

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5883884号

(P5883884)

(45) 発行日 平成28年3月15日(2016.3.15)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 53/00 (2006.01) CO8L 53/00
CO8L 91/00 (2006.01) CO8L 91/00
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36
CO8L 23/10 (2006.01) CO8L 23/10

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-547516 (P2013-547516)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成23年12月14日 (2011.12.14)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2014-503662 (P2014-503662A)		エルシー
(43) 公表日	平成26年2月13日 (2014.2.13)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/064874		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02012/091923		O
(87) 国際公開日	平成24年7月5日 (2012.7.5)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成26年12月15日 (2014.12.15)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/428, 410	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成22年12月30日 (2010.12.30)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 沈降シリカを含む抗ブリード性油展オレフィンブロックコポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

30wt% ~ 40wt% のエチレンモノマー及び炭素原子3 ~ 30の直鎖状又は分岐状の - オレフィンからなるエチレン / - オレフィン多元ブロックコポリマーと、

45wt% ~ 55wt% の油分と、

10wt% ~ 30wt% の沈降シリカと

を含む、油展オレフィンブロックコポリマー組成物。

【請求項 2】

油分 / 沈降シリカ予備混合物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

30未満の、23 において3週間後の規格化油分ブリード指数 (NOBI) を有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

プロピレン系ポリマー

をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記油分 / 沈降シリカ予備混合物が、

60wt% ~ 80wt% の油分と、

40wt% ~ 20wt% の沈降シリカと

を含む、請求項 2 に記載の組成物。

10

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、油分ブリードが低減された又は油分ブリードがない油展ＯＢＣ組成物に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

オレフィンブロックコポリマー（ＯＢＣ）は、柔らかい触感の物品等の、柔らかい配合物を製造するに当たり有用である。ＯＢＣのブロック構造は、良好な引張強さ、圧縮歪み及び耐熱性をもたらす。柔らかい触感の組成物（すなわち、低いデュロメータ値及び／又は低いショアＡ硬さ値を有する組成物）を製造するためには、ＯＢＣを油分と混合する。油分の量が増加すると、油分ブリードの可能性もまた増加する。油分ブリードは、これらの配合物から作製される物品において好ましくない触覚を生み出すため、問題となる。

【0003】

そのため、油分ブリードが低減された、柔らかい油展ＯＢＣ組成物に対するニーズが存在する。

【発明の概要】**【0004】**

本開示は、油分ブリードが低減された又は油分ブリードがない油展ＯＢＣ組成物に関するものである。本開示の組成物は、油分ブリードの抑制剤である沈降シリカを含有する。沈降シリカの存在が、組成物の柔らかさを維持し、同時に油分ブリードを低減又は除去する。

【0005】

本開示は、組成物を提供する。１つの実施形態において、油展オレフィンブロックコポリマー組成物が提供され、該組成物はオレフィンブロックコポリマー、油分、及び沈降シリカを含む。

【0006】

本開示は、別の組成物を提供する。１つの実施形態において、油展オレフィンブロックコポリマー組成物が提供され、該組成物はオレフィンブロックコポリマー、１００ｐｈｒ～２５０ｐｈｒの油分、及び３０ｐｈｒ～１００ｐｈｒの沈降シリカを含む。組成物は、５～３０のショアＡ硬さ及び３０未満の、２３において３週間後の規格化油分ブリード指数を有する。

【0007】

本開示は、別の組成物を提供する。１つの実施形態において、油展オレフィンブロックコポリマー組成物が提供され、該組成物はオレフィンブロックコポリマー、プロピレン系ポリマー、油分、及び沈降シリカを含む。

【0008】

本開示の利点は、油分ブリードが低減された又は油分ブリードがない柔らかい油展ＯＢＣ組成物の提供にある。

【0009】

本開示の利点は、ハロゲンを含まない油展ＯＢＣ組成物の提供にある。

【図面の簡単な説明】**【0010】**

【図１】本開示の１つの実施形態に基づく、規格化油分ブリード指数に使用する種々のグレースケールの例を示す図である。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

本開示は、油展オレフィンブロックコポリマー（ＯＢＣ）組成物を提供する。本願明細書において使用する「油展ＯＢＣ組成物」は、（ｉ）ＯＢＣ及び（ｉｉ）全組成物の重量

10

20

30

40

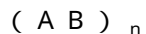
50

を基準として、少なくとも25wt%の油分を含有するOBC組成物である。1つの実施形態において、油展OBC組成物は、少なくとも30wt%、又は少なくとも40wt%から70wt%、若しくは60wt%、若しくは50wt%までの油分を含有する。1つの実施形態において、油展オレフィンブロックコポリマー組成物が提供され、該組成物はオレフィンブロックコポリマー、油分、及び沈降シリカを含む。

【0012】

1. OBC

用語「オレフィンブロックコポリマー」又は「OBC」は、エチレン/ - オレフィン多元ブロックコポリマーであり、重合した形態のエチレン及び1種又は複数の共重合可能な - オレフィンモノマーを含み、2種以上の重合したモノマー単位からなり、化学的又は物理的特性が異なる多元的なブロック又はセグメントにより特徴付けられる。本願明細書において、用語「インターポリマー」及び「コポリマー」は互換的に用いられる。幾つかの実施形態において、多元ブロックコポリマーは次式で表すことができる。



ここで、nは少なくとも1、好ましくは2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100、又はそれを超えるなどの1を超える整数であり、「A」はハードブロック又はセグメントを表し、「B」はソフトブロック又はセグメントを表す。好ましくは、AとBとは、実質的に分岐状の様式又は実質的に星形の様式に対抗する実質的に直鎖状の様式で結合する。その他の実施形態において、Aブロック及びBブロックは、ポリマー鎖に沿ってランダムに分布する。言い換えると、ブロックコポリマーは通常、次の構造を有してはいない。



【0013】

更にその他の実施形態において、ブロックコポリマーは通常、異なるモノマー（複数可）を含む第三の型のブロックを有してはいない。更にその他の実施形態において、ブロックA及びブロックBのそれぞれは、ブロック内において実質的にランダムに分布するモノマー（複数）又はモノマー（複数）を有する。言い換えると、ブロックAもブロックBも、端部セグメントのような、ブロックの他の部分と実質的に異なる組成を有する、別個の組成の2種以上のサブセグメント（又はサブブロック）を含まない。

【0014】

オレフィンブロックコポリマーは様々な量の「ハード」及び「ソフト」セグメントを含む。「ハード」セグメントは、ポリマー重量を基準として、約95重量パーセントを超える、又は約98重量パーセントを超える量のエチレンが存在する、重合した単位のブロックである。言い換えると、ハードセグメント中のモノマー含有量（エチレン以外のモノマーの含有量）は、ポリマー重量を基準として約5重量パーセント未満、又は約2重量パーセント未満である。幾つかの実施形態において、ハードセグメントは全て、又は実質的に全てエチレン由来の単位を含む。「ソフト」セグメントは、モノマー含有量（エチレン以外のモノマーの含有量）が、ポリマー重量を基準として約5重量パーセントを超える、又は約8重量パーセントを超える、約10重量パーセントを超える、若しくは約15重量パーセントを超える、重合した単位のブロックである。幾つかの実施形態において、ソフトセグメント中のモノマー含有量は、約20重量パーセントを超える、約25重量パーセントを超える、約30重量パーセントを超える、約35重量パーセントを超える、約40重量パーセントを超える、約45重量パーセントを超える、約50重量パーセントを超える、又は約60重量パーセントを超えるものであることができる。

【0015】

ソフトセグメントはOBC中に、OBCの全重量の約1重量パーセント～約99重量パーセント、又はOBCの全重量の約5重量パーセント～約95重量パーセント、約10重量パーセント～約90重量パーセント、約15重量パーセント～約85重量パーセント、約20重量パーセント～約80重量パーセント、約25重量パーセント～約75重量パーセント、約30重量パーセント～約70重量パーセント、約35重量パーセント～約65

10

20

30

40

50

重量パーセント、約40重量パーセント～約60重量パーセント、若しくは約45重量パーセント～約55重量パーセント存在することができる。逆に、ハードセグメントは同様の範囲で存在することができる。ソフトセグメントの重量パーセンテージ及びハードセグメントの重量パーセンテージは、DSC又はNMRから得られるデータに基づいて計算することができる。そのような方法及び計算は、「エチレン/ -オレフィンブロックインターポリマー」との名称で、2006年3月15日にColin L. P. Shan、Lonnice Hazlittらの名により出願され、そしてDow Global Technologies Inc. に譲渡された、その開示の全てが参照により本願明細書に組み込まれる、米国特許出願第11/376,835号に開示される。

【0016】

用語「結晶性の」とは、もし使用されるならば、示差走査熱量分析(DSC)又はそれと等価な技法により決定される1次転移、すなわち結晶の融点(T_m)を有するポリマーをいう。該用語は、用語「半結晶性の」と互換的に用い得る。用語「非晶性の」とは、示差走査熱量分析(DSC)又はそれと等価な技法により決定される結晶の融点をもたないポリマーをいう。

【0017】

用語「多元ブロックコポリマー」又は「分割型のコポリマー」は、好ましくは直鎖状の様式で結合した2種以上の化学的に異なる領域又はセグメント(「ブロック」と呼ぶ)を含むポリマー、すなわち、重合したエチレン型官能基に関して、ペンダント型又はグラフト型ではなく、むしろエンド-トゥ-エンドで結合した、化学的に区別される単位を含むポリマーである。1つの実施形態において、ブロック間で、組み込まれるモノマーの量若しくは型、密度、結晶化度の量、当該組成物のポリマーに起因する結晶子径、タクティシティ(アイソタクティック又はシンジオタクティック)の型若しくは程度、位置規則性若しくは位置不規則性、分岐の量(長鎖分岐若しくはハイパーブランチを含む)、均一性又はその他の何らかの化学的若しくは物理的特性における相違がある。逐次的モノマー添加、フラクショナル触媒(fluxional catalysts)、又はアニオン重合技術により製造されるインターポリマーを含む従来技術のブロックインターポリマーと比較して、本開示に係るOBCは、1つの実施形態において、その調製において複合的な触媒との組み合わせで使用するシャトリング剤(複数可)の効果による、ポリマーの多分散性(PDI、又は M_w/M_n 又はMWD)、ブロック長分布、及び/又はブロック数分布の両方の独特の分布によって特徴付けられる。

【0018】

1つの実施形態において、OBCは連続プロセスによって製造され、約1.7～約3.5、又は約1.8～約3、又は約1.8～約2.5、又は約1.8～約2.2のPDIを有する。回分式又は半回分式プロセスにて製造される場合には、OBCは約1.0～約3.5、又は約1.3～約3、又は約1.4～約2.5、又は約1.4～約2のPDIを有する。

【0019】

加えて、オレフィンブロックコポリマーはポアソン分布よりもむしろシュルツ-フローリー分布に合致するPDIを有する。本開示に係るOBCは、多分散性のブロックの大きさの分布だけでなく、多分散性のブロック分布も共に有する。このことが、改良され、他と区別可能な物理的特性を有するポリマー製品の形成をもたらす。多分散性のブロック分布の理論的な利点は、Potemkin, Physical Review E (1998) 57(6), pp. 6902-6912及びObrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107(21), pp. 9234-9238において、既にモデル化され議論されている。

【0020】

1つの実施形態において、本開示に係るオレフィンブロックコポリマーは、最も蓋然的なブロック長さの分布を有する。1つの実施形態において、オレフィンブロックコポリマーが、下記を有するように規定される。

【0021】

すなわち、(A) 約 1.7 ~ 約 3.5 の M_w / M_n と、少なくとも 1 つの摂氏度で表される融点 T_m 、及びグラム / 立法センチメートルで表される密度 d であって、 T_m 及び d の数値が

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

の関係に相当する T_m 及び d とを有し、及び / 又は、

【0022】

(B) 約 1.7 ~ 約 3.5 の M_w / M_n を有し、J / g で表される融解熱 H 、及び DSC における最高ピークと結晶化分析分別 (「CRYSTAF」) における最高ピークとの温度差と定義され、摂氏度で表される差分 T であって、 T 及び H の数値が次の関係

$$T > -0.1299(H) + 62.81$$

$$130 \text{ J/g} \text{ を超える } H \text{ に対しては、 } T \leq 48$$

ここで、CRYSTAF のピークは累積ポリマーの少なくとも 5 パーセントを使用して決定され、仮にポリマーの 5 パーセント未満が確認可能な CRYSTAF のピークを有する場合は、CRYSTAF 温度を 30 とする、を有する T 及び H により特徴付けられ、及び / 又は、

【0023】

(C) エチレン / - オレフィンインターポリマーの圧縮成形フィルムを用い、300 パーセント歪み及び 1 サイクルにて測定され、パーセントで表される弾性回復 R_e 、及びグラム / 立法センチメートルで表される密度 d であって、 R_e 及び d の数値が、エチレン / - オレフィンインターポリマーが実質的に架橋相をもたないときに次の関係

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

を満たす R_e 及び d を有し、及び / 又は、

【0024】

(D) TREF を用いて分別を行うときに、40 ~ 130 の間で溶出する分子量画分であって、該画分が、同一の温度範囲で溶出する同等のランダムエチレンインターポリマー、但し、前記同等のランダムエチレンインターポリマーは、同一のコモノマー (複数可) を有し、エチレン / - オレフィンインターポリマーのコモノマー含有量の 10 パーセント以内のメルトインデックス、密度及びコモノマーのモル含有量 (全ポリマーを基準として) を有する、の画分のコモノマー含有量よりも少なくとも 5 パーセント高いコモノマーのモル含有量を有することにより特徴付けられる前記画分を有し、及び / 又は、

【0025】

(E) 25 における貯蔵弾性率 G' (25) 及び 100 における貯蔵弾性率 G' (100) であって、 G' (25) の G' (100) に対する比率が約 1 : 1 から約 9 : 1 の範囲にある G' (25) 及び G' (100) を有する、と規定される。

【0026】

オレフィンブロックコポリマーはまた以下を有してもよい。

【0027】

(F) TREF を用いて分別を行うときに、40 ~ 130 の間で溶出する分子量画分であって、前記画分は少なくとも 0.5 であり約 1 までのブロック指数及び約 1.3 を超える分子量分布 M_w / M_n を有することにより特徴付けられる分子量画分であり、及び / 又は、

【0028】

(G) ゼロを超え約 1.0 までの平均ブロック指数及び約 1.3 を超える分子量分布 M_w / M_n 。オレフィンブロックコポリマーは特性 (A) ~ (G) の 1 つ、幾つか、全て、又は任意の組み合わせを有してよいことが理解される。

【0029】

本発明に係る OBC の調製に使用する好適なモノマーは、エチレン及びエチレン以外の

10

20

30

40

50

1種又は複数の付加重合可能なモノマーを含む。好適なモノマーの例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンなどの、炭素原子3～30、好ましくは3～20の直鎖状又は分岐状の α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの、炭素原子3～30、好ましくは3～20のシクロオレフィン、プタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、及び5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどのジ-及びポリオレフィン、並びに、3-フェニルプロペン、4-フェニルプロペン、1,2-ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、及び3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンが挙げられる。

【0030】

1つの実施形態において、OBCは約0.90 g/cc以下、又は約0.89 g/cc未満の密度を有する。そのような低密度のOBCは、一般的に、非晶性であること、柔軟であること並びに良好な光学特性、例えば高い可視及び紫外光の透過性並びに低い曇り度を有することで特徴付けられる。

【0031】

1つの実施形態において、オレフィンブロックコポリマーは、約0.85 g/cc～約0.88 g/ccの密度を有する。

【0032】

1つの実施形態において、オレフィンブロックコポリマーは、約0.1 g/10分～約1.0 g/10分、又は約0.1 g/10分～約1.0 g/10分、又は約0.1 g/10分～約0.5 g/10分の、ASTM D1238 (190 / 2.16 kg)により測定されるメルトインデックス(MI)を有する。

【0033】

オレフィンブロックコポリマーは、ゼロを超え約150 MPa未満、又は約140 MPa未満、又は約120 MPa未満、又は約100 MPa未満の、ASTM D882 - 02の手順により測定される2%正割弾性率を有する。

【0034】

本開示に係るOBCは約125 未満の融点を有する。融点は、その全内容が参照により本願明細書に組み込まれるWO2005/090427 (US2006/0199930)に記載される示差走査熱量分析(DSC)法によって測定される。

【0035】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、約20 wt%～約60 wt%のOBC、又は約20 wt%、若しくは約30 wt%から約60 wt%、若しくは約50 wt%、若しくは約40 wt%、若しくは約35 wt%までのOBCを含む。

【0036】

2. 油分

油展OBC組成物は油分を含む。油分は、芳香族油、鉱油、ナフテン系油、パラフィン系油、ひまし油などのトリグリセリド系植物油、ポリプロピレン油などの合成炭化水素油、シリコーン油、又はそれらの任意の組み合わせとすることができる。好適な油分の限定されない例としては、HYDROBRITE (登録商標) 550 (Sonneborn)、Kaydol (Sonneborn)、Britol 50T (Sonneborn)、Clarion 200 (Citgo)、及びClarion 500 (Citgo)

10

20

30

40

50

の商品名で販売される鉱油が挙げられる。

【0037】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、少なくとも25wt%、又は少なくとも30wt%、又は少なくとも40wt%、又は少なくとも45wt%から70wt%、又は55wt%までの油分を含有する。重量パーセントは、油展OBC組成物の全重量を基準とする。

【0038】

3. 沈降シリカ

油展OBC組成物は沈降シリカを含む。本願明細書において用いる用語「沈降シリカ」（又は「p-シリカ」）は、酸性化したケイ酸ナトリウムの反応生成物を、続いてアルカリ性条件下で沈殿させたものである。限定されない沈降シリカの合成手順は、初めにケイ酸ナトリウム溶液を硫酸などの酸によって酸性化することを含む。標準的な条件下で、水が入っている攪拌槽に、ケイ酸ナトリウム溶液及び硫酸を同時に供給する。アルカリ性条件下で沈殿を行う。攪拌、沈殿の継続時間、反応物の添加速度、それらの温度及び濃度、並びにpHの選択により、シリカの性状を変化させることができる。高い温度で攪拌することにより、ゲル段階の形成が回避される。

【0039】

次の段階で、沈降シリカのスラリーを洗浄して可溶性の塩を除去する。フィルタプレス、ロータリーフィルタ又はベルトフィルタなどの異なる型のフィルタを用いることができる。次に、得られる、典型的には固形分含有量15~25%であるフィルタケーキを乾燥する。最も一般的な乾燥技法は噴霧乾燥及び回転乾燥であるが、これらは異なる粒子形状、凝集度合、及びより少ない程度ではあるが異なる多孔性を引き起こす。乾燥したシリカを、摩砕及び分級ステップに供して、特定の粒子径分布を得てもよい。

【0040】

沈降シリカは、シリカゲル、石英シリカ、及びフュームドシリカと区別される。シリカゲル、石英シリカ、及びフュームドシリカは非多孔質であるのに対して、沈降シリカは多孔質である。他のシリカは一般的に、より狭いミクロ多孔性又はメソ多孔性構造を有するのに対して、沈降シリカは、典型的には、細孔径分布に反映される広いメソ/マクロ多孔性の細孔構造を有する。沈降シリカ粒子は、5~100nmの平均径、5~100m²/gの表面積、及び1.9~2.1g/cm³の密度を有する。凝集体径は1~40μmであり、30nmを超える平均細孔径を有する。

【0041】

好適な沈降シリカの限定されない例としては、Sipernat（登録商標）22、Sipernat（登録商標）33、Sipernat（登録商標）2200（Degussa/Evonik）及びHi-Sil（登録商標）ABS（PPG）が挙げられる。

【0042】

対照的に、用語「フュームドシリカ」は、非結晶性、微粒子、低嵩密度及び高表面積のシリカである。フュームドシリカの1次粒子径は5~50nmである。フュームドシリカ粒子は非多孔性であり、典型的には50~600m²/gの表面積及び2.2g/cm³の密度を有する。フュームドシリカは、四塩化ケイ素の火炎熱分解により、又は3000の電気アーク中で蒸発させた石英砂から製造する。沈降シリカは小体の3次元的な凝集体から成るのに対して、フュームドシリカは鎖状の形状の凝集体から成るため、沈降シリカを密に充填したときの体積はフュームドシリカのそれよりも小さい。

【0043】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、約30wt%~約40wt%のオレフィンブロックコポリマー、約45wt%~約55wt%の油分、及び約10wt%~約30wt%の沈降シリカを含む。

【0044】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、約5、又は約10、又は約15、又は約20から約50、又は35、又は30、又は25までのショアA硬さを有する。

【 0 0 4 5 】

油展 O B C 組成物は、追加の充填材を含んでも含まなくてもよい。言い換えれば、p - シリカは組成物中に存在する唯一の充填材であっても、そうでなくともよい。1つの実施形態において、p - シリカが組成物中の唯一の充填材であり、組成物には別の充填材が欠ける、又はない。追加の充填剤を含まないことによって、油展 O B C 組成物の柔らかさが増加する。(組成物中に存在してもよいしなくてもよい)追加の充填材の限定されない例としては、タルク、炭酸カルシウム、白亜、硫酸カルシウム、クレー、カオリン、ガラス、マイカ、ケイ灰石、長石、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、アルミナ、三水和アルミナのような水和アルミナ、ガラス小球、セラミック小球、熱可塑性小球、重晶石、木粉、ガラス繊維、炭素繊維、大理石ダスト、セメントダスト、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、二酸化チタン、及びチタン酸塩が挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

1つの実施形態において、油展 O B C 組成物はハロゲンを含まない。

【 0 0 4 7 】

1つの実施形態において、油展 O B C 組成物はフタル酸エステルを含まない。

【 0 0 4 8 】

1つの実施形態において、油展 O B C 組成物は、油分 / 沈降シリカ予備混合物を含む。「油分 / 沈降シリカ予備混合物」(又は「予備混合物」)は、任意の前述の油分及び任意の前述の沈降シリカのブレンドであって、O B C にブレンドする前に調製する。予備混合物は、例えば、沈降シリカ粉末中に油分を攪拌しながら混ぜ入れる、油分中に沈降シリカ粉末を攪拌しながら混ぜ入れる、油分と沈降シリカとを共に転倒混合する、又は好ましくは、混練機又は混合機中で混合しつつ、シリカ粉末上に油分を噴霧することなどによる、沈降シリカと共に油分を均一に分散させる任意の好適な方法により調製することができる。好適な混合機としては、パドルミキサ、プローシェアミキサ、ヘンシェルミキサなどが挙げられる。代わりに、その後に混合物をポリマーとよく混合するとの条件で、非均一な混合物を調製することもできる。その他の予備混合物の調製方法としては、油分と沈降シリカの両方を容器内に入れ、時間をかけ、及び場合により熱をかけて、油分を沈降シリカ中に選別させる (s o r t e d) などの、攪拌を殆ど又は全く伴わない方法が挙げられる。好適な油分 / p - シリカ予備混合物の限定されない例としては、P o l y c h e m D i s p e r s i o n s , I n c . より入手可能な P o l y d e x H S (B r i t o l) 7 0 及び P o l y d e x H S (5 5 0) 7 0 が挙げられる。

20

30

【 0 0 4 9 】

1つの実施形態において、予備混合物は、予備混合物の全重量を基準として、60 ~ 80 w t % の油分及び 40 ~ 20 w t % の p - シリカを含有する。更なる実施形態において、予備混合物は、70 w t % の油分及び 30 w t % の p - シリカを含有する。

【 0 0 5 0 】

本出願人らは、驚くべきことに、油展 O B C 組成物において、沈降シリカを供給することで、予想外にも、柔らかさを維持しつつ、油分ブリードが低減することを見出した。用語「油分ブリードアウト」又は「油分ブリード」は、それにより、油分が高分子成分の内部から高分子成分の表面へ移動する現象である。油分ブリードにより、表面がべとつきやすく、及び / 又は滑りやすくなる。油分ブリードは、典型的には、好ましくない「感触」(触覚)及び / 又は好ましくない「光学的性質」(外観)をもたらす。用語「油分のにじみ出し」は、高分子成分の内部の位置から高分子成分の表面への油分の移動過程である。油分のにじみ出しが油分ブリードをもたらす。言い換えれば、油分ブリードは油分のにじみ出しの最終的な結果である。油分ブリードは温度の上昇によって加速される。

40

【 0 0 5 1 】

油分ブリードは、規格化油分ブリード指数 (N O B I) を通して評価される。N O B I は、油分含有高分子組成物から紙巻タバコ用紙に吸収される油分の量の光学的な測定値である。N O B I は次式に従って計算される。

50

規格化油分ブリード指数 = $100 * (\% \text{グレースケール試料} - \% \text{グレースケール対照}) / (100 - \% \text{グレースケール対照})$

【0052】

用語「%グレースケール試料」は、エイジングした試料について測定した、パーセント表示グレースケールであり、「%グレースケール対照」は、エイジングしていない、未処理の紙巻タバコ用紙シートについての測定値である。用語「%グレースケール」は、紙巻タバコ用紙の2元（黒と白）デジタル画像の黒画素のパーセンテージに等しい。画像は、例えば紙巻タバコ用紙シートをデジタル走査する、又はデジタル写真の撮影を行うことで得ることができる。NOBIは0～100の範囲を有する。NOBI = 100のときは紙が飽和しており、この試験はそのレベルを超えて油分ブリードを記録することはない。NOBI = 0のとき、紙には油分の痕跡がなく、その外観は未処理の紙巻タバコ用紙のそれと同様である。標準的な実験誤差が、対照試料（未処理の紙巻タバコ用紙シート）に対して、低い油分吸収の処理試料に対するよりも高い値のNOBIをもたらし、その結果負のNOBI値となることがあり得る。

10

【0053】

図1は、下記表1に述べる、（上記のNOBI式を用いて）相当するNOBI指数に転換した4段階のグレースケールを示す。

【0054】

【表1】

表1

20

%グレースケール(図1)	NOBI 指数
20.1%	0
34.6%	18.1
51.6%	46.0
100%	100

【0055】

30

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、30未満、又は0、若しくは1、若しくは2、若しくは5から30未満、若しくは20未満、若しくは15未満、若しくは10未満までの、23において24時間後のNOBI指数を有する。

【0056】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、30未満、又は0、若しくは1、若しくは2、若しくは5から30未満、若しくは20未満、若しくは15未満、若しくは10未満までの、23において1週間後のNOBI指数を有する。

【0057】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、30未満、又は1、若しくは2、若しくは5から30未満、若しくは20未満、若しくは15未満、若しくは10未満までの、23において3週間後のNOBI指数を有する。

40

【0058】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、5、又は10から50、又は30、又は25、又は20までのショアA硬さを有する。

【0059】

本出願人らは、驚くべきことに、油展OBC組成物において、沈降シリカを供給することで、予想外にも、柔らかさを維持しつつ、油分ブリードが低減することを見出した。特定の理論に拘束されるものではないが、沈降シリカの多孔性格子の表面が油分を吸収し、保持すると考えられる。このように、沈降シリカを供給することで、油分及びOBCのみを含有する組成物において明らかな、(i)油分と(ii)OBCハードセグメント及び

50

ソフトセグメントとの間で生じる油分の分配の現象を抑制する、さもなければ回避する。むしろ、本開示の組成物中において、沈降シリカの結晶子は油分と安定な構造を形成し、それにより、好都合なことに、油分のにじみ出しを防止する。加えて、沈降シリカの柔軟性及び小さな結晶径が、本開示の組成物の透明性、柔軟性及び柔らかさに寄与する。

【0060】

本開示は、別の組成物を提供する。1つの実施形態において、油展高分子組成物が提供され、該組成物はオレフィンプロックコポリマー、100 phr ~ 250 phrの油分、及び30 phr ~ 100 phrの沈降シリカを含む。この組成物は5 ~ 30のショアA硬さを有する。この組成物はまた、30以下の、23 において3週間後の規格化油ブリード指数を有する。

10

【0061】

本願明細書において使用する用語「phr」すなわち「100部当たりの部」は、100 phrのOBCを有する組成物を基準としている。言い換えれば、組成物は、100 phrのOBCを含有する。用語「phr」は、組成物中に存在するかも知れない他の任意成分とは無関係に、OBC、油分、及び沈降シリカの間の固有な関係を特定する手法を提供する。

【0062】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、150 phrの油分を含む。

【0063】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、214 phrの油分を含む。

20

【0064】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、60 phr ~ 100 phrの沈降シリカを含有する。

【0065】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、30未満、又は0、若しくは1、若しくは2、若しくは5から30未満、若しくは20未満、若しくは15未満、若しくは10未満までの、23 において24時間後のNOBI指数を有する。

【0066】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、30未満、又は1、若しくは2、若しくは5から30未満、若しくは20未満、若しくは15未満、若しくは10未満までの、23 において1週間後のNOBI指数を有する。

30

【0067】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、30未満、又は1、若しくは2、若しくは5から30未満、若しくは20未満、若しくは15未満、若しくは10未満までの、23 において3週間後のNOBI指数を有する。

【0068】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、5、又は10から50、又は40、又は30、又は25、又は20までのショアA硬さを有する。

【0069】

本開示は、別の組成物を提供する。1つの実施形態において、油展オレフィンプロックコポリマー組成物が提供され、該組成物は、オレフィンプロックコポリマー、オレフィン系ポリマー、油分、及び沈降シリカを含む。オレフィン系ポリマーは、エチレン系ポリマー又はプロピレン系ポリマーであってよい。更なる実施形態において、オレフィン系ポリマーは、プロピレンホモポリマー又はプロピレンコポリマーなどのプロピレン系ポリマーである。

40

【0070】

1つの実施形態において、プロピレン系ポリマーはプロピレンホモポリマーである。

【0071】

1つの実施形態において、油展OBC組成物は、10 wt % ~ 40 wt %のOBC、5 wt % ~ 20 wt %のプロピレンホモポリマー、20 wt % ~ 60 wt %の油分、及び5

50

w t % ~ 2 5 w t % の p - シリカを含有する。重量パーセントは、油展組成物の全重量を基準としている。

【 0 0 7 2 】

1 つの実施形態において、油展 O B C 組成物は、3 0 未満、又は 0、若しくは 1、若しくは 2、若しくは 5 から 3 0 未満、若しくは 2 0 未満、若しくは 1 5 未満、若しくは 1 0 未満までの、2 3 において 2 4 時間後の N O B I 指数を有する。

【 0 0 7 3 】

1 つの実施形態において、油展 O B C 組成物は、3 0 未満、又は 1、若しくは 2、若しくは 5 から 3 0 未満、若しくは 2 0 未満、若しくは 1 5 未満、若しくは 1 0 未満までの、2 3 において 1 週間後の N O B I 指数を有する。

10

【 0 0 7 4 】

1 つの実施形態において、油展 O B C 組成物は、3 0 未満、又は 1、若しくは 2、若しくは 5 から 3 0 未満、若しくは 2 0 未満、若しくは 1 5 未満、若しくは 1 0 未満までの、2 3 において 3 週間後の N O B I 指数を有する。

【 0 0 7 5 】

上述の油展オレフィンブロックコポリマー組成物のいずれかは、任意で、1 種又は複数の以下の添加剤、すなわち、滑剤、抗ブロッキング剤、可塑剤油、酸化防止剤、U V 安定剤、着色剤又は顔料、充填材、潤滑剤、防霧剤、流動助剤、カップリング剤、架橋剤、造核剤、界面活性剤、溶剤、難燃剤、帯電防止剤、及びそれらの任意の組み合わせを含んでもよい。合計の添加剤（複数可）の量は、ポリマーブレンドの全重量の約 0 を超える量、又は約 0 . 0 0 1 %、又は約 0 . 0 1 %、又は約 0 . 1 %、又は約 1 %、又は約 1 0 % から約 8 0 %、又は約 7 0 %、又は約 6 0 %、又は約 5 0 %、又は約 4 0 % までの範囲とすることができる。

20

【 0 0 7 6 】

上述の油展オレフィンブロックコポリマー組成物のいずれかは、2 つ以上の本願明細書に開示する実施形態を含んでよい。

【 0 0 7 7 】

上述の油展オレフィンブロックコポリマー組成物のいずれも、1 種又は複数の以下の物品、すなわち、成型品、押出成形品、被覆成型された把手、乳幼児用前掛け、ガasket の成分でもよい。本願明細書において開示する油展 O B C 組成物は、自動車、建設、医療、食品及び飲料、電機、家庭用器具、事務機、及び消費者市場向けの耐久財の製造に使用することができる。幾つかの実施形態において、油展 O B C 組成物は、玩具、把手、柔らかい感触の取っ手、バンパーラブストリップ、床材、自動車用床マット、車輪、キャスタ、家具や家庭用器具の足部、標識札、シール、静的及び動的ガasket などのガasket、自動車ドア、バンパフェイス、グリル構成部品、ロッカーパネル、ホース、裏張り、事務用消耗品、シール、裏地、ダイアフラム、チューブ、蓋、栓、ブランジャチップ、配送システム、台所用品、履物、靴用エアクッション及び靴底から選択される、柔軟性のある耐久部品又は物品の製造に使用される。その他の実施形態において、油展 O B C 組成物は、高い引張強さ及び低い圧縮歪みを要求する耐久部品又は物品の製造に使用することができる。更なる実施形態において、油展 O B C 組成物は、高い最高使用温度及び低い弾性率を要求する耐久部品又は物品の製造に使用することができる。

30

40

【 0 0 7 8 】

定義

本願明細書における全ての元素の周期表に関する言及は、2 0 0 3 年、C R C P r e s s , I n c . により出版され著作権が所有される元素の周期表を参照すべきである。また、この元素の周期表における、如何なる 1 つ又は複数の族に関する言及も、族の番号付けに関する I U P A C システムを用いるこの元素の周期表に反映される、1 つ又は複数の族に対してなされるべきである。別段の記載、文脈からの暗黙の理解、又は本分野における慣例がない限り、全ての部及びパーセントは重量を基準とする。合衆国での特許実務のために、本願明細書において引用されるいずれの特許、特許出願、又は刊行物の内容も、特

50

に、合成の技法の開示、定義（本願明細書においてなされる如何なる定義とも相反しない範囲において）及び本分野における一般的な知識の点において、それらの全てが参照により本願明細書に組み込まれる（又は、それらの等価なUS版が、参照によりそのように組み込まれる）。

【0079】

本願明細書において挙げられる任意の数値範囲は、任意の下側の値と任意の上側の値との間が少なくとも2単位離れていると仮定して、下側の値から上側の値までの全ての値を1単位刻みで包含する。例として、例えば仮に、ブレンド成分の量、軟化温度、メルトインデックス、等といった、成分の量、又は組成上の若しくは物理的な特性の値が、1と100との間にあるということを述べるとすると、本明細書において、例えば1、2、3、等といった全ての個々の値、及び1～20、55～70、197～100、等といった全ての部分範囲が明示的に列挙されることを意図する。1未満である値に対しては、1単位は、適宜、0.0001、0.001、0.01又は0.1であるとみなされる。これらは具体的に意図するものの例に過ぎず、列挙される最低値と最高値との間の数値の全ての可能な組み合わせが、本出願において明示的に述べられているとみなされるべきである。言い換えると、本願明細書において挙げられる任意の数値範囲は、記載された範囲内の任意の値又は部分範囲を包含する。

10

【0080】

本願明細書において使用される用語「ブレンド」又は「ポリマーブレンド」は、2種以上の成分（又は2種以上のポリマー）のブレンドである。該ブレンドは、混和性（分子レベルで相分離しない）であっても、混和性でなくてもよい。該ブレンドは、相分離していても、相分離していなくてもよい。該ブレンドは、透過型電子分光分析、光散乱、X線散乱、及びその他の本分野で公知の方法により特定される、1つ又は複数のドメイン構造を含んでも、含まなくてもよい。

20

【0081】

本願明細書において使用される用語「組成物」は、組成物のみならず、組成物の物質から形成される反応生成物及び分解生成物を含む物質の混合物を包含する。

【0082】

用語「含む（comprising）」及びその派生語は、追加の成分、ステップ、又は手順の存在を、それらが本願明細書に開示されているか否かに拘わらず、いずれをも排除することを意図するものではない。如何なる疑義も避けるために、「含む（comprising）」という用語の使用によって本発明において請求する全ての組成物は、別段の記載のない限り、高分子かそれ以外かに拘わらず、如何なる追加の添加剤、補助剤、又は化合物を含んでもよい。これに対して、用語「から本質的になる（consisting essentially of）」は、実施可能性に対して本質的でないものを除いて、他の如何なる成分、ステップ、又は手順をも、それに続く如何なる列挙の範囲からも排除する。用語「からなる（consisting of）」は、具体的に表示又は列挙されていない如何なる成分、ステップ、又は手順をも排除する。用語「又は（or）」は、別段の記載のない限り、列挙された要素を、個別にのみならず任意の組み合わせにても指す。

30

40

【0083】

本願明細書において使用される用語「エチレン系ポリマー」は、（重合可能なモノマーの全重量を基準として）大部分の重量パーセントの重合したエチレンモノマーを含むポリマー、及び、任意に、少なくとも1種の重合したコモノマーを含んでもよいポリマーを指す。

【0084】

規格化油分ブリード指数（NOBI）は、油分含有ポリマー組成物から紙巻タバコ用紙に吸収された油分の量の光学的な測定値である。NOBIは、油分の表面への移動速度に関係するのみならず、紙による油分の吸収速度及びそれにより誘起される半透明化にも関係する、現象論的測定値である。NOBIは、表面上の油分の量には直接的に比例するも

50

のではない。

【0085】

用語「オレフィン系ポリマー」は、ポリマーの全重量を基準として、重合した形態での、大部分の重量パーセントの、例えばエチレン又はプロピレンであるオレフィンを含むポリマーである。オレフィン系ポリマーの限定されない例としては、エチレン系ポリマー及びプロピレン系ポリマーが挙げられる。

【0086】

用語「ポリマー」は、同種又は異種のモノマーを重合することによって調製される高分子化合物である。「ポリマー」は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、インターポリマー等々を含む。用語「インターポリマー」は、少なくとも2種のモノマー又はコモノマーを重合することにより調製されるポリマーを意味する。「インターポリマー」は、それに限定されないが、コポリマー（通常は異なる2種のモノマー又はコモノマーから調製されるポリマーを指す）、ターポリマー（通常は異なる3種のモノマー又はコモノマーから調製されるポリマーを指す）、テトラポリマー（通常は異なる4種のモノマー又はコモノマーから調製されるポリマーを指す）、及び同様のものを包含する。

【0087】

本願明細書において使用される用語「プロピレン系ポリマー」は、（重合可能なモノマーの全重量を基準として）大部分の重量パーセントの重合したプロピレンモノマーを含むポリマー、及び、任意に、少なくとも1種の重合したコモノマーを含んでもよいポリマーを指す。

【0088】

試験方法

ハードセグメント/ソフトセグメントの重量パーセントを測定するために、OBCポリマーに対して ^{13}C NMRを行う。

【0089】

A. ^{13}C NMR 試料調製

10 mmのNMR管中で、0.21 gの試料におおよそ2.7 gの保存溶媒を加え、次に N_2 ボックス中で2時間バージすることで試料を調製する。保存溶媒は、4 gのPDCBを39.2 gの0.025 Mのクロムアセチルアセトナート（緩和剤）を有するODCBに溶解して作製する。NMR管及びその内容物を140 ~ 150 に加熱して試料を溶解、均一化する。

【0090】

B. データ採取パラメータ

Bruker Dual DUL高温CryoProbeを備えるBruker 400 MHz分光分析装置を用いてデータを収集する。1データファイル当たり積算回数320、パルス繰り返し遅延時間7.3秒（遅延時間6秒+採取時間1.3秒）、フリップ角90度、及びインバースゲートデカップリング法を用いて、120 の試料温度にてデータを採取する。全ての測定は、ロックモードで、スピンなしの試料について実施する。試料を、加熱した（125）NMR試料交換装置に挿入する直前に均一化し、データ採取の前に測定子中で15分間熱的平衡化させる。

【0091】

示差走査熱量分析（DSC）は、圧縮成型した試験片に対して、TA Instruments Q100又はQ1000 DSC及びかしめて封じたPerkin Elmerパンを使用して実施する。試料を-90 にて5分間平衡化し、その後10 /分にて180 まで加熱し（「1次昇温DSC曲線」の取得）、5分間保持し、その後10 /分にて-90 まで冷却し（「結晶化曲線」の取得）、5分間保持し、その後10 /分にて180 まで加熱する（「2次昇温DSC曲線」の取得）。運転完了後にTA Universal Analysisソフトウェアを用いてデータの解析を行う。

【0092】

メルトインデックス（MI）は、ASTM D1238、190 / 2.16 kgの条

10

20

30

40

50

件、に従って測定する。

【 0 0 9 3 】

規格化油分ブリード指数 (N O B I) は、油分ブリード特性を比較するための光学的な測定値である。光学的測定値は、以下の手順により得られる。

1 . おおよそ $3 \times 6 - 1 / 8 \times 0 . 1 2 5$ インチ試験片の形態の試験片を圧縮成型板から切り出す。試験片は、気泡や窪みが最も少ない領域から切り出す。

2 . 圧縮成型から 2 時間以内に、横に並べた 3 枚のジグザグ社紙巻タバコ用紙を、試験片の長手方向に対して紙の長手方向を直角にして、試験片上に重ねる。紙の反対側に 1 枚のマイラーフィルムを置き、マイラーフィルム - 紙 - 板のサンドイッチを形成する。

3 . マイラーフィルム層を下にして、サンドイッチを、40 若しくは 60 のオープン中又は実験室中で室温に置く。そして試料を 24 時間、1 週間、及び 2 週間、又は 3 週間エイジングする。試料板の上に質量は存在しない、すなわち、紙に掛かる力は板の質量及び重力によるものである。試料は、実験室の実験台の天板、オープン内の底板、又は熱オープン内の金属線棚により支持される。金側線棚上には追加の支持面がないため、力は、マイラーシートが幾分分散させるとはいえ、棚の金属線に集中する。金属線はおおよそ $1 / 8$ インチの直径であり、(中心から中心の距離で) $3 / 4$ インチの間隔をもつ。

4 . エイジングに続いて、3 枚の紙の内の 1 枚を試験片から取り除き、エイジング期間の終了時に 3 番目の紙を取り除くまで試験片をオープンに戻す。相当の油分ブリードがある試料の場合、紙が破れやすくなるため、紙の取り除きが困難となり、もし必要であれば、破れた紙を可能な限り繋ぎ合わせる。所定の試験片から取り除いた紙を (両面テープを使用して)、光沢のない黒い配合物からできた、おおよそ $9 \times 1 2$ インチの標準シートに貼り付ける。

5 . 以下のようにして、紙を走査し分析する。最初に、対照試料 (板に張り付けていない新品の紙巻タバコ用紙シート) を走査する。次に、板サンドイッチからの紙試料をサンドイッチから取り除き、前述の黒い板上に載せて、走査する。これを他の試料についても繰り返す。スキャナの変動の可能性を最小限にするために、全ての試料を、順次、可能な限り素早く走査する。全ての試料に対して、同一の黒い板を使用することに注意すべきで、従って、紙の装着及び分析は順次行う。

6 . 走査は、Xerox WorkCentre M118i コピー / ファックス / スキャナ機を用いて行う。200 dpi にて、「テキスト」モードで画像を走査し、TIFF ファイルとして保存する。

7 . 方法 A . TIFF ファイルをマイクロソフトペイント中で開き、2 つの側部をクロッピングし、保存する。次に、画像をアドビフォトショップ CS2 (v . 9) 中で開き、残りの 2 つの側部をクロッピングする。「テキストモード」の画像は、白黒の画像である。画像中の黒画素のパーセンテージが求める結果であった。これは、このソフトウェア中で、最初にそれを 8 ビットグレースケール画像に変換することにより簡便に得られ、0 (黒) から 255 (白) の正に 2 レベルのグレースケールを用いてグレースケールヒストグラムが創り出され得る。ヒストグラム中の 0 グレースケールレベルの百分位数は、黒画素のパーセンテージと同一である。(この値を「%グレースケール」と呼んだが、実際は百分位数であり、記載したような方法に対しては、白黒の画像中の「%黒画素」に等しい。フォトショップ CS2 は、キャッシュレベル 2 を使用するとき、4 画素を 1 つのグレースケール画素に結び付けることにより大きな画像を圧縮し、全白から全黒までの範囲の 5 つのグレースケール色を創り出すので、この方法はうまく機能する ; ヒストグラム中のグレースケール百分位数は、このように、白黒の画像中のパーセント黒画素と等価である。)

方法 B . 方法 A の代替、及び方法 A よりもより直接的な方法として、ImageJ ソフトウェア (v . 1 . 4 1) (アメリカ国立衛生研究所) を用い、また、選択ツールを使用して選択した紙巻タバコ用紙の領域を用いて、白黒の画像を開く。解析 / 測定設定メニューを用い、所望の出力として「Area Fraction」を選択する。次に、解析 / 測定メニューを使用して、%Area を選択された画像領域について報告する。この %Ar

10

20

30

40

50

e a が、選択された領域における % 黒画素である。

8. 対照シート及びポリマー試験片と接触させた紙シートの両方について、この「% グレースケール」(% 黒画素に等しい)を画像に沿ってエクセル表計算シートに記録する。

【0094】

成型された板を、ジグザグ社紙巻タバコ用紙のシート上に載せた状態で、24時間、1週間及び2週間又は3週間(23 及び60 において)エイジングする。エイジングの後、紙巻タバコ用紙を取り除き、黒い背景に対して光学的に走査して、油分ブリードの程度を測定する。規格化油分ブリード指数(N O B I)を次式に従って算出する。

規格化油分ブリード指数 = $100 * (\% \text{グレースケール試料} - \% \text{グレースケール対照}) / (100 - \% \text{グレースケール対照})$

10

【0095】

用語「%グレースケール試料」は、エイジングした試料について測定した百分位数グレースケール(% 黒画素)であり、「%グレースケール対照」は、エイジングしていない、未処理の紙巻タバコ用紙のシートについての測定値である。N O B I は 0 ~ 100 の範囲を有する。N O B I = 100 のときは紙が飽和しており、この試験はそのレベルを超えて油分ブリードを記録することはない。図1は、20.1%、34.6%、51.6%、及び100%グレースケールの4種のグレースケールの例を示す。仮に最初の例(20.1%)が規格化のための対照に使用される場合は、これら4種の画像に相当するN O B I 値は、0%、18.1%、46.0%及び100%となる。

【0096】

20

ショアA硬さは成型板に対して、A S T M D 2 2 4 0 に従って測定する。この試験法では、初期の凹みに基づく、又は特定の経過時間の後での凹みに基づく、又はそれらの両方に基づく硬さの測定値を認めている。本願の実施例においては、特定の時間として10秒を用いている。

【0097】

限定としてではなく例として、本開示の実施例をここに提示する。

【実施例】

【0098】

実施例1 p - シリカと他のシリカとの比較

実施例1で使用する材料の特性を下記表2に提示する。

30

【0099】

【表2】

表2

原料	成分	仕様	供給源
D9007	OBC-エチレン/オクテンプロックポリマー	MI 0.5、密度 0.865g/cc、ハード/ソフトセグメント分配 11wt%/89wt%及びソフトセグメント中のオクテン 18 モル%(46.75wt%)、並びに全オクテン 15.6 モル%(42.5wt%)	The Dow Chemical Company
Hydrobrite 550	油分	名目含有量パラフィン 70%及びナフテン 30%、並びに平均 MW 541 の鉱油	Sonneborn
Sip 22	沈降シリカ	BET 表面積 190.0m ² /g、密度 2.0g/cc、平均 1 次粒子径 18.0nm、平均粒子径 7µm、密充填見掛け密度 120.0g/l、DBP 吸収量 270.0g/100g、比重 2.0	Degussa/Evonik
フュームド	フュームドシリカ	粉末、0.007µm、CAS 112945-52-5、MW 60.08、表面積 350.0~410.0m ² /g、pH 3.7~4.3(4%水性スラリー)、メッシュ残 0.02%未満(325 メッシュ残)	Aldrich Chemical Company
石英	石英シリカ	二酸化ケイ素-325 メッシュ、CAS 60676-86-0、MW 60.08	Aldrich Chemical Company

40

50

【0100】

試料は次のようにして調製する。

【0101】

油分/シリカ予備混合物を使用する実施例以外においては、50～60 にて、最短でも一晩かけて油分をOBCポリマーに吸収させる。

【0102】

配合は、190 の Rheomix 3000E 混合ボウル及びローラ型の混合翼を備える HAAKE のトルクレオメータを用いて、名目混合速度 60 rpm にて、混合ボウルに全ての処方成分を添加してから 5～6 分の間実施する。

【0103】

圧縮成型は、およそ 125 ミル厚さの金枠を用い、次のプログラムを用いて 190 において行う。

3000 psi にて 2 分間

5000 psi にて 2 分間

40,000 psi にて 5 分間

40,000 psi にて 5 分間冷却

試料を、前述の硬さ及び油分ブリードに関して試験する。

【0104】

成型された板を、ジグザグ社紙巻タバコ用紙のシート上に載せた状態で、エイジングする（23 及び 60 において 24 時間、1 週間及び 3 週間）。エイジングの後、紙巻タバコ用紙を取り除き、黒い背景に対して光学的に走査して、油分ブリードの程度を測定する。規格化油分ブリード指数（NOBI）を算出する。

【0105】

各試料の硬さを測定する。結果を下記の表 3A～3D に示す。

【0106】

10

20

【表 3】

表3A～3D

3A phr	1	2	3	4
原料	対照	Sip 22	フュームド	石英
D9007	100	100	100	100
Hydrobrite 550	150	150	150	150
Sipernat 22 (Degussa/Evonik)		64		
フュームドシリカ(Aldrich)			64	
シリカ石英(Aldrich)				64
計	250	314	314	314
3B重量(%全組成物重量基準)	1	2	3	4
原料	対照	Sip 22	フュームド	石英
D9007	40%	32%	32%	32%
Hydrobrite 550	60%	48%	48%	48%
Sipernat 22 (Degussa/Evonik)	0%	20%	0%	0%
フュームドシリカ(Aldrich)	0%	0%	20%	0%
シリカ石英(Aldrich)	0%	0%	0%	20%
計	100%	100%	100%	100%
3C重量(g)	1	2	3	4
原料	対照	Sip 22	フュームド	石英
D9007	76.0	60.5	63.7	60.5
Hydrobrite 550	114.0	90.8	95.5	90.8
Sipernat 22 (Degussa/Evonik)	0.0	38.7	0.0	0.0
フュームドシリカ(Aldrich)	0.0	0.0	40.8	0.0
シリカ石英(Aldrich)	0.0	0.0	0.0	38.7
計	190.0	190.0	200.0	190.0
3D規格化油分ブリード指数(NOBI)結果	1	2	3	4
23℃、24時間	41	4	5	51
60℃、24時間	88	12	13	95
23℃、1週間	71	17	-1	68
60℃、1週間	99	28	12	98
23℃、3週間	93	29	9	95
60℃、3週間	100	59	9	100
ショアA硬さ(10秒)、5回の平均値	5	29	30	9

【0107】

実施例1の結果

本出願人らは、予想外にも、沈降シリカは、フュームドシリカ及び/又は石英シリカを有する油展OBC組成物と比較して、ショアA硬さの増加を最小限にしつつ、同等又はより良好な抗油分ブリード性（すなわち、特に23℃での低いNOBI指数）を提供することを見出した。

【0108】

フュームドシリカの取り扱いとは、それが微細であること、細長いこと及び空中に飛散しやすいことにより、困難であることが知られている。フュームドシリカはまた、容易に吸引されるために、健康に対するリスクを引き起こす。沈降シリカは、油展OBC組成物に適用すると、同等又はより良好な抗ブリード特性を提供しながら、フュームドシリカにまつわる前述の取り扱いの困難性及び健康に対するリスクを回避するので、沈降シリカはフュームドシリカに対して有利である。沈降シリカを提供することにより、更に、油展OBC組成物に対して好ましい柔らかさをもたらす。

【0109】

沈降シリカは、表3A～3Dに示すように、石英シリカと比較してより良好な抗油分ブリード性を提供する。

【0110】

実施例2 p-シリカ濃度の影響

実施例2で使用する材料の特性を以下に提示する。

【0111】

D9007 - 実施例1に同じ。

【0112】

C11R07 (The Dow Chemical Company) - エチレン/オクテンプロコポリマーであり、MI 0.48、密度 0.877 g/cc の OBC、148 ppm の Zn、ハード/ソフトセグメント分配が 15/85、ソフトセグメント中のオクテン 12.6 モル%、及び全オクテン 10.56 モル%。

10

【0113】

Hydrobrite 550 (Sonneborn) - 実施例1に同じ。

【0114】

Kaydol (Sonneborn) - 名目値で 57% のパラフィン炭素及び 43% のナフテン炭素を有し、MW 430 の白鉱油。

【0115】

Clarion 200 (Citgo) - 白鉱油。名目粘度 (SUS @ 100 °F) は 193。

20

【0116】

Clarion 500 (Citgo) - 白鉱油。名目粘度 (SUS @ 100 °F) は 562。

【0117】

Britol 50T (Sonneborn) - 白鉱油。

【0118】

Polydex HS (Britol) 70 (Polychem Dispersions, Inc.) - 沈降シリカ担体 (HiSil ABS) 上に 70% の Britol 50T 油。

30

【0119】

試料調製

190 の、ローラ型の混合翼を備える Haake Rheomix 3000E 混合機中で、実施例1において提示した一般的な手順に従って配合物を調製する。OBCペレットに油分を予備吸収させることで、滑り及び混合時間が最小化した。

【0120】

成型された板を、ジグザグ社紙巻タバコ用紙のシート上に載せた状態で、エイジングする (23 及び 60 において 24 時間、1 週間及び 3 週間)。エイジングの後、紙巻タバコ用紙を取り除き、黒い背景に対して光学的に走査して、油分ブリードの程度を測定する。規格化油分ブリード指数 (NOBI) を算出する。

40

【0121】

各試料の硬さを測定する。結果を下記の表 4A～4D に示す。

【0122】

【表 4】

表4A~4D

4A phr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料	油種の効果				シリカレベル最適化				油分レベル増加			
D9007	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	100
C11R07					100							
Hydrobrite 550	150				150		50.6	100.3	233		77.6	155.3
Clarion 200		150										
Clarion 500			150									
Kaydol				150								
HS(Britol)70 [70%油分/30%p-シリカ]						214	142	71		333	222	111
計	250	250	250	250	250	314	292.6	271.3	333	433	399.6	366.3
4B重量(%全組成物重量基準)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料	油種の効果				シリカレベル最適化				油分レベル増加			
D9007	40	40	40	40		32	34	37	30	23	25	27
C11R07					40							
Hydrobrite 550	60				60		17	37	70		19	42
Clarion 200		60										
Clarion 500			60									
Kaydol				60								
HS(Britol)70 [70%油分/30%p-シリカ]						68	49	26		77	56	30
計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
4C重量(g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料	油種の効果				シリカレベル最適化				油分レベル増加			
D9007	76.00	76.00	76.00	76.00		60.51	64.94	70.03	57.06	46.19	50.05	54.60
C11R07					76.00							
Hydrobrite 550	114.00				114.00		32.86	70.24	132.94		38.84	84.79
Clarion 200		114.00										
Clarion 500			114.00									
Kaydol				114.00								
HS(Britol)70 [70%油分/30%p-シリカ]						129.49	92.21	49.72		153.81	111.11	60.61
計	190.00	190.00	190.00	190.00	190.00	190.00	190.00	190.00	190.00	200.00	200.00	200.00
4D規格化油分ブリード指数 (NOBI)結果	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
23℃、24時間	42	48	41	39	13	3	9	33	78	25	53	74
60℃、24時間	83	95	87	88	11	13	31	82	99	41	84	99
23℃、1週間	70	81	66	64	19	0	23	65	97	29	85	96
60℃、1週間	96	100	100	99	38	15	80	90	100	52	98	100
23℃、3週間	93	94	94	94	71	18	25	79	100	50	99	100
60℃、3週間	100	100	100	100	75	69	98	94	100	70	100	100
ショアA硬さ(10秒)、5回の 平均値	4.8	3.2	5.1	3.3	23.7	26.9	16.2	8.7	*	30.0	9.5	3.1

*軟らかすぎて測定不可

【 0 1 2 3 】

実施例 2 の結果

ソフトセグメント中のオクテン濃度がより低い O B C C 1 1 R 0 7 は、D 9 0 0 7 と比較すると (C 1 1 R 0 7 約 1 3 モル % 対 D 9 0 0 7 約 1 8 モル %)、D 9 0 0 7 よりも低い油分ブリードを有する。D 9 0 0 7 と対照的に、C 1 1 R 0 7 に関する油分ブリードの速度は 2 3 と 6 0 とで類似しており、これはおそらく、より低いオクテン濃度から生じる低融点のソフトセグメント結晶子の効果を示すものであろう。ソフトセグメント中のオクテン含有量がより低いことが、油分ブリードを改良する一方、それはまた硬さを増加させる。D 9 0 0 7 に p - シリカを添加することにより、改良された抗油分ブリード性を有しながら C 1 1 R 0 7 と同様の硬さを可能とする。代わりに、D 9 0 0 7 中で油分対 p - シリカ比を高めることにより、C 1 1 R 0 7 に基づく配合物と比較して、硬さを低減しつつ、2 3 における抗油分ブリード性が維持される。

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

50

シリカの担持能力を超える油分濃度はブリードしやすい。150 phrの油分を含むD9007において、3週間23の規格化油分ブリード指数(NOB I)は、油分p-シリカが43 phrのときの79と比較して、p-シリカが64 phrのときは18であり、64 phrは、150 phrの油分をその中に全て吸収できるp-シリカの濃度である。p-シリカなしのD9007及び150 phrの油分は同一の条件下で93のNOB Iを有する。

【0125】

実施例3 p-シリカ及びポリオレフィン

実施例3で使用する材料の特性を以下に提示する。

【0126】

D9007 - 実施例1に同じ。

【0127】

C11R07 - 実施例2に同じ。

【0128】

C11R02 エチレン/オクテンコポリマー(The Dow Chemical Company)であり、MI0.46、密度0.8535 g/ccのOBC、131 ppmのZn、全オクテンが20.8モル%、 M_n 70,030、 M_w 174,680、 $M_w/M_n = 2.49$ 。

【0129】

イソタクティックプロピレンホモポリマー(iPP) PP 5E16S(The Dow Chemical Company)、MFR35(2.16 kg/230)、密度0.880~0.913 g/cc。

【0130】

Kraton G1651(Kraton Corp.) - 名目密度0.91 g/cc、スチレン33%、エチレン-ブタジエン直鎖ブロックコポリマー67%。

【0131】

Hydrobrite 550(Sonneborn) - 実施例1に同じ。

【0132】

Polydex HS(550)70(Polychem Dispersions, Inc.) - 沈降シリカ担体(HiSil ABS)上に70%のHydrobrite 550油。

【0133】

Atomite(Imerys) - 平均粒子径3ミクロンまで微摩砕した炭酸カルシウム。

【0134】

HiSil ABS(PPG) - 担体グレードの沈降シリカ。表面未処理(担持能力を最大化するため)の軽く補強した噴霧乾燥粉体。

【0135】

試料調製

190の、ローラ型の混合翼を備えるHaake Rheomix 3000E混合機中で、実施例1において提示した一般的な手順に従って配合物を調製する。OBCペレットに油分を予備吸収させることで、滑り及び混合時間が最小化した。シリカ上に担持された油分を含有する系は、回分式の混合機中で滑ることなく、容易に配合できることが判明した。

【0136】

成型された板を、ジグザグ社紙巻タバコ用紙のシート上に載せた状態で、エイジングする(23及び60において24時間、1週間及び3週間)。エイジングの後、紙巻タバコ用紙を取り除き、黒い背景に対して光学的に走査して、油分ブリードの程度を測定する。規格化油分ブリード指数(NOB I)を算出する。

【0137】

10

20

30

40

50

各試料の硬さを測定する。結果を下記の表 5 A ~ 5 D に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 5】

表5A～5D

5A_phr	5	6	7	8	9	10	11	15	12	13	14	16	17	18	20	24					
原料	60%油分 D9007								70%油分 D9007								割増シリカ及び超高油分ゲル				C8=D9007
D9007	100	100	100	100	100	100	100	100					100	100	100						
C11R02																47.8					
C11R07									100	100	100	100				52.2					
iPP	50	50	50	50	50	50	50	50		50	50	50				50					
Kraton G1651																					
Hydrobrite 550				150																	
Vaseline											233	83				233					
CaCO ₃ (Atomite)			36	100			100	100			100	100				100					
HiSil ABS													50	85							
HS(Britol)70	214	214	214		333	333		214	333	333		214	333	571	571						
[70%油分/30%p-シリカ]	314	364	400	400	433	483	483	547	433	483	483	547	483	756	671	483					
計	5	6	7	8	9	10	11	15	12	13	14	16	17	18	20	24					
5B重量(%全組成物重量基準)																					
原料	60%油分 D9007								70%油分 D9007								割増シリカ及び超高油分ゲル				C8=D9007
D9007	32	27	25	25	23	21	21	18					21	13	15						
C11R02																10					
C11R07									23	21	21	18				11					
iPP	14	13	13			10	10	9		10	10	9				10					
Kraton G1651																					
Hydrobrite 550				38			48	15			48	15				48					
Vaseline																					
CaCO ₃ (Atomite)			9	25			21	18			21	18				21					
HiSil ABS													10	11							
HS(Britol)70	68	59	54		77	69		39	77	69		39	69	76	85						
[70%油分/30%p-シリカ]																					
計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%					

10

20

30

40

表5A～5D(続き)

5C重量(g)	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18	20	24
原料	60%油分 D9007				70%油分 D9007				70%油分 C11R07				割増シリカ及び超高油分ゲル		
D9007	60.5	52.2	47.5	47.5	43.9	39.3	39.3	34.7					39.3	25.1	28.3
C11R02															18.8
C11R07								43.9	39.3	39.3	34.7				20.5
iPP		26.1	23.8	23.8		19.7	19.7	17.4	19.7	19.7	17.4				19.7
Kraton G1651															
Hydrobrite 550				71.3			91.7	28.8		91.7	28.8				91.7
Vaseline															
CaCO ₃ (Atomite)			17.1	47.5			39.3	34.7		39.3	34.7				39.3
HiSil ABS												19.7	21.4		
HS(Britol)70	129.5	111.7	101.7		146.1	131.0		74.3	146.1		74.3	131.0	143.5	161.7	
[70%油分/30%p-シリカ]	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
計	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18	20	24
5D規格化油分ブリード指数															
(NOB)結果															
23℃、24時間	2	1	3	10	3	-2	46	2	12	0	22	2	4	9	4
60℃、24時間	12	1	8	11	8	1	94	15	7	6	27	10	2	17	26
23℃、1週間	13	12	8	14	9	-1	61	12	9	5	39	17	6	-2	17
60℃、1週間	26	12	9	37	13	17	100	34	7	14	46	18	3	13	61
23℃、3週間	11	-1	9	16	11	7	73	24	31	11	100	50	6	6	50
60℃、3週間	35	13	12	55	64	33	100	81	42	42	79	69	15	30	85
シヨアA硬さ(10秒)、5回の平均値	25.5	49.7	50.0	20.7	21.7	34.1	7.9	29.4	43.9	57.0	53.6	43.5*	*		6.3

*圧縮成型板は著しく割れた。

実施例 3 の結果

p - シリカとポリプロピレン (P P) との組み合わせ、及び過剰な p - シリカを、それらのオレフィンブロックコポリマー (O B C) 柔軟配合物からの油分ブリードに及ぼす効果に関して評価する。評価は、実験室における回分式の混合機 / 圧縮成型の規模で行う。150 phr の Hydrobrite 550 油を有する D9007 において、64 phr の p - シリカ単独に対してよりも、50 phr の P P と 64 phr の p - シリカとの組み合わせに関して、規格化油分ブリード指数 (N O B I) が 20 単位増加し、p - シリカと P P との組み合わせは、p - シリカ又は P P 単独よりもより良好な耐油性をもたらす。組み合わせた p - シリカ及び P P の有効性により、23、3 週間後で 10 未満、60 で 35 未満の N O B I にて、D9007 中に 233 phr の油分を使用することが可能となる。

10

【0140】

C11R07 (ソフトセグメント中に約 13 モル% のオクテンを含有し、ソフト / ハードセグメント分配が 85 / 15) に基づく配合物は、D9007 (ソフトセグメント中に 18 モル% のオクテンを含有し、ソフト / ハードセグメント分配が 89 / 11) に基づく配合物よりも高い 60 での抗油分ブリード性を有するが、硬さも高い。D9007 と同等の結晶化度となるまでランダムコポリマー C11R02 (18 ~ 20 モル% のオクテンを有する O B C のソフトセグメントの組成に類似) とブレンドすると、硬さが同等となり、油分ブリードがおおよそ等しくなる (又は 23 では多少悪くなる) 。一般的に、C11R07 は D9007 と異なり、多くの場合、60 における油分ブリードと殆ど同じ程度に重度の室温における油分ブリードを有する。233 phr の油分処方において、抗ブリード剤として p - シリカ及び P P を使用すると、D9007 配合物は、C11R07 配合物に対してより低い硬さ及び同等の油分ブリードを有する。

20

【0141】

過剰の p - シリカ (油分の担体として必要な量を超える) は、更に油分ブリードを低減することが判明しているが、不十分な成型性をももたらし、圧縮成型板に割れを生じる結果となる。このように、P P と p - シリカとの混合物は、p - シリカ単独によって達成され得るものを超える利点を提供する。

【0142】

実施例 4 異なる型の p - シリカ

30

実施例 4 で使用する材料の特性を以下に提示する。

【0143】

D9007 - 実施例 1 に同じ。

【0144】

Hydrobrite 550 (Sonneborn) - 実施例 1 に同じ。

【0145】

Polydex HS (550) 70 (Polychem Dispersions , Inc .) - 沈降シリカ担体 (Hi - Sil ABS) 上に 70 % の Hydrobrite 550 油。

【0146】

Hi - Sil ABS (PPG) - 担体グレードの沈降シリカ。表面未処理 (担持能力を最大化するため) の噴霧乾燥された粉体、軽く補強。凝集体のメジアン径 35 ミクロン、表面積 (BET) $142 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、油分吸収 $305 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、嵩密度 $81 \text{ lb} / \text{ft}^3$ 、出荷時点での 105 水分減量 4 %。

40

【0147】

Sipernat 22 (Degussa Evonik) - 担体グレードの沈降シリカ。平均粒子径おおよそ 100 ミクロン、d50 が 110 ミクロン、比表面積 (N_2) $190 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸収 $260 \text{ g} / 100 \text{ g}$ 、担持能力おおよそ 65 ~ 67 %、乾燥減量 (105、2 時間) 6 %。

【0148】

50

Sipernat 33 (Degussa Evonik) - 沈降シリカ、d50が125ミクロン、比表面積(N_2) $190\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸収 $300\text{ g}/100\text{ g}$ 、担持能力およそ72%、乾燥減量(105、2時間)6%。

【0149】

Sipernat 2200 (Degussa Evonik) - 沈降シリカ。d50が320ミクロン、比表面積(N_2) $185\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸収 $250\text{ g}/100\text{ g}$ 、担持能力およそ65~67%、乾燥減量(105、2時間)5%。

【0150】

Perkasil SM660 (Grace Davison) - 沈降シリカ、平均粒子径16ミクロン、比表面積(BET) $190\text{ m}^2/\text{g}$ 、240%の油分吸収(g/g)、細孔容積2cc/g。

10

【0151】

DE MN2 (Eagle Picher) - 珪藻土。DE MN2はおよそ180%の油分吸収を有するグレードで、乾燥し、大きさを整えた触媒担持用の粉体として販売されている。0.1wt%未満の結晶性シリカを含有する。表面未処理。

【0152】

Perlite CP1200 (Eagle Picher) - 発泡パーライトの微粒子(約30ミクロン)グレードであり、およそ350%の油分を吸収する。結晶性シリカを含まず。表面未処理。

【0153】

20

【表6】

表6. 沈降シリカ特性のまとめ

グレード	比表面積(m^2/g)	平均又はメジアン 粒子径(ミクロン)	油分吸収(g/100g)[油分はDBP又はそ の他]
Perkasil SM660	190	16	240
Sipernat 2200	185	320	250
Sipernat 22	190	100	260
Sipernat 33	190	125	300
Hi-Sil ABS	142	35	305

30

【0154】

試料調製

190 の、ローラ型の混合翼を備えるHaake Rheomix 3000E混合機中で、実施例1において提示した一般的な手順に従って配合物を調製する。OBCペレットに油分を予備吸収させることで、滑り及び混合時間が最小化した。予備吸収させたペレットをHaake混合機中で充填材と混合した。

【0155】

【表 7】

表7A～7D

7A phr	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
	シリカの比較					対照	DE	Perlite	対照2
D9007	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Hydrobrite 550	150	150	150	150	150		150	150	150
Sipernat 22 (Degussa Evonik)	64								
Sipernat 33 (Degussa Evonik)		64							
Sipernat 2200 (Degussa Evonik)			64						
HiSil ABS (PPG)				64					
Perkasil SM660 (Grace Davison)					64				
HS(Britol)70(70% H550油/30%p-シリカABS)						214			
DE MN2 (Eagle Picher)							64		
Perlite CP1200 (Eagle Picher)								64	
計	314	314	314	314	314	314	314	314	250
7B重量(%全組成物重量基準)	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
	シリカの比較					対照	DE	Perlite	対照2
D9007	32	32	32	32	32	32	32	32	40
Hydrobrite 550	48	48	48	48	48		48	48	60
Sipernat 22 (Degussa Evonik)	20								
Sipernat 33 (Degussa Evonik)		20							
Sipernat 2200 (Degussa Evonik)			20						
HiSil ABS (PPG)				20					
Perkasil SM660 (Grace Davison)					20				
HS(Britol)70(70% H550油/30%p-シリカABS)						68			
DE MN2 (Eagle Picher)							20		
Perlite CP1200 (Eagle Picher)								20	
計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

10

20

30

表7A～7D(続き)

7C重量(g)	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
	シリカの比較					対照	DE Perlite	対照2	
D9007	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	76.0
Hydrobrite 550	90.8	90.8	90.8	90.8	90.8		90.8	90.8	114.0
Sipernat 22 (Degussa Evonik)	38.7								
Sipernat 33 (Degussa Evonik)		38.7							
Sipernat 2200 (Degussa Evonik)			38.7						
HiSil ABS (PPG)				38.7					
Perkasil SM660 (Grace Davison)					38.7				
HS(Britol)70(70% H550油/30%p-シリカABS)						129.5			
DE MN2 (Eagle Picher)							38.7		
Perlite CP1200 (Eagle Picher)								38.7	
計	190	190	190	190	190	190	190	190	190
7D規格化油分ブリード指数(NOBI)結果	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6	30-7	30-8	5-15
23℃、24時間	-1	8	13	19	2	-1	10	7	56
60℃、24時間	6	19	20	24	21	1	26	59	96
23℃、1週間	9	34	23	6	6	11	46	53	80
60℃、1週間	12	85	86	41	37	41	100	99	99
23℃、3週間	6	17	11	2	-5	14	72	71	95
60℃、3週間	19	35	76	37	49	42	99	100	100
ショアA硬さ(10秒)、5回の平均値	24.7	23.4	26.6	21.9	23.4	26.6	15.3	15.7	

【 0 1 5 6 】

実施例 4 の結果

全ての試験した沈降シリカグレードは、油分ブリードを顕著に低減する点において有効であるが、全体を通して最も優れた性能は、Sipernat 22 (Degussa Evonik) によるものであり、近接してそれに続くのが、Hi-Sil ABS 及び Perkasil SM660 によるものである。

【 0 1 5 7 】

珪藻土及びパーライトは、油分ブリードに対して、程度の小さな抑制をもたらすが、沈降シリカに比較して大幅に効果が小さい。特定の理論に拘束されるものではないが、より高度な構造の（より補強効果の大きい）充填材は、配合物中でのより大きな油分吸収能力、又はより大きな界面表面を有し、そのため、より大きな抗油分ブリード性を与えられ、パーライトは非常に高い油分吸収能力を有するにも拘わらず、p-シリカ程効果的ではない。

【 0 1 5 8 】

本開示は、本願明細書に含まれる実施形態及び説明に限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲の範囲内に入る、実施形態の一部及び異なる実施形態の要素の組み合わせを含む、それらの実施形態の改変された形態を包含することが特に意図される。

なお、本発明には、以下の実施形態が包含される。

[1] オレフィンブロックコポリマーと、

油分と、

沈降シリカと

を含む、油展オレフィンブロックコポリマー組成物。

[2] 前記オレフィンブロックコポリマーが約 0.85 g/cc ~ 約 0.88 g/cc の密度を有する、[1] に記載の組成物。

[3] 約 3 0 w t % ~ 約 4 0 w t % のオレフィンブロックコポリマー、約 4 5 w t % ~ 約 5 5 w t % の油分、及び約 1 0 w t % ~ 約 3 0 w t % の沈降シリカを含む、[1] ~ [2] のいずれか一項に記載の組成物。

[4] 前記沈降シリカが唯一の充填材である、[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の組成物。

[5] 油分 / 沈降シリカ予備混合物を含む、[1] ~ [4] のいずれか一項に記載の組成物。

[6] 前記予備混合物が、約 6 0 w t % ~ 約 8 0 w t % の油分及び約 4 0 w t % ~ 約 2 0 w t % の沈降シリカを含む、[5] に記載の組成物。

[7] 約 5 ~ 約 5 0 のショア A 硬さを有する、[1] ~ [6] のいずれか一項に記載の組成物。

10

[8] 2 0 未満の、2 3 において 1 週間後の規格化油分ブリード指数を有する、[1] ~ [7] のいずれか一項に記載の組成物。

[9] 3 0 未満の、2 3 において 3 週間後の規格化油分ブリード指数 (N O B I) を有する、[1] ~ [8] のいずれか一項に記載の組成物。

[1 0] オレフィンブロックコポリマーと、
1 0 0 p h r ~ 2 5 0 p h r の油分と、
3 0 p h r ~ 1 0 0 p h r の沈降シリカと

を含む油展オレフィンブロックコポリマー組成物であって、

5 ~ 3 0 のショア A 硬さ及び 3 0 以下の、2 3 において 3 週間後の規格化油分ブリード指数を有する前記組成物。

20

[1 1] 1 5 0 p h r の油分を含む、[1 0] に記載の組成物。

[1 2] 6 0 p h r ~ 1 0 0 p h r の沈降シリカを含む、[1 0] ~ [1 1] のいずれか一項に記載の組成物。

[1 3] オレフィンブロックコポリマーと、
プロピレン系ポリマーと、
油分と、
沈降シリカと

を含む、油展オレフィンブロックコポリマー組成物。

[1 4] 前記プロピレン系ポリマーがプロピレンホモポリマーである、[1 3] に記載の組成物。

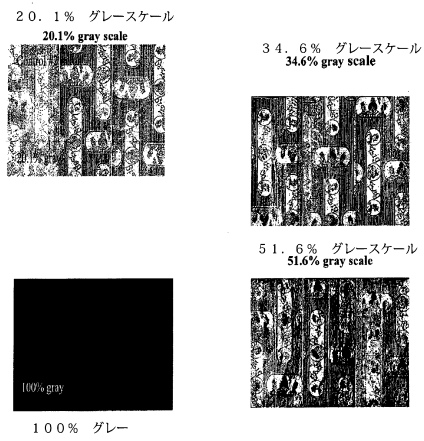
30

[1 5] 約 1 0 w t % ~ 約 4 0 w t % のオレフィンブロックコポリマーと、
約 5 w t % ~ 約 2 0 w t % のプロピレンホモポリマーと、
約 2 0 w t % ~ 約 6 0 w t % の油分と、
約 5 w t % ~ 約 2 5 w t % の沈降シリカと

を含む、[1 3] ~ [1 4] のいずれか一項に記載の組成物。

【図 1】

Figure 1



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョンストン, ロバート, ティー .
アメリカ合衆国 テキサス州 77566-3718, レイク ジャクソン, フロウン トレイル
117
- (72)発明者 バトラ, アシーシュ
アメリカ合衆国 インディアナ州 46032, カーメル, ウィンダム パス 12666
- (72)発明者 ラクソ, レイモンド, エル .
アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70775-9607, セイント フランシスヴィレ, ジャコッ
ク ロード 10604
- (72)発明者 リアング, ウェンビン
アメリカ合衆国 テキサス州 77584, パールランド, スウィート ウィンド コート 13
504

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平05-157952(JP, A)
特開2006-188563(JP, A)
特開2004-210822(JP, A)
特開2003-192838(JP, A)
特開2002-194098(JP, A)
特開2000-273250(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L、C08K8/36