

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4057657号
(P4057657)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.		F I			
C O 8 J	9/04	(2006.01)	C O 8 J	9/04	I O 1
C O 8 J	3/24	(2006.01)	C O 8 J	3/24	C E S A

請求項の数 32 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願平7-264940	(73) 特許権者	595145083
(22) 出願日	平成7年9月19日(1995.9.19)		センチネル・プロダクツ・コープ
(65) 公開番号	特開平8-176332		アメリカ合衆国, マサチューセッツ
(43) 公開日	平成8年7月9日(1996.7.9)		601, エアポート・ロード
審査請求日	平成14年9月18日(2002.9.18)	(74) 代理人	100077861
(31) 優先権主張番号	08/308,801		弁理士 朝倉 勝三
(32) 優先日	平成6年9月19日(1994.9.19)	(72) 発明者	ロバート・エフ・ハーレイ
(33) 優先権主張国	米国(US)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ
			セン
			タービレ(番地なし)
		(72) 発明者	マットウ・エル・コズマ
			アメリカ合衆国, マサチューセッツ
			オス
			タービレ(番地なし)
		(72) 発明者	カート・エー・フェヒテインガー
			アメリカ合衆国, ニューヨーク
			サラトガ
			・スプリングス(番地なし)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 線状ポリオレフィンの架橋フォーム構造及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタロセン触媒を使用して調製した、実質的に線状であり、かつ

(i) 樹脂密度0.86~0.96 g/cm³、

(ii) メルトインデックス0.5~100

dg/分、

(iii) 分子量分布1.5~3.5、及び

(iv) 45%を越える組成分布幅指数

を有するポリオレフィン樹脂に、少なくとも1つの加水分解基を有するシランをグラフト化して得られたシラングラフト化ポリオレフィン樹脂と発泡剤とを含む混合物を架橋する工程を具備する、物質の製造方法。

【請求項2】

ポリオレフィン樹脂が、エチレンとC3-C20アルファオレフィンとのコポリマー、エチレンとスチレンとのコポリマー、又はエチレンとC3-C20アルファオレフィンとC4-C20ジエンとのコポリマーであり、シランが、少なくとも1つの加水分解基を有するビニルシランである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

シラングラフト化ポリオレフィン樹脂と、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、又はエチレン-ビニルアセター

10

20

トコポリマーとを混合して、ポリマーブレンドを形成する工程を更に具備する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

混合物がシラン架橋性ポリマーブレンドであり、該ブレンドがシラングラフト化ポリオレフィン樹脂 5～100重量%を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

ポリマーブレンドがゲル含量 5～95重量%を有する、請求項 3 又は 4 記載の方法。

【請求項 6】

混合物の一部をシラングラフト化する工程を更に具備する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

ビニルシランが加水分解基 2 又は 3 個を有するものである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

ビニルシランが、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランでなる群から選ばれるものである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

混合物を発泡させる工程を更に具備する、請求項 1、2 又は 3 記載の方法。

【請求項 10】

発泡工程が、昇温及び昇圧下において、混合物を圧縮成形することを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

架橋前又は架橋後に、発泡剤を混合物に加える、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

発泡前に、混合物を部分的に架橋する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

混合物の架橋が、該混合物を湿分にさらすことを含む、請求項 1、2 又は 3 記載の方法。

【請求項 14】

混合物の架橋が、該混合物を有機過酸化物と反応させることを含む、請求項 1、9 又は 10 記載の方法。

【請求項 15】

架橋が、シラン架橋剤、フリーラジカル発生開始剤、照射、又はこれらの少なくとも 1 種を含む組合せにより行われる、請求項 1、9 又は 10 記載の方法。

【請求項 16】

混合物を押出し成形する工程を更に具備する、請求項 1 又は 9 記載の方法。

【請求項 17】

混合物がセル核形成剤を更に含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

混合物を発泡させて、 11.2kg/m^3 (0.7 lb/立方フィート) を越え、 353kg/m^3 (22.1 lb/立方フィート) 未満の密度を有するフォームを生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

物質を、シート、プランク、成型されたバンブロック、粒子及びビーズに成形する、請求項 1、9 又は 16 に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 の方法から製造された製品。

【請求項 21】

メタロセン触媒を使用して調製した、実質的に線状であり、かつ

- (i) 樹脂密度 $0.86\sim 0.96\text{ g/cm}^3$ 、
- (ii) メルトインデックス $0.5\sim 100\text{ dg/分}$ 、
- (iii) 分子量分布 $1.5\sim 3.5$ 、及び
- (iv) 45% を越える組成分布幅指数

10

20

30

40

50

を有するポリオレフィン樹脂に、少なくとも1つの加水分解基を有するシランをグラフト化して得られたシラングラフト化ポリオレフィン樹脂と、発泡剤とを含む混合物を架橋する工程；混合物を押出し成形する工程；及び混合物を膨張させる工程を具備する、発泡ポリマー製品の製造方法。

【請求項22】

ポリオレフィン樹脂が、エチレンとC3-C20アルファオレフィンとのコポリマー、エチレンとスチレンとのコポリマー、又はエチレンとC3-C20アルファオレフィンとC4-C20ジエンとのコポリマーであり、シランが、少なくとも1つの加水分解基を有するビニルシランである、請求項21記載の方法。

【請求項23】

シラングラフト化ポリオレフィン樹脂と、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、又はエチレン-ビニルアセテートコポリマーとを混合して、ポリマーブレンドを形成する工程を更に具備する、請求項21記載の方法。

【請求項24】

混合物がシラン架橋性ポリマーブレンドであり、該ブレンドがシラングラフト化ポリオレフィン樹脂5~100重量%を含む、請求項21記載の方法。

【請求項25】

ポリマーブレンドがゲル含量5~95重量%を有するものである、請求項23又は24記載の方法。

【請求項26】

ビニルシランが加水分解基2又は3個を有するものである、請求項21記載の方法。

【請求項27】

ビニルシランが、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランでなる群から選ばれるものである、請求項21記載の方法。

【請求項28】

混合物の架橋が、該混合物を湿分にさらすことを含む、請求項21記載の方法。

【請求項29】

混合物の架橋が、該混合物を有機過酸化物と反応させることを含む、請求項21又は28記載の方法。

【請求項30】

発泡工程が、昇温及び昇圧下において、混合物を圧縮成形することを含む、請求項21記載の方法。

【請求項31】

発泡体が、 11.2kg/m^3 (0.7 lb/立方フィート) を越え、 353kg/m^3 (22 lb/立方フィート) 未満の密度を有する、請求項21記載の方法。

【請求項32】

請求項21の方法から製造された製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般にポリマーフォームの技術に係り、特に、新規な架橋ポリオレフィンフォーム組成物、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

架橋ポリオレフィンフォーム構造の製造の最近の技術は、通常の高圧反応器で製造された低密度ポリエチレン(LDPE)の使用を含む。LDPEは、“長く、可変の分枝”及び一般に約3.5を越える分子量分布(M_w/M_n)により最もよく特徴づけられる、広い側鎖鎖長を含む。得られたバルク特性である剛性に直接関係するLDPE樹脂の密度は、

10

20

30

40

50

典型的には、約0.915～約0.930であり、そのため、LDPEのセカントモジュールの下限が約20ksiなので、そのフォーム構造の機械的柔軟性の程度を制限する。LDPEの加工性は非常に良好なので、物理特性、特に引っ張り強度、低温柔軟性及び靱性は、一部、LDPEの実質的非線状性及び“長鎖分枝”が豊富であるため、低密度ポリエチレン(LLDPE)から得られるであろうものよりも低い。

【0003】

通常の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、同じ範囲の樹脂密度でLDPEのそれよりも優れている物理特性を示すが、かなり高いスカントモジュールを示し、製造が困難であり、劣ったセル構造と、所望のフォーム構造の密度よりも高いフォームが得られる。エチレンと1種又はそれ以上の α -不飽和モノマーとの共重合において、通常のチグラー遷移金属触媒により製造されたLLDPE樹脂は、LDPEよりかなり狭い分子量範囲、高い分子量、及び典型的には、1000炭素原子あたり約15～20の“短鎖分枝”を示す。一般に熔融工程、及び特に発泡工程は、一般に“剪断減粘性”に対する樹脂の能力により強化され、又は剪断速度に対する熔融粘度の強い、逆の依存性を示す。“剪断減粘性”は、LLDPE及び特にHDPEの相対剪断—無感覺性において例示される、分枝の程度とともに増加する。約0.910g/cc以下の密度を有する市販されているLLDPE樹脂は、入手出来ず、そのため、そのフォーム構造の柔軟性を更に制限する。

10

【0004】

非常に低密度のポリエチレン(VLDPE)は、より大きな数の短鎖分枝(炭素原子100あたり約30～50)が、LLDPEよりも非常に低い樹脂密度、例えば0.88g/cc～0.91g/ccが得られるように、適当なレベルのコモノマーにより生ずるLLDPEの特別のサブセットである。これらの物質は、このように、LLDPEよりも大きな柔軟性を示す。しかし、一般に通常のポリオレフィンでは、短鎖分枝の数が大きくなればなるほど、得られる樹脂密度は低くなるだけでなく、分子の骨格の長さが短くなる。より大きなコモノマー含量において、より短い分子骨格の存在は、“熔融破壊”として知られた現象に導く。この現象は、剪断速度の増加に従って、押出し物の表面における攪乱の開始として証明され、そのような側面を持つ、押し出し可能な物質の品質の制御の喪失をもたらす。

20

【0005】

所定の他の不所望の構造上の特徴は、分子の骨格における分枝の分布の不均一性の増加のような、通常の線状ポリエチレン技術を採用しつつ、“短鎖分枝”を増加させる努力を伴っている。付加的に、通常の線状ポリエチレン技術は、低分子量部分への α -不飽和コモノマーの導入のより大きな傾向をもつ分子量の分布に導き、それによって、熔融破壊をもたらす。また、この分子量の不均一及びその分布内のコモノマー種の分布の結果として、線状ポリオレフィンは、特に低温における靱性、及び特に高速度における押し出しの安定性のような、様々な標準パラメーターにおいて、最適な性能より低い性能を示す。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

発泡可能なポリオレフィン技術の上述の欠点の多くは、基本的に“長鎖分枝”のない、熔融破壊を排除するに充分に高い分子量、かなりの熔融粘度/剪断速度感受性、及び全範囲の樹脂密度を有する、線状オレフィン性樹脂の使用により満たされ得る。そのような線状ポリオレフィンは、物理特性の好ましい均衡を示し、良好な靱性及び加工性を示し、ある範囲の樹脂柔軟性で入手し得る。

40

【0007】

このように、本発明の目的は、これらの特性を有する線状オレフィン性樹脂を提供することにある。

【0008】

様々な触媒が、ポリオレフィンフォームの技術に知られている。“メタロセン(Metallocenes)”は、ポリエチレン及びエチレンと α -不飽和エチレン性モノマーとの共重合体の製造技術において良く知られている、1つのクラスの高度に活性のオレフィ

50

ン触媒である。米国特許第4,937,299号(Ewen et al)は、メタロセン触媒の構造が、水がトリアルキルアルミニウムと反応したときに形成されるアルモキサンを含み、反応によりメタンを放出して、メタロセン化合物と錯体を作り、活性触媒を形成することを示している。特に、ジルコニウム、チタン、及びハフニウムのような第ⅠVB遷移金属に基づくこれらの触媒は、エチレン重合において極めて高い活性を示す。

【0009】

メタロセン触媒は、触媒組成や反応器条件のようなプロセス条件の操作により、それらは約200ないし約100万又はそれ以上の制御された分子量を有するポリオレフィンを提供するために作られ得ることにおいて、大きな多用性を有している。100万以上の分子量の例は、超高分子量線状ポリエチレンである。同時に、ポリマーの分子量分布は、極めて狭い範囲から極めて広い範囲まで、即ち、2未満から8を越える値まで制御され得る。

10

【0010】

メタロセン触媒は、平均分子量及び平均値についての分子量の分布を別々に制御しつつ、それぞれ及びすべての分子骨格内のモノマーの高度にランダムな分布を提供する、エチレンと1種またはそれ以上の α -不飽和オレフィンモノマーとのコポリマーの製造において有利である。このように、本発明の目的は、上述の特性を有する線状オレフィン性樹脂を製造するために、メタロセン触媒の多用性を用いることにある。これら及び他の目的は、ここに開示された本発明により理解される。

【0011】

【課題を解決するための手段】

20

本発明の1つの態様によると、(a)エチレンと1種又はそれ以上の α -不飽和エチレン性モノマーから製造された、少なくとも約5%、約100%までのポリオレフィンコポリマーからなり、実質的に長鎖分枝を含まないポリマー組成物を提供する工程、(b)架橋反応を誘引する工程、及び(c)組成物を発泡させる工程を具備する発泡物質の製造方法を提供する。この態様において、ポリオレフィンコポリマーは、少なくとも1種の α -不飽和C3~C20モノマーと、任意に少なくとも1種のC3~C20ポリエチレンとからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーにより重合されたエチレンの群から選ばれたポリマーを含み、約0.86 g/cm³~約0.96 g/cm³の樹脂密度、約0.5 dg/分~約100 dg/分のメルトインデックス、約1.5~約3.5の分子量分布、及び約45%よりも大きい組成物分布広さインデックスを有する。

30

【0012】

本発明の他の態様によると、(a)エチレンと1種又はそれ以上の α -不飽和エチレン性モノマーから製造された、少なくとも約5%、約100%までのポリオレフィンコポリマーからなり、実質的に20炭素原子を越える側鎖長を含まないポリマー組成物を提供する工程、(b)架橋反応を誘引する工程、及び(c)組成物を発泡させる工程を具備する発泡物質の製造方法を提供する。

【0013】

組成物の膨脹は、分解し得る発泡剤の使用により、又は物理的に膨脹する揮発性膨脹剤の使用により実施され得る。架橋は、フォーム組成物とシラン架橋剤とを反応させ、その後、他のポリマー樹脂と組合わせ、次いで、場合によって適切なシラノール縮合触媒の使用とともに、混合物を湿分にさらすことにより、実施され得る。

40

【0014】

他の態様では、ポリマー組成物の架橋は、遊離基反応開始剤により、又は照射により行われる。

【0015】

好ましい態様では、架橋したフォーム構造組成物は、70%以上の閉鎖セルと、約0.7 lb/立方フィートを超え、約2.2 lb/立方フィート未満の密度とを示す。

【0016】

本発明はまた、他の樹脂、粒状又は繊維状フィラー、酸化防止剤、紫外線及び熱的安定化剤、顔料及び着色剤、タルクのようなセル成長核、脂肪酸又はアミドのようなセル構造安

50

定化剤、特性修正剤、加工助剤、添加剤、架橋及び他の反応を促進させるための触媒、及び当業者に明らかなたの物質の添加をも含む。

【0017】

【発明の実施の形態及び発明の効果】

本発明は、新規なクラスの架橋したポリオレフィン発泡組成物に係り、特に、モノマー性 α -オレフィンからその調製において使用される触媒技術および方法のために、それから多孔性製品を製造する際に、処理を著しく促進するとともに優れた物理特性を示す分子構造を有する、新規なクラスの架橋したポリオレフィン発泡組成物に関する。

【0018】

加工特性およびポリマーの基本的な物理特性の両方をもたらし、こうして、架橋された組成物自体の処理および基本的特性に直接影響を及ぼすポリオレフィンコポリマーには、多くの構造上の変数が存在する。最も重要な2つは、分子量の均一性およびそのなかのコモノマーの分布均一性であり、とりわけ、ポリマー性分子の主鎖の均一性である。

【0019】

分子量およびコモノマー分布の両方の均一性は、特に低温において、ポリマー性材料およびそれから得られた製品の靱性に影響を及ぼす。同様に、これらの要因はまた、高い剪断速度における溶融処理性の安定性に影響を及ぼすとともに、製造された製品が達成し得る他の物理特性のレベルおよびバランスにも影響を及ぼす。さらに、重合においてエチレンとともに使用されるコモノマーのタイプおよび量、平均分子量、メルトインデックスおよび比重は全て、当該ポリオレフィンコポリマーの特性に影響を及ぼす。コポリマーの相対的な量、付加的なポリマー樹脂のタイプおよび量に加えて、当該ポリオレフィンコポリマーの本来的な特性は、組成物の利点に関与する主要要因である。

【0020】

本発明のポリオレフィン樹脂は、狭い分子量分布を与え、「実質的に線状」であるが、均一に分布した所望のレベルと、高く制御された「短鎖の分枝(short-chain branching)」とを有する。この組み合わせの結果として、樹脂は、線状低密度ポリオレフィンに近い強度と靱性を示すが、高压反応器で製造された低密度ポリエチレンと同等の処理性を有する。この“実質的に線状”のポリオレフィン樹脂は、約 0.86 g/cm^3 ~ 約 0.96 g/cm^3 の範囲の樹脂密度、約 0.5 dg/分 ~ 約 100 dg/分 の範囲のメルトインデックス、約 1.5 ~ 約 3.5 の範囲の分子量分布、および 45% を越える組成物分布幅指数 (composition distribution breadth index) を特徴とする。

【0021】

この開示において、「線状ポリオレフィン」の用語は、「長鎖分枝」を有しないオレフィンポリマーを表わし、「長鎖分枝」は、例えば、通常的に製造された低密度ポリエチレン、またはチーグラー重合プロセス、米国特許第4,076,698号および米国特許第3,645,992号に開示されているようにして得られた線状高密度ポリエチレンポリマーを表わす。この用語は、高压反応器で製造された分枝ポリエチレン；エチレンとビニルアセテート、ビニルアルコール、エチルアクリレート、メチルアクリレート、またはアクリル酸との共重合体；高压技術を用いて製造された共重合体；および多くの長鎖分枝を有する共重合体を意味するものではない。

【0022】

本発明において用いられる「実質的に線状」とは、「長鎖分枝」を事実上含まず、炭素原子 1000 個当たり、「長鎖分枝」が約 0.01 未満である分子の主鎖を有する「線状ポリマー」を表わす。同様に、本発明において、「長鎖分枝を実質的に有しない」とは、炭素原子 1000 個当たり、約 0.01 未満の「長鎖分枝」を含む分子主鎖を有する「線状ポリマー」を表わす。

【0023】

本発明において用いられる「長鎖分枝」という用語は、少なくとも6つの炭素原子の分子主鎖の分子鎖を表わし、その長さは、 13C 核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いて識別することができる。長鎖分枝は、分子の主鎖と同等の長さとするすることができる。 13C NM

10

20

30

40

50

R 分光法を用いた長鎖分枝の定量方法は、Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), p. 285~297) によって開示されている。

【0024】

本発明における「短鎖分枝」とは、炭素分子が6未満の分子主鎖の分子鎖として定義され、上述のように¹³C NMR分光法によって識別されるであろう。

【0025】

本発明において「コポリマー」は、2またはこれ以上のモノマー種の重合から得られた物質を表わし、特に、ターポリマー（例えば、3つまたはこれ以上のモノマー種の重合から得られた物質）、セスキポリマー、およびこれ以上のモノマー種の組み合わせを包含する。

10

【0026】

ここに開示された樹脂の密度または比重は、密度測定の前に室温（23℃）の周囲の温度に48時間保持することによって付加的に調節した以外は、ASTM-D-792法を用いて測定された。本発明で開示された実質的に線状のポリオレフィン樹脂は、一般に、約0.86 g/cm³ ~ 約0.96 g/cm³、好ましくは約0.86 g/cm³ ~ 約0.91 g/cm³ の範囲の樹脂密度を有することを特徴とする。

【0027】

「メルトインデックス (MI)」は、ASTM D-1238条件（190℃/2.16 kg）にしたがって、低剪断速度でのもとでの処理性の測定である。本発明で開示された実質的に線状のポリオレフィンについては、MIは、一般的に約0.2 dg/分~約100 dg/分の範囲である。好ましくは、MIは、約1 dg/分~約10 dg/分の範囲であり、最も好ましくは、約2 dg/分~約8 dg/分の範囲である。

20

【0028】

分子量分布 (MWD または M_w/M_n) は、複数の混合多孔性カラムを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定されたパラメータであり、未知の狭いMWDを有するポリスチレン標準の溶出体積との比較である。対応は、ポリスチレン標準についての適切なマーカーハウウインクMark-Houwink係数と、次の文献にしたがって製造されたポリエチレン未知物とを用いることによって達成される。（“Journal of Polymer Science, Polymer Letters”, Vol.6(621)1968, Williams and Word、この文献は本明細書の一部分をなす。）

30

【0029】

組成分布幅指数 (CDBI) は、コポリマー分子へのコモノマーの分布の均一性の測定であり、例えば、“J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., Vol.20, p.441 (1982), (Wild et al)” に記載されているような、温度上昇溶出分別 (TREF, Temperature Rising Elution Fractionation) の技術によって測定することができる。この物性は、ポリマーの結晶性、光学特性、靱性および本発明の組成物の他の多くの重要な特性に関連する。例えば、高いCDBIを有する高密度ポリオレフィン樹脂は、低CDBIの樹脂よりも容易に結晶化しないが、同等のコモノマー含有量およびその他の特性を有し、本発明の目的である高められた靱性を有する。狭い組成分布の実質的に線状のポリオレフィンコポリマーの特定の用途によって生じる本発明の利点は、後述の説明で明らかとなる。

40

【0030】

本明細書において、CDBIは、メジアン全モルコモノマー含有量の50%以内（すなわち、+/-50%）のコモノマー含有量を有するコポリマー分子の重量%として定義される。特に示さない限りは、「コモノマー含有量」、「平均コモノマー含有量」等の用語は、示されたポリマー間ブレンド、ブレンド成分またはモル基準の分率のバルクコモノマー含有量を表わす。比較のために、コモノマーを有しない線状のポリ（エチレン）のCDBIを100%として定義する。CDBIの決定は、一般に55%未満のCDBI値によって評価される広い組成分布を有するような、通常の線状触媒技術によって製造された非常に低密度のポリオレフィンと、本発明の低密度ポリオレフィンとを明らかに識別する。本発明の低密度ポリオレフィンは、一般的に70%を越えるCDBI値で評価されるような

50

狭い組成分布を示す。本発明で開示された実施的に線状のポリオレフィンコポリマーの C D B I 値は、一般に約 45 % またはこれ以上であり、好ましくは、約 50 % またはこれ以上である。より好ましくは、C D B I は約 60 % またはこれ以上であり、最も好ましくは、C D B I は、約 70 % またはこれ以上である。

【0031】

本発明の「実質的に線状」のポリオレフィンコポリマーは、好ましくは、任意の適切な重合プロセスによってメタロセン触媒を用いて製造され、このプロセスは、気相重合法、スラリー重合法、および高压重合法を含む。しかしながら、本発明の方法は、メタロセン触媒の使用に限定されない。好ましくは、本発明の発泡組成物に使用される「実質的に線状」のポリオレフィン、気相重合によって製造される。気相重合プロセスは、一般に、超
10
大気圧および約 50 °C ~ 約 120 °C の範囲の温度を用いる。そのような重合は、未反応ガスからの生成粒子の分離を促進するために適合された加圧容器内において、攪拌されたまたは流動化された触媒および生成粒子の床で行なうことができる。温度の維持は、エチレン、モノマー、水素、または窒素等の不活性ガスの循環によって達成することができる。水、酸素およびその他の望ましくない不純物のスカベンジャーとして、必要に応じてトリエチルアルミニウムを加えてもよい。製造されたポリマーは、反応器内に一定の生成物を維持するのに必要な速度で、連続的にまたは半連続的に引き出される。

【0032】

重合および触媒の失活に続いて、生成されたコポリマーは、任意の適切な手段によって回収することができる。商業的には、ポリマー生成物は、窒素パーズをとまって残留モノマー
20
を除去した気相反応器から、さらなる失活もしくは触媒除去なしに直接回収することができる。

【0033】

また、本発明の実質的に線状のポリオレフィンコポリマーは、メタロセンアルモキサン(alumoxane) 触媒システムの存在下で、所望のモノマーと組み合わせてエチレンを重合させることによって高压プロセスを用いて製造してもよい。この方法は、重合温度が 120 °C より高く、生成物の分解温度より低いこと、および重合圧力が約 500 k g / c m² より高いことが臨界である。生成物の分子量を制御する必要がある場合には、水素の使用または反応器温度など、分子量の制御のための当業者に既知の任意の適切な技術を用いて、その制御を行なうことができる。
30

【0034】

本発明の実質的に線状のオレフィン性コポリマーは、少なくとも 1 つの α - 不飽和 C 3 ~ C 20 コモノマー、場合によっては、1 またはこれ以上の C 3 ~ C 20 ポリエンから選択された少なくとも 1 つのコモノマーとのエチレンの重合から好ましく誘導される。本発明において用いられる、実質的に線状のポリマーを製造するために選択されるコモノマーのタイプは、経済性、および得られる架橋発泡構造体の所望の最終用途に依存するであろう。

【0035】

一般に、本発明での使用に適切な α - 不飽和オレフィンコモノマーは、約 3 ないし約 20 の範囲の炭素原子を含む。好ましくは、α - 不飽和オレフィン、約 3 ないし約 16 の範囲の炭素原子を含み、最も好ましくは、約 3 ないし約 8 の範囲の炭素原子を含む。例示すると、エチレンとの共重合体として使用されるそのような α - 不飽和オレフィンコモノマーの例は、プロピレン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、スチレン、ハローまたはアルキル置換されたスチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルシクロヘキセン、およびビニルベンゾシクロブテン等を含むが、これらに限定されない。
40

【0036】

一般に、本発明に使用されるポリエンは、約 3 ないし約 20 の炭素原子を含む。好ましくは、ポリエンは、約 4 ないし約 20 の炭素原子を含み、より好ましくは約 4 ないし約 15 の炭素原子を含む。好ましくは、ポリエンは、約 3 ないし約 20 の炭素原子を有する直鎖
50

の、分枝のまたは環状の炭化水素ジエンであり、より好ましくは炭素原子数は、約 4 ないし約 15 であり、最も好ましくは約 6 ないし約 15 である。また、ジエンは、共役していないことが好ましい。そのようなジエン類としては、1, 3-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、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-エチリデン-2-ノルボルネン、およびジシクロペンタジエン等が挙げられるが、これらの限定されない。特に好ましくは、1, 4-ヘキサジエンである。

【0037】

好ましくは、本発明のポリマー性発泡組成物は、(エチレン/ α -不飽和オレフィン) コポリマー、または(エチレン/ α -不飽和オレフィン/ジエン) ターポリマーのいずれかを含有するであろう。最も好ましくは、実質的に線状のコポリマーは、エチレン/1-ブテンまたはエチレン/1-ヘキセンである。

10

【0038】

本発明に用いられるオレフィンコポリマーのコモノマー含有量は、典型的には、約 1% ないし約 32% (モノマーの全モル数を基準にして) の範囲であり、好ましくは、約 2% ないし約 26% であり、最も好ましくは約 6% ないし約 25% の範囲である。

【0039】

本発明の生成物を製造するのに用いられる実質的に線状の好ましいオレフィンコポリマーは、ExactTM/登録商標の商品名で、Exxon Chemical Company(Baytown,Texas) から市販されており、Exact3022,Exact3024,Exact3025,Exact3027,Exact3028,Exact3031,Exact3034,Exact3035,Exact3037,Exact4003,Exact4024,41,Exact4049,Exact4050,Exact4051,Exact5008 および Exact8002 が含まれる。最も好ましくは、実質的に線状のオレフィンコポリマーは、Exact3024,Exact4041 および Exact5008 からなる群から選択される。しかしながら、当業者は、長鎖分枝を有しないこと、分子量分布の範囲、組成分布幅指数の範囲、樹脂密度の範囲、およびメルトフローインデックスの範囲の条件を満たす他の樹脂もまた、本発明の範囲から逸脱せずに使用できることを理解するであろう。

20

【0040】

上述の実質的に線状のオレフィンコポリマーは、本発明の組成物として最も好ましいものである一方、他のポリマーまたは樹脂を、グラフトまたは架橋の前後にこの組成物に加えることは、経済性、および本発明にしたがって得られる製品の物理的特性および取扱特性にある種の利点をもたらす得る。都合よく加えられるポリマーおよび樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中程度の密度のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレプロピレンジエンモノマーターポリマー、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリアクリル酸系誘導体、セルロース系誘導体、ポリエステルおよびポリハロカーボンが挙げられる。また、エチレンと以下のモノマーとの共重合体も使用することができる。かかるモノマーは、例えば、プロピレン、イソブテン、ブテン、ヘキセン、オクテン、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、イソブチル酸ビニル、ビニルアルコール、アリルアルコール、アリルアセテート、アリルアセトン、アリルベンゼン、アリルエーテル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸およびメタクリル酸である。また、過酸化硬化または加硫されたゴム製品に広く使用される種々のポリマーおよび樹脂も加えることができる。例えば、ポリクロロプレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(イソブチレン)、ニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ポリアクリレート、およびブチルまたはハローブチルゴムが挙げられる。当業者に知られているような他の樹脂もまた使用可能であり、前述の材料の混合物も含まれる。付加的なポリマーまたは樹脂の任意または全ては、組み合わせまたは個々に、本発明の範囲内で都合よくグラフトまたは架橋させることができる。

30

40

【0041】

本発明のコポリマーに加えるのに好ましい樹脂は、ポリプロピレン、ポリスチレン、低密

50

度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン／エチルアクリレート、およびエチレン／メチルアクリレート、およびこれらの2つまたはそれ以上の組み合わせを含む。実質的に線状のポリオレフィンコポリマーの好ましいレベルは、全ポリマー樹脂のパーセンテージとして、約5%ないし約100%の範囲であり、より好ましくは約10%ないし約60%であり、最も好ましくは約10%ないし約40%である。

【0042】

本発明の実施において有用な、組成物の架橋は、化学的架橋試薬または高エネルギー照射の使用によって好ましく達成される。化学的架橋の適切な方法は、分解性のフリーラジカル発生種の使用、またはシラングラフトの使用を含み、この方法においては、組成物の成分の分子主鎖は、後の架橋し得る化学種と化学的に反応する。後者の場合、架橋は、グラフト工程に続いて、場合によっては適切な触媒を用いて、加熱された湿気のある条件のもとで適切に行なわれる。架橋方法の組み合わせは、制御の程度を促進し、架橋の所望のレベルを制御するために使用することができる。

10

【0043】

本発明において有効に用いられる典型的な化学的架橋剤は、有機過酸化物；アジドおよびビニル官能基シラン；多官能基ビニルモノマー；オルガノチタネート；オルガノジルコネートおよびp-キノンジオキシムを含む。化学的架橋剤は、所望の架橋反応における処理温度および許容される時間について、都合よく選択することができる。換言すると、架橋が行なわれる好ましい温度において、1分から60分の間の半減期を示す化学架橋剤を選択することによって、所望の程度に制御された架橋の速度を迅速に誘くことができる。架橋の際の処理温度および許容される時間は、例えば、合理的な速度で押出器を通過する組成物の適切な輸送等の材料の取扱いの必要性にしばしば左右される。

20

【0044】

本発明の組成物のために適切な化学的架橋剤は、有機過酸化物、好ましくはアルキルおよびアラルキル過酸化物を含むが、これらに限定されるものではない。そのような過酸化物として、以下のものが挙げられる。すなわち、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(tert-ブトキシパーオキシ)-シクロヘキサン、2,2'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブチルバレレート、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーテレフタレート、およびtert-ブチルパーオキシド等であり、最も好ましくは、架橋剤はジクミルパーオキシドである。

30

【0045】

化学的に架橋した組成物は、「共試薬(coagent)」と呼ばれる多官能価のモノマー種の添加によって改善される。以下に限定されるものではないが、本発明の化学架橋における使用に適切な共試薬の例としては、ジ-およびトリ-アシルシアヌレートおよびイソシアヌレート；アルキルジ-およびトリ-アクリレートおよびメタクリレート；亜鉛ベースのジメタクリレートおよびジアクリレート；および1,2-ポリブタジエン樹脂が挙げられる。

【0046】

本発明に使用され得る架橋剤には、一般式 $RR'SiY_2$ で表わされるアジド官能基シランが含まれる。ここで、Rは、Si-C結合を介してシリコンに結合したアジド官能基ラジカルを表わし、炭素、水素、場合によっては硫黄および酸素から構成され、Yは加水分解性の有機ラジカル、R'は1価の炭化水素ラジカルまたは加水分解性の有機ラジカルを表わす。

40

【0047】

アジド-シラン化合物は、ナイトライン(nitrine)挿入反応によってオレフィンポリマーにグラフトする。シラノールへのシランの加水分解による架橋に続いて、シロキサンへのシラノールの縮合が生じる。シロキサンへのシラノールの縮合は、ジブチル錫ジラウレート、またはジブチル錫マレエート等のある種の金属石鹸触媒によって触媒化される。適切な

50

アジド-多官能基シランは、2-(トリメトキシシリル)エチルフェニルスルフォニルアジドおよび(トリエトキシシリル)ヘキシルスルフォニルアジド等のトリアルコキシシランを含む。

【0048】

本発明の実施に有用な他の適切なシラン架橋剤は、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシラン等のビニル官能基アルコキシシランを含む。これらのシラン架橋剤は、一般式 $RR'SiY_2$ で表わすことができ、Rは、Si-C結合を介してシリコンに結合したビニル官能基ラジカルを表わし、炭素、水素、および場合によっては、酸素または窒素で構成される。各Yは、加水分解性有機ラジカルを表わし、R'は炭化水素ラジカルまたはYを表わす。

10

【0049】

通常、上述の有機過酸化物のようなフリーラジカル開始剤は、ビニルアルコキシシランとともに取り込まれて、ポリマー分子の主鎖から水素抽出を行ない、そこで、ビニル官能基シランが反応してグラフトする。米国特許第3,646,155号には、そのようなシランの例が示されている。次いで、グラフトしたポリマー性組成物は、水分に曝されてシラノール縮合反応が行なわれ、そこで、複数の側鎖のシランのグラフトが架橋する。好ましくは、組成物は適切な縮合触媒を含み、さらに、水分に接触する前に、所望のプロファイルまたは形状に成形されることは好ましい。最も好ましくは、シラン架橋剤は、2,2'-ビス(4-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンによって開始されたフリーラジカル反応によって、ポリマーの主鎖へグラフトしたビニルトリメトキシシランである。最も好ましいシラノール縮合触媒は、ジブチル錫ジラウレートであり、これは、水分の存在下、好ましくは熱水の存在下で側鎖のシラン基の架橋を著しく促進する。

20

【0050】

シラングラフトの縮合による水分の誘発された架橋を行なう方法は、従来技術に広く開示されている。熱水に曝すことは別として、好ましくは、組成物の軟化点を越える温度で、石膏、他の水溶性物質または吸水性物質等の水和した無機化合物は、組成物中に取り込まれることができ、これは、水和-遊離温度を越える温度まで加熱することによって、都合よく水分を放出して、シラン側鎖基の縮合を行なう。あるいは、水分は、押出器等の連続的な溶融処理装置内で単独でまたは組成物の成分の1つとともに直接導入される。好ましくは、供給ポートの下流において、場合によっては、物理的に膨脹する発泡剤とともに導入される。例えば、米国特許第4,058,583号(Glander)には、窒素等の湿った不活性ガスを異形材押出機の下流ポートに注入して、シラングラフトした組成物の膨脹およびシランの縮合の両方を行なうことが記載されている。

30

【0051】

湿分硬化したポリオレフィンのために、長期にわたって水分の安定したシステムは必須であり、米国特許第4,837,272号(Kelley)には、シラングラフトした組成物とオレガノチタネートとを反応させた後に、比較的湿分安定性の付加物が得られることが開示されている。この付加物は、大気中の水分の存在下で容易に架橋し、シラノール縮合触媒が存在しなくても架橋構造を形成する。

【0052】

高エネルギーのイオン化照射でオレフィン組成物を架橋する適切な方法には、電子、X線、β線またはγ線を発生する装置の使用が含まれる。「イオン化照射」は、電磁波、あるいは直接または間接的に物質と相互作用し、次いで物質をイオン化する性質を有する荷電粒子を示す。「高エネルギー」は、そのような照射の比較的高いポテンシャルを示し、本発明の組成物の製品を均一かつ十分に浸透するために必須である。

40

【0053】

イオン化照射に曝すことによってオレフィン組成物を架橋する最も好ましい方法は、電子ビーム照射源を使用することである。電子ビーム照射架橋の使用によって、微細なセル構造および優れた表面品質がもたらされ、これは、大部分が、膨脹処理工程の開始の前に、架橋が完了することによるものである。単一の電子ビーム源のみが、多くの連続的な押出

50

しラインによって経済的にサポートされているので、この方法の欠点は、装置の高い費用、およびこの方法を用いた連続操作が実行不可能なことである。さらに、ある種のポリマーは、所望の架橋反応を行なう代わりに、優先的な側鎖の分断または分解の影響を受けやすい。

【0054】

本発明の組成物をイオン化照射に曝すことは、約0.1ないし40メガラド、好ましくは約1ないし20メガラドの範囲の放射量で達成することができる。米国特許第4,203,815号(Noda)には、高エネルギーおよび低エネルギーの両方のイオン化照射に組成物を曝して、表面品質、強度および後のヒートシーリング処理またはエンボス処理の改善を行なう方法が開示されている。架橋の量は、イオン化照射の放射量によって適切に制御することができ、本発明の最終用途の必要性によって左右される優先性を有する。場合によっては、上述の共試薬は、照射—架橋された組成物中に取り込まれることができ、硬化速度および架橋の均一性のための有利な結果を与える。

【0055】

使用される架橋方法とは無関係に、許容し得る程度に発泡した製品は、架橋剤密度またはレベルのある程度の範囲を越えた架橋を行なうことのみによって得ることができる。発泡の前の過剰な架橋は、発泡組成物を非弾性的にし過ぎるので、最適な膨脹より低い膨脹と、発泡剤の与えられたレベルについての最適密度より大きな密度とをもたらす。膨脹後の架橋を引き起こす処理に関しては、過剰の架橋は、経済的に効率がよくない。最適な架橋より劣った架橋は、圧縮硬化特性または熱抵抗等の物理的特性にとって不利益である。架橋の程度を定量するための1つのパラメータは、組成物の「ゲル含有量」である。本発明において、「ゲル含有量」という用語は、約50mgの架橋生成物サンプルを、25mlのモレキュラーシーブ乾燥キシレン中に120℃で24時間浸漬した後に残留した架橋生成物（乾燥基準）の不溶性部分の重量%を示すことが意図される。架橋された発泡構造を与える場合には、処理条件は、得られるゲル濃度が、好ましくは約5%ないし約95%の範囲、より好ましくは約10%ないし約40%の範囲、最も好ましくは約12%ないし約25%の範囲となるように使用するべきである。

【0056】

本発明を実施するのに有用な膨脹媒体または発泡剤は、通常的气相、液体または固体化合物または成分、あるいはそれらの混合物とすることができる。一般に、これらの発泡剤は、物理的膨脹または化学的分解のいずれかを特徴とする。物理的膨脹発泡剤において、「通常的气相」という用語は、用いられる膨脹媒体が、発泡性化合物の製造の間に経る温度および圧力においてガスであること、および、利益が要求される際に、この媒体が、気相または液相のいずれかに導かれることが意図される。

【0057】

通常的气相および液体発泡剤に含まれるのは、以下のようなメタンおよびエタンのハロゲン誘導体であり、具体的には、メチルフルオライド、メチルクロライド、ジフルオロメタン、メチレンクロライド、パーフルオロメタン、トリクロロメタン、ジフルオロクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、トリフルオロクロロメタン、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)、エチルフルオライド、エチルクロライド、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ジクロロエタン(HCFC-123)、1,1,1-トリクロロエタン、ジフルオロ-テトラクロロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)、1,1-ジフルオロ-1-クロロエタン(HCFC-142b)、ジクロロ-テトラフルオロエタン(CFC-114)、クロロトリフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、パーフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン、1,1,1-トリフルオロプロパン、パーフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、クロロヘプ

タフルオロプロパン、ジクロロヘキサフルオロプロパン、パーフルオロブタン、パーフルオロシクロブタン、六フッ化硫黄およびこれらの混合物である。使用し得る他の通常の気相および液体発泡剤は、炭化水素および他の有機化合物である。具体的には、アセチレン、アンモニア、ブタジエン、ブタン、ブテン、イソブテン、イソブチレン、ジメチルアミン、プロパン、ジメチルプロパン、エタン、エチルアミン、メタンモノメチルアミン、トリメチルアミン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、プロパン、プロピレン、アルコール、エーテル、およびケトン等である。窒素、アルゴン、ネオンまたはヘリウム等の不活性ガスおよびその化合物は、発泡剤として使用することができ、満足な結果が得られる。

【0058】

高められた温度において分解してガスを発生する、固体の化学的分解性発泡剤は、本発明の組成物を膨脹させるために使用され得る。一般に、分解性固体は、130℃ないし135℃の分解温度（気相物質の遊離を伴う）を有する。典型的な化学的発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、p, p'-オキシビス（ベンゼン）スルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、5-フェニルテトラゾール、エチルー5-フェニルテトラゾール、ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、およびその他のアゾ、N-ニトロソ、カルボネートおよびスルホニルヒドラジド、および加熱により分解する種々の酸／炭酸水素塩化合物が挙げられる。好ましい揮発性の液体発泡剤としては、イソブタン、ジフルオロエタンまたはこれらの混合物が挙げられる。分解性固体発泡剤としては、アゾジカルボンアミドが好ましく、一方、不活性ガスとしては二酸化炭素が好ましい。

【0059】

架橋発泡構造体を製造する技術は公知であり、特にポリオレフィン組成物については、よく知られている。本発明の発泡構造体は、シート、プランク、その他の規則的または不規則的な押し出し型材、および規則的または不規則的な成型されたバンブロック等、公知のいかなる物理的形状としてもよい。発泡したまたは発泡し得る物品の公知の他の有用な形状の例は、膨脹性または発泡性粒子、成型性発泡粒子、またはビーズ、およびそのような粒子の膨脹および／または凝集および融合によって形成された製品である。発泡性製品または粒子組成物は、膨脹の前に架橋させることができ、例えば、フリーラジカルで開始された化学的架橋またはイオン化照射、または膨脹後の架橋のプロセスなどである。膨脹後の架橋は、化学的架橋剤または照射に曝すことによって行なうことができ、あるいは、シラングラフトされたポリマーが用いられる際には、場合によっては、適切なシラノール化触媒とともに水分に曝すことによって行なうことができる。

【0060】

発泡性組成物の種々の成分を組み合わせる手段の例としては、限定されるものではないが、以下のようなものが挙げられる。すなわち、溶融配合、拡散を制限した膨潤、および液体ミキシング等であり、場合によっては、任意のまたは全ての成分の予備微粉碎またはその他の粒径減少を行なってもよい。溶融配合は、回分式または連続プロセスで達成することができ、温度制御とともに行なうことが好ましい。さらに、溶融配合のための多くの適切な装置が知られており、単一のまたは複数のアルキメデススクリュウ輸送バレル、高剪断バンバリー（Banbury）型ミキサー、および他のインターナルミキサーが含まれる。そのような配合またはミキシングの目的は、成分の物理的処理特性に適切な方法および条件によるものであり、均一な混合物を与える。1またはそれ以上の成分は、行なわれている混合操作の間、後続の混合操作の間；または押し出し機を用いる場合には、下流に位置する1またはこれ以上のバレル内に段階的に導かれる。

【0061】

膨脹可能な又は発泡可能な粒子は、組成物が、熱、及び任意ではあるが圧力の突然の放出にさらされるときに膨脹を起こすように、分解可能な、又は物理的に膨脹可能な化学膨脹剤のような発泡剤を有するであろう。

【0062】

本発明のシート体を提供する1つの好ましい方法は、シランーグラフト、その後の溶融混合されたプロフィルの押し出し、プロフィルの湿分誘引架橋、及び最後にプロフィルのオープン膨脹を含む。第1の工程では、ここに開示された基本的に線状のオレフィンコポリマーの少なくとも1部を含む、フォーム組成物のポリマー樹脂の少なくとも1部は、押し出し機中でビニルトリメトキシシラン（VTMOS）とジクミルペルオキシドとの20：1混合物と溶融混合され、ポリマーへのVTMOSのグラフトが生ずる。この組成物は、マルチストランドダイ面から押し出され、水中で冷やされ、次いでペレット化される。その後の工程では、未グラフトポリマー樹脂、化学的に分解し得る発泡剤、着色剤、顔料、ジブチルスズジラウレートからなるシラノール反応触媒、又は任意ではあるが酸化防止剤及び安定化剤とともに、シラングラフト組成物を溶融混合し、シートダイから押し出し、次いで三本ロールスタックを通して正しい寸法のプロフィルに成形する。未押し出しのシートは、架橋を生ずるに十分な時間、温水タンクを通され、次いでガス加熱の温風炉を通され、発泡剤の分解及び膨脹を生ずる。

10

【0063】

他の好ましい方法では、上記方法からの押出されたプロフィルは、温水にさらされる前に、マルチ積層され、発泡剤の分解温度以下の温度で適切なモールド内でプレス固化される。その後、シラノール反応により架橋を生ずるに十分な時間、温水にさらされる。任意ではあるが、この時点で、得られたプレフォームを再び適切なモールド内の高圧プレス下に置き、発泡剤の分解を開始させる。最後に、部分的に膨脹したプレフォームを、温風強制対流オープン内で十分に膨脹させる。

20

【0064】

他の手順では、グラフト組成物、及び他の未グラフト樹脂並びに成分の混合物を溶融するために、“バンバリー（Banbury）”型のミキサーが使用される。溶融した混合物は、次いで、プレフォームに成型され、温水にさらすことにより架橋され、次いで上述のように膨脹させられる。

【0065】

更に他の好ましい方法では、シランーグラフト組成物は、イソブタンのような物理的に膨脹する発泡剤、追加の未グラフトポリマー樹脂、ジブチルスズジラウレートのシラノール反応触媒、タルクのような核剤、及び任意に酸化防止剤及び安定化剤と、シングルスクリュー押出し機内で溶融混合される。任意ではあるが、ツインスクリュー押出し機を用いてもよい。この組成物は、コートハンガーダイから押出され、そこでは発泡剤が膨脹し、十分に膨脹した発泡シート又はプランクが得られる。ネット状シート、プランク、又はボードは、架橋を生ずるに十分な時間、湿度のある貯蔵庫内に置かれる。

30

【0066】

従来知られている幾つかの添加剤が、本発明の範囲を逸脱することなく、本発明の組成物に添加され得る。特に、補強、強化、又はフォーム組成物のレオロジー特性を修正するために、粒状及びファイバー状フィラーのような、架橋フォーム構造の組成の開発及び製造に対し適切な物質を添加することが考えられる。また、酸化防止剤（例えばアーガノックス（Irganox）1010のようなヒンダードフェノール、アーガフォス（Irgafos）168のような亜リン酸塩、又はアジェライト（Agerite）AK、樹脂D若しくはフレクトール（Flectol H）のような重合したトリメチルジヒドロキノリン）、紫外線及び熱的安定化剤、顔料又は着色剤、タルク等のようなセルー成長核剤、脂肪酸、エステル（例えばグリセロールモノステアレート）又はアミド、特性修正剤、加工助剤、添加剤、架橋又はたの反応を促進させるための触媒、上述の物質の2種又はそれ以上の混合物の添加もまた、考えられる。

40

【0067】

下記表1は、本発明に使用するに適切な、幾つかの基本的に線状のポリオレフィンコポリマーの或るパラメーター特性の非限定的な表である。表1に記載された物質は、市販されており、米国、テキサス州、ベイタウンの工場において、エクソンケミカルカンパニーにより製造されたものである。

50

【0068】

【表1】

生成物 名称	メルト インデックス (d g/分)	密度 (g/cc)	コモノマー タイプ	含量	CDBI (%)	Mw/Mn
TM Exact 4041	3.0	0.878	1-ブテン	23.5%	NA	2.0 + 0.2
TM Exact 5008	10	0.865	1-ブテン	31.6%	NA	2.0 + 0.2
TM Exact 4028	10	0.880	1-ブテン	23.1%	NA	2.0 + 0.2
TM Exact 4017	4.0	0.885	1-ブテン	20.2%	NA	2.0 + 0.2
TM Exact 3024	4.5	0.905	1-ブテン	11.2%	83.7%	2.0 + 0.2
TM Exact 3025	1.2	0.910	1-ブテン	9.6%	>83%	2.0 + 0.2
TM Exact 3012	4.5	0.910	1-ヘキセン	10.4%	88.2%	2.0 + 0.2
TM Exact 3011	3.5	0.910	1-ヘキセン	11.1%	92.0%	2.0 + 0.2
TM Exact 3030	2.25	0.905	1-ヘキセン	12.9%	92.2%	2.0 + 0.2
TM Exact 3031	3.5	0.900	1-ヘキセン	15.4%	>88%	2.0 + 0.2

注：NA = 適用不可、ポリマーはTREFを決定するには溶解性が高すぎる

【0069】

【実施例】

以下の実施例は、本発明の所定の特徴を例示するするものであり、何ら本発明を限定することを意図するものではない。

【0070】

実施例1-7は、本発明の連続押出しプロセスを示す。

【0071】

実施例1

主として本発明の樹脂、及び柔軟剤としてポリエチレン／エチルアクリレート（E E A）からなるシラン－グラフト組成物を、約200℃に維持された、60mm径、24：1のL／Dの、シングルスクリュー押出し機を用いて、約301b／hrの速度で製造した。有機過酸化化物及びビニルトリメトキシシランの混合物を、押出し機の供給口に直接供給した。グラフト組成物を、水冷トラフを通してマルチストランドダイヘッドを通過させ、造粒機によりペレット状に切断した。このペレットの組成は、以下の通りである。

【0072】

p b w	物質	
90	Exact (TM／登録商標) 4041、エクソンケミカル社	10
10	DPDA 6182 (0.930 g／cm ³ 、1.5MI) ポリエチレン／エチルアクリレート、15%エチルアクリレート 含量、ユニオンカーバイド社	
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Hul s)) アメリカ社	
0.02	バルカップ (Vul cup) -R、2, 2´-ビス (tert-ブチ ルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Her cules) ケミカル社	20

【0073】

薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と5ガロンのドラムタンブラー内で混合し、計量して、約200℃に維持され、14インチの幅のコートハンガーダイヘッドを備えた、2.5インチの径、24：1のL／Dのシングルスクリュー押出し機に供給し、24インチの幅の三本ロールスタックを通過させ、以下の組成の、9インチの幅×0.069インチの厚さの未膨脹シートを形成した。

【0074】

p b w	物質	
78.9	Exact (TM／登録商標) 4041／DPDA 6182 グ ラフト、上述のものから	30
3.3	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g／cm ³ 、2 .0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ ーバイド社	
11.6	EEA-6182中ベイヤーADC／Fアゾジカルボンアミド4 0%濃縮物	40
3.9	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジnkステアレート、30 %ジnkオキシド濃縮物	
2.3	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン	

【0075】

このシートを190°F及び95%相対湿度に80分間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を670°Fに維持し、追加の空気で730°Fに維持したところ、架橋組成物は20インチの幅×0.150インチの厚さに膨脹した。得られた密度は6 p

c fであり、追加の特性を表2に示す。

【0076】

比較例1A

LDPE及びLLDPEの混合物を含むシラングラフトされた薄片状組成物を、約200℃に維持された、4インチ径、44:1のL/Dの、シングルスクリュー押出し機を用いて、約400lb/hrの速度で製造した。有機過酸化化物及びビニルトリメトキシシランの混合物を、押出し機の供給口に直接供給した。グラフト組成物を、水冷トラフを通してマルチストランドダイヘッドを通過させ、造粒機によりペレット状に切断した。このペレットの組成は、以下の通りである。

【0077】

p bw	物質
67	LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm ³ 、1.5 MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
33	ETS 9078, LLDPE (0.910 g/cm ³ 、2.5 MI)、ユニオンカーバイド社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
0.02	バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0078】

薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と200ガロンのリボンブレンダー内で混合した。混合物を計量して、約125℃に維持され、30インチの幅のコートハンガーダイヘッドを備えた、6インチの径、24:1のL/Dのシングルスクリュー押出し機に供給し、52インチの幅の三本ロールスタックを通過させ、以下の組成の未膨脹シートを形成した。

【0079】

p bw	物質
67.5	LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
11.2	LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm ³ 、1.5 MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
3.5	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2.0 mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
9.8	LDPE (0.919 g/cm ³ 、1.5 MI) 中ベイヤ-ADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
6.0	高圧LDPE (7-8 MI) 中20%ジnkステアレート、30%ジnkオキシド濃縮物
2.0	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8 MI) 中50%酸化チタン

【0080】

上述のように、このシートを190°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得られた密度は6 p c fであり、比較特性を表2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、実施例1の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、圧縮永久歪、及びより微細なセルサイズを示した。

【0081】

実施例2

この実施例は、本発明の方法に従った、2 p c fの密度のフォーム構造の製造を示すものである。

10

【0082】

基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーのシラネーグラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、コートハンガーダイを有するシートライン上に押出し、5インチの幅と0.070インチの厚さの連続シートの形に裂いた。このシートは、以下の組成を有している。

【0083】

p b w 物質

56.7 Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182 グラフト、上述の実施例1から

20

3.6 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm³、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社

33.2 EEA-6182中ベイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物

3.9 高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクステアレート、30%ジンクオキシド濃縮物

30

2.3 白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

【0084】

このシートを200°F/95%相対湿度に60分間さらし、シラノール反応及び架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を680°Fに維持し、追加の空気で730°Fに維持したところ、架橋組成物は20インチの幅×0.365インチの厚さに膨脹した。得られた密度は2.2 p c fであり、追加の特性を表2に示す。

【0085】

比較例2A

LDPE及びLLDPEの混合物を用いたことを除いて、比較例1Aに記載したのと同じ装置及び方法を用いて、以下の組成の、シラネーグラフトされた薄片状組成物を製造した。

40

【0086】

p b w 物質

- 80 LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm^3 、1.5MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
- 20 ETS 9078, LLDPE (0.910 g/cm^3 、2.5MI)、ユニオンカーバイド社
- 0.4 #CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
- 0.02 バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ターピス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

10

【0087】

比較例1Aに記載されているように、薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と混合し、コートハンガーダイヘッド及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押出し、以下の組成の押出し物を得た。

【0088】

20

p b w 物質

- 56.7 LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
- 3.6 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm^3 、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
- 33.2 LDPE (0.919 g/cm^3 、1.5MI) 中ベイヤ-ADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
- 4.0 高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクスステアレート、30%ジンクオキシド濃縮物
- 2.5 白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

30

【0089】

上述のように、このシートを190°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得られた密度は2pcfであり、比較特性を表2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、実施例2の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、及びより微細なセルサイズを示した。

40

【0090】

実施例3

この実施例は、本発明の方法に従った、3pcfの密度のフォーム構造の製造を示すものである。

【0091】

基本的に線状の実施例1のオレフィンコポリマーのシラン-グラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例1に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押出し、5インチの幅と0.070インチの厚さの連続シートに裂いた。このシートは、以下の組成を有している。

50

【0092】

p b w 物質

68. 1 Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182 グラフト、上述の実施例1から

3. 4 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm³、2.0 mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社

22. 3 EEA-6182中ベイヤ-ADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物

3. 7 高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジंकステアレート、30%ジंकオキシド濃縮物

2. 5 白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

【0093】

実施例1に記載されているように、このシートを150°F及び95%相対湿度に18時間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加の空気で750°Fに維持したところ、架橋組成物は16.5インチの幅×0.350インチの厚さに膨脹した。得られた密度は3.0 pcfであり、追加の特性を表2に示す。

【0094】

比較例3A

LDPE及びLLDPEの混合物を用いたことを除いて、比較例1Aに記載したのと同じ装置及び方法を用いて、以下の組成の、シラノグラフトされた薄片状組成物を製造した。

【0095】

p b w 物質

67 LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm³、2.0MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社33 ETS 9078, LLDPE (0.910 g/cm³、2.5MI)、ユニオンカーバイド社

0. 4 #CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社

0. 02 バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0096】

比較例1Aに記載されているように、薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と混合し、コートハンガーダイヘッド及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押し出し、以下の組成の押し出し物を得た。

【0097】

10

20

30

40

p b w 物質

59. 6 LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
 9. 0 LF-0219A、LDPE (0.919 g/cm³、2.0MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
 3. 5 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm³、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
 22. 3 LDPE (0.919 g/cm³、1.5MI) 中ベイヤ-ADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
 4. 1 高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクスチアレート、30%ジンクオキシド濃縮物
 2. 5 白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

10

【0098】

上述のように、このシートを190°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得られた密度は3 p c fであり、比較特性を表2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、実施例3の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、圧縮永久歪、及びより微細なセルサイズを示した。

20

【0099】

実施例4

この実施例は、本発明の方法に従った、4 p c fの密度のフォーム構造の製造を示すものである。

【0100】

主として本発明の樹脂、及び柔軟剤としてポリエチレン/エチルアクリレート (EEA)、及びSAX7401と名付けられた、少量のフルオロエラストマー加工助剤からなるシラン-グラフトされた薄片状組成物を、実施例1に記載されているのと同じ装置及び方法を用いて製造した。この組成物は、以下の成分からなる。

30

【0101】

p b w	物質
85	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
10	DPDA 6182 (0.930 g/cm ³ 、1.5MI) ポリエチレン/エチルアクリレート、15%エチルアクリレート 含量、ユニオンカーバイド社
5	SAX7401、フルオロエラストマー加工助剤、デュポンケミ カル社
0.4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Hul s) アメリカ社
0.02	バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ビス (tert-ブチ ルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Her cules) ケミカル社

10

【0102】

基本的に線状の上述のオレフィンコポリマーのシラングラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例1に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押出し、8インチの幅と0.041インチの厚さの連続シートの形に裂いて、以下の組成の押出し物を得た。

20

【0103】

p b w	物質
72.0	Exact (TM/登録商標) 4041/DPDA 6182/S AX 7401グラフト、上述のものから
3.5	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2 .0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカ ーバイド社
18.5	EEA-6182中ベイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド4 0%濃縮物
4.0	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクステアレート、30 %ジンクオキシド濃縮物
2.0	白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

30

40

【0104】

実施例1に記載されているように、このシートを150°F及び95%相対湿度に16時間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加の空気で750°Fに維持したところ、架橋組成物は21インチの幅×0.150インチの厚さに膨脹した。得られた密度は4.1 p c fであり、追加の特性を表2に示す。

【0105】

比較例4A

LDPE及びLLDPEの混合物を用いたことを除いて、比較例1Aに記載したのと同じ装置及び方法を用いて、以下の組成の、シラングラフトされた薄片状組成物を製造し

50

た。

【0106】

pbw 物質

- 67 LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm³、2.0MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
- 33 ETS 9078, LLDPE (0.910 g/cm³、2.5MI)、ユニオンカーバイド社
- 0.4 #CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
- 0.02 バルカップ (Vulcup) -R、2, 2'-ターピス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

10

【0107】

比較例1Aに記載されているように、薄片状グラフト組成物を、追加の薄片状成分と混合し、コートハンガーダイヘッド及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押し出し、以下の組成の押し出し物を得た。

20

【0108】

pbw 物質

- 73.1 LF-0219A/ETS9078グラフト、上述のものから
- 3.5 DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm³、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
- 15.2 LDPE (0.919 g/cm³、1.5MI) 中ベイヤ-ADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
- 6.0 高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジンクスステアレート、30%ジンクオキシド濃縮物
- 2.0 白色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中50%酸化チタン

30

【0109】

実施例1Aに示すように、このシートを190°Fの湿った雰囲気中にさらし、シラノール反応架橋を行い、次いで、一定温度に制御された発泡炉を通過させた。得られた密度は4pcfであり、比較特性を表2に示す。基本的に線状の本発明のオレフィンコポリマーを含む、実施例4の対象架橋フォーム構造は、この例のLLDPE/LDPEフォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、及びより微細なセルサイズを示した。

40

【0110】

実施例5

この実施例は、本発明に従って製造された物質のオーム特性のプロセス依存性を示す。

【0111】

実施例4からの、押し出され、カレンダー成型されたサンプルを、0.75インチの合計の厚さとなるように重ね、型に入れ、300°Fの一定の温度に維持されたプラテンを有する200トンの圧縮成型プレスにより、67分間プレスした。圧力を解放し、プレスを

50

開け、圧力の減少に応じて、成型されたロールパン状のものを部分的に膨脹させた。圧縮成型時の塑性物中の残留湿分の効果によってのみ架橋が誘引される。得られた密度は 3.2 pcf であり、追加の特性を表 I に示す。この対象物は、比較例 3A の LLDPE / LLDPE フォーム製品に比較し、優れた引っ張り強度、伸び、圧縮永久歪、及びより微細なセルサイズを示した。本発明の 3 pcf の密度を有するものでもある実施例 3 のフォーム構造と比較して、所定の特性が優れており、このことは、本発明の発見に係るフォーム特性が、かなりプロセス依存性をもつことを示している。

【0112】

実施例 6

この実施例は、ポリプロピレンと、本発明の基本的に線状のオレフィンポリマーに基づく、3 pcf の密度のフォーム構造の製造を示すものである。

主として 3MI ポリプロピレンと、本発明の 3MI 樹脂とからなるシランーグラフトされた薄片状組成物を、実施例 1 に記載されているのと同じ装置及び方法を用いて製造した。この組成物は、以下の組成を有する。

【0113】

pbw	物質
70	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
30	EscorennTM PD 9272 (0.89 g/cm ³ 、3.1MI)、ポリプロピレン、エクソンケミカル社
0.5	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
0.025	バルカップ (Vulcup) -R、2,2'-ターピス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0114】

基本的に線状の上述のオレフィンコポリマーのシランーグラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例 1 に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押出し、7 インチの幅と 0.052 インチの厚さの連続シートの形に裂いて、以下の組成の押出し物を得た。

【0115】

pbw	物質
72.0	Exact (TM/登録商標) 4041 / EscorennTM PD 9272 グラフト、上述のものから
3.6	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2.0mi) 中 1% ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
23.8	EEA-4041 中 ベイヤー ADC / F アゾジカルボンアミド 40% 濃縮物

【0116】

実施例 1 に記載されているように、このシートを 150 ° F 及び 95 % 相対湿度に 32 時間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された

10

20

30

40

50

、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加の空気で750°Fに維持したところ、架橋組成物は20インチの幅×0.190インチの厚さに膨脹した。得られた密度は2.8 pcfであり、追加の特性を表3に示す。比較及び対照のため、3 pcfの密度の競合する有機過酸化物架橋フォーム生成物を示す。

【0117】

実施例7

この実施例では、主としてLDPEと、本発明の基本的に線状の少量のオレフィンポリマーのシラングラフト組成物に基づく、4 pcfの密度のフォーム構造が製造される。

【0118】

シラングラフトされた薄片状組成物を、実施例1に記載されているのと同じ装置及び方法を用いて製造した。この組成物は、以下の組成を有する。

【0119】

p bw	物質
30	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社
70	LF-0219A, LDPE (0.919 g/cm ³ 、2.0MI)、ノバコア (Novacor) ケミカル社
0.5	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Huls) アメリカ社
0.02	バルカップ (Vulcup) -R、2,2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Hercules) ケミカル社

【0120】

基本的に線状の上述のオレフィンコポリマーのシラングラフト組成物を追加の薄片状成分と混合し、実施例1に記載されているように、コートハンガーダイ及び三本ロールスタックを備えたシートライン上に押出し、8インチの幅と0.041インチの厚さの連続シートの形に裂いて、以下の組成の押出し物を得た。

【0121】

p bw	物質
72.0	Exact (TM/登録商標) 4017/Escorenn PD 9272グラフト、上述のものから
3.5	DFDA-1173 NT, LDPE (0.92 g/cm ³ 、2.0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社
18.5	EEA-4041中ベイヤーADC/Fアゾジカルボンアミド40%濃縮物
4.0	高圧LDPE (7-8MI) 中20%ジnkステアレート、30%ジnkオキシド濃縮物
2.0	黒色濃縮物、高圧LDPE (7-8MI) 中45%カーボンブラック

10

20

30

40

50

【0122】

実施例1に記載されているように、このシートを150°F及び95%相対湿度に16時間さらし、シラノール反応架橋を行った。その後、このシートを、一定温度に制御された、赤外線ヒーターを備えた発泡炉を通過させ、表面温度を700°Fに維持し、追加の空気で750°Fに維持したところ、架橋組成物は21インチの幅×0.150インチの厚さに膨脹した。得られた密度は4.1 pcfであり、追加の特性を表3に示す。比較及び対照のため、4 pcfの密度の競合する照射架橋フォーム生成物を示すが、これは、引張り強度及び伸びの特性

に対する本発明の発見の対象物が優れていることを示している。

【0123】

実施例8-14は、圧縮成型の使用により製品の製造を示す。

【0124】

実施例8

この実施例は、化学的架橋（有機過酸化物）及びシランングラフトの両方の使用、及びその後の湿度分を含む熱にさらしてシラノール縮合及び架橋を行うことにより、プレス硬化されたフォームバン（ロールパン状のもの）を製造するために、基本的に線状のオレフィンコポリマーを使用することを示す。プロセス条件、架橋シーケンス、及び膨脹の手順は、架橋方法の特定の選択のため、この技術分野の架橋したフォーム構造の製造を最適化するために調整された。

この実施例では、架橋したLDPE成型フォームバンの製造のために一般に採用される方法により、本発明のオレフィンコポリマーの対象物について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。使用した組成物は、以下のものを含む。

【0125】

pbw 物質

100 Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社

10 アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ

0.25 カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社

0.5 ジクミルベルオキシド、99%活性

【0126】

発泡剤の分解温度以下である約240°Fで、混合物を溶融させることにより、内部高剪断“バンバリー (Banbury)”型ミキサー内で組成物を混合した。得られた混合物を、1.25インチの深さの矩形のモールドキャビティを満たすように、カレンダー成型してプレフォームとした。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に305°Fで55分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で330°Fで40分間更に加熱した。得られた密度は2 pcfであり、追加の特性を表4に示す。内部空隙及び過剰架橋の傾向、及び未膨脹、同様に硬化したLLPDE応答の徴候がここに観察された。

【0127】

実施例9

この実施例では、本発明のオレフィンコポリマー対象物は、以下の組成に従って、実施例1に記載された方法により、シランングラフトされた。

【0128】

p b w	物質
1 0 0	Exact (TM/登録商標) 4 0 4 1、エクソンケミカル社
0. 4	#CV4917、ビニルトリメトキシシラン、フルス (Hul s)) アメリカ社
0. 0 2	バルカップ (Vul cup) -R、2, 2´-ビス (tert-ブチ ルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ハーキュレス (Her cules) ケミカル社

10

【0129】

上記シラン-グラフト組成物を用いて、発泡剤の分解温度以下である約240 ° Fで、混合物を溶融させることにより、内部高剪断“バンバリー (Banbury)”型ミキサー内で以下の組成を混合した。

【0130】

p b w	物質
1 0 0	Exact (TM/登録商標) 4 0 4 1/VTESOS-、グラフト樹脂、上述のものから
1 4	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ
0. 3	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社
6. 0	DFDA-1173 NT, LDPE (0. 92 g/cm ³ 、2. 0mi) 中1%ジブチルスズジラウレート濃縮物、ユニオンカーバイド社

20

【0131】

得られた混合物を、1. 25インチの深さの矩形のモールドキャビティを満たすように、カレンダー成型してプレフォームとした。次いで、このプレフォームを95%の相対密度の条件に架橋を生ずるに十分な時間さらした。このプレフォームをモールドに入れ、200トンの圧縮モールドプレス内に290 ° Fで75分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で330 ° Fで40分間更に加熱した。得られた密度は2 p c fであり、追加の特性を表 I I に示す。

30

【0132】

実施例10

ここでは、シラン-グラフトされ、架橋した、実施例9のプレフォームを、炉内で330 ° Fで60分間、プレス操作なしに、即ち自由膨脹させた。得られた密度は2. 7 p c fであり、追加の特性を表4に示す。

40

【0133】

実施例11

この実施例では、以下の組成を有する、エチレンビニルアセテート (EVA)、エチレンメチルアクリレート (EMA)、及びエチレン/プロピレンジエンモノマーポリマー (EPDM) の混合された組成物中内における本発明のオレフィンコポリマーの対象物について、有機過酸化化物架橋システムが用いられた。

【0134】

p b w	物質	
3 0	Exact (TM/登録商標) 4041、エクソンケミカル社	
5	AT-1070、EVA、9%ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社	
3 0	AT-1070、EVA、17%ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社	
3 0	XV53-04、EMA、15%メチルアクリレート含量、 0.7M. I.、エクソンケミカル社	10
5	ノルデル (Nordel) 1440、EPDM、45ムーニー 粘度、55%エチレン含量、5%ジエン含量、デュポン社	
1 0	アゾジカルボンアミド、10ミクロン粒子サイズ	
0. 1 1	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社	
0. 9	ジクミルベルオキシド、99%活性	
0. 0 5	アーガノックス (Irganox) 1010、酸化防止剤、 チバガイギー社	20

【0135】

組成物を、実施例8に記載されたように混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、200トンの圧縮モールドプレス内に290°Fで60分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で330°Fで60分間更に加熱した。得られた密度は1.5 p c fであり、追加の特性を表4に示す。

【0136】

実施例12

この実施例では、以下の組成を有する、エチレンビニルアセテート (EVA) 及びエチレン/プロピレンジエンモノマーターポリマー (EPDM) の混合された組成物内における本発明のオレフィンコポリマーの対象物の低比重型について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。

【0137】

30

p b w	物質	
5 0	Exact (TM/登録商標) 4 0 4 1、エクソンケミカル社	
1 0	AT-2 3 0 6、EVA、2 3 %ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社	
3 0	AT-2 8 0 3、EVA、2 8 %ビニルアセテート含量、 ATプラスチック社	
1 0	ノルデル (N o r d e l) 1 4 4 0、EPDM、4 5 ムーニー 粘度、5 5 %エチレン含量、5 %ジエン含量、デュポン社	10
1 4	アゾジカルボンアミド、1 0 ミクロン粒子サイズ	
0. 2	カドックス (K a d o x) 9 1 1 C、酸化亜鉛、米国ジンク社	
1. 0	ジクミルベルオキシド、9 9 %活性	
0. 5	アーガノックス (I r g a n o x) 1 0 1 0、酸化防止剤、 チバガイギー社	
0. 6	シリコンオイル	20
0. 4	コージェント	
2 0	炭酸カルシウム	

【0 1 3 8】

この組成物を、実施例 8 に記載されたように混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、2 0 0 トンの圧縮モールドプレス内に 2 9 0 ° F で 6 0 分間保持した。プレスから取り出した後、得られたパンを熱風炉内で 3 3 0 ° F で 6 0 分間更に加熱した。得られた密度は 2 p c f であり、追加の特性を表 4 に示す。

【0 1 3 9】

比較例 1 3

この例では、架橋 LDPE モールドフォームパンの製造に一般に使用されている方法により、LDPE について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。この組成物は、以下の成分を含む。

【0 1 4 0】

p b w	物質	
1 0 0	ダウレックス (D o w l e x) 5 1 0、LDPE (0. 9 1 9 g /cm ³ 、2. 0 MI)、ダウケミカル社	
1 4. 4	アゾジカルボンアミド、1 0 ミクロン粒子サイズ	40
0. 2 5	カドックス (K a d o x) 9 1 1 C、酸化亜鉛、米国ジンク社	
0. 5 2	ジクミルベルオキシド、9 9 %活性	
0. 5 3	パラフィンオイル	

【0 1 4 1】

この組成物を、実施例 8 に記載されたように混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、2 0 0 トンの圧縮モールドプレス内に 3 1 0 ° F で 4 0 分間保持した。プレスから取り出した後、得られたパンを熱風炉内で 3 2 0 ° F で 2 5 分

間更に加熱した。得られた密度は 2 p c f であり、追加の特性を表 4 に示す。

【0142】

比較例 14

この例では、架橋 EVA モールドフォームバンの製造に一般に使用されている方法により、EVA について、有機過酸化物架橋システムが用いられた。この組成物は、以下の成分を含む。

【0143】

p b w	物質	
100	ダウレックス (Dowlex) 510、LDPE (0.919 g / cm ³ 、2.0 MI)、ダウケミカル社	10
14.4	アゾジカルボンアミド、10 ミクロン 粒子サイズ	
0.25	カドックス (Kadox) 911C、酸化亜鉛、米国ジンク社	
0.52	ジクミルペルオキシド、99% 活性	
0.53	パラフィンオイル	

【0144】

この組成物を、実施例 8 に記載されたように 225 ° F の溶融温度で混合し、同様にカレンダー成型した。中にプレフォームを有するモールドを、200 トンの圧縮モールドプレス内に 295 ° F で 40 分間保持した。プレスから取り出した後、得られたバンを熱風炉内で 320 ° F で 25 分間更に加熱した。得られた密度は 2.1 p c f であり、追加の特性を表 4 に示す。

【0145】

【表 2】

【0146】
【表3】

	連続プロセス例の比較特性							
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	1 A	2	2 A	3	3 A	4	4 A
密度 (p c f)	6	6	2.2	2	2	2	4.1	4
引っ張り強度 (p s i)	235	154	77	40	113	53	132	91
伸び (%)	562	350	474	235	533	360	475	345
引裂き強度 (p l i)	29.3	38	11.6	11.6	18.1	14.5	22.3	26.5
25 %における 圧縮抵抗 (p s i)	10.9	17	3.3	4.9	4.6	5.1	5.7	8.9
圧縮永久歪 50%(%) COMPR	9	15	32.8	30	17.6	25	20	20
セルサイズモード	0.1	0.3	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3
熱安定性 (%)								
収縮 250° F 3 時間								

10

20

30

40

【0147】
【表4】

	実施例 5	実施例 5	実施例 5	実施例 3A	3PCF XLPE 実施例 TORAY	4PCF RADIATION例 XL 7 ₁ -Lポリアク (Volata #4A)
密度 (pcf)	4.1	3.2	2.8	3	3	4
引っ張り強度 (psi)	132	116	94	53	132	108
伸び (%)	475	460	405	360	124	162
引裂き強度 (pli)	22.3	17.6	14.5	235	22.3	20
25%における 圧縮抵抗 (psi)	5.7	5	5.1	5.7	10	
圧縮永久歪 50%(%)	20	14.5	25	20	16	
COMPR						
セルサイズモード	0.2	0.15	0.4	0.2	ND	
熱安定性 (%)			31.3	1.9		
収縮 250° F 3時間						

10

20

30

40

成型されたバンの比較特性

組成：	8	9	10	11	12	13	14
密度 (PCF)	2	2.09	2.66	1.5	2.0	2.06	2.1
引張り強度 (psi)	ND	55	ND	35	75	50	61
極限伸び (%)	ND	440	ND	280	260	180	370
25%CD (psi)	ND	3.4	ND	2.3	2.3	10	5.1
50%CS (%)	ND	30	ND	35	35	20	16
セルサイズモード (mm)	気孔潰れ ^a	0.5 ^b	1.0 ^b	0.1	0.2	0.14	0.15

注 a : 低品質フォーム

b : 1.5mmセルを伴う

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開平02-080436 (JP, A)
特開昭62-209145 (JP, A)
特開昭61-103941 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/04-9/14
C08J 3/24