>3666 | EPDM<br>A45 | EPDM<br>B47 | EPDM<br>08 | EPDM<br>09 | EPDM<br>10 | EPDM<br>02 |
|--------------------------------|----------------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| 重合体ムーニー<br>(ML 1+4; 125°C)*    | 52                   |             |             | 55         | 55         | 61         | 47         |
| 重合体ムーニー<br>(ML 1+4; 125°C)***  |                      | 70          | 70          |            |            |            |            |
| 配合油(重量%) <sup>a</sup>          | 43                   | 0           | 0           | 20         | 20         | 17         | 28         |
| C2%(重量%) <sup>b</sup>          | 64                   | 50          | 70          | 55         | 59         | 70         | 64         |
| ENB%(重量%) <sup>b</sup>         | 4.5                  | 4.9         | 4.9         | 4.5        | 3.8        | 3.5        | 5.8        |
| Mw                             | 389,000              | 175,460     | 163,750     | 226,990    | 202,710    | 213,590    | 208,894    |
| Mw /Mn                         | 2.9                  | 2.7         | 2.7         | 2.8        | 3.0        | 3.1        | 2.8        |
| η(0.1)                         | 103,540              | 89,253      | 118,700     | 84,155     | 76,530     | 121,170    | 64,286     |
| η(0.1/100)*                    | 57.7                 |             |             | 34.7       | 29.2       | 37.9       | 25.3       |
| η(0.1/100)**                   |                      |             |             | 54.7       | 46         | 54         | 53.2       |
| η(0.1/100)***                  |                      | 27.1        | 31.3        |            |            |            |            |
| CCBD                           | 7.5                  | 4.4         | 2.4         | 5.0        | 1.7        | 2.5        | 2.6        |
| NMR % ピーク面積<br>21.3 – 21.8 ppm | ND                   | ND          | ND          | 16         | 13         | 7          | 8          |

\*油で測定した値。

\*\*  $RR_{\text{高分子}}$  が高分子（油なし）のレオロジー比であり、 $RR_{\text{OE}}$  が油を有した高分子のレオロジー比である場合、方程式  $RR_{\text{高分子}} = RR_{\text{OE\_高分子}} / (\text{重量\%油} * (-0.01988) + 1.0321)$  を用いて推定されたレオロジー比（油なし）。

\*\*\*油なしでの測定値。

ND=検出されない

- a) 重合プロセスの最後に重合した高分子に添加された物質収支により測定されて配合された、油の重量パーセントに等しい油。ポリマーと油の、全重量に基づく重量パーセンテージ。  
b) 共重合体の重量に基づく。

## 【0163】

TPVの試料調製：

表3に示す処方は、比較実施例AからD、および本発明の実施例1から8のために使用した。2段階の配合工程は、これらの実施例を調製するために使用した。

## 【0164】

第1の手順：前架橋された（前配合された）組成物の調製

TPVのプレブレンド物のためのPHRでの処方成分は、表3に記載した。プレブレンド物を形成するために、次の成分をブレンド（乾燥混合）した。EPDM、ポリプロピレン、粘土充填剤、塩化第一錫、および酸化亜鉛。ブレンド物を、60の合計長さ対直径比（L/D）を有する26mm二軸押出機に加えた。押出機は、24kWのモータと1200rpmの最大スクリュウ速度を装備した。この押出ラインのための供給システムは、2台の減量フィーダーで構成した。プレブレンド物を、K-Tron社KCLQX3の1軸フィーダーを用いて押出機の主供給口に供給した。油は、別のギアポンプを用いて、押出機のバレル5に連続的に供給した。前架橋された組成物は、1穴ダイスを有する水中ペレット化ユニットを使用して、ペレット化した。前配合手順用共回転軸は、1油注入、および片側アーム増量剤付加処理に適合するように、集中設計された混合軸を有する。第1のセクションは、高分子供給物を溶解するためのニーディングブロックを含んでいた。第2のセクションは、油を配合するための複数の混合部品、すなわち、ギア混合エレメント、狭いニーディングブロック、から構成した。第3のセクションは、増量剤の良好な分散を提供するために、分配混合と分散混合の両方を重視した。供給部の後のバレル温度を20

0 に加熱し、残部のバレルにわたって一定に維持した。出口ダイスの温度は220 に設定した。

【0165】

第2の手順工程：前架橋された（前配合された）組成物の動的加硫

油（EPDMの100重量部に基づく）とフェノール樹脂（5PHR（EPDMの100重量部に基づく））を、この第2の手順中に添加した。第2の手順の配合を、同じ26mm共回転二軸押出機で行った。前架橋された組成物を、K-Tron社KCLQX3の一軸フィーダーを用いて、押出機の主供給口に供給した。液体プロセス油とフェノール樹脂の一部を、バレル3で、注入ポートを介して添加した。油の一部をバレル5で注入した。注入する前に、フェノール樹脂を、120 に加熱されたプロセス油中で溶解し、その後溶液を、熱痕跡液体供給システムを有するライストリッツギアポンプカートを用いて、押出機に添加した。次に、押出機から出る架橋（配合）組成物（TPV）を、水中ペレット化ユニットを用いてペレット化した。加硫手順軸用の共回転軸は、制限軸部品と左手ニーディングブロックの使用を介した、TSEプロセス部での十分な滞留時間のために設計された。軸の設計は、加硫プロセスのための十分な加熱を確保するために、広範な混練プロセスを提供し得た。硬化剤の導入後は、分配混合部品が存在している。もっと下流において、追加の分散混合を促進するために、ギア部品が存在する。供給部の後のバレル温度を220 の最高温度まで加熱し、残りのバレルは、長さの1/3が160 に冷却されるまで一定温度で維持した。出口ダイスの温度は220 に設定した。

10

【0166】

本発明の実施例9の調製（TPV）

単一手順配合プロセスは、本発明の実施例9を調製するために使用した。TPVプレブレンド物用の「PHR中の」処方成分は、表4に記載した。ブレンド物を形成するために、次の成分をブレンドした（混合乾燥）。EPDM、ポリプロピレン、粘土増量剤、塩化第一錫、および酸化亜鉛。プレブレンド物を、60の合計長さ対直径比（L/D）を有する「26mm二軸」押出機に添加した。押出機は、24kWのモータと1200rpmの最大軸速度を装備した。この押出ラインのための供給システムは、2台の「減量」フィーダーから構成した。プレブレンド物は、K-Tron社KCLQX3の一軸フィーダーを用いて、押出機の主供給口に供給した。

20

【0167】

油（5PHR）およびフェノール樹脂（5PHR）は、バレル3で、注入口を介して添加した。追加の油（40PHR）は、バレル5で注入した。注入する前に、フェノール樹脂を、120 の加熱されたプロセス油中で溶解し、次に、熱追跡液体供給システムを有するライストリッツギアポンプカートを使用して、溶液を押出機に添加した。次に、押出機を出る架橋（配合された）組成物（TPV）を、水中ペレット化ユニットを用いてペレット化した。

30

## 【表 3】

TPVの処方 (EPDMの100分の1に基づくPHR値)

| 実施例   | A                    | B                    | C                    | D                    | 1                          | 2                       | 3                          | 4                          | 5                          | 6                          | 7                          | 8                          |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| EPDM  | EPDM<br>B47<br>TPV-1 | EPDM<br>B47<br>TPV-2 | EPDM<br>A45<br>TPV-1 | EPDM<br>A45<br>TPV-2 | EPDM<br>08<br>TPV-<br>30PP | EPDM0<br>8-TPV-<br>35PP | EPDM<br>08<br>TPV-<br>45PP | EPDM<br>09<br>TPV-<br>30PP | EPDM<br>09<br>TPV-<br>45PP | EPDM<br>10<br>TPV-<br>30PP | EPDM<br>10<br>TPV-<br>35PP | EPDM<br>10<br>TPV-<br>45PP |
| 合計油   | 120                  | 130                  | 120                  | 130                  | 130                        | 130                     | 130                        | 130                        | 130                        | 130                        | 130                        | 130                        |
| PP  | 35                   | 45                   | 35                   | 45                   | 30                         | 35                      | 45                         | 30                         | 45                         | 30                         | 35                         | 45                         |
| 第1の手順用油                                     | phr                  | phr                  | phr                  | phr                  | phr                        | phr                     | phr                        | phr                        | phr                        | phr                        | phr                        | phr                        |
| 処方  |                      |                      |                      |                      |                            |                         |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| EPDM B47                                    | 100                  | 100                  |                      |                      |                            |                         |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| EPDM A45                                    |                      |                      | 100                  | 100                  |                            |                         |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| EPDM08<br>(EPDMの100分の1<br>+配合油の29分の1)       |                      |                      |                      |                      | 129.0                      | 129.0                   | 129.0                      |                            |                            |                            |                            |                            |
| EPDM09<br>(EPDMの100分の<br>1+配合油の25.4分の<br>1) |                      |                      |                      |                      |                            |                         |                            | 125.4                      | 125.4                      |                            |                            |                            |
| EPDM10<br>(EPDMの100分の<br>1+配合油の21.7分の<br>1) |                      |                      |                      |                      |                            |                         |                            |                            |                            | 121.7                      | 121.7                      | 121.7                      |
| ポリプロピレン                                     | 35                   | 45                   | 35                   | 45                   | 30                         | 35                      | 45                         | 30                         | 45                         | 30                         | 35                         | 45                         |
| ICECAP K 増量剤                                | 42                   | 42                   | 42                   | 42                   | 42                         | 42                      | 42                         | 42                         | 42                         | 42                         | 42                         | 42                         |
| PARALUX 6001<br>鋳物油 (第1の手順<br>中に添加した)       | 90                   | 100                  | 90                   | 100                  | 71                         | 71                      | 71                         | 75                         | 75                         | 78                         | 78                         | 78                         |
| PARALUX 6001<br>鋳物油 (第2の手順<br>中に添加した)       | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                         | 30                      | 30                         | 30                         | 30                         | 30                         | 30                         | 30                         |
| SP 1045                                     | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                          | 5                       | 5                          | 5                          | 5                          | 5                          | 5                          | 5                          |
| 塩化第一錫<br>(無水)                               | 1.26                 | 1.26                 | 1.26                 | 1.26                 | 1.26                       | 1.26                    | 1.26                       | 1.26                       | 1.26                       | 1.26                       | 1.26                       | 1.26                       |
| ZnO   | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                          | 2                       | 2                          | 2                          | 2                          | 2                          | 2                          | 2                          |
| 合計  | 305.3                | 325.3                | 305.3                | 325.3                | 310.3                      | 315.3                   | 325.3                      | 310.3                      | 325.3                      | 310.3                      | 315.3                      | 325.3                      |

10

20

30

40

【表 4】

| 実施例 9 用処方   | 重量%   | PHR  |
|---|-------|------|
| EPDM02 (EPDM の 100 分の 1+配合油の 39 分の 1+分配剤として使用した ICECAP K 増量剤の 7 分の 1) | 43.16 | 146  |
| ポリプロピレン   | 17.15 | 58   |
| ICECAP K 増量剤  | 10.64 | 36   |
| PARALUX 6001 鉍物油  | 26.61 | 90   |
| SP 1045   | 1.48  | 5.00 |
| 塩化第一錫 (無水)  | 0.37  | 1.26 |
| ZnO   | 1.05  | 2    |

10

## 【 0 1 6 8 】

T P V の組成物の一部の特性を測定し、以下に考察した。機械的特性の試験方法を表 5 に記載する。

【表 5】

| 試験       | ASTM # | 試験条件             |
|----------|--------|------------------|
| ショア A 硬度 | D 2240 | 10 秒遅延           |
| 引張特性     | D 412  | 微小引張—小引ダイス 84    |
| 圧縮永久歪    | D 395B | 25%歪、-20℃で 70 時間 |
|          |        | 25%歪、23℃で 22 時間  |
|          |        | 25%歪、70℃で 22 時間  |
|          |        | 25%歪、120℃で 70 時間 |

20

## 【 0 1 6 9 】

## 射出成形法

T P V の組成物は、「Krauss Maffei KM 110 - 390 / 390 CL」射出成形機を用いて射出成形した。各テストプラークの寸法は、「4 インチ×6 インチ×0.125 インチ」であった。約 12 片のテストプラークは、各 T P V の組成物に対して調製した。

## 【 0 1 7 0 】

## ショア A 硬度

硬度測定は、ショア A 型デュロメーター (ASTM D 2240) で測定した。デュロメーターを、上記の射出成形手順に従って射出成形されたプラーク上に置いた。

30

## 【 0 1 7 1 】

## 圧縮永久歪

圧縮永久歪は、-20、23、70、120 の試験温度で、ASTM D 395 B に従って測定した。29 mm (±0.5 mm) のパックを、上記の射出成形プラークから抽出した。各試料について、均質した 4 パック (ノッチ不足、不均一な厚さ、および不均質性) を、全体の高さが 25% の圧縮歪に等しい 12.5 mm (±0.5 mm) であるように、積み重ねた。圧縮永久歪は、各試験温度のための 2 つの試験被検査物 (被検査物当たり 4 つの積み重ねたパック) について行った。

40

## 【 0 1 7 2 】

積み重ねたパックを圧縮装置内に置き、所定の位置にロックした。次に、装置を、指定された時間の間 (23 と 70 で 22 時間、-20 と 120 で 70 時間)、適切な温度で、オープンまたは冷凍庫の中に置いた。この試験において、応力が試験温度で放出され、室温で 30 分間の平衡周期後に、試料の厚さを測定した。

## 【 0 1 7 3 】

圧縮永久歪は、圧縮後の試料の回復の程度の尺度で、方程式  $CS = (H_0 - H_2) / (H_0 - H_1)$  で計算し、この場合、 $H_0$  は試料の元の厚さであり、 $H_1$  は使用したスパーサーの厚さであり、 $H_2$  は上記圧縮力の除去後の試料の最終的な厚さである。

50

## 【 0 1 7 4 】

## 応力 歪特性

射出成形ブランクから打ち抜きした微小引張試験被検査物の引張特性を、ASTM D-412の方法に従って、室温で測定した。引張歪は、クランプから初期ゲージ長までの間の長さの増分の比から算出した。引張応力は、引張荷重を試料の初期断面で割ることによって決定した。

## 【 0 1 7 5 】

## 油流出試験（低温油の保持）

上記のように成形されたブランクは、ジグザグ状のシガレットペーパーシート上に静止させたまま、-20で3週間エージングした。エージング後、シガレットペーパーを除去し、油の流出の規模を測定するために、黒の背景で光学的にスキャンした。「正規化された油流出指数（NOBI）」は、次の方程式  $NOBI = 100 * (\% \text{グレイスケール試料} - \% \text{グレイスケール対照物}) / (100 - \% \text{グレイスケール対照物})$  に従って算出し、この場合、「%グレイスケール試料」はエージングした試料について測定したパーセントグレイスケールを指し、また「%グレイスケール対照物」は、シガレットペーパーの未エージング、未処理シートに関するスキャンを指す。

## 【 0 1 7 6 】

## テープ押出

Haake社RHEOCORD System 9000トルクレオメーターに取り付けられたRheomix 254一軸押出機は、競合するおよび本発明のTPVペレットから押出されたテープを調製するものであった。Rheomix 254は、3/4インチ軸と4つの温度ゾーンを備えた25L/D一軸押出機である。押出温度プロファイルを150、160、170、および180（ダイス）に設定し、軸速度を80RPMに設定した。押出機の前面側をテープ/スロットダイスに取り付けた。押出物をコンベアベルト上に取り出した。完成したテープ薄膜を、巻き取りシステムで、テープの寸法が3.5から4インチ幅で、厚みが14から15ミルで、回収した。

## 【 0 1 7 7 】

## 押出表面品質

TPVの化合物から作られた押出テープの表面品質は、テープの外観と滑らかさ、その均一なエッジと滑らかな表面の視覚的採点を用いて評価した。そのうえ、表面粗度は表面形状測定装置を用いて測定し得る。表面粗度は通常0.0001~0.0002mmの範囲であり得る。「不合格評価」は、テープ表面の隆起表面が視覚的に明らかで、薄膜に粗い表面組織があることで生じる。粗い表面組織は、ゴム相の分散不足を表し、また不完全な位相反転も意味する（熱可塑性高分子（例えば、PP）が連続相となる場合）。テープが滑らかで均一な表面を有している場合は、「合格評価」の成績となる。

## 【 0 1 7 8 】

TPVの特性は表6に示す。本発明のTPV組成物は、すべてを比較するTPV組成物と比較して、良好な機械的特性を保持しながら表面品質を改善し、またそのいくつかは「低温油保持」も改善したことが、予想外に発見された。

## 【 0 1 7 9 】

例えば、比較実施例A、EPDM B47から作られ射出成形されたTPVのブランクは、良好な表面品質、66のショアA、「48%の120での圧縮永久歪」を示したが、100%の高いNOBI値を立証した。比較実施例B、EPDM B47から作られ射出成形されたTPVのブランクは、良好な表面品質、69のショアA、「66%の120での圧縮永久歪」を示したが、100%の高いNOBI値を立証した。比較実施例C、EPDM A45から作られ射出成形されたTPVのブランクは、粗悪な表面品質、57のショアA、「43%の120での圧縮永久歪」を示し、3%のNOBI値を立証した。比較実施例D、EPDM A45から作られ射出成形されたTPVのブランクは、粗悪な表面品質、62のショアA、「44%の120での圧縮永久歪」を示し、6%のNOBI値を立証した。比較実施例は、EPDM B47およびEPDM A45から形成さ

10

20

30

40

50

れたTPV組成物では、良好な表面品質と低温油保持の両方を達成することが難しいことを立証している。

【0180】

本発明の実施例1、2、3 - EPDM 08から作られ射出成形されたTPVブランクは、優れた表面品質、51～63のショアAの範囲、および「43～48の範囲の120での圧縮永久歪」を示し、また6%以下のNOBI値を立証した。本発明の実施例4および5 - EPDM 09から作られ射出成形されたTPVブランクは、優れた表面品質、53～64のショアAの範囲、および「47～54の範囲の120での圧縮永久歪」を示し、また5%以下のNOBI値を立証した。本発明の実施例6、7、8 - EPDM 10から作られ射出成形されたTPVブランクは、優れた表面品質、54～65のショアAの範囲、および「47～53の範囲の120での圧縮永久歪」を示した。本発明の実施例9 - EPDM 02から作られ射出成形されたTPVブランクは、優れた表面品質、67のショアA、および「47の120での圧縮永久歪」を示し、また9%の低いNOBI値を立証した。本発明の実施例の結果は、良好な圧縮永久歪を保持しながら、表面品質の改善された平衡、および好適には低油保持特性を立証している。

10

【0181】

35より大きいレオロジー比（油なし）を有する（長鎖分岐を示す）分子量EPDM（複数可）、低CCBD、および高立体規則性（EPDMの%mm立体規則性に関連するような、3%より大きい、21.3と21.8ppm間の%NMR面積）は、TPV内部のEDPMの均一な溶融物、および高速結晶化配置、そしてさらにより微細な分散（より小さいゴム粒子を有する増加した均一分散）を持つTPV（複数可）を提供すると考えられる。結果として、本発明の実施例は、優れた表面品質を立証し、いくつかの実施例は良好な低温油保持も示している。

20

【表 6】

| 実施例                 | A   | B   | C   | D   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 硬度<br>(ショア A10s)    | 66  | 69  | 57  | 62  | 51  | 56  | 63  | 53  | 64  | 54  | 59  | 65  | 57  |
| 圧縮永久歪<br>120°Cで70時間 | 48  | 66  | 43  | 44  | 43  | 44  | 48  | 47  | 54  | 47  | 51  | 53  | 47  |
| 圧縮永久歪<br>70°Cで22時間  | 31  | 43  | 26  | 29  | 24  | 25  | 28  | 28  | 33  | 26  | 31  | 32  | 31  |
| 圧縮永久歪<br>23°Cで22時間  | 20  | 22  | 12  | 14  | 13  | 14  | 16  | 15  | 16  | 19  | 22  | 22  | 17  |
| 圧縮永久歪<br>-20°Cで70時間 | 21  | 24  | 10  | 11  | 10  | 13  | 13  | 12  | 15  | 33  | 35  | 29  | 11  |
| 100%率               | 452 | 472 | 344 | 391 | 282 | 338 | 396 | 293 | 399 | 315 | 342 | 410 | 422 |
| 伸長                  | 162 | 256 | 137 | 166 | 126 | 136 | 170 | 176 | 255 | 199 | 276 | 296 | 199 |
| 引張強度                | 533 | 677 | 401 | 510 | 306 | 394 | 516 | 396 | 639 | 447 | 587 | 692 | 608 |
| 引裂強度                | 145 | 176 | 97  | 117 | 87  | 100 | 119 | 95  | 134 | 112 | 135 | 153 | 146 |
| NOBI                | 100 | 100 | 3   | 6   | 6   | 3   | 2   | 4   | 5   | 100 | 100 | 98  | 9   |
| 押出表面品質              | 合格  | 合格  | 不合格 | 不合格 | 合格  | 合格  | 合格  | 合格  | 合格  | 合格  | 合格  | 合格  | 合格  |

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 シャオソン・ウー

アメリカ合衆国 テキサス州 77479 シュガーランド パール・パス・コート 5711

(72)発明者 コリン・リビシャン

アメリカ合衆国 テキサス州 77584 パールランド ブロードウェイ・ストリート 112  
00 アpartment 4108

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0160402(US, A1)

米国特許出願公開第2007/0135571(US, A1)

特表2013-527251(JP, A)

国際公開第2011/062809(WO, A1)

特開2005-068430(JP, A)

特表2009-537654(JP, A)

特表2014-501323(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14