

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-251165

(P2012-251165A)

(43) 公開日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 255/00 (2006.01)	CO8F 255/00	4 J 0 0 2
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26	4 J 0 2 6

審査請求 有 請求項の数 5 O L 外国語出願 (全 108 頁)

(21) 出願番号	特願2012-190893 (P2012-190893)	(71) 出願人	502141050
(22) 出願日	平成24年8月31日 (2012. 8. 31)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(62) 分割の表示	特願2008-502067 (P2008-502067)		エルシー
原出願日	平成18年3月15日 (2006. 3. 15)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(31) 優先権主張番号	PCT/US2005/008917		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(32) 優先日	平成17年3月17日 (2005. 3. 17)	(74) 代理人	O
(33) 優先権主張国	米国 (US)		100092783
(31) 優先権主張番号	60/718, 184		弁理士 小林 浩
(32) 優先日	平成17年9月16日 (2005. 9. 16)	(74) 代理人	100120134
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100110663
			弁理士 杉山 共永
		(74) 代理人	100128484
			弁理士 井口 司

最終頁に続く

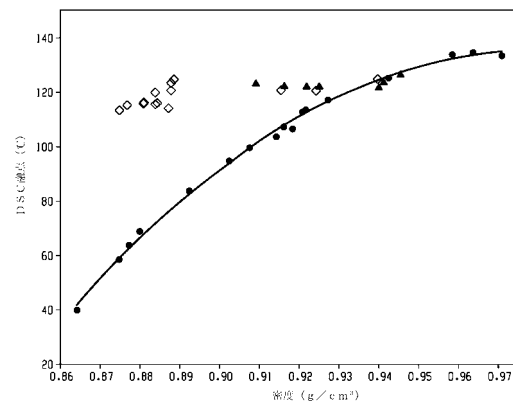
(54) 【発明の名称】 官能化エチレン/ α -オレフィン共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】セグメント分けされるか、またはマルチブロックの共重合体の官能化誘導体を提供し、そしてそれを含む組成物を提供する。

【解決手段】本発明は、ベースオレフィン共重合体由来の官能性共重合体であって、1つまたはそれ以上のモノマーまたはモノマーの混合物、例えば、エチレンおよび1つまたはそれ以上のコモノマーを重合して、固有の物理的特性を有する共重合体生成物を形成することによって調製される、共重合体に関する。この官能性オレフィン共重合体は、固有の加工特性および物理的特性を生じる2つまたはそれ以上の異なる領域またはセグメント（ブロック）を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物であって

前記官能化されたオレフィン共重合体が、少なくとも 1 つの融点 T_m (°C)、および密度 d^* (g/cm³) を有するオレフィン共重合体から形成され、この変数の数値が、

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

の関係に相当し、かつ

前記オレフィン共重合体が 1.7 ~ 3.5 の M_w/M_n を有する、組成物。

【請求項 2】

前記オレフィン共重合体が少なくとも 1 つのヘテロ原子を含む少なくとも 1 つの不飽和化合物で官能化されている、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記オレフィン共重合体が少なくとも 1 つのカルボニル含有化合物で官能化されている、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の組成物であって、前記少なくとも 1 つのカルボニル含有化合物が、無水マレイン酸、ジブチルマレイン酸、ジシクロヘキシルマレイン酸、ジイソブチルマレイン酸、ジオキタデシルマレイン酸、N-フェニルマレイミド、無水シトラコン酸、無水トラヒドロフタル酸、無水プロモマレイン酸、無水クロロマレイン酸、無水ナディク酸、無水メチルナディク酸、無水アルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、ジエチルフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、それらのエステル、それらのイミド、それらの塩、およびそれらのディールス-アルダー付加体から成る群より選択される、組成物。

20

【請求項 5】

前記オレフィン共重合体が少なくとも 1 つのシラン化合物で官能化される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の組成物であって、前記少なくとも 1 つのシラン化合物が式 (I) :



(式中、R が、水素原子またはメチル基であり；x および y は 0 または 1 であり、ただしこれは x が 1 である場合、y が 1 であるという条件下であり；n が 1 ~ 12 の整数であり；そして各々の R' が独立して、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基、アリールオキシ基、アラロキシ基、芳香族アシルオキシ基、芳香族または脂肪族シロキシ基、1 ~ 12 個の炭素原子を有する脂肪族アシルオキシ基、アミノもしくは置換アミノ基、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する低級アルキル基である)

30

によって表される組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのシラン化合物がビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリアシルオキシシランおよびビニルトリクロロシランから成る群より選択される、請求項 5 に記載の組成物。

40

【請求項 8】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記オレフィン共重合体がメタクリル酸；アクリル酸；アクリル酸のディールス-アルダー付加体；メタクリレート；アクリレート；グリシジルメタクリレート；トリアルコキシシランメタクリレート；アクリロニトリル；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン；スチレン；α-メチルスチレン；ビニルトルエン；ジクロロスチレン；N-ビニルピロリジノン、ビニルアセテート、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシメチルトリアルコキシシランおよび塩化ビニルから成る群より選択される少なくとも 1 つの化合物で官能化される、組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの官能化されたマルチブロック共重合体を含む組成物であって、前記共

50

重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合モノマーを重合された形態を含むマルチブロック共重合体から調製され、前記マルチブロック共重合体は、モノマー含量、結晶性、密度、融点またはガラス転移温度が異なる2つまたはそれ以上のセグメントまたはブロックを含み、そして

前記マルチブロック共重合体は、少なくとも1つのヘテロ原子を含有する不飽和化合物から成る群より選択される少なくとも1つの化合物で官能化される、組成物。

【請求項10】

請求項9に記載の組成物であって、前記共重合体が、少なくとも1つのヘテロ原子を含む、少なくとも1つの不飽和化合物とグラフトされ、かつ「マルチブロック共重合体中の CH_2/CH 基」対「前記官能化された共重合体中の CH_2 -グラフト/ CH -グラフト基」の比が3以上である、組成物。

10

【請求項11】

請求項9に記載の組成物であって、前記官能化されたマルチブロック共重合体が、前記マルチブロック共重合体と少なくとも1つの化合物および少なくとも1つのイニシエータとを反応させることによって調製され、かつ前記少なくとも1つのイニシエータが100gのマルチブロック共重合体あたり0.01mmol～10mmolのラジカルを生成し、かつ前記少なくとも1つの化合物が、100gのマルチブロック共重合体あたり0.05～10部の量で存在する、組成物。

【請求項12】

前記少なくとも1つの化合物が、100gのマルチブロック共重合体あたり0.05～5部の量で存在する、請求項11に記載の組成物。

20

【請求項13】

前記少なくとも1つの化合物が、前記マルチブロック共重合体上に、前記マルチブロック共重合体の重量あたり0.1重量パーセント以上の量でグラフトされる、請求項9に記載の組成物。

【請求項14】

前記少なくとも1つの化合物が、前記マルチブロック共重合体上に、前記マルチブロック共重合体の重量あたり1.0重量パーセント以上の量でグラフトされる、請求項9に記載の組成物。

30

【請求項15】

少なくとも1つのシラン-グラフトエチレン/ α -オレフィンマルチブロックポリマーを含む組成物であって、前記シラン-グラフトエチレン/ α -オレフィンマルチブロックポリマーが、 350°F (177°C)で50,000cP未満の溶融粘度を有するオレフィン共重合体から形成される、組成物。

【請求項16】

請求項15に記載の組成物であって、前記シラン-グラフトエチレン/ α -オレフィンマルチブロックポリマー共重合体が、少なくとも1つの融点 T_m ($^\circ\text{C}$)、および密度 d^* (g/cm^3)を有するオレフィン共重合体から形成され、この変数の数値が、

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

40

の関係に相当し、かつ

前記オレフィン共重合体が1.7～3.5の M_w/M_n を有する、組成物。

【請求項17】

少なくとも1つの官能化されたエチレン/ α -オレフィンマルチブロックポリマーを含む組成物であって、前記官能化されたエチレン/ α -オレフィンマルチブロックポリマーが、 350°F (177°C)で50,000cP未満の溶融粘性を有するオレフィンマルチブロック共重合体から形成される、組成物。

【請求項18】

請求項15または請求項17に記載の組成物であって、前記少なくとも1つのシラン-グラフトされるかまたは官能化されたオレフィン共重合体が、約1～約3.5の分子量分

50

布 (Mw/Mn) を有するオレフィン共重合体から形成される、組成物。

【請求項 19】

請求項 15 または請求項 17 に記載の組成物であって、前記少なくとも 1 つのシランーグラフトオレフィン共重合体が、約 5, 000 ~ 25, 000 の数平均分子量を有するオレフィン共重合体から形成される、組成物。

【請求項 20】

請求項 15 に記載の組成物であって、前記少なくとも 1 つのシランーグラフトエチレン / α -オレフィンマルチブロックポリマーが、前記組成物の総重量に基づいて 15 ~ 50 重量パーセントの量で存在し、かつ前記組成物がさらに、前記組成物の総重量に基づいて、少なくとも 1 つの粘着付与剤の 0 ~ 40 重量パーセントを、そして前記組成物の総重量に基づいて少なくとも 1 つのオイルの 0 ~ 40 重量パーセントを含む、組成物。

10

【請求項 21】

前記シランーグラフトエチレン / α -オレフィンマルチブロックポリマーがさらに、硬化触媒を含む、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 22】

前記組成物が、硬化されている、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の組成物であって、

(a) 110 °F (43 °C) 以上のピールアドヒージョンフェイラーテンペラチャー (P A F T)、

20

(b) 140 °F (60 °C) 以上のシーアアドヒージョンフェイラーテンペラチャー (S A F T) ; または

(c) (a) および (b) の両方によって特徴付けられる、組成物。

【請求項 24】

請求項 17 に記載の組成物であって、前記少なくとも 1 つの官能化されたエチエン / α -オレフィンマルチブロックポリマーが、前記組成物の総重量に基づいて 15 ~ 50 重量パーセントの量で存在し、かつ前記組成物がさらに、前記組成物の総重量に基づいて、少なくとも 1 つの粘着付与剤の 0 ~ 40 重量パーセントを、そして前記組成物の総重量に基づいて少なくとも 1 つのオイルの 0 ~ 40 重量パーセントを含む、組成物。

30

【請求項 25】

前記少なくとも 1 つのシランーグラフトされるかまたは官能化されたオレフィン共重合体が、約 0.855 g/cc ~ 約 0.93 g/cc の密度を有するオレフィンマルチブロック共重合体から形成される、請求項 15 または 17 に記載の組成物。

【請求項 26】

エチレン / α -オレフィンマルチブロックポリマーと少なくとも 1 つのシラン化合物との反応から形成される反応生成物を含む組成物。

【請求項 27】

エチレン / α -オレフィンマルチブロックポリマーと少なくとも 1 つのポリ (スルホンルアジド) または少なくとも 1 つの過酸化物との反応から形成される反応生成物を含む組成物。

40

【請求項 28】

前記エチレン / α -オレフィンマルチブロックポリマーと前記反応生成物との間の粘性の変化が 0.1 rad/sec という剪断振動数で 5 % より大きい、請求項 27 に記載の組成物。

【請求項 29】

前記エチレン / α -オレフィンマルチブロックポリマーが、少なくとも 400 ppm の少なくとも 1 つのポリ (スルホンルアジド) または少なくとも 1 つの過酸化物と反応される、請求項 27 に記載の組成物。

【請求項 30】

50

前記反応がさらに架橋助剤を含む、請求項 29 に記載の組成物。

【請求項 31】

前記架橋助剤がシアヌレートである、請求項 30 に記載の組成物。

【請求項 32】

ポリプロピレンをさらに含む、請求項 27～31 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 33】

前記組成物が、5 より大きい粘性比（190℃で測定された、100rad/secでの剪断粘性に対する0.1rad/secでの剪断粘性の比）を有する、請求項 27～31 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 34】

エチレン/ α -オレフィンマルチブロックポリマーと少なくとも1つの無水マレイン酸との反応から形成される反応生成物を含む、組成物。

【請求項 35】

前記組成物が、同様の密度のエチレン/ α -オレフィンランダム共重合体よりも大きい平均 Izod 衝撃強度を有する、請求項 34 に記載の組成物。

【請求項 36】

官能化されたエチレン/ α -オレフィン共重合体であって、少なくとも1つのヘテロ原子を含む少なくとも1つの不飽和化合物、および以下のうちの1つまたはそれ以上によって特徴付けられるエチレン/ α -オレフィン共重合体の反応生成物である、官能化されたエチレン/ α -オレフィン共重合体：

(a) 約1.7～約3.5のMw/Mn、そして融解熱 ΔH (J/g)、および最高のDSCピークと最高のCRYSTAFピークとの間の温度差として規定される、デルタ量 ΔT (℃)によって特徴付けられ、この ΔT および ΔH の数値が、以下の関係：

ΔH がゼロより大きくかつ最大130J/gまでは、 $\Delta T > -0.1299 (\Delta H) + 62.81$ 、

ΔH が130J/gより大きければ、 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ 、
を有し、

ここで前記CRYSTAFピークが累積ポリマーの少なくとも5パーセントを用いて決定され、かつ前記ポリマーの5パーセント未満が特定可能なCRYSTAFピークを有するならば、前記CRYSTAF温度は30℃であるか、または

(b) 前記エチレン/ α -オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、300パーセントのひずみかつ1サイクルでのパーセントである、弾性回復Re、そして密度 d (g/cm³)を有し、前記Reおよびdの数値が、前記エチレン/ α -オレフィン共重合体を実質的に架橋相を有さない場合、以下の関係、

$Re > 1481 - 1629 (d)$ を満たすか、または

(c) TREFを用いて分画される場合、40℃と130℃との間で溶離する分子画分であって、前記同じ温度の間で溶離する比較対象となるエチレンランダム共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも5パーセント高いコモノマーモル含量を有するという点で特徴付けられる画分であって、前記比較対象となるエチレンランダム共重合体と同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を前記エチレン/ α -オレフィン共重合体のものの10パーセント以内で有するか、または、

(d) TREFを用いて分画される場合、40℃と130℃との間で溶離する少なくとも1つの分子画分であって、少なくとも0.5かつ最大約1までのブロックインデックスを有するという点で特徴づけられる画分を有するか；または

(e) ゼロより大きくかつ最大約1.0までの平均ブロックインデックス、および約1.3より大きい分子量分布Mw/Mnを有するか；または

(f) 25℃での貯蔵弾性率である G' (25℃)、および100℃での貯蔵弾性率である G' (100℃)を有し、前記 G' (100℃)に対する G' (25℃)の比が約1：1～約9：1の範囲である。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、官能化(された)エチレン／ α -オレフィン共重合体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ベース共重合体は、1つまたはそれ以上のモノマーまたはモノマーの混合物、例えば、エチレンおよび1つまたはそれ以上のコモノマーを重合して、固有の物理的特性を有する共重合体生成物、例えば、固有の物理的特性を与える2つまたはそれ以上の異なる領域またはセグメント（ブロック）を形成することによって調製されている。このようなオレフィン共重合体は、その全体が参照によって本明細書に援用される、2005年3月17日出願のPCT出願第2005/08917号に記載される。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記で考察されるようなマルチブロック共重合体の発見にかかわらず、適合性でないポリマーブレンドを適合させるための適合化因子（compatibilizing agents）として十分適切である；従って、新規なポリマー合金を開発するために用いられ得る、オレフィン共重合体を開発する必要性が依然として存在する。標的化された区別された特性を有する生成物の開発における使用のためにオレフィン共重合体を開発する必要も存在する。例えば、各々が、得られたポリマー組成物生物の加工性および性能を改善するために、そして／または最終のポリマー生成物の特性を改善するために、そして／または最終生成物を生成する費用効率を改善するために用いられる、配合またはポリマー改変配合物のためにオレフィン共重合体を開発することが必要である。以下の特性のうちの1つまたはそれ以上における改善を有する新規な樹脂を生じる、操作性熱可塑性物質およびポリオレフィンの改変のための改良ポリマーが必要である：粘性、耐熱性、衝撃耐性、タフネス（toughness）、可塑性、引張強度、圧縮永久ひずみ、応力緩和、耐クリープ性、引裂強度、耐ブロッキング性、凝固温度、耐摩耗性、収縮力、油保持、ピグメント保持（pigment retention）および充填材キャパシティー（filler capacity）。このようなオレフィン共重合体が、熱硬化性の系、例えば、エポキシ、不飽和ポリエステルなどに、硬化の前または硬化の間に、硬化された熱硬化性の能力の特性、例えば、衝撃耐性、タフネスおよび可塑性を改善するためにブレンドされ得ることは有用である。

20

30

【0004】

さらに、コーティング、接着性およびつなぎ層（tie layer）への適用における使用のためのオレフィン共重合体を開発する必要がある、このようなポリオレフィンは、極性および／または非極性の基質に対して強力に接着し、塗装性および／または印刷性を改善し、良好な可塑性を提供し、そして広範な使用耐熱範囲にわたって構造的および化学的な安定性を提供する。基質としては、限定はしないが、他のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、他の操作性熱可塑性物質、ポリビニリデンクロライド、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、セルロース、ガラスおよび金属が挙げられ得る。上述の要件およびその他の少なくともいくつかは、以下の本発明によって満たされる。

40

【0005】

本発明は、本明細書に記載されるようなセグメント分けされるか、またはマルチブロックの共重合体の官能化誘導体を提供し、そしてそれを含む組成物を提供する。本発明のこの官能化共重合体はしばしば、より良好なメルトフローのために低い粘性を、そして種々の処理適用でより低い操作温度を示す。本発明はまた、最終生成物における加工要素の固有の組み合わせおよび固有の物理的特性を要する適用において、これらの官能化共重合体を用いる方法に関する。さらに別の態様では、本発明は、これらの官能化共重合体から調製される物品に関する。これらの官能化マルチブロック共重合体およびこれを含むポリマーのブレンドは、固形物、例えば、鋳型、フィルム、シートおよび発泡物の調製において

50

使用され得る。これらの物品は、成形、押出成形、または他のプロセスによって調製されてもよい。官能化共重合体は、接着剤、つなぎ層、ラミネート、ポリマーブレンドおよび他の最終用途に有用である。得られた生成物は、自動車のための部品、例えば、外形、バンパーおよび装備品の製造において用いられてもよいし、または梱包材料、電気ケーブルの絶縁、コーティングおよび他の適用の製造に用いられてもよい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物を提供する、この官能化されたオレフィン共重合体は、オレフィン共重合体から形成され、このオレフィン共重合体は、少なくとも1つの融点 T_m (°C)、および密度 d^* (g / cm³) を有し、この変数の数値が、以下の関係：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$
に相当し、この共重合体は1.7～3.5の M_w/M_n を有する。

【0007】

別の態様では、本発明は、組成物であって、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含み、この官能化されたオレフィン共重合体は、以下：

a) 約1.7～約3.5の M_w/M_n 、

b) 式： $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ によって規定される量 y^* より大きい Δ 量（最高のDSCピークから最高のCRYSTAFピークをひく）、および

c) 最大130 J/gまでの融解熱、

を有するオレフィン共重合体から形成され、そして

このCRYSTAFピークは、少なくとも5%の累積ポリマーを用いて決定され、そしてこのポリマーの5%未満が特定可能なCRYSTAFピークを有するならば、このCRYSTAF温度は30°Cであって、 ΔH は融解熱(J/g)の数値である。

【0008】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物を提供し、この官能化されたオレフィン共重合体は、48°Cより高い Δ 量（最高のDSCピーク（基準線から測定）から最高のCRYSTAFピークを減算する）、および130 J/g以上の融解熱を有するオレフィン共重合体から形成され、このCRYSTAFピークは、累積ポリマーの少なくとも5%を用いて決定され、そしてこのポリマーの少なくとも5%未満が、特定可能なCRYSTAFピークを有するならば、CRYSTAF温度は30°Cである。

【0009】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物を提供し、この官能化されたオレフィン共重合体は、以下の式：

$y \geq \{-0.2013(TREF \text{ 溶離温度}) + 21.07\}$

であって、ここで「 y 」が40°Cと130°Cとの間のTREF画分におけるコモノマー（単数または複数）のモルパーセントである式、

に従って決定される場合、40°C～130°Cの間のTREF画分中に1モルパーセントの少なくとも1つのコモノマーを有するオレフィン共重合体から形成される。

【0010】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたマルチブロック共重合体を含む組成物を提供し、この官能化されたマルチブロック共重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合コモノマーを重合された形態を含むマルチブロック共重合体から調製され、このマルチブロック共重合体は、コモノマー含量、結晶性、密度、融点またはガラス転移温度が異なる2つまたはそれ以上のセグメントまたはブロックを含み、そしてこのマルチブロック共重合体は、少なくとも1つのヘテロ原子を含有する不飽和化合物から成る群より選択される少なくとも1つの化合物で官能化されている。

【0011】

さらに別の態様では、本発明は、本発明の官能化されたマルチブロック共重合体を調製

するためのプロセスを提供し、このプロセスは、このマルチブロック共重合体と少なくとも1つの化合物、および少なくとも1つのイニシエータとを反応させる工程を包含し、この少なくとも1つのイニシエータが100gのマルチブロック共重合体あたり0.01mol~10molのラジカルを生成し、かつこの少なくとも1つの化合物が、100gのマルチブロック共重合体あたり0.05~10部の量で存在する。

【0012】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物を提供し、この官能化されたオレフィン共重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合モノマーを重合された形態で含むオレフィン共重合体から形成され、このオレフィン共重合体は、2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントを含み、このブロックまたはセグメントは、化学的または物理的な特性（ブロックされた共重合体）で異なり、このオレフィン共重合体は、TREF増分を用いて分画する場合、40℃と130℃との間で溶離する分子画分を有し、この画分は、この同じ温度の間で溶離する比較対象となるエチレンランダム共重合体画分のものよりも高モルのモノマー含量を有し、この比較対象となるエチレンランダム共重合体は、同じモノマー（単数または複数）を含み、このブロックされた共重合体のものの10パーセント以内のメルトインデックス、密度、およびモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）を有し、そしてこのオレフィン共重合体は少なくとも1つのヘテロ原子を含む少なくとも1つの不飽和化合物で官能化されている。

【0013】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物を提供し、この官能化されたオレフィン共重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合モノマーを重合された形態で含むオレフィン共重合体から形成され、このオレフィン共重合体は、2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントを含み、このブロックまたはセグメントは、化学的または物理的な特性で異なり（ブロックされた共重合体）、このオレフィン共重合体は、40℃~130℃で溶離する（ただし、個々の画分を収集および／または単離することはない）ピーク（ただし単なる分子画分ではない）を有し、このピークは、半値全幅（full width/half maximum）（FWHM）面積計算を用いて拡大される場合、赤外線分光法によって決定される、同じ溶離温度で半値全幅（FWHM）面積計算を用いて拡大された、比較対象となるエチレンランダム共重合体のピークのモノマー含量よりも高い、モノマーの平均含量を有し、この比較対象となるエチレンランダム共重合体は、同じモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびモノマーのモル含量（ポリマー全体に基づく）をそのブロックの共重合体のものの10パーセント以内で有し、このオレフィン共重合体は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む少なくとも1つの不飽和化合物で官能化されている。

【0014】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物を提供し、この官能化されたオレフィン共重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合モノマーを重合された形態で含むオレフィン共重合体から形成され、このオレフィン共重合体は、2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントを含み、このブロックまたはセグメントは、化学的または物理的な特性で異なり（ブロックされた共重合体）、このオレフィン共重合体は、TREF増分を用いて分画する場合、40℃~130℃で溶離する分子画分を有し、少なくとも約6モルパーセントのモノマー含量を有するその画分は、約100℃より高い融点を有し、約3モルパーセント~約6モルパーセントのモノマー含量を有するその画分は、約110℃以上のDSC融点を有し、そのオレフィン共重合体は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む少なくとも1つの不飽和化合物で官能化されている。

【0015】

別の態様では、本発明は、少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組

成物を提供し、この官能化されたオレフィン共重合体は、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合モノマーを重合された形態で含むオレフィン共重合体から形成され、このオレフィン共重合体は、2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントを含み、このブロックまたはセグメントは、化学的または物理的な特性で異なり（ブロックされた共重合体）、このオレフィン共重合体は、T R E F増分を用いて分画する場合、40℃～130℃で溶離する分子画分を有し、約76℃以上のA T R E F溶離温度を有するあらゆる画分は、式：融解熱（J／g m）≤（3．1718）（摂氏のA T R E F溶離温度）－136．58に相当する、D S Cによって測定される融解エンタルピー（融解熱）を有し、40℃～約76℃未満のA T R E F溶離速度を有するあらゆる画分は、式：融解熱（J／g m）≤（1．1312）（摂氏のA T R E F溶離温度）＋22．97に相当する、D S Cによって測定される融解エンタルピー（融解熱）を有し、このオレフィン共重合体は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む少なくとも1つの不飽和化合物で官能化されている。

【0016】

本発明はまた、前述の官能化オレフィン共重合体の架橋誘導体を提供する。本発明はまた、全て本明細書に記載される、上記の組成物、官能化共重合体およびプロセスのさらなる実施形態を、そしてこれらの実施形態の2つまたはそれ以上の組み合わせを提供する。本発明はさらに、本明細書に記載されるような組成物を含むか、またはそのような組成物から形成される少なくとも1つの成分を各々が含む物品を提供し、そしてこれを調製するためのプロセスを提供する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、従来のランダムコポリマー（丸で示す）およびZ i e g l e r－N a t t aコポリマー（三角で示す）と比較した場合の本発明のポリマー（ひし形で示す）についての融点／密度の関係を示す。

【図2】図2は、種々のポリマーについてのD S C M e l t E n t h a l p yの関数としてΔD S C－C R Y S T A Fのプロットを示す。ひし形は、ランダムなエチレン／オクテンのコポリマーを示し；四角はポリマーの実施例1～4であり；三角はポリマーの実施例5～9であり；そして丸は、ポリマーの実施例10～19に相当する。「X」という記号は、ポリマーの実施例A*－F*に相当する。

【図3】図3は、本発明の共重合体（四角および丸によって示される）および従来のコポリマー（種々のD o w A F F I N I T Y（登録商標）ポリマーであって、三角で示される）から作製された未延伸フィルムについての弾性回復に対する密度の効果を示す。四角は、本発明のエチレン／ブテンコポリマーであり；そして丸は、本発明のエチレン／オクテンコポリマーに相当する。

【図4】図4は、実施例5のポリマー（丸で示す）、ならびに比較対象となるポリマーEおよびF（「X」の記号によって示す）についての画分のT R E F溶離温度に対するT R E F分画されたエチレン／1－オクタンコポリマー画分のオクテン含量のプロットである。ひし形は、従来のエチレン／オクテンランダムコポリマーに相当する。

【図5】図5は、実施例5のポリマー（曲線1）、および比較対象となるF（曲線2）についての画分のT R E F溶離温度に対するT R E F分画されたエチレン／1－オクタンコポリマー画分のオクテン含量のプロットである。四角は、実施例F*に相当し、そして三角は実施例5に相当する。

【図6】図6は、比較対象となるエチレン／1－オクテンコポリマー（曲線2）およびエチレン／プロピレンコポリマー（曲線3）について、そして種々の量の可逆的連鎖移動剤（chain shuttling agent）で作製された本発明の2つのエチレン／1－オクテンプロックコポリマー（曲線1）について温度の関数としての貯蔵弾性率の対数グラフである。

【図7】図7は、いくつかの公知のポリマーと比較した場合のいくつかの本発明のポリマー（ひし形によって示す）についてのT M A（1mm）対、屈曲弾性率のプロットを示す。三角は種々のD o w V E R S I F Y（登録商標）ポリマーであって；丸は、種々のエ

チレン／スチレンランダムコポリマーであって；そして四角はD o w A F F I N I T Y（登録商標）ポリマーである。

【図 8】図 8 は、0.77 重量%の無水マレイン酸とグラフトされたマルチブロック R 2 2 の F T I R スペクトルである。スペクトルのボックス部分は、スペクトルのカルボニル領域を示す（ $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ ）。

【図 9】図 9 は、上から下に向かって、0.77%のMAHとグラフトされたマルチブロック R 2 2；0.76%のMAHとグラフトされたマルチブロック R 2 1；0.58%のMAHとグラフトされたEO870；および非官能化EO870のF T I R スペクトルのカルボニル領域のオーバーレイを示す。

【図 10】図 10 は、3.50 重量%のビニルトリエトキシシラン（V T E S）とグラフトされたマルチブロック R 2 2 の F T I R スペクトルである。このスペクトルのボックス部分は、このスペクトルの S i - O - C 領域である（ $1400\sim900\text{ cm}^{-1}$ ）。

【図 11】図 11 は、上から下に向かって、3.50%のV T E Sとグラフトされたマルチブロック R 2 2；3.53%のV T E Sとグラフトされたマルチブロック R 2 1；3.59%のV T E SとグラフトされたEO870；および非官能化EO870のF T I R スペクトルの S i - O - C 吸収領域のオーバーレイである。

【図 12】図 12 は、A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、マルチブロック 5 0 0、s i - A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、および s i - マルチブロック 5 0 0 の熱特性の比較を示すグラフである。

【図 13】図 13 は、A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、マルチブロック 5 0 0、s i - A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、および s i - マルチブロック 5 0 0 の機械的特性の比較を示すグラフである。

【図 14】図 14 は、A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、マルチブロック 5 0 0、s i - A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、および s i - マルチブロック 5 0 0 の貯蔵弾性率 G' の比較を示すグラフである。

【図 15】図 15 は、A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、マルチブロック 5 0 0、s i - A F F I N I T Y（登録商標）G A 1 9 5 0、および s i - マルチブロック 5 0 0 の $\tan \Delta$ の比較を示すグラフである。

【図 16】図 16 は、種々の量の過酸化物で官能化されたマルチブロック共重合体の溶融強度を示すグラフである。

【図 17】図 17 は、種々の量の（ビス）スルフォニルアジドで官能化されたマルチブロック共重合体の溶融強度の変更を示すグラフである。

【図 18】図 18 は、種々の量の過酸化物で官能化されたマルチブロック共重合体の溶融剪断レオロジー（melt shear rheology）（粘性対振動数（viscosity versus frequency））を示すグラフである。

【図 19】図 19 は、種々の量の（ビス）スルホニルアジドで官能化されたマルチブロック共重合体の溶融剪断レオロジー（melt shear rheology）（粘性対振動数）を示すグラフである。

【図 20】図 20 は、種々の量の（ビス）スルホニルアジドで官能化されたマルチブロック共重合体の70℃圧縮永久ひずみ、および種々の量の過酸化物で官能化されたマルチブロック共重合体の70℃圧縮永久ひずみを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

（一般的な定義）

「ポリマー（polymer）」とは、同じタイプであっても異なるタイプであっても、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を意味する。一般名称「ポリマー」は、「ホモポリマー（homopolymer）」、「コポリマー（copolymer）」、「ターポリマー（terpolymer）」、および「共重合体（interpolymer）」という用語を包含する。

【0019】

「共重合体（interpolymer）」とは、少なくとも2つの異なるタイプのモノマーの重合

10

20

30

40

50

によって調製されるポリマーを意味する。一般名称「共重合体」は、「コポリマー (copolymer)」という用語（これは、2つの異なるモノマーから調製されるポリマーをいうために通常使用される）、および「ターポリマー (terpolymer)」という用語（これは、3つの異なるタイプのモノマーから調製されるポリマーをいうために通常使用される）を包含する。これはまた、4つまたはそれ以上のタイプのモノマーを重合することによって作製されたポリマーを包含する。

【0020】

「エチレン／ α -オレフィン共重合体 (ethylene/ α -olefin interpolymer)」という用語は一般に、エチレン、および3つまたはそれ以上の炭素原子を有する α -オレフィンを含むポリマーをいう。好ましくは、エチレンは、ポリマー全体のほとんどのモル画分を含み、すなわち、エチレンは、ポリマー全体の少なくとも約50モルパーセントを含む。より好ましくは、エチレンは、少なくとも約60モルパーセント、少なくとも約70モルパーセント、または少なくとも約80モルパーセントを含み、ポリマー全体の実質的な残りは、少なくとも1つの他のコモノマーを含み、これは好ましくは3つまたはそれ以上の炭素原子を有する α -オレフィンである。多くのエチレン／オクテンコポリマーについては、好ましい組成物は、ポリマー全体の約80モルパーセントより大きいエチレン含量、およびポリマー全体の約10～約15、好ましくは約15～約20モルパーセントのオクテン含量を含む。ある実施形態では、このエチレン／ α -オレフィン共重合体は、生成されたものを低収量でも、もしくは微量でも、または化学的プロセスの副産物としても含まない。このエチレン／オクテン共重合体は、1つまたはそれ以上のポリマーとブレンドされてもよいが、生成されたままのエチレン／ α -オレフィン共重合体は、実質的に純粋であって、しばしば重合プロセスの反応生成物の主な成分を含む。

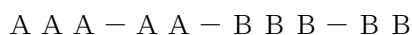
【0021】

エチレン／ α -オレフィン共重合体は、化学的または物理的な特性で異なる2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび1つまたはそれ以上の共重合可能な α -オレフィンコモノマーを重合された形態で含む。すなわち、エチレン／ α -オレフィン共重合体は、ブロック共重合体、好ましくは、マルチブロック (multi-block) インターポリマーまたはコポリマーである。

「インターポリマー」および「コポリマー」という用語は、本明細書において交換可能に用いられる。ある実施形態では、このマルチブロックコポリマーは、以下の式、



によって示され得ることができ、 n は少なくとも1、好ましくは、1より大きい整数、例えば、2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100またはそれ以上である。「A」は、ハードブロックまたはセグメントであり、そして「B」は、ソフトブロックまたはセグメントに相当する。好ましくは、AおよびBは、実質的に分枝状または実質的に星形の形式とは対照的に、実質的に直鎖状に結合される。他の実施形態では、AブロックおよびBブロックは、ポリマー鎖に沿ってランダムに分布される。換言すれば、ブロックコポリマーは一般に、以下のような構造を有さない。



【0022】

さらに他の実施形態では、ブロックコポリマーは一般に、第三のタイプのブロックを有さず、これは異なるコモノマー（単数または複数）を含む。さらに他の実施形態では、各々のブロックAおよびブロックBは、ブロック内で実質的にランダムに分布されたモノマーまたはコモノマーを有する。換言すれば、ブロックAもブロックBも、ブロックの残りの部分とは実質的に異なる組成を有する、異なる組成の2つまたはそれ以上のサブセグメント（またはサブブロック）、例えば、先端セグメントを含まない。

【0023】

マルチブロックポリマーは代表的には、種々の量の「ハード (hard)」および「ソフト (soft)」セグメントを含む。「ハード」セグメントとは、ポリマーの重量に対して、エ

10

20

30

40

50

チレンが約 95 重量パーセントより大きい、そして好ましくは約 98 重量パーセントより大きい量で存在する、重合された単位のブロックをいう。換言すれば、ハードセグメントにおけるコモノマー含量（エチレン以外のモノマーの含量）は、ポリマーの重量に対して約 5 重量パーセント未満、そして好ましくは約 2 重量パーセント未満である。ある実施形態では、このハードセグメントは、全てのまたは実質的に全てのエチレンを含む。「ソフト」セグメントとは、他方では、ポリマーの重量に対して、コモノマーの含量（エチレン以外のモノマーの含量）が約 5 重量パーセントより大きい、好ましくは約 8 重量パーセントより大きい、約 10 重量パーセントより大きい、または約 15 重量パーセントより大きい量である、重合された単位のブロックをいう。ある実施形態では、このソフトセグメントにおけるコモノマー含量は、約 20 重量パーセントより大きく、約 25 重量パーセントより大きく、約 30 重量パーセントより大きく、約 35 重量パーセントより大きく、約 40 重量パーセントより大きく、約 45 重量パーセントより大きく、約 50 重量パーセントより大きく、または約 60 重量パーセントより大きくできる。

10

【0024】

ソフトセグメントはしばしば、ブロック共重合体の総重量の約 1 重量パーセント～約 9 重量パーセントで、好ましくは、ブロック共重合体の総重量の約 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 重量パーセントで、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 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、または約 45 重量パーセント～約 55 重量パーセントでブロック共重合体に存在し得る。逆に、ハードセグメントは、同様の範囲で存在し得る。ソフトセグメント重量のパーセンテージおよびハードセグメントの重量パーセンテージは、DSC または NMR から得られるデータに基いて算出され得る。このような方法および算出は、本明細書においてその開示がその全体として参照によって援用される、Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et.al. の名前で、2006 年 3 月 15 日に出版され、Dow Global Technologies Inc. に譲渡された、「Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers」と題された、同時出版の米国特許出願第 ____ 号（判明時に挿入）、代理人整理番号 385063-999558 に開示される。

20

【0025】

「結晶性 (crystalline)」という用語を使用する場合、これは、示差走査熱量測定 (DSC) または等価な技術によって決定される、一時転移または結晶融点 (T_m) を保有するポリマーを指す。この用語は、「半晶性 (semicrystalline)」という用語と交換可能に用いられ得る。「非結晶性、アモルファス (amorphous)」という用語は、示差走査熱量測定 (DSC) または等価な技術によって決定される、結晶融点 (T_m) を欠くポリマーを指す。

30

【0026】

「マルチブロックコポリマー (multi-block copolymer)」または「セグメント化された、分割されたコポリマー (segmented copolymer)」という用語は、好ましくは直鎖状に結合された、2 つまたはそれ以上の化学的に別個の領域またはセグメント（「ブロック (blocks)」と呼ばれる）を含むポリマー、すなわち、化学的に分化された単位を有するポリマーであって、ペンダント形式でもグラフト形式ではなく、重合されたエチレン官能基に関して末端同士で結合されるポリマーを指す。好ましい実施形態では、このブロックは、そこに挿入されたコモノマーの量またはタイプ、密度、結晶化度の量、このような組成のポリマーに起因する微結晶サイズ、立体規則性（アイソタクチックまたはシンジオタクチック）のタイプまたは程度、部位規則性または部位不規則性、長鎖分枝または超分枝を含む分枝の量、同質性、または任意の他の化学的特性もしくは物理的特性が異なる。このマルチブロックコポリマーは、コポリマーを作製する固有のプロセスに起因する、両方の多分散インデックス (polydispersity index) (PDI または M_w/M_n) の固有の分布、ブロック長分布、および／またはブロック数分布によって特徴付けられる。さらに詳

40

50

細には、連続法で生成される場合、ポリマーは望ましくは、1.7～2.9、好ましくは1.8～2.5、より好ましくは1.8～2.2、そして最も好ましくは1.8～2.1のPDIを保有する。回文法または半回分法のプロセスで生成した場合、このポリマーは、1.0～2.9、好ましくは1.3～2.5、より好ましくは1.4～2.0、そして最も好ましくは1.4～1.8のPDIを保有する。

【0027】

「エチレン／ α -オレフィンマルチブロック共重合体の耐衝撃性改質量 (impact-modifying amount of ethylene/ α -olefin multi-block interpolymer)」とは、室温以下での組成物の切り欠きIzod衝撃強度 (notched Izod impact strength) が、添加されるエチレン／ α -オレフィンマルチブロック共重合体なしで同じ温度でのこの所定の組成物の切り欠きIzod衝撃強度に比較した場合、維持されるかまたは増大されるように、所定のポリマー組成物に添加されたエチレン／ α -オレフィンマルチブロック共重合体の量である。

【0028】

以下の説明では、本明細書に開示される全ての数は、「約、およそ、ほぼ (about)」または「約、およそ、ほぼ (approximate)」という用語がそれに関連して用いられるか否かにかかわらず、およその値である。それらは、1パーセント、2パーセント、5パーセント、または時には10～20パーセントで変化し得る。下限 R^L および上限 R^U をとるような数値範囲が開示される場合は常に、この範囲におさまる任意の数に特に開示される。詳細には、この範囲内の以下の数が特に開示される： $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ 、ここでkは、1パーセントの増分で1パーセントから100パーセントにわたって可変性であり、すなわちkは、1パーセント、2パーセント、3パーセント、4パーセント、5パーセント、... 50パーセント、51パーセント、52パーセント、... 95パーセント、96パーセント、97パーセント、98パーセント、99パーセント、または100パーセントである。さらに、上記で規定されるような2つのR数によって規定される任意の数値範囲も詳細に開示される。

【0029】

エチレン／ α -オレフィン共重合体

本発明の実施形態において用いられるエチレン／ α -オレフィン共重合体（「本発明の共重合体 (inventive interpolymer)」、「本発明のポリマー (inventive polymer)」とも呼ばれる）は、化学的または物理的な特性において異なる2つまたはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメント（ブロック共重合体）、好ましくはマルチブロックコポリマーによって特徴付けられる、エチレンおよび1またはそれ以上の共重合可能な α -オレフィンモノマーを重合された形態で含む。このエチレン／ α -オレフィン共重合体は、下に記載されるような1つまたはそれ以上の態様によって特徴付けられる。

【0030】

一態様では、本発明の実施形態で用いられるエチレン／ α -オレフィン共重合体は、約1.7～約3.5の M_w/M_n 、少なくとも1つの融点 T_m (°C)、および密度 d (g/cc³)を有し、この変数の数値は、

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ 、そして好ましくは、

$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$ 、そして好ましくは、

$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$

の関係に相当する。

【0031】

このような融点／密度の関係は、図1に図示される。融点が密度とともに低下するエチレン／ α -オレフィンの従来のランダムコポリマーとは異なり、特に密度が約0.87 g/cc～約0.95 g/ccである場合、本発明の共重合体（ひし形で示す）は、密度と

は実質的に独立した融点を示す。例えば、このようなポリマーの融点は、密度が約 $0.875 \text{ g/cc} \sim$ 約 0.945 g/cc にわたる場合、約 $110^\circ\text{C} \sim$ 約 130°C の範囲である。ある実施形態では、このようなポリマーの融点は、密度が約 $0.875 \text{ g/cc} \sim$ 約 0.945 g/cc にわたる場合、約 $115^\circ\text{C} \sim$ 約 125°C の範囲である。

【0032】

別の態様では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、重合された形態で、エチレンおよび1またはそれ以上の α -オレフィンを含み、そして最高の示差走査熱量測定（「DSC」）ピーク温度から最高の結晶分析分別（Crystallization Analysis Fractionation）（「CRYSTAF」）ピークの温度を減算した温度として規定される ΔT ($^\circ\text{C}$) および融解熱 ΔH (J/g) によって特徴付けられ、そして ΔT および ΔH の数値が、 ΔH が 130 J/g までの場合、以下の関係、

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81, \text{ そして好ましくは、}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38, \text{ そしてより好ましくは、}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$$

を満たす。さらに、 ΔT は、 ΔH が 130 J/g より大きい場合、 48°C 以上である。CRYSTAF ピークは、累積ポリマーのうちの少なくとも5%を用いて決定される（すなわち、このピークは、累積ポリマーの少なくとも5%に相当するはずである）、そしてこのポリマーの5パーセント未満が特定可能なCRYSTAF ピークを有するならば、CRYSTAF 温度が 30°C であり、そして ΔH は、融解熱 (J/g) の数値である。より好ましくは、最高のCRYSTAF ピークは、累積ポリマーの少なくとも10パーセントを含む。図2は、本発明のポリマーのプロットされたデータ、および比較例を示す。積分されたピーク面積およびピーク温度は、機器製造業者によって供給されるコンピュータ図形作成プログラムによって算出される。エチレンオクテン比較ランダムポリマーについて示される対角線は、方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ に相当する。

【0033】

さらに別の態様では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、昇温溶離分別法（Temperature Rising Elution Fractionation）（「TREF」）を用いて分画される場合、 40°C と 130°C との間で溶離する分子画分であって、この同じ温度の間で溶離する比較対象となるエチレンランダム共重合体画分のコモノマーモル含量よりも少なくとも5パーセント高い、より好ましくは少なくとも10パーセント高い、コモノマーモル含量を有するという点で特徴付けられる画分を有し、ここで、この比較対象となるエチレンランダムインターコポリマーが同じコモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびコモノマーモル含量（ポリマー全体に基づく）をこのブロック共重合体のものの10パーセント以内で有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体の M_w/M_n はまた、そのブロック共重合体の M_w/M_n の10パーセント以内であるか、そして/またはこの比較対象となる共重合体は、このブロック共重合体の M_w/M_n の10パーセント以内である総コモノマー含量を有する。

【0034】

さらに別の態様では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、エチレン/ α -オレフィン共重合体の圧縮成形フィルムで測定された、300パーセントのひずみかつ1サイクルでのパーセントである、弾性回復率 R_e によって特徴付けられ、かつ密度 d (グラム/立方センチメートル) を有し、この R_e および d の数値は、エチレン/ α -オレフィン共重合体を実質的に架橋相を有さない場合、以下の関係、

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ そして好ましくは、}$$

$$R_e \geq 1491 - 1629(d); \text{ そしてより好ましくは、}$$

$$R_e \geq 1501 - 1629(d); \text{ そしてよれより好ましくは、}$$

$$R_e \geq 1511 - 1629(d)$$

を満たす。

【0035】

図3は、特定の本発明の共重合体および従来のランダムコポリマーから作製された未延伸フィルムについての弾性回復率に対する密度の効果を示す。同じ密度について、本発明の共重合体は、実質的により高い弾性回復率を有する。

【0036】

ある実施形態では、エチレン/ α -オレフィン共重合体は、10MPaを超える引張強度、好ましくは11MPa以上の引張強度、より好ましくは13MPa以上の引張強度、および/または、11cm/分のクロスヘッド分離速度で、少なくとも600パーセント、より好ましくは少なくとも700パーセント、特に好ましくは少なくとも800パーセント、そして最も高度に好ましくは少なくとも900パーセントの破断点伸度を有する。

【0037】

他の実施形態では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、(1) 1~50、好ましくは1~20、より好ましくは1~10という貯蔵弾性率比 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ；および/または(2) 80パーセント未満、好ましくは70パーセント未満、特に60パーセント未満、50パーセント未満、または40パーセント未満という70℃圧縮永久ひずみを、0パーセントの圧縮永久ひずみまで下がり、有する。

【0038】

さらに他の実施形態では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、80パーセント未満、70パーセント未満、60パーセント未満、または50パーセント未満、という70℃圧縮永久ひずみを有する。好ましくは、共重合体の70℃圧縮永久ひずみは、40パーセント未満、30パーセント未満、20パーセント未満であり、そして約0パーセントまで下がってもよい。

【0039】

ある実施形態では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、85J/g未満の融解熱、および/または100ポンド/ ft^2 (4800Pa) 以下、好ましくは50ポンド/ ft^2 (2400Pa) 以下、特に、5ポンド/ ft^2 (240Pa) 以下、そして0ポンド/ ft^2 (0Pa) 程度のペレットブロッキング強度を有する。

【0040】

他の実施形態では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、重合された形態で、少なくとも50モルパーセントのエチレンを含み、そして80パーセント未満、好ましくは70パーセント未満、または60パーセント未満、最も好ましくは40~50パーセント、そしてゼロパーセント近くまで下がるという70℃圧縮永久ひずみを有する。

【0041】

ある実施形態では、このマルチブロックコポリマーは、ポアソン分布よりもシュルツフロリー分布にあてはまるPDIを保有する。このコポリマーはさらに、多分散性ブロック分布と多分散性ブロックサイズ分布の両方を有し、かつブロック長の最確分布を保有すると特徴付けられる。好ましいマルチブロックコポリマーは、末端ブロックを含めて、4つまたはそれ以上のブロックまたはセグメントを含むものを含むものである。より好ましくは、このコポリマーは、末端ブロックを含めて、少なくとも5、10もしくは20のブロックまたはセグメントを含む。

【0042】

コモノマー含量は、好ましくは核磁気共鳴(「NMR」)分光法に基づく技術による、任意の適切な技術を用いて測定され得る。さらに、比較的広範なTREF曲線を有するポリマーまたはポリマーの混合物については、ポリマーは望ましくは、TREFを用いて、各々が10℃以下の溶離温度範囲を有する画分に最初に分画される。すなわち、各々の溶離画分は、10℃以下という収集温度領域を有する。この技術を用いて、このようなブロック共重合体は、比較対象となる共重合体の対応する画分よりも高モルのコモノマー含量を有する、少なくとも1つのこのような画分を有する。

【0043】

別の態様では、本発明のポリマーはオレフィン共重合体であって、好ましくは、化学的または物理的な特性において異なる2またはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロッ

10

20

30

40

50

ク（すなわち、少なくとも2つのブロック）またはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび1またはそれ以上の共重合可能モノマーを重合された形態で（ブロックされた共重合体）、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含み、このブロック共重合体は、あるピーク（ただし単なる分子画分ではない）を有し、このピークは、40℃～130℃で溶離し（ただし、個々の画分の収集および／または単離はない）、このピークは、半値全幅（full width/half maximum）（FWHM）面積計算を用いて拡大される場合、赤外線分光法によって評価されるモノマー含量を有し、同じ溶離温度で半値全幅（FWHM）面積計算を用いて拡大された、比較対象となるエチレンランダム共重合体のピークのモノマー含量よりも高い、好ましくは少なくとも5パーセント高い、より好ましくは少なくとも10パーセント高い、モノマーの平均モル含量を有しする点で特徴づけられ、この比較対象となるエチレンランダム共重合体は、同じモノマー（単数または複数）を有し、かつメルトインデックス、密度、およびモノマーのモル含量（ポリマー全体に基づく）をそのブロックされた共重合体のものの10パーセント以内で有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体の M_w/M_n はまた、ブロックされた共重合体の M_w/M_n の10パーセント以内であるか、そして／またはこの比較対象となる共重合体は、ブロックされた共重合体の総モノマー含量の10パーセント以内の総モノマー含量を有する。半値全幅（FWHM）計算は、ATREF赤外検出器由来のメチレンに対するメチルの反応面積の比 $[CH_3/CH_2]$ に基づき、この最も高（最高）のピークは、ベースラインから特定され、次いでこのFWHM面積が決定される。ATREFピークを用いて測定された分布については、FWHM面積は、 T_1 と T_2 との間の曲線下面積として規定され、この T_1 と T_2 は、ピーク高さを2で割ること、次にATREF曲線の左部分および右部分を横切る、ベースラインに対して水平な線を引くことによって、ATREFピークの左右に対してポイント決定される。モノマー含量についての検量線は、ATREFのピークのNMR対FWHM面積の比からモノマー含量をプロットする、エチレン／ α -オレフィンランダムコポリマーを用いて行われる。この赤外方法については、この検量線は、目的の同じモノマータイプについて作成する。本発明のポリマーのATREFピークのモノマー含量は、ATREFピークのFWHMのメチル：メチレン面積比 $[CH_3/CH_2]$ を用いてこの検量線を参照することによって決定され得る。

【0044】

モノマー含量は、好ましくは核磁気共鳴（「NMR」）分光法に基づく技術による、任意の適切な技術を用いて測定され得る。この技術を用いて、このブロックされた共重合体は、対応する、比較対象となる共重合体よりも高モルのモノマー含量を有する。

【0045】

好ましくは、エチレンおよび1-オクテンの共重合体について、このブロック共重合体は、40℃と130℃の間で溶離するATREF画分のモノマー含量を量（ -0.2013 ） $T+20.07$ 以上、より好ましくは量（ -0.2013 ） $T+21.07$ 以上有し、このTとは、℃で測定した、比較されているATREF画分のピーク溶離温度の数値である。

【0046】

図4はエチレンおよび1-オクテンのブロック共重合体の実施形態をグラフ表示しており、ここではいくつかの比較対象となるエチレン／1-オクテン共重合体（ランダムコポリマー）についてのモノマー含量対ATREF溶離温度のプロットが、（ -0.2013 ） $T+20.07$ （実線）に相当する線に適合する。この式（ -0.2013 ） $T+21.07$ についての線は、破線で示される。本発明のいくつかのブロックエチレン／1-オクテン共重合体（マルチブロックコポリマー）の画分のモノマー含量も示される。ブロック共重合体画分の全てが、同等の溶離温度でいずれの線より有意に高い1-オクテン含量を有する。この結果は、本発明の共重合体の特徴であって、結晶質および非結晶質の両方の性質を有する、ポリマー鎖内の分化型のブロックの存在に起因すると考えられる。

【0047】

図5は、実施例5および下で考察される比較対象のFについてのポリマー画分のATREF

F 曲線およびモノマー含量をグラフ表示する。両方のポリマーについて 40～130℃、好ましくは 60℃～95℃で溶離するピークを、各々の部分が 10℃未満の温度範囲にわたって溶離する 3つの部分に分画する。実施例 5 についての実際のデータは三角で示す。種々のモノマーを含有する共重合体について適切な検量線を作成することができ、それが、同じモノマーの比較共重合体、好ましくはメタロセンまたは他の均一系触媒組成物を用いて製造されるランダムコポリマーから得られた T R E F 値とフィッティングさせる比較として用いられる線であり得ることは、当業者には理解され得る。本発明の共重合体は、同じ T R E F 溶離温度で検量線から決定された値より大きい、好ましくは、少なくとも 5 パーセント大きい、より好ましくは少なくとも 10 パーセント大きい、モノマーのモル含量で特徴付けられる。

10

【0048】

上記の態様および本明細書に記載される特性に加えて、本発明のポリマーは、1またはそれ以上のさらなる特徴によって特徴付けられ得る。一態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、化学的または物理的な特性において異なる 2またはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび 1またはそれ以上の共重合可能モノマーを重合された形態で（ブロックされた共重合体）、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含み、このブロック共重合体は、T R E F 増分を用いて分画した場合、40℃～130℃で溶離する分子画分を有し、この画分は、同じ温度の間で溶離する、比較対象となるエチレンランダム共重合体画分のモノマーのモル含量よりも高い、好ましくは少なくとも 5 パーセント高い、より好ましくは少なくとも 10、15または 25 パーセント高い、モノマーのモル含量を有するという点で特徴づけられ、ここで、この比較対象となるエチレンランダム共重合体は、同じモノマー（単数または複数）を含み、好ましくは、これは同じモノマー（単数または複数）であり、そしてメルトインデックス、密度、およびモノマーのモル含量（ポリマー全体に基づく）がそのブロックされた共重合体のものの 10 パーセント以内である。好ましくは、この比較対象となる共重合体の M_w/M_n はまた、ブロックされた共重合体の M_w/M_n の 10 パーセント以内であるか、そして／またはこの比較対象となる共重合体は、ブロックされた共重合体の総モノマー含量の 10 パーセント以内の総モノマー含量を有する。

20

【0049】

好ましくは、上記の共重合体は、エチレンおよび少なくとも 1つの α -オレフィンの共重合体であり、特に、それらの共重合体は、約 0.855～約 0.935 g/cm³の全体ポリマー密度を有し、そしてより詳細には、約 1 モルパーセントを超えるモノマーを有するポリマーについては、このブロックされた共重合体は、40～130℃で溶離する T R E F 画分のモノマー含量を、量（-0.1356）T+13.89 以上、より好ましくは量（-0.1356）T+14.93 以上、そして最も好ましくは、量（-0.2013）T+21.07 以上有し、Tとは、℃で測定した、比較されている T R E F 画分のピーク A T R E F 溶離温度の数値である。

30

【0050】

好ましくは、エチレンおよび少なくとも 1つの α -オレフィンの上記の共重合体、特に、0.855～約 0.935 g/cm³というポリマー全体密度を有する共重合体について、そしてさらに詳細には、約 1 モルパーセントを超えるモノマーを有するポリマーについて、ブロックされた共重合体は、40℃～130℃で溶離する T R E F 画分のモノマー含量を、量（-0.2013）T+20.07 以上、より好ましくは量（-0.2013）T+21.07 以上有し、Tとは、℃で測定した、比較されている T R E F 画分のピーク溶離温度の数値である。

40

【0051】

さらに別の態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、化学的または物理的な特性において異なる 2またはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび 1またはそれ以上の

50

共重合可能モノマーを重合された形態で（ブロックされた共重合体）、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含み、このブロック共重合体は、T R E F増分を用いて分画した場合、40℃～130℃で溶離する分子画分を有し、この画分は、少なくとも約6モルパーセントのモノマー含量を有するあらゆる画分が、約100℃より高い融点を有するという点で特徴付けられる。約3モルパーセント～約6モルパーセントのモノマー含量を有する画分については、あらゆる画分が約110℃以上というD S C融点を有する。より好ましくは、少なくとも1モルパーセントのモノマーを有する、このポリマー画分は、式：

$T_m \geq (-5.5926) (\text{画分中のモルパーセントモノマー}) + 135.90$
に相当するD S C融点を有する。

10

【0052】

さらに別の態様では、本発明のポリマーは、オレフィン共重合体であり、好ましくは、化学的または物理的な特性において異なる2またはそれ以上の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメントによって特徴付けられる、エチレンおよび1またはそれ以上の共重合可能モノマーを重合された形態で（ブロックされた共重合体）、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含み、このブロック共重合体は、T R E F増分を用いて分画した場合、40℃～130℃で溶離する分子画分を有し、この画分は、約76℃以上のA T R E F溶離温度を有するあらゆる画分が、式：

$\text{融解熱 (J/gm)} \leq (3.1718) (\text{摂氏のA T R E F溶離温度}) - 136.58$

20

に相当する、D S Cによって測定された融解エンタルピー（融解熱）を有するという点で特徴付けられる。

【0053】

本発明のブロック共重合体は、T R E F増分を用いて分画された場合、40℃～130℃で溶離する分子画分を有し、この画分は、40℃と約76℃未満との間のA T R E F溶離温度を有するあらゆる画分が、式：

$\text{融解熱 (J/gm)} \leq (1.1312) (\text{摂氏のA T R E F溶離温度}) + 22.97$

に相当する、D S Cによって測定された融解エンタルピー（融解熱）を有するという点で特徴付けられる。

【0054】

30

赤外線検出器によるA T R E Fピークのコモノマー組成測定

T R E Fピークのコモノマー組成は、P o l y m e r C h a r , V a l e n c i a , S p a i n (<http://www.polymerchar.com/>) から入手可能なI R 4赤外検出器を用いて測定され得る。

【0055】

検出器の「組成モード」は、測定センサー（C H₂）および組成センサー（C H₃）を装備しており、これは2800～3000 c m⁻¹の領域における狭帯域固定型赤外線フィルタである。この測定センサーは、ポリマー上のメチレン（C H₂）カーボン（これは、溶液中のポリマー濃度に直接関係する）を検出するが、組成センサーは、ポリマーのメチル（C H₃）基を検出する。組成シグナル（C H₃）を測定シグナル（C H₂）によって割った算術比は、溶液中の測定されたポリマーのコモノマー含量の影響を受けやすく、その応答は、公知のエチレンα-オレフィンコポリマー標準を用いて較正される。

40

【0056】

A T R E F装置を用いる場合、検出器によって、T R E Fプロセスの間の溶離されたポリマーの濃度（C H₂）および組成（C H₃）シグナルの応答の両方が得られる。ポリマー特異的な較正は、モノマー含量が分かっている（好ましくはN M Rによって測定される）を有するポリマーについてC H₃対C H₂の面積比を測定することによって作成され得る。ポリマーのA T R E Fピークのコモノマー含量は、個々のC H₃およびC H₂応答について面積の比の比較較正を適用することによって推定され得る（すなわち、面積比C H₃/C H₂対モノマー含量）。

50

【0057】

ピーク面積は、適切なベースラインを適用してT R E Fクロマトグラムからの個々のシグナル応答を積分した後、半値全幅（FWHM）計算を用いて算出することができる。この半値全幅算出は、A T R E F赤外検出器からのメチル対メチレンの応答面積比〔C H₃ / C H₂〕の比に基づき、この最も高い（最高の）ピークはベースラインから特定され、次いでFWHM面積が決定される。A T R E Fピークを用いて測定される分布については、FWHM面積は、T 1とT 2との間の曲線下面積として規定され、ここでT 1およびT 2は、ピーク高さを2で割ること、次にA T R E F曲線の左部分および右部分を横切る、ベースラインに対して水平な線を引くことによって、A T R E Fピークの左右に対してポイント測定される。

10

【0058】

このA T R E F赤外方法においてポリマーのコモノマー含量を測定するための赤外線分光法の適用は、原理的には、以下の引用文献:Markovich,Ronald P.;Hazlitt,Lonnie G.;Smith,Linley;「Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers」.Polymeric Materials Science and Engineering(1991),65,98-100;およびDeslauriers,P.J.;Rohlfing,D.C.;Shieh,E.T.;「Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy(SEC-FTIR)」,Polymer(2002),43,59-170、に記載されるようなG P C / F T I Rシステムのものと同様であり、その両方の引用文献とも、その全体が本明細書において参照によって援用される。

20

【0059】

他の実施形態では、本発明のエチレン／α-オレフィン共重合体は、ゼロより大きくかつ最大約1.0までである平均ブロックインデックス、および約1.3より大きい分子量分布Mw/Mnによって特徴付けられる。この平均ブロックインデックスA B Iは、5℃の増分で、20℃～110℃の分取T R E Fで得られたポリマー画分の各々についてのブロックインデックス（「B I」）の重量平均であり：

$$A B I = \Sigma (w_i B I_i)$$

ここでB I_iは、分取T R E Fで得られた本発明のエチレン／α-オレフィン共重合体のi番目の画分についてのブロックインデックスであり、そしてw_iは、i番目の画分の重量パーセンテージである。

30

【0060】

各々のポリマー画分について、B Iは、以下の2つの式（その両方とも同じB I値を与える）のうちの1つによって規定され：

$$B I = (1/T_x - 1/T_{x0}) / (1/T_A - 1/T_{AB}) \text{ または } B I = - (L n P_x - L n P_{x0}) / (L n P_A - L n P_{AB})$$

ここでT_xはi番目の画分についての分取A T R E F溶離温度（好ましくはケルビン温度で表される）であり、P_xは、i番目の画分のエチレンモル画分であって、上記のようなNMRまたはIRによって測定され得る。P_{AB}は、エチレン／α-オレフィン共重合体全体のエチレンモル分率（前の画分）であり、これもNMRまたはIRによって測定され得る。T_AおよびP_Aは、純粋な「ハードセグメント（hard segments）」（これは共重合体の結晶セグメントをいう）についてのA T R E F溶離温度およびエチレンモル画分である。一次の近似として、このT_AおよびP_Aの値は、この「ハードセグメント」についての実測値を得ることができない場合、高密度ポリエチレンホモポリマーについての値に設定される。本明細書において行われる計算については、T_Aは372°Kであって、P_Aは1である。

40

【0061】

T_{AB}は、同じ組成であって、P_{AB}というエチレンモル画分を有するランダムコポリマーについてのA T R E F温度である。T_{AB}は、以下の式：

$$L n P_{AB} = \alpha T_{AB} + \beta$$

50

から計算されてもよく、

ここで α および β は多数の公知のエチレンランダムコポリマーを用いる検量によって決定され得る2つの定数である。 α および β は、装置間で変化し得ることに注意すべきである。さらに、目的のポリマー組成を用いて、そしてそれらの画分と同様の分子量範囲に関しても、それら自体の検量線を作成する必要がある。わずかな分子量効果がある。この検量線が、類似の分子量範囲から得られる場合、このような効果は、本質的に無視できる。ある実施形態では、エチレンランダムコポリマーは、以下の関係：

$$\ln P = -237.83 / T_{ATREF} + 0.639$$

を満たし、

T_{x0} は、同じ組成であって、 P_x というエチレンモル画分を有するランダムコポリマーについてのATREF温度である。 T_{x0} は、 $\ln P_x = \alpha / T_{x0} + \beta$ から算出されてもよい。逆に、 P_{x0} は、同じ組成であって、 $\ln P_{x0} = \alpha / T_x + \beta$ から算出され得る、 T_x というATREF温度を有するランダムコポリマーについてのエチレンモル画分である。

【0062】

一旦、各々の分取TREF画分についてブロックインデックス(BI)が得られれば、ポリマー全体についての重量平均ブロックインデックスABIが算出され得る。ある実施形態では、ABIは、ゼロより大きい、約0.3未満、または約0.1～約0.3である。他の実施形態では、ABIは、約0.3より大きく最大約1.0までである。好ましくは、ABIは、約0.4～約0.7、約0.5～約0.7、約0.6～約0.9の範囲であるべきである。ある実施形態では、ABIは、約0.3～約0.9、約0.3～約0.8、または約0.3～約0.7、約0.3～約0.6、約0.3～約0.5、約0.3～約0.4の範囲である。他の実施形態では、ABIは、約0.4～約1.0、約0.5～約1.0、または約0.6～約1.0、約0.7～約1.0、約0.8～約1.0、または約0.9～約1.0の範囲である。

【0063】

本発明のエチレン/ α -オレフィン共重合体の別の特徴は、この本発明のエチレン/ α -オレフィン共重合体が、分取TREFによって得られ得る少なくとも1つのポリマー画分を含み、この画分は約0.1より大きくかつ最大約1.0までのブロックインデックス、約1.3より大きくかつ M_w/M_n を有する。ある実施形態では、このポリマー画分は、約0.6より大きくかつ最大約1.0まで、約0.7より大きくかつ最大約1.0まで、約0.8より大きくかつ最大約1.0まで、約0.9より大きくかつ最大約1.0までのブロックインデックスを有する。他の実施形態では、このポリマー画分は、約0.1より大きくかつ最大約1.0まで、約0.2より大きくかつ最大約1.0まで、約0.3より大きくかつ最大約1.0まで、約0.4より大きくかつ最大約1.0まで、または約0.4より大きくかつ最大約1.0までのブロックインデックスを有する。さらに他の実施形態では、このポリマー画分は、約0.1より大きくかつ最大約0.5まで、約0.2より大きくかつ最大約0.5まで、約0.3より大きくかつ最大約0.5まで、または約0.4より大きくかつ最大約0.5までのブロックインデックスを有する。さらに他の実施形態では、このポリマー画分は、約0.2より大きくかつ最大約0.9まで、約0.3より大きくかつ最大約0.8まで、約0.4より大きくかつ最大約0.7まで、または約0.5より大きくかつ最大約0.6までのブロックインデックスを有する。

【0064】

エチレンおよび α -オレフィンのコポリマーについては、本発明のポリマーは好ましくは、(1)少なくとも1.3、より好ましくは少なくとも1.5、少なくとも1.7、または少なくとも2.0、そして最も好ましくは少なくとも2.6、5.0という最大値まで、より好ましくは3.5の最大値まで、そして特に2.7という最大値までのPDI；(2)80J/g以下の融解熱；(3)少なくとも50重量パーセントのエチレン含量；(4)−25℃未満、より好ましくは−30℃未満というガラス転移温度 T_g 、および／または(5)唯一の T_m を保有する。

【0065】

さらに、本発明のポリマーは、 $\log(G')$ が 100°C の温度で 400 kPa 以上、好ましくは 1.0 MPa 以上であるような貯蔵弾性率 G' を単独で、または本明細書に開示される任意の他の特性と組み合わせて有することができる。さらに、本発明のポリマーは、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度の関数として比較的平坦な貯蔵弾性率を保有し（図6に図示される）、これは、ブロックコポリマーの特徴であるが、オレフィンコポリマー、特に、エチレンおよび1またはそれ以上の C_{3-8} 脂肪族 α -オレフィンのコポリマーについては今まで知られていない。（（この文脈での「比較的平坦な」という用語は、 50 と 100°C の間、好ましくは 0°C と 100°C の間での $\log G'$ （パスカル）の減少が、1ケタ未満であることを意味する）。）。

【0066】

本発明の共重合体は、少なくとも 90°C の温度で 1 mm という熱機械分析針入深度、および 3 kpsi （ 20 MPa ） $\sim 13\text{ kpsi}$ （ 90 MPa ）という曲げ弾性率によってさらに特徴付けられ得る。あるいは、本発明の共重合体は、少なくとも 104°C の温度で 1 mm という熱機械分析針入深度、そして少なくとも 3 kpsi （ 20 MPa ）という曲げ弾性率を有し得る。それらは、 90 mm^3 未満という耐摩耗性（または容積減少）を有することで特徴づけられ得る。図7は、他の公知のポリマーと比較した場合の、本発明のポリマーについてのTMA（ 1 mm ）対屈曲弾性率を示す。本発明のポリマーは有意に、他のポリマーよりもよい可撓性－耐熱性のバランスを有する。

【0067】

さらに、エチレン/ α -オレフィン共重合体は、 $0.01\sim 2000\text{ g}/10\text{ 分}$ 、好ましくは $0.01\sim 1000\text{ g}/10\text{ 分}$ 、より好ましくは $0.01\sim 500\text{ g}/10\text{ 分}$ 、そして特に $0.01\sim 100\text{ g}/10\text{ 分}$ というメルトインデックス I_2 を有し得る。特定の実施形態では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、 $0.01\sim 10\text{ g}/10\text{ 分}$ 、 $0.5\sim 50\text{ g}/10\text{ 分}$ 、 $1\sim 30\text{ g}/10\text{ 分}$ 、 $1\sim 6\text{ g}/10\text{ 分}$ または $0.3\sim 10\text{ g}/10\text{ 分}$ というメルトインデックス I_2 を有する。特定の実施形態では、このエチレン/ α -オレフィンポリマーのメルトインデックスは、 $1\text{ g}/10\text{ 分}$ 、 $3\text{ g}/10\text{ 分}$ または $5\text{ g}/10\text{ 分}$ である。

【0068】

このポリマーは、 $1,000\text{ g}/\text{mol}\sim 5,000,000\text{ g}/\text{mol}$ 、好ましくは $1,000\text{ g}/\text{mol}\sim 1,000,000\text{ g}/\text{mol}$ 、より好ましくは $10,000\text{ g}/\text{mol}\sim 500,000\text{ g}/\text{mol}$ 、そして特に $10,000\text{ g}/\text{mol}\sim 300,000\text{ g}/\text{mol}$ の分子量 M_w を有し得る。本発明のポリマーの密度は、 $0.80\sim 0.99\text{ g}/\text{cm}^3$ であり得、そして好ましくは、エチレン含有ポリマーについては $0.85\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.97\text{ g}/\text{cm}^3$ であり得る。特定の実施形態では、このエチレン/ α -オレフィンポリマーの密度は、 $0.860\sim 0.925\text{ g}/\text{cm}^3$ または $0.867\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.910\text{ g}/\text{cm}^3$ におよぶ。

【0069】

このポリマーを作製するプロセスは、以下の特許出願に開示されている： 2004 年3月17日出願の米国仮出願第 $60/553,906$ 号； 2005 年3月17日出願の米国仮出願第 $60/662,937$ 号； 2005 年3月17日出願の米国仮出願第 $60/662,939$ 号； 2005 年3月17日出願の米国仮出願第 $60/5662938$ 号； 2005 年3月17日出願のPCT出願第PCT/US $2005/008916$ 号； 2005 年3月17日出願のPCT出願第 $2005/008915$ 号；および 2005 年3月17日出願のPCT出願第PCT/US $2005/008917$ 号；その全てがその全体が本明細書において参照によって援用される。例えば、1つのこうした方法は、エチレンおよび場合によっては1つまたはそれ以上のエチレン以外の付加重合可能なモノマーを付加重合条件下で触媒組成物と接触させることを含み、この触媒組成物は、

(A) 高いコモノマー組み込みインデックスを有する第一のオレフィン重合触媒、

(B) 触媒(A)のコモノマー組み込みインデックスの90パーセント未満、好ましくは50パーセント未満、最も好ましくは5パーセント未満のコモノマー組み込みインデッ

10

20

30

40

50

クスを有する第二のオレフィン重合触媒、および

(C) 可逆的連鎖移動剤

を併せることによって得られる混合物または反応生成物を含有する。

【0070】

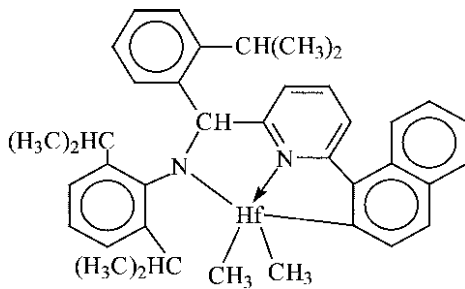
代表的な触媒および可逆的連鎖移動剤は以下のとおりである。

【0071】

触媒 (A1) は、WO03/40195、2003US0204017、USSN10/429,024 (2003年5月2日出願)、およびWO04/24740の教示に従って調製した、[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(α -ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチルである。

10

【化1】

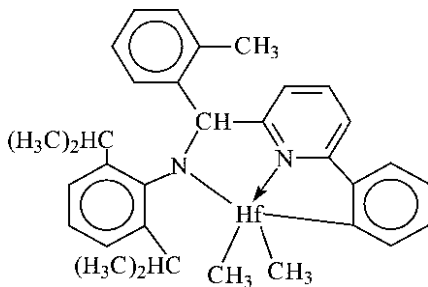


20

【0072】

触媒 (A2) は、WO03/40195、2003US0204017、USSN10/429,024 (2003年5月2日出願)、およびWO04/24740の教示に従って調製した、[N-2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-メチルフェニル)(1,2-フェニレン-(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチルである。

【化2】



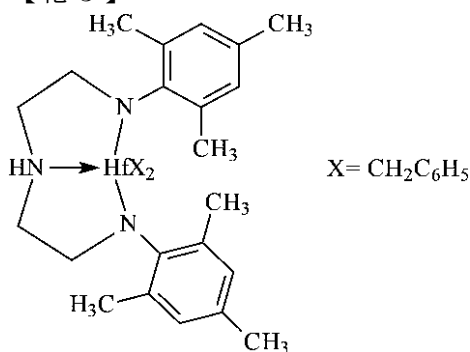
30

【0073】

触媒 (A3) は、ビス[N,N'-(2,4,6-トリ(メチルフェニル)アミド)エチレンジアミン]ハフニウムジベンジルである。

40

【化3】

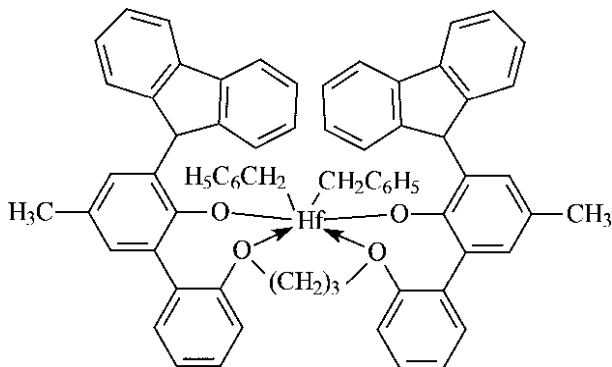


50

【0074】

触媒（A4）は、US-A-2004/0010103の教示に実質的に従って調製された、ビス（（2-オキソイル-3-（ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル）-5-（メチル）フェニル）-2-フェノキシメチル）シクロヘキサン-1，2-ジイルジルコニウム（IV）ジベンジルである。

【化4】



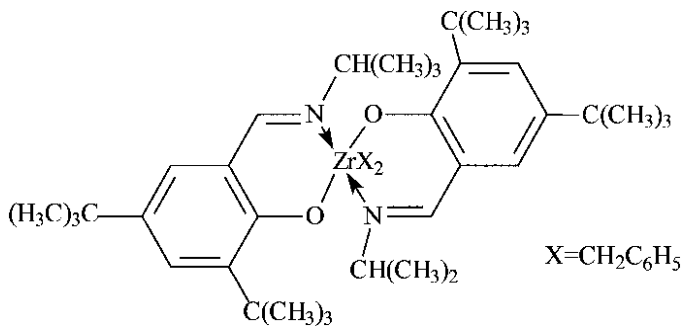
10

【0075】

触媒（B1）は、1，2-ビス（3，5-ジ-tert-ブチルフェニル）（1-（N-（1-メチルエチル）イミノ）メチル）（2-オキソイル）ジルコニウムジベンジル

20

【化5】



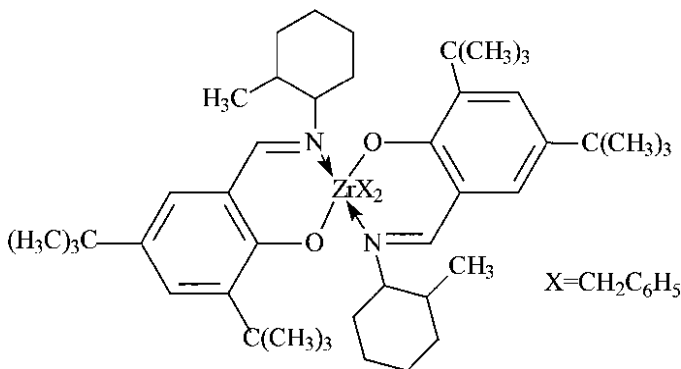
30

である。

【0076】

触媒（B2）は、1，2-ビス（3，5-ジ-tert-ブチルフェニル）（1-（N-（2-メチルシクロヘキシル）イミノ）メチル）（2-オキソイル）ジルコニウムジベンジル

【化6】



40

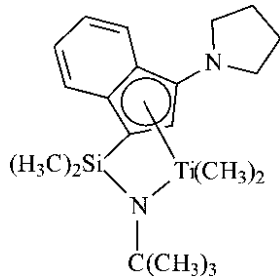
である。

50

【 0 0 7 7 】

触媒（C 1）は、米国特許第 6，2 6 8，4 4 4 号の教示に実質的に従って調製された、（*t*-ブチルアミド）ジメチル（3-N-ピロリル-1，2，3，3 a，7 a- η -インデン-1-イル）シランチタニウムジメチル

【化 7】



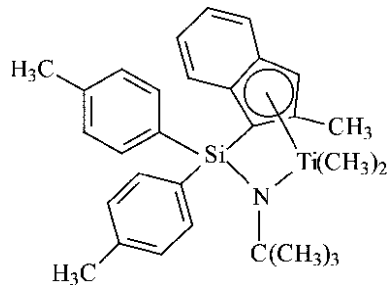
10

である。

【 0 0 7 8 】

触媒（C 2）は、U S - A - 2 0 0 3 / 0 0 4 2 8 6 の教示に実質的に従って調製された、（*t*-ブチルアミド）ジ（4-メチルフェニル）（2-メチル-1，2，3，3 a，7 a- η -インデン-1-イル）シランチタニウムジメチル

【化 8】



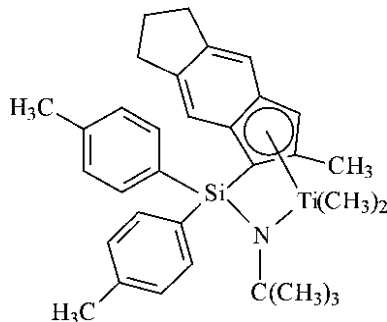
20

である。

【 0 0 7 9 】

触媒（C 3）は、U S - A - 2 0 0 3 / 0 0 4 2 8 6 の教示に実質的に従って調製された、（*t*-ブチルアミド）ジ（4-メチルフェニル）（2-メチル-1，2，3，3 a，8 a- η -s-インダセン-1-イル）シランチタニウムジメチル

【化 9】



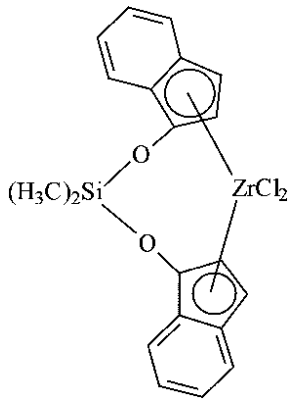
40

である。

【 0 0 8 0 】

触媒（D 1）は、S i g m a - A l d r i c h から入手可能なビス（ジメチルジシロキサン）（インデン-1-イル）塩化ジルコニウム

【化 10】



10

である。

【0081】

可逆的移動剤 (shuttling agent)。使用される可逆的移動剤 (shuttling agent) としては、ジエチル亜鉛、ジ (i-ブチル) 亜鉛、ジ (n-ヘキシル) 亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリエチルガリウム、i-ブチルアルミニウムビス (ジメチル (t-ブチル) シロキサン)、i-ブチルアルミニウムビス (ジ (トリメチルシリル) アミド)、n-オクチルアルミニウムジ (ピリジン-2-メトキシド)、ビス (n-オクタデシル) i-ブチルアルミニウム、i-ブチルアルミニウムビス (ジ (n-ペンチル) アミド)、n-オクチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド、n-オクチルアルミニウムジ (エチル (1-ナフチル) アミド)、エチルアルミニウムビス (tert-ブチルジメチルシロキシド)、エチルアルミニウム (ジ (ビス (トリメチルシリル) アミド)、エチルアルミニウムビス (2, 3, 6, 7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)、n-オクチルアルミニウムビス (2, 3, 6, 7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)、n-オクチルアルミニウムビス (ジメチル (tert-ブチル) シロキシド、エチル亜鉛 (2, 6-ジフェニルフェノキシド) およびエチル亜鉛 (tert-ブトキシド) が挙げられる。

20

【0082】

好ましくは、前述のプロセスは、相互変換できない複数の触媒を用いる、ブロックコポリマー、特にマルチブロックコポリマー、好ましくは2またはそれ以上のモノマー、さらに詳細にはエチレンおよびC₃₋₂₀オレフィンまたはシクロオレフィン、そして最も詳細にはエチレンおよびC₄₋₂₀α-オレフィンの線状マルチブロックコポリマーを形成するための連続溶液プロセスの形態をとる。すなわち、この触媒は化学的に別個である。連続的な溶液重合条件のもとで、このプロセスは理想的には、高いモノマー変換でのモノマーの混合物の重合に適している。これらの重合条件のもとで、可逆的連鎖移動剤 (chain shuttling agent) から触媒への可逆的移動 (shuttling) は、鎖成長に比較して有利になり、そしてマルチブロックコポリマー、詳細には線状マルチブロックコポリマーが高い効率で形成される。

30

40

【0083】

本発明の共重合体は、従来のランダムコポリマー、ポリマーの物理的混合物、および逐次的モノマー付加、流動触媒、アニオンおよびカチオンリビング重合技術により調製されたブロックコポリマーとは区別することができる。詳細には、同等の結晶性または弾性率で同じモノマーおよびモノマー含量のランダムコポリマーと比較して、本発明の共重合体は、融点で測定した場合には優れた (高い) 耐熱性を、動的機械分析によって判定した場合にはTMA針入温度、高温引張強度、および/または高い高温ねじり貯蔵弾性率 (torsion storage modulus) を有する。同じモノマーおよびモノマー含量を含有するランダムコポリマーと比較して、本発明の共重合体は、低い圧縮永久ひずみ (特に、高温で)、低い応力緩和、高い耐クリープ性、高い引裂強度、高い耐ブロッキング性、高い結晶化 (固

50

化) 温度に起因する迅速な硬化、高い回復 (特に高温で)、良好な耐摩耗性、高い収縮力、ならびに良好な油および充填剤の受け入れを有する。

【0084】

本発明の共重合体はまた、固有の結晶化および分枝分布関係を示す。すなわち、本発明の共重合体は、特に、同じモノマーおよびモノマーレベルを含むランダムコポリマーまたは等価の総合密度でのポリマーの物理的ブレンド、例えば、高密度ポリマーと低密度コポリマーのブレンドと比較して、CRYSTAFおよびDSCを用いて測定した融解熱の関数として最高のピーク温度の間に比較的大きな差を有する。本発明の共重合体のこの固有の特徴は、ポリマーの骨格内のブロックにおけるコモノマーの一意的な分布に起因すると考えられる。詳細には、本発明の共重合体は、異なるコモノマー含量 (ホモポリマーブロックを含む) の交互のブロックを含んでもよい。本発明の共重合体はまた、異なる密度またはコモノマー含量のポリマーブロックの数および/またはブロックサイズの分布を含んでもよく、これは、シュルツフローリー (Schultz-Flory) 型の分布である。さらに、本発明の共重合体はまた、固有のピーク融点および結晶化温度プロファイルを有し、これは実質的には、ポリマーの密度、弾性率 (modulus) および形態とは独立している。好ましい実施形態では、ポリマーの微結晶性秩序は、特徴的な球晶およびラメラを示し、これは1.7未満、または1.5未満、最低1.3未満のPDI値においてでさえ、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーとは区別できる。

【0085】

さらに、本発明の共重合体は、ブロックネス (blockiness) の程度またはレベルに影響する技術を用いて調製され得る。すなわち、コモノマーの量および各々のポリマーブロックまたはセグメントの長さは、触媒および可逆的移動剤の比およびタイプ、ならびに重合の温度および他の重合の変数を制御することによって変更され得る。この現象の驚くべき利点は、ブロックネスの程度が増大されるほど、得られたポリマーの光学的特性、引裂強度および高温回復特性が改善されるという発見である。詳細には、曇りは減少するが、透明度、引裂強度および高温回復特性は、ポリマーにおけるブロックの平均数の増大につれて増大する。可逆的移動剤および所望の可逆的移動能力 (低レベルの連鎖停止反応で高い可逆的移動速度 (shuttling)) を有する触媒の組み合わせを選択することによって、他の形態のポリマー停止は効率的に抑制される。従って、 β 水素化物脱離が、本発明の実施形態によるエチレン/ α -オレフィンコモノマー混合物の重合でほとんど観察されず、そして得られた結晶ブロックは高度に、または実質的に完全に、線状であり、長鎖分枝をほとんどまたはまったく保有しない。

【0086】

高結晶性連鎖末端を有するポリマーは、本発明に実施形態によって選択的に調製され得る。エラストマー用途では、非結晶性のブロックで終わるポリマーの相対量を減少させることによって、結晶性領域に対する分子間希薄化効果が減少される。この結果は、連鎖反応停止剤、および水素または他の可逆的連鎖移動剤に対して適切な応答を有する触媒を選択することによって得ることができる。詳細には、高結晶性ポリマーを生成する触媒が、(例えば、より高いコモノマー組み込み、レジオーエラー (regio-error)、またはアタクチックポリマー形成によって) より少ない結晶性ポリマーセグメントを生成する原因となる触媒より、(例えば、水素の使用による) 連鎖反応停止を受けやすい場合には、高結晶性ポリマーセグメントが、そのポリマーの末端部分を優先的に占める。得られる末端基が結晶性であるだけでなく、停止次第、高結晶性のポリマー形成触媒部位は、ポリマー形成の再始動にもう一度利用可能である。従って、最初に形成されたポリマーは、別の高結晶性のポリマーセグメントである。従って、得られたマルチブロックコポリマーの両方の末端は優先的に高度に結晶性である。

【0087】

本発明の実施形態で用いられるエチレン α -オレフィン共重合体は好ましくは、少なくとも1つの C_3-C_{20} α -オレフィンを有するエチレンの共重合体である。エチレンおよび C_3-C_{20} α -オレフィンのコポリマーが特に好ましい。この共重合体はさらに、 C_4-

C₁₈ジオレフィンおよび／またはアルケニルベンゼンを含んでもよい。エチレンとの重合のために有用な適切な不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、共役または非共役ジエン、ポリエン、アルケニルベンゼンなどが挙げられる。このようなモノマーの例としては、C₃－C₂₀ α-オレフィン、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどが挙げられる。1-ブテンおよび1-オクテンが特に好ましい。他の適切なモノマーとしては、スチレン、ハローまたはアルキル置換スチレン、ビニルベンゾシクロブタン、1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、およびナフテン酸（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセンおよびシクロオクテン）が挙げられる。

10

【0088】

エチレン／α-オレフィン共重合体が好ましいポリマーであるが、他のエチレン／オレフィンポリマーも用いられ得る。本明細書において用いられるオレフィンとは、少なくとも1つの炭素間二重結合を有する不飽和の炭化水素系化合物のファミリーをいう。触媒の選択に依存して、オレフィンは、本発明の実施形態で用いられ得る。好ましくは、適切なオレフィンは、ビニル不飽和を含むC₃－C₂₀脂肪族および芳香族化合物、ならびに環状化合物、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、およびノルボルネンであって、これには、限定はしないが、C₁－C₂₀ヒドロカルビルまたはシクロヒドロカルビル基で5および6位で置換されたノルボルネンが挙げられる。このようなオレフィンの混合物、およびこのようなオレフィンとC₄－C₄₀ジオレフィン化合物との混合物も含まれる。

20

【0089】

オレフィンモノマーの例としては、限定はしないが、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンおよび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、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4, 6-ジメチル-1-ヘプテン、4-ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、エチルイデンノルボルネン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、C₄－C₄₀ジエンが挙げられ、これには、限定はしないが、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、他のC₄－C₄₀ α-オレフィンなどが挙げられる。特定の実施形態では、α-オレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンまたはそれらの組み合わせである。ビニル基を含む任意の炭化水素が本発明の実施形態で用いられてもよいが、実際的な問題、例えば、モノマーの有効性、コスト、および得られたポリマーから未反応のモノマーを都合よく除去する能力は、このモノマーの分子量が大きくなり過ぎると、さらに問題となり得る。

30

【0090】

本明細書に記載される重合プロセスは、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレンなどのモノビリデン芳香族モノマーを含むオレフィンポリマーの生成に十分適している。詳細には、エチレンおよびスチレンを含む共重合体は、本明細書の教示に従うことによって調製され得る。必要に応じて、エチレン、スチレンおよびC₃－C₂₀ α-オレフィンを含み、必要に応じてC₄－C₂₀ジエンを含み、改善された特性を有するコポリマーが調製され得る。

40

【0091】

適切な非共役ジエンモノマーは、適切な非共役ジエンモノマーは、6～15個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖または環状炭化水素ジエンであり得る。適切な非共役ジエンの例としては、限定はしないが、直鎖非環式ジエン、例えば、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、分枝鎖非環式ジエン、例えば、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；

50

3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエンおよびジヒドロミリセンおよびジヒドロオシネンの混合異性体、単環脂環式ジエン、例えば、1, 3-シクロペンタジエン; 1, 4-シクロヘキサジエン; 1, 5-シクロオクタジエンおよび1, 5-シクロデカジエン、および多環脂環式縮合および架橋環ジエン、例えば、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ-(2, 2, 1)-ヘプター-2, 5-ジエン; アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニルおよびシクロアルキリデンノルボルネン、例えば、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB); 5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンおよびノルボルナジエンが挙げられる。EPDMを調製するために代表的に用いられるジエンのうち、特に好ましいジエンは1, 4-ヘキサジエン(HD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン(VNB)、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)およびジシクロペンタジエン(DCPD)である。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)および1, 4-ヘキサジエン(HD)である。

【0092】

本発明の実施形態に従って作製され得る所望のポリマーの1分規は、エチレンのエラストマー系共重合体、 C_3-C_{20} α -オレフィン、特にプロピレン、および必要に応じて、1またはそれ以上のジエンモノマーである。本発明の実施形態で用いるための好ましい α -オレフィンは、式 $CH_2=CHR^*$ で示され、 R^* は、1~12個の炭素原子の線状または分枝したアルキル基である。適切な α -オレフィンの例としては、限定はしないが、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンが挙げられる。特に好ましい α -オレフィンは、プロピレンである。プロピレン系ポリマーは一般に、当分野では、EPまたはEPDMポリマーと呼ばれる。このようなポリマーを調製する際に使用する適切なジエン、特にマルチブロックEPDM型のポリマーとしては、4~20個の炭素を含む、共役または非共役、直鎖または分枝鎖、環状または多環式ジエンが挙げられる。好ましいジエンとしては、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンおよび5-ブチリデン-2-ノルボルネンが挙げられる。特に好ましいジエンは5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

【0093】

ジエン含有ポリマーは交互のセグメントまたはブロックであって、より大量もしくは少量のジエン(なしも含む)および α -オレフィン(なしも含む)を含むセグメントまたはブロックを含むので、ジエンおよび α -オレフィンの総量は、その後にポリマーの特性を失うことなく軽減され得る。すなわち、ジエンおよび α -オレフィンのモノマーは、ポリマー全体にわたって均一でもまたはランダムでもなく、ポリマーのブロックの1タイプに優先的に組み込まれるので、それらは、より効率的に利用され、そして引き続きこのポリマーの架橋密度は、さらに良好に制御され得る。このような架橋可能なエラストマーおよび硬化した生成物は、より高い引張強度およびより良好な弾性回復率を含む、有利な特性を有する。

【0094】

ある実施形態では、種々の量のコモノマーを組み込んでいる2つの触媒で作製された本発明の共重合体は、それによって形成されたブロックの重量比95:5~5:95を有する。所望の弾性ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、20~90パーセントのエチレン含量、0.1~10パーセントのジエン含量、そして10~80パーセントの α -オレフィン含量を有する。より好ましくは、マルチブロック弾性ポリマーは、ポリマーの総重量に対して、60~90パーセントのエチレン含量、0.1~10パーセントのジエン含量、そして10~40パーセントの α -オレフィン含量を有する。好ましいポリマーは、高分子量のポリマーであって、これは、10,000~約2,500,000、好ましくは、20,000~500,000、より好ましくは20,000~350,000と

いう平均分子量 (M_w)、および 3.5 未満、より好ましくは 3.0 未満という多分散性、そして 1~250 のムーニー粘度 ($ML(1+4)125^\circ C$) を有する高分子量ポリマーである。より好ましくは、このようなポリマーは、65~75 パーセントのエチレン含量、0~6 パーセントのジエン含量、および 20~35 パーセントの α -オレフィン含量を有する。

【0095】

エチレン/ α -オレフィン共重合体は、そのポリマー構造中に少なくとも 1 つの官能基を組み込むことによって官能化され得る。例示的な官能基は、例えば、エチレン不飽和単官能および二官能性のカルボン酸、エチレン不飽和単官能性および二官能性のカルボン酸無水物、それらの塩およびそれらのエステルを含み得る。このような官能基は、エチレン/ α -オレフィン共重合体にグラフトされてもよいし、またはこれは、エチレンおよび任意のさらなるコモノマーと共重合されて、エチレン、官能性コモノマーおよび必要に応じて他のコモノマー (単数または複数) の共重合体を形成してもよい。ポリエチレンに官能基をグラフトする手段は、例えば、それらの特許の開示がその全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第 4,762,890 号、同第 4,927,888 号および同第 4,950,541 号に記載される。特に有用な官能基の 1 つは、リンゴ酸無水物である。

10

【0096】

官能性共重合体に存在する官能基の量は、変化し得る。官能基は代表的には、少なくとも約 1.0 重量パーセント、好ましくは少なくとも約 5 重量パーセント、そしてより好ましくは少なくとも約 7 重量パーセントの量でコポリマー型官能化共重合体に存在し得る。この官能基は代表的には、コポリマー型官能化共重合体中に、約 40 重量パーセント未満、好ましくは約 30 重量パーセント未満、そして最も好ましくは約 25 重量パーセント未満の量で存在する。

20

【0097】

試験方法

以下の実施例では、以下の分析技術が使用される：

【0098】

サンプル 1~4 および A~C について GPC 法

160 $^\circ C$ に設定された加熱針を装備した自動化液体処理ロボットを用いて、各々の乾燥ポリマーサンプルに対して 300 ppm の Ionol で安定化した十分な 1, 2, 4-トリクロロベンゼンを添加して、30 mg/mL という最終濃度を得る。小さいガラス攪拌ロッドを各々のチューブに入れて、そのサンプルを、250 rpm で回転する加熱式オービタルシェーカーを用いて 160 $^\circ C$ で 2 時間加熱する。次いで濃縮されたポリマー溶液を、自動化液体処理ロボットおよび 160 $^\circ C$ に設定された加熱針を用いて 1 mg/mL に希釈する。

30

【0099】

Symyx Rapid GPC システムを用いて各々のサンプルについての分子量データを決定する。2.0 mL/分の流量に設定した Gilson 350 ポンプを用いて、直列に配置され、160 $^\circ C$ に加熱された 3 つの Plgel 110 マイクロメーター (μm) Mixed B 300 mm $\times$ 7.5 mm カラムを通して 300 ppm の Ionol で安定化させヘリウムでパージした 1, 2-ジクロロベンゼンを移動相としてポンプで送る。エバポレーターを 250 $^\circ C$ に設定し、ネブライザーを 165 $^\circ C$ に設定し、および窒素流量を 60~80 psi (400~600 kPa) N_2 の圧で 1.8 SLM に設定した Polymer Labs ELS 1000 Detector を用いる。ポリマーサンプルを 160 $^\circ C$ に加熱して、各々のサンプルを、液体処理ロボットおよび加熱 needles を用いて 250 μl のループに注入した。2 つの切り替えループおよび重複注入を用いるポリマーサンプルの連続的分析を用いる。このサンプルデータを収集して、Symyx Epoch (商標) ソフトウェアを用いて分析する。ピークを手技的に積分するが、報告された分子量情報は、ポリスチレン標準検量線に対して未補正である。

40

50

【0100】

標準的なCRYSTAF方法

分枝分布は、Polymer Char, Valencia, Spainから市販されているCRYSTAF 200ユニットを用いて結晶分析分別 (crystallization analysis fractionation) (CRYSTAF) によって決定する。このサンプルは、160℃で1, 2, 4トリクロロベンゼン (0.66 mg/mL) に1時間溶解させ、そして95℃で45分間安定化させる。サンプリング温度は、0.2℃/分の冷却速度で95～30℃におよぶ。赤外線検出器を用いて、ポリマー溶液の濃度を測定する。累積溶解濃度は、温度の低下と同時にポリマーが結晶化する間に測定する。累積プロファイルの分析導関数は、そのポリマーの短鎖分枝分布を反映する。

10

【0101】

CRYSTAFのピーク温度および面積は、CRYSTAFソフトウェア (Version 2001. b, Polymer Char, Valencia, Spain) に含まれるピーク分析モジュールによって特定される。CRYSTAFピーク検出法 (finding routine) は、ピーク温度をdW/dT曲線の最大値として特定し、そしてその微分曲線におけるその特定されたピークの両側の正の最大変曲間の面積を特定する。CRYSTAF曲線を算出するために、好ましい処理パラメーターは、70℃の温度限界を有し、ならびにその温度限界より上では0.1の、およびその温度限界より下では0.3の平滑化パラメーターを有するものである。

20

【0102】

DSC標準法 (サンプル1～4およびA～Cを除く)

示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry) の結果は、RCS冷却アクセサリおよびオートサンプラーを装備したTAIモデルQ1000 DSCを用いて決定する。50 mL/分という窒素パージガス流を用いる。このサンプルを、薄膜にプレスして、約175℃でプレス内で溶融し、次いで室温 (25℃) まで空冷する。次いで3～10 mgの物質を6 mmの直径のディスクに切断し、正確に秤量し、軽量アルミのパン (約50 mg) に入れ、次いで圧着する。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロファイルで検討する。このサンプルを180℃まで急速に加熱して、3分間恒温に保持して、以前の熱履歴を除く。次いで、このサンプルを10℃/分の冷却速度で-40℃まで冷却し、-40℃で3分間保持する。次いで、このサンプルを10℃/分の加熱速度で150℃まで加熱する。その冷却および第二の加熱曲線を記録する。

30

【0103】

DSC融解ピークは、-30℃と融解終点との間にひいた直線のベースラインに関する熱流量 (W/g) における最大として測定される。融解熱は直線のベースラインを用いて-30℃と融解終点との間の融解曲線の下面積として測定される。

【0104】

GPC法 (サンプル1～4およびA～Cを除く)

このゲル浸透クロマトグラフィーシステムは、Polymer Laboratories Model PL-210またはPolymer Laboratories Model PL-220のいずれかの装置から構成される。このカラムおよびカルーセルの区画は、140℃で操作される。3つのPolymer Laboratories 10ミクロン Mixed-Bカラムを用いる。この溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンである。サンプルは、200 ppmのブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含有する50ミリリットルの溶媒中に0.1グラムというポリマー濃度で調製する。サンプルは、160℃で2時間、軽く攪拌することによって調製する。用いられる注入容積は、100 µlであり、そして流量は1.0 mL/分である。

40

【0105】

GPCカラムセットの較正は、個々の分子量の間の少なくとも10の隔たりがある6つの「カクテル (cocktail)」混合物で準備した、580～8,400, 000におよぶ分子量を有する、21個の狭い分子量分布のポリスチレン標準物質で行われる。この標準物

50

質は、Polymer Laboratories (Shropshire, UK) から購入する。ポリスチレン標準物質は、分子量 1, 000, 000 以上については、50 ミリリットルの溶媒中に 0.025 グラムで、そして分子量 1, 000, 000 未満については 50 ミリリットル中に 0.05 グラムで調製する。このポリスチレン標準物質は、穏やかに攪拌しながら 80℃ で 30 分間溶解する。狭い標準物質混合物を最初にランし、そして分解を最小にするために最も高い分子量の成分から低いものへと順番にランする。ポリスチレン標準物質ピーク分子量を、以下の式を用いてポリスチレン分子量に変換する (Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) に記載のように: $M_{\text{ポリスチレン}} = 0.431 (M_{\text{ポリスチレン}})$)。

【0106】

10

ポリエチレン等量分子量の計算は、Viscotek TriSEC ソフトウェアの Version 3.0 を用いて行う。

【0107】

圧縮永久ひずみ

圧縮永久ひずみは、ASTM D 395 に従って測定する。このサンプルは、総厚みが 12.7 mm に達するまで、3.2 mm、2.0 mm および 0.25 mm という厚みの 25.4 mm の直径の丸いディスクを重ねることによって調製する。このディスクは、以下の条件下においてホットプレスで成形した 12.7 cm × 12.7 cm の圧縮成形ブラックから切り出す: 190℃ で 3 分間ゼロ圧、続いて 190℃ で 2 分間 86 MPa、続いてプレス内部で冷水を流しながら 86 MPa で冷却。

20

【0108】

密度

密度測定のためのサンプルは、ASTM D 1928 に従って調製する。測定は、ASTM D 792、方法 B を用いて 1 時間以内のサンプルプレスで行う。

【0109】

屈曲／割線弾性率／貯蔵弾性率

サンプルは、ASTM D 1928 を用いて圧縮成形する。曲げ弾性率および 2% の割線弾性率を、ASTM D 790 に従って測定する。貯蔵弾性率は ASTM D 5026-01 または等価な技術に従って測定する。

【0110】

30

光学的特性

0.4 mm の厚みのフィルムを、ホットプレス (Carver Model # 4095-4 PR1001R) を用いて圧縮成形する。このペレットは、ポリテトラフルオロエチレンシートの上に置いて、190℃ で 55 psi (380 kPa) で 3 分間、続いて 1.3 MPa で 3 分間、次いで 2.6 MPa で 3 分間加熱する。次いで、このフィルムを、1.3 MPa で 1 分間、冷水を流しながらプレス中で冷却する。この圧縮成形フィルムを、光学測定、引張挙動、回復および応力緩和のために用いる。

【0111】

透明度は、ASTM D 1746 で特定されたように BYK Gardner Haze-gard を用いて測定する。

40

【0112】

45° 光沢 (gloss) は、ASTM D 2457 に特定されたように、BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° を用いて測定する。

【0113】

内部の曇り (internal haze) は、ASTM D 1003 手順 A に基づいて BYK Gardner Haze-gard を用いて測定する。鉱油をこのフィルムの表面に塗布して、表面のスクラッチを除去する。

【0114】

機械的特性—引張、ヒステリシス (履歴現象) および引裂

短軸引張における応力—ひずみ挙動を、ASTM D 1708 微小引張試験片 (microten

50

sile specimens) を用いて測定する。サンプルは、21℃で1分あたり500%で Instron を用いて延伸する。引張強度および破断点伸度は、5つの試験片の平均から報告される。

【0115】

100%および300%のヒステリシスは、Instron (商標) 装置で ASTM D 1708 微小引張試験片を用いて100%および300%までの循環荷重から決定される。サンプルに、21℃で3サイクル、1分あたり267%で荷重を負荷し、除荷する。300%および80℃でのサイクル実験は、環境チャンバを用いて行う。80℃の実験では、サンプルは、試験の前に試験温度で45分間、平衡化させる。21℃、300%ひずみのサイクル実験では、第一の除荷のサイクルからの150%のひずみでの収縮性応力を記録する。全ての試験についての回復パーセントは、荷重がベースラインに戻るひずみを用いて第一の除荷サイクルから算出する。回復パーセントは以下に規定される：

$$\text{回復\%} = (\varepsilon_f - \varepsilon_s) / \varepsilon_f \times 100$$

ここで ε_f は、循環荷重についてとったひずみであり、 ε_s は、1回目の除荷サイクルの間に荷重がベースラインに戻るひずみである。

【0116】

応力緩和は、環境チャンバを装備した Instron (商標) 装置を用いて、50%のひずみおよび37℃で12時間、測定する。ゲージの形状は76mm×25mm×0.4mmであった。環境チャンバ中で37℃で45分間の平衡させた後、サンプルを1分あたり333%で50%ひずみまで延伸した。応力は、時間の関数として12時間記録した。12時間後の応力緩和パーセントは式：

$$\text{応力緩和\%} = (L_0 - L_{12}) / L_0 \times 100$$

を用いて算出した。

ここで L_0 は、0時点での50%ひずみの荷重であり、そして L_{12} は、12時間後時点の50%ひずみの荷重である。

【0117】

引張ノッチ付引裂実験 (tensile notched tear experiments) は、Instron (商標) 装置を用いて0.88g/cc以下の密度を有するサンプルで行う。この形状は、76mm×13mm×0.4mmのゲージ部分からなり、このサンプルにはその試験片の長さの半分の位置に2mmの切込みが入っている。そのサンプルが壊れるまで、21℃で1分あたり508mmで延伸させる。この引裂エネルギーは、最大荷重でのひずみまでの応力-伸長曲線下面積として算出する。少なくとも3つの試験片の平均が報告される。

【0118】

TMA

熱機械的分析 (Thermal Mechanical Analysis) (針入温度) は、180℃および10MPa成形圧で5分間形成され、次いで風で急速冷却された、30mm直径×3.3mm厚みの圧縮成形ディスクで行う。用いた装置は、Perkin-Elmerから入手可能なブランド、TMA 7である。この試験では、1.5mmの半径の先端を有するプローブ (P/N N519-0416) を、1Nの力を用いてサンプルディスクの表面に適用する。その温度を25℃から1分あたり5℃上昇させる。このプローブ針入距離は、温度の関数として測定される。このプローブがサンプルに1mm針入した時、実験が終わる。

【0119】

DMA

動的機械分析 (Dynamic Mechanical Analysis) (DMA) は、180℃で10MPaの圧力で5分間、ホットプレス中において形成され、次いで1分あたり90℃でこのプレス中で水冷された圧縮成形ディスクで測定する。試験は、ねじり試験のための二重カンチレバー固定具を装備したARES制御ひずみレオメーター (TA instrument) を用いて行う。

【0120】

1.5mmのブラックをプレスして、32×12mmの寸法のバーに切断する。そのサ

ンプルを10mm（グリップ間隔 ΔL ）ずつ隔てた固定具の間において両端でクランプして、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の逐次的温度段階（1段階あたり 5°C ）に供する。各々の温度でねじり剛性率 G' を、 10 rad/s の角周波数で測定し、このひずみ振幅は、トルクが十分であること、そして測定値が直線状態のままあることを保証するために0.1パーセント～4パーセントの間で維持させる。

【0121】

10gという最初の静止力を維持して（自動引っ張り方式）、熱膨張が生じる時のサンプル中のゆるみを防ぐ。結果として、グリップ間隔 ΔL は、温度とともに、特に、ポリマーサンプルの融点または軟化点より上で、増大する。試験は、最大温度か、または固定具の間の隙間が65mmに達した時に終わる。

10

【0122】

メルトインデックス

メルトインデックス I_2 は、ASTM D1238, 条件190 $^{\circ}\text{C}/2.16\text{ kg}$ に従って測定する。メルトインデックス I_{10} はまた、ASTM D1238, 条件190 $^{\circ}\text{C}/10\text{ kg}$ に従って測定する。

【0123】

ATREF

分析的昇温溶離分別（analytical temperature rising elution fractionation）（ATREF）分析は、その全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第4,798,081号およびWilde,L.;Ryle,T.R.;Knobeloch,D.C.;Peat,I.R.;Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymer,J.Polym.Sci.,20,441~455(1982)に記載された方法に従って行う。分析されるべき組成物は、トリクロロベンゼンに溶解して、1分あたり0.1 $^{\circ}\text{C}$ の冷却速度で20 $^{\circ}\text{C}$ までゆっくり温度を下げることによって、不活性支持体（ステンレス鋼ショット）を含むカラム中で結晶させる。このカラムには、赤外線検出器が装備されている。次いで、1分あたり1.5 $^{\circ}\text{C}$ の速度で20から120 $^{\circ}\text{C}$ へ溶離溶媒（トリクロロベンゼン）の温度をゆっくり上昇させることによりカラムから結晶化ポリマーサンプルを溶離することによって、ATREFのクロマトグラフィー曲線を作成する。

20

【0124】

^{13}C NMR分析

サンプルは、10mmのNMRチューブ中で0.4gのサンプルに対してテトラクロロエタン- d_2 /オルトジクロロベンゼンの50/50の混合物の約3gを添加することによって調製する。そのサンプルは、このチューブおよびその内容物を150 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することによって溶解して、均質化する。100.5MHzという ^{13}C の共振周波数に相当する、JEOL Eclipse（商標）400MHz分光計、またはVarian Unity Plus（商標）400MHz分光計を用いてデータを収集する。そのデータは、6秒のパルス繰り返し時間遅延により1データファイルについて4000の減衰シグナルを用いて得る。定量的分析のための最小のシグナル対ノイズ比を達成するために、複数のデータファイルを一緒に加える。スペクトルの幅は25,000Hzであり、最小のファイルサイズは32Kのデータポイントである。このサンプルは、10mmの広帯域プローブ中で130 $^{\circ}\text{C}$ で分析する。コモノマーの取り込みは、その全体が参照によって本明細書に援用される、Randallのトライアド法（Randall,J.C.;JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys.,C29,201-317(1989)を用いて決定される。

30

40

【0125】

TREFによるポリマー分画

大規模なTREF分画は、160 $^{\circ}\text{C}$ で4時間攪拌することによって2リットルの1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB）中に15～20gのポリマーを溶解することによって行う。このポリマー溶液は、30～40メッシュ（600～425 μm ）球状の、技術的品質のガラスビーズ（Potters Industries, HC30 Box 20, Brownwood, TX, 76801から入手可能）およびステンレス鋼、0.02

50

8" (0.7mm) の直径のカットワイアショット (Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120 から入手可能) の 60:40 (v:v) 混合物をパックした 3 インチ×4 フィート (7.6cm×12cm) のスチールカラム上に 15 psig (100 kPa) 窒素によって圧入する。このカラムを、160℃に最初に設定した、熱制御されたオイルジャケットに浸す。このカラムは 125℃に弾道的に最初に冷却し、次いで 1 分あたり 0.04℃で 20℃までゆっくり冷却して、1 時間保持する。新鮮な TCB は、温度を 1 分あたり 0.167℃で上昇させながら、1 分あたり約 65 ml で導入する。

【0126】

分取 TREF カラムからの約 2000 ml 分の溶離液を、16 のステーションの加熱されたフラクションコレクターに収集する。このポリマーを、約 50~100 ml のポリマー溶液が残るまで、ロータリーエバポレーターを用いて各々の画分中で濃縮させる。この濃縮溶液を、一晩静置させて、その後に、過剰のメタノールを添加し、濾過して、洗浄する (最終の洗浄を含む約 300~500 ml のメタノール)。濾過工程は、5.0 μm のポリテトラフルオロエチレンコーティング濾紙 (Osmonics Inc. から入手可能、カタログ番号 Z50WP04750) を用いて、3 位置の真空利用濾過ステーションで行う。濾過された画分は、60℃で真空オープン中において一晩乾燥させて、さらなる試験の前に化学天秤で秤量する。

【0127】

溶融強度

溶融強度 (MS) は、2.1 mm の直径、約 45 度の入口角を有する 20:1 のダイと適合されたキャピラリーレオメータを用いることによって測定する。190℃で 10 分間サンプルを平衡化した後、このピストンを 1 分あたり 1 インチ (2.54 cm/分) の速度で動かす。標準試験温度は 190℃である。サンプルを 2.4 mm/秒² の加速を有するダイの 100 mm 下に配置される 1 セットの加速ニップに添加物に延伸する。必要な張力は、ニップロールの巻き取り速度の関数として記録する。試験の間に到達する最大張力が、溶融強度として規定される。ドロレゾナンスを示すポリマー溶融の場合、ドロレゾナンスの発生の前の張力が、溶融強度とされた。溶融強度は、センチニュートン (centiNewtons) (「cN」) で記録される。

【0128】

触媒

「一晩 (overnight)」という用語を用いる場合、約 16~18 時間の時間をいい、「室温 (room temperature)」とは、20~25℃の温度をいい、そして「混合アルカン (mixed alkanes)」という用語は、Exxon Mobil Chemical Company から、Isopar E (登録商標) という商品名で利用可能な C₆₋₉ 脂肪族炭化水素の商業的に得られる混合物を指す。この事象では、本明細書において化合物の名称が、その構造図に従わない場合には、構造図が優先するものとする。全ての金属錯体の合成および全てのスクリーニング実験の準備は、ドライボックス技術を用いて乾燥窒素雰囲気で行った。用いた全ての溶媒は、HPLC 等級であって、その使用前に乾燥させた。

【0129】

MMAO とは、Akzo-Nobla Corporation から市販されている、修飾メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサンをいう。

触媒 (B1) の調製は、以下のとおり行う。

【0130】

a) (1-メチルエチル) (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ (t-ブチル) フェニル) メチルイミンの調製

3, 5-ジ-t-ブチルサリチルアルデヒド (3.00 g) を 10 mL のイソプロピルアミンに添加する。この溶液は急速に鮮黄色に変わる。周囲温度での 3 時間の攪拌後、揮発性物質を減圧下で取り出して、鮮黄色の結晶性固体を得る (97 パーセント収率)。

b) 1, 2-ビス- (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) (1- (N- (1-メチル

10

20

30

40

50

エチル) イミノ) メチル) (2-オキソイル) ジルコニウムジベンジルの調製

(1-メチルエチル) (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル) イミン (605 mg、2.2 mmol) を5 mLのトルエンに含有する溶液を、50 mLのトルエンに $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg、1.1 mmol) を含む溶液にゆっくり添加する。得られた濃黄色の溶液を30分間攪拌する。溶媒を減圧下で除去して、所望の生成物を赤褐色固体として得る。

【0131】

触媒(B2)の調製は以下のとおり行う。

a) (1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル) (2-オキソイル-3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル) イミンの調製

2-メチルシクロヘキシルアミン(8.44 mL、64.0 mmol)をメタノール(90 mL)に溶解して、ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド(10.00 g、42.67 mmol)を添加する。その反応混合物を3時間攪拌し、ついで-25℃で12時間冷却する。得られた黄色固体沈殿物を濾過によって収集して、冷メタノール(2×15 mL)で洗浄し、次いで、減圧下で乾燥させる。収量は、11.17 gの黄色固体である。¹H NMRは、異性体の混合物として所望の生成物と一致する。

b) ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル) (2-オキソイル-3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル) イミノ) ジルコニウムジベンジルの調製

(1-(2-メチルシクロヘキシルアミン)エチル) 2-オキソイル-3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル) イミン(7.63 g、23.2 mmol)を含有する200 mLのトルエンの溶液を、600 mLのトルエンに含有される $Zr(CH_2Ph)_4$ (5.28 g、11.6 mmol)の溶液にゆっくり添加する。得られた濃黄色の溶液を25℃で1時間攪拌する。その溶液を680 mLのトルエンでさらに希釈して、0.00783 Mの濃度を有する溶液を得る。

【0132】

触媒1. 実質的に米国特許第5, 919, 988号、実施例2に開示されるように、長鎖トリアルキルアミン(Armeen (商標) M2HT、Akzo-Nobel, Incから入手可能)、HClおよびLi[B(C₆F₅)₄]の反応によって調製される、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(本明細書において以降ではホウ酸アルミニウム)のメチルジ(C₁₄₋₁₈アルキル)アンモニウム塩の混合物。

【0133】

触媒2. 米国特許第6, 395, 671号、実施例16に従って調製された、ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)-アルマネ)-2-ウンデシルイミダゾリドの混合C₁₄₋₁₈アルキルジメチルアンモニウム塩。

【0134】

可逆的移動剤。使用される可逆的移動剤としては、ジエチル亜鉛(DEZ、SA1)、ジ(i-ブチル)亜鉛(SA2)、ジ(n-ヘキシル)亜鉛(SA3)、トリエチルアルミニウム(TEA、SA4)、トリオクチルアルミニウム(SA5)、トリエチルガリウム(SA6)、i-ブチルアルミニウム ビス(ジメチル(tert-ブチル)シロキサン)(SA7)、i-ブチルアルミニウム ビス(ジ(トリメチルシリル)アミド)(SA8)、n-オクチルアルミニウム ジ(ピリジン-2-メトキシド)(SA9)、ビス(n-オクタデシル) i-ブチルアルミニウム(SA10)、i-ブチルアルミニウム ビス(ジ(n-ペンチル)アミド)(SA11)、n-オクチルアルミニウム ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド)(SA12)、n-オクチルアルミニウム ジ(エチル(1-ナフチル)アミド)(SA13)、エチルアルミニウム ビス(tert-ブチルジメチルシロキシド)(SA14)、エチルアルミニウム ジ(ビス(トリメチルシリル)アミド)(SA15)、エチルアルミニウム ビス(2, 3, 6, 7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)(SA16)、n-オクチルアルミニウム ビス(2, 3, 6, 7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)(SA17)、n-オクチルアルミニウム ビス(ジメチル(tert-ブチル)シロキシド(SA18)、エチル亜鉛(2, 6-ジフェニ

10

20

30

40

50

ルフェノキシド) (SA19) およびエチル亜鉛 (トートキシド) (SA20) が挙げられる。

【0135】

実施例1-4、比較A-C

一般的なハイスループットパラレル重合条件

重合は、Symyx technologies, Inc. から入手可能なハイスループットの並列式重合反応装置 (parallel polymerization reactor) (PPR) を用いて行い、そして米国特許の6,248,540号、同第6,030,917号、同第6,362,309号、同第6,306,658号および同第6,316,663号に実質的に従って操作する。エチレン共重合は、用いた総触媒に基づいて共触媒1の1.2当量 (MMAOが存在する場合1.1当量) を用いて、必要時にエチレンを用いて130℃でかつ200psi (1.4MPa) で行う。一連の重合は、予め秤量したガラスチューブが取り付けられている48の個々の反応セルを6x8配列で備えている並列式耐圧反応装置 (PPR) で行う。各々の反応装置セル中の作業容積は6000μLである。各々のセルは、個々の攪拌パドルによって与えられる攪拌で制御される温度および圧力が制御される。モノマーのガスおよびクエンチガスをPPRユニットに直接配管して、自動バルブで制御する。液体試薬を、シリンジによって各々の反応装置セルにロボット制御により添加して、そのリザーバー溶媒は混合アルカンである。添加の順序は、混合アルカン溶媒 (4ml)、エチレン、1-オクテンモノマー (1ml)、共触媒1または共触媒1/MMAO混合物、可逆的移動剤、および触媒または触媒混合物である。触媒1およびMMAOの混合物、または2つの触媒の混合物を用いる場合、その試薬は、反応装置への添加の直前に小さいバイアル中で事前に混合する。実験で試薬が省略される場合、その他は上記の順序の添加が維持される。重合は、所定のエチレン消費に到達するまで、約1~2分間行う。COでのクエンチング後、その反応装置を冷却して、ガラスチューブを取り外す。そのチューブを遠心分離/真空乾燥ユニットに移して、60℃で12時間乾燥する。乾燥されたポリマーを含むチューブを秤量して、その重量と風袋重量との間の相違で、ポリマーの正味の収量が得られる。結果は表1に含まれる。表1で、そして本出願のどこかでは、比較化合物は、星印 (*) によって示される。

【0136】

実施例1~4は、極めて狭いMWDの形成によって証明されるような本発明による線状ブロックコポリマー、特にDEZが存在する場合は単頂性のコポリマー、そしてDEZの非存在下における二頂性の広い分子量分布の生成物 (別々に生成されたポリマーの混合物) の合成を実証する。触媒 (A1) が触媒 (B1) よりもオクテンを組み込むことが公知であるという事実に起因して、本発明の得られたコポリマーの種々のブロックまたはセグメントは、分枝または密度に基づいて識別可能である。

【表1】

表1

実施例	触媒 (A1) (μmol)	触媒 (B1) (μmol)	共触媒 (μmol)	MMAO (μmol)	可逆的移動剤 (μmol)	収量(g)	Mn	Mw/Mn	ヘキシ ル1
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.302	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA(8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA(80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

¹ 1000炭素あたりC₆またはより高い鎖含量

² 二頂性分子量分布

【0137】

本発明に従って生成されるポリマーは、可逆的移動剤の非存在下で調製したポリマーよりも比較的狭い多分散性 (M_w/M_n) および比較的大きいブロックコポリマー含量 (三量体、四量体またはそれ以上) を有することが示され得る。

【0138】

さらなる特性付けのために、図を参照して、表1のポリマーについてのデータを判定する。さらに詳細にはDSCおよびATREFの結果によって、以下が示される：

【0139】

実施例1のポリマーについてのDSC曲線は、 158.1 J/g という融解熱で 115.7°C の融点 (T_m) を示す。対応するCRYSTAF曲線は、 34.5°C で最高のピークを示し、 52.9 パーセントのピーク面積である。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 81.2°C である。

10

【0140】

実施例2のポリマーのDSC曲線は、 214.0 J/g の融解熱で 109.7°C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、 46.2°C で最高のピークを示し、 57.0 パーセントのピーク面積である。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 63.5°C である。

【0141】

実施例3のポリマーのDSC曲線は、 160.1 J/g の融解熱で 120.7°C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、 66.1°C で最高のピークを示し、 71.8 パーセントのピーク面積である。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 54.6°C である。

20

【0142】

実施例4のポリマーのDSC曲線は、 170.7 J/g の融解熱で 104.5°C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、 30°C で最高のピークを示し、 18.2 パーセントのピーク面積である。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 74.5°C である。

【0143】

比較AのDSC曲線は、 86.7 J/g の融解熱で 90.0°C の融点 (T_m) を示す。対応するCRYSTAF曲線は、 48.5°C で最高のピークを示し、 29.4 パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が低い樹脂と一致する。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 41.8°C である。

30

【0144】

比較BのDSC曲線は、 237.0 J/g の融解熱で 129.8°C の融点 (T_m) を示す。対応するCRYSTAF曲線は、 82.4°C で最高のピークを示し、 83.7 パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、密度が高い樹脂と一致する。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 47.4°C である。

【0145】

比較CのDSC曲線は、 143.0 J/g の融解熱で 125.3°C の融点 (T_m) を示す。対応するCRYSTAF曲線は、 34.7 パーセントのピーク面積で 81.8°C で最高のピークを、そして 52.4°C でより低い結晶ピークを示す。この2つのピークの間の分離は、高結晶性および低結晶性のポリマーの存在と一致する。DSC T_m とTcrystafとの間の相違は 43.5°C である。

40

【0146】

実施例5-19、比較D-F、連続的溶液重合、結晶A1/B2+DEZ

連続溶液重合は、内部スターラーを装備したコンピューター制御のオートクレーブ反応装置で行う。精製された混合アルカン溶媒 (ExxonMobil Chemical Companyから入手可能なIsopar (商標) E)、エチレン 2.70 ポンド/時間 (1.22 kg/時間)、1-オクテンおよび水素 (用いる場合) を、温度制御のためのジャケットおよび内部熱電対を装備した 3.8 L の反応装置に供給する。この反応装

50

置へ供給された溶媒は、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプが、溶媒流量および反応装置に対する圧を制御する。ポンプの排出の際に、側流をとって触媒および共触媒 1 注入ラインおよび反応装置攪拌のためのフラッシュフローを設ける。これらのフローは、Micro-Motion マスフローメーターによって測定して、制御バルブによって、またはニードルバルブの手動調節によって制御する。残りの溶媒を、1-オクテン、エチレンおよび水素（用いる場合）と併せて、反応装置に供給する。マスフローコントローラーを用いて、必要に応じて反応装置に水素を供給する。溶媒／モノマー溶液の温度は、反応装置に入れる前、熱交換器の使用によって制御する。この流れを反応装置の底に入れる。触媒成分溶液を、ポンプおよびマスフローメーターを用いて測定して、触媒フラッシュ溶媒と併せ、そして反応装置の底に入れる。その反応装置を激しく攪拌しながら 500 psig (3.45 MPa) で液体を満たして反応させる。生成物を反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。反応装置からの全ての出口ラインは蒸気トレースおよび絶縁が施されている。重合は、任意の安定化剤または他の添加物とともに出口ラインに少量の水を添加すること、および静的ミキサーを通じた混合物の通過によって停止させる。次いで、この生成物の流れを、脱揮の前に熱交換器を通過させることによって加熱する。ポリマー生成物は、脱揮押出機および水冷ペレタイザーを用いる押出によって回収する。プロセスの詳細および結果は表 2 に含まれる。選択されたポリマーの特性を表 3 に提供する。

【表 2】

表 2 例示的なポリマーの調製のためのプロセスの詳細

実施例	C ₈ H ₁₆ kg/時間	溶媒 kg/時間	H ₂ sccm ¹	T °C	触媒 Al ² ppm	触媒 Al ¹ 流量 kg/時間	触媒 B2 ³ ppm	B2 流量 kg/時間	DEZ 濃度 %	DEZ 流 量 kg/時間	共触媒 濃度 ppm	共触媒 流量 kg/時間	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	ポリマー 速度 ⁵ kg/時間	変換 % ⁶	固体 % ⁷	効率 ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	22.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	531	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	16.0

* 比較、本発明の例ではない

¹ 標準 cm³/分

² [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド][2-イソプロピルフェニル(α-ナフタレン-2-ジイル(6-ヒロジノ-2-ジイル)メタン)]ナフエニルジメチル

³ ビス(1-(2-メチルクロキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(1-ブチル)フェニル)イミド]ジメコニルジベンジル

⁴ 反応装置中のモル比

⁵ ポリマー生成速度

⁶ 反応装置中のエチン変換パーセント

⁷ 効率、kg ポリマー/g M(式中、g M = g Hf + g Z)

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3 例示的なポリマーの特性

実施例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn g/mol	Mw/Mn	融解熱 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	Tm-T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF t _{0.5} 面積 (°-秒/ト)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

10

20

30

40

50

【0147】

得られたポリマーは、前の実施例と同様に、DSCおよびATREFによって試験される。

結果は以下のとおりである：

【0148】

実施例5のポリマーのDSC曲線は、60.0 J/gの融解熱で119.6℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、47.6℃で最高のピークを示し、59.5パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは72.0℃である。

【0149】

実施例6のポリマーのDSC曲線は、60.4 J/gの融解熱で115.2℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、44.2℃で最高のピークを示し、62.7パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは71.0℃である。

【0150】

実施例7のポリマーのDSC曲線は、69.1 J/gの融解熱で121.3℃の融点を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、49.2℃で最高のピークを示し、29.4パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは72.1℃である。

【0151】

実施例8のポリマーのDSC曲線は、67.9 J/gの融解熱で123.5℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、80.1℃で最高のピークを示し、12.7パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは43.4℃である。

【0152】

実施例9のポリマーのDSC曲線は、73.5 J/gの融解熱で124.6℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、80.8℃で最高のピークを示し、16.0パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは43.8℃である。

【0153】

実施例10のポリマーのDSC曲線は、60.7 J/gの融解熱で115.6℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、40.9℃で最高のピークを示し、52.4パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは74.7℃である。

【0154】

実施例11のポリマーについてのDSC曲線は、70.4 J/gの融解熱で113.6℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、25.2パーセントのピーク面積で39.6℃で最高のピークを示す。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは74.1℃である。

【0155】

実施例12のポリマーについてのDSC曲線は、48.9 J/gという融解熱で113.2℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、30℃以上のピークを示さない。(従って、さらなる計算の目的のためのT_{crystaf}は30℃に設定する)。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは83.2℃である。

【0156】

実施例13のポリマーのDSC曲線は、49.4 J/gの融解熱で114.4℃の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、33.8℃で最高のピークを示し、7.7パーセントのピーク面積である。DSC T_mとT_{crystaf}との間のΔは84.4℃である。

【0157】

実施例 14 のポリマーの D S C 曲線は、127.9 J/g の融解熱で 120.8 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、72.9 °C で最高のピークを示し、92.2 パーセントのピーク面積である。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 47.9 °C である。

【0158】

実施例 15 のポリマーの D S C 曲線は、36.2 J/g の融解熱で 114.3 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、32.3 °C で最高のピークを示し、9.8 パーセントのピーク面積である。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 82.0 °C である。

【0159】

実施例 16 のポリマーの D S C 曲線は、44.9 J/g の融解熱で 116.6 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、48.0 °C で最高のピークを示し、65.0 パーセントのピーク面積である。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 68.6 °C である。

【0160】

実施例 17 のポリマーについての D S C 曲線は、47.0 J/g の融解熱で 116.0 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、56.8 パーセントのピーク面積で 43.1 °C で最高のピークを示す。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 72.9 °C である。

【0161】

実施例 18 のポリマーについての D S C 曲線は、141.8 J/g という融解熱で 120.5 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、70.0 °C で最高のピークを示し、94.0 パーセントのピーク面積である。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 50.5 °C である。

【0162】

実施例 19 のポリマーの D S C 曲線は、174.8 J/g の融解熱で 124.8 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、79.9 °C で最高のピークを示し、87.9 パーセントのピーク面積である。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 45.0 °C である。

【0163】

比較 D のポリマーについての D S C 曲線は、31.6 J/g の融解熱で 37.3 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、30 °C 以上のピークを示さない。これらの値の両方とも、低密度である樹脂と一致する。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 7.3 °C である。

【0164】

比較 E のポリマーについての D S C 曲線は、179.3 J/g の融解熱で 124.0 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、79.3 °C で最高のピークを示し、94.6 パーセントのピーク面積である。これらの値の両方とも、高密度である樹脂と一致する。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 44.6 °C である。

【0165】

比較 F のポリマーについての D S C 曲線は、90.4 J/g の融解熱で 124.8 °C の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、77.6 °C で最高のピークを示し、19.5 パーセントのピーク面積である。2つのピークの間の隔たりは、高結晶性ポリマーと低結晶性ポリマーの両方の存在と一致する。D S C T_m と T c r y s t a f との間の Δ は 47.2 °C である。

【0166】

物理的特性試験

ポリマーサンプルは、物理的特性、例えば、T M A 温度試験によって証明されるような高温耐性の特性、ペレットブロックキング強度、高温回復、高温圧縮永久ひずみ、および

10

20

30

40

50

貯蔵弾性率 G' (25℃) / G' (100℃) について評価される。いくつかの市販のポリマーが、試験に含まれる：比較 G^* は実質的に線状のエチレン／1－オクテンコポリマー（AFFINITY（登録商標）、The Dow Chemical Company から入手可能）であり、比較 H^* は、エラストマーで、実質的には線状のエチレン／1－オクテンコポリマー（AFFINITY（登録商標）EG8100、Dow Chemical Company から入手可能）であり、比較 I は、実質的には線状のエチレン／1－オクテンコポリマー（AFFINITY（登録商標）PL1840、The Dow Chemical Company から入手可能）であり、比較 J は、水素化スチレン／ブタジエン／スチレントリブロックコポリマー（KRATON（商標）G1652、KRATON Polymers から入手可能）であり、比較 K は、熱可塑性加硫物（TPV、架橋されたエラストマーをその中に分散して含むポリオレフィン混合物）。結果は表 4 に示す。

10

【表 4】

表 4 高温機械的特性

実施例	TMA-1mm 針入 (℃)	ヘレットブロック強度 lb/ft ² (kPa)	G' (25℃)/ G' (100℃)	300%ひずみ回復 (80℃) (パーセント)	圧縮永久ひずみ (70℃) (パーセント)
D*	51	-	9	失敗	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141(6.8)	9	失敗	100
5	104	0(0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失敗	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0(0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G^*	75	463(22.2)	89	失敗	100
H^*	70	213(10.2)	29	失敗	100
I^*	111	-	11	-	-
J^*	107	-	5	失敗	100
K^*	152	-	3	-	40

20

30

【0167】

40

表 4 では、比較 F （触媒 $A1$ および $B1$ を用いる同時の重合から生じる 2 つのポリマーの物理的な混合物である）は、約 70℃ という 1 mm 針入温度であるが、実施例 5～9 は、100℃ 以上の 1 mm 針入温度を有する。さらに実施例 10～19 は全てが、85℃ より高い 1 mm 針入温度を有し、ほとんどが、90℃ を超えるかまたはさらには 100℃ より高い 1 mm の TMA 温度を有する。これによって、新規なポリマーは、物理的な混合物に比較して、より高い温度でより良好な寸法安定性を有することが示される。比較 J （市販の SEBS）は、約 107℃ という良好な 1 mm の TMA 温度を有し、ただし、これは約 100 パーセントという極めて乏しい（高温 70℃）圧縮永久ひずみを有し、そしてまた高温（80℃）300 パーセントひずみ回復の間に回復できない（サンプルが壊れた）。従って、例示されたポリマーは、いくつかの市販の高性能の熱可塑性エラストマーにお

50

いてでさえ得ることができない特性の固有の組み合わせを有する。

【0168】

同様に、表4は、本発明のポリマーについて、6以下という低い（良好な）貯蔵弾性率比 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ を示すが、物理的混合物（比較F）は、9という貯蔵弾性率比を有し、そして同様の密度のランダムなエチレン／オクテンコポリマー（比較G）は、1桁大きい貯蔵弾性率比を有する（89）。ポリマーの貯蔵弾性率比はできるだけ1に近いことが所望される。このようなポリマーは比較的溫度によって影響されないし、このようなポリマーから作製される二次加工品は、広範な溫度範囲にわたって有用に使用され得る。低い貯蔵弾性率比および溫度獨立性のこの特徴は、エラストマーの用途において、例えば、感圧粘着剤配合物において、特に有用である。

10

【0169】

表4のデータによってまた、本発明のポリマーが改善されたペレットブロッキング強度を保有することが実証される。詳細には、実施例5は、0MPaというペレットブロッキング強度を有し、このことは、このポリマーが、かなりのブロッキングを示す比較Fおよび比較Gに比較して、試験された条件下で自由流動することを意味する。ブロッキング強度は、重要である。なぜなら、大きいブロッキング強度を有するポリマーの貨物輸送は、貯蔵または出荷（shipping）の際に生成物同士のくっつきまたは粘着を生じ、取り扱いの特性が劣る。

【0170】

本発明のポリマーの高温（70℃）圧縮永久ひずみは一般に良好であって、このことは一般に約80パーセント未満、好ましくは約70%未満、そして特に約60パーセント未満を意味する。対照的に、比較F、G、HおよびJは全てが、100パーセントという70℃圧縮永久ひずみを有する（最大可能値、回復がないことを示す）。ガスケット（gaskets）、窓枠、Oリングなどのような用途には、良好な高温圧縮永久ひずみ（低い数値）が特に必要である。

20

【表 5】

表 5 外界温度機械特性

実施例	屈曲弾 性率 (MPa)	引張弾 性率 (MPa)	引張強度 (MPa) ¹	破断点 伸度 (%)	引張強度 (MPa)	破断点 伸度 (%)	磨耗・容積 減少 (mm ³)	引張ノッ チ付引裂 強度 (mJ)	100% ひずみ回復 21℃ (°-セント)	300% ひずみ回復 21℃ (°-セント)	150% ひずみでの 収縮応力 (kPa)	圧縮永久 ひずみ 21℃ (°-セント)	50% ひずみでの 応力緩和 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	s -	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

¹ 51cm/分で試験² 38℃で12時間測定

10

20

30

40

50

【0171】

表5は、新規なポリマーについての機械的特性について、そして周囲温度での種々の比較ポリマーについての結果を示す。本発明のポリマーは、ISO 4649に従って試験した場合、極めて良好な耐摩耗性を有することが示され得、これは一般に、約90mm³未満、好ましくは約80mm³未満、そして特に、約50mm³未満という容積減少を示す。この試験では、数が大きいほど、大きい容積減少を示し、そして結果として低い耐摩耗性を示す。

【0172】

本発明のポリマーの引張ノッチ付引裂強度によって測定した引裂強度は一般に、表5に示されるように、1000mJ以上である。本発明のポリマーの引裂強度は、3000mJ程度の高さ、または5000mJ程度の高さであってさえよい。比較ポリマーは一般に、750mJ以下の引裂強度を有する。

10

【0173】

表5によってまた、本発明のポリマーが、いくつかの比較サンプルよりも150パーセントひずみでより良好な収縮応力を有する（より高い収縮応力値によって実証される）ことが示される。比較対象の実施例F、GおよびHは、400kPa以下という150パーセントひずみでの収縮応力値を有するが、本発明のポリマーは、500kPa（実施例11）から約1100kPa（実施例17）程度の高さという150パーセントひずみでの収縮応力値を有する。150パーセント収縮応力値よりも高い値を有するポリマーは、弾性を有する用途、例えば、弾性の繊維および織布、特に不織布にかなり有用である。他の用途としては、オムツ、衛生および医療用衣類ウエストバンドの用途、例えば、タブおよび弾性バンドが挙げられる。

20

【0174】

表5によってまた、応力緩和（50パーセントひずみ）がまた、例えば、比較Gに対して比較した場合、本発明のポリマーについて改善される（少ない）ことが示される。応力緩和が低いとは、ポリマーがその力を、長期間にわたって体温の弾性特性の保持が所望される、オムツおよび他の衣類のような用途において、より良好に保持しているということを意味する。

光学的試験

【表 6】

実施例	内部のくもり (ハート)	透明度 (ハート)	45°光沢 (ハート)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

表 6 ポリマーの光学特性

【0175】

表 6 に報告される光学的特性は、実質的に配向性を欠く圧縮成形フィルムに基づく。ポリマーの光学的な特性は、重合において使用される可逆的連鎖移動剤の量の変動から生じる、結晶化サイズにおけるバリエーションに起因して広範な範囲で変化し得る。

【0176】

マルチブロックコポリマーの抽出

実施例 5、7 のポリマーおよび比較 E のポリマーの抽出研究を行う。この実験では、ポリマーサンプルは、ガラス円筒濾紙 (glass fritted extraction thimble) に秤量して、Kumagawa 型の抽出機 (extractor) に取り付ける。サンプルを含む抽出機を窒素でパージして、500 mL の丸底フラスコに 350 mL のジエチルエーテルを充填する。次いでフラスコをこの抽出機に適合させる。エーテルを攪拌しながら加熱する。エーテルが円筒濾紙に凝縮し始める時点を書き留めて、抽出は窒素下で 24 時間進行させる。この時点では、加熱を停止して、溶液を冷却させる。抽出機中に残っている全てのエーテルをフラスコに戻す。フラスコ中のエーテルを周囲温度で減圧下でエバポレートして、得られた固体を窒素でパージ乾燥 (purged dry) させる。残渣をヘキサンの連続的な洗浄を用い

て秤量ボトルに移す。次いで、併せたヘキサン洗浄液を別の窒素パージでエバポレートさせて、残渣を40℃において一晚減圧下で乾燥させる。抽出機中に残留するエーテルを窒素でパージ乾燥させる。

【0177】

次いで350mLのヘキサンを充填した第二の清浄な丸底フラスコを、この抽出機に接続する。円筒濾紙中でヘキサンの凝縮に最初に気付いた後、ヘキサンを攪拌しながら加熱還流して、還流下で24時間維持する。次いで加熱を停止して、フラスコを冷却させる。抽出機中に残っているヘキサンをフラスコに戻す。そのヘキサンを周囲温度で減圧下でのエバポレーションによって除去して、フラスコ中に残っている残渣を連続的なヘキサン洗浄を用いて秤量ボトルに移す。フラスコ中のヘキサンを窒素パージによってエバポレートして、その残渣を40℃で一晚減圧下で乾燥させる。

10

【0178】

抽出後に円筒濾紙中に残っているポリマーサンプルを、円筒濾紙から秤量ボトルに移して、40℃で一晚減圧乾燥する。結果は表7に含まれる。

【表 7】

表 7

サンプル	重量 (g)	エーテル 可溶性	エーテル可溶性 (%)	C8 モルパーセント ¹	ヘキサン可溶性 (g)	ヘキサン可溶性 (%)	C8 モルパーセント ¹	残留 C8 モルパーセント ¹
化合物 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
実施例 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
実施例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ ¹³C NMR によって決定される

10

20

30

40

50

【0179】

さらなるポリマーの実施例19A～J、連続的溶液重合、触媒A1／B2＋DEZ

実施例19A～Iについて

連続的な溶液重合は、コンピューター制御の十分混合された反応装置中で行う。精製された混合アルカン溶媒（Exxon Mobil, Inc. から入手可能なIsopar（商標）E）、エチレン、1-オクテンおよび水素（用いる場合）を併せて、27ガロンの反応装置に供給する。反応装置への供給はマスフローコントローラーによって測定する。供給流の温度は、反応装置に入る前のグリコール冷却熱交換器の使用によって制御する。触媒成分溶液は、ポンプおよびマスフローメーターを用いて測定する。反応装置は、約550psigの圧力で液体を満たして反応させる。反応装置を出る際に、水および添加物をポリマー溶液に注入する。この水は触媒を加水分解し、そして重合反応を終わらせる。次いで、リアクター後の溶液を2段階の脱揮のために調製物中で加熱する。溶媒および未反応のモノマーを脱揮プロセスの間に取り出す。このポリマー融解液を、水中ペレット切断のためにダイスにポンピングする。

10

【0180】

実施例19Jについて

連続的な溶液重合は、内部スターラーを装備したコンピューター制御のオートクレーブ反応装置で行う。精製された混合アルカン溶媒（Exxon Mobil Inc. から入手可能なIsopar（商標）E）、エチレン2.70ポンドs／時間（1.22kg／時間）、1-オクテンおよび水素（用いる場合）を、温度制御のためのジャケットおよび内部熱電対を装備した3.8Lの反応装置に供給する。この反応装置へ供給された溶媒は、マスフローコントローラーによって測定される。変速ダイヤフラムポンプが、溶媒流速および反応装置に対する圧を制御する。ポンプの排出の際に、側流をとって触媒および共触媒注入ラインおよび反応装置攪拌のためのフラッシュフローを設ける。これらのフローは、Micro-Motionマスフローメーターによって測定して、制御バルブによって、またはニードルバルブの手動調節によって制御する。得られた溶媒を、1-オクテン、エチレンおよび水素（用いる場合）と併せて、反応装置に供給する。マスフローコントローラーを用いて、必要な場合反応装置に水素を供給する。溶媒／モノマー溶液の温度は、反応装置に入れる前、熱交換器の使用によって制御される。この流れを反応装置の底に入れる。触媒成分溶液を、ポンプおよびマスフローメーターを用いて測定して、触媒フラッシュ溶媒と併せ、そして反応装置の底に入れる。その反応装置を激しく攪拌しながら500psig（3.45MPa）で液体を満たして反応させる。生成物を反応装置の頂部の出口ラインから取り出す。反応装置からの全ての出口ラインを蒸気で追跡して遮断する。重合は、任意の安定化剤または他の添加物とともに出口ラインに少量の水を添加すること、および静的ミキサーを通じた混合物の通過によって停止させる。次いで、この生成物の流れを、脱揮の前に熱交換器を通過させることによって加熱する。ポリマー生成物は、脱揮押出機および水冷ペレタイザーを用いる押出によって回収する。

20

30

【0181】

プロセスの詳細および結果は表8に含まれる。選択されたポリマーの特性を表9A～Cに提供する。

40

【0182】

表9Bでは、本発明の実施例19Fおよび19Gは、500%伸長後、ほぼ65～70%のひずみという低い直後残留ひずみを示す。

【表 8】

表 8 重合条件

実施例	C ₃ H ₄ ポンド /時間	C ₃ H ₆ ポンド /時間	溶媒 ポンド /時間	H ₂ sccm ¹	T °C	触媒 A1			触媒 B2			DEZ 濃度 重量%	DEZ 流量 ポンド /時	共触媒 1 濃度 ppm	共触媒 1 流量 ポンド /時	共触媒 2 濃度 ppm	共触媒 2 流量 ポンド /時	ポ ⁵ リマー 中の [Zn] ⁴ ppm	ポ ⁵ リマー 速度 ⁵ ポンド/時	変換 ⁶ 重量%	ポ ⁵ リマー 重量%	効率 ⁷
						触媒 A1 ² 濃度 ppm	流量 ポンド/ 時	触媒 B2 ³ 濃度 ppm	流量 ポンド/ 時													
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297		
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295		
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293		
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280		
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288		
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319		
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333		
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312		
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275		
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

1 標準 cm³/分

2 [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)アミド)-2-イソプロピル-4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピリジン]ハニカミ⁵メチル

3 ヒース(1-(2-メチルクロキシル)エチル)2-キソイル-3,5-ジ(1-ブチル)アニル(1,1)ジ⁵ハニカミ⁵メチル

4 マスハラスによって計算した最終生成物中の ppm

5 ポリマー生成速度

6 反応装置中のエチン変換の重量パーセント

7 効率,kg ポリマー/g Me、ここで M(g)=Hf(g)+Z.(g)である。

10

20

30

40

50

【表 9】

表 9 A ホリマーの物理的特性

実施例	密度 (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	融解熱 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	Tm-T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF ビーム面積 (重量%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

10

20

30

40

50

【表 1 0】

表 9 B 圧縮成形されたフィルムのパリマー物理的特性

実施例	密度 (g/cm ³)	メルトインデックス (g/10 分)	100%のひずみの後の 直後残留ひずみ (%)	300%のひずみの後の 直後残留ひずみ (%)	500%のひずみの後の 直後残留ひずみ (%)	100%後の回復 (%)	300%後の回復 (%)	500%後の回復 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	-	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	-	87	-

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表 9 C 例示的なポリマーについての平均ブロックインデックス¹

実施例	Zn/C ₂ ²	平均 BI
ポ [®] リマー F	0	0
ポ [®] リマー 8	0.56	0.59
ポ [®] リマー 19a	1.3	0.62
ポ [®] リマー 5	2.4	0.52
ポ [®] リマー 19b	0.56	0.54
ポ [®] リマー 19h	3.15	0.59

1. 種々のポ[®]リマーについてのブロックインデックスの計算に関するさらなる情報は、Colin L.P.Shan,Lonnie Hazlitt,et al.の名前で2006年3月15日に提出され、そしてその開示が全体として本明細書において参照によって援用される Dow Global Technologies Inc.に譲渡された、「Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers」と題される、米国特許出願番号_____ (判明時に挿入する)に開示される。
2. $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 供給流量} * Zn \text{ 濃度} / 1000000 / Zn \text{ の Mw}) / (\text{総エチレン供給流量} * (1\text{-分画のエチレン変換率} / \text{エチレンの Mw}) * 1000$ 。「Zn/C₂*1000」における「Zn」は、重合プロセスにおいて用いられるジエチル亜鉛(「DEZ」)中の亜鉛の量をいい、そして「C2」とは、重合プロセスで用いられるエチレンの量をいうことに注意のこと。

【0183】

官能化エチレン／ α -オレフィン共重合体

上記で開示されたマルチブロックオレフィン共重合体は、例えば、グラフト、水素化、ナイトレン挿入反応、または他の官能化反応、例えば当業者に公知の反応によって改変され得る。好ましい官能化は、遊離ラジカル機構を用いるグラフト反応である。

【0184】

種々の完全にグラフト可能な種がポリマーに対して、個々にまたは比較的短いグラフトとして結合され得る。これらの種としては、各々が少なくとも1つのヘテロ原子を含む不飽和分子が挙げられる。これらの種としては、限定はしないが、無水マレイン酸、ジブチルマレイン酸、ジシクロヘキシルマレイン酸、ジイソブチルマレイン酸、ジオクタデシルマレイン酸、N-フェニルマレイミド、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水プロモマレイン酸、無水クロロマレイン酸、無水ナディク酸、無水メチルナディク酸、無水アルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、ジエチルフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸およびそれぞれのエステル、イミド、塩、ならびにそれらのディールス-アルダー付加体が挙げられる。これらの種はまたシラン化合物も含む。

【0185】

シランクラスの物質の完全にグラフト可能な種は、ポリマーに対して、個々に、または比較的短いグラフトとして結合され得る。これらの種としては、限定はしないが、ビニルアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリオキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシランなどが挙げられる。一般には、このクラスの物質としては、限定はしないが、加水分解性の基、例えば、ケイ素に結合された、アルコキシ、アシルオキシまたはハライド基が挙げられる。このクラスの物質としてはまた、非加水分解性基、例えば、ケイ素に結合された、アルキルおよびシロキシ基が挙げられる。

【0186】

他の完全にグラフト可能な種は、ポリマーに対して、個々に、または短一対一より長いグラフトとして結合され得る。これらの種としては、限定はしないが、メタクリル酸；アクリル酸；アクリル酸のディールス-アルダー付加体；メチル、エチル、ブチル、イソブチル、エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、ヒドロキシエチルおよびジメチルアミノエチルを含むメタクリレート；メチル、エチル、ブチル、イソブチル、エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、およびヒドロキシエチルを含むアクリレート；グリシジルメタクリレート；トリアルコキシシランメタクリレート、例えば、3-(メタクリルオキシ)プロピルトリメトキシシランおよび3-(メタクリルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、メタクリルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン；アクリロニトリル；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン；スチレン； α -メチルスチレン；ビニルトルエン；ジクロロスチレン；N-ビニルピロリジノン、ビニルアセテート、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシメチルトリアルコキシシランおよび塩化ビニルが挙げられる。

【0187】

少なくとも1つの上記の種を含む完全にグラフト可能な種の混合物は、実施例に例示されるように、スチレン／無水マレイン酸およびスチレン／アクリロニトリルとともに用いられてもよい。

【0188】

熱的なグラフトのプロセスが反応のための1方法であるが、他のグラフトプロセス、例えば、種々の形態の照射、e-ビームまたは酸化還元ラジカル生成を含む、光開始(photo initiation)が用いられてもよい。

【0189】

本明細書に開示される官能化共重合体はまた、限定はしないが、過酸化物-、シラン-、イオウ-、放射線-またはアジドベースの硬化システム(azide-based cure systems)を含む、種々の鎖伸長または架橋プロセスによって改変されてもよい。種々の架橋技術の詳細な説明は、米国特許第5,869,591号および同第5,977,271号に記載されており、その両

方がその全体が参照によって本明細書に援用される。

【0190】

適切な硬化剤としては、過酸化物、フェノール、アジド、アルデヒドーアミン反応生成物、置換尿素、置換グアニジン；置換キサントート；置換ジチオカルバマート；イオウ含有化合物、例えば、チアゾール、イミダゾール、スルフェナミド、チウラムジスルフィド、パラキノンジオキシム、ジベンゾパラキノンジオキシム、イオウ；およびそれらの組み合わせを挙げてもよい。元素のイオウは、ジエン含有ポリマーの架橋剤として用いられ得る。

【0191】

ある実施形態では、例えば、シラングラフトの系では、架橋は、架橋触媒で促進され得、そしてこの機能を提供する任意の触媒が、本発明で用いられ得る。これらの触媒は一般に、酸および塩基、特に有機塩基、カルボン酸およびスルホン酸、ならびに有機チタン酸塩、有機ジルコン酸塩を含む有機金属化合物、ならびに鉛、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛およびスズの錯体またはカルボン酸塩を含む。ジブチリンジラウレート、ジオクチルチンマレイン酸、ジブチリンジアセテート、ジブチリンジオクトエート、酢酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、カプロン酸亜鉛、ナフテン酸コバルトなどが、適切な架橋触媒の例である。

【0192】

化学的な架橋剤を使用するのではなく、架橋は、放射線の使用によって、または電子ビームの使用によって達成されてもよい。有用な放射線タイプとしては、紫外線（UV）または可視の放射線、β線、γ線、X線または中性子線が挙げられる。放射線は、組み合わせて架橋し得るポリマーラジカルを生成することによって架橋を達成すると考えられる。

【0193】

熱、湿気硬化および放射線工程の組み合わせを用いる二重の硬化系（dual cure system）が有効に使用され得る。二重硬化系は、米国特許第5,911,940号および同第6,124,370号に開示されており、これはその全体が参照によって本明細書に援用される。例えば、過酸化物架橋剤をシラン架橋剤と組み合わせて；過酸化物架橋剤を放射線と組み合わせて；またはイオウ含有架橋剤をシラン架橋剤と組み合わせて、使用することが所望されてもよい。

【0194】

官能化はまた、末端不飽和基（例えば、ビニル基）または内部不飽和基で、このような基がポリマーに存在する場合、生じる場合がある。このような官能化としては、限定はしないが、水素化、ハロゲン化（例えば、塩素化）、オゾン化、水酸化、スルホン化、カルボキシル化、エポキシ化およびグラフト反応が挙げられる。任意の官能基、例えば、ハロゲン、アミン、アミド、エステル、カルボン酸、エーテル、シラン、シロキサンなど、または官能性の不飽和化合物、例えば、無水マレイン酸が、公知の化学を介して末端または内部の不飽和にわたって添加され得る。他の官能化方法としては、以下の、「Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers」と題される、米国特許第5,849,828号、「Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene」と題される、同第5,814,708号、および「Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof」と題される、同第5,717,039号に開示される方法が挙げられる。これらの特許の各々は、その全体が、本明細書において、参照によって援用される。

【0195】

グラフト反応を開始するために有用な遊離ラジカルイニシエータ

とりわけアゾ含有化合物、カルボン酸ペルオキシ酸およびペルオキシエステル、アルキルヒドロペルオキシドおよびジアルキルおよびジアシルペルオキシドを含む遊離ラジカルを形成するために分解することによってグラフト反応を開始し得る化合物のいくつかのタイプがある。これらの化合物およびそれらの特性の多くが記載されている（Reference: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. 「Polymer Handbook」 4th ed., Wiley, New York, 1

10

20

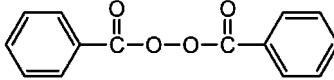
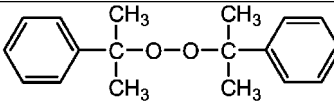
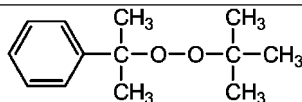
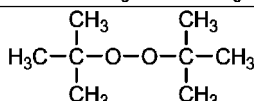
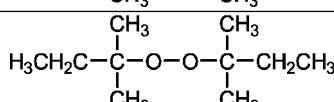
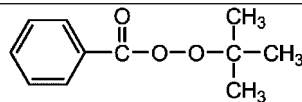
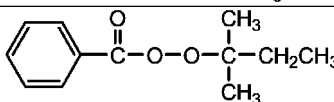
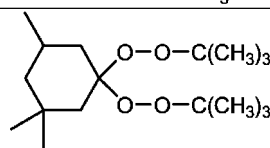
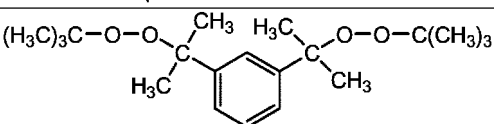
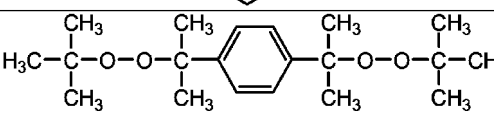
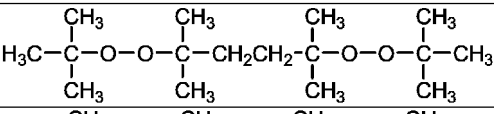
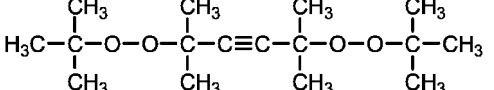
30

40

50

999, Section II, pp1-76)。イニシエータの分解によって形成されて酸素ベースのフリーラジカルになる種が好ましい。このイニシエータは、カルボン酸ペルオキシエステル、ポリオキシケタール、ジアルキルペルオキシドおよびジアシルペルオキシドから選択されることがより好ましい。ポリマーの構造を改変するために通常用いられる、より好ましいイニシエータのいくつかは、以下に列挙される。下に示されるのはまた、それぞれの化学構造および理論的なラジカル収量である。この理論的なラジカル収量は、イニシエータの1モルあたりに生成される遊離ラジカルの理論的な数である。

【表 1 2】

イニシエータの名称	イニシエータの構造	理論的なラジカル収量
ベンゾイルペルオキシド		2
ラウロイルペルオキシド	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
ジクミルペルオキシド		2
t-ブチル α-クミルペルオキシド		2
ジ-t-ブチルペルオキシド		2
ジ-t-アミルペルオキシド		2
t-ブチルペルオキシベンゾエート		2
t-アミルペルオキシベンゾエート		2
1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン		4
α,α'-ビス(t-ブチルペルオキシ)-1,3-ジイソプロピルベンゼン		4
α,α'-ビス(t-ブチルペルオキシ)-1,4-ジイソプロピルベンゼン		4
2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン		4
2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン		4

【0196】

無水マレイン酸官能化オレフィン共重合体

上記で開示されたマルチブロックオレフィン共重合体は、例えば、無水マレイン酸とグ

ラフトすることによって改変され得る。このグラフトされた無水マレイン酸オレフィン共重合体は、少量の加水分解生成物および／または他の誘導体を含んでもよいし、含まなくてもよい。一実施形態では、このグラフトされたマレイン酸無水物オレフィン共重合体は、約1～7、好ましくは1.5～6、そしてより好ましくは2～5の分子量分布を有する。全ての個々の値および約1～7のサブレンジが本明細書に含まれ、そして本明細書に開示される。

【0197】

別の実施形態では、グラフトされた無水マレイン酸オレフィン共重合体は、0.855 g/cc～0.955 g/cc、好ましくは0.86 g/cc～0.90 g/cc、そしてより好ましくは0.865 g/cc～0.895 g/ccの密度を有する。全ての個々の値およびサブレンジ0.84 g/cc～0.955 g/ccが本明細書に含まれ、そして本明細書に開示される。

10

【0198】

別の実施形態では、グラフト反応において用いられる無水マレイン酸の量は10 phr以下（百分率、オレフィン共重合体の重量に基づく）、好ましくは5 phr未満、そしてより好ましくは0.5～10 phr、そしてさらに好ましくは0.5～5 phrである。0.05 phr～10 phrの全ての個々の値およびサブレンジが本明細書に含まれ、かつ本明細書に開示される。

【0199】

別の実施形態では、グラフト反応に用いられるイニシエータの量は、100 gのオレフィン共重合体あたり10 mmol以下のラジカル、好ましくは100 gのオレフィン共重合体あたり6 mmol以下のラジカル、そしてより好ましくは、100 gのオレフィン共重合体あたり3 mmol以下のラジカルである。100 gのオレフィン共重合体あたり0.01 mmol～10 mmolのラジカルの全ての個々の値およびサブレンジが本明細書に含まれ、かつ本明細書に開示される。

20

【0200】

別の実施形態では、ポリオレフィン鎖にグラフトされる無水マレイン酸構成要素の量は、滴定分析、FTIR分析、または任意の他の適切な方法によって決定される場合、0.05重量パーセントを超える（オレフィン共重合体の重量に基づいて）。さらなる実施形態では、この量は、0.25重量パーセントより大きく、そしてさらに別の実施形態では、この量は、0.5重量パーセントより大きい。好ましい実施形態では、0.5重量%～2.0重量%の無水マレイン酸がグラフトされる。0.05重量%を超える全ての個々の値およびサブレンジが、本発明の範囲内とみなされ、かつ本明細書に開示される。

30

【0201】

無水マレイン酸、および多くの他の不飽和ヘテロ原子含有種が、任意の従来の方法によって、代表的には、遊離ラジカルイニシエータ、例えば、過酸化物およびアゾクラス化合物などの存在下で、または電離放射線によって、ポリマーにグラフトされ得る。有機イニシエータが好ましく、例えば、任意の1つの過酸化物イニシエータ、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ラウリルペルオキシドおよびtert-ブチルペルアセテートが好ましい。適切なアゾ化合物は、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)である。有機イニシエータは、異なる温度で種々の反応性を有し、そしてグラフトのために種々のタイプの遊離ラジカルを生成し得る。当業者は、グラフト条件に必要な場合、適切な有機イニシエータを選択し得る。

40

【0202】

イニシエータの量およびタイプ、無水マレイン酸の量、ならびにグラフトプロセスにおいて使用される温度、時間、剪断、環境、添加物、希釈剤などを含む反応条件は、マレイ

50

ン酸ポリマーの最終構造に影響し得る。例えば、グラフトポリマーにグラフトされた無水マレイン酸／無水コハク酸の程度、それらのオリゴマー、および、加水分解生成物を含むそれらの誘導体は、上述の事項によって影響され得る。さらに、分岐の程度およびタイプ、ならびに架橋の量がまた、反応条件および濃度によって影響され得る。一般には、マレイン化 (maleation) プロセスの間の架橋は最小化されることが好ましい。ベースのオレフィン共重合体の組成はまた、マレアートされる (maleated) ポリマーの最終構造においてある役割を果たし得る。得られた構造は、次に、特性および最終生成物の用途に影響する。代表的には、使用されるイニシエータおよび無水マレイン酸の量は、各々が官能化ポリマーおよびその引き続く使用のために必要な、所望のレベルのマレイン化および所望のメルトフローを提供するために決定される量を超えない。

10

【0203】

グラフト反応は、ポリマー骨格に対してグラフトを最大化し、かつ副反応、例えば、オレフィン共重合体にグラフトされないグラフト剤のホモポリマー化を最小化する条件下で行われるべきである。無水マレイン酸（および／またはその誘導体）のいくつかの画分は、オレフィン共重合体にグラフトされないことは珍しいことではなく、そして未反応のグラフト剤が最小化されることが一般には所望される。このグラフト反応は、融解液中、溶液中、固体状態、膨潤状態などで行われてもよい。マレイン化は、広範な種々の装置、例えば、限定はしないが、双軸スクリュウ押出機 (twin screw extruders)、単軸スクリュウ押出機 (single screw extruders)、ブラベンダー (Brabenders)、バッチ反応装置などで行われてもよい。

20

【0204】

本発明のさらなる実施形態は、他のカルボニル含有化合物とグラフトされたオレフィン共重合体を提供する。一実施形態では、これらのグラフトされたオレフィン共重合体は、グラフトされた無水マレイン酸オレフィン共重合体について上記されたのと同じかまたは類似の分子量分布および／または密度を有し得る。別の実施形態では、これらのグラフトされたオレフィン共重合体は、上記のような、グラフトされた無水マレイン酸オレフィン共重合体について用いられるのと同じかまたは同様の量のグラフト化合物およびイニシエータを用いて調製される。別の実施形態では、これらのグラフトされたオレフィン共重合体は、上記のような、グラフトされた無水マレイン酸についてと同じかまたは同様のレベルのグラフトされた化合物を含む。

30

【0205】

さらなるカルボニル含有化合物としては、限定はしないが、ジブチルマレイン酸、ジシクロヘキシルマレイン酸、ジイソブチルマレイン酸、ジオクタデシルマレイン酸、N-フェニルマレイミド、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ブロモマレイン酸、無水クロロマレイン酸、無水ナディク酸、無水メチルナディク酸、無水アルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、ジエチルフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、それらのエステル、それらのイミド、それらの塩、およびそれらのディールスーアルダー付加体が挙げられる。

【0206】

シラン官能化オレフィン共重合体

40

上記に開示されるマルチブロックオレフィン共重合体は、例えば、少なくとも1つのシラン化合物とのグラフトによって改変され得る。このグラフトされたシランオレフィン共重合体は、少量の加水分解生成物および／または他の誘導体を含んでもよいし、または含まなくてもよい。

【0207】

一実施形態では、このシラングラフトされたオレフィン共重合体は、約1～7、好ましくは1.5～6、より好ましくは2～5の分子量分布を有する。約1～7の全ての個々の値およびサブレンジは本明細書に含まれ、かつ本明細書に開示される。

【0208】

別の実施形態では、シラングラフトされたオレフィン共重合体は、0.855 g/c

50

c ~ 0.955 g/cc、そして好ましくは 0.86 g/cc ~ 0.90 g/cc、そしてより好ましくは 0.865 g/cc ~ 0.895 g/cc の密度を有する。0.84 g/cc ~ 0.955 g/cc の全ての個々の値およびサブレンジは本明細書に含まれ、かつ本明細書に開示される。

【0209】

別の実施形態では、グラフト反応で用いられるシランの量は、0.05 phr 以上（オレフィン共重合体の重量に基づく）、より好ましくは 0.5 phr ~ 6 phr、そしてより好ましくは 0.5 phr ~ 4 phr である。0.05 phr ~ 6 phr の全ての個々の値およびサブレンジが本明細書に含まれ、かつ本明細書に開示される。

【0210】

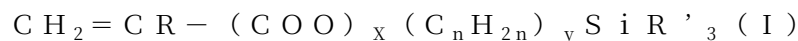
別の実施形態では、グラフト反応に用いられるイニシエータの量は、100 g のオレフィン共重合体あたり 4 mmol 以下のラジカル、好ましくは 100 g のオレフィン共重合体あたり 2 mmol 以下のラジカル、そしてより好ましくは、100 g のオレフィン共重合体あたり 1 mmol 以下のラジカルである。100 g のオレフィン共重合体あたり 0.01 mmol ~ 4 mmol のラジカルの全ての個々の値およびサブレンジが本明細書に含まれ、かつ開示される。

【0211】

別の実施形態では、ポリオレフィン鎖にグラフトされるシラン構成要素の量は、FTIR 分析、または他の適切な方法によって決定される場合、0.05 重量パーセント以上である（オレフィン共重合体の重量に基づいて）。さらなる実施形態では、この量は、0.5 重量パーセント以上であって、そしてさらなる実施形態では、この量は、1.2 重量パーセントより大きい。好ましい実施形態では、オレフィン共重合体にグラフトされるシラン構成要素の量は、0.5 重量% ~ 4.0 重量% である。0.05 重量% を超える全ての個々の値およびサブレンジが、本発明の範囲内とみなされ、かつ本明細書に開示される。

【0212】

適切なシランとしては、限定はしないが、一般式 (I) :



のシランが挙げられる。

【0213】

この式では、R は水素原子またはメチル基である；x および y は 0 または 1 であって、ただしこれは x が 1 である場合、y が 1 であるという条件下であり；n は 1 ~ 12 を含む、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり；そして各々の R' が独立して有機基であり、これには、限定はしないが、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、アリアルオキシ基（例えば、フェノキシ）、アラールオキシ基（例えば、ベンジルオキシ）、脂肪族または芳香族シロキシ基、芳香族アシルオキシ基、1 ~ 12 個の炭素原子を有する脂肪族アシルオキシ基（ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ）、アミノもしくは置換アミノ基（アルキルアミノ、アリアルアミノ）、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する低級アルキル基を含む。

【0214】

一実施形態では、シラン化合物は、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリアシルオキシシランまたはビニルトリクロロシランから選択される。さらに、オレフィン共重合体に効率的にグラフトするかおよび／または架橋する、任意のシランまたはシランの混合物は、本発明の実施において用いられ得る。適切なシランとしては、エチレン性不飽和ヒドロカルボニル基、例えば、ビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキセニルまたは γ-（メタ）アクリルオキシアリル基、および加水分解性基、例えば、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルボニルオキシまたはヒドロカルビルアミノ基またはハライドの両方を含む不飽和シランが挙げられる。加水分解性基の例としては、メトキシ、エトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロプリオニルオキシ、クロロおよびアルキルまたはアリアルアミノ基が挙げられる。好ましいシランは、ポリマー上にグラフトされ得る不飽和アルコキシシランである。これらのシランおよびそれらの調製方法は、全体が参照によ

10

20

30

40

50

て本明細書に援用されるMeverdenらの米国特許第5,266,627号にさらに詳細に記載される。好ましいシランとしては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート(γ-メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン)およびそれらの混合物が挙げられる。

【0215】

シランは、任意の従来の方法によって、代表的には、遊離ラジカルイニシエータ、例えば、過酸化物およびアゾ化合物などの存在下において、または電離放射線によってポリマーにグラフトされ得る。有機イニシエータ、例えば、過酸化物イニシエータのいずれか1つ、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾアート、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ラウリルペルオキシドおよびtert-ブチルペルアセテートが好ましい。適切なアゾ化合物は2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)である。

10

【0216】

使用されるイニシエータおよびシランの量は、シラングラフトポリマーの最終構造、例えば、グラフトポリマーにおけるグラフトの程度、および硬化されたポリマーにおける架橋の程度などに影響することになる。得られた構造が次に、最終産物の物理的および機械的な特性に影響することになる。代表的には、使用されるイニシエータおよびシランの量は、所望のレベルの架橋およびポリマー中の得られた特性を得るように決定される量を超えない。

20

【0217】

グラフト反応は、ポリマー骨格に対するグラフトを最大化し、かつ副反応、例えば、ポリマーにグラフトされないグラフト剤のホモ重合を最小化する条件下で行われるべきである。いくつかのシラン剤は、分子構造、低反応性および/または他の理由における立体的な特徴に起因して、受けるホモ重合が最小であるか、またはホモ重合を受けない。

【0218】

シラン化グラフトの硬化(架橋)は、架橋触媒で促進され、そして特定のグラフトシランの架橋を効率的に促進することになる任意の触媒が用いられ得る。これらの触媒は一般に、酸および塩基、ならびに有機金属化合物を含み、これには、有機チタネート、有機ジルコネート、および鉛、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛およびスズの錯体またはカルボキシレートが挙げられる。

30

【0219】

ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、酢酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルトなどが用いられ得る。触媒の量は、特定の問題のシステムに依存する。

【0220】

請求の範囲に記載された本発明の特定の実施形態では、放射線、熱、湿度および架橋工程の組み合わせを用いる二重の架橋系が、効率的に使用され得る。例えば、シラン架橋剤と組み合わせた過酸化物架橋剤、放射線と組み合わせた過酸化物架橋剤、またはシラン架橋剤と組み合わせたイオウ含有架橋剤を使用することが所望され得る。二重架橋系が開示され、そして両方ともその内容全体が参照によって本明細書に援用される、米国特許第5,911,940号および同第6,124,370号に開示され、かつ特許請求される。

40

【0221】

本発明のシラングラフト共重合体はしばしば、接着性組成物において有用である。これに関して、官能化共重合体は、例えば、110°F(43°C)以上のピールアドヒージョンフェイラーテンペラチャー(Peel Adhesion Failure Temperature)(PAFT)、または140°F(60°C)以上のシーアアドヒージョンフェイラーテンペラチャー(Shear Adhesion Failure Temperature)(SAFT)によって特徴付けられてもよく;または

50

P A F TおよびS A F Tの両方とも以下のように測定される。

【0222】

シーアアドヒージョンフェイラーテンペラチャー (S A F T)

各々のサンプルのシーアアドヒージョンフェイラーテンペラチャー (S A F T) は、剪断方式で500 g重量を有するASTMD 4498に従って測定された。この試験は、室温 (25℃/77°F) で開始し、オープン温度は、0.5℃/分の平均速度の傾斜とした。標本失敗の温度を記録した。この測定値は、搬送に重要である、組成物の耐熱性の指標として用いられた。

【0223】

ピールアッドヒージョンフェイラーテンペラチャー (P A F T)

ピールアッドヒージョンフェイラーテンペラチャー (P A F T) は、剥離 (peel) 方式で100 g重量を有するASTMD 4498に従って試験された。この試験は、室温 (25℃/77°F) で開始し、その温度は、0.5℃/分の平均速度で増大させた。

【0224】

さらに、シラングラフト共重合体が、例えば、接着性組成物中で使用される場合、このシラングラフトエチレン/αオレフィン共重合体は、約1～約3.5の分子量分布 (Mw/Mn)、および/または5,000～25,000の数平均分子量を有することがしばしば好ましい。

【0225】

アジド修飾

上記に開示されるマルチブロックオレフィン共重合体は、例えば、アジド修飾によって改変され得る。反応条件下でC-H挿入し得る少なくとも2つのスルホニルアジド基を有する化合物は、架橋剤として本明細書に言及される。本発明の目的のために、ポリ (スルホニルアジド) は、反応条件下でポリオレフィンと反応性である少なくとも2つのスルホニルアジド基を有する任意の化合物である。好ましくは、ポリ (スルホニルアジド) は、構造X—R—Xを有し、各々のXは、SO₂N₃であり、そしてRは不飽和または不活性置換されたヒドロカルビル、ヒドロカルビルエーテルまたはシラン含有基であって、好ましくは、十分な、炭素、酸素またはケイ素を有し、好ましくは、ポリオレフィンとスルホニルアジドとの間の容易な反応を可能にするのに十分なスルホニルアジド基を隔てるための原子である炭素、より好ましくは少なくとも1つ、より好ましくは少なくとも2つ、最も好ましくは少なくとも3つの炭素、酸素またはケイ素、好ましくは、官能基の間の原子である炭素を有する。Rの長さについて決定的な限界はないが、各々のRは有利には、Xの間に少なくとも1つの炭素またはケイ素原子を有し、そして好ましくは、約50未満、より好ましくは約30未満、最も好ましくは約20未満の炭素、酸素またはケイ素原子を有する。これらの限界内で大きいほど、熱および衝撃の安定性を含む理由で良好である。Rが直鎖アルキル炭化水素である場合、ナイトレンが背屈してそれ自体と反応するという傾向を減じるためにスルホニルアジド基の間は炭素原子4つ未満が好ましい。ケイ素含有基としては、シランおよびシロキサン、好ましくはシロキサンが挙げられる。不活性置換という用語は、得られたカップリングされたポリマーの所望の反応 (単数または複数) にも所望の特性にも望ましくない干渉をしない原子または基での置換をいう。このような基としては、3つまたはそれ以上のポリオレフィン鎖が結合されることになっている場合、フッ素、脂肪族または芳香族エーテル、シロキサン、およびスルホニルアジド基が挙げられる。適切な構造としては、Rが、アリール、アルキル、アリールアルキル、アリールアルキルシラン、シロキサンまたは複素環式基および不活性であって上記のようなスルホニルアジド基を分離する他の基として挙げられる。より好ましいRとしては、スルホニル基の間の少なくとも1つのアリール基、最も好ましくは少なくとも2つのアリール基 (例えば、Rが4,4'-ジフェニルエーテルまたは4,4'-ビフェニルである場合) が挙げられる。Rが1つのアリール基である場合、その基は、ナフチレンビス (スルホニルアジド) の場合のように、2つまたはそれ以上の環を有することが好ましい。ポリ (スルホニル) アジドとしては、1,5-ペンタンビス (スルホニルアジド)、1,8-オクタンビ

10

20

30

40

50

ス（スルホニルアジド）、1，10－デカンビス（スルホニルアジド）、1，10－オクタデカンビス（スルホニルアジド）、1－オクチル－2，4，6－ベンゼントリス（スルホニルアジド）、4，4’－ジフェニルエーテルビス（スルホニルアジド）、1，6－ビス（4’－スルホンアジドフェニル）ヘキサン、2，7－ナフタレンビス（スルホニルアジド）、ならびに1分子あたり平均で1～8個の塩素原子および約2～5個のスルホニルアジド基を含む塩素化脂肪族炭化水素の混合スルホニルアジド、ならびにそれらの混合物が挙げられる。好ましいポリ（スルホニルアジド）としては、オキシ－ビス（4－スルホニルアジドベンゼン）、2，7－ナフタレンビス（スルホニルアジド）、4，4’－ビス（スルホニルアジド）ビフェニル、4，4’－ジフェニルエーテルビス（スルホニルアジド）およびビス（4－スルホニルアジドフェニル）メタンおよびその混合物が挙げられる。

10

【0226】

スルホニルアジドは、アジ化ナトリウムと対応するスルホニルクロライドとの反応によって都合よく調製されるが、種々の試薬（亜硝酸、四酸化二窒素、ニトロソニウムテトラフルオロホウ酸）でのスルホニルヒドラジンの酸化が用いられている。

【0227】

C－H結合へ挿入し得る多官能性化合物としてはまた、カルベン形成化合物、例えば、アルキルおよびアリールヒドラゾンの塩およびジアゾ化合物、ならびにナイトレン形成化合物、例えば、アルキルおよびアリルアジド（R－N₃）、アシルアジド（R－C（O）N₃）、アジドホルメート（R－O－C（O）－N₃）、スルホニルアジド（R－SO₂－N₃）、ホスホリルアジド（（RO）₂－（PO）－N₃）、ホスフィン酸アジド（R₂－P（O）－N₃）およびシリルアジド（R₃－Si－N₃）が挙げられる。本発明のいくつかのカップリング剤は、その傾向が炭素－水素挿入生成物をより大量に形成することで好ましい。このような化合物、例えば、ヒドラゾンの塩、ジアゾ化合物、ギ酸アジド、スルホニルアジド、ホスホリルアジドおよびシリルアジドが好ましい。なぜなら、それらは、実質的に1）アシルアジドおよびホスフィン酸アジドの場合のように、クルシウス型（Curtius-type）の再配列のような機構を介して再配列するのでも、2）アルキルおよびアリルアジドの場合、水素原子除去反応を好ましくは受ける三重項電子立体配置に急速に変換するのでもなく、効率的な炭素－水素挿入反応を行う安定な一重項電子生成物（カルベンおよびナイトレン）を形成するからである。また、なかでも好ましいカップリング剤からの選択が、異なるクラスのカップリング剤が活性なカルベンまたはナイトレン生成物に変換される温度での相違により、好都合なことに可能である。例えば、当業者は、カルベンが100℃未満の温度で効率的にジアゾ化合物から形成されるが、ヒドラゾン、ギ酸アジドおよびスルホニルアジド化合物の塩は、100℃を超える温度、最高約200℃までの温度で都合のよい速度で反応することを理解する。（都合のよい速度とは、その化合物が従来可能な処理を行うために十分速い速度で反応するが、反応は、十分に分散されかつ実質的に最終生成物中の所望の位置に位置するカップリング剤と最終生成物を生じるのに十分な混合および配合を可能にするには十分緩徐であることを意味する。このような位置および分散は、最終生成物の所望の特性に依存して生成物の間で異なり得る）。ホスホリルアジドは、180℃を超えて、最高約300℃までの温度で反応され得るが、シリルアジドは好ましくは、約250℃～400℃の温度で反応する。

20

30

40

【0228】

レオロジーを改変するためには、「カップリングする（to couple）」とも本明細書で言及されるが、ポリ（スルホニルアジド）はレオロジー（rheology）改変量で、すなわちポリマーの低剪断粘度（low-shear viscosity）（0.1 rad/sec）を、出発物質のポリマーと比較して好ましくは少なくとも約5%増大するのに有効な量で、ただし架橋量より少ない、すなわち、ASTMD 2765手順Aによって測定される場合少なくとも約10重量パーセントを生じるのに十分な量で用いられる。当業者は、低剪断粘性を増大させ、約10重量パーセント未満のゲルを生じるのに十分な量のアジドは、用いられるア

50

ジドの分子量に依存し、そしてポリマーの量は好ましくは、ポリ（スルホニルアジド）が約200～約2000の分子量を有する場合、ポリマーの総重量に対して約5重量パーセント、より好ましくは約2重量パーセント、最も好ましくは約1重量パーセントのポリ（スルホニルアジド）であることを理解する。測定可能なレオロジーの改変を達成するためには、ポリ（スルホニルアジド）の量は好ましくは、ポリマーの総量に対して、少なくとも約0.01重量%、より好ましくは少なくとも約0.05重量%、最も好ましくは少なくとも約0.10重量%である。架橋が所望される場合、アジドが代表的には架橋量で用いられる。

【0229】

レオロジーの改変および／または架橋のために、スルホニルアジドはポリマーと混合され、そしてスルホニルアジドの少なくとも分解温度まで加熱される。アジドの分解温度とは、示差走査熱量計（DSC）によって決定される場合、アジドがスルホニルナイトレンに変換して窒素およびプロセス中の熱を排除する温度を意味する。ポリ（スルホニルアジド）は、約130℃の温度で反応速度論的に有意な速度で反応を開始して（本発明の実施における使用のために好都合）、DSC中で約160℃でほぼ完全に反応される（10℃/分で走査）。加速反応測定装置（Accelerated Rate Calorimetry）（ARC）（2℃/時間で走査する）によって、分解の発生は約100℃であることが示される。反応の程度は、時間および温度の関数である。本発明の実施で用いられる低レベルのアジドでは、最適の特性には、アジドが本質的に完全に反応されるまでは到達されない。本発明の実施における使用のための温度はまた、ポリマー出発物質の軟化温度または溶融温度によって決定される。これらの理由のために、温度は有利には約90℃より大きく、好ましくは約120℃より大きく、より好ましくは約150℃より大きく、最も好ましくは180℃より高い。

【0230】

所望の分解温度で好ましい時間は、ポリマーマトリックスの所望されない熱分解がなくカップリング剤とポリマーとの反応を生じるのに十分な時間である。カップリング剤の半減期に関して好ましい反応時間とは、すなわち、予め選択された温度で因子のほぼ半分が反応されるのに必要な時間であって、このDSCによって決定され得る半減期は、カップリング剤のほぼ5半減期である。例えば、ビス（スルホニルアジド）の場合、反応時間は好ましくは200℃で少なくとも4分である。

【0231】

ポリマーおよびカップリング剤のブレンドは、当業者の技術の範囲内の任意の手段によって都合よく達成される。所望の分布は、レオロジーの特性がどのように改変されるかに依存して多くの場合に異なる。ホモポリマーでは、できるだけ相同な分布を有すること、好ましくはポリマー溶融物中でアジドの溶解度を達成することが所望される。混合物中では、1つまたはそれ以上のポリマーマトリックス中で低い溶解度を有し、その結果アジドが1つもしくは他の相で優先的であるか、または2つの相の間の界面領域で優先的であることが所望される。

【0232】

好ましいプロセスは、（a）カップリング剤とポリマーとをドライブレンドして、好ましくは実質的に均一の混合物を形成して、この混合物を溶融物処理装置、例えばカップリング反応を達成するための溶融押出機（extruder）に対して、カップリング剤の少なくとも分解温度である温度で添加する工程；（b）例えば、注入によって、カップリング剤を液体型で、例えば、その溶媒中に溶解された、または液体中のカップリング剤のスラリーで、デバイス含有ポリマー、好ましくは軟化されるか、溶融されるかもしくは融解されたポリマーに、ただし二者択一的に微粒子型で、溶液または分散中で、より好ましくは融解処理装置中で導入する工程；（c）第一の量の第一のポリマーおよびカップリング剤の第一の混合物を、有利にはカップリング剤のおよその分解温度より低い温度で、好ましくは溶解ブレンドによって形成させ、次いでこの第一の混合物と第二の量の第二のポリマーとの第二の混合物を形成する工程（例えば、少なくとも1つのポリマーおよび必要に応じ

て他の添加物と混合されたカップリング剤の濃縮物は、好都合には第二のポリマーと混合され、または必要に応じて他の添加物とのその組み合わせで、第二のポリマー（単数または複数）が改変される）；（d）少なくとも1つのカップリング剤を、好ましくは固体型で、より好ましくは微細に粉碎された、例えば、粉末型で、直接、軟化されるかまたは溶解されたポリマーに、例えば、融解処理装置中で、例えば、押出機中で供給する工程；あるいはそれらの組み合わせ、のうちの少なくとも1つを包含する。とりわけプロセス（a）～（d）、プロセス（b）および（c）が好ましく、（c）が最も好ましい。例えば、プロセス（c）は、より低い融解温度を有する第一のポリマー組成物との濃縮物を作製するために、有利にはカップリング剤の分解温度より低い温度で都合よく用いられ、そしてその濃縮物は、カップリング反応を完了するために、より高い融解温度を有する第二のポリマー組成物に溶解ブレンドされる。濃縮物は特に、ポリマーとの反応をもたらしな

10

いエバポレーションまたは分解によるカップリング剤の損失を生じるのに温度が十分に高いか、または他の条件がその効果を生じる場合に好ましい。あるいは、ある程度のカップリングが第一のポリマーおよびカップリング剤のブレンドの間に生じるが、ある程度のカップリング剤は濃縮物が第二のポリマー組成物生物にブレンドされるまで未反応のままである。各々のポリマーまたはポリマー組成物は、少なくとも1つのホモポリマー、コポリマー、ターポリマーまたは共重合体を含み、そして必要に応じて当業者の技術の範囲内の添加物を含む。カップリング剤が、乾燥型で添加される場合、そのカップリング剤およびポリマーを、そのカップリング剤の分解温度より低いで軟化状態または溶解状態で混合して、次いで、カップリング剤の分解温度と少なくとも等しい温度まで、この得られた混合物

20

を加熱することが好ましい。

【0233】

「融解処理（melt processing）」という用語は、ポリマーが軟化されるか融解される任意のプロセス、例えば、押出、ペレット化、成形、熱成形、フィルムブロー形成（film blowing）、ポリマー融解型での配合、ファイバースピニングなどを意味するために用いられる。

【0234】

ポリオレフィン（単数または複数）およびカップリング剤は適切には、任意の方式で組み合わせられ、好ましくは、カップリング剤とポリマーとを反応前の十分な混合を可能にして不均一な量の局在反応を回避する条件下で混合すること、次いで得られた混合物を反応に十分な加熱に供することによって、その所望の反応を生じる。好ましくは、カップリング剤およびポリマーの実質的に均一な混合物は、鎖カップリングが生じる条件に対する曝露前に形成される。実質的に均一な混合物とは、ポリマー中のカップリング剤の分布が、カップリング剤処理はされていないが、同じ剪断および熱履歴に供されている同じポリマーの角周波数（例えば、 100 rad/sec ）よりも（a）低い角周波数では高いか、または（b）より高い角周波数（例えば、 100 rad/sec ）ではより低い、のうちの少なくとも1つで、本発明の実施に従う処理後に融解粘性を有するポリマーによって十分に均一であることが証明される混合物である。従って、好ましくは、本発明の実施では、カップリング剤の分解は、カップリング剤およびポリマーの実質的に均一な混合物を生じるのに十分な混合後に生じる。この混合は好ましくは、ポリマーと、溶解または融解状態

30

で、すなわち結晶融解温度を越えるか、または固体塊もしくは微粒子型ではなく溶解されるかもしくは微細に分散された状態で達成される。この溶解型または融解型は、表面での局在濃度ではなく、均一性を保証することがより好ましい。

40

【0235】

任意の装置が、好ましくは、同じ装置中で十分な混合および温度を提供する装置が適切に用いられるが、有利には、本発明の実施は、押出機のようなデバイス、またはBrabenderブレンダーのような静的ポリマーブレンドデバイス中で生じる。押出機という用語は、最も広義にはペレットを押し出すデバイスすなわちペレタイザーのようなデバイスを含むことを意味して用いられる。好都合にも、ポリマーの生成とその使用との間に融解押出工程がある場合、本発明のプロセスの少なくとも1つの工程は、融解押出工程で生

50

じる。反応が溶媒または他の培地中で生じることは本発明の範囲内であるが、溶媒または他の培地の除去のために後の工程を回避するために、反応はバルク相であることが好ましい。この目的のために、結晶融解温度を上回るポリマーが混合についてさえ、そして反応温度（スルホンアジドの分解温度）に達するために有利である。

【0236】

好ましい実施形態では、本発明のプロセスは、単一の容器中で生じ、すなわちカップリング剤およびポリマーの混合は、カップリング剤の分解温度への加熱と同じ容器中で生じる。この容器は好ましくは、双軸スクリュー（twin-screw）の押出機であるが、また有利には単軸スクリュー（single-screw）の押出機、バッチミキサーまたは生成プロセスの最終段階でポリマーを混合するための静的混合領域である。反応容器はより好ましくは、異なる温度の少なくとも2つの領域を有し、そこへ反応混合物が通過され、第一の領域は有利には、ポリマー（単数または複数）の少なくとも結晶融解温度または軟化温度、そして好ましくは、カップリング剤の分解温度より低い温度であり、そしてこの第二の領域は、カップリング剤の分解のために十分な温度である。この第一の領域は好ましくは、ポリマーを軟化するのに十分な高さの温度であって、これによって、配分的な混合を通じてカップリング剤と実質的に均一な混合物に組み合わせることが可能になる。

【0237】

カップリング剤分解温度を超える（好ましくは200℃より高い）軟化点を有するポリマーについては、そして特に低融点ポリマーの組み込み（例えば、濃縮物中）が所望されない場合、カップリング剤の組み込みのための好ましい実施形態は、溶液中にカップリング剤を溶液ブレンドするかまたはポリマー中に混合して、ポリマーが吸収する（カップリング剤の少なくともある程度を吸収または吸着する）ことを可能にすること、次いでその溶媒をエバポレートすることである。エバポレーションの後、得られた混合物が押し出される。この溶媒は好ましくは、カップリング剤のための溶媒であって、そしてより好ましくはまた、ポリマーがポリカーボネートの場合のように可溶性である場合、ポリマーのための溶媒である。このような溶媒としては、極性の溶媒、例えば、アセトン、THF（テトラヒドロフラン）および塩素化された炭化水素、例えば塩化メチレンが挙げられる。あるいは、他の非極性化合物、例えば、ポリマー中にカップリング剤を分散させるためにカップリング剤が十分に混和性である鉱油が用いられる。

【0238】

余計な工程および再押出に伴う費用を回避するために、そしてカップリング剤がポリマーに確実に十分ブレンドされるように、別の好ましい実施形態では、カップリング剤は、ポリマー処理プラントの反応装置後の領域に添加されることが好ましい。例えば、ポリエチレンを生成するスラリープロセスでは、カップリング剤は、粉末型または液体型で、デカントによって溶媒が除去された後に、そして乾燥および高密度化押出プロセスの前に粉末化ポリエチレンに添加される。別の実施形態では、ポリマーが気相プロセスで調製される場合、カップリング剤は好ましくは、高密度化押出の前に粉末化ポリエチレンに対して、粉末型または液体型のいずれかで添加される。別の実施形態では、ポリマーが溶液プロセスで作製される場合、カップリング剤は好ましくは、脱揮の後およびペレット化押出プロセスの前にポリマー融解流に添加される。

【0239】

ポリマーを改変するレオロジーへの本発明のプロセスの実施によって、レオロジー改変または鎖カップリングポリマー、すなわちスルホンアミド、アミン、アルキル置換またはアリール置換カルボキサミド、アルキル置換またはアリール置換ホスホルアミド、アルキル置換または異なるポリマー鎖の間のアリール置換メチレンカップリングを有するポリマーが生じる。得られた化合物は有利には、ポリマー骨格に対する長いポリマー鎖のカップリングに起因してもとのポリマーよりも高い低剪断粘性を示す。広範な分子量の単峰性分布ポリマー（3.0以上のMWD）およびキシレン抽出によって決定されるような10パーセント未満のゲルのレベルによって、狭いMWDポリマー（例えば、MWD=約2.0）で注記される劇的な効果ほどの改善は見られず、キシレン抽出によって決定される場合

、ゲルは10パーセント未満である。あるいは、当業者は、低い多分散性のポリマーをブレンドすることによって、反応装置後の配合、または多重反応装置構成におけるポリマーを調製することのいずれかによって、より広範な多分散（例えば、約2.0より大きいMWD）を有するポリマーを調製することが可能であって、各々の反応装置の条件は、最終生成物の各々の特定の構成樹脂についての所望の分子量およびMWDを有するポリマーを提供するために制御されることを理解する。

【0240】

レオロジー改変によって、レオロジー特性を制御しているポリマーであって、特に増大された低剪断粘性、オイルを保持するより優れた能力、スクラッチおよび損傷耐性の改善、粘着性の改善、生強度（融解）の改善、高剪断および高伸展性処理、例えば、本明細書において以降に記載されるような $\tan \Delta$ によって測定されるような、射出成形、フィルム押出（ブローおよび鋳込み）、カレンダー加工、ロトモールドニング、ファイバー生成、異形押出、フォーム（foams）ならびにワイアおよびケーブルの絶縁における、より高い順応性によって証明される改善された溶融強度、それぞれ 0.1 rad/sec および 100 rad/sec の粘性による弾性を有するポリマーがもたらされる。このプロセスを用いて、動的機械分光法（DMS）によって測定される場合、未改変のポリマーよりも高い低剪断粘度の改善された特性を有する分散を生成し得ることがまた考えられる。

【0241】

レオロジー改変ポリマーは、本発明の態様である、未改変のポリマーよりも高い低剪断粘性および高剪断粘性によって示されるような加工性のための高い剪断粘性の維持、低剪断粘性によって測定されるような安定なセル構造のための発泡体、低剪断粘性によって測定される良好な気泡安定性のためのブロンフィルム（blown film）、高剪断粘性によって測定されるような良好な紡糸性のための繊維、低剪断粘性によって測定されるようなワイア上のポリマーの垂れまたは変形を回避するための生強度のためのケーブルおよびワイアの絶縁に起因して、大きいブロー成形物品として有用である。

【0242】

本発明の実施に従って改変されるポリマーのレオロジーは、これらの適用のための対応する未改変ポリマー出発材料よりも、粘性の、低剪断速度での好ましくは少なくとも約5%（ 0.1 rad/sec ）の上昇、熱処理の間の変形を回避するため（例えば、熱形成または異形押出（profile extrusion）の間の垂れを回避するため）、またはブロー成形の間に気泡強度を達成するために十分に高い溶融強度、ならびに成形および押出を促進するための十分に低い高剪断速度粘性に起因して優れている。レオロジーが改変されたマルチブロックコポリマーを含む組成物は好ましくは、5より大きい、好ましくは10より大きい、そしてより好ましくは20より大きい、そして最も好ましくは30より大きい粘性比（ 190°C で測定した 100 rad/sec での剪断粘性（shear viscosity）に対する 0.1 rad/sec の剪断粘性の比）を有する。これらのレオロジー的な属性は、未改変の出発物質よりも高速で可能な射出成形の充填、より低密度の閉じたセル発泡体の形成によって示されるような発泡体（安定なセル構造）の構成であって、好ましくはより高い引張強度、絶縁特性および／または高い融解粘性により、遊離ラジカルを生成するカップリング剤を用いるカップリングまたはレオロジー改変の使用において到達されるのを超える圧縮永久ひずみに起因し得る。有利には出発物質の頑丈さおよび引張強度が維持される。さらに、圧縮永久ひずみ（特に高温、例えば、約 70°C 以上）の特性が改善される。

【0243】

本発明の実施から生じるポリマーはCA797, 917に示されるように先行技術のプロセスの実施から生じるポリマーとは異なる。本発明のポリマーは、未改変のポリマーよりも、改善された融解弾性、すなわち、DMSによって測定した場合より高い $\tan \Delta$ 、より優れた引き抜き性、すなわちメルトテンション（melt tension）によって測定した場合より高い溶融強度、ブロー成形ダイス膨張（blow molding die swell）によって測定される少ない膨張、および成形収縮によって測定される場合少ない縮み、そして熱形成における広範なMWD（約3.0の M_w/M_n よりも大きい）対応、および大部分のブロー成

形を示す。

【0244】

官能化オレフィン共重合体を含む組成物およびブレンド

本発明の官能化オレフィン共重合体は、得られたブレンドの能力、加工性および／または費用を改善するために1つまたはそれ以上の他のポリマーとブレンドされてもよい。

【0245】

本発明の官能化オレフィン共重合体とのブレンドのための適切なポリマーとしては、非官能化マルチブロックコポリマー、他の官能化マルチブロックコポリマー、熱可塑性および非熱可塑性ポリマーが挙げられ、これには天然および合成のポリマーが挙げられる。ブレンドのための例示的なポリマーとしては、ポリプロピレン、（両方とも耐衝撃性改質ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンおよびランダムなエチレン／プロピレンコポリマー）、種々のタイプのポリエチレン（PE）が挙げられ、これは、高圧、遊離ラジカル低密度ポリエチレン（Low density Polyethylene）（LDPE）、Ziegler-Natta直鎖状低密度ポリエチレン（Linear Low Density Polyethylene）（LLDPE）、メタロセンPEを含み、これには多重反応装置（multiple reactor）PE（Ziegler-Natta PEおよびメタロセンPEのブレンド、例えば、米国特許第6,545,088号、同第6,538,070号、同第6,566,446号、同第5,844,045号、同第5,869,575号および同第6,448,341号に開示される生成物、エチレンービニルアセテート（EVA）、エチレン／ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、耐衝撃性改質ポリスチレン、アクリロニトリルーブタジエンスチレン（ABS）、スチレン／ブタジエンブロックコポリマーおよびその水素化誘導体（SBSおよびSEBS）および熱可塑性ポリウレタンを含む。同質のポリマー、例えば、オレフィンプラストマーおよびエラストマー、エチレンおよびプロピレンベースのコポリマー（例えば、The Dow Chemical Companyから入手可能な商品名VERSIFY（商標）、ExxonMobilから入手可能なVISTAMAXX（商標）として入手可能なポリマー）がまた、官能化共重合体を含むブレンド中での成分として有用であり得る。

【0246】

ブレンドのためのさらなるポリマーとしては、限定はしないが、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、他のエンジニアリングサーモプラスチック、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンクロライド、ポリ塩化ビニルおよび天然の生成物、例えば、セルロースおよび羊毛繊維が挙げられる。適切なポリアミドとしては、限定はしないが、脂肪族ポリアミド、例えばポリカプロラクタム（ナイロン6）、ポリ（ヘキサメチレンアジポアミド）（ナイロン6,6）ポリ（ヘキサメチレンセバカミド）；および芳香族ポリアミド（またはポリアラミド）が挙げられる。適切なポリエステルとしては、限定はしないが、ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）およびポリ（ブチレンテレフタレート）（PBT）が挙げられる。サーモスタットシステム、例えば、不飽和ポリエステルなどは、このサーモスタットシステムの硬化の前または硬化の間にそれらにブレンドされた官能化マルチブロックポリマーを有してもよい。

【0247】

一実施形態では、本発明は、熱可塑性組成物を提供し、これは熱可塑性マトリックスポリマー、特にポリアミド、ポリエステルまたはポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、および分散相を含み、これはコアシェル（core-shell）またはコアマルチシェル（core-multiple shell）の形態を含む。このシェルは、本発明による官能化マルチブロック共重合体を含み、そしてこのコアは、マルチブロック非官能化共重合体および／または他のタイプのポリオレフィンを含む。

【0248】

ベースのマルチブロック非官能化共重合体はまた、ハードポリマーの閉鎖部分の周囲に「シェル（shell）」を形成する、ソフトまたは弾性のブロックによって囲まれる、「コア（core）」の形態で硬性の結晶性または半晶性のブロックを有する、内部コアシェル型

の粒子を形成し得る。これらの粒子は、融解配合またはブレンドの間に被った力によってマトリックスポリマー内で形成されて分散され得る。

【0249】

この所望のコアシェルまたはコアマルチシェルの形態は、ベース共重合体の官能化部分とマトリックス樹脂との間の化学的な相互作用から生じ得るかまたは、それによって増強され得る。これらの化学的な相互作用によって、従来の共有結合または非共有結合を生じ得る。例えば、無水マレイン酸グラフトは、ポリアミドの末端のアミンとアミド結合を形成するか、またはポリエステル末端のヒドロキシル基とエステル結合を形成し得る。化学的な相互作用はまた、官能化オレフィン共重合体の官能基とマトリックスポリマー中の化学部分との間の会合の増大から生じ得る。このような会合としては、限定はしないが、
10 双極子間相互作用、水素結合、親水性相互作用および疎水性相互作用が挙げられる。

【0250】

さらなるブレンドとしては、熱可塑性ポリオレフィンブレンド、熱可塑性エラストマーブレンド、熱可塑性ブルカニサイト (vulcanisites) およびスチレン性ポリマーブレンドが挙げられる。熱可塑性ポリオレフィンブレンドおよび熱可塑性ブルカニサイトは、官能化マルチブロックポリマーであって、その不飽和誘導体を含むポリマーと、従来のブロックコポリマー、特にSBSブロックコポリマーを含む任意のゴム、および必要に応じて、架橋剤または加硫剤 (過氧化物および/または他の協力物質を含む) とを組み合わせるこ
20 とによって調製され得る。熱可塑性ポリオレフィンブレンドは一般には、官能化マルチブロックコポリマーとポリオレフィン、および必要に応じて架橋剤または加硫剤とをブレンドすることによって調製される。前述のブレンドは成形品を形成するのにおいて、そして必要に応じて得られた成形品を架橋するのにおいて用いられ得る。異なる成分を用いる同様の手順は、参照によって本明細書に援用される、米国特許第6,797,779号に以前に開示されている。適切な慣習的なブロックコポリマーは望ましくは、10~135、より好ましくは25~100、そして最も好ましくは30~80の範囲でMooney (ムーニー) 粘性 ($ML_{1+4}@100^{\circ}C$) を有する。適切なポリオレフィンとしては、線状
30 または低密度のポリエチレン、ポリプロピレン (そのアタクチック、イソタクチック、シンジオタクチックおよび耐衝撃性改質されたものを含む) およびポリ (4-メチル-1-ペンテン) が挙げられる。適切なスチレンポリマーとしてはポリスチレン、ゴム改質ポリスチレン (HIPS)、スチレン/アクリロニトリルコポリマー (SAN)、ゴム改質S
40 AN (ABSまたはAES) およびスチレン無水マレイン酸コポリマーが挙げられる。

【0251】

ブレンドは、本明細書において上記されるように、その成分の1つまたは両方の融点温度付近かまたはそれより上の温度でそれぞれの成分を混合または混練することによって調製され得る。いくつかの官能化マルチブロックコポリマーについては、この温度は90℃を超え、最も一般的には100℃を超え、そして最も好ましくは110℃を超えてもよい。所望の温度を達成し得、そして混合物を融解形成し得る代表的なポリマー混合または混練の装置が使用され得る。これらとしては、ミル、混練機 (kneaders)、押出機 (extruders) (単軸スクリュウおよび双軸スクリュウの両方)、バンバリー (Banbury) ミキサー、カレンダーなどが挙げられる。混合の順序および方法は、最終組成に依存し得る。バン
40 バリーバッチミキサーおよび連続ミキサーの組み合わせ、例えば、バンバリーミキサーに続いてミルミキサー、その後の押出機、も使用されてもよい。

【0252】

ブレンド組成物は、プロセスオイル (processing oil)、可塑剤および加工助剤を含んでもよい。ゴム加工ブレンドオイルは、特定のASTM名称を有し、そしてパラフィン系、ナフテン酸または芳香族プロセスオイルは全てが使用に適切である。一般には100部の総ポリマーあたり0~150部、より好ましくは0~100部、そして最も好ましくは0~50部のオイルが使用される。オイルが大量であるほど、いくつかの物理的特性を犠牲にして得られた生成物の加工を改善する傾向であり得る。さらなる加工助剤としては、
50 従来のワックス、脂肪酸塩、例えば、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸亜鉛、

グリコールを含む（ポリ）アルコール、グリコールエーテルを含む（ポリ）アルコールエーテル、（ポリ）グリコールエステルを含む（ポリ）エステル、および金属塩一、特に第一族または第二族の金属または亜鉛一、それらの塩誘導体が挙げられる。

【0253】

本発明による熱可塑性ブレンドを含む組成物はまた、通常の技術のゴムの化学者に公知であるオゾン劣化防止剤または抗酸化剤を含んでもよい。このオゾン劣化防止剤は、物理的な保護剤、例えば、表面化して酸素またはオゾンからその部分を保護するロウ状の物質であってもよいし、またはそれらは、酸素またはオゾンと反応する化学的プロテクターであってもよい。適切な化学的プロテクターとしては、スチレン化フェノール、ブチル化オクチル化フェノール、ブチル化ジ（ジメチルベンジル）フェノール、p-フェニレンジアミン、p-クレゾールおよびジシクロペンタジエン（DCPD）のブチル化反応生成物、ポリフェノール抗酸化剤、ヒドロキノン誘導体、キノリン、ジフェニレン抗酸化剤、チオエステル抗酸化剤およびそれらのブレンドが挙げられる。このような生成物のいくつかの代表的な商品名は、Wingstay（商標）S抗酸化剤、Polystay（商標）100抗酸化剤、Polystay（商標）100AZ抗酸化剤、Polystay（商標）200抗酸化剤、Wingstay（商標）L抗酸化剤、Wingstay（商標）LHLS抗酸化剤、Wingstay（商標）K抗酸化剤、Wingstay（商標）29抗酸化剤、Wingstay（商標）SN-1抗酸化剤、およびIrganox（商標）抗酸化剤である。いくつかの適用では、この抗酸化剤および用いられるオゾン劣化防止剤は好ましくは、非染色かつ非移動性である。

【0254】

UV照射に対してさらなる安定性を提供するために、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）およびUV吸収剤もまた用いられ得る。適切な実施例としては、Ciba Speciality Chemicalsから入手可能なTinuvin（商標）123、Tinuvin（商標）144、Tinuvin（商標）622、Tinuvin（商標）765、Tinuvin（商標）770、およびTinuvin（商標）780、ならびにCytex Plastics, Houston TX, USAから入手可能なChemisorb（商標）T944が挙げられる。米国特許第6,051,681号に開示されるように、優れた表面の質を達成するためには、ルイス酸がHALS化合物とともにさらに含まれてもよい。

【0255】

いくつかの組成物に関しては、さらなる混合プロセスを使用して、抗酸化剤、オゾン劣化防止剤、カーボンブラック、UV吸収剤、および／または光安定化剤を事前分散させて、マスターバッチを形成し、引き続いてそれからポリマーブレンドを形成してもよい。

【0256】

本明細書における使用のための適切な架橋剤（硬化剤または加硫剤とも呼ばれる）としては、イオウベース、過酸化物ベース、またはフェノールベースの化合物が挙げられる。前述の物質の例は、当該分野で見出されており、これには、その全てが参照によって本明細書に援用される米国特許第3,758,643号、同第3,806,558号、同第5,051,478号、同第4,104,210号、同第4,130,535号、同第4,202,801号、同第4,271,049号、同第4,340,684号、同第4,250,273号、同第4,927,882号、同第4,311,628号および同第5,248,729号が挙げられる。

【0257】

イオウベースの硬化剤を使用する場合、促進剤および硬化アクチベータが同様に用いられ得る。促進剤は、動的な加硫化のために必要な時間および／または温度を制御するために、そして得られた架橋物の特性を改善するために用いられる。一実施形態では、単一の促進剤または一次促進剤を用いる。一次促進剤（単数または複数）は、組成物の総重量に対して約0.5～約4、好ましくは約0.8～約1.5 phrの範囲の総量で用いられ得る。別の実施形態では、硬化物を活性化するため、そしてその特性を改善するために、一

次促進剤および二次促進剤の組み合わせが用いられ得、この二次促進剤は、少量で、例えば、約 0.05～約 3 phr で用いられる。促進剤の組み合わせは一般に、単独の促進剤の使用によって生成されるものよりもある程度優れた特性を有する物を生成する。さらに、正常な加工温度によって影響されず、通常の加硫温度でやはり満足な硬化を生じる、遅延型の作用促進剤が用いられてもよい。加硫遅延剤も用いられてもよい。

【0258】

本発明において用いられ得る適切なタイプの促進剤は、アミン、ジスルフィド、グアニジン、チオウレア、チアゾール、チウラム、スルフェナミド、ジチオカルバメートおよびキサントゲンである。好ましくは、一次促進剤はスルフェナミドである。第二の促進剤が用いられる場合、この第二の促進剤は好ましくはグアニジン、ジチオカルバネートまたはチウラム化合物である。特定の加工助剤および硬化促進剤、例えば、ステアリン酸および ZnO も用いられ得る。過氧化物ベースの硬化剤が用いられる場合、コアクチベータ (co-activators) または架橋助剤 (coagents) をそれと組み合わせてもちいてもよい。適切な架橋助剤としてはとりわけ、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA)、トリアリルシアヌレート (TAC)、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) が挙げられる。部分的または完全な動的加硫のために用いられる過氧化物架橋剤および任意の架橋助剤の使用は当該分野で公知であり、そして例えば、刊行物「Peroxide Vulcanization of Elastomer」Vol.74, No.3, July-August 2001 に開示される。

【0259】

官能化マルチブロックコポリマー含有組成物が少なくとも部分的に架橋される場合、架橋の程度は、特定の期間、溶媒中に組成物を溶解すること、およびゲルのパーセントまたは抽出不能な成分を算出することによって測定され得る。ゲルのパーセントは、正常には架橋レベルの向上とともに増大する。本発明による硬化物については、ゲル含量パーセントは、5～100 パーセントの範囲が望ましい。

【0260】

本発明の官能化マルチブロックコポリマー、およびそのブレンドは、低い融解粘性に起因して、先行技術の組成物と比較して改善された加工性を有し得る。従って、この組成物またはブレンドはまた、改善された表面外観を、特に成形物にまたは押出物に形成された場合、形成し得る。同時に、本発明の組成物およびそのブレンドはまた、改善された溶融強度特性を保有し得、それによって、本発明の官能化マルチブロックコポリマーおよびそのブレンド、特に TPO ブレンドを、溶融強度が現在不十分である、気泡および熱成形適用で有効に使用することが可能になる。

【0261】

熱可塑性組成物およびサーモスタット組成物であって、各々が、本発明による官能化マルチブロックコポリマーを含有する組成物はまた、有機または無機の賦形剤、または他の添加物、例えば、デンブレン、滑石、炭酸カルシウム、グラスファイバー、ポリマー繊維 (ナイロン、レーヨン、綿、ポリエステル、およびポリアラミドを含む)、金属繊維、フレークまたは粒子、発泡性多層ケイ酸塩、リン酸塩または炭酸塩、例えば、粘土、雲母、シリカ、アルミナ、アルミノケイ酸塩またはアルミノリン酸塩、カーボンホイスター (carbon whiskers)、炭素繊維、ナノ粒子含有ナノチューブ、ウォラストナイト、グラファイト、ゼオライトおよびセラミックス、例えば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、またはチタニアを含んでもよい。シランベースのカップリング剤または他のカップリング剤がまた、良好な賦形剤結合のために使用され得る。

【0262】

前述のブレンドを含む本発明の熱可塑性組成物は、従来の成形技術、例えば、射出成形、押出成形、熱成形、スラッシュ成形、オーバーモールドイング (over molding)、インサート成形、ブロー成形 (blow molding) および他の技術によって加工され得る。多層フィルムを含むフィルムは、インフレーションフィルムプロセス (blown film processes) を含む鋳造または幅出し (tenting) のプロセスによって生成され得る。

【実施例】

【0263】

本発明の実施例

ベースポリマーのマレイン化 (maleation)

ベースポリマー

下の実施例で用いられるベースポリマーの説明は、ベースポリマー表 (Base Polymers Table) に示される。各々のベースポリマーにおけるモノマーは1-オクテンであった。以下の研究では、グラフトEO885、グラフトEO870、およびグラフトEO875が、比較対象となる実施例として役立つ。グラフトマルチブロックR6、グラフトマルチブロックR9、グラフトマルチブロックR21およびグラフトマルチブロックR22が本発明の樹脂の例である。

10

【0264】

マルチブロックR6およびマルチブロックR9は、上の表2における実施例5のポリマーと同様である。

【表13】

ベースポリマー表

ベースポリマー	密度(g/cc)	メルテンデックス(I ₂)g/10分	コポリマーのタイプ	ブロックのタイプ
EO885	0.885	1.5	ランダム	NA
EO870	0.870	5.0	ランダム	NA
EO875	0.875	3.0	ランダム	NA
マルチブロックR6	0.879	1.09	ブロック	短
マルチブロックR9	0.883	0.87	ブロック	短
マルチブロックR21	0.877	4.7	ブロック	長
マルチブロックR22	0.877	4.6	ブロック	短

20

NA=該当なし

メルテンデックス(I₂):190°C/2.16kg

【0265】

実施例 マルチブロックR21およびマルチブロックR22連続的溶液重合、触媒A1 / B2 + DEZ

30

連続溶液重合は、コンピューター制御された十分混合された反応装置中で行った。精製された混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil, Inc. から入手可能な Isopar (商標) E)、エチレン、1-オクテン、および水素 (用いる場合) を組み合わせて、102 L の反応装置に供給した。反応装置に対する供給は、マスフローコントローラーによって測定した。供給流の温度は、反応装置に入る前にグリコール冷却熱交換器の使用によって制御した。この触媒成分溶液は、ポンプおよびマスフローメーターを用いて測定した。反応装置は、約550 psig の圧力で液体充填反応させる。反応装置を出る際に、水および添加物をポリマー溶液に注入する。この水は触媒を加水分解し、そして重合反応を終わらせる。次いで、リアクター後の溶液を2段階の脱揮のために調製物中で加熱する。溶媒および未反応のモノマーを脱揮プロセスの間に取り出す。このポリマー融解液を、水中ベレット切断のためにダイスにポンピングする。作業条件は作業条件表にまとめる。

40

【表 1 4】

マルチブロック R 2 1 およびマルチブロック R 2 2 の作業条件

	マルチブロック R21	マルチブロック R22
C ₂ H ₄ (ポンド/時間) *	55.53	54.83
C ₈ H ₁₆ (ポンド/時間)	30.97	30.58
溶媒 (ポンド/時間)	324.37	326.33
H ₂ (sccm ¹)	550	60
T (°C)	120	120
触媒 Al ² (ppm)	600	600
触媒 A1 流速 (ポンド/時間)	0.216	0.217
触媒 B2 ³ (ppm)	200	200
触媒 B2 流速 (ポンド/時間)	0.609	0.632
DEZ 濃度重量%	3.0	3.0
DEZ 流速 (ポンド/時間)	0.69	1.39
共触媒 1 濃度 (ppm)	4500	4500
共触媒 1 流量 (ポンド/時間)	0.61	0.66
共触媒 2 濃度 (ppm)	525	525
共触媒 2 流量 (ポンド/時間)	0.33	0.66
ポリマー中の[DEZ] ⁴ (ppm)	246	491
重合速度 ⁵ (ポンド/時間)	4.13	82.56
変換 6 (重量%)	88.9	88.1
ポリマー (重量%)	17.16	17.07
効率 ⁷	293	280

* 1 ポンド/時間=0.45kg/時間

1 標準 cm³/分

2 [N-(2,6-ジ(1-メチルフェニル)アミド)(2-イソプロピルフェニル)(α-ナフタレン-2-ジイル(6-ヒリシノ-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチル

3 ヒース(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジル

4 マスバランスによって計算した最終生成物中の ppm

5 ポリマー生成速度

6 反応装置中のエチレン変換の重量パーセント

7 効率, kg ポリマー/g Me、ここで、ここで M(g)=Hf(g)+Z(g)である。

【0 2 6 6】

メルトマレイン化プロセス (melt maleation process)

実施例：メルトマレイン化-H a a k e ミキサー (Haake Mixer)

代表的な手順

ベースポリマー (45.0 g) を 170 °C に事前加熱した H a a k e R h e o m i x 600 P ミキサーに添加して、10 RPM で回転させる。スターラーの速度は、2 分間にわたって、60 RPM まで段階的に増大した。次いで、無水マレイン酸 (MAH、1.39 g) をこのミキサーに添加して、得られた混合物を 3 分間混合した。次に、ドデカン (0.0895 g) に含まれる 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t e r t -ブチルプロキシ) ヘキサンの 10 重量% 溶液をこのミキサーに注入して、混合はさらに 6.25 分間継続した。このミキサーから取り出したグラフト樹脂は、1.5 という MFR (190 °C / 2.16 kg で ASTM D-1238) を有した。

【0 2 6 7】

単離された樹脂を、2 ~ 5 重量% の濃度でホットヘキサンに溶解した。次いで、この樹脂溶液をアセトン中で沈殿させて (5 × 容積のキシレン溶液)、その沈殿した樹脂を収集し、洗浄し、そしてアセトンに浸漬し、次いで収集して一定重量まで乾燥した。

【0268】

乾燥樹脂は、グラフトされた無水マレイン酸の量を決定するために0.02N KOHで滴定した。乾燥された、沈殿されたポリマーを、約150mLの灌流キシレン中に0.3～0.5gのポリマーを溶解することによって滴定した。完全な溶解の際に、脱イオン水（4滴）をこの溶液に添加して、その溶液を1時間再灌流した。次に、1%のチモールブルー（2～3滴）をこの溶液に添加して、その溶液を、紫色の発生によって示されるように、エタノールに含まれる0.02NのKOHで過剰滴定した。次いで、この溶液を、イソプロパノールに含まれる0.05NのHClを用いて黄色の終点まで逆滴定した。

【0269】

約1～約5というメルトインデックスのベース共重合体上での溶解マレイン化実験についてのデータのまとめは、溶解マレイン化データ表（Melt Maleation Data Tables）に示される。

【表 1 5】

メルトマレイン化データ表

	過酸化化物溶液 グラム (ミリモル)	過酸化物質 [*] カル [*] ミリモル R/100g	MAH 供給 重量%	MAH 供給 グラム (ミリモル)	トルク Nm	最終生成物の MFR g/10 分	グラフト MAH (重量%)	Tm ℃	Tcr ℃
EO885(そのまま)	--	--	--	--	--	1.48	--	85	59
EO885(熱処理のみ)	--	--	--	--	36.5 (75)	0.54	--	--	--
EO885(熱処理のみ)	--	--	--	--	13.2 (60)	0.79	--	--	--
EO885	0.0891** (0.292)	2.5 (10 半減期)	3.0	1.39 (14.2)	24.6	0.00 (硬化)	--	--	--
EO885	0.0876** (0.287)	2.5 (10 半減期)	5.0	2.37 (24.2)	25.0	0.00 (硬化)	--	--	--
EO885	0.0907 (0.0297)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	12.6	0.43	0.23	82	60
EO885	0.0892 (0.0292)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.2	0.35	0.29	83	59
マルチブ [*] ロック R6(そのまま)	--	--	--	--	--	1.09	--	119	93
マルチブ [*] ロック R6(熱処理 - 170℃/60rpm)	--	--	--	--	13.0	0.547	--	--	--
マルチブ [*] ロック R6	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.2	0.074	0.39	118	91
マルチブ [*] ロック R6	0.0898 (0.0294)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.5	0.043	0.54	117	90
マルチブ [*] ロック R6(そのまま)	--	--	--	--	--	0.87	--	124	100
マルチブ [*] ロック R9(熱処理 - 170℃/60rpm)	--	--	--	--	13.0	0.85	--	--	--
マルチブ [*] ロック R9	0.0880 (0.0288)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.0	0.26	0.39	122	100
マルチブ [*] ロック R9	0.0856 (0.0280)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.8	0.17	0.45	122	100

* カル^{*}の理論量、未希釈のまま添加された過酸化物質、MRF:190℃/2.16kg.; Tm=融点℃、第一加熱、10℃/分; Tcr=結晶化温度、200℃から冷却 10℃/分。

10

20

30

40

【表 16】

メルトマレイン化データ表続き

ペーパーストリーマー EO870(そのまま)	過酸化化物溶液 グラム (ミリモル)	過酸化化物ジブカル* ミリモル R/100g	MAH 供給 重量%	MAH 供給 グラム (ミリモル)	トルク Nm	最終生成物の MFR g/10 分	グラフト MAH (重量%)	Tm ℃	Tcr ℃
EO870(170℃で 60rpm の熱処理)	--	--	--	--	5.2	4.10	--	53	43
EO870	0.1728 (0.0566)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	6.1	1.29	0.59	69	39
EO870	0.1625 (0.0533)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	6.8	0.477	0.58	68	40
EO870	0.1761 (0.0577)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	6.5	0.466	0.58	68	39
EO870	0.0889 (0.0291)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	6.3	2.07	0.36	67	40
EO870	0.0889 (0.0291)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	--	2.38	0.28	69	40
EO870	0.0895 (0.0293)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	5.7	2.35	0.21	69	39
EO870	0.0846** (0.0139)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	5.0	2.94	--	66	39
EO870	0.0869** (0.0142)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.8	2.69	--	--	41
EO870	0.0869** (0.0142)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	5.0	2.39	--	68	40

* ジブカルの理論量

** ドレキ中の 5.0 重量%溶液として添加される過酸化物

Tm=融点ビーク、第一加熱、10℃/分

Tcr=結晶化温度、200℃から冷却 10℃/分。

MFR:190℃/2.16kg

10

20

30

40

50

【表 17】

メルトマレイン化データ表続き

マレイン化剤 R21 (そのまま)	過酸化液 グラム (ミリモル)	過酸化液添加量 ミリモル R/100g	MAH 供給 重量%	MAH 供給 グラム (ミリモル)	トルク Nm	最終生成物の MFR g/10 分	グラフト MAH (重量%)	Tm ℃	Tcr ℃
マレイン化剤 R21 (170℃で 60rpm の熱処理)	--	--	--	--	--	4.98	--	125	93
マレイン化剤 R21	--	--	--	--	4.8	4.70	--	--	--
マレイン化剤 R21	0.1760 (0.0577)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	5.0	2.26	0.47	122	104
マレイン化剤 R21	0.1739 (0.0570)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	6.6	0.512	0.75	122	102
マレイン化剤 R21	0.1729 (0.0567)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.304	0.76	122	101
マレイン化剤 R21	0.0886 (0.0290)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.10	0.29	124	103
マレイン化剤 R21	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.2	1.46	0.53	123	103
マレイン化剤 R21	0.0908 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.07	0.57	123	102
マレイン化剤 R21	0.0858** (0.0141)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.1	4.23	--	125	103
マレイン化剤 R21	0.0870** (0.0143)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.8	2.52	--	--	104
マレイン化剤 R21 (そのまま)	0.0872** (0.0143)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	4.9	1.90	0.33	123	103

* ラジカルの理論量

** トレーカン中の 5.0 重量%溶液として添加される過酸化液

Tm=融点℃、第一加熱、10℃/分

Tcr=結晶化温度、200℃から冷却 10℃/分。

MFR:190℃/2.16kg

10

20

30

40

50

【表 18】

メルトマレイン化データ表続き

ペーシング リマー	過酸化水素溶液 グラム (ミリモル)	過酸化水素 [*] R/100g ミリモル	MAH 供給 重量%	MAH 供給 グラム (ミリモル)	トルク Nm (rpm)	最終生成物の MFR g/10 分	グラフト MAH (重量%)	Tm ℃	Tcr ℃
マルチブロック R22(そのまま)	--	--	--	--	--	4.75	--	122	88
マルチブロック R22(170℃で 60rpm の熱処理)	--	--	--	--	5.2	4.43	--	--	--
マルチブロック R22	0.1686 (0.0553)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	5.2	1.68	0.41	120	95
マルチブロック R22	0.1757 (0.0576)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	7.8	0.262	0.75	118	94
マルチブロック R22	0.1753 (0.0575)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	72	0.342	0.77	119	94
マルチブロック R22	0.0895 (0.0293)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.9	2.78	0.42	120	98
マルチブロック R22	0.0897 (0.0294)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.6	1.24	0.54	120	97
マルチブロック R22	0.0909 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.03	0.62	120	95
マルチブロック R22	0.0868** (0.0142)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.75	--	121	120
マルチブロック R22	0.0854** (0.0140)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.6	2.60	--	121	98
マルチブロック R22	0.0876** (0.0144)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	5.1	1.52	0.38	121	97

* ラジカルの理論量

** トレーカン中の 5.0 重量%溶液として添加される過酸化水素

Tm=融点、第一加熱、10℃/分

Tcr=結晶化温度、200℃から冷却 10℃/分。

MFR:190℃/2.16kg

10

20

30

40

50

【0270】

実施例：溶融マレイン化—双軸スクリュウ押出機中でのオレフィン共重合体へのMAHのグラフト

MAHグラフト樹脂は、双軸スクリュウ押出機を用いて連続反応押出プロセスで調製した。このプロセスに用いた樹脂はEO870、EO875、マルチブロックR21、およびマルチブロックR22であった。装置は35.67という長さ対直径比を有する30mmのZSK-30押出機であった。押出機における温度設定点は235℃であった。スクリュウ回転速度は300RPMであった。樹脂ペレットを10ポンド／時間の速度で押出機に供給した。過酸化物イニシエータは、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンの混合物であった。約1.24重量%の過酸化物、49.38重量%のMAH、および49.38重量%のメチルエチルケトンを含む溶液を、約6.17g／分の速度で押出機に供給した。この添加速度は、樹脂の質量に対して4重量%のMAHおよび1000rpmの過酸化物の添加に相当した。真空ポートを押出機の末端に設置して、メチルエチルケトンおよび過剰の非グラフトMAHを除去した。このグラフト樹脂は、押出機を出て、ペレット化および収集された。

【0271】

約2.5gの各々のグラフト樹脂を100mLの煮沸キシレンに溶解し、次いで5容積のアセトンへこの溶液を注ぐことによって沈殿させた。この固体を収集し、乾燥させて、滴定し、グラフトMAHのレベルを決定した。このEO870樹脂は、1.85重量%のグラフトMAHを含んだ。EO875樹脂は、1.85%のグラフトMAHを含んだ。マルチブロックR21樹脂は、1.80重量%のグラフトMAHを含んだ。マルチブロックR22樹脂は、1.49重量%のMAHを含んだ。このグラフト樹脂を、MAH-グラフト樹脂／ポリアミドブレンドと題した節で下に考察したとおりポリアミド樹脂とブレンドした。

【0272】

溶液マレイン化プロセス

実施例：溶液マレイン化の代表的手順

ポリオレフィン(マルチブロック樹脂、EO885またはEO870)(10.0g)を250mLのフラスコに充填した。次に、無水マレイン酸(0.5g)および無水キシレン(100mL)を添加した。この混合物を攪拌して、加熱灌流して、ポリマーおよび無水マレイン酸を溶解し、次いで溶液の温度を120℃まで下げた。次に、キシレン中に0.03gのベンゾイルペルオキシド(100gのポリマーあたり2.5mmolのベンゾイルオキシラジカルに等価)を含む溶液をこの溶液に添加した。その混合物を120℃で30分間反応させ(約10半減期)、次いでその温度を還流するまで上昇させた。その溶液を1時間再還流させて、過酸化物を完全に分解する。そのグラフト生成物を500mLのアセトンに反応混合物を注ぐこと、濾過によって固体を収集すること、およびその固体を乾燥することによって単離した。次いで、その固体を煮沸キシレンに溶解し、5容積のアセトンに沈殿して、乾燥させた。グラフト生成物は上記のように分析した。データのまとめは、下の溶液マレイン化表(Solution Maleation Tables)に示される。

【表19】

溶液マレイン化データ表

	EO885 (そのまま)	EO885 (MAHグラフト)	マルチブロックR6 (そのまま)	マルチブロックR6 (MAHグラフト)	マルチブロックR9 (そのまま)	マルチブロックR9 (MAHグラフト)
樹脂のMFR (g/10分)	1.48	0.26	1.09	0.12	0.87	0.21
グラフトMAH (重量%)	NA	0.45	NA	0.49	NA	0.35

NA=該当せず

190℃/2.16kgで測定したMFR

10

20

30

40

50

【表 20】

溶液マレーションデータ表

	EO870 (そのまま)	EO870 (MAHグラフト)	マルチブロック R21 (そのまま)	マルチブロック R21 (MAHグラフト)	マルチブロック R22 (そのまま)	マルチブロック R22 (MAHグラフト)
樹脂の MFR (g/10 分)	4.46	2.57	4.98	2.26	4.75	1.99
グラフト MAH (重量%)	NA	0.46	NA	0.37	NA	0.34

NA=該当せず

190°C/2.16kg で測定した MFR

10

【0273】

吸収プロセスによる溶融マレイン化

実施例：吸収プロセスによる溶融マレイン化—代表的な手順

無水マレイン酸 (1.46 g) およびトルエン (7.7 mL) を 250 mL の 1 口の丸底フラスコに添加した。その混合物をわずかに暖めて、溶解を達成した。次に、ドデカン (0.0933 g) に含まれる 2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサンの 10 重量% 溶液をフラスコに注入して、45.0 g のポリオレフィン (マルチブロック R21、マルチブロック R22、または EO870) をこのフラスコに添加した。次いで、このフラスコを、室温で一晩の間回転させ、次いでその含量を風乾した。次いで、風乾生成物を、170°C に予め温めた Haake Rheomix 600 P ミキサーに移して、10 RPM で回転させる。この回転速度は、2 分間にわたって 60 RPM まで段階的に増大させた。このミキサーの内容物を、9.25 分間混合させ、次いで上記のように分析した。このデータは、吸収マレイン化データ表 (Imbibing Maleation Data Table) にまとめる。

20

【表 2 1】

吸入マレアエーションデータ表

樹脂	過酸化物溶液グラム数 (ミリモル)	過酸化物ラジカル* ミリモル R/100g	MAH 供給 重量%	MAH 供給 グラム (ミリモル)	トルク Nm	MFR g/10 分	重量% グRAFTMAH	Tm ℃	Tcr ℃
EO870	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.5	3.52	--	68	40
マレチン [®] R21	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.3	4.10	--	121	105
マレチン [®] R22	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.6	3.47	--	121	99
マレチン [®] R21	0.1866 (0.0612)	0.54	3.1	1.46 (14.9)	5.8	1.46	0.51	123	101

*ラジカルの理論量
Tm=融点℃、第一加熱、10℃/分
Tcr=結晶化温度、200℃から冷却 10℃/分。
190℃/2.16kg で測定した MFR

固体状態マレイン化

実施例：固体状態マレイン化－マルチブロック R 2 1

無水マレイン酸（1.46 g、14.9 mmol）およびトルエン（7.7 mL）を1口の250 mL丸底フラスコに添加して、そのフラスコの内容物をわずかに温めて溶解させる。次に7.4重量%のベンゾイルペルオキシドを含有するトルエン（1.91 g、0.584 mmol）溶液をこのフラスコに注入して、マルチブロック R 2 1（45.0 g）をこのフラスコに添加した。フラスコ中の内容物を一晩室温で回転させ、次いで風乾した。風乾した生成物を1口の250 mL丸底フラスコに再充填して、脱酸素した。その生成物を窒素下に維持して、90℃で8時間温めながら攪拌した。

【0275】

生成物の3gのアリコート、約135 mLの煮沸キシレン中で煮沸させて、その可溶画分を約600 mLの攪拌アセトン中に沈殿させた。その沈殿生成物を濾過によって回収して、洗浄して新鮮なアセトンに浸漬して、再回収し、そして真空オーブン中において約55℃で恒量まで乾燥させた。沈殿したポリマーの圧縮フィルムのFTIR分析によって、約1711 cm⁻¹、約1789 cm⁻¹、および約1865 cm⁻¹でグラフト無水マレイン酸／無水コハク酸（および加水分解型）の特徴的なカルボニルが示された。滴定によれば、グラフト無水マレイン酸の重量%は0.47%であった。その生成物は、10℃/分の加熱速度で、DSCによって測定して、122℃の融点を有した。その生成物は、200℃から10℃/分の冷却速度で、DSCによって測定して、100℃の結晶化温度を有した。

【0276】

実施例：固体状態マレイン化－マルチブロック R 2 1

無水マレイン酸（1.46 g、14.9 mmol）およびトルエン（7.7 mL）を1口の250 mL丸底フラスコに添加した。その内容物をわずかに温めて溶解させる。7.4重量%のベンゾイルペルオキシドを含有するトルエン（0.38 g、0.116 mmol）溶液をこのフラスコに注入して、マルチブロック R 2 1（45.0 g）をこのフラスコに添加した。フラスコ中の内容物を一晩室温で回転させた。そのフラスコを脱酸素して、窒素下に維持して、90℃で8時間温めながら内容物を攪拌した。メルトフローレート（Melt flow rates）（MFR）を190℃でかつ2.16 kgでASTM D-1238に従って行った。単離された粗生成物は、1.8 g/10分のMFRを有した。

【0277】

生成物の3gのアリコートを約135 mLの煮沸キシレン中で煮沸させ、次いで約600 mLの攪拌アセトン中で沈殿させた。その沈殿生成物を濾過によって回収して、洗浄して新鮮なアセトンに浸漬して、再回収し、そして真空オーブン中において約55℃で恒量まで乾燥させた。沈殿したポリマーの圧縮フィルムのFTIRによって、約1788 cm⁻¹、および約1865 cm⁻¹でグラフト無水マレイン酸／無水コハク酸（および加水分解型）の特徴的なカルボニルが示された。滴定によれば、グラフト無水マレイン酸の重量%は0.21%であった。10℃/分の加熱速度で、融点=124℃。200℃から10℃/分の冷却速度で、結晶化温度=102℃。

【0278】

MAH－グラフト樹脂／ポリアミドブレンド

MAH－グラフト樹脂

MAH－グラフト樹脂に対するメルトインデックスのデータは、下のGPCおよびメルトインデックスデータ表（Melt Index Data Table）に示される。

【表 2 2】

GPCおよびメルトインデックスデータ

樹脂	グラフトMAH (重量%)	I ₂ g/10 分
1.MAH-g-EO870*	1.85	0.0912
2.MAH-g-EO875*	1.85	0.049
3.MAH-g-マルチブロック R22	1.49	0.2393
4.MAH-g-マルチブロック R21	1.80	0.1482

* 比較対象となる樹脂

I₂: 190°C/2.16kg

10

【0 2 7 9】

ブレンド (blend) : 代表的な手順

約 4 5 4 g の無水マレイン酸グラフト樹脂 (MAH-g-EO870、MAH-g-875、MAH-g-マルチブロック R22 または MAH-g-マルチブロック R21) を、1 時間あたり 2 7 2 4 g という瞬間的な速度で 2 5 mm H a a k e 双軸スクリュウ押出機中に両方の樹脂を供給することによって、1 8 1 6 g のポリアミド (U l t r a m i d e (登録商標) B-3、B A S F から入手可能) とペレットブレンドした。この押出機の温度プロフィールは、2 5 0 °C 一定であった。収集したサンプルを引き続き射出成形して、I Z O D および曲げ弾性率試験のために A S T M 試験バーを生成した。機械的試験データは、下の機械的データの表 (Mechanical Data Table) にまとめる。

20

【表 2 3】

機械的データの表

樹脂	平均屈曲 強度 psi	平均屈曲 弾性率 ksi	平均割線弾性 率@1% ksi	平均 Izod-RT@B-3833 ft-ポンド s/m	平均 Izod J/m	成形ブランク の色
1.MAH-g-EO870	5873	267	266	7.391	394.6	黄褐色
2.MAH-g-EO875	5799	265	265	10.08	537.9	黄褐色
3.MAH-g- マルチブロック R22	5864	264	264	8.624	460.4	黄褐色
4.MAH-g- マルチブロック R21	5463	246	246	7.346	392.2	黄褐色

30

【0 2 8 0】

低粘性のマルチブロック樹脂は、より高い粘性の比較対象の樹脂に比較して、比較対象となるかまたはさらに良好な機械的特性を有する。

【0 2 8 1】

その樹脂を、射出成形ブランクに仕立てて、衝撃特性について試験した。その結果を下の表に示す。

【表 2 4】

40

樹脂	平均曲げ弾性率 (ksi)	衝撃テスター (30°C)	衝撃テスター (室温)	平均 Izod 衝撃 (J/m)
1.MAH-g-EO870	標準偏差 6 で 267	48.62	56.99	394.6
2.MAH-g-EO875	標準偏差 4 で 265	58.18	56.64	537.9
3.MAH-g-マルチブロック R22	標準偏差 10 で 264	68.17	63.25	460.4
4.MAH-g-マルチブロック R21	標準偏差 9 で 246	63.92	66.25	392.2

【0 2 8 2】

注：本発明のポリマー (Run # 3 & 4) は、比較対象となるサンプルに対して、低温で有意に高い衝撃耐性を有する (Run # 1 & 2)。サンプル # 3 は、高弾性率と高衝撃

50

との間の最高のバランスを有する。この改善された衝撃は、室温および低温の両方で実証される。この試験片は射出成形ブランクであって、その試験は、ASTM D 3763 (Injection Molded Parts) 中で概説される手順を用いて完了した。屈曲弾性率は、ASTM D-790に従って行い、そしてアイゾッド (Izod) 衝撃試験はD-256に従って行った。

【0283】

グラフト¹³C標識無水マレイン酸

代表的な手順

50 mLの三口フラスコに、2.0 gのポリオレフィン樹脂 (EO870、マルチブロックR21またはマルチブロックR22)、0.1 gの2, 3-¹³C₂-無水マレイン酸、および20 mLの無水キシレンを充填した。この混合物を攪拌して、加熱還流してポリマーおよびMAHを溶解し、次いで温度を120℃に低下させた。キシレンに含有される0.006 gのベンゾイルペルオキシドを含有する溶液を添加した；これは、100 gのポリマーあたり2.5 mmolのベンゾイルオキシラジカルと等価である。この混合物を、ほぼ10半減期である、30分間120℃に到達させた後、ペルオキシドを完全に分解するために1時間、還流するまで温度を上げた。その生成物を、100 mLのアセトン中へ反応混合物を注ぐことによって、そしてその沈殿物を濾過することによって単離した。回収された固体を煮沸キシレンに溶解し、5容積のアセトンに沈殿させて、乾燥させた。その生成物およびベース樹脂を¹³C NMR分光法によって分析した。

【0284】

NMRを用いて、ベース樹脂のエチレン対オクテン (E/O) モル比を決定した。結果は以下のとおりである：

EO870 : E/O = 87.5 : 12.5 ;

マルチブロックR21 : E/O = 88.1 : 11.9 ;

マルチブロックR22 : E/O = 88.2 : 11.8。

【0285】

ベース樹脂の各々における「CH₂基対CH基 (すなわちCH₂/CH)」の比は以下のとおりである：

EO870 : CH₂/CH = 20.3 ;

マルチブロックR21 : CH₂/CH = 20.7 ;

マルチブロックR22 : CH₂/CH = 19.4。

【0286】

この比は、サンプル中の「CH」および「CH₂」基の数に基づいた (各々のオクテンについて1つのCH基および6つのCH₂基、そして各々のエチレンについて2つのCH₂基)。

【0287】

NMRを用いて、¹³C標識MAHのグラフト部位の位置が、CH₂部位であるかまたはCH部位であるかを決定した。結果は以下のとおりである：

EO870 : CH₂-グラフト/CH-グラフト = 4.4 ;

マルチブロックR21 : CH₂-グラフト/CH-グラフト = 6.2 ;

マルチブロックR22 : CH₂-グラフト/CH-グラフト = 4.9。

【0288】

グラフト樹脂におけるCH₂-グラフト/CH-グラフトの比は、ベース樹脂におけるCH₂/CH部位の対応する比よりもかなり小さいため、このことは、各々の可能な部位の総数に対して、CH部位ではグラフトが優先されるということを示す。これは、第二のC-H結合のものと比較して低い三級C-H結合の解離エネルギー、そして二級CH₂からの水素引き抜き反応の速度に比較して早い速度の三級CHからの水素引き抜き反応の速度においては反映されない (G-H.Hu, J.-J.Flat, M.Lambla, S.Al-Malaika, ed., 「Reactive Modifiers for Polymers,」 Blackie Academic & Professional, London, 1997, p.11; K.E.Russell, Prog.Polym.Sci.27(2002)、1007)。

【0289】

オレフィン共重合体のシラン処理 (Silanation)

ベースポリマーの説明

ベース共重合体は、上記のベースポリマーの表に記載される。

【0290】

EO870およびマルチブロックR21およびマルチブロックR22に対するビニルトリエトキシシランのグラフト

代表的な手順

ガラスのジャーに、ビニルトリエトキシシラン (VTES, 1.81 g、9.51 ミルモル)、10重量%のLUPEROX (商標) 101含有VTES (0.18 g、0.059 mmol)、およびポリマー (EO870、マルチブロックR21、またはマルチブロックR22) (50.00 g) をロードした。そのジャーを封止して、約40℃で一晩熱処理した。吸収したポリマーを、予め190℃に温めたHaake Rheomix 600Pに添加して、10RPMで回転した。回転の速度は、60RPMまで2分間にわたって段階的に増大した。混合は、2.7分間継続し、次いでサンプル (約7 g) を赤外線分析およびメルトフローレート測定のために取り出した。次いで、ジブチルスズジラウレート (DBTDL、0.09 g、0.14 mmol) を添加して、混合はさらに5分間継続した。次いでその生成物を取り出して、室温まで冷却した。

【0291】

メルトフローレート (melt flow rates) (MFR) は、190℃かつ2.16 kgでASTM D-1238に従って行った。EO870グラフトサンプルについて、MFRは3.0 g/10分であった；マルチブロックR21グラフトサンプルについて、MFRは3.9 g/10分であった；そしてマルチブロックR22グラフトサンプルについては、MFRは3.1 g/10分であった。

【0292】

グラフトシランのレベル決定

ジブチルスズジラウレートを含まない各々のグラフト生成物の小部分を、フィルムに対して150℃で圧縮成形し、そして各々のフィルムを65℃の真空オープン中に一晩おいて、グラフトされなかった残りのVTESを除いた。次いで、各々の赤外スペクトルを収集した (図10および図11)。

【0293】

各々のサンプルについてグラフトされたVTESのレベルを決定するためにFTIRスペクトルを用いた。中性子放射化分析に対して校正した方法を用いて、グラフトVTESの重量%は、下のとおり、2017 cm⁻¹でのC-Hピークの高さに対する、Si-O-C基の吸収に相当する1105 cm⁻¹でのピークの高さの比から決定した：

【数1】

$$\text{グラフトVTESの重量\%} = 0.1156 \left(\frac{1105 \text{ cm}^{-1} \text{でのピークの高さ}}{2017 \text{ cm}^{-1} \text{でのピークの高さ}} \right) + 0.0345$$

【0294】

FTIRの結果は下に示す。

FTIRの結果

【表25】

ベース樹脂	グラフトVTES 含量
EO870	3.59 重量%
マルチブロックR21	3.53 重量%
マルチブロックR22	3.50 重量%

10

20

30

40

50

【0295】

シラン-グラフト樹脂を架橋

ジブチルスズジラウレートを含む各々のグラフト生成物の約6.5gの部分を、ステンレス鋼の鋳型を用いて、ほぼ4"×4"×0.030"のサイズのプラークに、150℃で圧縮成形した。各々のプラークを、封止したガラスジャーの内側で水に浸漬し、そのジャーを90℃で平衡にしたオープンに入れ、7日間熱処理した。その時点の後、架橋されたプラークを水から取り出して、新鮮な水でリンスして、真空オープン中で65℃で一晩乾燥させた。

【0296】

約2gの各々の架橋生成物を、細い条片に切断して、秤量グラスファイバー抽出シンプル(thimble)に入れ、そして正確な重量を決定した。そのシンプルをピンチで閉じてステープルで留め、そして正確な重量を再度測定した。封止したシンプルを、Soxhlet抽出機に入れて、そのサンプルを煮沸キシレン(沸点138~141℃)を用いて24時間抽出した。そのシンプルを抽出機から取り出して、65℃で一晩、真空オープン中で乾燥させた。乾燥したシンプルおよびサンプルの残りの正確な重量を決定し、キシレン中に溶解しなかった重量画分であるゲル画分を計算した。サンプルの正確な結果は下の抽出データ表に示す。データから示されるように、グラフト樹脂は実質的に架橋された。

【表26】

抽出データ表

ベース樹脂	EO870	マルチブロック R21	マルチブロック R22
抽出前のサンプル重量	2.2170g	2.1285g	2.3494g
抽出後のサンプル重量	1.8849g	1.8232g	2.0229g
ゲル画分	85.0%	85.7%	86.1%

【0297】

反応押出を用いる高メルトフローポリオレフィンのシラングラフト

ベースエチレン/α-オレフィン共重合体調製

連続的溶液重合は、内部スターラーを装備したコンピューター制御の十分混合される反応装置で行った。精製された混合アルカン溶媒(ExxonMobil, Inc. から入手可能なISOPAR(商標)E)、5.96ポンド/時間のエチレン(2.7kg/時間)、1-オクテンおよび水素(用いる場合)を温度管理のためのジャケットおよび内部熱電対を装備した5.0Lの反応装置に供給する。この反応装置へ供給された溶媒は、マスフローコントローラーによって測定する。変速ダイヤフラムポンプが、溶媒流速および反応装置に対する圧を制御した。ポンプの排出の際に、側流をとって触媒および共触媒1注入ラインおよび反応装置攪拌のためのフラッシュフローを設ける。これらのフローは、Micro-Motionマスフローメーターによって測定して、制御バルブによって、またはニードルバルブの手動調節によって制御する。得られた溶媒を、1-オクテン、エチレンおよび水素(用いる場合)と併せて、反応装置に供給する。マスフローコントローラーを用いて、必要な場合反応装置に水素を供給する。溶媒/モノマー溶液の温度は、反応装置に入れる前、熱交換器の使用によって制御した。この流れを反応装置の底に入れる。触媒成分溶液を、ポンプおよびマスフロー計を用いて測定して、触媒フラッシュ溶媒と併せ、そして反応装置の底に入れる。その反応装置を激しく攪拌しながら406psig(2.8MPa)で液体を満たして反応させる。生成物を反応装置の頂部の出口ラインから取り出した。反応装置からの全ての出口ラインを蒸気で追跡して遮断した。重合は、任意の安定化剤または他の添加物とともに出口ラインに少量の水を添加すること、および静的ミキサーを通じた混合物の通過によって停止させる。次いで、この生成物の流れを、熱交換器を通過させることによって加熱し、2つの並列の脱揮器(devolatilizers)を通過させ、その後に水冷のプロセスに入れ、そして生成物の詳細および結果を以下の表に示す。

【0298】

他の所有の方法は前に記載されている。溶融粘度は、使い捨てのアルミニウムサンプルチャンバを装備した Brookfield Laboratories DVII+Viscometer を用いて、参照によって本明細書に援用される、ASTM D3236 によって決定する。一般には、30～100,000 センチポアズ (cP) の範囲で粘性を測定するために適切である SC-31 スピンドルを用いる。粘性がこの範囲外である場合、ポリマーの粘性に適切である別のスピンドルを用いるべきである。切断ブレードを使用して、1 インチの幅、5 インチ長のサンプルチャンバに適合するのに十分小さい小片にサンプルを切断する。使い捨て可能なチューブに 8～9 g のポリマーを充填する。そのサンプルをチャンバに入れて、これを次に Brookfield Thermoseal に挿入して、曲がったニードルノーズプライヤー (needle-nose pliers) の位置に組み込む。サンプルチャンバは、Brookfield Thermoseal の底に適合する底の上にノッチを有して、スピンドルが挿入されてスピニングされる時にチャンバが返されないことを確実にする。このサンプルを所望の温度 (177℃/350°F) まで加熱する。粘度計装置を下降させて、スピンドルをサンプルチャンバ中に浸す。粘度計上のブラケットが Thermoseal 上に並ぶまで下降を続ける。粘度計を開いて、40～70 パーセントの範囲で読み取るトルクとなる剪断率に設定する。読み取りは、1 分ごとに約 15 分間、または値が安定するまでとり、次いで最終の読み取り値を記録する。Brookfield 粘度試験の結果は、以下の表に列挙される。

【表 27】

表、マシナリログ500の作業条件および結果

実施例	CaH ₄ kg/時	C ₄ H ₁₀ kg/時	溶媒 kg/時	H ₂ scm ¹	T ℃	触媒 Al ² 濃度 ppm	触媒 Al ¹ 濃度 kg/時	触媒 B ₂ 濃度 ppm	触媒 B ₂ 流量 kg/時	DEZ濃 度 重量%	DEZ濃 流量 kg/時	共触媒 1濃度 ppm	共触媒 1流量 kg/時	共触媒 2濃度 ppm	共触媒 2流量 kg/時	おリヤ 中の [Zn] ⁴ ppm	おリヤ 速度 ⁵ kg/時	交換 ⁶ 重量%	固体 重量%	効率 ⁷
マシナリログ 500 ⁸	2.7	3.6	21.0	200	121	150	0.094	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.16	0	0	750	4.0	90.0	16.0	232

1 標準 cm³/分

2 [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)エーテル)2-イソプロピル]2-イソプロピル(6-ヒンジノ-2-ジイソブチル)アミン]マシナリ

3 ビス(1-(2-メチルプロピル)エーテル)2-イソプロピル(6-ヒンジノ-2-ジイソブチル)アミン]マシナリ

4 マシナリログによって計算した最終生成物中の ppm

5 おリヤ生成速度

6 反応装置中の交換の重量パーセント

7 効率、kg おリヤ/kg Me、ここで、M(g)=H(g)+Z(g)である。

8 添加バックジ:1200ppm Irganox1010

10

20

30

40

【表 2 8】

表. マルチブロック500およびAFFINITY (登録商標) GA1950の特性

サンプル	密度 (g/cm ³)	177°Cでの粘性 (cP)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	融解熱 (J/g)	T _m (°C)	T _{m2} (°C)	T _e (°C)	T _{C2} (°C)	引張強度 (MPa)	破断点伸度 (%)
マルチブロック500	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
AFFINITY(登録商標) GA1950 ¹	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262

NM:測定せず

NA:該当なし

¹ AFFINITY(登録商標)GA1950はDow Chemical Co.,Midland,MI から得られるポリオレフィンラステマーである。

中性子放射化測定のために、約 3.5 g のポリマーを、予め清浄にした 2 ドラムのポリエチレンバイアルに移すことによって二連のサンプルを調製した。Si の二連の標準サンプルは、その標準的な溶液から同様のバイアルへ調製された。この標準は、純水を用いて希釈された。次いで、このサンプルおよび標準を、Si についての標準 NAA 手順 (ASIA-SOP-G. 005) に従って分析した。γ 分光法を行う前にこのサンプルを非照射バイアルに移したことに注意のこと。次いで ppm で測定された Si は、Si の重量%に、次いで、 $(\text{Si の重量\%}) \times 5.277 = \text{VTMS の重量\%}$ によって、VTMS の重量%に変換された。

【0300】

高流速ポリマーグラフトシラン

同様の粘性および全体的な密度を有する AFFINITY (登録商標) GA1950 および本発明のポリマー、上記で考察された特性を有するマルチブロック 500 は、以下の代表的な手順に従ってグラフトされた。General Electric による VTMS シラン A-171 を、4 重量%で添加して、Akzo Noble による Trigonox 101 ペルオキシドを、950 および 1050 ppm で添加した。樹脂およびシラン/過酸化物を一緒に組み合わせ、そして液体マスターバッチを、溶融部の前に固体供給領域中の押出機に供給した。両方のコポリマーを、溶融部の前に、Ciba Specialty Chemicals から入手可能な Irganox (商標) 1010 で安定化させた。

【0301】

コポリマーの原材料、ならびにビニルトリメトキシシラン (VTMS、0.87 ポンド (0.395 kg)) および Trigonox (登録商標) 101 (2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン, 4.1 g) を含有する液体シラン/過酸化物マスターバッチ混合物を共回転双軸スクリー連続押出機 (Werner & Pfleiderer-ZSK 30、11 バレルセクションの押出機を有する) の供給口に同時に添加した。各々のバレルセクションは 90 mm 長であって、そのバレルセクションは、長さ対長さで積み重ねた。内部バレルセクション 3~9 の温度は、220 °C ~ 240 °C に設定した。バレルセクション 1、2、10 および 11 は、加熱されなかったが、バレルセクション 10 および 11 の温度は溶融樹脂からの熱移動を介して増大した。総処理能力は 10 ポンド/時間 (4.54 kg/時間) であって、押出機は 300 RPM で操作した。押出機を通る樹脂の滞留時間は、約 1~4 分であった。その混合物はダイプレートを通じて連続的に押し出され、水面下ペレタイザー中でクエンチして、ペレットに切断した。ペレット水温度は、ペレット化を容易にし、かつペレット凝集体を防止するために 23 °C 未満に維持した。押出の間、未反応のシランの一部は、バレルセクション 9 に位置し、押出機の末端に向かって位置する、-25 インチの Hg (-635 mmHg) に設定された吸引孔を通じて押出機から除去された。

【0302】

押出機内のシランの重量割合は、樹脂のマスフロー、およびシラン/過酸化物マスターバッチの容積流量から決定して、これを較正に基づいて質量流量に変換した。

【0303】

より長い滞留時間および適切な溶融温度プロファイル特徴を提供するスクリーのデザインによってグラフト効率が改善される。スクリーのデザインの長さおよび長さ対直径比 (L/D) は、グラフト効率に対してほとんど影響を与えないことが示されている。しかし、スクリーデザインは、プロセスの最適グラフト効率に対して影響を有し得る。220 °C という溶融温度によって、240 °C の温度よりも添加された同量の VTMS シランについてわずかに高いシラングラフトのレベルが得られた。また、グラフトのために用いられるシランのタイプは、グラフト効率に影響を有し得、ここで他のパラメーターは同じである。例えば VTMS でのグラフト効率は、高温で低い、VTES では、効率はさらに高い。2つの比較対象となるスクリー (#Si-g-EO-4 スクリーデザインおよび #HMA Si-g-EO-1 スクリーデザイン) であって、同じ全体的な長さおよ

10

20

30

40

50

び長さ対直径比（ L/D ）を有するスクリューで、異なるレベルのグラフトポリマーは生成された。しかし、1つのスクリューデザインである $S i - g - E O - 4$ デザインは、他のスクリューデザインである $H M A - S i - g - E O$ デザインよりも長い溶融滞留時間を有した。 $S i - g - E O - 4$ スクリューデザインは、スクリューの供給末端から押出機の末端へ $6 L/D$ で開始する融解領域を有し、一方 $H M A - S i - g - E O - 1$ スクリューデザインは、同じものを有したが、さらに、スクリューの長さによって、これはより多数の混練ブロックを利用し、そしてこれらの混練ブロックは、さらに集中的な混練のために設計されており、そして、特に混合および溶融領域においてより長い滞留時間をもたらす。従って、押出機内の物質のより早い融解およびより長い物質滞留時間と関連したより高い押出温度ピークは、シラングラフトのレベルの増大を達成するために有利であった。

10

【0304】

以下の表は、押出機に添加されたシランの重量パーセンテージ、および押出機中の $V T M S$ の%のまとめを提供する。シランおよび過酸化物の重量は各々、反応性組成物（ベース樹脂（または樹脂配合物）、に加えてシラン、に加えて過酸化物）の総重量に基づく。

【0305】

表から分かるとおり、押出機における $V T M S$ %は、 $H M A - S i - g - E O - 1$ スクリューデザインを装備された押出機から生成されたサンプルについて良好であった。添加された同じレベルの過酸化物およびシランについて、マルチブロック 500 ブロックは、 $A F F I N I T Y$ （登録商標） $G A 1 9 5 0$ エチレン／オクテンランダムコポリマーよりも高レベルのグラフトを与えた。

20

【表29】

表：VTMS グラフティングの結果のまとめ

物質:	供給速度 ポンド/ 時間	スクリュー速度 rpm	ハレル#6 溶融 熱電対 (°C)	押出機に添加 された過酸化 物 (ppm)	押出機に添加さ れたシラン(重量%)	VTMS% 中性子 放射化*
AFFINITY(登録商標) GA1950	10	300	237	1050	4	2.13
マルチブロック 500	10	300	238	1050	4	2.53

* ペレットで測定(真空オーブン中で乾燥せず)

30

【0306】

シラングラフト樹脂の硬化および得られた特性

前に記載されたシラングラフト $A F F I N I T Y$ （登録商標） $G A 1 9 5 0$ および前に記載されたシラングラフトマルチブロック 500 は、以下のとおりシラン硬化され、シラングラフトおよび硬化生成物、 $s i - A F F I N I T Y$ （登録商標） $G A 1 9 5 0$ および $s i - M u l t i - B l o c k 5 0 0$ が得られた。 $H a a k e$ のボウル温度は $1 0 0 ^\circ C$ に設定した。 $R h e o m i x 6 0 0$ （50 g）ボウルは、 $1 0 0 ^\circ C$ に前加熱された。ローターは $3 0 r p m$ で開始された。シラングラフトポリマーを含む封止されたフォイルバッグを開けて 50 g を取り出し、これを直ちにボウルに添加した。回転および溶解の 2 分後、ラム（ram）を持ち上げて、 $0.1 g$ （ $2 0 0 0 p p m$ ）の $A L D R I C H 9 5 \%$ ジーブチルスズジラウレートを追加した。そのラムを下げて混合を続けた。その混合物をさらに 6 分間ブレンドした。次いでそのポリマーを取り出して $M y l a r$ 中で室温プレスで圧縮してサンプルを固めた。次いでポリマーを、ラミネーティングプレス（laminating press）で $1 - 8 0 m i l \times 5 " \times 5 "$ のブランクに成形した。次いで、そのブランクを水のトレイに入れて、これを $4 5 ^\circ C$ まで加熱したオーブンに 114 時間入れた。そのブランクを乾燥させ、次いで試験した。

40

【0307】

結果には、密度、キシレン抽出可能物からのゲル%、中性子放射化からの $V T M S$ %（前に記載のとおり）、 $D S C$ からの熱特性、引張データからの機械的特性、および固体状

50

態の動的機械データ（これらは前のとおり、ただし 1 rad/s で測定された）を含む。これらの手順は、前に報告されており；キシレン抽出可能物由来のゲル%および機械的特性の試験を、ここに記載する。

【0308】

キシレン抽出可能物は、12時間後の還流キシレンに溶解しているポリマーの一部である。これは、サンプルの重量減少の割合として測定される。試験はASTM D2765に従って行う。非抽出可能部分は、ゲル内容物と呼ばれ、そして%で報告される。これらの特性は、ベースポリマーならびにシラングラフトおよび硬化ポリマーで測定された。機械的特性は、Instron Model 5564で測定された。サンプルは約1.85mmの厚みで、5インチ/分で引かれた。マイクロテンシル（microtensile）標本はASTM D-1708に従った。

【0309】

結果は、以下の表に報告する。

【表30】

表. AFFINITY（登録商標）GA1950およびMultiblock 500の特性、ならびにシラングラフトおよび硬化の特性（si-AFFINITY（登録商標）GA1950およびsi-Multiblock 500）

	密度 (g/cc)	キシレン 抽出 可能 %	キシレン抽出 可能物由 来のゲル %	T _{m1} °C	T _{m2} °C	融解熱 (J/g)	結晶% 292J/gに 基づく	T _{c1} °C	T _{c2} °C	T _{c3} °C	T _g °C
AFFINITY (登録商標)GA1950	0.8801			72	56	53	18	54		34	-52
Multiblock 500	0.8806			114	97	43	1	101	90	19	-61
Si-AFFINITY (登録商標)GA1950 ¹	0.8796	36	64	71		51	18	53			-51
si-Multiblock 500 ¹	0.8801	31	69	100		40	14	100	75		-56

¹ シラングラフトおよび硬化

【表31】

	降伏応力 (Psi)	破断点伸 度 %	ヤング率 (伸び弾性率) (Psi)	2%割線弾性率 (Psi)	最大負荷で のエネルギー (インチ・ポンド ²)	引張強 度 (Psi)
AFFINITY(登録商標) GA1950	293	123	1292	813	4	306
Multiblock 500	266	105	1219	156	3	279
Si-AFFINITY(登録商標) GA1950 ¹	467	253	2028	1501	13	659
si-Multiblock 500 ¹	335	257	4222	3108	14	745

¹ シラングラフトおよび硬化

【0310】

上記でこれまで示したとおり、AFFINITY（登録商標）GA1950およびMultiblock 500は、比較対象となる密度およびBrookfield粘性を有した。等価なグラフト処理条件では、Multiblock 500は、AFFINITY（登録商標）GA1950（2.13%）と比較した場合、VTMSのより有利な組み込み（2.53%）を示し、このことはシラン組み込みが効率的であるほど、処理費用は有利になるということを示している。より高い融解温度（T_{m1}およびT_{m2}、T_{m1}は一次融解温度であり、T_{m2}は二次のよりマイナーな融解温度に相当する）が、図12に付加して示されるとおり、AFFINITY（登録商標）GA1950（72°CのT_{m1}）およびsi-AFFINITY（登録商標）GA1950（71°CのT_{m1}）に比べて、Multiblock 500（114°CのT_{m1}）およびsi-Multiblock 500（1

00℃の T_{m1})について見られた。Multi-block500はまた、AFFINITY(登録商標)GA1950よりも低いガラス転移温度(T_g)を示し、このことは、より優れた低温特性を示す。シラングラフトおよび硬化されたsi-Multi-block500の機械的特性は、si-AFFINITY(登録商標)GA1950に比べて優れた伸度、ヤング率(伸び弾性率)、2%割線弾性率および引張強度を示す。前の表における機械的特性は、5つの複製の平均である。代表的な比較は、添付の図13に示される。固体状態の動的機械特性は、添付の図14に示され、そして、貯蔵弾性率が100℃より上昇した温度で高くかつ安定な値を示しておりこれが良好な高温耐性を示すsi-Multi-block500について示している。これは、弾性率が高温で低いsi-AFFINITY(登録商標)GA1950とは対照的であって、低温耐性が劣ることを示している。高温特性における劇的な変化は、Multi-block500およびsi-Multi-block500を比較した場合にも示され、このことはシラン処理および硬化の有効性を示す。 $\tan \Delta$ 、または貯蔵弾性率の低下の比(G''/G')は、添付の図15に示される。やはり、ガラス転移温度は、Multi-block500およびsi-Multi-block500については、AFFINITY(登録商標)GA1950およびsi-AFFINITY(登録商標)GA1950に比べて低かった。これは、低温でのピークから推測される。さらに高温では、si-Multi-block500の $\tan \Delta$ は、低いままであって、このことは、高温での良好な弾性を示す。これらのデータは添付の表にまとめる。低粘性であって良好な高温特性であるMulti-block500は、接着剤として、特に、粘着付与剤(tackifier)およびオイルと混合された場合、そして硬化された場合、良好な特性を示すことが期待される。

10

20

【表 3 2】

表. AFFINITY (登録商標) GA-1950、Multi-block500、si-AFFINITY (登録商標) GA-1950
 および si-Multi-block500 に対する固体状態の動的機構 G' および tan Δ
 温度 (°C)

温度 (°C)	G' (Pa)/AFFINITY (登録商標)GA1950	Tan Δ AFFINITY (登録商標)GA1950	G' (Pa) Multi-block 500	Tan Δ Multi- block 500	G' (Pa)si-AFFINITY (登録商標)GA1950	Tan Δ si-AFFINITY (登録商標)GA1950	G' (Pa)si- Multi-block 500	tan Δ si- Multi-block 500
-100	1.50E+09	-0.0043	1.70E+09	-0.0052	1.42E+09	0.0161	1.46E+09	0.0153
-95	1.49E+09	0.0024	1.64E+09	-0.0029	1.40E+09	0.0161	1.42E+09	0.0183
-90	1.43E+09	0.0074	1.58E+09	-0.0010	1.35E+09	0.0204	1.37E+09	0.0235
-85	1.38E+09	0.0147	1.52E+09	0.0027	1.30E+09	0.0261	1.31E+09	0.0318
-80	1.33E+09	0.0229	1.44E+09	0.0092	1.25E+09	0.0336	1.26E+09	0.0410
-75	1.27E+09	0.0319	1.35E+09	0.0265	1.19E+09	0.0419	1.20E+09	0.0508
-70	1.20E+09	0.0449	1.24E+09	0.0477	1.12E+09	0.0528	1.12E+09	0.0641
-65	1.10E+09	0.0641	1.13E+09	0.0795	1.04E+09	0.0715	1.02E+09	0.0866
-60	9.59E+08	0.0951	8.98E+08	0.1402	9.05E+08	0.1061	8.63E+08	0.1329
-55	7.41E+08	0.1483	5.84E+08	0.2149	7.03E+08	0.1674	6.30E+08	0.2120
-50	4.89E+08	0.2157	3.47E+08	0.2469	4.64E+08	0.2471	3.98E+08	0.2682
-45	2.95E+08	0.2522	2.14E+08	0.2191	2.65E+08	0.3079	2.43E+08	0.2697
-40	1.82E+08	0.2416	1.47E+08	0.1711	1.56E+08	0.2915	1.61E+08	0.2232
-35	1.18E+08	0.2166	1.09E+08	0.1401	9.97E+07	0.2460	1.19E+08	0.1713
-30	8.31E+07	0.1904	8.57E+07	0.1283	6.81E+07	0.1997	9.49E+07	0.1377
-25	5.96E+07	0.1768	6.89E+07	0.1240	5.07E+07	0.1635	7.95E+07	0.1125
-20	4.60E+07	0.1704	5.69E+07	0.1271	3.92E+07	0.1401	6.76E+07	0.1117
-15	3.72E+07	0.1564	4.81E+07	0.1177	3.20E+07	0.1245	5.87E+07	0.1063
-10	3.01E+07	0.1500	4.05E+07	0.1295	2.65E+07	0.1117	5.15E+07	0.1058
-5	2.49E+07	0.1326	3.46E+07	0.1268	2.26E+07	0.1042	4.47E+07	0.1222
0	2.13E+07	0.1237	2.96E+07	0.1288	1.95E+07	0.0925	3.94E+07	0.1268
5	1.81E+07	0.1141	2.50E+07	0.1501	1.69E+07	0.0869	3.47E+07	0.1344
10	1.56E+07	0.1091	2.11E+07	0.1537	1.46E+07	0.0860	2.95E+07	0.1589
15	1.31E+07	0.1054	1.77E+07	0.1715	1.23E+07	0.0810	2.56E+07	0.1678
20	1.12E+07	0.1023	1.50E+07	0.1746	1.04E+07	0.0772	2.20E+07	0.1807
26	7.45E+06	0.1214	1.16E+07	0.1850	7.17E+06	0.0877	1.59E+07	0.2036
30	6.68E+06	0.1244	1.02E+07	0.1888	6.47E+06	0.0892	1.40E+07	0.2276

10

20

30

40

【表 3 3】

35	5.33E+06	0.1357	8.30E+06	0.1955	5.13E+06	0.0958	1.25E+07	0.2291
40	3.58E+06	0.1564	6.44E+06	0.2094	3.63E+06	0.0991	1.12E+07	0.2323
45	2.55E+06	0.1660	4.99E+06	0.2149	2.83E+06	0.1012	1.00E+07	0.2355
50	1.85E+06	0.1799	3.70E+06	0.2306	2.37E+06	0.1113	8.72E+06	0.2478
55	1.35E+06	0.1928	2.80E+06	0.2264	2.01E+06	0.1230	7.89E+06	0.2433
60	9.32E+05	0.2132	2.00E+06	0.2241	1.63E+06	0.1425	7.04E+06	0.2389
65	5.25E+05	0.2383	1.35E+06	0.2131	1.14E+06	0.1861	5.90E+06	0.2383
70	2.13E+05	0.2900	9.15E+05	0.2038	5.82E+05	0.2297	4.38E+06	0.2372
75	48231	0.4426	5.63E+05	0.2002	2.11E+05	0.2435	3.41E+06	0.2284
80	4357.61	1.3004	3.10E+05	0.2016	75128.2	0.3468	2.73E+06	0.2155
85	249.978	8.8342	1.36E+05	0.2298	34498.2	0.5315	2.19E+06	0.2007
90	-337.85	0.6853	39387.1	0.3147	26323.3	0.5652	1.73E+06	0.1857
95	382.492	-1.3694	6014.76	0.8614	24373.6	0.5391	1.31E+06	0.1679
100			182.324	11.8690	24051.8	0.4831	9.54E+05	0.1478
105					26170.1	0.4101	6.63E+05	0.1190
110					30495.2	0.3244	4.42E+05	0.0848
115					36501.1	0.2637	3.01E+05	0.0452
120					43352.1	0.1913	2.66E+05	0.0323
125					48313.8	0.1759	2.78E+05	0.0304
130					52862.6	0.1330	2.98E+05	0.0295
135					42034.9	0.1555	3.20E+05	0.0230
140					29167.4	0.2329	3.37E+05	0.0258
145					18065.4	0.3069	3.56E+05	0.0229
150					9804.16	0.6027	3.68E+05	0.0251
155					7524.3	0.7163	3.77E+05	0.0205
160					-1148.7	-4.7266	3.89E+05	0.0228
165					-7487.9	-0.7024	4.00E+05	0.0244
170					-20760	-0.1633	4.15E+05	0.0228
175							4.28E+05	0.0229
180							4.43E+05	0.0210
185							4.55E+05	0.0220
190							4.68E+05	0.0220
195							4.79E+05	0.0202
200							4.89E+05	0.0219

10

20

30

40

【0 3 1 1】

B S Aまたは過酸化化物でのベースポリマーの改変

一連のポリマーサンプルを、双軸スクリュウ押出機で調製し、ここではポリマーは種々

50

のレベルのビススルホニルアジド（BSA）濃縮物の25%活性BSAでの、過酸化物（Trigono x 101）または過酸化物（Trigono x 101）とトリアシルシアヌレート（TAC）の組み合わせの架橋助剤（co-agent）としての使用を通じて改変された。以下は、調製された2.5ポンドのブレンドを示す表である。

【表34】

混合物	A 0.877g/cc, 1ML.% (本発明)	B 0.877g/cc, 1ML.% (本発明)	C ENGAGE(登録商標) 8100 %	BSA ppm	過酸化物 ppm	架橋助剤 ppm
1	100			0	0	
2	100			100		
3	100			200		
4	100			400		
5	100			800		
6	100				100	
7	100				200	
8	100				400	
9	100				800	
10	100				800	800
11	70	30		0	0	
12	70	30		800		
13	70	30			800	
14	70	30			800	800
15			100	0	0	
16			100	800		
17			100		800	
18			100		800	800

10

20

【0312】

上記の表では、サンプルAおよびBは上の表2および8に記載されたものと同様の方式で作製されたエチレン/α-オレフィンマルチブロック共重合体である。サンプルAは、1MIで0.877g/ccの密度を有し、そしてサンプルBは、5MIで0.877g/ccの密度を有した。サンプルCは、0.870g/ccの密度でかつ1MIを有するThe Dow Chemical CompanyのENGAGE（登録商標）8100と呼ばれる市販品の比較例である。表中のBSAは、濃縮物中の25%のレベルである活性BSAを指す。過酸化物は90%活性である。BSA分子融解の物理的本質は粉末であって、過酸化物は液体、そして架橋助剤は顆粒状結晶である。BSAの場合は、サンプルシリコン油（Dow Corning 200FLUID、20CSTポリジメチルシロキサン）をサーファクタントとして用いて、BSA粉末を用いてペレットを均一にコーティングした。これは、プラスチックバッグ中でペレットを最初にドライブレンドすることによって達成された。次いで、約2mlのシリコン液をペレットに添加して、バッグ中でひっくり返し、ペレット表面にオイルを分散させた。次いでこのコートされたペレットを新しい清浄なバッグに移した。次いでBSA分子融解物をペレット上に撒き散らして、密閉空気充填バッグ中で手でひっくり返して、ペレット表面上に分子融解物を分散させた。最初のバッグのオイルコーティング表面上の分子融解物の損失を最小限にするために、第二のプラスチックバッグを用いた。過酸化物含有ブレンドでは、過酸化物はバッグ中のペレットに滴下して添加した。ペレットのバッグに空気を充填して封止し、次いで手でひっくり返してペレット混合物全体に過酸化物を分散させた。架橋助剤を用いる場合、微粉碎されたTAC顆粒は過酸化物が分散された後に添加して、バッグを空気充填し、封止してひっくり返しTACを均一に分散させた。

30

40

【0313】

上記の調製されたサンプルを、予め加熱された双軸スクリュウ押出機に供給した。この

50

押出機は、H a a k e コンピューターシステムによって制御される 1 8 m m の共回転 3 0 L / D L e i s t r i t z であって、剪断加熱、混合および反応のための一連の運搬エレメントおよび混練ブロックエリアを組み込む。このポリマーは左から右に流れ、そして最終的にはダイスを通じて先端を通過し鎖を形成し一連の 2 つの水槽を通り、エアーナイフを通過し、そして最終的にはストランドチョッパー (strand chopper) によってペレットへとペレット化されて、これが収集されて保管される。

【0 3 1 4】

この押出機は、6 つの領域および加熱ダイスから構成された。第一の領域は、ペレット供給の早発性の融解および供給領域の引き続く架橋を防止するために循環水ジャケットで冷却された。残りの 5 つの領域は、電氣的に加熱されて、1 2 0、1 5 0、1 9 0、1 9 0 および 1 9 0 °C で空冷管理された。ダイスは 1 9 0 °C に加熱された。ペレットは、2 ~ 3 ポンド / 時間の速度で K - T R O N 双軸オーガペレットフィーダー (twin auger feeder) によって押出機に供給された。フィードホッパー (feed hopper) を封止して、窒素流を提供し、押出機中のポリマーの酸化を最小にした。ペレットフィーダーから押出機のフィードポートへの移行は、アルミホイルで封止して、やはり空気の進入を最小にした。押出機の駆動ユニットは、1 5 0 r p m で回転させて、1 8 8 r p m というスクリュウ速度を得る。これによって、約 1 . 2 5 ~ 1 . 7 5 分という押出機滞留時間が可能になる。

【0 3 1 5】

以下の表は、調製された種々のブレンドの押出パラメーターを示している。この反応性押出の変更から調製された収集されたペレットを引き続き分析に供した。

【表 3 5】

混合物	1 時間あたりの供給速度	融点 °C	トルク m-g	ダイス圧力 PSI
1	3.0	197	6000	830
2	3.0	197	5700	870
3	2.9	197	5600	900
4	2.8	196	5700	945
5	2.9	198	6000	915
6	2.15	195	4700	675
7	2.0	195	4700	750
8	2.2	195	5000	720
9	2.2	195	5200	725
10	1.75	200	6500	1350
11	2.9	196	5200	740
12	2.9	196	5100	815
13	2.4	194	5300	700
14	2.0	196	5500	1200
15	3.0	196	5800	805
16	2.8	196	5500	875
17	2.2	195	5100	740
18	1.5	200	6900	1550

【0 3 1 6】

樹脂およびブレンドの特徴づけ

密度

サンプルの密度は、溶媒置換法方法 (アルキメデスの原理に基づく) の使用によって測定し、これでサンプルの比重を得る。測定の前に、サンプルの公知の容積を 1 9 0 °C で圧縮成形し、次いで 2 - プロパノールに浸漬した。置換された溶媒の容積を観察し、結果として、標本の比重を算出した。この試験は、A S T M D 7 9 2、方法 B で実施する。

【0 3 1 7】

メルトインデックス

I₂ は 1 0 分あたりのグラム数で測定し、A S T M D 1 2 3 8、条件 1 9 0 °C / 2 .

16 kg に従って行った。I₁₀はASTM D1238、条件190℃/10 kgに従って測定する。

【0318】

示差走査熱量測定 (DSC)

示差走査熱量測定は、RCS冷却アクセサリおよびオートサンプラーを装備したTA Instruments Q1000 DSCで行った。50 ml/分という窒素パージガスフローを用いた。サンプルを薄膜に圧縮して、約190℃で圧力下で融解し、次いで室温(25℃)まで空冷した。次いで、約3~10 mgの物質を切断し、正確に秤量し、軽アルミニウム(約50 mg)のパンに入れて、これを後に圧着遮断した。サンプルの熱挙動を以下の温度プロファイルを用いて検討した：サンプルは230℃まで急速に加熱し、3分間等温に維持して前の熱履歴を除いた。ブテンベースポリマーについては、次いで、このサンプルを10℃/分の冷却速度で-90℃まで冷却し、そして3分間-90℃で保持した。次いでサンプルを10℃/分の加熱速度で230℃まで加熱した。オクテンベースポリマーについては、次いでサンプルを10℃/分の冷却速度で-40℃まで冷却し、-40℃で3分間保持する。次いで、このサンプルを10℃/分の加熱速度で190℃まで加熱する。その第一の冷却および第二の加熱の曲線を記録した。

10

【0319】

メルトレオロジー

全ての動的な機械的測定(粘性対振動数および温度、損失弾性率および貯蔵弾性率対温度)をTA装置ARESで測定した。粘性対振動数測定は、190℃で0.1~100 rad/sの並行プレート構成を用いて行った。

20

【0320】

熱機械的分析 (Thermal Mechanical Analysis) (TMA)

温度を環境条件から上げるにつれて小円柱状サンプルへのプローブ(約1.1 mm直径)の針入を測定する熱機械的分析(TMA)を行った。サンプルは、約3.3 mmの厚みおよび8 mmの直径の円柱形状に圧縮成形した。温度は、5℃/分の速度で25℃から190℃まで上昇させ、ここではプローブは、サンプルの表面上で1000 mNの一定力を加える。

【0321】

圧縮永久ひずみ

圧縮永久ひずみは、環境および70℃でASTM D395に従って測定した。サンプルは、総厚みが12.7 mmに達するまで、3.2 mm、2.0 mmおよび0.25 mmという厚みの25.4 mmの直径の丸いディスクを重ねることによって調製した。このディスクは、以下の条件下においてホットプレスで成形した12.7 cm×12.7 cmの圧縮成形ブランクから切り出した：190℃で3分間ゼロ圧、続いて190℃で2分間86 MPa、続いて86 MPaで金属プレートの内側を流す冷却水を用いてプレスの内側での冷却。

30

【0322】

溶融強度

ベースポリマーおよびブレンドの溶融強度は、Gottfert Rheotester 2000およびGottfert Rheotens 71.97において190℃で測定した。レオメーターのバレル長は、285 mmで幅は約12 mmであった。1000 barのトランスデューサーにそったポリエチレンの押出について30/2のダイ(die)を利用した。溶融強度を行う場合、トランスデューサーのみを用いてレオテスター(rheotester)が過負荷になることを防ぎ、それによってレオメーターに対する障害を予防する。サンプルをバレル中で10分間溶融させ、次に、0.27 mm/sの速度(約38/sの剪断速度)でダイを通じて押し出す。サンプルがダイの外側に押し出す場合、それはポリマーを下向きの動きで引くRheotensのホイールを通過する。ホイールの粘性が増大する場合、溶融押出を引くのに必要な力はcNで測定した。

40

【0323】

50

引張特性およびショアA硬度

約0.4 mmの厚みの未延伸クエンチ圧縮成形フィルムおよび2 mmの厚みのブランクをホットプレス (Carver Model # 4095-4 PR1001R) で生成した。ペレットの予め秤量された量を、55 psi (380 kPa) で190℃で3分間、続いて1.3 MPaで3分間、次いで2.6 MPaで3分間加熱した、ポリテトラフルオロエチレンシートの上に置いた。次いで、フィルムおよびブランクを、室温 (約21℃) で維持されたプレス中で金属プレートの別のセット中で冷却した。単軸引張における応力ひずみ挙動は、フィルム上でASTM D1708を用いて測定した。サンプルは、Instron (商標) 中で21℃で300%/分で伸展させた。引張強度、破断点伸度および割線弾性率は100%ひずみで、5つの標本の平均から報告された。ブランクは、ASTM-D676に従って、Hardness Tester 28217-A、Shore Instrument & Manufacturing CompanyでのショアA硬度 (Shore A hardness) 測定に利用した。

【表 3 6】

データ表

混合物 番号	A, 0.877 g/cc, 1 MI (本発明)	B, 0.877 g/cc, 5 MI (本発明)	C,係合 8100,0870 g/cc,1MI	活性 BSA* (ppm)	過酸化物： Trignox101 (ppm)	架橋助剤 TAC (ppm)	70℃圧 縮永久 ひずみ [※] %	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw	Mn	Mw/Mn	溶融 強度 (eN)	引き抜 き性 (mm.s)	レオロジー比 (h ₀₁ /h ₁₀₀)	シヨア A
1	100			0			41	1.05	7.4	7.0	125000	61000	2.0	3.1	217.0	4	
2	100			100			44	0.92	6.7	7.2	128600	63000	2.0	3.2	138.0	5	
3	100			200			42	0.79	6.0	7.7	133700	63600	2.1	4.7	130.0	6	
4	100			400			36	0.59	5.1	8.7	139400	65200	2.1	6.6	132.0	8	
5	100			800			33	0.28	3.1	11.1	162900	65100	2.5	9.8	60.0	23	
6	100				100		42	0.93	7.0	7.5	124600	61300	2.0	3.5	170.0	5	
7	100				200		46	0.80	6.7	8.3	123700	56300	2.2	4.6	155	7	
8	100				400		47	0.56	5.7	10.2	127100	56000	2.3	6.3	150.0	11	
9	100				800		50	0.29	4.0	13.9	138900	60000	2.3	7.9	125	23	
10	100				800	800	45	測定不能	-	-	227800	61500	3.7	40	34	54	
11	70	30		0	0		45	1.53	10.5	6.8	111100	54100	2.1	2	280	3	
12	70	30		800			45	0.47	5.7	12.1	144500	58600	2.5	7.6	84	17	
13	70	30			800		50	0.51	6.4	12.6	125300	49800	2.5	7.1	148	17	
14	70	30			800	800	44	0.04	1.1	25.2	191800	47500	4.0	34	35	43	
15			100	0	0		NM	1.0	8.08	8.5	110000	55500	2.0	3.7	159	5	
16			100	800			NM	0.33	4.1	12.4	139000	54900	2.3	9.5	100	19	
17			100		800		NM	0.15	2.8	19.0	146000	57300	2.5	10	121	36	
18			100		800	800	NM	測定不能	-	-	21440	55700	3.8	44	34	3740	
15% LDPE 6621 w/ 1 MI, 0.877 g/cc サンプル A							45	0.90	NM	NM	NM	NM	NM	14	227	6	85
30% LDPE 6621 w/ 1 MI, 0.877 g/cc サンプル A							48	0.70	NM	NM	NM	NM	NM	29	106	9	88
ENX896800 コントロール							NM				NM	NM	NM	7.4	88	95	
ENX892100 コントロール							NM				NM	NM	NM	4.6	107	34	

*BSA 分子溶解を分散させるためにシリコン油を用いる
各々2ポイント
RMS、溶融強度、低剪断粘性(クリープ)および低伸度粘性
I₂および I₁₀、GPC、選択サンプルでの圧縮永久ひずみ
選択されたサンプルでの AO 分析

図16は、過酸化物でのポリマー「A」の溶融強度の改変を示す。未処理のポリマー「A」の溶融強度と比較して過酸化物の量の増大につれて溶融強度が増大する、例えば、800ppmの過酸化物での溶融強度は、未処理のポリマー「A」の強度の約2倍であったことが示され得る。さらに、過酸化物とともに架橋助剤を添加した場合、溶融強度の増加は未処理のポリマー「A」の約1.2～1.5倍であった。

【0325】

図17は、BSAでのポリマー「A」の溶融強度の改変を示す。未処理のポリマー「A」の溶融強度と比較してBSAの量の増大につれて溶融強度が増大する、例えば、800ppmのBSAでの溶融強度は、未処理のポリマー「A」の強度の約3倍であったことが示され得る。この同じレベルの改変では、過酸化物処理は、未処理のポリマー「A」の溶融強度のわずか約2倍の増加しか生じなかったことを想起すれば、これによってBSAはこのレベルの改変では過酸化物よりも溶融強度の増加により有効であったことが示されている。

10

【0326】

図18は、過酸化物でのポリマー「A」の溶融剪断レオロジー（粘性対振動数）の改変を示す。過酸化物の量が増大するにつれて、ゼロ剪断粘性および剪断低粘稠化が増大する。100rad/sの粘性に対する0.1rad/sの粘性の比であるレオロジー比によって、剪断低粘稠化の見積もりが得られる。このデータは、全ての一般的な特性を挙げた早期に提供された表に列挙される。過酸化物の添加に伴い、レオロジー比は、4（未処理のポリマー「A」について）から800ppmでの過酸化物改変で2.3まで増大する。興味深いことに、800ppmの架橋助剤を800ppmの過酸化物とともに添加した場合、レオロジー比は5.4程度の高さであった。より高いレオロジー比またはより高い剪断低粘稠化とは、より高い剪断率でのより高い処理能力を意味する。

20

【0327】

図19は、BSAでのポリマー「A」の溶融剪断レオロジー（粘性対振動数）の改変を示す。BSAの量が増大するにつれて、ゼロ剪断粘性および剪断低粘稠化が増大する。BSAの添加につれて、レオロジー比は、4（未処理のポリマー「A」について）から800ppmのBSAでの改変の2.3まで増大する。

【0328】

図20は、過酸化物およびBSAで改変したポリマー「A」についての70℃圧縮永久ひずみを、その改変因子のppmの関数として示す。未処理のポリマー「A」の圧縮永久ひずみ（これも全ての一般的な特性を挙げる表に列挙される）は、約41%である。過酸化物での改変によって、圧縮永久ひずみにおける定常的だが有意ではない増大がもたらされ、例えば、800ppmの過酸化物での圧縮永久ひずみは約50%である。興味深いことに、BSAでの改変によって、圧縮永久ひずみはより低くなり、特に配合物中のBSAの量がより高い、例えば400および800ppmでは、圧縮永久ひずみはそれぞれ36%および33%であった。さらに、BSAでの改変は、過酸化物による改変よりも未処理のポリマー「A」の圧縮永久ひずみを、特に配合物中に400ppm以上の量では効率的に減少させるといえる。

30

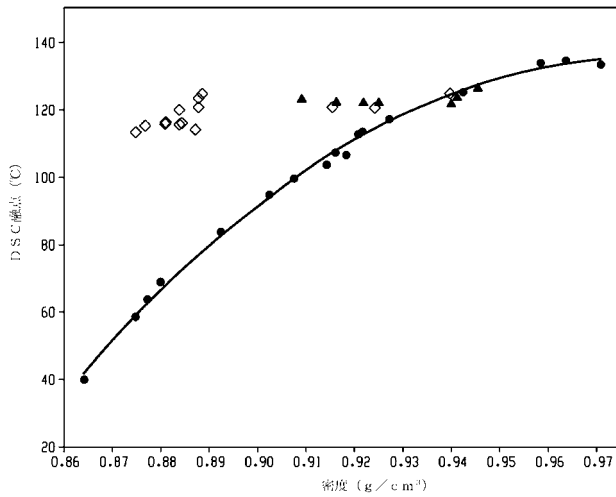
【0329】

本発明は、限られた数の実施形態に関して記載されているが、一実施形態の特異的な特徴は、本発明の他の実施形態には帰せられるべきではない。単一の実施形態が、本発明の全ての態様を代表するのではない。いくつかの実施形態では、この組成物または方法は、本明細書に言及されない多数の化合物または工程を包含し得る。他の実施形態では、この組成物または方法は、本明細書に列挙されないいかなる化合物も工程も含まないし、または実質的に有さない。記載される実施形態からの変動および改変が存在する。最終的には、本明細書に開示される数は、単語「約、およそ、ほぼ（about）」、または「約、およそ、ほぼ（approximately）」が数を記載するのに用いられようと用いられまいと、近似を意味すると解釈されるべきである。添付の特許請求の範囲は、これらの改変および変動の全てが本発明の範囲内におさまるものとして網羅されるものとする。

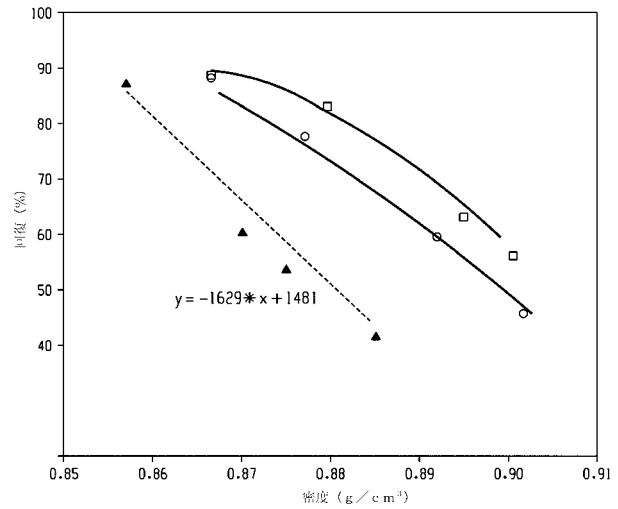
40

50

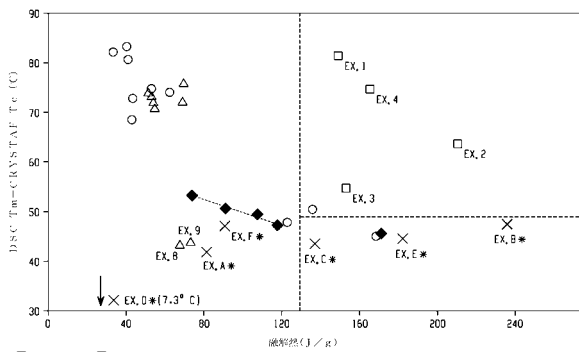
【図 1】



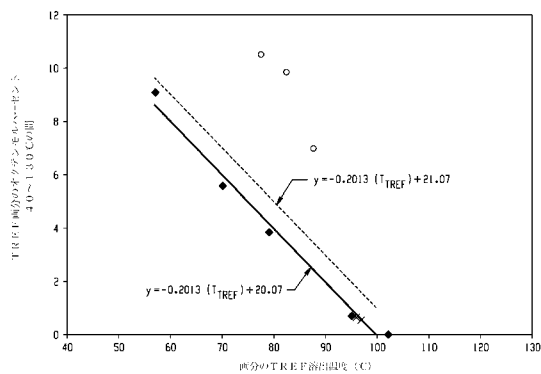
【図 3】



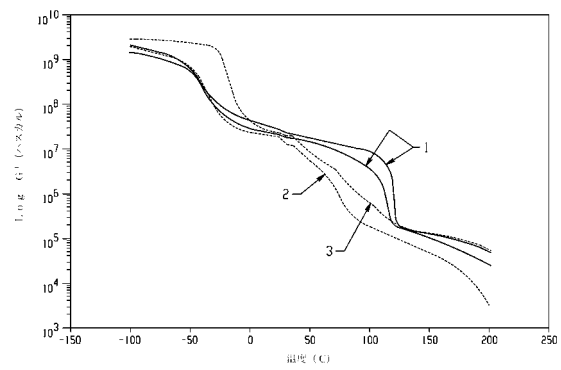
【図 2】



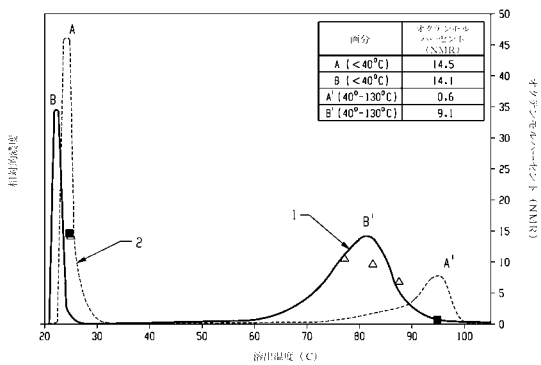
【図 4】



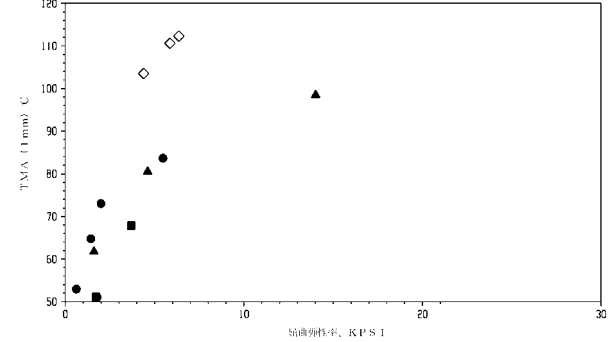
【図 6】



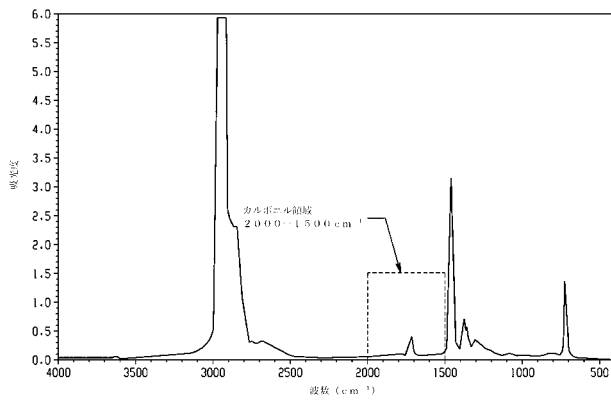
【図 5】



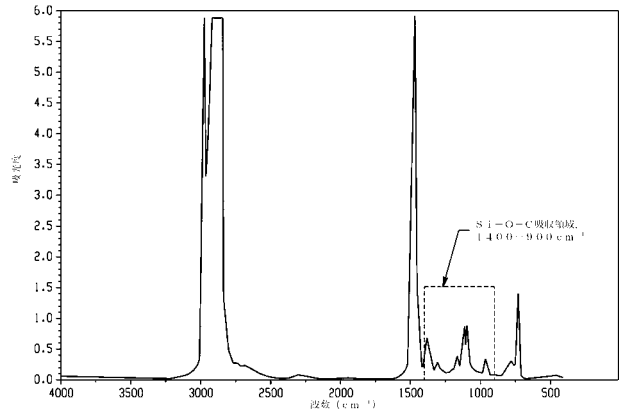
【図 7】



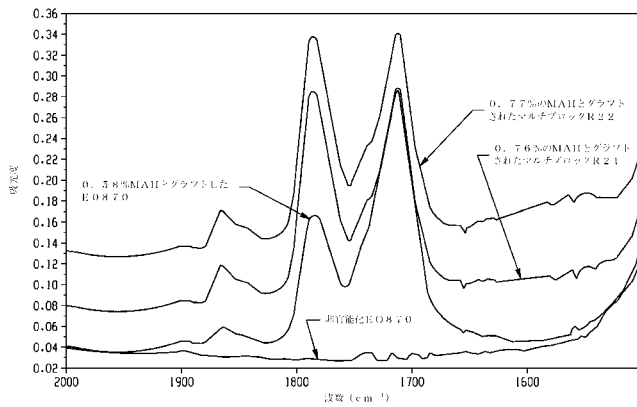
【図 8】



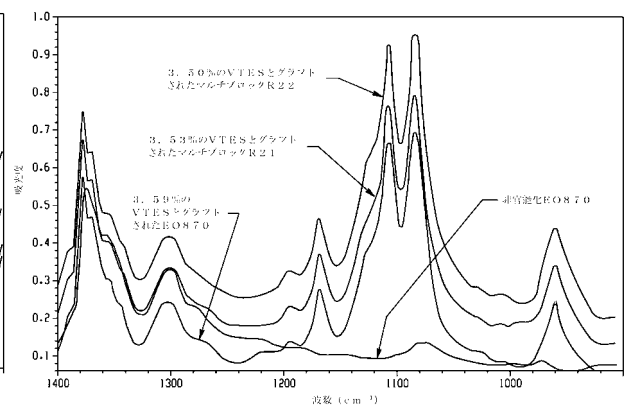
【図 10】



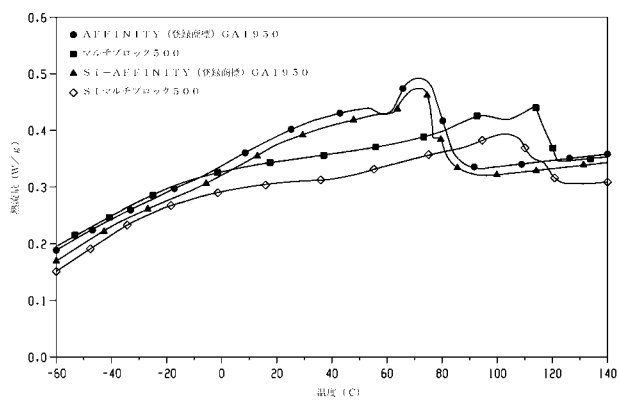
【図 9】



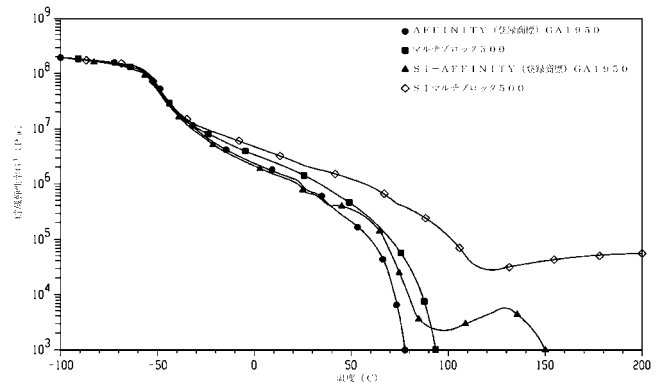
【図 11】



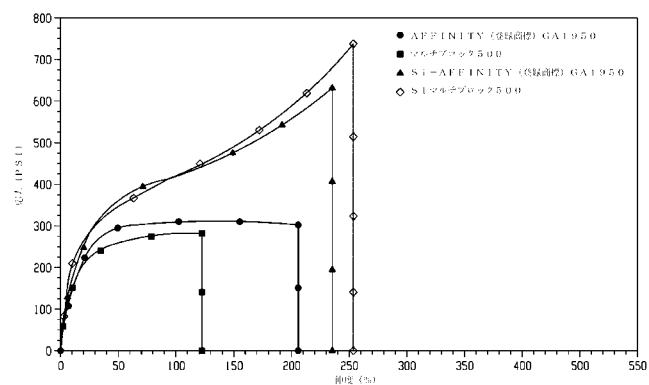
【図 12】



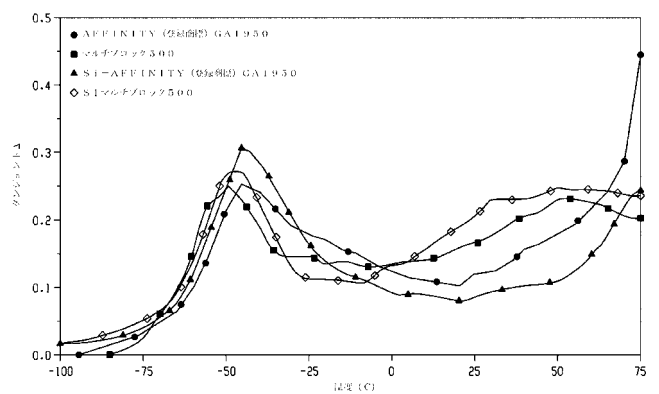
【図 14】



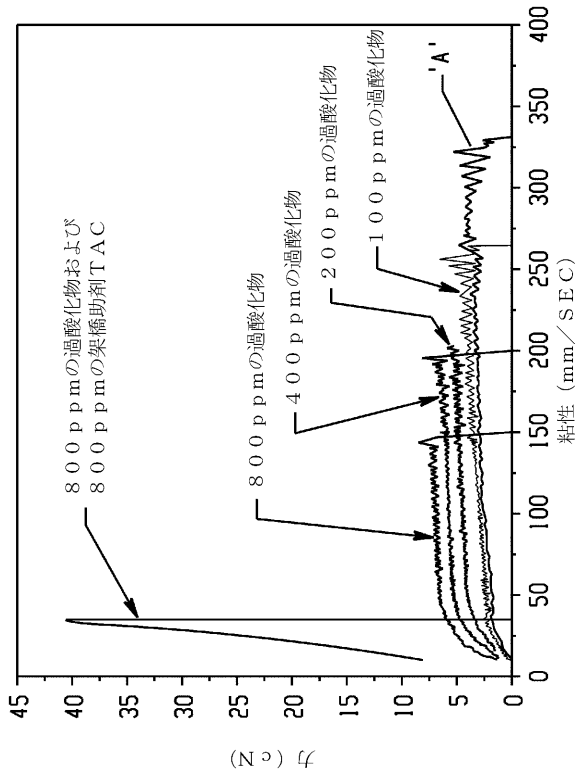
【図 13】



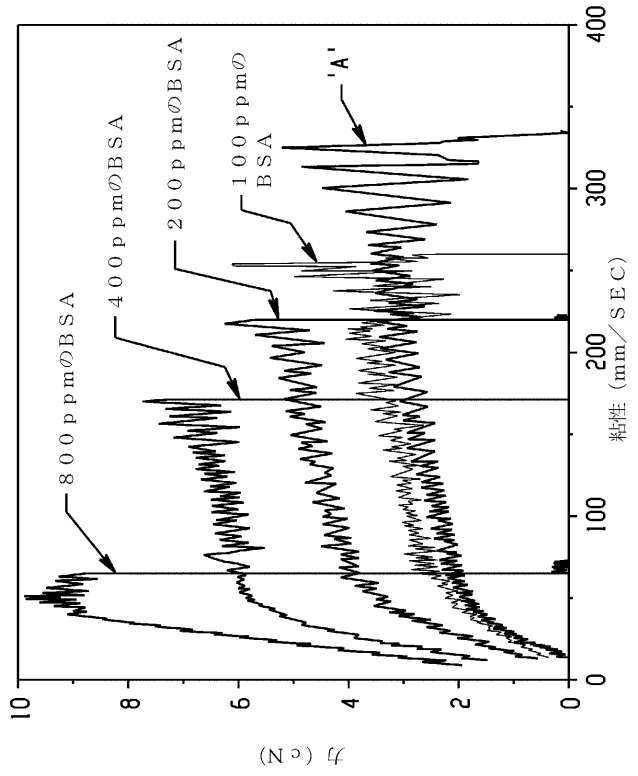
【図 15】



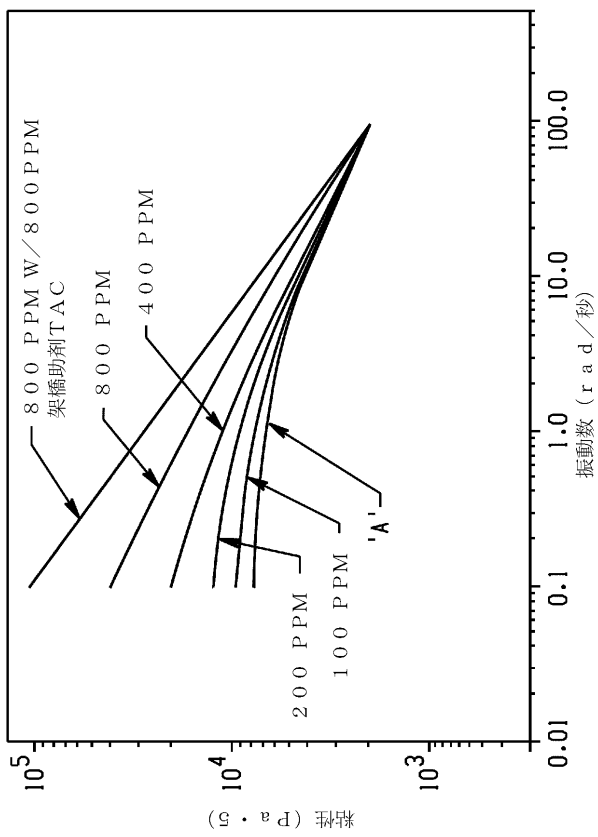
【図 16】



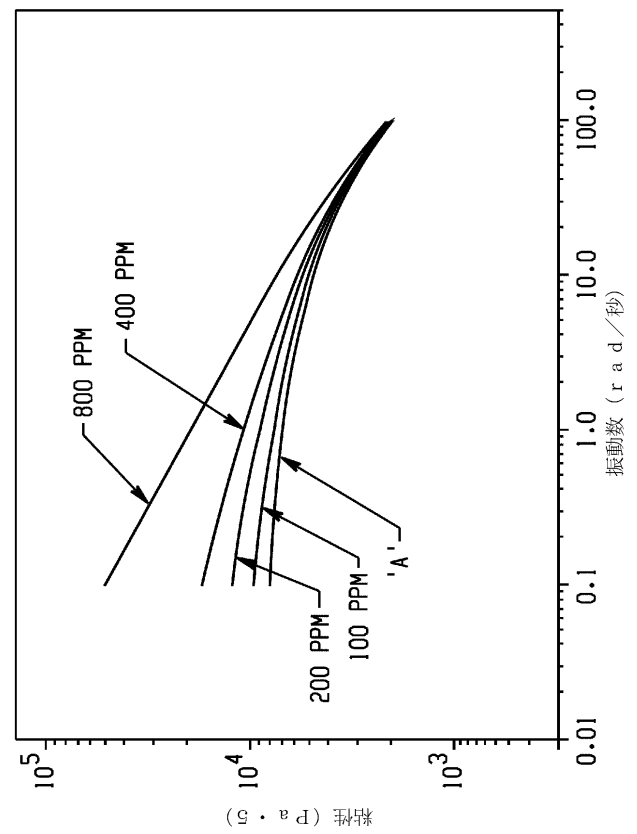
【図 17】



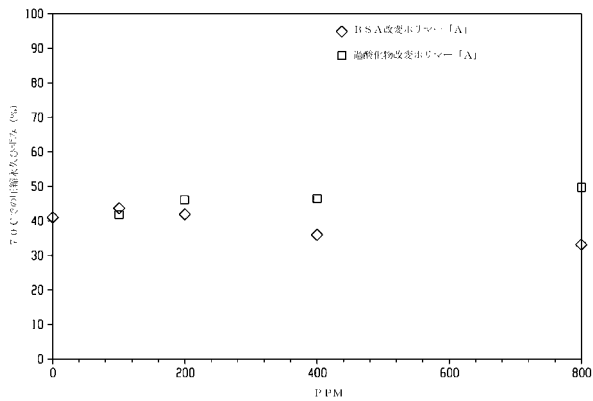
【図 18】



【図 19】



【図 20】



【手続補正書】

【提出日】平成24年9月24日(2012.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つの官能化されたオレフィン共重合体を含む組成物であって、前記官能化されたオレフィン共重合体が、1.7～3.5のMw/Mn、113℃～125℃の少なくとも1つの融点T_m、および0.8649g/cm³～0.9344g/cm³の密度d^{*}を有するエチレン/α-オレフィンマルチブロック共重合体から形成され、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、組成物。

【請求項2】

前記エチレン/α-オレフィンマルチブロック共重合体が先端セグメントを含まない、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記エチレン/α-オレフィンマルチブロック共重合体が多分散性ブロック分布及び多分散性ブロックサイズ分布を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記エチレン/α-オレフィンマルチブロック共重合体が少なくとも1つのカルボニル含有化合物で官能化される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記 エチレン／ α -オレフィンマルチブロック 共重合体が少なくとも 1 つのシラン化合物で官能化される、請求項 1 に記載の組成物。

フロントページの続き

- (74)代理人 100156476
弁理士 潮 太朗
- (74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 ハリス, ウィリアム, ジェイ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, プラム サークル 216
- (72)発明者 ウィーバー, ジョン, ディー.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, アンチュサ ストリート 122
- (72)発明者 ウォルター, ブライアン, ダブリュ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77531, クルート, ウィリアムズバーグ 309
- (72)発明者 ハーン, ステファン, エフ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, ローズマリー レーン 313
- (72)発明者 チェウン, ユンワ, ウィルソン
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 14534, ピッツフォード, コービー コート 3
- (72)発明者 グプタ, パンカジュ, ピー.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, アpartment 203, レイク ロード 110
- (72)発明者 ホ, トイ, エイチ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, オーキッド コート 54
- (72)発明者 リーチェック, ケネス, エヌ.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, ハニーサックル ストリート 115
- (72)発明者 ヤルバック, セリム
アメリカ合衆国, テキサス州 77584, パールランド, スターライト ベイ ストリート 11316
- (72)発明者 カルジャラ, テレサ, ピー.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, マンデビラ コート 56
- (72)発明者 ローゼンブラット, ベンジャミン, ローマン
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08502, ベル メッド, タガート ドライブ 2005
- (72)発明者 リッキー, シンシア, エル.
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, カーネーション ストリート 315

Fターム(参考) 4J002 BB201 BB211 BP031 EQ036 EU196 FD146 FD157 FD342 GG02 GJ01
GN00 GQ01
4J026 AA12 AA13 AA14 AA25 AA38 AA43 AA45 AA49 AA63 BA33
BA35 BA43 DA02 DA08 DA17 DB02 DB05 DB09 DB15 DB40
FA08 GA01 GA09

【外国語明細書】
2012251165000001.pdf