

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-510003

(P2007-510003A)

(43) 公表日 平成19年4月19日(2007.4.19)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 23/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/06	4J002
<b>CO8K 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-524002 (P2006-524002)	(71) 出願人	597035953
(86) (22) 出願日	平成16年8月18日 (2004.8.18)		デュポン パフォーマンス エラストマー
(85) 翻訳文提出日	平成18年2月20日 (2006.2.20)		ズ エルエルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/026795		アメリカ合衆国 19809 デラウェア
(87) 国際公開番号	W02005/019334		州 ウイルミントン ベルビュー パーク
(87) 国際公開日	平成17年3月3日 (2005.3.3)		ウェイ300
(31) 優先権主張番号	60/496,447	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成15年8月20日 (2003.8.20)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
(31) 優先権主張番号	10/911,037		弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日	平成16年8月4日 (2004.8.4)	(72) 発明者	スティーブン リチャード オリアーニ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 19350 ペンシルバ
			ニア州 ランデンバーグ ボタンウッド
			ロード 430

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン触媒型線状低密度ポリエチレンポリマーのための加工助剤

## (57) 【要約】

メタロセン触媒型線状低密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとの樹脂ブレンドの押出加工性は、30～60のムーニー粘度（ML（1+10）、121における）を有するフルオロエラストマーおよび界面剤を含む加工助剤パッケージを導入することにより改善される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A) 樹脂ブレンドの全重量を基準にして 1 ~ 99 重量% のメタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン樹脂および樹脂ブレンドの全重量を基準にして 99 ~ 1 重量% の低密度ポリエチレン樹脂を含む樹脂ブレンド、

B) 押し出し成形可能な組成物の全重量を基準にして 25 ~ 2000 ppm の、121 におけるムーニー粘度 ML (1 + 10) が 30 ~ 60 であるフルオロエラストマーおよび

C) フルオロエラストマーに対する界面剤の重量比が 0.1 ~ 0.9 となる量の界面剤、を含む押し出し成形可能な組成物であって、該組成物が 0 ~ 20 ppm のイオノマーを含有することを特徴とする押し出し成形可能な組成物。

10

## 【請求項 2】

前記樹脂ブレンドが、前記樹脂ブレンドの全重量を基準にして、50 ~ 90 重量% のメタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン樹脂および前記樹脂ブレンドの全重量を基準にして、50 ~ 10 重量% の低密度ポリエチレン樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の押し出し成形可能な組成物。

## 【請求項 3】

前記フルオロエラストマーが、i) フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン、ii) フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン、iii) テトラフルオロエチレン/プロピレンおよび iv) テトラフルオロエチレン/プロピレン/フッ化ビニリデンからなる群から選択された共重合単位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の押し出し成形可能な組成物。

20

## 【請求項 4】

前記フルオロエラストマーがフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンの共重合単位を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の押し出し成形可能な組成物。

## 【請求項 5】

前記界面剤が i) シリコーン - ポリエーテルコポリマー、ii) 脂肪族ポリエステル、iii) 芳香族ポリエステル、iv) ポリエーテルポリオール、v) アミンオキシド、vi) カルボン酸、vii) 脂肪酸エステルおよび viii) ポリ(オキシアルキレン)ポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の押し出し成形可能な組成物。

30

## 【請求項 6】

前記界面剤が脂肪族ポリエステルであることを特徴とする請求項 5 に記載の押し出し成形可能な組成物。

## 【請求項 7】

前記脂肪族ポリエステルが 1000 ~ 32000 の数平均分子量を有するポリカプロラクトンであることを特徴とする請求項 6 に記載の押し出し成形可能な組成物。

## 【請求項 8】

前記界面剤がポリ(オキシアルキレン)ポリマーであることを特徴とする請求項 5 に記載の押し出し成形可能な組成物。

## 【請求項 9】

前記ポリ(オキシアルキレン)ポリマーがポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項 8 に記載の押し出し成形可能な組成物。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、メタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン樹脂および低密度ポリエチレン樹脂の樹脂ブレンドの押し出しのためのフルオロエラストマー加工助剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

チューブ、パイプ、電線被覆またはフィルムなどの成形された構造体への高分子量ポリ

50

エチレンの溶融押出は、ポリマーが中で所望の形態に成形され、その後、後でダイの一般形状を有する製品に中で冷却され固化されるダイに、回転スクリーが押出機バレルを通して種々のポリマー溶融物を押し込む周知された手順によって実行される。

#### 【0003】

低生産コストを達成するために、ポリマーを迅速な速度で押し出すことが望ましい。より高い押出速度は、押出機スクリーの回転の速度を高めることにより容易に得ることが可能である。しかし、この技術はポリマー基材の粘弾性の特性によって課された限界を被る。従って、非常に高い押出速度で、許容できない量のポリマーの熱分解が起きうる。更に、粗表面を有する押出物がしばしば得られ、それは押出物の表面上の好ましくない模様の形成につながりうる。

10

#### 【0004】

ブラッツ (Blatz) による (特許文献1) において、フルオロエラストマーなどの、加工温度で流体状態を取るフッ化炭化水素ポリマー 0.01 ~ 2.0 重量% の使用が高密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレンならびに他のポリオレフィンなどの非フッ素化ポリマーの押出においてダイ圧を下げることで開示されている。更に、この添加剤の使用がメルトフラクチャなしで押出速度の大幅な増加を可能にする。

#### 【0005】

より最近、改善されたフルオロポリマー加工助剤組成物が、例えば、米国特許公報 (特許文献2)、米国特許公報 (特許文献3)、米国特許公報 (特許文献4)、米国特許公報 (特許文献5)、米国特許公報 (特許文献6)、米国特許公報 (特許文献7)、米国特許公報 (特許文献8) および米国特許公報 (特許文献9) において開示されている。

20

#### 【0006】

メタロセン触媒を用いるプロセスで製造された線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 樹脂 (以後 mLL 樹脂と呼ぶ) は、ブローフィルム製造のために特に劣ったレオロジー、すなわち、低い溶融物強度 (低い伸び粘度) およびずり減粘する比較的僅かな傾向を有する。低い溶融物強度は、一般に柔らかくて不安定なブローフィルムバブルをもたらし、よって厚みの変動につながる。ずり減粘の欠如は、高い押出パワー要件、ならびに高いバレル圧力およびダイ圧をもたらす。これらの問題を軽減するために、フィルム加工業者は、低密度ポリエチレン (LDPE) と mLL 樹脂をブレンドすることが有用であると見ることが多い。LDPE 樹脂が優れた溶融物強度とずり減粘特性を示すからである。LDPE 樹脂は高圧ラジカル重合プロセスを経由して製造される。LDPE の物理的特性が mLL 樹脂の物理的特性より遥かに劣るけれども、50% 未満の LDPE を含有するブレンドは、非常に改善された加工性を有しつつ、LDPE の物理的特性より mLL 樹脂の物理的特性に近い物理的特性を有する。

30

#### 【0007】

更に、mLL 樹脂は、メルトフラクチャの開始に関してしばしば低い臨界剪断速度を有し、従ってメルトフラクチャを容易に示す。驚くべきことに、mLL-LDPE ブレンドは、殆どのフルオロポリマー加工助剤による排除に抵抗するメルトフラクチャの形態を示しうる。例えば、mLL-LDPE ブレンドが 500 1/s の剪断速度で押し出される時、得られたフィルムは完全に溶融破壊される。フルオロポリマー加工助剤を導入すると、典型的にはフィルム表面平滑度をかなり改善するが、楕円の形状を取る欠陥は加工助剤が効果を生じた領域において残る場合がある。結果として、フルオロポリマー加工助剤が「ハード」フラクチャを取り除く働きを一旦行うと、フィルムは、許容できない欠陥でなお覆われうる。穏やかな場合、楕円は非常に軽度で少なく、フィルムは許容できる場合がある。他の場合、楕円は、互いに合流して連続フラクチャパターンを形成するほどに多数である。興味深いことには、mLL-LDPE ブレンド中のフルオロポリマー加工助剤レベルの増加は楕円欠陥をより悪くするのみであり、そこで、フィルム加工業者は、ハードフラクチャが再発する場合がある低い加工助剤レベルと楕円を悪化させる高い加工助剤レベルとの両極値の間で運転するウィンドーを見つけることがしばしばできない。

40

#### 【0008】

50

従って、得られたフィルムに楕円形状欠陥を導入せずにmLL-LDPEブレンドのメルトフラクチャを減少させる加工助剤組成物が必要とされている。

【0009】

- 【特許文献1】米国特許第3,125,547号明細書
- 【特許文献2】米国特許第4,855,360号明細書
- 【特許文献3】米国特許第4,904,735号明細書
- 【特許文献4】米国特許第5,106,911号明細書
- 【特許文献5】米国特許第5,587,429号明細書
- 【特許文献6】米国特許第5,707,569号明細書
- 【特許文献7】米国特許第6,242,548B1号明細書
- 【特許文献8】米国特許第6,277,919B1号明細書
- 【特許文献9】米国特許第6,642,310B2号明細書
- 【特許文献10】米国特許第5,026,798号明細書
- 【特許文献11】米国特許第5,350,723号明細書
- 【特許文献12】米国特許第4,035,565号明細書
- 【特許文献13】米国特許第4,243,770号明細書
- 【特許文献14】米国特許第3,264,272号明細書

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

中程度のムーニー粘度のフルオロエラストマーおよび低レベルの界面剤（以後に定義する）を含む加工助剤が楕円形状欠陥を導入せずにmLL-LDPEフィルムのメルトフラクチャを減少させるか、または無くすることが驚くべきことに発見された。

【0011】

従って、本発明の一態様は、

- A) 樹脂ブレンドの全重量を基準にして1~99重量%のメタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン樹脂および樹脂ブレンドの全重量を基準にして99~1重量%の低密度ポリエチレン樹脂を含む樹脂ブレンド、
- B) 押し出し成形可能な組成物の全重量を基準にして25~2000ppmの、121におけるムーニー粘度ML(1+10)が30~60であるフルオロエラストマーおよび
- C) フルオロエラストマーに対する界面剤の重量比が0.1~0.9となる量の界面剤、を含む押し出し成形可能な組成物であって、0~20ppmのイオノマーを含有する押し出し成形可能な組成物である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、押し出された製品に楕円形状欠陥を導入せずにメタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン(mLL)樹脂と低密度ポリエチレン(LDPE)樹脂とのブレンドの押し出し加工性を改善する手段に関する。本明細書において用いられる「押し出し加工性」という用語は状態調節時間（すなわち、押し出された物品が高いメルトフラクチャ度を示す押し出し機スタートアップと、押し出物がメルトフラクチャのない平滑表面を有する時間との間の経過時間）に関連する。明らかに、廃棄物を最少化し、コストを下げるために、非常に短い状態調節時間が望ましい。

40

【0013】

「メタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン樹脂」とは、金属中心に結合された1つまたは複数のシクロペンタジエニル基を含む触媒を用いて重合させたエチレンとオレフィンのコポリマーを意味する。シクロペンタジエニル基は置換されていてもよく、ここで、水素基の1つまたは複数は、ハロゲン、アミド、ホスオフィド、アルコキシまたはアルキルボリド(alkylborido)基あるいはルイス酸または塩基性官能基を含む他のいずれかの基によって置換される。シクロペンタジエニル基は、アリール基またはアルキル基によっても置換されていてもよいが、縮合されて、インデニル、テトラヒドロインデ

50

ニルまたはフルオレニルなどの飽和または不飽和の多環式ペンタジエニル基を形成してもよい。触媒はシクロペンタジエニル型でない他の配位子も含んでよい。金属中心は元素の周期律表(CRC・プレス(CRC Press))によって刊行され、著作権を取得されている、1989年の第IV族またはランタニド系列の金属中心である。こうした触媒は、金属中心が重合のための唯一の活性サイトを含むので「単一サイト」触媒としても知られている。結果として、これらの触媒は、鎖の分子量に無関係に、比較的狭い分子量分布(3未満、好ましくは2.4未満)およびポリマー鎖に沿って均一なオレフィン分布を有するエチレンとオレフィンのコポリマーをもたらす。更に、mLLポリマーは、典型的には炭素原子1000個当たり1個未満の長鎖分岐を有して線状または実質的に線状である。任意に、触媒系は、シクロペンタジエニル官能基を含まない第2の成分を導入してもよく、その成分は、主触媒のための共触媒または活性剤として機能する。こうした触媒系は、米国特許公報(特許文献10)および米国特許公報(特許文献11)に記載されている。mLL樹脂の例には、イグザクト(Exact)(商標)および「エクシード(Exceed)(商標)」という商品名でエクソンモービル・ケミカル(ExxonMobil Chemical Co.)によって、ならびに「アフィニティ(Affinity)(商標)および「エリート(Elite)(商標)」という商品名でダウ・ケミカル(Dow Chemical Co.)によって販売されている製品が挙げられる。

10

## 【0014】

「低密度ポリエチレン樹脂」という用語は、高圧管式反応器または高圧オートクレーブ反応器内でメタロセン触媒型プロセスでなくラジカル技術によって重合されているポリエチレンホモポリマーを意味する。こうした樹脂は、高度に分岐されており、0.94g/cc未満の密度を有し、3を上回る分子量分布(MWD)を有する。LDPE樹脂の例には、「エクソンモービル(ExxonMobil)」LDシリーズおよびダウ・ケミカル(Dow Chemical)から入手できるLDPE樹脂シリーズが挙げられる。

20

## 【0015】

本発明の組成物中で用いられる樹脂ブレンドは、樹脂ブレンドの全重量を基準にして1~99重量%(好ましくは50~90重量%)のメタロセン触媒型線状低密度ポリエチレン樹脂および樹脂ブレンドの全重量を基準にして99~1重量%(好ましくは50~10重量%)の低密度ポリエチレン樹脂を含む。

30

## 【0016】

本発明の押し出し成形可能な組成物中で有用なフルオロエラストマーは、室温およびそれ以上で通常は流体状態を取るフルオロポリマー、すなわち、室温より低いTgの値を有するとともに室温で殆どまたは全く結晶度を示さないフルオロポリマーである。少なくとも1:1.5のフッ素対水素比を有するフルオロエラストマーを用いることが好ましいが、それは必須ではない。適するフルオロエラストマーを生じさせるために共重合してもよいフッ素化モノマーには、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルが挙げられるが、それらに限定されない。用いてもよいフルオロエラストマーの特定の例には、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、1-ヒドロペンタフルオロプロピレンおよび2-ヒドロペンタフルオロプロピレンから選択されたモノマーとのコポリマー、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよび、ヘキサフルオロプロピレン、1-ヒドロペンタフルオロプロピレンまたは2-ヒドロペンタフルオロプロピレンから選択されたモノマーのコポリマー、ならびにテトラフルオロエチレン、プロピレンおよび任意にフッ化ビニリデンのコポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。それらのすべては技術上知られている。場合によって、これらのコポリマーは、アポセカー(Apotheker)およびクルシク(Krusick)による米国特許公報(特許文献12)で教示されたような臭素含有モノマーまたは米国特許公報(特許文献13)で教示されたような末端臭素基も含んでよい。後者の特許は、フルオロエラストマーへのヨード基含有フルオロオレフィンモノマーの導入も開示

40

50

している。フッ素化モノマーが特定のモル比でこれらのコポリマー中に存在する時、ポリマーのガラス転移温度は0 に近いまたは0 未満であり、組成物は容易に入手可能な商用物品である有用なエラストマーである。好ましくは、本発明の組成物中で用いられるフルオロエラストマーは、i) フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン、ii) フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン、iii) テトラフルオロエチレン/プロピレンまたはiv) テトラフルオロエチレン/プロピレン/フッ化ビニリデンの共重合単位を含む。

【0017】

本発明の押出し成形可能な組成物中で用いられるフルオロエラストマーは、30 ~ 60 のムーニー粘度 (ML (1+10)、121 における) を有し、組成物の全重量を基準にして25 ~ 2000 ppmのレベルで存在する。2種以上のフルオロエラストマーを本発明の組成物中で用いてもよく、ここで、全フルオロエラストマーのレベルは25 ~ 2000 ppmである。

10

【0018】

本発明の組成物は界面剤も含む。界面剤のレベルは、フルオロエラストマーに対する界面剤の重量比が0.1 ~ 0.9 (好ましくは0.2 ~ 0.8) であるようなレベルである。2種以上の界面剤を本発明の組成物中で用いてもよく、ここで、フルオロエラストマーに対する全界面剤の重量比は0.1 ~ 0.9である。

【0019】

「界面剤」とは、1) 押出温度で液体状態 (または熔融状態) を取る、2) mL樹脂およびLDPE樹脂ならびにフルオロエラストマーより低い熔融粘度を有し、3) 押出し成形可能な組成物中のフルオロエラストマー粒子の表面を自由に濡らすことにより特徴付けられる、フルオロエラストマー、mLL樹脂およびLDPE樹脂とは異なる化合物を意味する。こうした界面剤の例には、i) シリコン-ポリエーテルコポリマー、ii) ポリ (ブチレンアジペート)、ポリ (乳酸) およびポリカプロラクトンポリエステルなどの脂肪族ポリエステル (好ましくは、ポリエステルは、ジカルボン酸とポリ (オキシアルキレン) ポリマーとのブロックコポリマーではない)、iii) フタル酸ジイソブチルエステルなどの芳香族ポリエステル、iv) ポリ (テトラメチレンエーテルグリコール) などのポリエーテルポリオール (好ましくはポリアルキレンオキシドではない)、v) オクチルジメチルアミンオキシドなどのアミンオキシド、vi) ヒドロキシ-ブタン二酸などのカルボン酸、vii) ソルビタンモノラウレートおよびトリグリセリドなどの脂肪酸エステルおよびviii) ポリ (オキシアルキレン) ポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。本明細書で用いられる「ポリ (オキシアルキレン) ポリマー」という用語は、米国特許公報 (特許文献2) で定義されているこれらのポリマーおよびそれらの誘導体を意味する。こうしたポリマーには、ポリエチレングリコールおよびそれらの誘導体が挙げられる。

20

30

【0020】

好ましい脂肪族ポリエステル界面剤は、1000 ~ 32000、好ましくは2000 ~ 10000、最も好ましくは2000 ~ 4000の範囲内の数平均分子量を有するポリカプロラクトンである。好ましくは、ポリカプロラクトンポリマーは、1,4-ブタンジオールによって開始されるイプシロンカプロラクトンの開環反応から誘導される。

40

【0021】

界面剤は比較的低い分子量の原料であり、それは、フルオロエラストマー加工助剤およびmLL-LDPE樹脂ブレンドの特定の系のために、フルオロエラストマー相とmLL-LDPE樹脂ブレンド相との間の界面で第3の相として選択的に存在する。

【0022】

本発明の組成物はイオノマーを実質的に含まない。「実質的に含まない」とは、本発明の押出し成形可能な組成物の全重量を基準にして20 ppm未満、好ましくは10 ppm未満、最も好ましくは0 ppmのイオノマーを意味する。より高いイオノマーレベルは、ブローフィルムの表面粗さを引き起こす。「イオノマー」とは、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> オレフィン

50

とエチレン系不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のコポリマーである樹脂のカルボン酸基を少なくとも部分的に中和することにより製造されたイオノマーポリマーを意味する。イオノマーの特定の例には、カルボン酸側基が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、錫、亜鉛またはアルミニウムなどの少なくとも1個のカチオンで少なくとも部分的に塩に転化されたエチレン/アクリル酸コポリマーおよびエチレン/メタクリル酸コポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。イオノマーは技術上周知されている。例えば米国特許公報(特許文献14)参照。

#### 【0023】

本発明の押出し成形可能な組成物を製造するために適するプロセスは、フルオロポリマー、界面剤、mLLおよびLDPEがブローフィルムダイの上流でいかなる順序でも組み合わされるプロセスである。好ましくは、フルオロポリマーおよび界面剤はコンパウンドされて、ポリオレフィン樹脂キャリア、1~10重量%のフルオロエラストマーおよび対応する量の界面剤を含有する加工助剤コンцентレートを生成して、フルオロエラストマーに対する界面剤重量比0.1~0.9を維持する。キャリアとして用いられるポリオレフィン樹脂は、エチレン単位および任意にC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>オレフィンの共重合単位を含むいかなるポリマーであってもよい。好ましくは、キャリア樹脂は、mLL樹脂およびLDPE樹脂の融点以下の融点を有し、mLL樹脂およびLDPE樹脂のメルトインデックスより大きいメルトインデックス(190、2160g)も有する。コンцентレートをコンパウンドするために適するミキサーには、一軸スクリュウ押出機または二軸スクリュウ押出機、バンパリータイプなどの内部ミキサーまたはゴム用二本ロール機が挙げられる。その後、コンцентレートはmLL樹脂およびLDPE樹脂のペレットブレンド中で最終加工助剤濃度に下げられ、フィルム押出機のホッパーに導入される。あるいは、mLLおよびLDPEは、上に記載された装置のいずれかの中で熔融混合し、ペレット化するとともに、フィルム押出機に入る前に加工助剤コンцентレートとドライブレンドすることが可能である。フィルム押出機に組成物を導入する最終的に好ましい方法は、mLL樹脂中に加工助剤組成物をコンパウンドし(加工助剤組成物の直接添加によって、または加工助剤コンцентレートの間接工程を通して)、その後、フィルム押出機のホッパーに混合物を導入する前にmLL加工助剤混合物をLDPEとペレットブレンドすることを含む。

#### 【0024】

本発明の押出し成形可能な組成物は、充填剤(例えば、カーボンブラック、二酸化ケイ素、タルクおよび二酸化チタン)、着色剤、酸化防止剤および粘着防止剤に限定されないが、それらなどの他の原料を任意に含有してもよい。これらの補助原料は、最終熔融物成形プロセスを含みそれに至るまで前述したコンパウンド工程のどこでも添加してよい。

#### 【0025】

本発明の押出し成形可能な組成物はブローフィルムならびにワイヤー外被およびケーブル外被の製造において特に有用である。

#### 【実施例】

#### 【0026】

これらの実施例で用いられた材料は次の通りである：

mLL-LDPE樹脂ブレンドは、「エクソンモービル(ExxonMobil)」1018C mLLと「ダウ(Dow)」640i LDPEの70/30(重量)ブレンドであった。各樹脂のメルトインデックス(190、2160g)はそれぞれ1および2であった。

#### 【0027】

これらの実施例で用いられたポリマー加工助剤マスターバッチは次の通りであった。

PPA-1 : a) 75の121におけるML(1+10)を有する52重量%のフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン(60/40重量比)コポリマーフルオロエラストマー、b) 42重量%のポリエチレングリコールおよびc) 残りのミネラル分配剤を含むブレンド。

PPA-2 : a) 75の121におけるML(1+10)を有する32重量%のフッ化

ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン(60/40重量比)コポリマーフルオロエラストマー、b)65重量%のポリカプロラクトンおよびc)残りのミネラル分配剤を含むブレンド。

P P A - 3 : a)40の121におけるML(1+10)を有する66重量%のフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン(60/40重量比)コポリマーフルオロエラストマー、b)27重量%のポリカプロラクトンおよびc)残りのミネラル分配剤を含むブレンド。

#### 【0028】

(実施例1)

m L L - L D P E樹脂ブレンド中のそれぞれのポリマー加工助剤マスターバッチを押出機に落とすことにより、比較される押出し成形可能な組成物(サンプルA~B)および本発明の押出し成形可能な組成物(サンプル1)を調製した。押出し成形可能な組成物中の全加工助剤濃度(フルオロエラストマー+界面剤)は500ppmであった。

10

#### 【0029】

0.030インチ(0.12mm)の空隙を有する4インチ(1.58cm)ブローフィルムダイを備えたL/D24:1の2.5インチ(0.98cm)押出機を用いて、これらの組成物から厚さ25マイクロメートルのブローフィルムを製造した。(フィード区画で始まる)パレルゾーン温度は、160、180、194および190であり、アダプター温度およびダイ温度は200であった。実験ごとの熔融温度は、212~214であり、各実験の開始時のダイ圧は、27.7~28.3MPaの範囲内であった。スクリュウは、40回転/分(rpm)で運転するパレルフライトによる従来の設計であった。各実験の開始時の押出機の産出量は45.5kg/時間であり、約500秒<sup>-1</sup>のダイ空隙における見掛け剪断速度をもたらした。

20

#### 【0030】

各試験の実験の前に、50%シリカ(珪藻土)を含むマスターバッチで押出機およびダイをパージして、前の試験からのフルオロエラストマーを除去した。m L L - L D P Eにより押出機からシリカマスターバッチをパージした後、各試験が100%メルトフラクチャで始まることを確実にするために100%m L L - L D P Eを用いて10分にわたりブローフィルムを製造した。

#### 【0031】

試験されている押出し成形可能な組成物を押出機の供給口に落とした時、1秒目盛り付きデジタルタイマーをスタートさせた。各押出し成形可能な組成物のメルトフラクチャ除去性能をダイから出る溶融物およびブローフィルムの粗度の連続目視観察によって監視した。この方式でメルトフラクチャが見えなかった時、デジタルタイマーを止め、フィルムサンプルを検査のために採取して、メルトフラクチャが完全に無くなったことを確実にし、楕円形状欠陥が存在したか否かを決定した。メルトフラクチャが完全に除去された場合、状態調節時間をデジタルタイマー上に登録する時間として記録した。

30

#### 【0032】

これらの試験の結果を表1に示している。

#### 【0033】

40

【表 1】

表 1

押し成形可能な組成物	マスターバッチ	状態調節時間 (分)	精円欠陥
サンプル 1	PPA-3	23	なし
比較サンプル A	PPA-1	12	散在
比較サンプル B	PPA-2	10	無数

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
/US2004/026795

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L23/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/161120 A1 (ORIANI STEVEN R ET AL) 31 October 2002 (2002-10-31) the whole document	1-9
A	US 5 015 693 A (DUCHESNE DENIS ET AL) 14 May 1991 (1991-05-14) the whole document	1-9
A	US 6 350 814 B1 (BAUER PETER ET AL) 26 February 2002 (2002-02-26) the whole document	1-9
A	WO 95/27005 A (MOBIL OIL CORP) 12 October 1995 (1995-10-12) the whole document	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  9 November 2004		Date of mailing of the international search report  16/11/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, TX: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lippert, S

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

/US2004/026795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002161120 A1	31-10-2002	BR 0207482 A	10-08-2004
		CA 2434645 A1	29-08-2002
		EP 1366108 A2	03-12-2003
		JP 2004522841 T	29-07-2004
		WO 02066544 A2	29-08-2002
		US 2003162901 A1	28-08-2003
		US 2004204544 A1	14-10-2004
		US 2003236357 A1	25-12-2003
US 5015693 A	14-05-1991	US 4855360 A	08-08-1989
		AU 619820 B2	06-02-1992
		AU 3267689 A	19-10-1989
		CA 1339520 C	28-10-1997
		JP 2070737 A	09-03-1990
		JP 2788749 B2	20-08-1998
		KR 154115 B1	01-12-1998
		KR 188479 B1	01-06-1999
US 6350814 B1	26-02-2002	DE 19745047 A1	15-04-1999
		AT 222594 T	15-09-2002
		CN 1102943 B	12-03-2003
		DE 59805258 D1	26-09-2002
		WO 9919400 A1	22-04-1999
		EP 1023389 A1	02-08-2000
		ES 2182359 T3	01-03-2003
		JP 2001520249 T	30-10-2001
WO 9527005 A	12-10-1995	AU 686370 B2	05-02-1998
		AU 2228795 A	23-10-1995
		CA 2180012 A1	12-10-1995
		CN 1145082 A	12-03-1997
		EP 0753026 A1	15-01-1997
		JP 9511273 T	11-11-1997
		WO 9527005 A1	12-10-1995
		ZA 9502648 A	30-09-1996

---

フロントページの続き

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

Fターム(参考) 4J002 BB03W BB03X BD143 BD153 BD163 CF034 CF044 CH014 CP184 EF016  
EH016 FD203 FD204 FD206 GQ01