

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-545017
(P2008-545017A)

(43) 公表日 平成20年12月11日(2008.12.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	3E084
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	3J040
CO8J 9/04 (2006.01)	CO8J 9/04 CES	4F074
B65D 53/00 (2006.01)	B65D 53/00 Z	4J002
F16J 15/10 (2006.01)	F16J 15/10 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 91 頁)

(21) 出願番号 特願2008-502036 (P2008-502036)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月15日 (2006.3.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年11月12日 (2007.11.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/009501
 (87) 国際公開番号 W02006/113000
 (87) 国際公開日 平成18年10月26日 (2006.10.26)
 (31) 優先権主張番号 PCT/US2005/008917
 (32) 優先日 平成17年3月17日 (2005.3.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/717,824
 (32) 優先日 平成17年9月16日 (2005.9.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (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 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

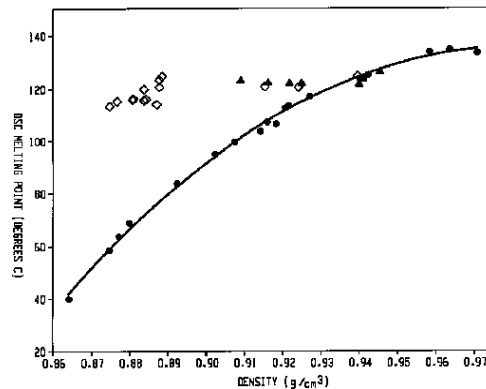
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルチブロックポリマーからのキャップライナー、クロージャーおよびガasket

(57) 【要約】

【課題】 ガasket材料を作製するのに有用な、オレフィンポリマーおよびオレフィンポリマー組成物への要求が引き続き存在する。

【解決手段】 ポリマー組成物は、少なくともエチレン / -オレフィン共重合体および少なくとも1つの他のポリマーを含む。他方のポリマーは、第2のエチレン / -オレフィン共重合体、エラストマー、ポリオレフィン、極性ポリマー、およびエチレン / カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーであり得る。エチレン / オレフィン共重合体は、少なくともハードブロックと、少なくともソフトブロックとを有するブロックコポリマーである。ソフトブロックは、ハードブロックよりも多くの量のコポリマーを含む。ブロック共重合体は、本明細書で開示した多くの独自の特徴を有する。少なくともエチレン / -オレフィン共重合体および少なくとも1つの他のポリマーを含む組成物を含む、またはそれから得られるガasket、ボトルキャップライナー、およびクロージャーも提供される。該ガasketは、内容物を汚染することなく各種の容器を圧縮密閉することがで



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスケットであって：

(A) 成分(A)、(B)および(C)の総重量に基づいて、約80～約97.5重量パーセントの、少なくとも1つのエチレン/ - オレフィン共重合体であって：

(a) 約1.7～約3.5の M_w/M_n と、少なくとも1つの融点 T_m ()と、密度 d (g/cm^3)とを有し、ここで T_m および d の数値は関係：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ に相当する、または

(b) 約1.7～約3.5の M_w/M_n を有し、融解熱 H (J/g)と、最大のDSCピークと最大のCRYSTAFピークとの温度差として定義されるデルタ量 T ()によって特徴付けられ、 T および H の数値は、次の関係：

0より大きく130J/gまでの H では、 $T > -0.1299(H) + 62.81$

、130J/gを超える H では $T > 48$ を有し、ここで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、そして前記ポリマーの5パーセント未満が特定可能なCRYSTAFピークを有するとき、CRYSTAF温度が30である、または

(c) 300パーセントのひずみかつ1サイクルにおける弾性回復率 Re (%)によって特徴付けられ、かつ密度 d (g/cm^3)を有し、前記 Re および d の数値は、エチレン/ - 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；または

(d) TREFを使用して分画した場合、40 と130 との間で溶出する分子画分を有し、前記画分は、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のモノマーのモル含量よりも少なくとも5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付けられ、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じモノマー(単数または複数)を有し、エチレン/ - オレフィン共重合体のその10パーセント内のモノマーのモル含量(ポリマー全体に基づく)、メルトインデックス及び密度を有する；または

(e) 25 における貯蔵弾性率比 G' (25)と、100 における貯蔵弾性率比 G' (100) (ここで G' (25)の G' (100)に対する比が、約1:1～約9:1の範囲である)を有する、エチレン/ - オレフィン共重合体)と；

(B) 成分(A)、(B)および(C)の総重量に基づいて、約2～約15重量パーセントの少なくとも1つのエチレン/カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーと；

(C) 少なくとも1つのスリップ剤と；

を含む組成物を含む、またはそれから得られるガスケット。

【請求項 2】

(A)のエチレン共重合体のエチレン/ C_3 、 C_{20} - オレフィン共重合体を含む、請求項1に記載のガスケット。

【請求項 3】

(A)のエチレン共重合体が：

(i) 約0.85 g/cm^3 ～約0.96 g/cm^3 の密度と、

(ii) 約1.8～約2.8の分子量分布と、

(iii) 約0.15 $g/10$ 分～約100 $g/10$ 分のメルトインデックスと、

(iv) 示差走査熱量測定を使用して測定したような単一溶解ピークと、

を有する、請求項2に記載のガスケット。

【請求項 4】

(A)のエチレン共重合体が不均一分枝エチレンポリマーとさらにブレンドされる、請求項1または3に記載のガスケット。

【請求項 5】

(A)のエチレン共重合体が：

(i) 約0.86 g/cm^3 ～約0.92 g/cm^3 の密度と、

10

20

30

40

50

(i i) 約 0 . 1 5 g / 1 0 分 ~ 約 1 0 0 g / 1 0 分のメルトインデックスと、を有する不均一分枝エチレンポリマーとさらにブレンドされる、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

【請求項 6】

エチレン共重合体が成分 (A)、(B) および (C) の総重量に基づいて、全組成物の約 8 5 重量パーセント ~ 約 9 7 . 5 重量パーセントを構成する、請求項 1 または 3 に記載のガスケット

【請求項 7】

エチレン / カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーが成分 (A)、(B) および (C) の総重量に基づいて、全組成物の約 4 重量パーセント ~ 約 1 2 重量パーセントを構成する、請求項 1 または 3 に記載のガスケット

10

【請求項 8】

エチレン / カルボン酸共重合体が、共重合体の約 3 重量パーセント ~ 共重合体の約 5 0 重量パーセントの酸含量を有する、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

【請求項 9】

エチレン / カルボン酸共重合体が約 0 . 1 5 g / 1 0 分 ~ 約 4 0 0 g / 1 0 分のメルトインデックスを有する、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

【請求項 1 0】

スリップ剤が全組成物の 0 . 0 5 重量パーセント ~ 全組成物の約 5 重量パーセントを構成する、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

20

【請求項 1 1】

スリップ剤が、共に全組成物の約 0 . 0 5 重量パーセント ~ 全組成物の約 5 重量パーセントを構成する 1 級アミド剤および 2 級アミド剤を含む、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

【請求項 1 2】

1 級アミド剤が 2 級アミド剤の少なくとも 2 倍のレベルで存在する、請求項 1 1 に記載のガスケット。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の成分 (A)、(B)、および (C) がガスケットの約 8 0 重量パーセント ~ ガスケットの 1 0 0 重量パーセントを構成する、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

30

【請求項 1 4】

ガスケットが発泡ガスケットである、請求項 1 または 3 に記載のガスケット。

【請求項 1 5】

起泡剤が物理発泡剤、ガス状発泡剤および化学発泡剤から成る群より選択される、請求項 1 4 に記載の発泡ガスケット。

【請求項 1 6】

起泡剤がナトリウムバイカーボネート、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、スルホニルヒドラジド、アゾジカーボンアミド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド、5 - フェニルテトラゾール、ジイソプロピルヒドラゾジカルボキシラート、5 - フェニル - 3 , 6 - ジヒドロ - 1 , 3 , 4 - オキサジアジン - 2 - オン、およびナトリウムボロヒドリドから成る群より選択される化学発泡剤である、請求項 1 4 に記載の発泡ガスケット。

40

【請求項 1 7】

起泡剤が二酸化炭素および窒素から成る群より選択されるガス状発泡剤である、請求項 1 4 に記載の発泡ガスケット。

【請求項 1 8】

起泡剤がペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロメタン、1 , 2 - ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1 , 1 , 2 - トリクロロトリフルオロエタン、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、アセトン、メチ

50

ルエチルケトン、およびメチレンクロライド；イソブタンおよびn-ブタン、1,1-ジフルオロエタンから成る群より選択される物理発泡剤である、請求項14に記載の発泡ガセット。

【請求項19】

エチレン/カルボン酸共重合体が、共重合体の約3重量パーセント～共重合体の約50重量パーセントの酸含量と、約0.15g/10分～約400g/10分のメルトインデックスとを有し、スリップ剤(C)が1級アミド剤および2級アミド剤を含み、1級アミド剤および2級アミド剤が共に、全組成物の約0.05重量パーセント～全組成物の約5重量パーセントを構成する、請求項3に記載のガセット。

【請求項20】

1級アミド剤が2級アミド剤の少なくとも2倍のレベルで存在する、請求項19に記載のガセット。

【請求項21】

合成コルククロージャーを提供するステップと、その少なくとも一部をガス透過性ポリマーによってコーティングするステップとから成る、その一部がガス透過性ポリマーによってコーティングされた液体容器用合成コルククロージャーを作製する工程であって、合成クロージャーが：

(A)成分(A)、(B)および(C)の総重量に基づいて、約80～約97.5重量パーセントの、少なくとも1つのエチレン/ -オレフィン共重合体であって：

(a)約1.7～約3.5の M_w/M_n と、少なくとも1つの融点 T_m ()と、密度 d (g/cm^3)とを有し、ここで T_m および d の数値は関係：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ に相当する、または

(b)約1.7～約3.5の M_w/M_n を有し、融解熱 H (J/g)と、最大のDSCピークと最大のCRYSTAFピークとの温度差として定義されるデルタ量 T ()によって特徴付けられ、 T および H の数値は、次の関係：

0より大きく130J/gまでの H では、 $T > -0.1299(H) + 62.81$ 、130J/gを超える H では $T > 48$ を有し、ここで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、そして前記ポリマーの5パーセント未満が特定可能なCRYSTAFピークを有するとき、CRYSTAF温度が30である、または

(c)300パーセントのひずみかつ1サイクルにおける弾性回復率 Re (%)によって特徴付けられ、かつ密度 d (g/cm^3)を有し、前記 Re および d の数値は、エチレン/ -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；または

(d)TREFを使用して分画した場合、40 と130 との間で溶出する分子画分を有し、前記画分は、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のモノマーのモル含量よりも少なくとも5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付けられ、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じモノマー(単数または複数)を有し、エチレン/ -オレフィン共重合体のその10パーセント内のモノマーのモル含量(ポリマー全体に基づく)、メルトインデックス及び密度を有する；または

(e)25 における貯蔵弾性率比 G' (25)と、100 における貯蔵弾性率比 G' (100) (ここで G' (25)の G' (100)に対する比が、約1:1～約9:1の範囲である)を有する；

エチレン/ -オレフィン共重合体と；

(B)成分(A)、(B)および(C)の総重量に基づいて、約2～約15重量パーセントの少なくとも1つのエチレン/カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーと；

(C)少なくとも1つのスリップ剤と；

を含む組成物を含む、合成コルククロージャーを作製する工程。

【請求項22】

10

20

30

40

50

ガス透過性ポリマーがビニリデンクロライドポリマーである、請求項 2 1 に記載の工程。

【請求項 2 3】

ガス透過性ポリマーがビニリデンクロライドであり、ビニリデンクロライドが (1) (a) 約 8 0 ~ 約 9 3 モルパーセントのビニリデンクロライドと、(b) 約 2 0 ~ 約 7 モルパーセントの、それと共重合可能である少なくとも 1 つのモノエチレン性不飽和モノマーとのコポリマー、または (2) (a) 約 6 5 ~ 約 7 5 モルパーセントのビニリデンクロライドと、(b) 約 3 5 ~ 約 2 5 モルパーセントの、それと共重合可能である少なくとも 1 つのモノエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーである、請求項 2 2 に記載の工程。

【請求項 2 4】

ポリマーブレンド組成物であって：

(A) 少なくとも 1 つのエチレン / - オレフィン共重合体と、

(B) 少なくとも 1 つの他のポリマーと、

を含み、エチレン / - オレフィン共重合体が：

(a) 約 1 . 7 ~ 約 3 . 5 の M_w / M_n と、少なくとも 1 つの融点 T_m () と、密度 d (g / cm^3) とを有し、ここで T_m および d の数値は関係：

$T_m > - 2 0 0 2 . 9 + 4 5 3 8 . 5 (d) - 2 4 2 2 . 2 (d)^2$ に相当する、または

(b) 約 1 . 7 ~ 約 3 . 5 の M_w / M_n を有し、融解熱 H (J / g) と、最大の D S C ピークと最大の C R Y S T A F ピークとの温度差として定義されるデルタ量 T () によって特徴付けられ、 T および H との数値は、次の関係：

0 より大きく $1 3 0 J / g$ までの H では、 $T > - 0 . 1 2 9 9 (H) + 6 2 . 8 1$

、 $1 3 0 J / g$ を超える H では $T > 4 8$ を有し、ここで C R Y S T A F ピークは、累積ポリマーのうち少なくとも 5 % を用いて決定され、そして前記ポリマーの 5 パーセント未満が特定可能な C R Y S T A F ピークを有するとき、C R Y S T A F 温度が $3 0$

である、または

(c) $3 0 0$ パーセントのひずみかつ 1 サイクルにおける弾性回復率 R_e (%) によって特徴付けられ、かつ密度 d (g / cm^3) を有し、前記 R_e および d の数値は、エチレン / - 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：

$R_e > 1 4 8 1 - 1 6 2 9 (d)$ を満たす；または

(d) T R E F を使用して分画した場合、 $4 0$ と $1 3 0$ との間で溶出する分子画分を有し、前記画分は、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のコモノマーのモル含量よりも少なくとも 5 パーセント高い、コモノマーのモル含量を有するという点で特徴付けられ、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じコモノマー (単数または複数) を有し、エチレン / - オレフィン共重合体のその $1 0$ パーセント内のコモノマーのモル含量 (ポリマー全体に基づく)、メルトインデックス、及び密度を有する；または

(e) $2 5$ における貯蔵弾性率比 $G' (2 5)$ と、 $1 0 0$ における貯蔵弾性率比 $G' (1 0 0)$ (ここで $G' (2 5)$ の $G' (1 0 0)$ に対する比が、約 $1 : 1$ ~ 約 $9 : 1$ の範囲である) ；または

(f) T R E F を使用して分画した場合、 $4 0$ と $1 3 0$ との間で溶出する少なくとも 1 つの分子画分であって、少なくとも $0 . 5$ から約 1 までのブロックインデックスと、約 $1 . 3$ を超える分子量分布 M_w / M_n を有することを特徴とする画分；または

(g) 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 M_w / M_n を有する；

ポリマーブレンド組成物。

【請求項 2 5】

他方のポリマーが第 2 のエチレン / - オレフィン共重合体、エラストマー、ポリオレフィン、極性ポリマー、およびエチレン / カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーから選択され、第 2 のエチレン / - オレフィン共重合体が第 1 のエチレン / - オレフィン共重合体とは異なり、第 2 のエチレン / - オレフィン共重合体が：

10

20

30

40

50

(a) 約 1.7 ~ 約 3.5 の M_w / M_n と、少なくとも 1 つの融点 T_m () と、密度 d (g / cm^3) とを有し、ここで T_m および d の数値は関係：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ に相当する、また

(b) 約 1.7 ~ 約 3.5 の M_w / M_n を有し、融解熱 H (J / g) と、最大の DSC ピークと最大の CRYSTAF ピークとの温度差として定義されるデルタ量 T () によって特徴付けられ、 T および H との数値は、次の関係：

0 より大きく 130 J / g までの H では、 $T > -0.1299(H) + 62.81$ 、130 J / g を超える H では $T > 48$ を有し、ここで 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、そして前記ポリマーの 5 パーセント未満が特定可能な CRYSTAF ピークを有するとき、CRYSTAF 温度が 30 である、または

10

(c) 300 パーセントのひずみかつ 1 サイクルにおける弾性回復率 Re (%) によって特徴付けられ、かつ密度 d (g / cm^3) を有し、前記 Re および d の数値は、エチレン / -オレフィン共重合体が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；または

(d) TREF を使用して分画した場合、40 と 130 との間で溶出する分子画分を有し、前記画分は、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のモノマーのモル含量よりも少なくとも 5 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付けられ、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じモノマー (単数または複数) を有し、エチレン / -オレフィン共重合体のものの 10 パーセント内のモノマーのモル含量 (ポリマー全体に基づく)、メルトインデックス及び密度を有する；または

20

(e) 25 における貯蔵弾性率比 G' (25) と、100 における貯蔵弾性率比 G' (100) を有し、ここで G' (25) の G' (100) に対する比が、約 1 : 1 ~ 約 9 : 1 の範囲であり；または

(f) TREF を使用して分画した場合、40 と 130 との間で溶出する少なくとも 1 つの分子画分であって、少なくとも 0.5 から約 1 までのブロックインデックスと、約 1.3 を超える分子量分布 M_w / M_n を有することを特徴とする画分；または

(g) 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 M_w / M_n を有する、請求項 24 に記載の組成物。

30

【請求項 26】

第 1 のエチレン / -オレフィン共重合体が組成物の全重量の約 9 ~ 99.5 重量 % の範囲の量で存在し、第 2 のエチレン / -オレフィン共重合体が約 9 ~ 99.5 重量 % の範囲の量で存在する、請求項 24 または 25 に記載の組成物。

【請求項 27】

他方のポリマーが、熱可塑性加硫物、スチレン性ブロックコポリマー、ネオプレン、官能化エラストマー、ポリブタジエンゴム、ブチルゴムまたはそれらの組み合わせより選択されるエラストマーである、請求項 24 または 25 に記載の組成物。

【請求項 28】

他方のポリマーが、LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、それらのアイオノマー、メタロセン LLDPE、衝撃グレードプロピレンポリマー、ランダムグレードプロピレンポリマー、ポリプロピレンおよびそれらの組み合わせより選択されるポリオレフィンである、請求項 24 または 25 に記載の組成物。

40

【請求項 29】

他方のポリマーが、ナイロン、ポリアミド、エチレンビニルアセテート、ポリビニルクロライド、アクリルニトリル / ブタジエン / スチレン (ABS) コポリマー、芳香族ポリカーボネート、エチレン / カルボン酸コポリマー、ポリアクリルおよびそれらの組み合わせより選択される極性ポリマーである、請求項 24 または 25 に記載の組成物。

【請求項 30】

他方のポリマーが、エチレン - アクリル酸コポリマー、エチレン - メタクリル酸コポリ

50

マー、エチレン - イタコン酸コポリマー、エチレン - メチル水素マレアートコポリマー、エチレン - マレイン酸コポリマー、エチレン - アクリル酸コポリマー、エチレン - メタクリレートコポリマー、エチレン - メタクリル酸 - エタクリレートコポリマー、エチレン - イタコン酸 - メタクリレートコポリマー、エチレン - イタコン酸 - メタクリレートコポリマー、エチレン - メチル水素マレアート - エチルアクリレートコポリマー、エチレン - メタクリル酸 - ビニルアセテートコポリマー、エチレン - アクリル酸コポリマー、エチレン - アクリル酸 - ビニルアルコールコポリマー、エチレン - アクリル酸 - 一酸化炭素コポリマー、エチレン - プロピレン - アクリル酸コポリマー、エチレン - メタクリル酸 - アクリロニトリルコポリマー、エチレン - フマル酸 - ビニルメチルエーテルコポリマー、エチレン - ビニルクロライド - アクリル酸コポリマー、エチレン - ビニリデンクロライド - アクリル酸コポリマー、エチレン - ビニルフルオリド - メタクリル酸コポリマー、エチレン - クロロトリフルオロエチレン - メタクリル酸コポリマーおよびそれらの組み合わせより選択されるオレフィン / カルボン酸共重合体である、請求項 2 4 または 2 5 に記載の組成物。

10

【請求項 3 1】

スリップ剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、抗酸化剤、UV安定剤、着色剤、充填剤、潤滑剤、防曇剤、フローエイド、カップリング剤、架橋剤、人口降雨剤、界面活性剤、溶媒、難燃剤、帯電防止剤、またはそれらの組み合わせより選択される添加剤をさらに含む請求項 2 4 または 2 5 に記載の組成物。

20

【請求項 3 2】

スリップ剤がポリメチルシロキサン、エルカミド、オレアミドまたはそれらの組み合わせである、請求項 3 1 に記載の組成物。

【請求項 3 3】

臭気吸収剤がカルシウムカーボネート、活性炭またはそれらの組み合わせである、請求項 3 1 に記載の組成物。

【請求項 3 4】

バリア樹脂がエチレンビニルアルコール (EVOH) コポリマーまたはポリビニルクロライド (PVC) である、請求項 3 1 に記載の組成物。

【請求項 3 5】

増量剤が鉱油、ポリブテン、シロキサンまたはそれらの組み合わせである、請求項 3 1 に記載の組成物。

30

【請求項 3 6】

請求項 2 4 ~ 3 5 のいずれかに記載の組成物を含むガスケット。

【請求項 3 7】

エチレン / カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーが全組成物の約 4 ~ 約 1 2 重量パーセントを構成する、請求項 3 6 に記載のガスケット。

【請求項 3 8】

エチレン / カルボン酸共重合体が、共重合体の約 3 重量パーセント ~ 共重合体の約 5 0 重量パーセントの酸含量を有する、請求項 3 7 に記載のガスケット。

【請求項 3 9】

スリップ剤が、共に全組成物の約 0 . 0 5 重量パーセント ~ 全組成物の約 5 重量パーセントを構成する 1 級アミド剤および 2 級アミド剤を含む、請求項 3 6 に記載のガスケット。

40

【請求項 4 0】

1 級アミド剤が 2 級アミド剤の 2 倍のレベルで存在する、請求項 3 9 に記載のガスケット。

【請求項 4 1】

スリップ剤がシラン化合物を含む、請求項 3 6 に記載のガスケット。

【請求項 4 2】

ガスケットが起泡剤を使用して発泡される、請求項 3 6 に記載のガスケット。

50

【請求項 4 3】

起泡剤が物理発泡剤、ガス状発泡剤および化学発泡剤から成る群より選択される、請求項 4 2 に記載のガスケット。

【請求項 4 4】

起泡剤がナトリウムバイカーボネート、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、スルホニルヒドラジド、アゾジカーボンアミド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド、5 - フェニルテトラゾール、ジイソプロピルヒドラゾジカルボキシラート、5 - フェニル - 3 , 6 - ジヒドロ - 1 , 3 , 4 - オキサジアジン - 2 - オン、およびナトリウムボロヒドリドから成る群より選択される化学発泡剤である、請求項 4 2 に記載のガスケット。

【請求項 4 5】

起泡剤が二酸化炭素および窒素から成る群より選択されるガス状発泡剤である、請求項 4 2 に記載のガスケット。

【請求項 4 6】

起泡剤がペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロメタン、1 , 2 - ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1 , 2 - ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1 , 1 , 2 - トリクロロトリフルオロエタン、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、およびメチレンクロライド；イソブタンおよび n - ブタン、1 , 1 - ジフルオロエタンから成る群より選択される物理発泡剤である、請求項 4 3 に記載のガスケット。

【請求項 4 7】

エチレン / - オレフィン共重合体が、組成物の重量の約 2 5 ~ 約 3 5 % を構成し、他方のポリマーが組成物の重量の約 5 5 ~ 約 6 5 % を構成し、スリップ剤が組成物の重量の約 1 ~ 約 3 % を構成する、請求項 3 6 に記載のガスケット。

【請求項 4 8】

組成物が約 1 未満の静的摩擦係数または動的摩擦係数のいずれか、あるいはそれら両方を有する請求項 3 6 に記載のガスケット。

【請求項 4 9】

組成物が約 0 . 6 またはそれ未満の静的摩擦係数または動的摩擦係数のいずれか、あるいはそれら両方を有する、請求項 3 6 に記載のガスケット。

【請求項 5 0】

組成物が、約 5 g / 1 0 分に等しいまたはそれ以上のメルトインデックスおよび 7 0 % 未満の 7 0 圧縮永久ひずみを有し、約 2 3 0 と 7 0 との間の圧縮永久ひずみの変化が 5 5 % 未満である、請求項 3 6 に記載のガスケット。

【請求項 5 1】

組成物から作製されたガスケットに臭気がない、請求項 3 1 に記載の組成物。

【請求項 5 2】

増量剤が、約 1 0 0 ~ 約 1 , 0 0 0 のメルトインデックス I_2 を有する実質的に直鎖エチレンポリマーである、請求項 3 1 に記載の組成物。

【請求項 5 3】

スチレン性ブロックコポリマーが 0 . 1 未満のメルトインデックスを備えた S E B S ブロックコポリマーである、請求項 2 7 に記載の組成物。

【請求項 5 4】

合成コルククロージャーを提供するステップと、その少なくとも一部をガス透過性ポリマーによってコーティングするステップとから成る、その一部がガス透過性ポリマーによってコーティングされた液体容器用合成コルククロージャーを作製する工程であって、合成クロージャーが：

(A) 成分 (A)、(B) および (C) の総重量に基づいて、約 8 0 ~ 約 9 7 . 5 重量パーセントの、少なくとも 1 つのエチレン / - オレフィン共重合体であって：

(a) 約 1 . 7 ~ 約 3 . 5 の M_w / M_n と、少なくとも 1 つの融点 T_m () と、密度 d

10

20

30

40

50

(g/cm^3)とを有し、ここで T_m および d の数値は関係：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ に相当する、または
(b)約1.7~約3.5の M_w/M_n を有し、融解熱 $H(J/g)$ と、最大のDSCピークと最大のCRYSTAFピークとの温度差として定義されるデルタ量 $T()$ によって特徴付けられ、 T および H の数値は、次の関係：

0より大きく130J/gまでの H では、 $T > -0.1299(H) + 62.81$ 、130J/gを超える H では $T > 48$ を有し、ここで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、そして前記ポリマーの5パーセント未満が特定可能なCRYSTAFピークを有するとき、CRYSTAF温度が30である、または

10

(c)300パーセントのひずみかつ1サイクルにおける弾性回復率 $Re(\%)$ によって特徴付けられ、かつ密度 $d(g/cm^3)$ を有し、前記 Re および d の数値は、エチレン/オレフィン共重合体が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；または

(d)TREFを使用して分画した場合、40と130との間で溶出する分子画分を有し、前記画分は、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレン共重合体画分のモノマーのモル含量よりも少なくとも5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付けられ、前記比較対象となるランダムエチレン共重合体は、同じモノマー(単数または複数)を有し、エチレン/オレフィン共重合体のその10パーセント内のモノマーのモル含量(ポリマー全体に基づく)、メルトインデックス、及び密度を有する；または

20

(e)25における貯蔵弾性率比 $G'(25)$ と、100における貯蔵弾性率比 $G'(100)$ (ここで $G'(25)$ の $G'(100)$ に対する比が、約1:1~約9:1の範囲である)；または

(f)TREFを使用して分画した場合、40と130との間で溶出する少なくとも1つの分子画分であって、少なくとも0.5から約1までのブロックインデックスと、約1.3を超える分子量分布 M_w/M_n を有することを特徴とする画分；または

(g)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 M_w/M_n を有する、

エチレン/オレフィン共重合体を含む、合成コルククロージャーを作製する工程。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1つのエチレン/オレフィンポリマーと、エチレン/オレフィンポリマーとは異なる第2のポリマーとから成るポリマーブレンド組成物に関するものである。詳細には本発明は、ブレンド組成物を含む、またはブレンド組成物から得られるガスケット、コルククロージャー、およびボトルキャップライナーに関する。

【背景技術】

【0002】

ガスケットは、ポリマー、例えばエチレン/ビニルアセテート(EVA)およびポリビニルクロライド(PVC)を含む多種多様の構造材料から作製されている。例えば米国特許第4,984,703号は、エチレン/ビニルアセテートおよび熱可塑性エラストマー組成物のブレンドより成るシーリングライナーを有するプラスチッククロージャーを開示している。

40

【0003】

使用環境に応じて、ガスケットは種々の程度の特性を有し得る。例えば、腐食性使用環境では、ガスケットは問題の物質に対して不浸透性であるが、シールを形成するために十分になお可撓性であるべきである。食品および飲料分野で使用されるガスケットは同様の要件を有するが、食品を汚染し得ない。例えば、ガスケットがボトルキャップクロージャーライナーとして使用され、クロージャーが適用および除去(および/または再封止)さ

50

れるとき、ガスケットがその完全性を維持して、その汚染が食品を汚染するように破断または断裂（業界では「ストリングング（stringing）または「スカフティング（scuffing）」として公知である）しないことが望ましい。さらにガスケットまたはクロージャーライナーは、その封止の完全性を失うように変形すべきではない。食品および/または液体内容物のタイプに応じて、充填温度は室温より高くまたは低くなり得るので、ガスケットにはさらに多大な要求が課される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

多くの異なる種類のガスケット材料があるが、ガスケット材料を作製するのに有用であり、食品の場合には製品の味および/臭いに不利な影響を及ぼさない、オレフィンポリマーおよびオレフィンポリマー組成物への要求が引き続き存在する。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

上述の要求は、本発明の各種の実施形態によって満足される。ある実施形態では、ポリマーブレンド組成物は：

(A) 少なくとも1つのエチレン/ -オレフィンインターポリマーと、(B) エチレン/ -オレフィンインターポリマーとは異なる成分である少なくとも1つの他のポリマーを含み、エチレン/ -オレフィンインターポリマーは：

(a) 約1.7 ~ 約3.5の M_w / M_n と、少なくとも1つの融点 T_m () と、密度 d (g / cm^3) とを有し、ここで T_m および d の数値は関係：

20

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ に相当する、または
(b) 約1.7 ~ 約3.5の M_w / M_n を有し、融解熱 H (J / g) と、最大のDSCピークと最大のCRYSTAFピークとの温度差として定義されるデルタ量 T () によって特徴付けられ、 T および H の数値は、次の関係：

0より大きく130 J / gまでの H では、 $T > -0.1299(H) + 62.81$ 、130 J / gを超える H では $T > 48$ を有し、ここで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、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である、または

30

(c) 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 (g / cm^3) を有し、この R_e および d の数値は、エチレン/ -オレフィンインターポリマーが実質的に架橋相を有さない場合、以下の関係：

$R_e > 1481 - 1629(d)$ を満たす；または

(d) TREFを使用して分画した場合、40 と130 との間で溶出する分子画分を有し、この画分は、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレンインターポリマー画分のコモノマーのモル含量よりも少なくとも5パーセント高い、コモノマーのモル含量を有するという点で特徴付けられ、前記比較対象となるランダムエチレンインターポリマーは、同じコモノマー（単数または複数）を有し、エチレン/ -オレフィン

40

(e) 25 における貯蔵弾性率比 $G' (25)$ と、100 における貯蔵弾性率比 $G' (100)$ (ここで $G' (25)$ の $G' (100)$ に対する比が、約1 : 1 ~ 約9 : 1の範囲である)；または

(f) TREFを使用して分画した場合、40 と130 との間で溶出する少なくとも1つの分子画分であって、少なくとも0.5から約1までのブロックインデックスと、約1.3を超える分子量分布 M_w / M_n を有することを特徴とする画分；または

(g) 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 M_w / M_n を有する。

50

【 0 0 0 6 】

ポリマー組成物において、他方のポリマーは、第2のエチレン/ - オレフィンインターポリマー、エラストマー、ポリオレフィン、極性ポリマー、およびエチレン/カルボン酸インターポリマーまたはそれらのアイオノマーから選択される。他方のポリマーが第2のエチレン/ - オレフィンインターポリマーである場合、ポリマーブレンド組成物中の2つのエチレン/ - オレフィンインターポリマーは、モノマー含量、分子量、構造などが異なる。さらに2つのエチレン/ - オレフィンインターポリマーは、メルトインデックスおよび/または全体的な密度が異なり得る。

【 0 0 0 7 】

ある実施形態では、ポリマーブレンド組成物中の第1のエチレン/ - オレフィンインターポリマーは、組成物の総重量の約1%～約99.5%、5%～約99.5%、9%～99.5%、20%～約80%または10%～約70%の範囲で変化する量で存在し、他方のポリマーは、約1%～約99.5%、5%～約99.5%、9%～99.5%、20%～約80%または10%～約70%の範囲で変化する量で存在する。

【 0 0 0 8 】

ポリマーブレンド組成物で使用するエチレン/ - オレフィン共重合体は、高分枝低密度ポリエチレン(LDPE)と同様の加工性を有するが、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)の強度および靱性を有する。しかしながらエチレン/ - オレフィン共重合体は、従来のチーグラ(Ziegler) 重合不均質ポリマー例えば(LLDPE)と明確に異なり、従来のフリーラジカル/高圧重合高分枝LDPEとも異なり、メタロセンまたはシングルサイト触媒ポリマーと異なる。この相違は、共重合体主鎖のブロック化された性質から生じると考えられる。すなわちほぼ全ての共重合体分子は、(例えば - オレフィンモノマーのより多い包含による)超短鎖分岐エチレン/ - オレフィンのセグメントと交互になった、本質的直鎖モノマーのセグメント(例えばモノマー包含から分枝する短鎖をほとんどまたは全く持たない高密度ポリエチレン)を有する。主鎖のこのブロック化された性質は、共重合体にそのように有益な特性、格別に例えば耐摩耗性のための高温性能に関して驚くべき特性を持たせるようにして、該共重合体は従来のポリエチレン、および同じまたは同様の密度のエチレン/ - オレフィンのランダム共重合体よりも高い融点を有する。例えば約0.9 g/cm³の総密度を有する本発明の実施形態で有用なブロック共重合体は約120の融点を有するのに対して、ほぼ同じ密度を有するチーグラ-ナッタ(Ziegler-Natta)重合エチレンポリマー(従来LLDPEと呼ばれる)は約122の融点を有し、ほぼ同じ密度を有するランダムエチレン/ - オレフィン共重合体(メタロセンまたはシングルサイト触媒を使用して作製したもの等)は、約90の融点を有する。

【 0 0 0 9 】

ある実施形態では、他のポリマーは、熱可塑性加硫物、ブロックコポリマー、ネオプレン、官能化エラストマー、ポリブタジエンゴム、ブチルゴムまたはそれらの組み合わせより選択されるエラストマーである。ある実施形態では、他方のポリマーは、LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、それらのアイオノマー、メタロセンLLDPE、衝撃グレードプロピレンポリマー、ランダムグレードプロピレンポリマー、ポリプロピレンおよびそれらの組み合わせより選択されるポリオレフィンである。ある実施形態では、他方のポリマーは、ナイロン、ポリアミド、エチレンビニルアセテート、ポリビニルクロライド、アクリルニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)コポリマー、芳香族ポリカーボネート、エチレン/カルボン酸コポリマー、アクリルおよびそれらの組み合わせより選択される極性ポリマーである。他の実施形態では、他方のポリマーは、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリル酸コポリマー、エチレン-イタコン酸コポリマー、エチレン-メチル水素マレアートコポリマー、エチレン-マレイン酸コポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリレートコポリマー、エチレン-メタクリル酸-エタクリレートコポリマー、エチレン-イタコン酸-メタクリレートコポリマー、エチレン-イタコン酸-メタクリレートコポリマー、エチレン-メチル水素

10

20

30

40

50

マレアート - エチルアクリレートコポリマー、エチレン - メタクリル酸 - ビニルアセテートコポリマー、エチレン - アクリル酸コポリマー、エチレン - アクリル酸 - ビニルアルコールコポリマー、エチレン - アクリル酸 - 一酸化炭素コポリマー、エチレン - プロピレン - アクリル酸コポリマー、エチレン - メタクリル酸 - アクリロニトリルコポリマー、エチレン - フマル酸 - ビニルメチルエーテルコポリマー、エチレン - ビニルクロライド - アクリル酸コポリマー、エチレン - ビニリデンクロライド - アクリル酸コポリマー、エチレン - ビニルフルオリド - メタクリル酸コポリマー、エチレン - クロロトリフルオロエチレン - メタクリル酸コポリマーおよびそれらの組み合わせより選択されるオレフィン / カルボン酸共重合体である。

【0010】

ポリマー組成物は、スリップ剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、抗酸化剤、UV安定剤、着色剤、顔料、充填剤、潤滑剤、防曇剤、フローエイド、カップリング剤、架橋剤、人口降雨剤、界面活性剤、溶媒、難燃剤、帯電防止剤、オイル増量剤、臭気吸収剤、バリア樹脂より選択される添加剤をさらに含む。スリップ剤は、ポリメチルシロキサン、エルカミド、オレアミドおよびそれらの組み合わせから選択できる。増量剤は、鉱油、ポリブテン、シロキサン、またはそれらの組み合わせであり得る。臭気吸収剤は、カルシウムカーボネート、活性炭またはそれらの組み合わせであり得る。本明細書で使用するバリア樹脂は、EVOH、PVCおよびそれらの組み合わせから選択できる

ポリマー組成物を含む物品も提供される。1つの例示的な物品は、本明細書で提供する組成物を含むガスケットである。組成物中のエチレン / - オレフィン共重合体は、特性の珍しい組み合わせを有し、該組成物を含むガスケット材料のためにそれらを格別に有用としている。好ましくはエチレン / - オレフィン共重合体は、エチレン / C₃ - C₂₀ - オレフィン共重合体である。ある実施形態では、ガスケット中の他方のポリマーは、エチレン / カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーを全組成物の重量の約4パーセント ~ 約12パーセントの量で含む。エチレン / カルボン酸共重合体は、共重合体の約3重量パーセント ~ 共重合体の約50重量パーセントの酸含量を有し得る。

【0011】

ある実施形態では、ガスケットは、共に全組成物の約0.05重量パーセント ~ 全組成物の約5重量パーセントを構成する1級アミド剤および2級アミド剤を含むスリップ剤を含む。1級アミド剤は、2級アミド剤の少なくとも2倍のレベルで存在できる。ある実施形態では、スリップ剤はシラン化合物を含む。

【0012】

他の実施形態では、ガスケットは起泡剤、例えば物理発泡剤、ガス状発泡剤および化学発泡剤を使用して起泡される。化学発泡剤としては、これに限定されるものではないが、ナトリウムバイカーボネート、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、スルホニルヒドラジド、アゾジカーボンアミド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド、5 - フェニルテトラゾール、ジイソプロピルヒドラゾジカルボキシラート、5 - フェニル - 3, 6 - ジヒドロ - 1, 3, 4 - オキサジアジン - 2 - オン、およびナトリウムボロヒドリドが挙げられる。

【0013】

なお他の実施形態では、起泡剤は二酸化炭素および窒素から成る群より選択されるガス状発泡剤である。別の実施形態では、起泡剤は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1, 1, 2 - トリクロロトリフルオロエタン、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、およびメチレンクロライド；イソブタンおよびn - ブタン、1, 1 - ジフルオロエタンから成る群より選択される物理発泡剤である。

【0014】

ある実施形態では、本明細書で提供されたガスケット中のエチレン / - オレフィン共

10

20

30

40

50

重合体は、組成物の重量の約 25 ~ 約 35 % を構成し、他方のポリマーは組成物の重量の約 55 ~ 約 65 % を構成し、スリップ剤は組成物の重量の約 1 ~ 約 3 % を構成する。

【0015】

他の実施形態では、ガスケットは、約 1 未満の、または約 0.6 またはそれ以下の静的摩擦係数または動的摩擦係数のいずれか、あるいはそれら両方を有する、本明細書で提供するポリマー組成物を含む。

【0016】

ある実施形態では、組成物は、約 5 g / 10 分に等しいまたはそれ以上のメルトインデックスおよび 70 % 未満の 70 圧縮永久ひずみを有し、約 230 と 70 との間の圧縮永久ひずみの変化は 55 % 未満である。

10

【0017】

他の実施形態では、本明細書で提供するガスケットは、ポリマー組成物であって、組成物の総重量の約 80 ~ 約 97.5 パーセントの少なくとも 1 つのエチレン / - オレフィン共重合体と；約 2 ~ 約 15 重量パーセントの少なくとも 1 つのエチレン / カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーと、少なくとも 1 つのスリップ剤とを含む組成物を含み、2 つの共重合体の重量パーセンテージは組成物の全重量に基づいている。

【0018】

本発明の追加の態様ならびに本発明の各種の実施形態の特徴および特性は、次の説明によって明らかになる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0019】

一般定義

「ポリマー」は、同じまたは異なるタイプにかかわらず、ポリマーを重合することによって調製されたポリマー化合物を意味する。「ポリマー」という総称は、用語「ホモポリマー」、「コポリマー」、「ターポリマー」はもちろんのこと、「共重合体」も含む。

「共重合体」は、少なくとも 2 つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されたポリマーを意味する。「共重合体」という総称は、（通常は、2 つの異なるモノマーから調製されたポリマーをいうために利用される）用語「コポリマー」はもちろんのこと、（通常は、3 つの異なるモノマーから調製されたポリマーをいうために利用される）用語「ターポリマー」も含む。それは 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したポリマーも含む。

30

【0020】

「エチレン / - オレフィン共重合体」という用語は、エチレンがポリマー全体の大部分のモル分画であるポリマーをいう。好ましくは、エチレンは、ポリマー全体の少なくとも 50 モルパーセント、より好ましくは少なくとも 60 モルパーセント、少なくとも 70 モルパーセント、または少なくとも 80 モルパーセントを構成し、ポリマー全体の残りは少なくとも別のコモノマーを含む。エチレン / オクテンコポリマーでは、好ましい組成物は、約 80 モルパーセントを超えるエチレン含量を、約 20 モルパーセントと等しいかそれ以下のオクテン含量と共に含む。ある実施形態では、エチレン / - オレフィン共重合体は、低収量または微量で、あるいは化学工程の副生成物として生じたそれらを含まない。エチレン / - オレフィン共重合体は 1 つまたはそれ以上のポリマーとブレンドできるが、製造されたままのエチレン / - オレフィン共重合体は実質的に純粋であり、重合工程の主要な成分を構成する。

40

【0021】

エチレン / - オレフィン共重合体は、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（すなわち 2 個またはそれ以上の）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性 - オレフィンコモノマーを重合型で（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を含む。ある実施形態では、マルチブロックコポリマーは、次の式によって表すことができる：

50

(A B)_n

ここでnは少なくとも1、好ましくは1を超える整数、例えば2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100以上であり、「A」は、ハードブロックまたはセグメントを示し、「B」はソフトブロックまたはセグメントを示す。好ましくはAおよびBは、分枝または星型方式ではなく、直鎖方式で連結される。「ハード」セグメントは、約95重量パーセントを超える、そして好ましくは約98重量パーセントを超える量で存在する重合単位のブロックをいう。言い換えれば、ハードセグメント中のモノマーは5重量パーセント未満、好ましくは2重量パーセント未満である。ある実施形態では、ハードセグメントは全てまたは実質的に全てのエチレンを含む。「ソフト」セグメントは他方では、モノマー含量が約5重量パーセントを超える、好ましくは約8重量パーセントを超える、約10重量パーセントを超える、または約15重量パーセントを超える重合単位のブロックをいう。ある実施形態では、ソフトセグメント中のモノマー含量は、20重量パーセントを超える、約25重量パーセントを超える、30重量パーセントを超える、35重量パーセントを超える、40重量パーセントを超える、45重量パーセントを超える、50重量パーセントを超える、または60重量パーセントを超えることができる。

10

【0022】

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。言い換えれば、ブロックコポリマーは通常、次のような構造を持たない：

A A A - A A - B B B - B B

20

他の実施形態では、ブロックコポリマーは第3のタイプのブロックを持たない。なお他の実施形態では、ブロックAおよびブロックBのそれぞれが、ブロック内にランダムに分布されたモノマーまたはモノマーを有する。言い換えれば、ブロックAもブロックBも、ブロックの残りとは異なる組成を有する、別個の組成の2つまたはそれ以上のセグメント（またはサブブロック）、例えばチップセグメントを含まない。

【0023】

「結晶性の」という用語は利用される場合、示差走査熱量測定(DSC)または同等の技術によって決定されたような一次転移または結晶性融点(T_m)を所有するポリマーをいう。該用語は、「半晶性」という用語と互換的に使用され得る。「非晶性の」という用語は、示差走査熱量測定(DSC)または同等の技術によって決定されたような結晶性融点を持たないポリマーをいう。

30

【0024】

「マルチブロックコポリマー」または「セグメント化コポリマー」という用語は、好ましくは直鎖方式で接合された2つまたはそれ以上の化学的に異なる領域またはセグメント（「ブロック」と呼ばれる）を含むポリマー、すなわちペンダントまたはグラフト方式ではなく、重合エチレン官能基に関して末端間接合される化学的に識別された単位を含むポリマーをいう。好ましい実施形態では、ブロックは、それに包含されるモノマーの量またはタイプ、そのような組成のポリマーに起因する密度、結晶化度の量、晶子サイズ、立体規則性のタイプまたは程度（アイソタクチックまたはシンジオタクチック）、位置規則性(regio-regularity)または位置不規則性(regio-irregularity)、長鎖分枝または過剰分枝を含む分枝の量、均質性、または他のいずれかの化学的および物理的特性が異なる。マルチブロックコポリマーは、コポリマーを製する独自の工程による、両方の多分散インデックス(PDIまたは M_w/M_n)の独自の分布、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。さらに詳細には、連続工程で製造されるとき、ポリマーは望ましくは1.7~2.9の、好ましくは1.8~2.5の、より好ましくは1.8~2.2の、最も好ましくは1.8~2.1のPDIを所有する。回分法または半回分法で製造されるとき、ポリマーは1.0~2.9の、好ましくは1.3~2.5の、より好ましくは1.4~2.0の、最も好ましくは1.4~1.8のPDIを所有する。

40

【0025】

「極性ポリマー」または「極性共重合体」という用語は、少なくとも1つの極性モノマ

50

ーを含むポリマーをいう。極性モノマーは、Smyth, C.P., Dielectric Behavior and Structure, McGraw- Hill Book Company, Inc., New York (1955)によって決定されたような約1.4~約4.4デバイ(Debye)単位の範囲で基モーメントを有する極性基を持つ重合可能なエチレン性不飽和化合物である。例示的な極性基として、-CN、-NO₂、-OH、-Br、-Cl、-NH₂、-C(O)ORおよび-OC(O)Rが挙げられ、ここでRはアルキルまたはアリアルである。好ましくは、極性モノマーは、エチレン性不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびフマロニトリル、ならびに、
 - エチレン性不飽和酸のアルキルエステル、例えばアルキルアクリレートおよびメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびメチルアクリレートであり、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートが最も好ましい。

10

【0026】

次の説明では、本明細書で開示される全ての数字は、「約(about)」または「おおよそ(approximate)」という単語がそれに関連して使用されるかどうかにかかわらず、おおよその値である。それらは1パーセント、2パーセント、5パーセント、または場合により10~20パーセント変わることがある。下限R^Lおよび上限R^Uのある数値域が開示される場合は必ず、その範囲に当てはまるいずれかの数が詳細に開示される。詳細には、範囲の次の数が詳細に開示される： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ 、ここでkは1パーセントの増分で1パーセントから100パーセントまで及び変数であり、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。さらに上で定義した2個のR数によって定義されたいずれの数値域も、詳細に開示される。

20

【0027】

本発明の実施形態は、各種のポリマーブレンド組成物ならびにそれから作製したガスケット、ボトルキャップライナーおよびエンクロージャーを提供する。ポリマー組成物は、少なくとも1つのエチレン/ -オレフィン共重合体と、エチレン/ -オレフィン共重合体とは異なる少なくとも1つの他のポリマーを含む。他方のポリマーは、第2のエチレン/ -オレフィン共重合体、エラストマー、ポリオレフィン、極性ポリマー、およびエチレン/カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーであり得る。他方のポリマーが第2のエチレン/ -オレフィン共重合体であるとき、ポリマーブレンド組成物中の2つのエチレン/ -オレフィン共重合体は異なる。ポリマーブレンドは、各種の用途への成形品を作製するのに適した独自の物理的および機械的特性を所有する。好ましくはエチレン/ -オレフィン共重合体は、少なくとも1つのソフトブロックと、少なくとも1つのハードブロックとを含むマルチブロックコポリマーである。ある実施形態では、ブレンドは比較的高い耐熱性を維持しながら、比較的低い弾性率を有する。特性のそのようなバランスは、可撓性成形品を作製するためにブレンドを適するようにする。成形品は、少なくとも40、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも80の、または少なくとも90の上限利用または使用温度を有するべきである。

30

【0028】

「異なる」という用語は、2つのポリマーをいうときに、2つのポリマーの組成(モノマーまたはこのモノマーのタイプ、モノマーまたはコモノマーの含量など)、構造、特性、またはそれらの組み合わせが異なることを意味する。2つのポリマーは、それらが同じ構造および組成を有していても、それらが異なる分子量を有する場合には異なる見なされる。反対に2つのポリマーは、それらが同じ組成および分子量を有していても、それらが異なる構造を有する場合には異なる見なされる。例えばメタロセン触媒によって作製された均質エチレン/オクテンコポリマーは、たとえそれらが同じコモノマー含量および分子量を有する場合でも、チーグラ-ナッタ触媒によって作製された不均質エチレン/オクテンコポリマーとは異なる。その上、2つのエチレン/ -オレフィン共重合体は、メルトインデックスおよび/または全体の密度が異なり得る。

40

【0029】

50

あるガスケットは、特に用途が「ホットフィル」用途である場合に、室温（約25℃）よりも高い温度に短期間耐えるべきである。例えば低温殺菌を受ける製品は、100℃を超える融点を有するガスケットを有するべきである。下で説明するエチレン/α-オレフィン共重合体は独自の融点-密度関係を有し、広範囲の密度を持つそのような共重合体がガスケットを作製するために使用できる。密度が低下するにつれてより低い融点を有する均一分岐または均一分岐の実質的な直鎖オレフィンポリマーとは対照的に、本発明の実施形態で使用するエチレン/α-オレフィン共重合体は、密度とは実質的に無関係の融点を有する。

【0030】

本発明の実施形態で使用するエチレン/α-オレフィン共重合体の密度は、ASTM D 792に従って測定され、一般的に約0.85~約0.96 g/cm³、好ましくは約0.87~約0.92 g/cm³、そして特に約0.89 g/cm³~0.915 g/cm³である。

10

【0031】

食品医薬品局（Food and Drug Administration、FDA）は現在、食品接触用ポリエチレンのヘキサン抽出物を5.5%以下に制限している。その方法は、FDA regulation 21 CFR Ch. 1 (Apr. 1, 1994 Edition) §177.1520, pages 252-253に記載されている。分子量分布がヘキサン抽出物に影響を及ぼしても、特に不均質ポリエチレンコポリマーのより多くの量のコモノマーは、より高レベルのヘキサン抽出物を生じさせる。例えば、約0.9017~約0.91 g/cm³の密度を有する不均質エチレン/1-オクテン直鎖ポリエチレンは一般的に、5%を超えるヘキサン抽出物を有する。これに対して、少なくとも約0.8976 g/cm³という低い密度を有する、下で説明するエチレン/1-オクテンコポリマーは、5%未満の、好ましくは約4%未満の、特に約2%未満のヘキサン抽出物を有する。

20

【0032】

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 interpolymers）」、「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-オレフィンコモノマーを重合型で含む。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。

30

【0033】

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Mw/Mn、少なくとも1つの融点Tm（℃）、および密度d（g/cm³）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

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

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

の関係に相当する。

40

【0034】

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/cm³~約0.95 g/cm³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 g/cm³~約0.945 g/cm³にわたる場合、約110℃~約130℃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 g/cm³~約0.945 g/cm³にわたる場合、約115℃~約125℃の範囲である。

50

【0035】

別の態様では、このエチレン/ α -オレフィン共重合体は、重合型で、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」)ピークの温度を引いた温度として規定される T ($^{\circ}\text{C}$)および融解熱 H (J/g)によって特徴付けられ、そして

T および H の数値が、 H が 130 J/g 以下の場合、以下の関係、

$T > -0.1299(H) + 62.81$ 、そして好ましくは、

$T > -0.1299(H) + 64.38$ 、そしてより好ましくは、

$T > -0.1299(H) + 65.95$

を満たす。さらに、 T は、 H が 130 J/g より大きい場合、 48 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 以上であり、そして H 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ー図形作成プログラムによって算出される。ランダムエチレンオクテン比較ポリマーについて示される対角線は、方程式 $T = -0.1299(H) + 62.81$ に相当する。

【0036】

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 と 130 の間で溶出する分子画分であって、この同じ温度の間で溶出する比較対象となるランダムエチレン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ランダムエチレン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)をこのブロック共重合体のものの10パーセント内で有する。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パーセント内である総コモノマー含量を有する。

【0037】

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 (g/cm^3)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、

$R_e > 1481 - 1629(d)$;そして好ましくは、

$R_e > 1491 - 1629(d)$;そしてより好ましくは、

$R_e > 1501 - 1629(d)$;そしてよれより好ましくは、

$R_e > 1511 - 1629(d)$

を満たす。

【0038】

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成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。

【0039】

ある実施形態では、エチレン/ α -オレフィン共重合体は、 10 MPa 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。

【0040】

他の実施形態では、このエチレン/ -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 $G'(25)$ / $G'(100)$ ；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

10

【0041】

さらに他の実施形態では、このエチレン/ -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。

【0042】

ある実施形態では、このエチレン/ -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50lb/ ft^2 (2400Pa)以下、特に、5lb/ ft^2 (240Pa)以下、そして0lb/ ft^2 (0Pa)程度のペレットブロッキング強度を有する。

20

【0043】

他の実施形態では、このエチレン/ -オレフィン共重合体は、重合型で、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。

【0044】

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。

30

【0045】

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 以下の溶出温度範囲を有する画分に最初に分画される。すなわち、各々の溶出画分は、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。

40

【0046】

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、エチレンおよび1以上の共重合性モノマーを重合形態で有し、化学的または物理的な特性(ブロック化された共重合体)の異なる2以上の重合化されたモノマー単位の複数のブロック(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、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含む。このブロック共重合体は、40 ~ 130 で溶出(ただし、個々の画分の収集および/または単離はない)するピーク(ただし単なる分子画分ではない)を有し、このピークで特徴付けられ、このピークは半値全幅

50

(full width/half maximum) (FWHM) 面積計算を用いて展開されたとき、赤外線分光法によって評価されるモノマー含量を有する。ここでブロック化された共重合体は、同じ溶出温度及び半値全幅 (FWHM) 面積計算で、比較対象となるランダムエチレン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する。ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、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、およびブロック化された共重合体のモノマーのモル含量の10パーセント以内のモノマーのモル含量 (ポリマー全体に基づく) を有する。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、ブロック化された共重合体の M_w / M_n の10パーセント内であるか、そして / またはこの比較対象となる共重合体は、ブロック化された共重合体の総モノマー含量の10重量パーセント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応答面積の比 $[CH_3 / CH_2]$ 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、ランダムエチレン / 1-オレフィンコポリマーを用い、TREF 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して行われる。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 TREF ピークのモノマー含量は、TREF 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。

10

20

30

40

50

【0047】

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、このブロック化された共重合体は、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。

【0048】

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 との間で溶出する TREF 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 TREF 画分のピーク溶出温度の数値である。

【0049】

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 TREF 溶出温度のプロットが、(- 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、同等の溶出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。

【0050】

図5は、実施例5および下で考察される比較のFについてのポリマー画分の TREF 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 で溶出するピークを、各々の部分が10 未満の温度範囲にわたって溶出する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溶出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。

【0051】

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、エチレンおよび1以上の共重合性モノマーを重合形態で有し、化学的または物理的な特性（ブロック化された共重合体）の異なる2以上の重合化された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、最も好ましくはマルチブロックコポリマーを含む。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 で溶出する分子画分を有する。ここでブロック化された共重合体は、この画分で、同じ温度の間で溶出する、比較対象となるランダムエチレン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る。ここで、この比較対象となるランダムエチレン共重合体は、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、およびブロック化された共重合体のモノマーのモル含量の10パーセント内のモノマーのモル含量（ポリマー全体に基づく）を有する。好ましくは、この比較対象となる共重合体のMw/Mnはまた、ブロック化された共重合体のMw/Mnの10パーセント内であるか、そして/またはこの比較対象となる共重合体は、ブロック化された共重合体の総モノマー含量の10重量パーセント内の総モノマー含量を有する。

10

20

【0052】

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 - 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、このブロック化された共重合体は、40 ~ 130 で溶出する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溶出温度の数値である。

30

【0053】

好ましくは、エチレンおよび少なくとも1つの - 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、ブロック化された共重合体は、40 ~ 130 で溶出する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画分のピーク溶出温度の数値である。

40

【0054】

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型で（ブロック化された共重合体）、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 で溶出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 より大き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

50

有する画分については、あらゆる画分が約 110 以上という DSC 融点を有する。より好ましくは、少なくとも 1 モルパーセントのコモノマーを有する、このポリマー画分は、式：

T_m (- 5 . 5 9 2 6) (画分中のモルパーセントコモノマー) + 1 3 5 . 9 0

に相当する DSC 融点を有する。

【 0 0 5 5 】

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コモノマーを重合型で（ブロック化された共重合体）、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、TREF 増分を用いて分画した場合、40 ~ 130 で溶出する分子画分を有し、この画分は、約 76 以上の ATREF 溶出温度を有するあらゆる画分が、式：

融解熱 (J / g m) (3 . 1 7 1 8) (A T R E F 溶出温度 ()) - 1 3 6 . 5 8

に相当する、DSC 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。

【 0 0 5 6 】

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

融解熱 (J / g m) (1 . 1 3 1 2) (摂氏の A T R E F 溶出温度) + 2 2 . 9 7

に相当する、DSC 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。

【 0 0 5 7 】

赤外線検出器による ATREF ピークのコモノマー組成測定

TREF ピークのコモノマー組成は、Polymer Char, Valencia, Spain (<http://www.polymerchar.com/>) から入手可能な IR4 赤外検出器を用いて測定され得る。

【 0 0 5 8 】

検出器の「組成モード」は、測定センサー (C H ₂) および組成センサー (C H ₃) 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 H ₂) 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 H ₃) 基を検出する。組成シグナル (C H ₃) を測定シグナル (C H ₂) 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 - オレフィンコポリマー標準を用いて較正される。

【 0 0 5 9 】

ATREF 装置を用いる場合、検出器によって、TREF プロセスの間の溶出されたポリマーの濃度 (C H ₂) および組成 (C H ₃) 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、コモノマー含量が分かっている（好ましくは NMR によって測定される）を有するポリマーについて C H ₃ 対 C H ₂ 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 ATREF ピークのコモノマー含量は、個々の C H ₃ および C H ₂ 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 H ₃ / C H ₂ 対コモノマー含量）。

【 0 0 6 0 】

ピーク面積は、適切なベースラインを適用して TREF 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 (F W H M) 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、ATREF 赤外検出器からのメチル対メチレンの応答面積比 [C H ₃ / C H ₂] 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。ATREF ピークを用いて測定される分布については

、FWHM面積は、T1とT2との間の曲線下面積として規定され、ここでT1およびT2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測定される。

【0061】

このATREF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GPC/FTIR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。

10

【0062】

他の実施形態では、本発明のエチレン/ -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ABIは、5の増分で、20~110の分取TREF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(「BI」)の重量平均であり：

20

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

ここでBI_iは、分取TREFで得られた本発明のエチレン/ -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。

【0063】

各々のポリマー画分について、BIは、以下の2つの式(その両方とも同じBI値を与える)のうちの一つによって規定され：

$$BI = (1/T_x - 1/T_{x0}) / (1/T_A - 1/T_{AB}) \text{ または } BI = - (Ln P_x - Ln P_{x0}) / (Ln P_A - Ln P_{AB})$$

30

ここでT_xはi番目の画分についての分取ATREF溶出温度(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/ -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ATREF溶出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

【0064】

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ATREF温度である。T_{AB}は、以下の式：

$$Ln P_{AB} = T_{AB} +$$

から計算されてもよく、

ここで および は多数の公知のランダムエチレン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。 および 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

50

る実施形態では、ランダムエチレンコポリマーは、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、 $\ln P_x = \quad / T_{x0} + \quad$ から算出されてもよい。逆に、 P_{x0} は、同じ組成であって、 $\ln P_{x0} = \quad / T_x + \quad$ 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。

【0065】

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、ゼロより大きいが、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までの。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。

【0066】

本発明のエチレン/ -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/ -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。

【0067】

エチレンおよび -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)80 J/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。

【0068】

さらに、本発明のポリマーは、 $\log(G')$ が100 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ることで有することができる。さらに、本発明のポリマーは、0~100 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 -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の間、好ましくは0と100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))。

【0069】

本発明の共重合体は、少なくとも90の温度で1mmという熱機械分析針入深度、および3 kpsi (20 MPa) ~ 13 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の温度で1mm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 mm³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 (1mm) 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。

10

【0070】

さらに、エチレン/ - オレフィン共重合体は、0.01 ~ 2000 g / 10分、好ましくは0.01 ~ 1000 g / 10分、より好ましくは0.01 ~ 500 g / 10分、そして特に0.01 ~ 100 g / 10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/ - オレフィン共重合体は、0.01 ~ 10 g / 10分、0.5 ~ 50 g / 10分、1 ~ 30 g / 10分、1 ~ 6 g / 10分または0.3 ~ 10 g / 10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/ - オレフィンポリマーのメルトインデックスは、1 g / 10分、3 g / 10分または5

20

【0071】

このポリマーは、1,000 g / モル ~ 5,000,000 g / モル、好ましくは1,000 g / モル ~ 1,000,000 g / モル、より好ましくは10,000 g / モル ~ 500,000 g / モル、そして特に10,000 g / モル ~ 300,000 g / モルの分子量 M_w を有し得る。本発明のポリマーの密度は、0.80 ~ 0.99 g / cm³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 g / cm³ ~ 0.97 g / cm³であり得る。特定の実施形態では、このエチレン/ - オレフィンポリマーの密度は、0.860 ~ 0.925 g / cm³または0.867 g / cm³ ~ 0.910 g / cm³におよぶ。

30

【0072】

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/US2005/008916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/US2005/008917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、

40

(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(chain shuttling agent)

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。

【0073】

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。

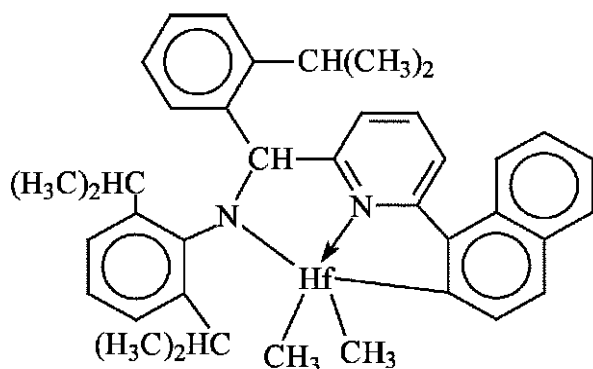
【0074】

50

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)(-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。

【0075】

【化1】



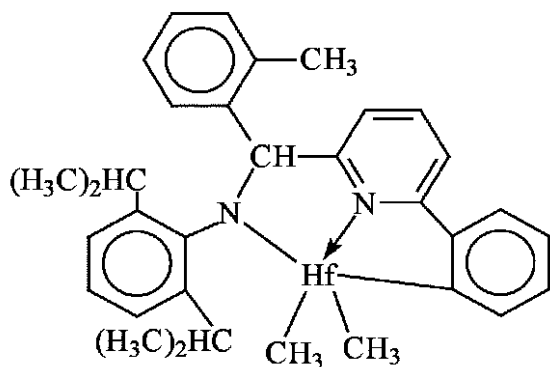
10

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。

20

【0076】

【化2】

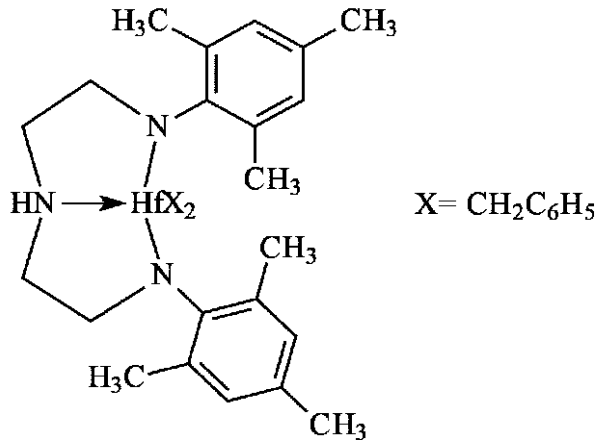


30

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。

【0077】

【化 3】

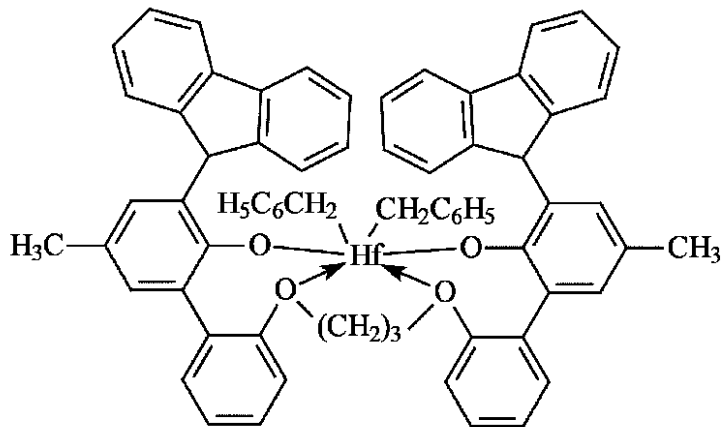


10

触媒 (A 4) 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 - 1 H - 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。

【 0 0 7 8 】

【化 4】

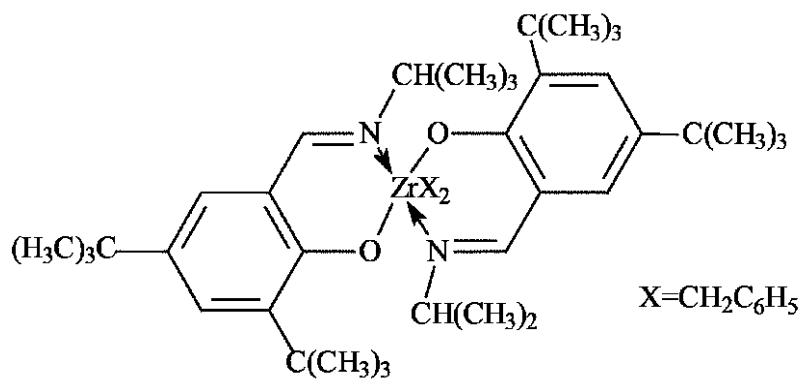


30

触媒 (B 1) は、1, 2 - ビス - (3 , 5 - ジ - t - ブチルフェニレン) (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

【 0 0 7 9 】

【化 5】



40

である。

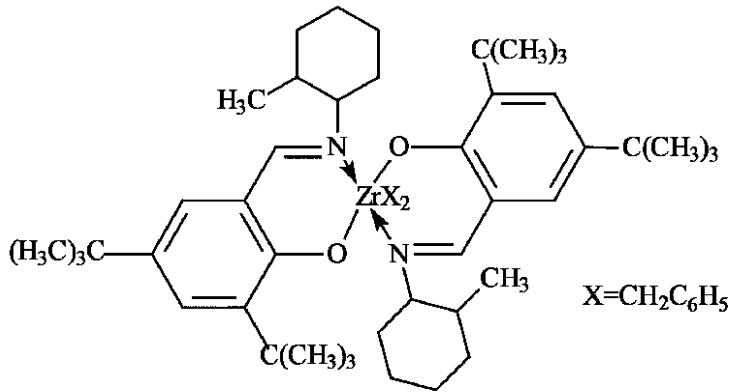
【 0 0 8 0 】

50

触媒 (B2) は、1,2-ビス-(3,5-ジ-t-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

【0081】

【化6】



10

である。

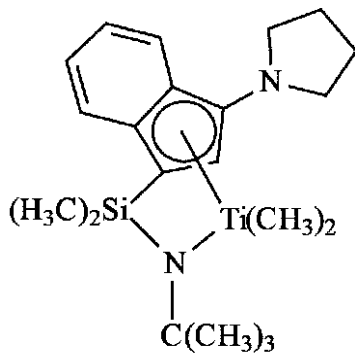
【0082】

触媒 (C1) は、米国特許第 6,268,444 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-1,2,3,3a,7a-インデン-1-イル)シランチタニウムジメチル

20

【0083】

【化7】



30

である。

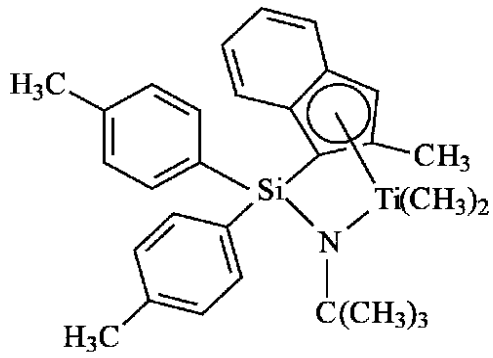
【0084】

触媒 (C2) は、US-A-2003/004286 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-1,2,3,3a,7a-インデン-1-イル)シランチタニウムジメチル

【0085】

40

【化 8】



10

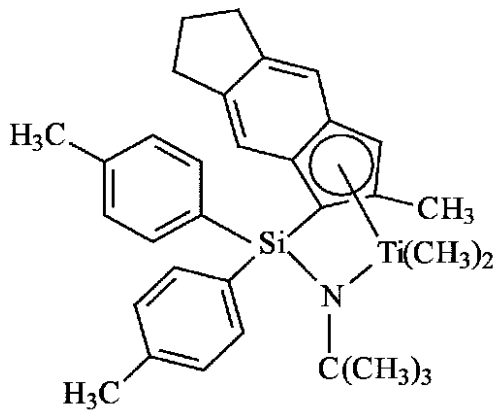
である。

【 0 0 8 6】

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-1,2,3,3a,8a-s-インダセン-1-イル)シランチタニウムジメチル

【 0 0 8 7】

【化 9】



20

30

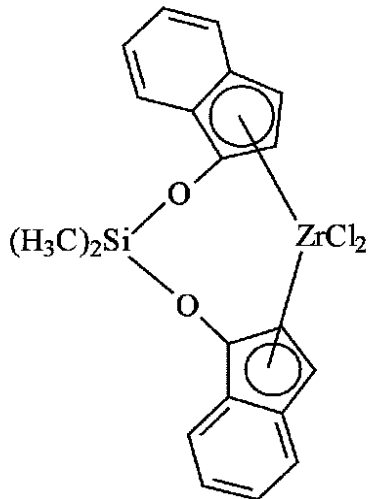
である。

【 0 0 8 8】

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

【 0 0 8 9】

【化 1 0】



10

である。

【 0 0 9 0】

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 - t - 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 (t - 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 (t - 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 (t - ブトキシド) が挙げられる。

20

30

【 0 0 9 1】

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C₄₋₂₀ - 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。

40

【 0 0 9 2】

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 (tors

50

ion 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。

【0093】

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ィールを有し、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。

10

20

【0094】

さらに、本発明の共重合体は、塊化（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、塊化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、水素化物脱離が、本発明の実施形態によるエチレン/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。

30

【0095】

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-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。

40

【0096】

50

本発明の実施形態で用いられるエチレン - オレフィン共重合体は好ましくは、少なくとも1つの $C_3 - C_{20}$ - 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 $C_3 - C_{20}$ - 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、 $C_4 - C_{18}$ 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、 $C_3 - C_{20}$ - 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 - 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

20

30

40

50

【0097】

エチレン / - 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 $C_3 - C_{20}$ 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、 $C_1 - C_{20}$ 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 $C_4 - C_{40}$ ジオレフィン化合物との混合物も含まれる。

【0098】

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、 $C_4 - C_{40}$ 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 $C_4 - C_{40}$ - オレフィンなどが挙げられる。特定の実施形態では、 - 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。

【0099】

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 $C_3 - C_{20}$ オレフィンを含み、必要に応じて $C_4 - C_{20}$ 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。

【0100】

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；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-シクロドデカジエン、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-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。

10

20

30

40

50

【0101】

本発明の実施形態に従って作成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} -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-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-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-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的に、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。

【0102】

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-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-オレフィンの総量は、その後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-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。

【0103】

ある実施形態では、種々の量のモノマーを組み込んでいる2つの触媒で作成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-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(Mw)、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)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。

【0104】

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および二官能性のカルボン酸無水物、その塩およびそ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モノマーと共重合されて、エチレンの共重合体、官能モノマーおよび必要に応じて他のモノマー(単数または複数)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。

【0105】

官能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性共重合体に存在し得る。この官能基は代表的には、*コポリマー型官能性共重合体中に、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、そしてより好ましくは約25重量パーセント未満の量で存在する。

【0106】

本明細書で開示したポリマーブレンド組成物中のエチレン/ α -オレフィン共重合体の量は、ポリマーブレンドの総重量の約5～約99.5wt%、約10～約90wt%、約20～約80wt%、約30～約70wt%、約10～約50wt%、約50～約90wt%、約60～約90wt%、約70～約90wt%であり得る。

【0107】

第2のポリマー

上述したように、本明細書で提供するポリマーブレンドは、第2のポリマー成分を含む。この第2のポリマー成分は、第1のポリマー成分としてのエチレン/ α -オレフィンインターポリマーとは異なる。第2のポリマーは、異なるエチレン/ α -オレフィン共重合体、ポリオレフィン、極性ポリマー、エラストマーなどであり得る。第2のエチレン/ α -オレフィン共重合体を用いる場合、ブレンド中の第2のエチレン/ α -オレフィン共重合体は、異なるメルトインデックス、モノマータイプ、モノマー含量、および/または全体の密度を有する。本明細書で開示したポリマーブレンド中の第2のエチレン/ α -オレフィン共重合体の量は、ポリマーブレンドの総重量の約5～約99.5wt%、約9～約99.5wt%、約10～約90wt%、約20～約80wt%、約30～約70wt%、約10～約50wt%、約50～約90wt%、約60～約90wt%、約70～約90wt%であり得る。

【0108】

2つのエチレン/ α -オレフィン共重合体の二峰性物理的または反応装置内ブレンドは、同じメルトインデックスの単分布エチレン/ α -オレフィン共重合体よりも、改善された特性の組み合わせ(例えば永久圧縮ひずみ)および加工性を提供する。

【0109】

ポリオレフィン

ポリマーブレンドは、エチレン/ - オレフィン共重合体の特性を改善または変更し得る少なくとも1つのポリオレフィンを含み得る。ポリオレフィンは、1つまたはそれ以上のオレフィンに由来するポリマーである。オレフィン(すなわちアルケン)は、少なくとも1個の炭素間二重結合を含有する炭化水素である。オレフィンのある非制限的な例は、2~約20個の炭素原子を有する直鎖または分枝環状または非環状アルケンを含む。ある実施形態では、アルケンは2~約10個の炭素原子を有する。他の実施形態では、アルケン、例えばブタジエンおよび1,5-ヘキサジエンは、少なくとも2個の炭素間二重結合を有する。さらなる実施形態では、アルケンの少なくとも1個の水素原子がアルキルまたはアリールによって置換される。詳細な実施形態では、アルケンはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、ノルボルネン、1-デセン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、スチレンまたはそれらの組み合わせである。

10

【0110】

当業者に公知のいずれのポリオレフィンも、本明細書で開示するポリマーブレンドを調製するために使用できる。ポリオレフィンの非制限的な例は、ポリエチレン(例えば超低、低、直鎖低、中、高、超高密度ポリエチレン); ポリプロピレン(例えば低および高密度ポリプロピレン); ポリブチレン(例えばポリブテン-1); ポリペンテン-1; ポリヘキセン-1; ポリオクテン-1; ポリデセン-1; ポリ-3-メチルブテン-1; ポリ-4-メチルペンテン-1; ポリイソブレン; ポリブタジエン; ポリ-1,5-ヘキサジエン; オレフィンに由来する共重合体; オレフィンおよび他のポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリウレタンなどに由来する共重合体; およびそれらの混合物を含む。ある実施形態では、ポリオレフィンは、ホモポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン-1、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ-1,5-ヘキサジエン、ポリヘキサン-1、ポリオクテン-1およびポリデセン-1である。他の実施形態では、ポリオレフィンは、ポリプロピレンまたは高密度ポリエチレン(HDPE)である。

20

【0111】

ある実施形態では、ポリオレフィンは、LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、それらのアイオノマー、メタロセンLLDPE、衝撃グレードプロピレンポリマー、ランダムグレードプロピレンポリマー、ポリプロピレンおよびそれらの組み合わせより選択されるポリオレフィンである。

30

【0112】

ポリマーブレンド中のポリオレフィンの量は、ポリマーブレンドの総重量の約5~約95wt%、約10~約90wt%、約20~約80wt%、約30~約70wt%、約10~約50wt%、約50~約80wt%、約60~約90wt%、または約10~約30wt%であり得る。

【0113】

エラストマー

ある態様では、本明細書で提供するポリマーブレンドは、少なくとも1つの熱可塑性加硫物(TPV)、スチレン性ブロックコポリマー(例えばSBS、SEBS、SEEPSなど)、ネオプレン、ENGAGE(登録商標)、AFFINITY(登録商標)、Flexomer(商標)、VERSIFY(登録商標)、VISTAMAXX(商標)、Exact(商標)、Exceed(商標)、官能化エラストマー(MAHg、シラン修飾、アジド修飾)ポリブタジエンゴム、ブチルゴムまたはそれらの組み合わせを含む。エラストマーは、組成物の総重量の約1%~約95%、約5%~約91%、約10%~約80%または約20%~約50%の範囲で変化する量で存在し得る。

40

【0114】

熱可塑性エラストマーは、従来の加硫ゴムとは異なり、熱可塑性材料のように加工およびリサイクルできるゴム様物質である。熱可塑性エラストマーが加硫ゴムを含有する場合、それは熱可塑性加硫物(TPV)とも呼ばれ得る。TPVは、動的加硫によって生成さ

50

れた化学架橋ゴム相を備えた熱可塑性エラストマーである。このゴム様挙動の1つの基準は、物質が室温にてその元の長さの2倍まで伸長させて解放前に1分間保持した後に、該物質が1分間以内にその元の長さの1.5倍未満に収縮することである(ASTM D 1566)。引張永久ひずみの別の基準は、ASTM D 412に見出される。該物質は、変形後の回復の割合を指し、圧縮後の回復パーセントとして定量され得る弾性回復率によっても特徴付けられる。完全弾性物質は100%の回復率を有するのに対して、完全可塑性物質は弾性回復率を持たない。圧縮永久ひずみのまた別の基準は、ASTM D 395に見出される。

【0115】

ゴム相としてのブチルまたはハロゲン化ブチルゴムおよび可塑性または樹脂相としての熱可塑性ポリオレフィンを含有する熱可塑性加硫物が当業界で公知である。一態様において、適切な熱可塑性加硫物(TPV)は、ポリウレタンおよびクロロスルホン化ポリエチレンまたはクロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンの混合物を用いて動的加硫によって作製され、ここで該加硫物は約30~70%のポリウレタンおよび約70~30%のクロロスルホン化ポリエチレンまたはクロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンの混合物を含有し、ここでクロロスルホン化ポリエチレンの塩素化ポリエチレンに対する比は約3:1~1:3である。熱可塑性加硫物の例としては、結晶性プロピレンマトリクス中に分布されたエチレン-プロピレンモノマーゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム熱硬化性材料が挙げられる。

10

【0116】

市販のTPVの一例は、Advanced Elastomer Systemsによって製造され、結晶性ポリプロピレンマトリクス中の架橋EPDM粒子の混合物である、Satorprene(登録商標)熱可塑性ゴムである。別の例は、ポリプロピレンおよび天然ゴムの混合物より成り、Advanced Elastomer Systemsによって販売されているVYRAMである。他の適切なエラストマーとしては、Shellによって販売されているスチレンブロックコポリマー(SBC)の商標であるKIRATON、およびGLS Corporationによって販売され、KRATON(商標)ポリマーによって作製された熱可塑性エラストマーであるDYNAFLEX G 6725(商標)が挙げられる。

20

【0117】

スチレンブロックコポリマー

ある実施形態では、本明細書で提供されるポリマー組成物は、少なくとも1つのブロックコポリマーを含む。ブロックコポリマーは、少なくとも1つのスチレン性ブロックコポリマーから成るブロックコポリマーを含む。ポリマーブレンド中のスチレン性ブロックコポリマーの量は、ポリマーブレンドの総重量の約0.5~約99wt%、約1~約95wt%、約10~約90wt%、約20~約80wt%、約30~約70wt%、約5~約50wt%、約50~約95wt%、約10~約50wt%、約10~約30wt%、または約50~約90wt%であり得る。使用される場合、ポリマーブレンド中のスチレン性ブロックコポリマーの量は、ポリマーブレンドの総重量の1を超えて約25wt%まで、約5~約15wt%、約7.5~約12.5wt%、または約10wt%であり得る。

30

40

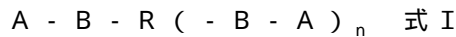
【0118】

一般的に言えば、スチレン性ブロックコポリマーは、飽和共役ジエンのブロック、好ましくは飽和ポリブタジエンブロックによって隔てられた、少なくとも2つのモノアルケニルアレンブロック、好ましくは2つのポリスチレンブロックを含む。好ましいスチレン性ブロックコポリマーは直鎖構造を有するが、分枝またはラジアルポリマーあるいは官能化ブロックコポリマーは有用な化合物となる。スチレン性ブロックコポリマーの総数平均分子量は、コポリマーが直鎖構造を有する場合は、好ましくは30,000~約250,000である。そのようなブロックコポリマーは、10重量%~40重量%の平均ポリスチレン含量を有し得る。

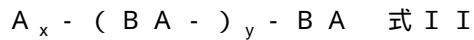
50

【0119】

適切な不飽和ブロックコポリマーとしては、これに限定されるものではないが、次の式によって示されるものが挙げられる：



または



ここで各 A は、ビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレンを含むポリマーであり、各 B は、共役ジエン、好ましくはイソプレンまたはブタジエン、および場合によりビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレンを含むポリマーブロックであり；R は、多官能性カップリング剤の残りであり（R が存在する場合、ブロックコポリマーは星型または分枝ブロックコポリマーであり得る）；n は、1 ~ 5 の整数であり；x は 0 または 1 であり；そして y は 0 ~ 4 の実数である。

10

【0120】

そのようなブロックコポリマーの調製方法は、当分野で公知である。例えば米国特許第 5,418,290 号を参照。飽和ゴムモノマー単位を持つ有用なブロックコポリマーの調製のために適切な触媒としては、リチウムベース触媒および特にリチウムアルキルが挙げられる。米国特許第 3,595,942 号は、飽和ゴムモノマー単位を持つブロックコポリマーを生成するための、不飽和ゴムモノマー単位を持つブロックコポリマーの水素化のための適切な方法について記載している。ポリマーの構造は、その重合方法によって決定される。例えば直鎖ポリマーは、リチウムアルキルまたはジリチオスチルベンなどの開始剤を使用する場合の所望のゴムモノマーの反応容器への連続導入によって、または 2 セグメントブロックコポリマーを 2 官能性カップリング剤でカップリングすることによって生じる。他方、分枝構造は、3 つまたはそれ以上の不飽和ゴムモノマー単位を持つブロックコポリマーに対して官能基を有する適切なカップリング剤の使用によって得ることができる。カップリングは、多官能性カップリング剤、例えばジハロアルカンまたはアルケンおよびジビニルベンゼンによってはもちろんのこと、ある極性化合物、例えばシリコンハライド、シロキサンまたは一価アルコールのカルボン酸によるエステルによっても実施できる。ポリマー中のいずれかのカップリング残基の存在は、ブロックコポリマーの十分な説明によって無視できる。

20

【0121】

不飽和ゴムモノマー単位を有する適切なブロックコポリマーとしては、これに限定されるものではないが、スチレン - ブタジエン (S B)、スチレン - エチレン / ブタジエン (S E B)、スチレン - イソプレン (S I)、スチレン - ブタジエン - スチレン (S B S)、スチレン - イソプレン - スチレン (S I S)、 - メチルスチレン - ブタジエン - - メチルスチレンおよび - メチルスチレン - イソプレン - - メチルスチレンが挙げられる。

30

【0122】

ブロックコポリマーのスチレン性部分は、好ましくはスチレンのポリマーまたは共重合体ならびに - メチルスチレンおよび環置換スチレン、特に環メチル化スチレンを含むそれらの類似体および同族体である。好ましいスチレン性部分はスチレンおよび - メチルスチレンであり、スチレンが特に好ましい。

40

【0123】

不飽和ゴムモノマーユニットを持つブロックコポリマーは、ブタジエンまたはイソプレンのホモポリマーを含み得るか、またはそれらはこれらの 2 つのジエンの一方または両方と微量のスチレン性モノマーとのコポリマーを含み得る。ある実施形態では、ブロックコポリマーは、(i) アルキルまたはアリール基によって置換された C₃₋₂₀ オレフィン（例えば 4 - メチル - 1 - ペンテンおよびスチレン）および (ii) ジエン（例えばブタジエン、1,5 - ヘキサジエン、1,7 - オクタジエンおよび 1,9 - デカジエン）より得られる。そのようなオレフィンコポリマーの非制限的な例としては、スチレン - ブタジエン - スチレン (S B S) ブロックコポリマーが挙げられる。

50

【0124】

飽和ゴムモノマーユニットを持つ好ましいブロックコポリマーは、少なくとも1セグメントのスチレン性単位および少なくとも1セグメントのエチレン-ブタンまたはエチレン-プロピレンコポリマーを含む。飽和ゴムモノマーユニットを持つそのようなブロックコポリマーの好ましい例としては、スチレン/エチレン-ブテンコポリマー、スチレン/エチレン-プロピレンコポリマー、スチレン/エチレン-ブテン/スチレン(SEBS)コポリマー、スチレン/エチレン-プロピレン/スチレン(SEPS)コポリマーが挙げられる。

【0125】

不飽和ゴムモノマーユニットを持つブロックコポリマーの水素化は好ましくは、脂肪族二重結合の少なくとも80パーセントを実質的に完全に水素化して、同時にスチレン性芳香族二重結合の25パーセント以下を水素化するような条件下での、アルミニウムアルキル化合物とニッケルまたはコバルトカルボキシレートまたはアルコキシドとの反応生成物を含む触媒の使用によって実施される。好ましいブロックコポリマーは、脂肪族二重結合の少なくとも99パーセントが水素化され、同時に芳香族二重結合の5パーセント未満が水素化されるブロックコポリマーである。

10

【0126】

スチレン性ブロックの割合は一般的に、ブロックコポリマーの総重量の8~65重量パーセントである。好ましくは、ブロックコポリマーは、ブロックコポリマーの総重量に基づいて、10~35重量パーセントのスチレン性ブロックセグメントと、90~65重量パーセントのゴムモノマーブロックセグメントを含有する。

20

【0127】

個々のブロックの平均分子量はある範囲で変化し得る。大半の例では、スチレン性ブロックセグメントは、5,000~125,000の、好ましくは7,000~60,000の範囲の数平均分子量を有するのに対して、ゴムモノマーブロックセグメントは10,000~300,000の、好ましくは30,000~150,000の範囲の平均分子量を有するであろう。ブロックコポリマーの全体の平均分子量は通例、25,000~250,000の、好ましくは35,000~200,000の範囲である。

【0128】

さらに本発明の実施形態での使用に適した各種のブロックコポリマーは、当分野で公知のいずれかの方法による微量の官能基、例えばマレイン酸無水物のグラフト包含によって修飾できる。

30

【0129】

適切なブロックコポリマーとしては、これに限定されるものではないが、市販のもの、例えばテキサス州ヒューストンのK R A T O N Polymers LLCによって供給されるK R A T O N (商標)、およびテキサス州ヒューストンのD e x c o Polymersによって供給されるV E C T O R (商標)が挙げられる。

【0130】

極性ポリマー

いくつかの実施形態では、本明細書で提供するポリマー組成物は、少なくとも1つの極性ポリマーを含む。極性ポリマーは、永久双極子モーメントを有する、または言い換えればその分子中に双極基を含有する、重付加および重縮合による重合から生じる熱可塑性、エラストマー性および熱硬化性ポリマーを示すものである。そのような極性ポリマーの一例として、ハロゲン化ポリマー、例えばビニルクロライド、ビニリデンクロライドおよびビニルプロミドポリマー(ホモおよびコポリマー)、ニトリル官能基を含有するポリマー、例えばポリアクリロニトリルおよびアクリロニトリル/スチレンコポリマーまたはアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)コポリマー、セルロースベースポリマー、ポリケトン、脂肪族および芳香族の両方のポリエステル、例えばポリメチルまたはポリエチルアクリレートおよびメタクリレートならびにポリエチレンテレフタレート、ビニルアルコール/エチレンコポリマー(すなわちアセテート基の少なくとも90%が加水分解ま

40

50

たはアルコールシスによってヒドロキシル基に変換されているビニルアセテート/エチレンコポリマー)、芳香族ポリカーボネート、ポリアミドまたはナイロン、さらに全て公知のポリマーであるポリウレタンが挙げられる。ある実施形態では、極性ポリマーは、ナイロン、ポリアミド、エチレンビニルアセテート、ポリビニルクロライド、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)コポリマー、芳香族ポリカーボネート、エチレン/カルボン酸コポリマーまたはアクリルである。極性ポリマーは、ブレンドの総重量の約0.25%~約90%、1%~約80%、10%~約50%または10%~約40%の範囲で存在し得る。

【0131】

ある実施形態では、ポリマーブレンド組成物中の極性ポリマーはオレフィン/カルボン酸共重合体である。適切なカルボン酸モノマーとしては、無水物、アルキルエステル、ハーフエステルなどを含む、分子当たり3~8個の炭素原子を有するエチレン性不飽和カルボン酸モノマーが挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、これに限定されるものではないが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸および無水物、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸および無水物、メチル水素マレアート、エチル水素マレアートなどが挙げられる。さらに、完全に炭化水素というわけではない他のエチレン性不飽和モノマーも共重合体を作製するために使用され得る。そのようなモノマーの例としては、これに限定されるものではないが、エチレン性不飽和カルボン酸のエステル、例えばエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、イソブチルアクリレートおよびメチルフマレートが挙げられる。それらは非重合性カルボン酸の不飽和エステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオナート、ビニルベンゾアート、およびビニルハライド、例えばビニルおよびビニリデンクロライド、ビニルエステル、エチレン性不飽和アミドおよびニトリル、例えばアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびフマロニトリルも含み得る。

【0132】

オレフィンモノマーは共重合体中に約60重量パーセント~約90重量パーセントの量で存在すべきである。エチレン性不飽和カルボン酸モノマーは共重合体中に約5重量パーセント~約25重量パーセントで存在すべきである。別のタイプのエチレン性不飽和カルボン酸モノマーは、共重合体中に0~約20wtパーセントで存在し得る。上述の共重合体は、米国特許第3,436,363号;米国特許第3,520,861号;米国特許第4,599,392号;および米国特許第4,988,781号に記載されたような方法および手順によって調製され得る。これらの特許の開示は、参照によってその全体が本明細書に援用される。当業者は、そのようなポリマーの特徴が重合方法および手順の各種のパラメーター、例えば反応時間、温度および圧力を調節することによって調節され得ることを認識している。ポリマーのメルトインデックスを制御するために調節され得る1つのパラメーターは、水素濃度である。より高い水素濃度は、より高いメルトインデックスを持つポリマーを生成する傾向があるが、関係は必ずしも線形でない。

【0133】

適切な共重合体は、予め生成された非酸ポリマーからそれに対して実施されるその後の化学反応によって作製することもできる。例えばカルボン酸基は、モノマー、例えばアクリル酸またはマレイン酸をポリマー基材、例えばエチレンにグラフトすることによって供給され得る。さらに、カルボン酸無水物、エステル、アミド、アシルハライドおよびニトリル基を含有する共重合体は、カルボン酸基に加水分解することができる。

【0134】

さらに共重合体は、参照によってその全体が本明細書に援用される米国特許第5,384,373号に記載されている方法によってさらに修飾できる。得られた修飾共重合体は本発明の実施形態、 α -メチルスチレン、トルエン、 α -ブチルスチレンなどでも使用できる。適切なエチレン性不飽和カルボン酸モノマーは好ましくは、分子当たり3~8個の炭素原子を有し、無水物、アルキルエステル、ハーフエステルなどを含む。エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、これに限定されるものではないが、アクリル酸、メタクリ

10

20

30

40

50

ル酸、マレイン酸および無水物、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸および無水物、メチル水素マレアート、エチル水素マレアートなどが挙げられる。さらに、完全に炭化水素というわけではない他のエチレン性不飽和モノマーも、共重合体を作製するために使用され得る。そのようなモノマーの例としては、これに限定されるものではないが、エチレン性不飽和カルボン酸のエステル、例えばエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、イソブチルアクリレートおよびメチルフマレートが挙げられる。それらは非重合性カルボン酸の不飽和エステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオナート、ビニルベンゾアート、およびビニルハライド、例えばビニルおよびビニリデンクロライド、ビニルエステル、エチレン性不飽和アミドおよびニトリル、例えばアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびフマロニトリルも含み得る。

10

【0135】

ある例示的なオレフィン/カルボン酸共重合体では、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリル酸コポリマー、エチレン-イタコン酸コポリマー、エチレン-メチル水素マレアートコポリマー、エチレン-マレイン酸コポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリレートコポリマー、エチレン-メタクリル酸-エタクリレートコポリマー、エチレン-イタコン酸-メタクリレートコポリマー、エチレン-イタコン酸-メタクリレートコポリマー、エチレン-メチル水素マレアート-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-メタクリル酸-ビニルアセテートコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-アクリル酸-ビニルアルコールコポリマー、エチレン-アクリル酸-酸化炭素コポリマー、エチレン-プロピレン-アクリル酸コポリマー、エチレン-メタクリル酸-アクリロニトリルコポリマー、エチレン-フマル酸-ビニルメチルエーテルコポリマー、エチレン-ビニルクロライド-アクリル酸コポリマー、エチレン-ビニリデンクロライド-アクリル酸コポリマー、エチレン-ビニルフルオリド-メタクリル酸コポリマーおよびエチレン-クロロトリフルオロエチレン-メタクリル酸コポリマーが挙げられる。

20

【0136】

オレフィン/カルボン酸共重合体のアイオノマーは、ペンダント酸基、例えばカルボン酸基を含有するコポリマーをイオン性金属化合物、例えば元素周期律表のI、II、IV-AおよびVIIIB族の一価、二価および/または三価金属の化合物で中和することによって一般的に得られた、イオンの架橋された熱可塑性樹脂である。

30

【0137】

アイオノマー樹脂の好ましい基は、少なくとも1つの-オレフィンおよび少なくとも1つのエチレン性不飽和カルボン酸および/または無水物のコポリマーから得られる。適切な-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、3-メチルブテン、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、-メチルスチレン、トルエン、t-ブチルスチレンおよびスチレンなどが挙げられる。適切なカルボン酸および無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸無水物などが挙げられる。前述のコポリマーは一般的に、約0.2~約20モルパーセントの、好ましくは約0.5~約10モルパーセントのカルボン酸基を含有する。

40

【0138】

好ましいアイオノマーは、酸基の少なくとも一部、好ましくは存在する酸基の少なくとも約5重量パーセント、好ましくは約20~約100重量パーセントを中和するために前述のコポリマーに金属イオンの十分量を反応させることによって得られる。適切な金属イオンとしては、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Hg^+ 、 Cu^+ 、 Be^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Cd^{+2} 、 Hg^{+2} 、 Sn^{+2} 、 Pb^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Al^{+3} および Y^{+3} が挙げられる。本明細書で使用するコポリマーを中和するのに適切な好ましい金属は、アルカリ金属、特にカチオン、例えばナトリウム、リチウムおよびカリウムならびにアルカリ土類金属、特にカチオン、例えばカルシウム、マグネシウムお

50

よび亜鉛である。1つまたはそれ以上のアイオノマーを本発明で使用できる。好ましいアイオノマーとしては、エチレンおよびメタクリル酸コポリマーの亜鉛塩である S u r l y n (商標) 1 7 0 2 およびエチレンおよびメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩である S u r l y n (商標) 8 6 6 0 が挙げられる。S u r l y n (商標) 1 7 0 2 および S u r l y n (商標) 8 6 6 0 はいずれもデラウェア州ウィルミントンの E . I . D u p o n t d e N e m o u r s & C o m p a n y から入手できる。

【0139】

エチレン/カルボン酸共重合体またはアイオノマーは、ガスケット組成物中に3成分組成物の重量により約2重量%~約15重量%の範囲で見出され得る。好ましくは、エチレン/カルボン酸共重合体またはアイオノマーは、ガスケット組成物中に約4重量%~約12重量%の、約2重量%~約12重量%の、または約2重量%~約10重量%の範囲で見出され得る。より好ましくは、エチレン/カルボン酸共重合体またはアイオノマーは、ガスケット組成物中に約4%~約10%の範囲の量で見出され得る。エチレンおよびアクリル酸の共重合体のメルトインデックスは、約0.15~約400g/分である。好ましくは、メルトインデックスは約1~約100g/10分、最も好ましくは約1~約30g/分である。

10

【0140】

本発明の別の実施形態では、ガスケット組成物は、本発明で使用されるエチレン/オレフィンポリマーならびにエチレンおよびアクリル酸の共重合体を含み得る。アクリル酸は共重合体中に、共重合体の重量の約3%~約50%の範囲で見出され得る。好ましくはアクリル酸は、約5%~約18%、および最も好ましくは約6.5%~約15%の範囲で見出され得る。

20

【0141】

エチレンおよびアクリル酸の適切な共重合体の例は、The Dow Chemical Company から購入できる、Primacor (商標) 5980 (約20%のアクリル酸および約300グラム/10分のメルトインデックス (I_2) を有する) である。エチレンおよびアクリル酸の他の適切な共重合体の例は、その開示が参照により本明細書に援用される、米国特許第4,500,664号、第4,988,781号および第4,599,392号に見出し得る。

30

【0142】

添加剤

場合により、本明細書で開示されるポリマーブレンドは、ポリマーブレンドの加工性、外観、物理的、化学的、および/または機械的特性を改善および/または制御する目的で少なくとも1つの添加剤を含み得る。ある実施形態では、ポリマーブレンドは添加剤を含まない。当業者に公知のいずれのプラスチック添加剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに使用できる。適切な添加剤の非制限的な例として、スリップ剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、抗酸化剤、UV安定剤、着色剤または顔料、充填剤、潤滑剤、防曇剤、フローエイド、カップリング剤、架橋剤、人口降雨剤、界面活性剤、溶媒、難燃剤、帯電防止剤、オイルまたは増量剤、臭気吸収剤およびそれらの組み合わせが挙げられる。添加剤の総量は、ポリマーブレンドの総重量の約0超~約80%、約0.001%~約70%、約0.01%~約60%、約0.1%~約50%、約1%~約40%、または約10%~約50%の範囲で変化し得る。あるポリマー添加剤は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition(2001)に記載されている。

40

【0143】

スリップ剤

ある実施形態では、本明細書で開示するポリマーブレンドはスリップ剤を含む。他の実施形態では、本明細書で開示するポリマーブレンドはスリップ剤を含まない。スリップは、フィルム表面の相互上での、またはある他の基材上での滑動である。フィルムのスリップ性能は、参照によって本明細書に援用される ASTM D 1894, Static and Kin

50

etic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheettingにより測定できる。一般的にスリップ剤は、フィルム表面特性を修飾することと、フィルム層間およびフィルムと接触する他の表面との間の摩擦を低下させることとによって、スリップ特性を伝達できる。いくつかの実施形態では、スリップ剤は当業者に公知であるような適切な耐摩耗性向上添加剤を含む。

【0144】

当業者に公知のいずれのスリップ剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。ある実施形態では、スリップ剤は、ヒドロキシド、アリールおよび置換アリール、ハロゲン、アルコキシ、カルボキシラート、エステル、炭素不飽和、アクリレート、酸素、窒素、カルボキシル、サルフェートおよびホスフェートから選択される1つまたはそれ以上の官能基を有する炭化水素である。ある実施形態では、スリップ剤は芳香族および脂肪族炭化水素油のエステル、アミド、アルコールおよび酸から選択される。別の実施形態では、スリップ剤はカルナバワックス、微結晶性ワックスまたはポリオレフィンワックスまたは他のいずれかの従来ワックスである。ワックスの量は、組成物の総重量に基づいて約2～約15重量%の範囲で変化する。熱可塑性フィルムにて有用ないずれの従来ワックスも検討できる。ある実施形態では、スリップ剤はフルオロ含有ポリマーである。ある実施形態では、スリップ剤は酸化ポリエチレンである。

10

【0145】

ある実施形態では、スリップ剤は、シリコンベース物質、例えば高分子量ポリジアルキルシロキサン、例えばポリジメチルシロキサン、シリコンオイルまたはガム添加剤；表面にブルームするワックス状物質、例えばエルカミド、および硬質靱性プラスチック、例えばナイロンと界面活性剤との組み合わせを含有するある特殊物質である。ある実施形態では、ポリジアルキルシロキサンの量は、フィルムが形成され得るとき、またはそれが包装機械で操作され得るときに摩擦を低下させるのに十分である。

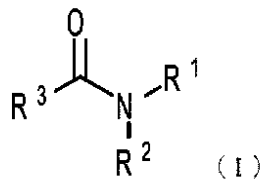
20

【0146】

詳細な実施形態において、本明細書で開示するスリップ剤は、下の式(I)によって示されるアミドである：

【0147】

【化11】



30

式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニルまたはアリールである；そして R^3 は、約11～約39個の炭素原子、約13～約37個の炭素原子、約15～約35個の炭素原子、約17～約33個の炭素原子、または約19～約33個の炭素原子をそれぞれ有するアルキルまたはアルケニルである。ある実施形態では、 R^3 は、少なくとも19～約39個の炭素原子をそれぞれ有する、アルキルまたはアルケニルである。他の実施形態では、 R^3 はペンタデシル、ヘプタデシル、ノナデシル、ヘンエイコサニル、トリコサニル、ペンタコサニル、ヘプタコサニル、ノナコサニル、ヘントリアコンタニル、トリトリアコンタニル、ノナトリアコンタニルまたはそれらの組み合わせである。さらなる実施形態において、 R^3 は、ペンタデセニル、ヘプタデセニル、ノナデセニル、ヘンエイコサニル、トリコサネニル、ペンタコサネニル、ヘプタコサネニル、ノナコサネニル、ヘントリアコンタネニル、トリトリアコンタネニル、ノナトリアコンタネニルまたはそれらの組み合わせである。

40

【0148】

さらなる実施形態において、本明細書で開示するスリップ剤は、下の式(II)によって示されるアミドである：

50

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_m - (\text{CH}=\text{CH})_p - (\text{CH}_2)_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{NR}^1\text{R}^2$ (II)
 mおよびnはそれぞれ独立して、約1～約37の整数であり；pは、0～3の整数であり； R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、またはアリアルであり；m、nおよびpの和は、少なくとも8である。ある実施形態では、式(I)および(II)の R^1 および R^2 はそれぞれ、1～約40個の炭素原子を含有するアルキル基または2～約40個の炭素原子を含有するアルケニル基である。さらなる実施形態では、式(I)および(II)の R^1 および R^2 はそれぞれHである。ある実施形態では、m、nおよびpの和は、少なくとも18である。

【0149】

式(I)または(II)のアミドは、式 $\text{H} - \text{NR}^1\text{R}^2$ (ここで R^1 および R^2 それぞれは独立してH、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニルまたはアリアルである)と、式 $\text{R}^3 - \text{CO}_2\text{H}$ または $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_m - (\text{CH}=\text{CH})_p - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}_2\text{H}$ (ここで R^3 は、それぞれ少なくとも19～約39個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり；mおよびnはそれぞれ独立して、約1～約37の整数であり；そしてpは、0または1である)を有するカルボン酸との反応によって調製できる。式 $\text{H} - \text{NR}^1\text{R}^2$ のアミンは、アンモニア(すなわち R^1 および R^2 はそれぞれHである)、1級アミン(すなわち R^1 は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニルまたはアリアルであり、 R^2 はHである)または2級アミン(すなわち R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、アルケニルまたはアリアルである)であり得る。1級アミンのある非制限的な例としては、メチルアミン、エチルアミン、オクタデシルアミン、ベヘニルアミン、テトラコサニルアミン、ヘキサコサニルアミン、オクタコサニルアミン、トリアコンチルアミン、ドトリアコンチルアミン、テトラトリアコンチルアミン、テトラコンチルアミン、シクロヘキシルアミンおよびその組み合わせが挙げられる。2級アミンのある非制限的な例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジエイコシルアミン、ジドコシルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、ジアラキジルアミン、ジベヘニルアミン、ジ水素化獣脂アミン、およびそれらの組み合わせが挙げられる。1級アミンおよび2級アミンは、当業者に公知の方法によって調製できるか、または販売者、例えばウイスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemicals；ニューヨーク州ニューヨークのICC Chemical Corporation；ドイツ、RegenstaufのChemios GmbH；ドイツ、KarlsruheのABC R GmbH & Co. KG；およびベルギー、GeelのAcros Organicsより入手できる。

【0150】

1級アミンまたは2級アミンは、還元アミノ化反応によって調製できる。還元アミノ化は、その後アミンに還元される対応するイミンを生成するために、アンモニアまたは1級アミンがアルデヒドまたはケトンと縮合される工程である。イミンのアミンへのその後の還元は、イミンを水素および適切な水素化触媒、例えばラネー(Raney)ニッケルおよびプラチナオキシド、アルミニウム-水銀アマルガム、またはヒドリド、例えばリチウムアルミニウムヒドリド、ナトリウムシアノボロヒドリド、およびナトリウムボロヒドリドと反応させることによって達成できる。還元アミノ化は、米国特許第3,187,047号；ならびにHaskelberg, "Aminative Reduction of Ketones," J. Am. Chem. Soc, 70 (1948) 2811-2; Mastagli et al., "Study of the Aminolysis of Some Ketones and Aldehydes," Bull. soc. chim. France (1950) 1045-8; B.J.Hazzard, Practical Handbook of Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., pp.458-9 and 686 (1973)；およびAlexander et al., "A Low Pressure Reductive Alkylation Method for the Conversion of Ketones to Primary Amines," J. Am. Chem. Soc, 70, 1315-6 (1948)による論文に記載されている。上の米国特許および論文は、参照によって本明細書に援用される。

【0151】

カルボン酸の非制限的な例として、直鎖飽和脂肪酸、例えばテトラデカン酸、ペンタデ

カン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘンエイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコンタン酸、ヘントリアコンタン酸、ドトリアコンタン酸、テトラトリアコンタン酸、ヘキサトリアコンタン酸、オクタトリアコンタン酸およびテトラコンタン酸；分枝鎖飽和脂肪酸、例えば16-メチルヘプタデカン酸、3-メチル-2-octylnonanoic acid、2,3-ジメチルオクタデカン酸、2-メチルテトラコサン酸、11-メチルテトラコサン酸、2-ペンタデシル-ヘプタデカン酸；不飽和脂肪酸、例えばトランス-3-オクタデセン酸、トランス-11-エイコセン酸、2-メチル-2-エイコセン酸、2-メチル-2-ヘキサコセン酸、-エレオステアリン酸、-パリナリン酸、9-ノナデセン酸、ならびに22-トリコセン酸、オレイン酸およびエルカ酸が挙げられる。カルボン酸は、当業者に公知の方法によって調製できるか、または販売者、例えばウィスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemicals；ニューヨーク州ニューヨークのICC Chemical Corporation；ドイツ、Regens aufのChemos GmbH；ドイツ、KarlsruheのABCR GmbH & Co. KG；およびベルギー、GeelのAcros Organicsより入手できる。カルボン酸の調製のためのある公知の方法として、対応する1級アルコールの酸化剤、例えば金属クロメート、金属ジクロメートおよび過マンガン酸カリウムによる酸化が挙げられる。アルコールのカルボン酸への酸化は、参照によって本明細書に援用される、Carey et al., "Advance Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis," Plenum Press, New York, 2nd Edition, pages 481-491(1983)に記載されている。

【0152】

アミド化反応は、カルボン酸に対して反応性でない溶媒中で起こり得る。適切な溶媒の非制限的な例としては、エーテル（すなわちジエチルエーテルおよびテトラヒドロフラン）、ケトン（例えばアセトンおよびメチルエチルケトン）、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。アミド化反応は、塩基触媒によって促進され得る。塩基触媒の非制限的な例の例としては、無機塩基、例えばナトリウムヒドロキシド、カリウムヒドロキシド、ナトリウムカーボネート、カリウムカーボネート、ナトリウム水素カーボネート、ナトリウムアセテート、アンモニウムアセテートなど、金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなど、アミン、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどが挙げられる。ある実施形態では、触媒はアミンまたは金属アルコキシドである。

【0153】

ある実施形態では、スリップ剤は、約12~約40個の炭素原子または約18~約40個の炭素原子を有する飽和脂肪族基を備えた1級アミド（例えばステラミドおよびベヘナミド）である。他の実施形態では、スリップ剤は、少なくとも1個の炭素間二重結合および18~約40個の炭素原子を含有する不飽和脂肪族基を備えた1級アミド（例えばエルカミドおよびオレアミド）である。さらなる実施形態では、スリップ剤は少なくとも20個の炭素原子を有する1級アミドである。ある実施形態では、スリップ剤は約18~約80個の炭素原子を有する2級アミド（例えばステアリルエルカミド、ベヘニルエルカミド、メチルエルカミドおよびエチルエルカミド）；約18~約80個の炭素原子を有する2級ビスアミド（例えばエチレン-ビス-ステラミドおよびエチレン-ビス-オレアミド）；およびそれらの組み合わせである。さらなる実施形態では、スリップ剤はエルカミド、オレアミド、ステラミド、ベヘンアミド、エチレン-ビス-ステラミド、エチレン-ビス-オレアミド、ステアリルエルカミド、ベヘニルエルカミド、エルシルエルカミド、オレイルパルミタミド、ステアリルステラミド、エルシルステラミド、エチレンビスアミド、例えばN,N-エチレンビスステラミド、N,N-エチレンビスオレアミドなど、13-シス-ドコセンアミドおよびそれらの組み合わせである。詳細な実施形態では、スリップ剤はエルカミドである。さらなる実施形態では、スリップ剤は市販されており、ベルギー、EverbergのUniqemaからのATMER（商標）SA、イリノイ州シカゴ

の Akzo Nobel Polymer Chemicals からの ARMOSLIP (登録商標); コネチカット州グリーンウィッチの Witco からの KEMAMIDE (登録商標); およびニュージャージー州エジソンの Croda からの CRODAMIDE (登録商標) などの商品名を有する。使用される場合、ポリマーブレンド中のスリップ剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の約 0 を超えて約 10 wt%、約 0 を超えて約 8 wt%、約 0 を超えて約 3 wt%、約 0.0001 ~ 約 2 wt%、約 0.001 ~ 約 1 wt%、約 0.001 ~ 約 0.5 wt% または約 0.05 ~ 約 0.25 wt% であり得る。あるスリップ剤は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 8, pages 601-608(2001) に記載されている。

10

【0154】

ブロッキング防止剤

場合により、本明細書で開示するポリマーブレンドは、ブロッキング防止剤を含み得る。他の実施形態では、本明細書で開示するポリマーブレンドはブロッキング防止剤を含まない。ブロッキング防止剤は、貯蔵、製造または使用中の特に中程度の圧力および熱の下で、ポリマーブレンドから作成された物品の接触層間の望ましくない粘着を防止するために使用できる。当業者に公知のいずれのブロッキング防止剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。ブロッキング防止剤の非制限的な例として、無機物(例えば粘土、チョーク、およびカルシウムカーボネート)、合成シリカゲル(例えばメリーランド州コロンビアの Grace Davison 製の SYLOBLOC (登録商標))、天然シリカ(例えばカリフォルニア州サンタバーバラの SUPER FLOSS (登録商標))、タルク(例えばコロラド州センチナルの Luzenac 製の OPTIBLOC (登録商標))、ゼオライト(例えばニュージャージー州パーシッパニーの Degussa 製の SIPERNAT (登録商標))、アルミノシリケート(例えば日本、東京の水澤化学工業製の SILTON (登録商標))、石灰石(例えばジョージア州アトランタの Omya 製の CARBOREX (登録商標))、球状ポリマー粒子(例えば日本、東京の日本触媒製の EPOSTAR (登録商標))、ポリ(メチルメタクリレート)粒子およびコネチカット州 Wilton の GE Silicones 製の TOSPEARL (登録商標))、ワックス、アミド(例えばエルカミド、オレアミド、ステラミド、ベヘンアミド、エチレン-ビス-オレアミド、エチレン-ビス-ステラミド、エチレンビスオレアミド、ステ

20

30

【0155】

アリルエルカミドおよび他のスリップ剤)、モレキュラーシーブ、およびそれらの組み合わせが挙げられる。無機物粒子は、物品間に物理的間隙を生成することによってブロッキングを低下させることができるのに対して、有機ブロッキング防止剤は表面に移動して表面粘着を制限することができる。

40

可塑剤

場合により、本明細書で開示するポリマーブレンドは、可塑剤または可塑化用オイルまたはエクステンダオイルを含み得る。一般的に可塑剤は、ポリマーの可撓性を向上させ、ガラス転移温度を低下させる化学薬品である。当業者に公知のいずれの可塑剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。可塑剤の非制限的な例として、アビエート、アジペート、アルキルスルホナート、アゼラート、ベンゾアート、塩素化パラフィン、シトレート、グリコールエーテルおよびそれらのエステル、グルタレート、炭化水素油、イソブチラート、オレアート、ペンタエリスリトール誘導体、ホスフェート、フタレー

50

ト、エステル、ポリブテン、リシノレート、セバケート、スルホンアミド、トリおよびピロメリタート、ピフェニル誘導体、ステアレート、ジフラン、ジエステル、フッ素含有可塑剤、ヒドロキシ安息香酸エステル、イソシアナート付加体、多環芳香族化合物、天然生成物誘導体、ニトリル、シロキサンベース可塑剤、タールベース生成物、チオエーテルおよびそれらの組み合わせが挙げられる。

【0156】

さらなる実施形態では、可塑剤としては、オレフィンオリゴマー、低分子量ポリオレフィン、例えば液体ポリブテンフタレート、鉱油、例えばナフタレン性パラフィン系油または水素化（白）油（例えばKaydol油）、植物および動物油ならびにそれらの誘導体、石油由来油、およびそれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、可塑剤としては、ポリプロピレン、ポリブテン、水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエン、ポリペリレンならびにピペリレンおよびイソブレンのコポリマー、ならびに約350～約10,000の平均分子量を有するものなどが挙げられる。他の実施形態では、可塑剤としては、通常の脂肪酸のグリセリルエステルおよびそれらの重合生成物が挙げられる。

10

【0157】

ある実施形態では、適切な不溶性可塑剤は、ジプロピレングリコールジベンゾアート、ペンタエリスリトールテトラベンゾアート；ポリエチレングリコール400-ジ-2-エチルヘキソアート；2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート；ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、各種の置換シトレートおよびグリセレートを含む群より選択できる。適切なジプロピレングリコールジベンゾアートおよびペンタエリスリトールテトラベンゾアートは、イリノイ州シカゴのVelsicol Chemical Companyからそれぞれ商標名「Benzoflex 9-88およびS-552」で購入できる。さらに適切なポリエチレングリコール400-ジ-2-エチルヘキソアートは、イリノイ州シカゴのCP Hall Companyから商標名「Tegmer 809」で購入できる。適切な2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、およびブチルベンジルホスフェートは、ミズーリ州セントルイスのMonsanto Industrial Chemical Companyからそれぞれ商標名「Santificizer 141および160」で購入できる。ある実施形態では、AFFINITY（登録商標）GA high flow polymers、例えばAFFINITY（登録商標）GA 1950 POPおよびAFFINITY（登録商標）GA 1900 POPは増量剤として、主要な性能特性を顕著に低下させることなく加工性を改善する。

20

30

【0158】

ある可塑剤は、参照によって本明細書に援用される、George Wypych, "Handbook of Plasticizers" ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario(2004)に記載されている。使用される場合、ポリマーブレンド中の可塑剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の0を超えて約65wt%まで、0を超えて約50wt%まで、0を超えて約25wt%まで、0を超えて約15wt%まで、約0.5～約10wt%、または約1～約5%であり得る。

40

【0159】

粘着付与剤

ある実施形態では、本明細書で開示する組成物は粘着付与剤、粘着付与樹脂または粘着付与剤樹脂を含み得る。粘着付与剤は、組成物の特性、例えば粘弾性特性（例えばtan δ）、レオロジー特性（例えば粘度）、粘着性（すなわち付着する能力）、感圧性、および濡れ特性を変更し得る。ある実施形態では、粘着付与剤は組成物の粘着性を改善するために使用される。他の実施形態では、粘着付与剤は組成物の粘性を改善するために使用される。さらなる実施形態では、粘着付与剤は組成物を感圧性接着剤にするために使用される。詳細な実施形態では、粘着付与剤は接着表面を濡らすために、および/または接着表面への接着を改善するために使用される。

【0160】

50

当業者に公知のいずれの粘着付与剤も、本明細書で開示する接着組成物で使用できる。本明細書で開示する組成物に適切な粘着付与剤は、室温にて固体、半固体、または液体であり得る。粘着付与剤の非制限的な例としては、(1)天然および変性ロジン(例えばガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、水素化ロジン、二量体化ロジン、および重合ロジン；(2)天然および変性ロジンのグリセロールおよびペンタエリスリトールエステル(例えばパールウッドロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのグリセロールエステル、重合ロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのペンタエリスリトールエステル、およびロジンのフェノール変性ペンタエリスリトールエステル)；(3)天然テルペンのコポリマーおよびターポリマー(例えばスチレン/テルペンおよびアルファメチルスチレン/テルペン)；(4)ポリテルペン樹脂および水素化ポリテルペン樹脂；(5)フェノール変性テルペン樹脂およびそれらの水素化誘導体(例えば2環テルペンおよびフェノールの酸性媒体中での縮合から生じた樹脂生成物)；(6)脂肪族または脂環式炭化水素樹脂およびそれらの水素化誘導体(例えば主にオレフィンおよびジオレフィンより成るモノマーの重合から生じた樹脂)；(7)芳香族炭化水素樹脂およびそれらの水素化誘導体；(8)芳香族変性脂肪族または脂環式炭化水素樹脂およびそれらの水素化誘導体、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。組成物中の粘着付与剤の量は、組成物の総重量の約5～約70wt%、約10～約65wt%、または約15～約60wt%であり得る。

10

【0161】

他の実施形態では、粘着付与剤として、ロジンベース粘着付与剤(例えばフロリダ州ジャクソンビルのArizona Chemical製のAQUATAC(登録商標)9027、AQUATAC(登録商標)4188、SYLVALITE(登録商標)、SYLVATAC(登録商標)およびSYLVAGUM(登録商標)ロジンエステル)が挙げられる。他の実施形態では、粘着付与剤として、ポリテルペンおよびテルペン樹脂(例えばフロリダ州ジャクソンビルのArizona Chemical製のSYLVARES(登録商標))が挙げられる。他の実施形態では、粘着付与剤として、脂肪族炭化水素樹脂、例えばオレフィンおよびジオレフィンより成るモノマーの重合から生じた樹脂(例えばテキサス州ヒューストンのExxonMobil Chemical Company製のESCOREZ(登録商標)1310LC、ESCOREZ(登録商標)2596)およびそれらの水素化誘導体、脂環式石油炭化水素樹脂およびそれらの水素化誘導体(例えばExxonMobil Chemical Company製のESCOREZR 5300および5400シリーズ；テネシー州キングSPORT製のEASTOTAC(登録商標)樹脂)が挙げられる。さらなる実施形態では、粘着付与剤は、芳香族化合物(例えばExxonMobil Chemical Company製のESCOREZ(登録商標)2596)および低軟化点樹脂(例えばフロリダ州ジャクソンビルのArizona Chemical製のAQUATAC 5527)を含む粘着付与剤修飾剤によって修飾される。ある実施形態では、粘着付与剤は少なくとも5個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素樹脂である。他の実施形態では、粘着付与剤は80に等しいまたはそれを超えるRing and Ball(R&B)軟化点を有する。Ring and Ball(R&B)軟化点は、ASTM E28に記載された方法によって測定できる。

20

30

40

【0162】

ある実施形態では、本明細書で開示する組成物中の粘着付与剤の性能特徴は、エチレン/オレフィン共重合体とのその適合性に直接関連し得る。好ましくは、所望の接着特性を備えた組成物は、共重合体と適合性である粘着付与剤によって得ることができる。例えば、適合性粘着付与剤を共重合体に正しい濃度で添加したときに、所望の粘着特性を生じさせることができる。適合しない粘着付与剤は所望の粘着特性を生じないが、それらは他の所望の特性に影響を及ぼすために使用され得る。例えば組成物の特性は、粘着レベルを低下させるために、および/または凝集強度特徴を向上させるために、限定された適合性を有する粘着付与剤の添加によって微調節できる。

【0163】

50

抗酸化剤

ある実施形態では、本明細書で開示するポリマーブレンドは場合により、ポリマーブレンド中のポリマー成分および有機添加剤の酸化を防止できる抗酸化剤を含み得る。当業者に公知のいずれの抗酸化剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切な抗酸化剤の非制限的な例として、芳香族またはヒンダードアミン、例えばアルキルジフェニルアミン、フェニル - - ナフチルアミン、アルキルまたはアラルキル置換フェニル - - ナフチルアミン、アルキル化 p - フェニレンジアミン、テトラメチル - ジアミノジフェニルアミンなど；フェノール、例えば 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール；1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシベンジル) ベンゼン；テトラキス [(メチレン (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシヒドロシナメート)) メタン (例えばニューヨークの C i b a G e i g y 製の I R G A N O X (商標) 1 0 1 0) ；アクリロイル修飾フェノール；オクタデシル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシシナメート (例えば C i b a G e i g y から市販されている I R G A N O X (商標) 1 0 7 6) ；ホスファイトおよびホスホナイト；ヒドロキシルアミン；ベンゾフラノン誘導体；ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。使用される場合、ポリマーブレンド中の抗酸化剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の約 0 を超えて約 5 w t %、約 0 . 0 0 0 1 ~ 約 2 . 5 w t %、約 0 . 0 0 1 ~ 約 1 w t %、または約 0 . 0 0 1 ~ 約 0 . 5 w t % であり得る。ある抗酸化剤は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook, " Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 1, pages 1-140(2001)に記載されている。

【 0 1 6 4 】

UV安定剤

他の実施形態では、本明細書で開示するポリマーブレンドは場合により、UV放射によるポリマーブレンドの劣化を防止または低減し得るUV安定剤を含む。当業者に公知のいずれのUV安定剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切なUV安定剤の非制限的な例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、アリアルエステル、オキサニリド、アクリルエステル、ホルムアミジン、カーボンブラック、ヒンダードアミン、ニッケルクエンチャ、ヒンダードアミン、フェノール性抗酸化剤、金属塩、亜鉛化合物およびそれらの組み合わせが挙げられる。使用される場合、ポリマーブレンド中のUV安定剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の約 0 を超えて約 5 w t %、約 0 . 0 1 ~ 約 3 w t %、約 0 . 1 ~ 約 2 w t %、または約 0 . 1 ~ 約 1 w t % であり得る。あるスリップ剤は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook, " Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 2, pages 141-426(2001)に記載されている。

【 0 1 6 5 】

バリア樹脂

バリア樹脂は、本明細書で提供するポリマーブレンドから作製された物品の内容の保存と同様に、汚染物質の浸入、フレーバー、色、臭いなどの逸出を防止するあらゆるタイプの樹脂である。例示的なバリア樹脂としては、これに限定されるものではないが、EVOH、PVDC、ナイロン、PET、PP、PCTFE、COC、LCP、ニトリル (AN - MA) コポリマー、熱可塑性ポリエステル、タイレイヤー樹脂、および蒸気透過性樹脂、およびそれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーブレンド中のバリア樹脂の量は、組成物の総重量の 0 % を超えて約 1 0 %、約 0 . 0 0 1 % ~ 約 1 0 %、約 0 . 1 % ~ 約 8 % または約 1 % ~ 約 5 % の範囲で変化し得る。

【 0 1 6 6 】

顔料

さらなる実施形態では、本明細書で開示するポリマーブレンドは場合により、ヒトの目に対するポリマーブレンドの外観を変更できる着色剤または顔料を含む。当業者に公知のいずれの着色剤または顔料も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切

な着色剤および顔料の非制限的な例として、無機顔料、例えば金属酸化物、例えば酸化鉄、酸化亜鉛、および二酸化チタン、混合金属酸化物、カーボンブラック、有機顔料、例えばアントラキノン、アンサンスロン、アゾおよびモノアゾ化合物、アリアルアミド、ベンズイミダゾロン、BONAレーキ、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、ジサゾ化合物、ジアリド化合物、フラバントロン、インダントロン、イソインドリノン、イソインドリン、金属錯体、モノアゾ塩、ナフトール、b-ナフトール、ナフトールAS、ナフトールレーキ、ペリレン、ペリノン、フタロシアニン、ピラントロン、キナクリドン、およびキノフタロン、およびそれらの組み合わせが挙げられる。使用される場合、ポリマーブレンド中の着色剤または顔料の量は、ポリマーブレンドの総重量の0を超えて約10wt%まで、約0.1~約5wt%、または約0.25~約2wt%であり得る。ある着色剤は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 15, pages 813-882(2001)に記載されている。

【0167】

充填剤

場合により、本明細書で開示するポリマーブレンドは、とりわけ体積、重量、コストおよび/または技術的性能を調節するために使用できる充填剤を含み得る。当業者に公知のいずれの充填剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切な充填剤の非制限的な例として、タルク、カルシウムカーボネート、チョーク、カルシウムサルフェート、粘土、カオリン、シリカ、ガラス、ヒュームドシリカ、マイカ、珪灰石、長石、アルミニウムシリケート、カルシウムシリケート、アルミナ、水和アルミナ、例えばアルミナトリヒドレート、ガラス微粒子、セラミック微粒子、熱可塑性微粒子、重晶石、木粉、ガラスファイバー、カーボンファイバー、マーブルダスト、セメントダスト、マグネシウムオキシド、マグネシウムヒドロキシド、アンチモンオキシド、酸化亜鉛、バリウムサルフェート、二酸化チタン、チタナートおよびそれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、充填剤はバリウムサルフェート、タルク、カルシウムカーボネート、シリカ、ガラス、ガラスファイバー、アルミナ、二酸化チタン、またはそれらの混合物である。他の実施形態では、充填剤はタルク、カルシウムカーボネート、バリウムサルフェート、ガラスファイバーまたはそれらの混合物である。

【0168】

ある実施形態では、吸着性無機添加剤の包含は、本明細書で提供される発泡生成物の臭気特性を改善することが見出されている。全組成物の基づいて約0.1~約3重量パーセント、または約0.5~約2重量パーセントの臭気吸収剤、例えば木炭、カルシウムカーボネートまたはマグネシウムオキシドの添加は、臭気を除去するのに有効である。

【0169】

使用される場合、ポリマーブレンド中の充填剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の約0を超えて約80wt%、約0.1~約60wt%、約0.5~約40wt%、約1~約30wt%、または約10~約40wt%であり得る。ある充填剤は、それら両方が参照によってその全体が本明細書に援用される、米国特許第6,103,803号およびZweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 17, pages 901-948(2001)に記載されている。

【0170】

潤滑剤

場合により、本明細書で開示するポリマーブレンドは、潤滑剤を含み得る。一般的に潤滑剤は、特に熔融ポリマーブレンドのレオロジーを改質するために、成形品の表面仕上げを改善するために、および/または充填剤または顔料の分散を促進するために使用できる。当業者に公知のいずれの潤滑剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切な潤滑剤の非制限的な例として、脂肪アルコールおよびそのジカルボン酸エステル、短鎖アルコールの脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸アミド、金属石鹸、オリゴマー脂肪酸エステル、長鎖アルコールの脂肪酸エステル、モンタンワックス、ポリエチレンワック

ス、ポリプロピレンワックス、天然および合成パラフィンワックス、フルオロポリマーおよびそれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、潤滑剤は有機ポリシロキサンを含む。ある実施形態では、有機ポリシロキサンは40,000を超えない平均分子量および少なくとも50,000 c s tの粘度を有し得る。

【0171】

使用される場合、ポリマーブレンド中の潤滑剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の0を超えて約5wt%まで、約0.1~約4wt%、または約0.1~約3wt%であり得る。ある潤滑剤は、そのいずれも参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 5, pages 511-552(2001)に記載されている。

10

【0172】

帯電防止剤

場合により、本明細書で開示するポリマーブレンドは、帯電防止剤を含み得る。一般的に帯電防止剤は、静電荷の蓄積を防止するためにポリマーブレンドの導電率を向上させることができる。当業者に公知のいずれの帯電防止剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切な帯電防止剤の非制限的な例として、導電性充填剤(例えばカーボンブラック、金属粒子および他の導電性粒子)、脂肪酸エステル(例えばグリセロールモノステアレート)、エトキシ化アルキルアミン、ジエタノールアミド、エトキシ化アルコール、アルキルスルホナート、アルキルホスフェート、4級アンモニウム塩、アルキルベタインおよびそれらの組み合わせが挙げられる。使用される場合、ポリマーブレンド中の帯電防止剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の0を超えて約5wt%まで、約0.01~約3wt%、または約0.1~約2wt%であり得る。ある適切な帯電防止剤は、そのいずれも参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 10th edition, Chapter 10, pages 627-646(2001)に記載されている。

20

【0173】

架橋剤

さらなる実施形態では、本明細書で開示されるポリマーブレンドは場合により、ポリマーブレンドの架橋密度を上昇させるために使用できる架橋剤を含む。当業者に公知のいずれの架橋剤も、本明細書で開示するポリマーブレンドに添加できる。適切な架橋剤の非制限的な例として、有機ペルオキシド(例えばアルキルペルオキシド、アリールペルオキシド、ペルオキシエステル、ペルオキシカーボネート、ジアシルペルオキシド、ペルオキシケタール、および環状ペルオキシド)およびシラン(例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン)が挙げられる。使用される場合、ポリマーブレンド中の架橋剤の量は、ポリマーブレンドの総重量の0を超えて約20wt%まで、約0.1~約15wt%、または約1~約10wt%であり得る。ある適切な架橋剤は、そのいずれも参照によってその全体が本明細書に援用される、Zweifel Hans et al, "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 14th edition, Chapter 14, pages 725-812(2001)に記載されている。

30

40

【0174】

ポリマーブレンドの架橋は、これに限定されるものではないが、架橋触媒を用いる、または用いない電子ビーム照射、ベータ照射、ガンマ照射、コロナ照射、およびUV照射を含む、当分野で公知のいずれかの放射手段によって開始することもできる。米国特許出願第10/086,057号(US2002/0132923 A1として公開)および米国特許第6,803,014号は、本発明の実施形態で使用できる電子ビーム照射方法を開示している。

【0175】

照射は、高エネルギー、イオン化電子、紫外線、X線、ガンマ線、ベータ粒子などおよ

50

びそれらの組み合わせの使用によって達成され得る。好ましくは、電子は、70メガラド線量まで利用される。照射源は、所望の線量を供給できる出力を備え、約150キロボルト～約6メガボルトの範囲で動作するいずれの電子ビーム発生器でもよい。電圧は、例えば100,000、300,000、1,000,000または2,000,000または3,000,000または6,000,000以上または以下であり得る適切なレベルに調節できる。ポリマー材料に照射するための他の多くの装置が当分野で公知である。照射は通常、約3メガラド～約35メガラドの、好ましくは約8～約20メガラドの線量にて実施される。さらに照射は、室温にて好都合に実施できるが、より高温および低温、例えば0～約60も利用できる。好ましくは、照射は、物品の成形または製造後に実施される。また好ましい実施形態では、プロラド添加剤を包含させたエチレン共重合体に約8～約20メガラドの電子ビーム照射を照射する。

10

【0176】

架橋は架橋触媒によって促進させることができ、この機能を提供するいずれの触媒も使用できる。適切な触媒としては一般的に、有機塩基、カルボン酸、および有機チタナート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キシラートが挙げられる。ジブチルスズラウラート、ジオクチルスズマレアート、ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズジオクタート、酢酸第一スズ、第一スズオクタート、鉛ナフテナート、亜鉛カプリラート、コバルトナフテナートなど。スズカルボキシラート、格別にジブチルスズジラウラートおよびジオクチルスズマレアートはこの目的のために特に有効である。触媒（または触媒の混合物）は、触媒量、通例は約0.015～約0.035phrで存在する。

20

【0177】

代表的なプロラド添加剤として、これに限定されるものではないが、アゾ化合物、有機ペルオキシドおよび多官能性ビニルまたはアリル化合物、例えばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グルタルアルデヒド、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルマレアート、ジプロパギルマレアート、ジプロパギルモノアリルシアヌレート、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、t-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、t-ブチルペルオクタート、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ラウリルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、アゾビスイソブチルニトライトなどおよびそれらのくみ合わせが挙げられる。本発明で使用するための好ましいプロラド添加剤は、多官能性（少なくとも2の）部分、例えばC=C、C=N、またはC=Oを有する化合物である。

30

【0178】

少なくとも1つのプロラド添加剤を当分野で公知のいずれかの方法によってエチレン共重合体に添加できる。しかしながら好ましくは、プロラド添加剤は、エチレン共重合体と同じまたは異なるベース樹脂を含むマスターバッチ濃縮物によって導入される。好ましくは、マスターバッチ用のプロラド添加剤濃度は、比較的高く、例えば約25重量パーセントである（濃縮物の総重量に基づいて）。

40

【0179】

少なくとも1つのプロラド添加剤がエチレンポリマーにいずれかの有効量で導入される。好ましくは少なくとも1つのプロラド添加剤導入量は、約0.001～約5重量パーセント、より好ましくは約0.005～約2.5重量パーセントおよび最も好ましくは約0.015～約1重量パーセントである（エチレン共重合体の総重量に基づいて）。

【0180】

電子ビーム照射にさらに、架橋はUV照射によっても実施できる。米国特許第6,709,742号は、本発明の実施形態で使用できるUV照射による架橋方法を開示している。該方法は、ファイバーが形成される前、最中、または後に光開始剤を、光架橋剤を用いて、または用いずにポリマーと混合するステップと、次にポリマーを所望のレベルまで架

50

橋させるために光開始剤を含むファイバーを十分なUV放射に曝露するステップとから成る。本発明の常法で使用される光開始剤は、芳香族ケトン、例えばベンゾフェノンまたは1,2-ジケトンのモノアセタールである。モノアセタールの初期光反応は、アシルおよびジアルコキシアルキルラジカルを与えるための結合のホモリシス開裂である。このタイプの開裂は、W.Horspool and D.Armeo, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992; J. Kopecky, *Organic Photochemistry: A Visual Approach*, VCH Publishers, Inc., New York, NY 1992; N.J. Turro, et al., *Ace. Chem. Res.* 1972, 5, 92; および J.T. Banks, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2473 でより十分に記載されているノリッシュI型反応として公知である。芳香族1,2ジケトン $Ar-CO-C(OR)_2-Ar'$ のモノアセタールの合成は、USP 4,190,602 および Ger. Offen. 2,337,813 に記載されている。このクラスからの好ましい化合物は、Ciba-Geigy から Irgacure 651 として市販されている2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 $C_6H_5-CO-C(OCH_3)_2-C_6H_5$ である。光開始剤として本発明の常法で有用な他の芳香族ケトンの例は、全て Ciba-Geigy から市販されている Irgacure 184、369、819、907 および 2959 である。

10

20

30

40

50

【0181】

本発明のある実施形態では、光開始剤は光架橋剤と併せて使用される。フリーラジカルの発生時に主鎖との共有結合の形成を通じて2つまたはそれ以上のポリオレフィン主鎖を共に連結するいずれの光架橋剤も、本発明で使用できる。好ましくはこれらの光架橋剤は多官能性であり、すなわちそれらは活性化時にコポリマーの主鎖上の部位との共有結合を形成する2つまたはそれ以上の部位を含む。代表的な光架橋剤として、これに限定されるものではないが、多官能性ビニルまたはアリル化合物、例えばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ジアリルマレアート、ジプロパギルマレアート、ジプロパギルモノアリルシアヌレートなどが挙げられる。本発明で使用するための好ましい光架橋剤は、多官能性(すなわち少なくとも2つの)部分を有する化合物である。特に好ましい光架橋剤は、トリアリルシアヌレート(TAC)およびトリアリルイソシアヌレート(TAIC)である。

【0182】

ある化合物は、本発明の常法で光開始剤および光架橋剤の両方として作用する。これらの化合物は、UV光への曝露時に2つまたはそれ以上の反応性種(例えばフリーラジカル、カルベン、ニトレンなど)を産生して、その後2つのポリマー鎖と共有結合する能力によって特徴付けられる。これらの2つの機能を事前形成(preform)できるいずれの化合物も本発明の常法で使用可能であり、代表的な化合物として、米国特許第6,211,302号および第6,284,842号に記載されているスルホニルアジドが挙げられる。

【0183】

本発明の別の実施形態では、コポリマーは二次架橋、すなわち光架橋以外の、それに加えた架橋を受ける。本実施形態では、光開始剤は非光開始剤、例えばシランと組み合わせて使用されるか、または該コポリマーは二次架橋手順、例えば電子ビーム放射への曝露を受けるかのいずれかである。シラン架橋剤の代表的な例は、米国特許第5,824,718号に記載されており、電子ビーム放射への曝露による架橋は、米国特許第5,525,257号および第5,324,576号に記載されている。本実施形態での光架橋剤の使用は任意である。

【0184】

少なくとも1つの光添加剤、すなわち光開始剤および任意の光架橋剤を当分野で公知のいずれかの方法によってコポリマーに添加できる。しかしながら好ましくは、光添加剤(単数または複数)は、コポリマーと同じまたは異なるベース樹脂を含むマスターバッチ濃縮物によって導入される。好ましくは、マスターバッチ用の光添加剤濃度は、比較的高く、例えば約25重量パーセントである(濃縮物の総重量に基づいて)。

【 0 1 8 5 】

少なくとも1つの光添加剤がコポリマーにいずれかの有効量で導入される。好ましくは少なくとも1つの光添加剤導入量は、約0.001～約5重量パーセント、より好ましくは約0.005～約2.5重量パーセントおよび最も好ましくは約0.015～約1重量パーセントである（コポリマーの総重量に基づいて）。

【 0 1 8 6 】

光開始剤（単数または複数）および任意の光架橋剤（単数または複数）は、ファイバーまたはフィルム製造工程の各種の段階の間に添加できる。光添加剤が押出温度に耐えられる場合、押出機に供給する前に例えばマスターバッチ添加によってポリオレフィン樹脂を添加剤と混合できる、あるいはスロットダイの直前に添加剤を押出機に導入できるが、ここで、押出機前の成分の効率的な混合が重要である。別の手法では、ポリオレフィンファイバーは光添加剤なしで線引きでき、光開始剤および/または光架橋剤をキスロール、スプレー、添加剤を含む溶液への浸漬により、または後処理のための他の工業的方法を使用することによって押し出されたファイバーに適用できる。光添加剤を用いて得られたファイバーを次いで、連続法または回分法にて電磁放射によって硬化させる。光添加剤は、単軸および双軸押出機を含む従来のコンパウンド装置を使用してポリオレフィンとブレンドできる。

【 0 1 8 7 】

電磁放射の出力および照射時間は、ポリマーの劣化および/または寸法上の欠陥なしに効率的な架橋を可能にするために選択される。好ましい工程はEP0 490 854 B 1に記載されている。十分な熱安定性を備えた光添加剤（単数または複数）は、ポリオレフィン樹脂と予備混合され、ファイバーへと押し出され、1個のエネルギー源または連続して連結された複数のユニットを使用する連続プロセスで照射される。スプールに収集されるファイバーまたは製編織布のシートを硬化させるために、回分法の場合と比較して連続工程を使用することの利点が複数ある。

【 0 1 8 8 】

照射は、UV放射の使用により達成され得る。好ましくは、UV照射は100 J/cm²の強度まで利用される。照射源は、所望の線量を供給できる出力を備え、約50ワット～約25000ワットの範囲で動作するいずれのUV光発生器でもよい。ワット数は、例えば1000ワットまたは4800ワットまたは6000ワットあるいはそれ以上またはそれ以下であり得る適切なレベルに調節できる。ポリマー材料にUV照射するための他の多くの装置が当分野で公知である。照射は通常、約3 J/cm²～約500 J/cm²の、好ましくは約5 J/cm²～約100 J/cm²の線量にて実施される。さらに照射は、室温にて好都合に実施できるが、より高温および低温、例えば0～約60も利用できる。光架橋工程はより高い温度でさらに高速である。好ましくは、照射は、物品の成形または製造後に実施される。好ましい実施形態では、光添加剤を包含させたコポリマーに約10 J/cm²～約50 J/cm²のUV放射を照射する。

【 0 1 8 9 】

発泡剤

本明細書で開示するガセットでの使用に適した起発剤としては、物理状態の変化を経ることによってガス源として機能する物理的発泡剤が挙げられる。揮発性液体は、液体からガス状態へ変化することによってガスを生成するが、これに対して圧縮ガスは溶融ポリマー中に圧力下で溶解させられる。化学的発泡剤は、熱分解または2つの成分間の反応のいずれかによる化学反応によってガスを生成する。

【 0 1 9 0 】

適切な物理的発泡剤としては、ペンタン（例えばn-ペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパン、1-ペンタンおよびシクロペンタン）、ヘキサン（例えばn-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,3-ジメチルブタン、2,2-ジメチルブタン、1-ヘキセン、シクロヘキサン）、ヘプタン（例えばn-ヘプタン、2-メチルヘキサン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-

10

20

30

40

50

ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、1-ヘプテン)、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロフルオロメタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、およびメチレンクロライドが挙げられる。適切なガス状発泡剤としては、二酸化炭素および窒素が挙げられる。

【0191】

適切な化学発泡剤としては、ナトリウムバイカーボネート、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、スルホニルヒドラジド、アゾジカーボンアミド(例えばUniroyal Chemicalによって製造されたCelogen(商標) AZNP 130)、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、5-フェニルテトラゾール、ジイソプロピルヒドラゾジカルボキシラート、5-フェニル-3,6-ジヒドロ-1,3,4-オキサジアジン-2-オン、およびナトリウムボロヒドリドが挙げられる。

10

【0192】

発泡剤の量は所望の密度低下によって変わる。所与の温度での発泡剤1グラム当たりで発生するガスの体積および所望の用途のための所望の密度低下(または標的密度)を知ることによって、必要とされる発泡剤の量を計算することができる。化学発泡剤では、範囲は0.1~4重量%、より好ましくは0.25~2重量%である。この範囲は、活性化剤(時にはコエージェントと呼ばれる)、例えば(亜鉛オキシド、亜鉛ステアレート)の添加によっても調製できる。

20

【0193】

本明細書で請求するガスケットを作製するのに有用なフォームは、それぞれの開示が参照によってその全体として本明細書に援用される、米国特許第5,288,762号、米国特許第5,340,840号、米国特許第5,369,136号、米国特許第5,387,620号および米国特許第5,407,965号に記載されているように製造できる。

【0194】

ポリマーブレンドの調製

ポリマーブレンドの成分、すなわちエチレン/ -オレフィン共重合体、少なくとも1つの他のポリマー成分、例えばエラストマー、ポリオレフィンまたは極性ポリマーおよび任意の添加剤は、当業者に公知の方法、好ましくはエチレン/ -オレフィン共重合体中のポリオレフィンおよび/または添加剤の実質的に均一な分枝を提供できる方法を使用して混合またはブレンドできる。適切なブレンド方法の非制限的な例として、溶融ブレンド、溶媒ブレンド、押出などが挙げられる。

30

【0195】

ある実施形態では、ポリマーブレンドの成分は、Guerin et al.によって米国特許第4,152,189に記載されている方法によって溶融ブレンドされる。最初に溶媒がある場合には全ての溶媒を、約5 torr(667 Pa)~約10 torr(1333 Pa)の圧力にて約100~約200 または約150~約175 の適切な高温まで加熱することによって除去する。次に、成分を所望の比率で容器内へ秤量して、容器の内容を攪拌しながら溶融状態まで加熱することによってポリマーブレンドを生成させる。

40

【0196】

他の実施形態では、ポリマーブレンドの成分は溶媒ブレンドを使用して処理される。最初に所望のポリマーブレンドの成分を適切な溶媒に溶解させて、次いで混合物を混合またはブレンドする。次に溶媒を除去して、ポリマーブレンドを提供する。

【0197】

さらなる実施形態では、均質ブレンドを調製するために、分散混合、分配混合、または分散および分配混合の組み合わせを提供する物理的ブレンド装置を使用できる。物理ブレンドの回分法および連続法のいずれも使用できる。バッチ法の非制限的な例として、BR

50

A B E N D E R (登録商標) 混合機 (例えば B R A B E N D E R P R E P C E N T E R (登録商標)、C . W . B r a b e n d e r I n s t r u m e n t s , I n c . より入手可能、サウスハッケンサック、ニュージャージー州) または B A N B U R Y (登録商標) 内部混合およびロールミル (F a r r e l C o m p a n y より入手可能、アンソニア、コネチカット州) 機を使用する方法が挙げられる。連続方法の非制限的な例として単軸押出、双軸押出、ディスク押出、往復単軸押出、およびピンバレル単軸押出が挙げられる。ある実施形態では、添加剤は、エチレン/ - オレフィン共重合体、ポリオレフィンまたはポリマーブレンドの押出中にフィードホッパーまたはフィードスロートを通じて押出機内に添加できる。押出によるポリマーの混合またはブレンドは、参照によって本明細書に援用される、C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY, pages 322-334(1986)に記載されている。

10

【0198】

ポリマーブレンド中に1またはそれ以上の添加剤が必要とされるとき、添加剤の所望の量がエチレン/ - オレフィン共重合体、ポリオレフィンまたはポリマーブレンドに1回の分量または複数回の分量で添加できる。さらに添加はいずれの順序で行ってもよい。ある実施形態では、添加剤が最初に添加されて、エチレン/ - オレフィン共重合体と混合またはブレンドされ、次いで添加剤含有共重合体をポリオレフィンとブレンドする。ある実施形態では、添加剤が最初に添加されて、エチレン/ - オレフィン共重合体と混合またはブレンドされ、次いで添加剤含有共重合体をポリオレフィンとブレンドする。さらなる実施形態では、エチレン/ - オレフィン共重合体は最初にポリオレフィンとブレンドされ、次いで添加剤がポリマーブレンドとブレンドされる。

20

【0199】

あるいは、高濃度の添加剤を含有するマスターバッチを使用できる。一般的にマスターバッチは、エチレン/ - オレフィン共重合体、ポリオレフィンまたはポリマーブレンドのいずれかを高濃度の添加剤とブレンドすることによって調製できる。マスターバッチは、ポリマーブレンドの総重量の約1~約50wt%の、約1~40wt%の、約1~約30wt%の、または約1~約20wt%の添加剤濃度を有することができる。マスターバッチは次いで、最終生成物中で所望の添加剤濃度を提供するために決定された量でポリマーブレンドに添加できる。ある実施形態では、マスターバッチはスリップ剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、抗酸化剤、UV安定剤、着色剤または顔料、充填剤、潤滑剤、防曇剤、フローエイド、カップリング剤、架橋剤、人口降雨剤、界面活性剤、溶媒、難燃剤、帯電防止剤、またはそれらの組み合わせを含有する。他の実施形態では、マスターバッチはスリップ剤、ブロッキング防止剤またはそれらの組み合わせを含有する。他の実施形態では、マスターバッチはスリップ剤を含有する。

30

【0200】

ポリマーブレンドの用途

本明細書で開示されるポリマーブレンドは、自動車、建築、医療、食品および飲料、電気、機器、事務機械、および消費者市場のための耐久品を製造するために使用できる。ある実施形態では、ポリマーブレンドは、玩具、グリップ、ソフトタッチハンドル、バンパー摩擦ストリップ、フローリング、自動車フロアマット、ホイール、キャスト、家具および機器足部、タグ、シール、ガスケット、例えばスタティックおよびダイナミックガスケット、自動車用ドア、バンパーフェイス、グリルコンポーネント、ロッカーパネル、ホース、ライニング、事務用消耗品、シール、ライナー、ダイアフラム、チューブ、蓋、ストッパ、プランジャチップ、送達システム、台所用品、靴、靴用エアクッションおよび靴用ソールから選択される柔軟耐久部品および物品を製造するために使用される。他の実施形態では、ポリマーブレンドは、高い引張強度および低い圧縮永久ひずみを必要とする耐久性部品および物品を製造するために使用できる。さらなる実施形態では、ポリマーブレンドは、高い上限使用温度および低い弾性率を必要とする耐久性部品および物品を製造するために使用できる。

40

【0201】

50

ガスケット構成

ガスケットは、「リング」およびフラットシール（例えば所期の用途と釣り合った厚さを有する「フィルム様」ガスケット）を含む多くの異なる形を有し得る。

【0202】

適切な最終用途としては、金属およびプラスチッククローザー用のガスケットはもちろぬのこと、他のガスケット用途も挙げられる。これらの用途としては、飲料キャップライナー、ホットフィルジュースキャップライナー、ポリプロピレンキャップライナー、鋼鉄またはアルミニウムキャップライナー、高密度ポリエチレンキャップライナー、窓ガラスガスケット、密閉コンテナ、クローザーキャップ、医療器具用ガスケット、フィルタエレメント、圧力通気ガスケット、ホットメルトガスケット、イージーツイストオフキャップ、電気化学セルガスケット、冷蔵庫用ガスケット、ガルヴァーニ電池ガスケット、漏れ防止電池ガスケット、防水シート、再使用可能なガスケット、合成コルク様材料、薄型電池電気膜セパレータ、磁性ゴム材料、アルコール飲料ボトルキャップ用ディスク型ガスケット、凍結防止シールリング、プラスチックキャスティング用ガスケット、伸縮継手および止水板、耐食性コンジットコネクタ、可撓性磁性プラスチック、管継手シール、電気コンセント用一体型耐水性プラスチックフタおよびヒンジ、磁性表面発泡体、ジャーリング、可撓性ガスケット、ガラスシール、不正開封シーリングライナー、圧力アプリケーション、組み合わせボトルキャップおよびストロー構造、大型調味料ボトルライナー、アップルソースおよびサルサ瓶用金属キャップ、家庭用瓶詰め用瓶、「冠形状栓」などが挙げられる。

10

20

【0203】

実質的に直鎖または均質直鎖エチレンポリマーから作製したガスケットは、特に食品用途で使用するとき多数の利点を有する。これらには：現在のポリマーガスケット、例えばエチレン/ビニルアセテートよりも改善された味および臭気；クローザー/キャップの低トルクでの開栓に有用である極性基材（例えばポリエチレンテレフタレート、ガラス）への低い接着性；少ない抽出物（例えば約5.5重量%未満）（特に法規制遵守に関して食品でも有用）；非極性基材（例えばポリプロピレンおよび高密度ポリエチレン（直鎖ホモポリマーポリエチレンまたは直鎖不均質高密度ポリエチレンのいずれか））への良好な接着性が挙げられ；キャップまたは冠形状栓での良好な接着性は、基材への十分な接着として説明することができる。凝集破壊方式でのみ除去できるときに、ガスケットはこの種の接着を示す。金属（例えばビールの冠形状栓）への接着は、ポリマー系と適合性があり、同時に金属と結合するラッカーを必要とする。良好な接着を提供するそのような一例は、Watson Standardが提供する修飾ポリエステル（#40-207）である。修飾エポキシラッカーも良好な接着を示している。追加の利点としては、十分なガスおよび水バリア；現在のポリマー（例えばエチレン/ビニルアセテート）に対して高い融点；良好な応力割れ耐性；良好な耐化学薬品性；可変硬度（容器を密閉するのに必要なトルクの程度および容器の内圧に応じて多かれ少なかれガスケットの堅さを必要とする特殊包装に有用である）が挙げられる。

30

【0204】

ある実施形態では、本明細書で使用するエチレン/ - オレフィンポリマーは、ガスケットで使用される3成分組成物中に、3成分組成物の総重量の約80%~約97.5%の範囲で存在する。好ましくは、本明細書で使用するエチレン/ - オレフィンポリマーは、3成分ガスケット組成物中に約90%~約97.5%の範囲で見出され得る。好ましくは、本明細書で使用するエチレン/ - オレフィンポリマーは、3成分ガスケット組成物中に約85%~約97.5%の範囲で見出され得る。該3成分組成物は、他の材料、例えばスチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー（「SBS」）と混合できる。好ましくは、3成分組成物は重量のガスケットでガスケットの約50パーセントから、特に約80パーセントから100パーセントまで含む。

40

【0205】

本発明で使用されるエチレン/ - オレフィンポリマーを含むガスケットは、圧縮に耐

50

えるのに十分に固いが、十分なシールが形成されるようになお十分に柔らかくあるべきである。それゆえポリマーの硬度は、用途に応じて各種のガスケットの作成を可能にする。硬度は、「Shore A」硬度（ASTM D-2240を使用して決定される）として本明細書で測定される。ガスケットを構成する本発明で使用されるエチレン/オレフィンポリマーでは、ポリマーおよび得られたガスケットの硬度を低下させるために一般的に包含される石油を使用しなくても、Shore A硬度は、約50～約100の範囲で変化する。

【0206】

ある実施形態では、本明細書で提供されるガスケットは、添加剤、例えば抗酸化剤（例えばヒンダードフェノール類（例えばCiba Geigy Corp.によって製造されたIrgafos.RTM.1010）、ホスファイト（例えばCiba Geigy Corp.によって製造されたIrgafos.RTM.168））、粘着添加剤（例えばポリイソブチレン（PIB））、スリップ添加剤（例えばエルカミド）、ブロッキング防止添加剤、顔料を含み、同様のものを本明細書に記載されている改善された特性に干渉しない程度までガスケット組成物に包含させることもできる。

【0207】

各種のガスケット製造技術として、米国特許第5,215,587号（McConnellogue et al.）；米国特許第4,085,186号（Rainer）；米国特許第4,619,848号（Knight et al.）；米国特許第5,104,710号（Knight）；米国特許第4,981,231号（Knight）；米国特許第4,717,034号（Mumford）；米国特許第3,786,954号（Shull）；米国特許第3,779,965号（Lefforge et al.）；米国特許第3,493,453号（Ceresa et al.）；米国特許第3,183,144号（Caviglia）；米国特許第3,300,072号（Caviglia）；米国特許第4,984,703号（Burzynski）；米国特許第3,414,938号（Caviglia）；米国特許第4,939,859号（Bayer）；米国特許第5,137,164号（Bayer）；および米国特許5,000,992号（Kelch）に開示されている技術が挙げられる。前述の米国特許それぞれの開示は、参照によってその全体が本明細書に援用される。好ましくは、ガスケットは本明細書で使用される発泡エチレン/オレフィンポリマーの一部を押出して、次にその部分をガスケット内にただちに圧縮成形することによって、シングルステップ工程で作製され、特にそこでガスケットが基材、例えばフェノール性、エポキシまたはポリエステルラッカーに付着する。

【0208】

本明細書で請求するガスケットは、実質的な廃物の回避および1ステップ工程でのガスケット寸法の対するさらなる制御のために、ブローン、キャストまたは押出コートフィルムなどの従来技術による押出シートまたはフィルムと、それに続くシートまたはフィルムからのガスケットの型抜きまたは切断によって作製されたガスケットとは異なる；1ステップ工程の別の利点は、より薄いガスケット厚（例えば約5ミル～約50ミル）を達成している。

【0209】

好ましくは、約40～約95のShore A硬度を有するガスケットを形成するための1ステッププロセスは：

(a) 混合物を生成するために、本明細書で規定した特性を有する少なくとも1つのエチレン/オレフィン共重合体と、少なくとも1つのエチレン/カルボン酸共重合体またはそれらのアイオノマーと、少なくとも1つのスリップ剤を、少なくとも1つの発泡剤と化合するステップと、

(b) 混合物をペレットへ押出すステップと、

(b) 押出された混合物をペレットへ切断するステップと、

(d) 切断した押出混合物をクロージャー内へ位置決めするステップと、

(e) クロージャー内に位置決めされた混合物を圧縮成形するステップと、から成る。

より好ましくは、直径28mmを有するクロージャーでは、切断ペレットは約120mg

10

20

30

40

50

～約300mgの重量である。

【0210】

多層フィルム構造は、本少なくとも1つの層（好ましくは生成物に隣接して位置する内層）が均質な分枝の直鎖または均質な分枝の実質的に直鎖エチレン共重合体を含むという条件で、明細書で開示したガスケットを作製するのにも適切である。均質な分枝の直鎖または均質な分枝の実質的に直鎖エチレン共重合体を含むフォーム多層ガスケットも本発明で有用である。

【0211】

ある実施形態では、本明細書で開示するポリマーは、改善された味および臭気特性を備えたガスケットを製造するために使用できる。エチレン/ -オレフィン共重合体の使用は、主要なクロージャライナーまたはガスケットの物理的特性に関して、例えば40°F以下～158°Fの範囲でより低い温度感受性を与える。エチレン/ -オレフィン共重合体は、40°F以下～158°Fの温度範囲に亘って他のポリマー系に対する特性の変化の減少を示す。主要なポリマー特性は、主要な任意の温度範囲では温度に対して比較的非感受性である。

10

【0212】

本発明のシーリングガスケット組成物も、当業者に公知である各種の他の成分を含み得る。ガスケット組成物に包含され得る他の物質の例は、潤滑剤および着色剤である。適切な潤滑剤の例としては、これに限定されるものではないが、ステアレートおよび脂肪アミド、例えばWitco Corporationから入手できるKemamide-E（商標）（エルカミドとも呼ばれる）が挙げられる。適切な着色剤の例としては、これに限定されるものではないが、Quantum Chemical Corporationから入手可能なthaloblueが挙げられる。

20

【0213】

より過激な条件で使用されるクロージャライナー用途では、30%またはそれ以下の超高分子量エラストマー、例えば0.1未満のメルトインデックスのSEBSポリマーの、エチレン/ -オレフィンインターポリマーへの添加は、超高分子量エラストマーに類似した物理的特性を備えた組成物を生じ得る。このブレンド組成物は、改善された加工性およびコスト削減を含む、超高分子量エラストマーに勝る利点を提供する。超高分子量エラストマーはそれ自体で、クロージャライナーを製造するために使用される製造装置でそれらが加工できないような高い粘度を有する。

30

【0214】

エチレン/ -オレフィン共重合体は、加工性の特性と、未修飾エラストマーが所有しない物理的特性との独自の有利な組み合わせを提供する。特に、エラストマー、例えばSEBSは、クロージャライナー用途に必要な物理的特性を示すために超高分子量であるべきだが、このような高分子量ではエラストマーは標準クロージャライナー装置では全く加工できない。通例、これらのポリマーは、十分な加工性を得るために増量剤および他のポリマーによって修飾しなければならない。

【0215】

ポリオレフィンポリマー、例えばLLDPE、SEBS、およびその他とのエチレン/ -オレフィン共重合体ブレンドは、圧縮永久ひずみの相乗効果を示す。

40

【0216】

物品の製造

ポリマーブレンドは、公知のポリマー工程、例えば押出（例えばシート押出および異形押出）、射出成形、成形、回転成形、およびブロー成形によってこれらの耐久性部品および物品を作製するために使用できる。一般的に押出は、ポリマーが溶融、圧縮され、最後にダイに通過させられる高温高圧領域を通じてスクリュエに沿ってポリマーが連続的に推進されるプロセスである。押出機は、単軸押出機、多軸押出機、ディスク押出機、またはラム押出機であり得る。ダイは、フィルムダイ、ブローフィルムダイ、シートダイ、パイプダイ、チュービングダイまたはプロフィールダイであり得る。ポリマーの押出は、いず

50

れも参照によってその全体が本明細書に援用される、C.Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY(1986);およびMJ.Stevens, "Extruder Principals and Operation, "Elsevier Applied Science Publishers, New York, NY(1985)に記載されている。

【 0 2 1 7 】

射出成形も、各種の用途の多種多様なプラスチック部品を製造するために幅広く使用されている。一般的に射出成形は、ポリマーが溶融されて、所望の形状の反対である鋳型に高圧で注入されて、所望の形状およびサイズの部品を形成する工程である。鋳型は、金属、例えば鋼鉄およびアルミニウムから作製できる。ポリマーの射出成形は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Beaumont et al., "Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio(2002)に記載されている。

10

【 0 2 1 8 】

成形は一般的に、ポリマーが溶融されて、所望の形状の反対である鋳型に高圧で抽入されて、所望の形状およびサイズの部品を形成する工程である。成形は常圧でも圧力補助でも可能である。ポリマーの成形は、参照によって本明細書に援用されるHans-Georg Elias "An Introduction to Plastics" Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp.161-165(2003)に記載されている。

【 0 2 1 9 】

回転成形は、中空プラスチック製品を一般的に生産するために使用される工程である。追加の成形後操作を使用することによって、他の成形および押出技術と同じくらい効率的に複雑なコンポーネントを生産できる。回転成形は、ポリマーを鋳型に入れた後に加熱、溶融、成形、および冷却ステージ全てが行われ、したがって形成中に外圧は印加されないという点で他の加工方法と異なる。ポリマーの回転成形は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Glenn Beall, "Rotational Molding: Design, Materials & Processing, "Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio(1998)に記載されている。

20

【 0 2 2 0 】

ブロー成形は、中空プラスチック容器を作製するために使用できる。該工程は、軟化したポリマーを鋳型の中央に置くステップと、ブローピンを用いてポリマーを鋳型の壁に押し付けて膨張させるステップと、該生成物を冷却により固化させるステップとを含む。ブロー成形には一般的な3つのタイプ：押出ブロー成形、射出ブロー成形、およびストレッチブロー成形がある。押出できないポリマーを加工するためには、射出ブロー成形を使用できる。ストレッチブロー成形は、ブローが困難な結晶性および結晶化し得るポリマー、例えばポリプロピレンに使用できる。ポリマーのブロー成形は、参照によってその全体が本明細書に援用される、Norman C.Lee, "Understanding Blow Molding, "Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio(2000)に記載されている。

30

【 0 2 2 1 】

次の実施例は、本発明の実施形態を例示するために示す。全ての数値はおおよそである。数値域が与えられるとき、標準範囲外の実施形態は本発明の範囲になお当てはまるものが理解されるべきである。各実施例で述べられる具体的な詳細事項は、本発明の必要な特徴として解釈されるべきではない。

40

【 実施例 】

【 0 2 2 2 】

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：

サンプル 1 ~ 4 および A ~ C について GPC 法

160 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

50

ビタルシェーカーを用いて160 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 に設定された加熱針を用いて1mg/mlに希釈する。

【0223】

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。2.0ml/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 に加熱された3つのPlgel 10マイクロメーター(μm) Mixed B 300mm×7.5mmカラムを通して300ppm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 に設定し、ネブライザーを165 に設定し、および窒素流量を60~80psi(400~600kPa) N₂の圧で1.8SLMに設定したPolymer Labs ELS 1000 Detectorを用いる。ポリマーサンプルを160 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ニードルを用いて250μl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。

10

【0224】

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(0.66mg/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。累積プロフィールの分析導関数は、そのポリマーの短鎖分枝分布を反映する。

20

【0225】

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。

30

【0226】

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。50ml/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3~10mgの物質を6mm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50mg)に入れ、次いで圧着する。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロフィールで検討する。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。

40

【0227】

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

50

熱流量 (W/g) における最大値として測定される。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。

【0228】

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、200ppm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 μ lであり、そして流量は1.0ml/分である。

10

【0229】

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: $M_{\text{ポリエチレン}} = 0.431 (M_{\text{ポリスチレン}})^{0.7}$)。

20

【0230】

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。

【0231】

圧縮永久ひずみ

圧縮永久ひずみは、ASTMD 395に従って測定する。このサンプルは、総厚みが12.7mmに達するまで、3.2mm、2.0mmおよび0.25mmという厚みの25.4mm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12.7cm x 12.7cmの圧縮成形ブランクから切り出す: 190 で3分間ゼロ圧、その後190 で2分間86MPa、その後プレス内部で冷水を流しながら86MPaで冷却。

30

【0232】

密度

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

40

【0233】

屈曲/割線弾性率/貯蔵弾性率

サンプルは、ASTMD 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、ASTMD - 790に従って測定する。貯蔵弾性率はASTMD 5026-01または等価な技術に従って測定する。

【0234】

光学的特性

0.4mmの厚みのフィルムを、ホットプレス (Carver Model # 4095-4PR1001R) 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

50

レンシートの間において、190 で55 psi (380 kPa)で3分間、その後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。

【0235】

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

【0236】

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。

10

【0237】

内部の曇り(internal haze)は、ASTMD 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。

【0238】

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、ASTMD 1708微小引張試験片(microtensile 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。

20

【0239】

100%および300%のヒステリシスは、Instron(商標)装置でASTMD 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。全ての実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：

30

$$\text{回復\%} = (f_f - f_s) / f_f \times 100$$

ここで f_f は、循環荷重についてとったひずみであり、 f_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。

【0240】

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。

40

【0241】

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。

【0242】

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。

50

【0243】

TMA

熱機械的分析 (Thermal Mechanical Analysis) (針入温度) は、180 および 10 MPa 成形圧で 5 分間形成され、次いで風で急速冷却された、30 mm 直径 × 3.3 mm 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、TMA7 である。この試験では、1.5 mm の半径の先端を有するプローブ (P/N N519-0416) を、1 N 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 1 mm 針入した時、実験が終わる。

【0244】

DMA

動的機械分析 (Dynamic Mechanical Analysis) (DMA) は、180 で 10 MPa 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。

【0245】

1.5 mm のブランクをプレスして、32 × 12 mm の寸法のバーに切断する。そのサンプルを 10 mm (グリッパ間隔 L) ずつ隔てた固定具の間において両端でクランプして、-100 ~ 200 の逐次的温度段階 (1 段階あたり 5) 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。

【0246】

10 g 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、グリッパ間隔 L 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、最高温度か、または固定具の間の隙間が 65 mm に達した時に終わる。

【0247】

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 / 2.16 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 / 10 kg に従って測定する。

【0248】

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.; Knobloch, 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 の冷却速度で 20 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 の速度で 20 から 120 へ溶出溶媒 (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出することによって、ATREF のクロマトグラフィー曲線を作成する。

【0249】

 ^{13}C NMR 分析

サンプルは、10 mm の NMR チューブ中で 0.4 g 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 3 g を添加することに

10

20

30

40

50

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 に加熱することによって溶解して、均質化する。100.5 MHz という¹³Cの共振周波数に相当する、JEOL Eclipse (商標) 400 MHz 分光計、またはVarian Unity Plus (商標) 400 MHz 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25,000 Hz であり、最小のファイルサイズは32 Kのデータポイントである。このサンプルは、10 mmの広帯域プローブ中で130 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。

【0250】

TREFによるポリマー分画

大規模なTREF分画は、160 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15~20 g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、0.028" (0.7 mm) 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) 混合物をバックした3インチ×4フィート (7.6 cm×12 cm) 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。

【0251】

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、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。

【0252】

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一軸に延伸する。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。

【0253】

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 C_{6-9} 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。

【0254】

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。

10

【0255】

触媒 (B1) の調製は、以下のとおり行う。

【0256】

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)。

【0257】

b) 1,2-ビス-(3,5-ジ-t-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の調製

20

(1-メチルエチル) (2-ヒドロキシ-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミン (605 mg、2.2ミリモル) 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。

【0258】

触媒 (B2) の調製は以下のとおり行う。

【0259】

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(t-ブチル)フェニル)イミンの調製

30

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-t-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 x 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。

【0260】

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(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジルの調製

40

(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(t-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。

【0261】

共触媒 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 $Li[B(C_6F_5)_4]$ の反応によって調製される、

50

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。

【0262】

共触媒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。

【0263】

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(t-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-t-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(t-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(t-ブチル)シロキシド)(SA18)、エチル亜鉛(2,6-ジフェニルフェノキシド)(SA19)およびエチル亜鉛(t-ブトキシド)(SA20)が挙げられる。

【0264】

実施例1-4、比較例A^{*}-C^{*}

一般的なハイスルーブ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ブ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。

10

20

30

40

50

【0265】

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。

【0266】

【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)	M_n	M_w/M_n	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
0*	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 二峰性分子量分布

10

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。

20

【0267】

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：

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の融点 (T_m) を示す。対応するCRYSTAF曲線は、34.5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である。

【0268】

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である。

30

【0269】

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である。

【0270】

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の融点 (T_m) を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、30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である。

40

【0271】

比較AのDSC曲線は、86.7 J/gの融解熱で90.0の融点 (T_m) を示す。対応するCRYSTAF曲線は、48.5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である。

【0272】

50

比較例 B^{*} の D S C 曲線は、237.0 J/g の融解熱で 129.8 の融点 (T_m) を示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、82.4 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。D S C T_m と T c r y s t a f との間の相違は 47.4 である。

【0273】

比較例 C^{*} の D S C 曲線は、143.0 J/g の融解熱で 125.3 の融点 (T_m) を示す。対応する C R Y S T A F 曲線は、34.7 パーセントのピーク面積で 81.8 で最高のピークを、そして 52.4 でより低い結晶ピークを示す。この 2 つのピークの間分離は、高結晶性および低結晶性のポリマーの存在と一致する。D S C T_m と T c r y s t a f との間の相違は 43.5 である。

10

【0274】

実施例 5 - 19、比較例 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。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil Chemical Company から入手可能な Isopar (商標) E)、エチレン 2.70 lbs/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) と合わせて、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あわせ、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剤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。

20

30

【0275】

【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	C8H16 kg/時 間	溶媒 kg/時 間	H2 sccm ¹	T °C	触媒 Al ² ppm	触媒 A1 流量 kg/時 間	触媒 B 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	[C2H4]/ [DEZ] ⁴	ポリマ ー生成 速度 ⁵ kg/時 間	変換 % ⁶	固体 %	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	1.6.0

* 比較、本発明の例ではない
¹ 標準 cm³/分
² [N-(2,6-ジ(1-チロニル)フェニル)アミド] (2-イソプロピルフェニル) (α-ナフレン-2-ジイル (6-ヒドロキシ-2-ジイル) リン)] ハロゲン化チロニル
³ ビス-(1-(2-チロニル)フェニル) (2-チロニル-3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル) イミド] ジルコニウムヘキサンジール
⁴ 反応装置中のモ比
⁵ ポリマー生成速度
⁶ 反応装置中のモノ変換パーセント
⁷ 効率、Mのgあたりのポリマーのkgであって、ここで M(g)=Hf(g)+Z(g)である。

10

20

【 0 2 7 6 】

【表 3】

表 3 例示的なポリマーの特性

実施例	密度 (g/cm ³)	l ₂	l ₁₀	l ₁₀ /l 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 ピーク面積 (パーセント)
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	96
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	109600	53300	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	129600	28700	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

30

40

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：

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 (Tm) 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 Tm と Tcrystaf との間のは 72.0 である。

【 0 2 7 7 】

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 (

50

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}との間の差は71.0である。

【0278】

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}との間の差は72.1である。

【0279】

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}との間の差は43.4である。

10

【0280】

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}との間の差は43.8である。

【0281】

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}との間の差は74.7である。

20

【0282】

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}との間の差は74.1である。

【0283】

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}との間の差は83.2である。

30

【0284】

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}との間の差は84.4である。

【0285】

実施例14のポリマーのDSC曲線は、127.9 J/gの融解熱で120.8の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、72.9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。DSC T_mとT_{crystaf}との間の差は47.9である。

40

【0286】

実施例15のポリマーのDSC曲線は、36.2 J/gの融解熱で114.3の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、32.3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。DSC T_mとT_{crystaf}との間の差は82.0である。

【0287】

実施例16のポリマーのDSC曲線は、44.9 J/gの融解熱で116.6の融点

50

(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、48.0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。DSC T_m とTcrystafとの間の差は68.6である。

【0288】

実施例17のポリマーについてのDSC曲線は、47.0 J/gの融解熱で116.0の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、56.8パーセントのピーク面積で43.1で最高のピークを示す。DSC T_m とTcrystafとの間の差は72.9である。

【0289】

実施例18のポリマーについてのDSC曲線は、141.8 J/gという融解熱で120.5の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、70.0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。DSC T_m とTcrystafとの間の差は50.5である。

【0290】

実施例19のポリマーのDSC曲線は、174.8 J/gの融解熱で124.8の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、79.9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。DSC T_m とTcrystafとの間の差は45.0である。

【0291】

比較例D^{*}のポリマーについてのDSC曲線は、31.6 J/gの融解熱で37.3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。これらの値の両方とも、低密度である樹脂と一致する。DSC T_m とTcrystafとの間の差は7.3である。

【0292】

比較例E^{*}のポリマーについてのDSC曲線は、179.3 J/gの融解熱で124.0の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、79.3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。DSC T_m とTcrystafとの間の差は44.6である。

【0293】

比較例F^{*}のポリマーについてのDSC曲線は、90.4 J/gの融解熱で124.8の融点(T_m)を有するピークを示す。対応するCRYSTAF曲線は、77.6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。DSC T_m とTcrystafとの間の差は47.2である。

【0294】

物理的特性試験

ポリマーサンプルは、物理的特性、例えば、TMA温度試験によって証明されるような高温耐性、ペレットブロック強度、高温回復、高温圧縮永久ひずみ、および貯蔵弾性率 $G'(25)$ / $G'(100)$ 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、比較例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、比較例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、比較例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

10

20

30

40

50

物)。結果は表4に示す。

【0295】

【表4】

表4 高温機械的特性

実施例	TMA-1mm 針入 (°C)	ハレットロック強度 lb/ft ² (kPa)	G' (25°C)/G' (100°C)	300% ひずみ 回復 (80°C) (パーセント)	圧縮永久 ひずみ (70°C) (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

表4では、比較例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1mm針入温度であるが、実施例5～9は、100 以上の1mm針入温度を有する。さらに実施例10～19は全てが、85 より大きい1mm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 より大きい1mm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。比較例J*（市販のSEBS）は、約107 という良好な1mm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。

【0296】

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 ）/G'（100 ）を示すが、物理的混合物（比較例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（比較例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成される二次加工品は、広範な温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温度独立性のこの特徴は、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。

【0297】

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例F*および比較例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。

10

【0298】

本発明のポリマーの高温（70）圧縮永久ひずみは一般的に良好であって、このことは一般的に約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、比較例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。

【0299】

【表5】

20

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 (%) 1	引張強度 (MPa)	破断点伸度 (%)	磨耗：容積減少 (mm3)	張力切り欠き引裂強度 (mJ)	100% ひずみ回復 21℃ (パーセント)	300% ひずみ回復 21℃ (パーセント)	150% ひずみでの収縮応力 (kPa)	圧縮永久ひずみ 21℃ (パーセント)	50% 歪みでの応力緩和 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	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1 51cm/分で試験

2 38℃で12時間測定

30

40

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、ISO4649に従って試験した場合、極めて良好な耐磨耗性を有することが示され得、これは一般的に、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磨耗性を示す。

【0300】

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的に、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、3000

50

m J 程度の高さ、または 5 0 0 0 m J 程度の高さであってさえよい。比較ポリマーは一般的に、7 5 0 m J 以下の引裂強度を有する。

【0301】

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 1 5 0 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。比較例 F*、G* および H* は、4 0 0 k P a 以下という 1 5 0 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、5 0 0 k P a（実施例 1 1）から約 1 1 0 0 k P a（実施例 1 7）程度の高さという 1 5 0 パーセントひずみでの収縮応力値を有する。1 5 0 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、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。

10

【0302】

表 5 によってまた、応力緩和（5 0 パーセントひずみ）がまた、例えば、比較例 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の意味する。

【0303】

光学的試験

20

【0304】

【表 6】

表 6 ポリマーの光学特性

実施例	内部のくもり (パーセント)	透明度 (パーセント)	45° 光沢 (パーセント)
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

30

40

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。

50

【0305】

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例 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、合わ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 において一晩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。

10

【0306】

次いで 350 mL 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 で一晩減圧下で乾燥させる。

20

【0307】

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 で一晩減圧乾燥する。結果は表 7 に含まれる。

【0308】

【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 (%)	C ₈ エイマ ¹ -セト ¹	ヘキサン可溶性 (g)	ヘキサン可溶性 (%)	C ₈ エイマ ¹ -セト ¹	残留 C ₈ エイマ ¹ -セト 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

30

追加のポリマー実施例 19 A - F、連続溶液重合、触媒 A 1 / B 2 + D E Z

連続溶液重合は、コンピューター制御完全混合反応装置で行う。精製混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil Chemical Company 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、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 27 ガロンの反応装置に供給する。この反応装置への供給物は、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、反応装置に入れる前、グリコール冷却熱交換器の使用によって制御する。触媒成分溶液を、ポンプおよびマスフロー計を用いて測定する。反応装置を 550 psig で液体を満たして反応させる。反応装置を出るときに、水および添加剤をポリマー溶液に注入する。水は触媒を加水分解して、重合反応を停止させる。2 段階脱揮発に備えて、反応装置後溶液を次いで加熱する。溶媒および未反応モノマーは、脱揮発工程中に除去される。ポリマー溶融物は水中ペレット切断のために、ダイヘポンプ送りされる。

40

【0309】

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特性を表 9 A および表 9 B に与える。

【0310】

【表 8】

表 8 ポリマー 重合条件

実施例	C ₂ H ₄ lb/時	C ₃ H ₆ lb/時	溶媒 lb/時	H ₂ scan ¹	T °C	触媒 Al ² 濃 度 ppm	触媒 Al 流 量 lb/時	触媒 B ² 濃 度 ppm	触媒 B ² 流 量 lb/時	DEZ 濃度 wt%	DEZ α- lb/ 時	共触媒 1 濃度 ppm	共触媒 1 流量 kg/時 間	共触媒 2 濃度 ppm	共触媒 2 流量 kg/時 間	ホ ¹ ラ- 中の [Zn] ⁴ ppm	ホ ¹ ラ- 速度 ⁵ lb/時	転比 ⁶ %	ホ ¹ ラ- 重量 %	効率 ⁷
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
19k	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-メチルフェニル)フェニル]ピストン(2-イソプロピル)DE²フェニル(α-ナフチル-2-ジアル(6-ヒル)ン-2-ジアル)メチル]ハニカミン³フェル
³ ビス(1-(2-メチルフェニル)エチル)(2-メチル-3,5-ジ(ヒル)フェニル)イソプロピルエチル
⁴ マシラスによって計算した最終生成物における ppm
⁵ ホ¹ラ-製造速度
⁶ 反応装置内でのフェル変換の重量パーセント
⁷ 効率、kg ホ¹ラ-/時、ここで gM=gHf+gZ

10

【0311】

【表 9 A】

表 9 A ポリマーの物理的特性

ホ ¹ ラ- 実施例 番号	密度 (g/cc)	l ₂	l ₁₀	l ₁₀ /l ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	融解熱 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF ⁴ の面積 (重量%) (wt%)
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	-	-	-

20

【0312】

【表 9 B】

表 9 B 例示的ポリマーの平均ブロックインデックス

実施例	Zn/C ₂ ²	平均 BI
ホ ¹ ラ- F	0	0
ホ ¹ ラ- 8	0.56	0.59
ホ ¹ ラ- 19a	1.3	0.62
ホ ¹ ラ- 5	2.4	0.52
ホ ¹ ラ- 19b	0.56	0.54
ホ ¹ ラ- 19h	3.15	0.59

1. 各種ホ¹ラ-のブロック化¹の測定および計算に関する追加情報は、Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al. の名前で 2006 年 3 月 15 日に公開され、Dow Global Technologies Inc. に譲渡された、“Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers” という題名の米国特許出願第(半明時に挿入)号に開示されており、その開示はその全体が参照によって本明細書に援用される。
 2. Zn/C₂²*1000=(Zn 供給流量 *Zn 濃度 /1000000/Zn の M_n)/(総フェル供給流量 *(1-フェル変換率)/フェルの M_n)*1000。「Zn/C₂²*1000」の「Zn」が、重合工程で使用されたジフェル供給(「DEZ」)中の亜鉛の量を指し、「C₂」が重合工程で使用されたフェルの量を指すことに注目する。

30

ポリマー実施例 20 ~ 25 および比較例 A ** ~ E **

主鎖のブロック化構造が同じタイプのセグメントの物理的ブレンドとどのように異なって機能するかを示すために、異なる程度のソフトセグメント対ハードセグメントの重量比を有する各種のマルチブロックコポリマーを、同様のソフト対ハードセグメント比のメタロセンポリマーおよびチーグラナッタ製造ポリマーの物理的ブレンドと比較する。永久圧縮ひずみ、耐摩耗性を含む各種の物理的特性を改善することができる。低い Shore 硬度値を維持することは、ガasket およびクロージャーを形成するのに特に有用である。カルボン酸コポリマーおよび/またはアミドスリッ剤の添加は、これらの性能特性の一部を向上させる。

40

【0313】

【表 10】

表 10

ホ ー マ- 実施例	メルトインデックス, g/10 min	全密度, g/cm ³	ソフトモジュール/ ハードモジュール比	ホ ー マ- 中の垂鉛 ppm
20	1	0.877	70/30	250
21	1	0.877	70/30	188
22	1	0.877	70/30	88
23	5	0.877	70/30	500
24	1	0.866	85/15	250
25	1	0.893	50/50	> 500
A**	39.2	14.2	70/30	20.9
B**	71.8	17.7	50/50	34.7
C**	13.4	18.2	NA	21.4
D**	11.0	11.7	NA	23.0
E**	51.0	31.2	NA	44.9

NA= 適用 せず

**=比較例

A=ENGAGE (登録商標)*8842(1 メルトインデックス、0.857g/cm³、約 8.3 の I10/12、メロセン)/DOWLEX (登録商標)*2042 (7.7 メルトインデックス、0.93g/cm³、チークレーナッタ)

B=ENGAGE (登録商標)*8842/DOWLEX (登録商標)*2042 フロット

C=AFFINITY (登録商標)*8100(1 メルトインデックス、0.87g/cm³、M_w/M_n 約 2、メロセン)D=AFFINITY (登録商標)*8200(5 メルトインデックス、0.87g/cm³、メロセン)E=AFFINITY (登録商標)*PF 1140(1.6 メルトインデックス、0.8965g/cm³、メロセン)

*The Dow Chemical Co. の登録商標

全てのホ ー マ- はエチレン/1-オクテンホ ー マ- である

10

20

【 0 3 1 4 】

【表 11】

表 11

実施例	曲げ弾性率 (Mpa)	引張 エラストマー (Mpa)	トウゲ-引裂 (N/mm)	永久圧縮 ひずみ (23℃ 72 時間)	永久圧縮 ひずみ (70℃ 24 時間)	硬度 シア A 15 秒	硬度 シア D 15 秒	摩耗 DIN (mm ³)	密度 (g/cc)
20	24.3	19.3	28.0	14.4	39.1	77.3	22.7	51.2	0.8785
21	24.6	19.4	28.3	14.0	35.6	76.4	22.8	48.3	0.8786
22	21.2	18.5	24.3	17.6	44.4	74.9	21.8	54.1	0.8775
23	18.7	12.1	27.4	16.9	51.3	72.7	19.2	98.5	0.8768
24	8.4	14.8	19.1	18.5	59.1	56.5	12.7	151.0	0.8653
25	57.8	24.0	40.4	15.0	33.7	89.5	32.5	31.3	0.8915
A**	39.2	14.2	20.9	32.8	76.6	72.9	21.3	213.8	0.879
B**	71.8	17.7	34.7	26.9	60.1	89.0	32.3	102.6	0.8919
C**	13.4	18.2	21.4	39.2	98.1	73.1	21.1	107.5	0.873
D**	11.0	11.7	23.0	39.2	88.9	70.7	18.9	208.8	0.8719
E**	51.0	31.2	44.9	30.4	78.8	91.6	37.8	18.8	0.8955

30

40

50

ポリマーブレンド組成物の実施例

実施例 26 - 28 のエチレン/ - オレフィン共重合体および少なくとも 1 つの他のポリマーを含むポリマーブレンド組成物を調製して、特性について評価および試験した。実施例 26 - 28 のエチレン/ - オレフィン共重合体は、本明細書に記載したのと同様の手順に従って作製した。これらのエチレン/ - オレフィン共重合体のメルトインデックスおよび全体の密度を下に示す：

実施例番号 全密度

ポリマー実施例

下の方法を使用してブレンドの特性を決定した：

100% 弾性率、MPa ISO 37 Type 1 (1994) に従って、メガパスカルで測定した、500 MPa mm/分のクロスヘッド速度での、100% 伸長での弾性率

UTS、MPa ISO 37 Type 1 (1994) に従って、メガパスカルで測定した、500mm/分のクロスヘッド速度での、最大引張強度

Ult Elong % ISO 37 Type 1 (1994) により、500mm/分のクロスヘッド速度での、最大伸度パーセント

引裂強度、kN/m ISO 34 Method B (1994) に従って、kN/mで測定した、500mm/分のクロスヘッド速度での、引裂強度

硬度 ISO 868 (1985) に従って、15秒、室温(23)にて測定した Shore Aデュロメータ硬度

永久圧縮ひずみ、% ISO 815 Type A, plied sample (1991) による、パーセンテージとして測定した、125、70時間での永久圧縮ひずみ

オイル膨潤、wt % ISO 1817 (1999) による、重量パーセントで測定した、IRM 903 オイルを使用する125、70時間でのオイル膨潤

ゲル含量 % 刻んだ(1mm)ペレット約1gを23のシクロヘキサン約100gに48時間浸漬して、乾燥させた残渣を秤量し、次にゴム以外のシクロヘキサンに溶解する成分、例えばエクステンダオイル、抗酸化剤、光安定剤などの重量を引くことによって測定した、ゲル含量、または架橋EPDMのパーセント

剪断粘度 見かけの粘度は、500sec⁻¹の見かけの剪断速度にて、ASTM D-3835 (1996) により、15x1mmのキャピラリーダイを用いて、230にて測定した。

【0315】

【表12】

表12 例示的なポリマーブレンドのポリマー特性

ブレンド組成	22時間の永久圧縮ひずみ -23℃(73°F)	22時間の永久圧縮ひずみ -70℃(158°F)	COF (金属での)- 動的	COF (金属での)- 静的	密度 -40時間 @B-3833	硬度 (ショア A)	平均伸度 (%)
比較樹脂							
EVA	25.8	ND	0.63	0.96	0.9312	80.2	619
Septon(登録商標)8006	8.2	29.3%	ND	ND	ND	ND	ND
Kraton G 1562	12.7	98.4%	ND	ND	ND	ND	ND
Nexprene(登録商標)9055	17.6	26.4%	ND	ND	ND	ND	ND
Engage(登録商標)8770	23.9	ND	ND	ND	0.8850	86.0	ND
Engage(登録商標)8100	20.1	84.7%	ND	ND	0.8790	62.0	ND
Affinity(登録商標)SM 1300	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ポリマーブレンド組成物を含有するエチレン/α-olefin共重合体	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
83.33%ポリマー実施例 28/14.67%ポリマー実施例 26/2.00% Kemamide E Ultra	30.5	59.8%	2.00	2.00	0.8786	76.8	1280
27.93%ポリマー実施例 26 / 70.70% LLDPE 2517 / 2.00% Kemamide E Ultra	43.4	ND	0.29	0.46	0.9057	85.2	900
98.00%ポリマー実施例 28 / 2.00% E	28.2	64.2%	2.00	2.00	0.8766	76.6	249
89.00%ポリマー実施例 28 / 09.00% Elvax (登録商標)6500 / 2.00% E	29.4	63.9%	2.00	2.00	0.8829	69.2	1126
89.00%ポリマー実施例 28 / 09.00% Elvax (登録商標)750 / 2.00% E	28.6	61.0%	2.00	2.00	0.8827	72.6	1087
83.30%ポリマー実施例 28 / 14.70% Versify(商標)DE330 0.01 / 2.00%	28.5	67.3%	2.00	2.00	0.8768	75.4	ND
68.60%ポリマー実施例 28 29.40% Versify(商標) DE 3300.01 / 2.00% E	36.6	72.9%	2.00	2.00	0.8755	71.8	996
83.30%ポリマー実施例 28 / 14.70% Versify(商標)DE3300.01 / 2.00% E	28.4	63.4%	1.87	2.00	0.8798	76.2	495
68.60%ポリマー実施例 28 / 29.40% Versify(商標)DE3300.01 / 2.00% E	30.5	65.4%	1.59	1.85	0.8817	83.2	366

29.40% ポリマー実施例 28 / 68.60% LDPE 722 / 2.00% E	39.6	72.6%	0.29	0.41	0.9066	84.4	698
49.00% ポリマー実施例 28 / 49.00% LDPE 722 / 2.00% E	36.6	68.0%	0.56	0.73	0.8982	80.8	788
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% LDPE 722 / 2.00% E	34.8	65.0%	1.19	1.51	0.8899	80.0	661
55.76% ポリマー実施例 27 / 42.24% LLDPE 2517 / 2.00% E	37.0	61.5%	0.91	1.30	0.8947	79.0	973
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% Septon (登録商標) 4055 / 2.00% E	ND	51.5%	2.00	2.00	0.8864	70.6	828
75.65% ポリマー実施例 28 / 13.35% Versify(商標) 3000.01 / 09.00% Elvax (登録商標) 6500 / 2.00% E	27.3	65.8%	2.00	2.00	0.8849	73.4	522
75.65% ポリマー実施例 28 / 13.35% Versify(商標) 3000.01 / 09.00% Elvax(登録商標) 750 / 2.00% E	25.1	63.9%	2.00	2.00	0.8841	75.4	590
43.80% ポリマー実施例 26 / 29.20% Septon(登録商標) 4055 / 25.00% Affinity(登録商標) GA 1950 / 2.00% E	27.9	ND	2.00	2.00	0.8860	70.4	731
43.80% ポリマー実施例 26 / 29.20% Septon(登録商標) 8006 / 25.00% Affinity(登録商標) GA 1950 / 2.00% E	27.5	ND	2.00	2.00	0.8894	67.4	ND
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% DMDA-8007 / 2.00% E	46.8	ND	0.77	1.02	0.8897	82.6	333
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% hPP H700-12 / 2.00% E	37.0	78.2%	1.17	1.74	0.8846	79.2	158
88.20% ポリマー実施例 28 / 09.80% hPP H700-12 / 2.00% E	28.1	62.3%	1.99	2.00	0.8800	71.6	787
71.52% ポリマー実施例 26 / 26.48% DMDA-8965 / 2.00% E	42.7	ND	0.87	1.33	0.8966	81.6	885
75.65% ポリマー実施例 28 / 13.35% Versify(商標) 3000.01 / 2.00% E	25.1	ND	1.90	1.97	0.8834	75.8	518
48.00% ポリマー実施例 28 / 48.00% LDPE 722 / 4.00% MB-50-002	ND	ND	1.63	1.82	ND	ND	ND
98.00% AFFINITY(登録商標) SM 1300G / 2.00% E	21.4	ND	0.58	0.94	0.9050	77.4	835
98.00% Elvax(登録商標) 6500 / 2.00% E	25.8	ND	0.63	0.96	0.9312	80.2	619
68.60% ポリマー実施例 26 / 29.40% Septon(登録商標) 4055 / 2.00% E	ND	ND	2.00	2.00	0.8865	72.2	689
49.80% ポリマー実施例 26 / 33.20% Septon(登録商標) 4055 / 15.00% Affinity(登録商標) GA / 1950 / 2.00% E	ND	ND	2.00	2.00	0.8870	71.4	696

ND=未定

10

20

【 0 3 1 6 】

【 表 1 3 】

表 13 例示的なポリマーブレンドのポリマー特性

ブレンド組成	平均調節ゲージ長1 (インチ)	平均調節ゲージ長2 (インチ)	平均 Off 降伏荷重 (ポンド)	100% 弾性率	300% 弾性率	平均厚さ (インチ)	平均極限 (Psi)	平均幅 (インチ)	平均降伏ひずみ (%)	平均降伏強度 (Psi)
比較樹脂										
EVA	1.00	2.50	17.18	876	296	0.109	1377	0.25	8.56	628
Septon(登録商標) 8006										
Kraton G 1562										
Nexprene(登録商標) 9055										
Engage(登録商標) 8770										
Engage(登録商標) 8100										
Affinity(登録商標) SM 1300										
ポリマーブレンド組成物を含有するエチレン/α-olefin共重合体										
83.33% ポリマー実施例 28 / 14.67% ポリマー実施例 26 / 2.00% E	1.00	2.50	6.60	1236	529	0.121	569	0.25	8.06	218
27.93% ポリマー実施例 26 / 70.70% LLDPE2517 / 2.00% E	1.00	2.50	22.44	877	282	0.111	1830	0.25	6.72	805
98.00% ポリマー実施例 28 / 2.00% E	1.00	2.50	6.42	1226	523	0.117	433	0.25	8.07	269
89.00% ポリマー実施例 28 / 09.00% Elvax(登録商標) 6500 / 2.00% E	1.00	2.50	6.16	387	145	0.111	497	0.25	7.93	221
89.00% ポリマー実施例 28 / 09.00% Elvax(登録商標) 750 / 2.00% E	1.00	2.50	5.94	394	145	0.107	488	0.25	6.90	221
83.30% ポリマー実施例 28 / 14.70% Versify(商標) DE 3300.01 / 2.00% E	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% Versify(商標) DE 3300.01 / 2.00% E	1.00	2.50	6.18	1181	441	0.112	332	0.25	6.99	220
83.30% ポリマー実施例 28 / 14.70% Versify(商標) DE 3300.01 / 2.00% E	1.00	2.50	7.30	1471	635	0.111	401	0.25	8.03	262
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% Versify(商標) DE 3300.01 / 2.00% E	1.00	2.50	9.02	1805	766	0.11	451	0.25	8.48	328
29.40% ポリマー実施例 28 / 68.60% LDPE 722 / 2.00% E	1.00	2.50	21.88	3813	1351	0.109	918	0.25	7.04	802

30

40

49.00% ポリマー実施例 28 / 49.00% LDPE 722 / 2.00% E	1.00	2.50	16.00	2886	1036	0.111	808	0.25	7.16	574
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% LDPE 722 / 2.00% E	1.00	2.50	10.40	1991	762	0.111	499	0.25	7.41	374
55.76% ポリマー実施例 27 / 42.24% LLDPE 2517 / 2.00% E	1.00	2.50	13.74	619	206	0.114	1218	0.25	7.60	481
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% Septon(登録商標) 4055 / 2.00% E	1.00	2.50	4.70	318	137	0.118	1251	0.25	6.02	159
75.65% ポリマー実施例 28 / 13.35% Versify(商標) 3000.01 / 09.00% Elvax(登録商標) 6500 / 2.00% E	1.00	2.50	8.02	485	168	0.18	384	0.25	8.20	296
75.65% ポリマー実施例 28 / 13.35% Versify(商標) 3000.01 / 09.00% Elvax(登録商標) 750 / 2.00% E	1.00	2.50	7.84	471	169	0.113	440	0.25	7.15	278
43.80% ポリマー実施例 26 / 29.20% Septon(登録商標) 4055 / 25.00% Affinity(登録商標) GA 1950 / 2.00% E	1.00	2.50	5.02	302	137	0.121	1364	0.25	5.89	167
43.80% ポリマー実施例 26 / 29.20% Septon(登録商標) 8006 / 25.00% Affinity(登録商標) GA 1950 / 2.00% E	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% DMDA-8007 / 2.00% E	1.00	2.50	15.08	682	223	0.11	567	0.25	7.02	551
68.60% ポリマー実施例 28 / 29.40% hPP H700-12 / 2.00% E	1.00	2.50	10.98	567	0	0.113	460	0.25	7.76	389
88.20% ポリマー実施例 28 / 09.80% hPP H700-12 / 2.00% E	1.00	2.50	5.76	407	151	0.109	398	0.25	5.77	212
71.52% ポリマー実施例 26 / 26.48% DMDA-8965 / 2.00% E	1.00	2.50	14.44	676	257	0.12	1721	0.25	7.36	482
75.65% ポリマー実施例 28 / 13.35% Versify(商標) 3000.01 / 2.00% E	1.00	2.50	7.54	472	169	0.11	463	0.25	7.03	275
48.00% ポリマー実施例 28 / 48.00% LDPE 722 / 4.00% MB-50-002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
98.00% AFFINITY(登録商標) SM 1300G / 2.00% E	1.00	2.50	18.22	939	295	0.107	1566	0.25	7.65	682
98.00% Elvax(登録商標) 6500 / 2.00% E	1.00	2.50	17.18	876	296	0.109	1377	0.25	8.56	628
68.60% ポリマー実施例 26 / 29.40% Septon(登録商標) 4055 / 2.00% E	1.00	2.50	5.52	337	162	0.124	1615	0.25	7.69	178
49.80% ポリマー実施例 26 / 33.20% Septon(登録商標) 4055 / 15.00% Affinity(登録商標) GA / 1950 / 2.00% E	1.00	2.50	4.72	316	149	0.12	1435	0.25	6.13	158

ND=未定

10

20

30

40

50

表 1 2 および 1 3 に示したデータからわかるように、永久圧縮ひずみ、耐摩耗性を含む各種の物理的特性が改善されると同時に、少なくとも1つのエチレン / オレフィン共重合体を含むポリマーブレンドでの低い Shore 硬度値が維持された。そのような特性は、本明細書で提供するガスケットおよびクロージャーを形成するのに特に有用である。

【0317】

カルボン酸コポリマーおよび / またはアミドスリップ剤の添加は、これらの性能特性の一部を向上させる。

【0318】

別の改善は、さらに耐穿孔性の表面である。顕微鏡および金属プローブを使用すると、一連のクロージャーライナーで表面の耐穿孔性が観察される。(Surlyn(商標) 1702 に含有される) クロージャーライナーの表面は、プローブがライナーに約 4 ミル針入するまで破れない。反対に、配合物中にエチレン / カルボン酸を含まないクロージャーライナーの表面は、針入時ほばすぐに破れる。

【0319】

エチレン / カルボン酸コポリマーを含有するライナーの表面は常時、偏光に異なるように反応して、表面がより結晶性であるおよび / またはより配向していることを示しており ; そのいずれもより耐穿孔性の表面を生じる。これらの成分の添加は、向上したスリップ性能およびより耐穿孔性の表面薄層のために、ライナーの「ストリングング (stringing) 」およびスカフティング (scuffing) 」耐性を改善する。

【0320】

本発明を制限された数の実施形態に関して説明したが、一実施形態の具体的な特徴を本発明の他の実施形態に帰すべきではない。いずれの一実施形態も本発明の全ての態様を代表するものではない。ある実施形態では、組成物または方法は、本明細書で言及していない多数の化合物およびステップを含みうる。他の実施形態では、組成物および方法は、本明細書で列挙されないいずれの化合物およびステップも含まないが、実質的に含まない。説明した実施形態からの変形形態および変更形態が存在する。最後に、本明細書で開示したいずれの数も、その数を説明するのに「約 (about) 」または「おおよそ (approximately) 」という語が使用されるかどうかにかかわらず、おおよそを意味するとして解釈すべきである。添付請求項は、本発明の範囲に含まれる全ての変形形態および変形形態を対象とするものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 3 2 1 】

【図 1】従来のランダムコポリマー（丸で示す）およびチーグラ-ナッタコポリマー（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）の融点 / 密度関係を示す。

【図 2】各種のポリマーの D S C 溶融エンタルピーの関数としての、デルタ D S C - C R Y S T A F のプロットを示す。ひし形は、ランダムエチレン / オクテンコポリマーを示す；正方形は、ポリマー実施例 1 ~ 4 を示す；三角は、ポリマー実施例 5 ~ 9 を示す；そして丸は、ポリマー実施例 10 ~ 19 を示す。記号「X」は、ポリマー実施例 A* ~ F* を示す。

【図 3】本発明の共重合体（正方形および丸によって示す）および従来のランダムコポリマー（各種の D o w A F F I N I T Y（登録商標）ポリマーである、三角形によって示す）を含む非配向性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。正方形は、本発明のエチレン / プテンコポリマーを示す；そして丸は、本発明のエチレン / オクテンコポリマーを示す。

10

【図 4】実施例 5（丸によって示す）および比較例 E* および F*（記号「X」によって示す）のポリマーの画分の T R E F 溶出温度に対する、T R E F 分画エチレン / 1 - オクテンコポリマー画分のオクタン含量のプロットである。ひし形は、従来のエチレン / オクテンコポリマーを示す。

【図 5】実施例 5（曲線 1）および比較例 F*（曲線 2）のポリマーの画分の T R E F 溶出温度に対する、T R E F 分画エチレン / 1 - オクテンコポリマー画分のオクタン含量のプロットである。正方形は、比較例 F* を示す；そして三角は、実施例 5 を示す。

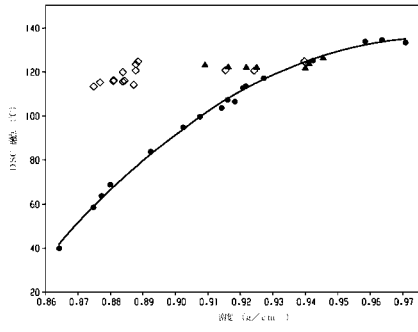
20

【図 6】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）についての、ならびに異なる量の可逆的連鎖移動剤を用いて作製した本発明の 2 つのエチレン / 1 - オクテンブロックコポリマー（曲線 1）についての、温度の関数としての貯蔵弾性率の \log のグラフである。

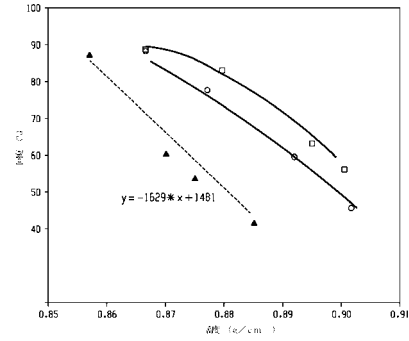
【図 7】ある公知のポリマーと比較した場合の、ある本発明のポリマー（ひし形によって示す）の T M A（1 mm）対屈曲弾性率のプロットを示す。三角は、各種の D o w V E R S I F Y（登録商標）ポリマーを示す；丸は、各種のランダムエチレン / スチレンコポリマーを示す；そして正方形は、各種の D o w A F F I N I T Y（登録商標）ポリマーを示す。

30

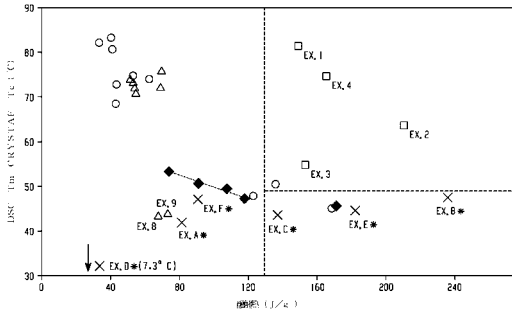
【 図 1 】



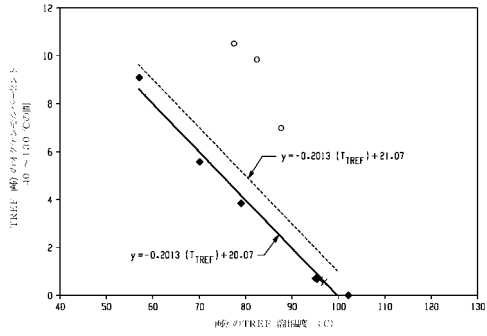
【 図 3 】



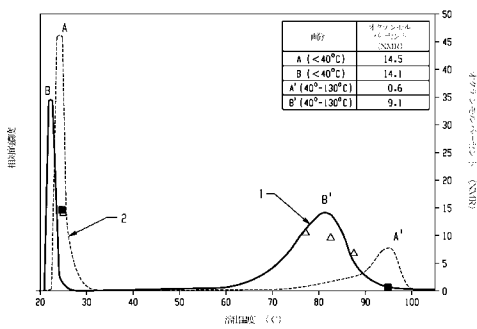
【 図 2 】



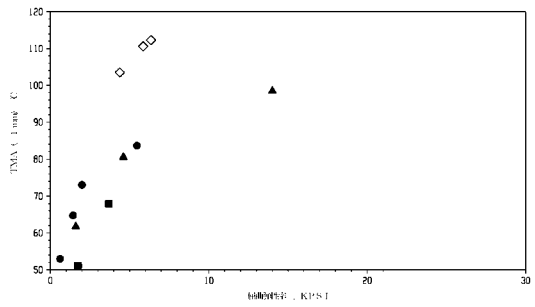
【 図 4 】



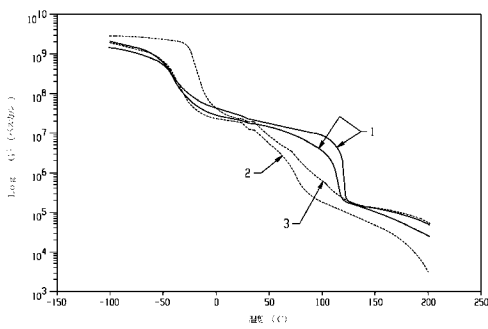
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2006/009501
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K3/10 B65D53/06 C08F297/08 C08F295/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K B65D C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/05731 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY; WHETTEN, ALAN, R; MARKOVICH, RONALD, P; HOEN) 12 February 1998 (1998-02-12) the whole document	1-54
A	EP 1 375 585 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD; IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD) 2 January 2004 (2004-01-02)	1-23,54
X	page 19; table 1 page 20; table 2 examples claims	24-35, 51-53
P,X	US 2005/176892 A1 (WEAVER LAURA B ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11) examples paragraph [0061]	1-23,54
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 18 July 2007		Date of mailing of the international search report 06/08/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Thomas, Dominik

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/US2006/009501

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/039314 A1 (MEHTA ASPY K [US] ET AL) 8 November 2001 (2001-11-08) paragraph [0005] paragraph [0009] paragraph [0024] paragraph [0185] paragraph [0189] paragraph [0193] examples paragraph [0216]	24-35, 51-53
X	TANEM B S ET AL: "Blends of single-site linear and branched polyethylene. I. Thermal characterisation" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 42, no. 12, June 2001 (2001-06), pages 5389-5399, XP004231005 ISSN: 0032-3861 table 1 Results and discussion figure 6	24-35, 51-53
X	EP 1 097 976 A2 (NITTO DENKO CORP [JP]) 9 May 2001 (2001-05-09) paragraph [0061] - paragraph [0063]; examples paragraph [0032] paragraph [0036]	24-35, 51-53
X	NITTA K ET AL: "Polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene) addition to polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) blends: morphology and mechanical properties" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 41, no. 18, August 2000 (2000-08), pages 6765-6771, XP004203536 ISSN: 0032-3861 the whole document	24-35, 51-53
X	US 2003/194575 A1 (TAU LI-MIN [US] ET AL) 16 October 2003 (2003-10-16) paragraph [0014]; figure 5	24-35, 51-53
P,X	WO 2005/090425 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; ARRIOLA DANIEL J [US]; CARNAHAN EDMU) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document	1-54

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2006/009501

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2005/090426 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; ARRIOLA DANIEL J [US]; CARNAHAN EDMU) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document -----	1-54
P,X	WO 2005/090427 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; ARRIOLA DANIEL J [US]; CARNAHAN EDMU) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document -----	1-54

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2006/009501**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2006 /009501

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23, 54

A gasket or a process for preparing a synthetic cork closure for a liquid container having at least a portion thereof coated with a gas impermeable polymer which comprises providing a synthetic cork closure and coating at least a portion thereof with a gas impermeable polymer, wherein the synthetic closure or the gasket comprises a composition comprising:

(A) about 80 to about 97.5 weight percent, based on the total weight of components (A), (B) and (C), of at least one ethylene/ α -olefin interpolymer;

2. claims: 24 - 53 (part a)

A polymer blend composition comprising:

(A) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer and (B) at least one other polymer, wherein the ethylene/ α -olefin interpolymer:

(a) has a Mw/Mn from about 1.7 to about 3.5, at least one melting point, T_m, in degrees Celsius, and a density, d, in grams/cubic centimeter, wherein the numerical values of T_m and d correspond to the relationship:

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

3. claims: 24-53 (part b)

A polymer blend composition comprising:

(A) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer and (B) at least one other polymer, wherein the ethylene/ α -olefin interpolymer:

(b) has a Mw/Mn from about 1.7 to about 3.5, and is characterized by a heat of fusion, ΔH in J/g, and a ΔT quantity, ΔT , in degrees Celsius, defined as the temperature difference between the tallest DSC peak and the tallest CRYSTAF peak, wherein the numerical values of ΔT and ΔH have the following relationships:

$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ for ΔH greater than zero and up to 130 J/g, $\Delta T > 48$ deg. C for ΔH greater than 130 J/g,

wherein the CRYSTAF peak is determined using at least 5 percent of the cumulative polymer, and if less than 5 percent of the polymer has an identifiable CRYSTAF peak, then the CRYSTAF temperature is 30 deg. C

4. claims: 24-53 (part c)

International Application No. PCT/US2006 /009501

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

A polymer blend composition comprising:
 (A) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer and (B) at least one other polymer, wherein the ethylene/ α -olefin interpolymer:
 (c) is characterized by an elastic recovery, R_e , in percent at 300 percent strain and 1 cycle measured with a compression-molded film of the ethylene/ α -olefin interpolymer, and has a density, d , in grams/cubic centimeter, wherein the numerical values of R_e and d satisfy the following relationship when ethylene/ α -olefin interpolymer is substantially free of a cross-linked phase:
 $R_e > 1481 - 1629(d)$

5. claims: 24-53 (part d)

A polymer blend composition comprising:
 (A) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer and (B) at least one other polymer, wherein the ethylene/ α -olefin interpolymer:
 has a molecular fraction which elutes between 40 deg. C and 130 deg. C when fractionated using TREF, characterized in that the fraction has a molar comonomer content of at least 5 percent higher than that of a comparable random ethylene interpolymer fraction eluting between the same temperatures, wherein said comparable random ethylene interpolymer has the same comonomer(s) and has a melt index, density, and molar comonomer content (based on the whole polymer) within 10 percent of that of the ethylene/ α -olefin interpolymer

6. claims: 24-53 (part e)

A polymer blend composition comprising:
 (A) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer and (B) at least one other polymer, wherein the ethylene/ α -olefin interpolymer:
 (e) has a storage modulus at 25 deg. C, $G'(25 \text{ deg. C})$, and a storage modulus at 100 deg. C, $G'(100 \text{ deg. C})$, wherein the ratio of $G'(25 \text{ deg. C})$ to $G'(100 \text{ deg. C})$ is in the range of about 1:1 to about 9:1;

7. claims: 24-53 (part f)

A polymer blend composition comprising:
 (A) at least one ethylene/ α -olefin interpolymer and (B) at least one other polymer, wherein the ethylene/ α -olefin interpolymer:
 (g) at least one molecular fraction which elutes between 40 deg. C and 130 deg. C when fractionated using TREF, characterized in that the fraction has a block index of at least 0.5 and up to about 1 and a molecular weight distribution, M_w/M_n , greater than about 1.3

International Application No. PCT/US2006 /009501

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

8. claims: 24-53 (part g)

A polymer blend composition comprising:
(A) at least one ethylene/alpha-olefin interpolymer and (B)
at least one other polymer, wherein the
ethylene/alpha-olefin interpolymer:
(g) an average block index greater than zero and up to about
1.0 and a molecular weight distribution, M_w/M_n , greater than
about 1.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/009501

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9805731	A	12-02-1998	AU 3970397 A TW 466257 B	25-02-1998 01-12-2001
EP 1375585	A	02-01-2004	DE 60208177 T2 WO 02079322 A1 US 2004092662 A1 US 2007129490 A1	17-08-2006 10-10-2002 13-05-2004 07-06-2007
US 2005176892	A1	11-08-2005	AU 2004297278 A1 BR PI0417111 A CA 2548435 A1 EP 1694767 A1 JP 2007514043 T KR 20060113988 A WO 2005056670 A1	23-06-2005 06-03-2007 23-06-2005 30-08-2006 31-05-2007 03-11-2006 23-06-2005
US 2001039314	A1	08-11-2001	US 2003153689 A1 US 2001044506 A1	14-08-2003 22-11-2001
EP 1097976	A2	09-05-2001	AT 321824 T CN 1299853 A DE 60026915 T2 HK 1037003 A1 JP 3404368 B2 JP 2001192629 A KR 20010051418 A PT 1097976 T US 6773806 B1	15-04-2006 20-06-2001 05-04-2007 01-09-2006 06-05-2003 17-07-2001 25-06-2001 31-05-2006 10-08-2004
US 2003194575	A1	16-10-2003	US 2006004167 A1 US 2004082750 A1 US 2005054800 A1	05-01-2006 29-04-2004 10-03-2005
WO 2005090425	A	29-09-2005	AR 048273 A1 AR 048817 A1 AR 048104 A1 AU 2005224257 A1 AU 2005224258 A1 AU 2005224259 A1 CA 2557870 A1 CA 2558251 A1 CA 2559576 A1 CN 1934150 A CN 1976965 A CN 1954005 A EP 1735360 A1 EP 1727840 A1 EP 1727841 A2 KR 20070003947 A KR 20070004729 A KR 20070004731 A WO 2005090426 A1 WO 2005090427 A2	12-04-2006 31-05-2006 29-03-2006 29-09-2005 29-09-2005 29-09-2005 29-09-2005 29-09-2005 29-09-2005 21-03-2007 06-06-2007 25-04-2007 27-12-2006 06-12-2006 06-12-2006 05-01-2007 09-01-2007 09-01-2007 29-09-2005 29-09-2005
WO 2005090426	A	29-09-2005	AR 048273 A1 AR 048817 A1 AR 048104 A1 AU 2005224257 A1	12-04-2006 31-05-2006 29-03-2006 29-09-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/009501

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005090426 A		AU 2005224258 A1	29-09-2005
		AU 2005224259 A1	29-09-2005
		CA 2557870 A1	29-09-2005
		CA 2558251 A1	29-09-2005
		CA 2559576 A1	29-09-2005
		CN 1934150 A	21-03-2007
		CN 1976965 A	06-06-2007
		CN 1954005 A	25-04-2007
		EP 1735360 A1	27-12-2006
		EP 1727840 A1	06-12-2006
		EP 1727841 A2	06-12-2006
		KR 20070003947 A	05-01-2007
		KR 20070004729 A	09-01-2007
		KR 20070004731 A	09-01-2007
		WO 2005090425 A1	29-09-2005
		WO 2005090427 A2	29-09-2005
	WO 2005090427 A	29-09-2005	AR 048273 A1
AR 048817 A1			31-05-2006
AR 048104 A1			29-03-2006
AU 2005224257 A1			29-09-2005
AU 2005224258 A1			29-09-2005
AU 2005224259 A1			29-09-2005
CA 2557870 A1			29-09-2005
CA 2558251 A1			29-09-2005
CA 2559576 A1			29-09-2005
CN 1934150 A			21-03-2007
CN 1976965 A			06-06-2007
CN 1954005 A			25-04-2007
EP 1735360 A1			27-12-2006
EP 1727840 A1			06-12-2006
EP 1727841 A2			06-12-2006
KR 20070003947 A			05-01-2007
KR 20070004729 A			09-01-2007
KR 20070004731 A	09-01-2007		
WO 2005090426 A1	29-09-2005		
WO 2005090425 A1	29-09-2005		

フロントページの続き

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

(72) 発明者 マルコビッチ, ロナルド, ポール
アメリカ合衆国, テキサス州 77058, ヒューストン, セイルポート ドライブ 2625

(72) 発明者 エリー - プリストウ, デール, エム.
カナダ国, オンタリオ州 エヌ7ブイ 2ゼット8, サーニア, チューダー クローズ イー 865

(72) 発明者 プリエト, ミゲル, アルベルト
スイス国, ツェーハー - 8805 リヒタースヴィル, バフテルシュトラッセ 20

(72) 発明者 バリー, ラッセル, ポール
スイス国, ツェーハー - サムスタゲルン 8833, フローベルグ 5

(72) 発明者 マーティーネス, フェリペ
アメリカ合衆国, テキサス州 77082, ヒューストン, ロプロリー パインズ ウェイ 3206

(72) 発明者 ファーラ, ダニエル, ジェイ.
カナダ国, オンタリオ州 エヌ7ティー 7エイチ4, サーニア, ブラックウェル ロード 2105

(72) 発明者 ダメン, ジュリエン, エイチ. ジェイ. エム.
スイス国, ツェーハー - 8932 メットメンステッテン, レベレンシュトラッセ 8

Fターム(参考) 3E084 HA02 HA04 HC03

3J040 EA15 FA06 FA08 HA30

4F074 AA17 AA23 AA31 AB01 AB03 AB05 AD13 AG11 BA03 BA16

BA17 BA18 BA20 BA32 BA37 BA38 BA39 BA40 BA45 BA46

BA48 BA53 BA73 BA74 BC01 BC11 DA34 DA39

4J002 AC032 AC092 BB032 BB051 BB052 BB062 BB072 BB082 BB182 BB232

BP012 DE017 EA017 EA057 EB027 EB067 EC037 ED027 EE037 EN047

EP016 EP026 EQ017 EQ027 ET017 FD029 FD059 FD079 FD176 FD208

FD327 GG01 GM00 GT00

【要約の続き】

きる。液体容器は、本明細書で開示する新規なガスケット材料の使用により特に利益を受ける。

【選択図】 図1