(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4700143号
(P4700143)

(45)発行日　平成23年6月15日(2011.6.15)　(24)登録日　平成23年3月11日(2011.3.11)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 23/08	(2006.01)	C08L	23/08
C08L 23/26	(2006.01)	C08L	23/26
C08L 83/04	(2006.01)	C08L	83/04
D06M 15/687	(2006.01)	D06M	15/687

請求項の数 11　(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平10-515756
(86)(22)出願日	平成9年9月18日(1997.9.18)
(65)公表番号	特表2001-501655(P2001-501655A)
(43)公表日	平成13年2月6日(2001.2.6)
(86)国際出願番号	PCT/US1997/016756
(87)国際公開番号	WO1998/013419
(87)国際公開日	平成10年4月2日(1998.4.2)
審査請求日	平成16年9月7日(2004.9.7)
審判番号	不服2007-19851(P2007-19851/J1)
審判請求日	平成19年7月17日(2007.7.17)
(31)優先権主張番号	08/720,405
(32)優先日	平成8年9月27日(1996.9.27)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　590000020
ザ　ダウ　ケミカル　カンパニー
ＴＨＥ　ＤＯＷ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国ミシガン州４８６７４ミドランド・ダウセンター２０３０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山　英二
(74)代理人　100093676
弁理士　小林　純子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリジメチルシロキサン含有ポリマーブレンド物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリマー組成物であって、

（Ａ）エチレンインターポリマー全体が０．９ｇ／ｃｍ^{3}未満の密度を有し、均一に分枝している線状のエチレン／α－オレフィンインターポリマーおよび均一に分枝していて実質的に線状であるエチレン／α－オレフィンインターポリマーから成る群から選択される、少なくとも１種のエチレンインターポリマーを該組成物の全重量を基準にして３０重量パーセントから９９．９重量パーセント、

（Ｂ）該ポリマー組成物の０．１から１０重量パーセントを構成していて２５℃で１００，０００センチストーク（０．１ｍ^2／秒）より大きい粘度を示す少なくとも１種のポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）、および

（Ｃ）任意に、１種以上の添加剤および可塑剤、

を含んで成るポリマー組成物。

【請求項２】

ＡＳＴＭ　Ｄ１６３０－８３に従って試験した時に上記組成物が示すＮＢＳ耐摩耗性が成分（Ａ）単独が示すそれよりも少なくとも２０パーセント大きくかつ上記組成物から作成したプラークをＡＳＴＭＤ１８９４に従って試験した時にそれが示す摩擦係数（ＣＯＦ）が成分（Ａ）単独が示すＣＯＦの９０パーセント以上である請求の範囲第１記載のポリマー組成物。

【請求項３】

該エチレンインターポリマーが０．８７ｇ／ｃｍ^{3}以上の密度を有する請求の範囲第１又は２項項記載のポリマー組成物。
【請求項４】
該エチレンインターポリマーが０．１ｇ／１０分から３０ｇ／１０分の範囲のメルトインデックスを示す請求の範囲第１から３項いずれか１項記載のポリマー組成物。
【請求項５】
該ＰＤＭＳが２５℃で１ｘ１０^{6}から２．５ｘ１０^{6}センチストーク（１から２．５ｍ^2／秒）の粘度を示す請求の範囲第１から４項いずれか１項記載のポリマー組成物。
【請求項６】
無水マレイン酸もしくは無水こはく酸基がグラフト化しているエチレンホモポリマーもしくはインターポリマーを更に含んで成る請求の範囲第１から５項いずれか１項記載のポリマー組成物。
【請求項７】
上記グラフト化エチレンホモポリマーもしくはインターポリマーが上記組成物の２０パーセント未満を構成する請求の範囲第６項記載のポリマー組成物。
【請求項８】
請求の範囲第１から７項いずれか１項記載のポリマー組成物が組み込まれている加工品。
【請求項９】
靴底である請求の範囲第８項記載の加工品。
【請求項１０】
請求の範囲第１から７項いずれか１項記載のポリマー組成物で被覆された被覆生地または被覆糸。
【請求項１１】
エチレンインターポリマー全体が０．９ｇ／ｃｍ^{3}未満の密度を有し、均一に分枝している線状のエチレン／α－オレフィンインターポリマーおよび均一に分枝していて実質的に線状であるエチレン／α－オレフィンインターポリマーから成る群から選択される、少なくとも１種のエチレンインターポリマーをエチレンポリマー全重量を基準にして３０重量パーセントから９９．９重量パーセント含んで成るエチレンポリマーの耐摩耗性を上記エチレンポリマーが示す摩擦係数の少なくとも９０パーセントを維持しながら向上させる方法であって、上記エチレンポリマーに２５℃で１００，０００センチストーク（０．１ｍ^2／秒）より大きい粘度を示す少なくとも１種のポリジメチルシロキサンを０．１から１０重量パーセント混合する段階を含む方法。
【発明の詳細な説明】
本発明はポリマー組成物に関する。特に、本発明は耐摩耗性を向上させた軟質で柔軟性のあるポリマー組成物に関する。本発明の１つの面は、線状もしくは実質的に線状である（ｓｕｂｓｔａｎｔｉａｌｌｙ　ｌｉｎｅａｒ）α－オレフィンポリマーと高分子量のポリジメチルシロキサンを含有させたポリマー組成物に関する。本発明の別の面は、線状もしくは実質的に線状であるα－オレフィンポリマーを含有するポリマー組成物であってこのポリマー組成物にポリジメチルシロキサンを添加してもこのポリマー組成物が示す摩擦係数もこの組成物が示す接着性もヒートシール強度（ｈｅａｔ　ｓｅａｌ　ｓｔｒｅｎｇｔｈ）も実質的な影響を受けない組成物に関する。更に別の面において、本発明は上述したポリマー組成物から作られた品に関する。
表面の摩滅が起こり得る用途、例えば防水布、靴底、ワイヤーおよびケーブルの絶縁および被覆材などでは、良好な表面耐摩耗性を示す軟質ポリマー類が必要とされている。低密度（密度＜０．９ｇ／ｃｍ^3）のエチレン／アルファオレフィンコポリマー類は良好な柔軟性とじん性を示し、従ってそのような用途の候補品ではあるが、しかしながら、低密度ポリマー類にはそのような用途に必要とされる表面耐摩耗性が不足している。更に、このようなポリマー組成物に添加剤を存在させてそれの加工性および他の特性を向上させることも可能であるが、そのような添加剤を存在させると、表面の牽引（ｔｒａｃｔｉｏｎ）が重要である特別な用途、例えば靴底などでは、摩擦係数（ＣＯＦ）が変化して望ましく

ない影響が生じる可能性がある。向上した耐摩耗性を示すポリオレフィン組成物が求められている。上記ポリオレフィン組成物に望まれている別の特徴はそれが望ましい摩擦係数を示すことである。上記ポリオレフィン組成物に望まれている更に別の特徴はそれの加工が容易で必要な加工エネルギーが低いことである。本発明のポリオレフィン組成物が上記および他の利点を有することを教示する。

本発明は、１つの面において、

（Ａ）少なくとも１種のエチレンインターポリマー、および

（Ｂ）２５℃で１００，０００センチストーク（０．１m^2／秒）以上の粘度を示す少なくとも１種のポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）、を含んで成るポリマー組成物であり、ここでは、上記ＰＤＭＳが上記ポリマー組成物の０．１から１０重量パーセントを構成するようにする。好適には、（Ａ）に、均一に分枝している線状のエチレン／α－オレフィンインターポリマー、均一に分枝していて実質的に線状であるエチレン／α－オレフィンインターポリマーおよびエチレン／アルファ－オレフィン／ジエンターポリマー類から成る群から選択される少なくとも１種のエチレンインターポリマーを含める。本発明の組成物をＡＳＴＭ　Ｄ１６３０－８３に従って試験した時にそれが示し得るＮＢＳ耐摩耗性は成分（Ａ）単独が示すそれよりも少なくとも２０パーセント大きくかつ上記組成物から作成したプラーク（ｐｌａｑｕｅ）をＡＳＴＭ　Ｄ１８９４に従って試験した時にそれが示す摩擦係数（ＣＯＦ）は成分（Ａ）単独が示すＣＯＦの９０パーセント以上である。

別の面において、本発明は、本明細書に開示するポリオレフィン組成物から作られた品を包含する。

更に別の面における発明は、エチレンポリマーの耐摩耗性を上記エチレンポリマーが示す摩擦係数の少なくとも９０パーセントを維持しながら向上させる方法であり、この方法に、上記エチレンポリマーに２５℃で１００，０００センチストーク（０．１m^2／秒）以上の粘度を示す少なくとも１種のポリジメチルシロキサンを０．１から１０重量パーセント混合する段階を含める。

本明細書で用いる用語「エチレンインターポリマー」は、エチレンと少なくとも１種のアルファ－オレフィンから作られた均一に分枝している線状もしくは実質的に線状であるエチレンポリマーもしくはインターポリマーを意味し、そしてこれは、エチレンと少なくとも１種のアルファ－オレフィンから作られた不均一に分枝しているインターポリマーも意味し得るが、この用語はホモポリマーであるポリエチレンを指さない。

本明細書で用いる用語「線状エチレンポリマー類」はエチレンポリマーが長鎖分枝を持たないことを意味する。即ち、線状エチレンポリマーには、例えばチーグラー重合方法［例えば米国特許第４，０７６，６９８号（Ａｎｄｅｒｓｏｎ他）］を用いて製造された伝統的な不均一線状低密度ポリエチレンポリマー類または線状高密度ポリエチレンポリマー類（時には不均一ポリマーと呼ぶ）などのように、長鎖分枝が存在していない。チーグラー重合方法は、用いられる触媒の性質から金属原子触媒部位が数多く存在している結果として、不均一なポリマーが生じる、即ち同じポリマー組成物内でポリマーが数種の異なる分枝を有する。加うるに、チーグラー方法で作られた不均一ポリマー類は幅広い分子量分布（ＭＷＤ）も示し、ＭＷＤを大きくするとそれと同時にI_{10}／I_2比も増大する。

用語「線状エチレンポリマー類」は、長鎖分枝を多数有することが本分野の技術者に知られている高圧分枝ポリエチレン、エチレン／酢酸ビニルコポリマー類またはエチレン／ビニルアルコールコポリマー類を指さない。この用語「線状エチレンポリマー類」は、均一分枝分布重合方法で作られたポリマー類（時には均一ポリマー類と呼ぶ）を指し得る。そのような均一に分枝しているポリマー類、即ち均一ポリマー類には、米国特許第３，６４５，９９２号（Ｅｌｓｔｏｎ）に記述されているようにして製造されたポリマー類、そしてオレフィン濃度を比較的高くしてバッチ式反応槽内でいわゆるシングルサイト（ｓｉｎｇｌｅ　ｓｉｔｅ）触媒を用いて製造されたポリマー類［米国特許第５，０２６，７９８号（Ｃａｎｉｃｈ）または米国特許第５，０５５，４３８号（Ｃａｎｉｃｈ）に記述されている如き］、或はまたオレフィン濃度を比較的高くしてバッチ式反応槽内で拘束幾何触媒（ｃｏｎｓｔｒａｉｎｅｄ　ｇｅｏｍｅｔｒｙ　ｃａｔａｌｙｓｔｓ）を用いて製造さ

れたポリマー類［米国特許第５，０６４，８０２号（Ｓｔｅｖｅｎｓ他）またはヨーロッパ特許出願公開第０　４１６　８１５　Ａ２（Ｓｔｅｖｅｎｓ他）に記述されている如き］が含まれる。この均一に分枝している／均一ポリマー類は、コモノマーが所定インターポリマー分子内にランダムに分布しておりそしてインターポリマー分子の実質的に全部がそのインターポリマー内で同様なエチレン／コモノマー比を有するポリマー類であるが、このようなポリマー類にも長鎖分枝は存在しない（例えばＥｘｘｏｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ＰＡがＦｅｂｒｕａｒｙ　１９９２　Ｔａｐｐｉ　Ｊｏｕｒｎａｌ論文の中で教示したように）。

用語「実質的に線状である」は、ポリマーが長鎖分枝を有していてポリマーバックボーンが炭素１０００個当たり０．０１個の長鎖分枝から炭素１０００個当たり３個の長鎖分枝、より好適には炭素１０００個当たり０．０１個の長鎖分枝から炭素１０００個当たり１個の長鎖分枝、特に炭素１０００個当たり０．０５個の長鎖分枝から炭素１０００個当たり１個の長鎖分枝で置換されていることを意味する。伝統的な線状均一ポリマー類と同様に、また、本発明で用いる実質的に線状であるエチレン／α－オレフィンコポリマー類も均一分枝分布を示しかつ単一の融点を示し、これは伝統的なチーグラー重合の不均一線状エチレン／α－オレフィンコポリマー類が融点を２つ以上示すのとは対照的である［示差走査熱量法（ＤＳＣ）を用いて測定］。この実質的に線状であるエチレンポリマー類は米国特許第５，２７２，２３６号および米国特許第５，２７８，２７２号に記述されている。

この実質的に線状であるエチレンポリマー類の長鎖分枝を、本明細書では、炭素数が少なくとも６の鎖長であると定義し、その長さを越える鎖長は^{13}Ｃ核磁気共鳴分光法を用いたのでは区別不可能である。この実質的に線状であるエチレンポリマーが有する長鎖分枝の長さは、勿論、エチレンと一緒に共重合させるコモノマーの全体長より炭素２個分短い長さよりも少なくとも炭素１個分長い。例えば、エチレン／１－オクテンから作られた実質的に線状であるポリマーの場合の長鎖分枝の長さは少なくとも炭素７個分である。しかしながら、このような長鎖分枝の長さはポリマーバックボーンの長さとほぼ同じ長さであり得る。実質的に線状であるエチレン／アルファ－オレフィンコポリマー類の場合の長鎖分枝は、この分枝が結合しているバックボーンと同様に、それ自身もまた均一に分枝している。

エチレンのホモポリマー類および特定のエチレン／アルファ－オレフィンコポリマー類の場合の長鎖分枝を^{13}Ｃ核磁気共鳴分光法で測定し、そしてＲａｎｄａｌｌの方法（Ｒｅｖ．Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．、Ｃ２９（２＆３）、２８５－２９７頁）を用いてそれの定量を行う。

短鎖分枝分布指数（ＳＣＢＤＩ）（Ｓｈｏｒｔ　Ｃｈａｉｎ　Ｂｒａｎｃｈ　Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　Ｉｎｄｅｘ）または組成分布幅指数（ＣＤＢＩ）（Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ　Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　Ｂｒｅａｄｔｈ　Ｉｎｄｅｘ）を、全コモノマーモル含有量中央値の５０パーセント以内に入るコモノマー含有量を有するポリマー分子の重量パーセントとして定義する。ポリマーのＣＤＢＩは、本技術分野で公知の技術で得られるデータ、例えばＷｉｌｄ他著「Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｐｏｌｙ．Ｐｈｙｓ．Ｅｄ」、２０巻、４４１頁（１９８２）に記述されているか或は米国特許第４，７９８，０８１号に記述されているか或は米国特許第５，００８，２０４号（Ｓｔｅｈｌｉｎｇ）に記述されている如き、例えば昇温溶出分離法（ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　ｒｉｓｉｎｇ　ｅｌｕｔｉｏｎ　ｆｒａｃｔｉｏｎａｔｉｏｎ）（本明細書では「ＴＲＥＦ」と省略する）などから容易に計算される。本発明の均一に分枝している線状または均一に分枝していて実質的に線状であるオレフィンポリマー類の場合のＣＤＢＩは、約３０パーセント以上、好適には約５０パーセント以上、特に約９０パーセント以上である。

本発明で用いる実質的に線状であるオレフィンポリマー類のユニークな特徴は、I_{10}/I_2値が多分散指数（即ちM_w/M_n）から本質的に独立していると言った非常に予想外な流れ特性である。これは、多分散指数（即ちＭＷＤ）が高くなるにつれてまたI_{10}/I_2値

も高くなると言った流動特性を示す通常のチーグラー重合不均一ポリエチレン樹脂および通常のシングルサイト触媒重合均一線状ポリエチレン樹脂とは対照的である。
本発明で用いるエチレンインターポリマー（実質的に線状で均一に分枝しているエチレンまたは線状で均一に分枝しているエチレン／α－ポリマー類を包含）の密度は、ＡＳＴＭ　Ｄ－７９２に従って測定した密度であり、一般に０．８５ｇ／ｃｍ^{3}から０．９４５ｇ／ｃｍ^3、好適には０．８５ｇ／ｃｍ^{3}から０．９３ｇ／ｃｍ^3、特に０．８７ｇ／ｃｍ^{3}から０．９ｇ／ｃｍ^{3}である。
上記実質的に線状であるエチレンポリマー類には高密度（即ち線状）画分が含まれていないことから、本発明で用いる均一に分枝していて線状または均一に分枝していて実質的に線状であるオレフィンポリマー類の融点（およびビーカー軟化点）は主にこのポリマーの密度に相関関係を示し、若干の影響はポリマーの分子量（示したメルトインデックス）に起因し得る。本発明で用いる均一に分枝していて線状または均一に分枝していて実質的に線状であるオレフィンポリマー類の融点変化は、融点を２つ以上有する（これは分枝分布が広いことが原因であり、これの１つは約１２６℃で、これは高密度の線状ポリエチレン画分に起因し得る）不均一エチレンポリマー類とは対照的である。本発明で用いる均一に分枝していて線状または均一に分枝していて実質的に線状であるオレフィンポリマー類では密度が低くなればなるほど融点およびビーカー軟化点が低くなりかつ摩擦係数（ＣＯＦ）が高くなる。このように、密度がより低い（例えば密度＜０．９ｇ／ｃｍ^{3}の）エチレンポリマー類は、最初それらが示すＣＯＦは極めて高い（例えば、ＡＳＴＭ　Ｄ１８９４を用いた時、１以上の如く高い）がこのポリマーに他の添加剤を添加するとそれはより高い粘性を示すようになって取り扱いが困難になることでそのように配合した物は特定の用途、例えば靴底および防水布などで用いるに有利でなくなることから、特に本発明による利点を受ける。例として、表１に、種々の実質的に線状であるエチレン／１－オクテンコポリマー類の場合の密度に対するビーカー軟化点（ＡＳＴＭ　Ｄ－１５２５を用いて測定した時の）を挙げる。

表１

密度 (gm/cm^3)	ビーカー軟化点 (℃)
0.939	１２５
0.922	１００
0.903	８４
0.886	６３
0.884	５８
0.872	４４

本発明で用いるエチレンポリマー（均一に分枝していて線状または均一に分枝していて実質的に線状であるオレフィンポリマー類を包含）の分子量を、便利には、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８、条件１９０Ｃ／２．１６ｋｇ（以前には「条件（Ｅ）」として知られていてまたＩ$_2$としても知られる）に従うメルトインデックス測定値を用いて示す。メルトインデックスはポリマーの分子量に反比例する。従って、メルトインデックスは分子量が高くなればなるほど低くなるが、この関係は直線的でない。本明細書で用いるエチレンインターポリマー（均一に分枝していて線状または均一に分枝していて実質的に線状であるオレフィンポリマー類を包含）が示すメルトインデックスは、一般に０．０１グラム／１０分（ｇ／１０分）から１００ｇ／１０分、好適には０．１ｇ／１０分から３０ｇ／１０分、特に０．１ｇ／１０分から５ｇ／１０分である。
上記エチレンポリマー（均一に分枝していて線状または均一に分枝していて実質的に線状

であるオレフィンポリマー類を包含）の分子量の特徴づけで用いるに有用な別の測定値を、便利には、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８、条件１９０℃／１０ｋｇ（以前には「条件（Ｎ）」として知られていてまた$Ｉ_{10}$としても知られる）に従うメルトインデックス測定値を用いて示す。上記２つのメルトインデックス項の比率がメルトフロー比であり、これを$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$として表示する。本発明で用いる実質的に線状であるエチレン／α－オレフィンポリマー類の場合の$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$比は、長鎖分枝の度合を表す、即ちこの$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$比が高ければ高いほどそのポリマーに含まれる長鎖分枝の数が多くなる。この実質的に線状であるエチレン／α－オレフィンポリマー類が示す$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$比は、一般に少なくとも５．６３、好適には少なくとも７、特に少なくとも８またはそれ以上である。この$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$比の上限は５０、好適には２０、特に１５であり得る。この実質的に線状であるエチレンポリマー類の場合、より高い分子量を有するポリマー類（即ちより低いメルトインデックスを示すポリマー類）を用いてもメルトフロー比（$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$）を高くすることでそれを補正することができる。このように、メルトインデックスが約１０グラム／１０分で密度が約０．９２ｇ／$ｃｍ^{3}$で$Ｍ_{w}／Ｍ_{n}$が約２で$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$が約１０で弾性を示す実質的に線状であるエチレンポリマーが示す粘度は、ほぼ同じせん断速度を用いた時、メルトインデックスが約３０グラム／１０分で密度が約０．９２ｇ／$ｃｍ^{3}$で$Ｍ_{w}／Ｍ_{n}$が約２で$Ｉ_{10}／Ｉ_{2}$が約７．５の実質的に線状であるエチレンポリマーが示す粘度に類似している。

また、本発明の組成物に添加剤、例えば抗酸化剤［例えばヒンダードフェノール系（例えばＣｉｂａ　Ｇｅｉｇｙ　Ｃｏｒｐ．が製造しているＩｒｇａｎｏｘ＊１０１０）、ホスファイト類（例えばＣｉｂａ　Ｇｅｉｇｙ　Ｃｏｒｐ．が製造しているＩｒｇａｆｏｓ＊１６８）など］、クリング添加剤（ｃｌｉｎｇ　ａｄｄｉｔｉｖｅｓ）［例えばポリイソブチレン（ＰＩＢ）］、スリップ（ｓｌｉｐ）添加剤（例えばエルカミド）、滑剤（例えばステアリン酸）、印刷性もしくは接着性向上用添加剤（該組成物を含めると表面の表面張力が高くなる）、加工助剤（例えばフルオロエラストマー類）、充填材（例えば炭酸カルシウム、二酸化シリカまたはタルク）、可塑剤、油、抗ブロック添加剤および顔料などを本出願者らが見い出した向上した特性を害さない度合で含有させることも可能である。

分子量分布測定

混合多孔度カラム（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ　１０^{3}、１０^{4}、１０^{5}および１０^{6}）が３本備わっているＷａｔｅｒｓ　１５０Ｃ高温クロマトグラフィー装置を１４０℃の装置温度で操作することによるゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、インターポリマー生成物全体サンプルおよび個々のインターポリマー成分を分析する。溶媒は１，２，４－トリクロロベンゼンであり、これを用いてサンプルが０．３重量パーセント入っている溶液を注入用として調製する。流量を１．０ミリリットル／分にし、注入量を１００ミクロリットルにする。

狭い分子量分布のポリスチレン標準（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ製）を溶離体積と協力させて用いて分子量測定値を引き出す。下記の方程式：

$Ｍ_{ポリエチレン}＝ａ＊（Ｍ_{ポリスチレン}）^{b}$

を引き出すに適切な、ポリエチレンとポリスチレンに関するＭａｒｋ－Ｈｏｕｗｉｎｋ係数［ＷｉｌｌｉａｍｓおよびＷｏｒｄが「Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ」、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌｅｔｔｅｒｓ、６巻（６２１）１９６８の中で記述している如き］を用いて、ポリエチレンの相当する分子量を決定する。上記方程式においてａ＝０．４３１６およびｂ＝１．０である。重量平均分子量$Ｍ_{w}$および数平均分子量$Ｍ_{n}$を、下記の式：$Ｍ_{j}＝（\Sigma ｗ_{i}（Ｍ_{i}^{j}））^{j}$［式中、$ｗ_{i}$は、ＧＰＣカラムから溶離して来る画分ｉに入っている分子の重量分率であり、これは分子量$Ｍ_{i}$を伴い、そして$Ｍ_{w}$を計算する時はｊ＝１でありそして$Ｍ_{n}$を計算する時にはｊ＝－１である］に従う通常様式で計算する。

本発明で用いる実質的に線状であるエチレンインターポリマー類または均一線状エチレンインターポリマー類の場合の分子量分布（$Ｍ_{w}／Ｍ_{n}$）は一般に５未満、好適には１．５から２．８、特に１．８から２．８である。

本発明で用いるに有用なエチレンインターポリマー類（実質的に線状であるオレフィンポ

リマー類を包含）は、エチレンと少なくとも１種のC_3－C_{20}α－オレフィンおよび／またはC_4－C_{18}ジオレフィン類から作られたインターポリマー類であり得る。本発明で用いるエチレンインターポリマー類は、また、エチレンと少なくとも１種の上記C_3－C_{20}α－オレフィンとジオレフィンと他の不飽和モノマーの組み合わせから作られたインターポリマー類であってもよい。用語「インターポリマー」は、コモノマーを少なくとも２種類用いて作られたポリマー（例えばコポリマー）を意味し、そしてまたコモノマーを３種以上含めたポリマー［例えばターポリマー、例えばエチレン／アルファ－オレフィン／ジエン（ＥＰＤＭ）など］も包含する。ＥＰＤＭの場合のジエンは好適には５－エチリデン－２－ノルボルネンまたはピペリレンである。しかしながら、エチレン／アルファ－オレフィンコポリマー類が好適であり、エチレン／C_3－C_{20}α－オレフィンコポリマー類が特に好適である。

本発明の組成物に、また、複数の反応槽内で単一の触媒または複数の触媒を用いて実質的に線状であるか或は線状のオレフィンポリマー類の重合をいろいろな組み合わせで直接行うことを通して作られたポリエチレンブレンド物を含めることも可能である。

このようなエチレンインターポリマー類を本発明の組成物にこの組成物の全重量の約３０パーセントから約９９．９パーセントの範囲の量で存在させる。

本発明で用いるエチレンインターポリマー類を高分子量［即ち２５℃で１００，０００センチストーク（０．１m^2／秒）以上の粘度を示す］ポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）、例えばＭＢ２５またはＭＢ５０（これは、Ｄｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇから入手可能で、高分枝低密度ポリエチレンに２５パーセントの濃度および５０パーセントの濃度で入っているものである）、またはＳｈｕｌｍａｎから入手可能なＰＯＬＹＢＡＴＣＨ＊ＩＬ　２５８０－ＳＣ、またはＲｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃから入手可能なＲＨＯＤＯＲＳＩＬ＊４７　Ｖ　Ｓｉｌｉｃｏｎｅｓなどと混合する。これには低分子量の流体も低分子量のシロキサンポリマー類も含まれず、例えばＤｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇの（Ｒ）２００　Ｆｌｕｉｄシリコン Ｐｌａｓｔｉｃ　Ａｄｄｉｔｉｖｅ（約１２，５００センチストーク、即ち０．０１２５m^2／秒の粘度を有する）などは含まれない。ＰＤＭＳが本発明の組成物を占める量は本組成物全重量の０．１パーセントから１０パーセントの範囲であってもよい。上記ＰＤＭＳが２５℃で示す粘度は、好適には１ｘ10^6から２．５ｘ10^6センチストーク（１から２．５m^2／秒）の範囲である。好適には、ＰＤＭＳが本発明の組成物を占める量は本組成物全重量の０．５パーセントから５パーセントの範囲であってもよい。より好適には、ＰＤＭＳが本発明の組成物を占める量は本組成物全重量の０．５パーセントから３パーセントの範囲であってもよい。Ｄｏｗ　ＣｏｒｎｉｎｇのＰＤＭＳを用いた本発明の実施例では、ＰＤＭＳがＬＤＰＥに入っているマスターバッチを最終ポリオレフィン組成物に５０重量パーセントの量で添加する。

また、要求される最終使用特性に応じて他のポリマー類を有効量のエチレンインターポリマー類と一緒に組み合わせて用いて本発明のポリオレフィン組成物の製造を行うことも同様に可能である。このような他のポリマー類は熱可塑性（即ち溶融加工可能）ポリマー類であり、それにはポリプロピレン、エチレン／アルファ－オレフィン／ジエンターポリマー類、スチレンブロックコーおよびター－ポリマー類、高分枝低密度ポリエチレン、不均一分枝線状低密度ポリエチレン、無水マレイン酸もしくはこはく酸がグラフト化している（ｇｒａｆｔｅｄ）エチレンインターポリマー類、例えば米国特許第４，６８４，５７６号に記述および／または請求されているグラフト化エチレンインターポリマー類、エチレン／酢酸ビニルコポリマー類、およびアイオノマー類、例えばＥ．Ｉ．ｄｕ　Ｐｏｎｔ　ｄｅ　Ｎｅｍｏｕｒｓ　Ｉｎｃ．が製造しているＳＵＲＬＹＮ＊およびエチレン／アクリル酸コポリマー類［例えばザ・ダウケミカル社（Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）が製造しているＰＲＩＭＡＣＯＲ（商標）Ａｄｈｅｓｉｖｅ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ」などの如きポリマー類が含まれる。

本発明のポリオレフィン組成物は、良好な耐摩耗性が要求される加工品、例えば防水布（ｔａｒｐｓ）、いろいろな自動車用途（例えばカーゴカバー）、屋外家具用途用の被覆ポリエステル糸、被覆生地、テーブルクロス、ジオテキスタイル（ｇｅｏｔｘｔｉｌｅ）型

の輸送用品、二次的封じ込め用（ｓｅｃｏｎｄａｒｙ　ｃｏｎｔａｉｎｍｅｎｔ）生地または防水布、テント、靴底およびケーブル被覆材などの製造で使用可能である。そのような加工品に本明細書で請求する新規な組成物を組み込むことができ、この組み込みでは、押出し加工被覆操作またはキャストフィルムもしくは積層方法（ＰＤＭＳ成分を添加する部分はそれが必要とされている場所、即ち積層物の外側表面のみであってもよい）などの如き技術が使用可能である。

実施例

実施例Ａ：

メルトインデックスが０．５ｇ／１０分で密度＝０．８６８ｇ／ｃｍ^{3}の実質的に線状であるエチレン／１－オクテンコポリマーを３０パーセント（重量）、メルトインデックスが５ｇ／１０分で密度＝０．８７ｇ／ｃｍ^{3}の実質的に線状であるエチレン／１－オクテンコポリマーを３０パーセント（重量）、メルトインデックス＝１．０ｇ／１０分で密度＝０．８８５ｇ／ｃｍ^{3}の実質的に線状であるエチレン／１－オクテンコポリマーを２８パーセント（重量）、無水マレイン酸が１．２パーセントグラフト化していてメルトインデックスが６５ｇ／１０分で密度＝０．９５３ｇ／ｃｍ^{3}のエチレン／プロピレンコポリマーを１０パーセント（重量）、ＰＤＭＳマスターバッチ（活性ＰＤＭＳを１パーセント含有）を２パーセント。この組成物を用いて防水布用途用ポリエステル製スクリム（ｓｃｒｉｍ）の押出し加工被覆を行う。

他の実施例

他の実施例では、担体樹脂であるポリプロピレンにＰＤＭＳが１０パーセント入っているものを用いた場合と用いない場合で実質的に線状であるエチレン／１－オクテンコポリマーからキャスト共押出し加工（ｃａｓｔ　ｃｏ－ｅｘｔｒｕｓｉｏｎ）フィルムを製造する。使用した樹脂はＥＮＧＡＧＥ＊８１００（メルトインデックスが１ｇ／１０分で密度が０．８７ｇ／ｃｍ^{3}の実質的に線状であるエチレン／１－オクテンコポリマー）である。ホットプレス（ｈｏｔ　ｐｒｅｓｓ）を上記フィルムとスクリムが一体化するに充分な温度および圧力で用いて積層構造物（フィルム／ＰＥＴスクリム／フィルム）を生じさせる。次に、このサンプルをロープ摩耗試験器で試験［ポリプロピレン製より糸を３本よった１９．１ｍｍ（３／４インチ）のロープ（３４６９．９６ｋｇ（７６５０ポンド）の引張り強度を有する）がスライドの上に２本取り付けられていて、９．０７ｋｇ（２０ポンド）の重量を１ｈｚで２０秒間かける］して、外観で等級を付ける。上記サンプルを上記ロープの下に位置させて２０サイクル（約２０秒間）摩耗させ、等級「１」は、サンプルが完全に摩耗してスクリムが完全に露出したことを意味し、「５」は、サンプルがスクリム露出の最初の兆候（ｆｉｒｓｔ　ｓｉｇｎ）を示すことを意味し、そして「１０」は、サンプルが目に見える損傷をほとんどか或は全く示さないことを意味する。表１は、ＰＤＭＳを含有させたサンプルが示す表面損傷は対照よりも小さいことを示している。

表１

ポリエステル製スクリムに積層させたＡ／Ｂ共押出し加工フィルム（ＰＤＭＳを含有）（Ｂ／Ａ／スクリム／Ａ／Ｂ）

Ａ層＝ＥＮＧＡＧＥ８１００

Ｂ　層	活性ＰＤＭＳ 重量パーセント**	ロープ摩耗試験 外観等級
ＥＮＧＡＧＥ＊８１００ （密度０．８７ｇ／cm³） （９５パーセント）	０．５	０－１
ＥＮＧＡＧＥ８１００＋ ＥＮＧＡＧＥ１８８０ （密度０．９０２ｇ／cm³） （５７パーセント＋ ３８パーセント）	０．５	１－２
ＤＯＷＬＥＸ＊２２６５Ａ （０．９２４ｇ／cm³） （９５パーセント）	０．５	７
ＤＯＷＬＥＸ２２６５Ａ （８５パーセント）	１．５	９－１０
ＥＮＧＡＧＥ８１００＋ ＥＮＧＡＧＥ１８８０ （５０パーセント＋ ３５パーセント）	１．５	２－３

** 各配合の残りは不活性な担体（ここでは各場合ともポリプロピレン）であることからパーセントを加えても１００パーセントにはならない。

Ｂｌａｃｋ－Ｃｌａｗｓｏｎパイロット押出し加工被覆ラインを２８７．８－３０１．７℃（５５０－５７５度Ｆ）で運転して同様な積層構造物（ＰＤＭＳ　ＭＢを３／４から３パーセント）を調製した。このＰＤＭＳをＤｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇから５０パーセントのマスターバッチ（ＬＤＰＥが担体として入っている）で入手した。またロープ摩耗試験器を用いて上記構造物も試験して、Ｓｈｕｌｍａｎ　ＰＤＭＳマスターバッチを用いて製造した対照混合物と比較した結果、再び、ＰＤＭＳを含有させたサンプルが起こす摩耗の方が有意に小さかった。この試行でＰＤＭＳを２パーセントおよび３パーセントの充填量で存在させると押出し加工のアンペアが約３０パーセント低くなったことを注目した。この試行に関するデータを以下の表２に示す。

表２
ロープ摩耗試験
単層フィルム

フィルム構造	活性ＰＤＭＳ 重量パーセント	二重こすり 等級
ＥＮＧＡＧＥ8100(0.870) ＋ＥＮＧＡＧＥ8003(0.885) ＋ＰＤＭＳ＃ （52+33+15パーセント）	１．５	８．０
ＥＮＧＡＧＥ8100(0.870) ＋ＥＮＧＡＧＥ8003(0.885) ＋ＰＤＭＳ＊ （57+40+3パーセント）	１．５	８．５
ＥＮＧＡＧＥ8100(0.870) ＋ＥＮＧＡＧＥ8003(0.885) ＋ＰＤＭＳ＊ （58.5+40+1.5パーセント）	０．７５	７＋
ＥＮＧＡＧＥ8100(0.870) ＋ＥＮＧＡＧＥ8003(0.885) ＋ＰＤＭＳ＊ （59.25+40+0.75パーセント）	０．３７５	７

＃　ＰＤＭＳが１０パーセント入っているＳｃｈｕｌｍａｎマスターバッチ

＊　ＰＤＭＳが５０パーセント入っているＤｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇマスターバッチ

ＮＢ：ポリエステル製スクリムにフィルムを押出し加工被覆（フィルム／スクリム／フィルム）

Ｓｈｅｌｌｆｌｅｘ油および炭酸カルシウムを含有させてもＰＤＭＳが所望の効果をもたらすか否かを測定する目的でそれらを含有させたポリマーサンプルを調製した。表３は油および充填材を添加すると摩耗度合がいくらか低下することを示している。

表３

構造	活性ＰＤＭＳ重量パーセント	耐ロープ摩耗性等級
ＰＶＣ対照＊	0	9
ＥＮＧＡＧＥ８００３＋油＋$CaCO_3$＋ＭＢ５０（54＋15＋29＋2重量パーセント）	1	７－８
ＥＮＧＡＧＥ８１５０＋ＥＮＧＡＧＥ１８８０＋油＋$CaCO_3$＋ＭＢ５０（27.5＋25.5＋15＋30＋2重量パーセント）	1	7
ＥＮＧＡＧＥ８００３＋油＋$CaCO_3$（55＋15＋30重量パーセント）	0	6

＊　この市販防水布をＨｅｎｄｅｅ　Ｃｏｒｐ（ヒューストン、テキサス州）から入手した。

実質的に線状であるエチレンポリマーを含んで成る靴底配合が示す摩耗度合を低くする試みでＰＤＭＳを評価する。この配合にまた柔軟性を高める目的で油も含める。再び、ＰＤＭＳを含有させた配合は、ＮＢＳ試験器により、有意に低い摩耗度合を示した。ＣＯＦはＰＤＭＳの添加によって影響を受けず、これは我々にとって驚くべきことであった。

表４

摩擦係数（ＡＳＴＭ　Ｄ　１８９４）

樹　脂					
ENGAGE 8200	50	49.75	49.5	49.88	49.5
AFFINITY SM 1300	20	19.9	19.8	19.95	19.8
油	30	29.85	29.7	29.93	29.7
ステアリン酸	0	0	0	0.25	1
PDMS	0	0.5	1	0	0
ショアA	65	67.2	68.2	66.2	65.4
ＮＢＳ摩耗	54(4)	86	117	62	74
COF（乾燥/湿潤）					
ワニスを塗った木	1.64/0.89	1.53/0.76	1.47/0.74	NM	1.36/0.68
ビニルタイル	1.82/1.61	1.43/1.3	1.63/1.4	NM	1.6/1.24
ﾒｲｿﾝ(mason)ﾀｲﾙ	0.52/0.34	0.51/0.35	0.53/0.38	NM	0.53/0.35

ＮＭ＝測定せず

考察

Ｄｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇが供給している如き高分子量（粘度＞１ｘ１０^{6}センチストーク

）のポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）をポリマーまたは配合物に０．５から３重量パーセント添加すると摩擦係数（ＣＯＦ）が時には影響を受けることなく向上した耐摩耗性が達成されることを見い出した。それによって、軟質で柔軟なポリマー組成物をロープ摩耗が問題となる防水布のような用途、靴底、そして導管内に取り付ける時に摩耗が起こり得るワイヤー用途の要求に合致させることができた。また、このような結果は完全に予想外であった、と言うのは、材料の摩擦係数もスリップ特性（ｓｌｉｐ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ）も変化させることなく耐摩耗性を向上させるのは不可能であると予測されていたからである。Ｗｈｉｔｅ他、Ｎｅｗ Ｓｉｌｉｃｏｎｅ Ｍｏｄｉｆｉｅｒｓ ｆｏｒ Ｉｍｐｒｏｖｅｄ Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ ａｎｄ Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ｏｆ Ｔｈｅｒｍｏｐｌａｓｔｉｃｓ ａｎｄ Ｔｈｅｒｍｏｓｅｔ Ｒｅｓｉｎｓ，ＡＮＴＥＣ ９１，１９０４－７頁（１９９１）そしてＡｂｏｕｅｌｗａｆａ他、Ｔｈｅ Ｗｅａｒ ａｎｄ Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ ｏｆ Ｓｉｌｉｃｏｎｅ Ｉｍｐｒｅｇｎａｔｅｄ Ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅを参照のこと。

ＰＤＭＳの使用でしばしば達成される別の利点は加工のアンペアが低くなる点である。ある場合には、３０パーセントの如き大きなアンペア低下が達成され、これは、狭い分子量を有する均一アルファオレフィンコポリマーの場合に極めて有意である。上の表４を参照のこと。

フロントページの続き

(72)発明者　ケリー，　デイビツド・シー
アメリカ合衆国テキサス州７７５１５アングルトン・オークフオレストドライブ３０５
(72)発明者　サーベドラ，　ジヨゼ・ブイ
アメリカ合衆国テキサス州７７５６６レイクジヤクソン・ドツグウツド２０３
(72)発明者　ウエーバー，　ローラ・ビー
アメリカ合衆国テキサス州７７５６６レイクジヤクソン・ノースキヤラリリーコート５９
(72)発明者　ビーサー，　ジヨン・オー
アメリカ合衆国テキサス州７７０９８ヒユーストン・バンクス２１１５

合議体
審判長　松浦　新司
審判官　内田　靖恵
審判官　小野寺　務

(56)参考文献　特開平８－９０６８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L23/00-23/36