

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4007635号
(P4007635)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00	
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44	A
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18	CES
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26	

請求項の数 12 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願平9-19218	(73) 特許権者	597014671
(22) 出願日	平成9年1月31日(1997.1.31)		ボレアリス ゲゼルシャフト ミット ベ
(65) 公開番号	特開平9-324013		シュレンクテル ハフツング
(43) 公開日	平成9年12月16日(1997.12.16)		オーストリア国 スクウエシヤット
審査請求日	平成16年1月30日(2004.1.30)		マンズウオエルス, ダニユビアシュトラ
(31) 優先権主張番号	19603600 3		セ 21-25
(32) 優先日	平成8年2月1日(1996.2.1)	(74) 代理人	100066692
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	19603439 6	(74) 代理人	100072040
(32) 優先日	平成8年2月1日(1996.2.1)		弁理士 浅村 肇
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	マンフレート レッシュ
(31) 優先権主張番号	19603438 8		オーストリア国キルヒシュラク, ゾンヴ
(32) 優先日	平成8年2月1日(1996.2.1)		アルト 13
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造異性体ポリ (アルキルエチレン)

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ(アルキルエチレン)のH - およびY - 構造、および $2 \cdot 10^{-3}$ より $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)までの指数を有することを特徴とする改良された加工性および低下した溶融物不安定性を有する構造異性体ポリ(アルキルエチレン)において、

【数1】

$$\psi = T_m \cdot \Delta H_m \cdot \beta \cdot \zeta \cdot T_g^{-1} \text{ (kJ/モル・度)}$$

〔 T_m = 融点(°K)

Hm = 融解熱(kJ/モル)

= 25における線熱膨張係数(1/度)

= 閾値(ISO 1131によるMFI測定における構造異性体ポリ(アルキルエチレン)のローブ直径/非変性ポリ(アルキルエチレン)のローブ直径)

Tg = ガラス転移温度(°K)〕の関係式を満たし、
構造式、

, $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲンまたはアリール、; $R_5 = H$ または $C_1 \sim C_4$ アルキル
; $y+z = 150 \sim 3000$; $t/u = 0.03 \sim 30$; $w = 250 \sim 5000$;

= アクリル酸、 $C_4 \sim C_{12}$ - アクリル酸誘導体、 $C_3 \sim C_{21}$ - アリル化合物、 C_8
 $\sim C_{14}$ - ジアクリレート、 $C_7 \sim C_{16}$ - ジアリル化合物、 $C_4 \sim C_{10}$ - ジエン、 C_9
 $\sim C_{15}$ - ジメタアクリレート、 $C_7 \sim C_{10}$ - ジビニル化合物、 $C_3 \sim C_{16}$ - モノ
ビニル化合物、 $C_{12} \sim C_{17}$ - ポリアクリレート、 $C_{15} \sim C_{21}$ - ポリメタクリレ
ートおよび/または $C_9 \sim C_{12}$ - トリアリル化合物に基づくポリマー橋状部分)

の Y - 構造高分子を有するポリ(アルキルエチレン)、
であり、かつ H - 及び Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)におけるポリマー橋状
部分の比率は 0.1 ~ 5 質量% になり、

しかも、ポリ($C_1 \sim C_4$ アルキルエチレン)は、連続プロセス運転下で、

- 第1の反応段階において 0.02 ~ 5 質量% のアクリル酸、アクリル酸誘導体、アリル
化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物
、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリ
ル化合物との粉体混合物は流動床において、不活性条件下に、 $300 \sim 500$ °K におい
て、連続的製品供給および製品排出装置を有する流動床反応器内で、 $150 \sim 1000$ °K
eV のエネルギーのイオン化放射線に $0.5 \sim 80$ KGy の照射線量でさらされ、そし
て

- 第2の反応段階において照射された粉体混合物の熱処理が $380 \sim 550$ °K において
、押出機内で $410 \sim 550$ °K の範囲内の温度でおよび 2 ~ 10 分間の反応時間でまた
は固相内で $380 \sim 500$ °K の範囲内の温度で 5 ~ 60 分間の反応時間において行われ
る、ことにより製造する、

前記の改良された加工性および低下した溶融物不安定性を有する構造異性体ポリ(アル
キルエチレン)。

【請求項2】

構造異性体ポリ(アルキルエチレン)が次の置換基 $R_1 \sim R_5$ までとの構造の組み合わ
せにより定義されることを特徴とする請求項1に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレ
ン)。

a) $R_1 = R_3 = R_4 = C_2H_5$ および $R_2 = R_5 = H$

b) $R_1 = R_3 = C_2H_5$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$ および $t/u = 1.2 \sim 32$

c) $R_1 = R_3 = R_4 = i-C_4H_9$ および $R_2 = R_5 = H$

d) $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$ および $t/u = 1.2 \sim 32$

e) $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$, $R_2 = R_5 = H$, $R_4 = n-C_4H_9$ および $t/u = 0.03 \sim 3$

f) $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$ および $R_2 = R_5 = H$

g) $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = H$ および $t/u = 1.2 \sim 32$

h) $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_5 = H$, $R_4 = Cl$ および $t/u = 0.03 \sim 5$ 。

【請求項3】

H - および Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)が請求項2に記載の構造異性体
ポリ(アルキルエチレン)の混合物であることを特徴とする請求項1および2に記載の構
造異性体ポリ(アルキルエチレン)の組成物。

【請求項4】

指数が $2.5 \cdot 10^{-3} \sim 6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度) になることを特徴とする請
求項1又は2に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)。

【請求項5】

構造異性体ポリ(アルキルエチレン)において橋状部分 が 1.5 ~ 5 質量% のモノビ
ニル化合物から成るモノマー単位、0.1 ~ 2 質量% のジビニル化合物から成るモノマー
単位、0.2 ~ 4.5 質量% のアリル化合物から成るモノマー単位、0.1 ~ 1.6 質量
% のジアクリレートから成るモノマー単位、0.1 ~ 1.2 質量% のポリアクリレートか
ら成るモノマー単位、0.2 ~ 1.8 質量% のアクリル酸および/またはアクリル酸誘導

10

20

30

40

50

体から成るモノマー単位、0.2～1.8質量%のジアリル誘導体から成るモノマー単位、0.1～1.6質量%のジメタクリレートから成るモノマー単位、0.1～1.6質量%のジエンから成るモノマー単位、0.1～1.2質量%のポレメタクリレートから成るモノマー単位および/または0.1～1.4質量%のトリアリル化合物から成るモノマー単位を有することを特徴とする請求項1, 2及び4のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)。

【請求項6】

請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(C₁～C₄アルキルエチレン)は、連続プロセス運転下で、

- 第1の反応段階において0.02～5質量%のアクリル酸、アクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物との粉体混合物は流動床において、不活性条件下に、300～500°Kにおいて、連続的製品供給および製品排出装置を有する流動床反応器内で、150～10000KeVのエネルギーのイオン化放射線に0.5～80KGyの照射線量でさらされ、そして

- 第2の反応段階において照射された粉体混合物の熱処理が380～550°Kにおいて、押出機内で410～550°Kの範囲内の温度でおよび2～10分間の反応時間でまたは固相内で380～500°Kの範囲内の温度で5～60分間の反応時間において行われる、ことを特徴とする請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

【請求項7】

請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(C₁～C₄アルキルエチレン)は、押出機内の溶融物の中で、不活性条件下で、

- 第1の反応段階において、内部混合機内でポリ(アルキルエチレン)の上に混入されて一緒に投与されるかまたは押出機のゾーン2～4にポリ(アルキルエチレン)溶融物の中に溶液として投与される0.01～3質量%のアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステルと反応させられ、そして

- 第2の反応段階において0.01～5質量%のアクリル酸またはアクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物と、0.001～3.0質量%のアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステルの存在下に、140より320までの温度で反応させられ、その際ラジカル形成剤とモノマーは分離された配量装置を經由しておよび/または溶液として一緒に押出機のゾーン3～6の中でポリ(アルキルエチレン)溶融物中に投与される、

ことを特徴とする請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

【請求項8】

請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(C₁～C₄アルキルエチレン)は、連続プロセス運転下で、微粉末として、不活性条件下で、

- 第1の工程において、循環装置および循環担体ガス案内装置の付いた反応器の中で290K～500Kの温度において、0.05～3.0質量%のアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステル並びに0.05～5質量%のアクリル酸、アクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物(それらは蒸発装置を經由して担

10

20

30

40

50

体ガス流の中に導入されていた)を吸収させられ、そして

- 第2の工程において、その粉体混合物は、スクリー押出機の供給ゾーンの中でラジカル形成剤の分解温度に温められ、その後415°K~595°Kの反応温度で融解されてから顆粒化される、

ことを特徴とする請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

【請求項9】

請求項6~8のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(アルキルエチレン)として242~250°Kのガラス転移温度および $2 \cdot 10^4 \sim 3 \cdot 10^6$ の範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(エチルエチレン)、共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、3~97モル%のメチルエチレン配分を有するポリ(エチル-エチレン-コ-メチルエチレン)共重合体、295~303°Kのガラス転移温度および25において $0.813 \sim 0.832 \text{ g/cm}^3$ の範囲内の密度を有するポリ(イソブチルエチレン)、3~97モル%のn-ブチルエチレン配分を有するポリ(イソブチル-エチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体、共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、259より266°Kまでのガラス転移温度および $1 \cdot 10^5 \sim 8 \cdot 10^6$ の範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(メチルエチレン)および/または共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体を使用される、ことを特徴とする請求項6~8のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

【請求項10】

請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)のフィルム、プレート、コーティング、ロール、チューブおよびフォームの製造のための使用。

【請求項11】

前記ラジカル形成剤及びモノマーと一緒に、さらにポリ(アルキルエチレン)を投与できる、請求項7に記載の方法。

【請求項12】

請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)において、ポリ(アルキルエチレン)として242~250°Kのガラス転移温度および $2 \cdot 10^4 \sim 3 \cdot 10^6$ の範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(エチルエチレン)、共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、3~97モル%のメチルエチレン配分を有するポリ(エチル-エチレン-コ-メチルエチレン)共重合体、295~303°Kのガラス転移温度および25において $0.813 \sim 0.832 \text{ g/cm}^3$ の範囲内の密度を有するポリ(イソブチルエチレン)、3~97モル%のn-ブチルエチレン配分を有するポリ(イソブチル-エチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体、共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、259より266°Kまでのガラス転移温度および $1 \cdot 10^5 \sim 8 \cdot 10^6$ の範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(メチルエチレン)および/または共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体を使用される、ことを特徴とする請求項1, 2, 4及び5のいずれか1項に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

ポリエチレンとは反対にポリ(アルキルエチレン)は熱可塑性プラスチックの加工の際に一連の短所を有する。例えば、溶融物の高い不安定性およびそれに関して結び付けられる

10

20

30

40

50

比較的小さな加工の窓である。変形されていないポリ(アルキルエチレン)はポリエチレンに対して著しく低い加工速度のみを認める。

【0002】

【従来の技術】

ポリ(エチルエチレン)の改良された加工性はポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体の合成により(Natta,G., J.Polymer Sci. 51(1961), 387-398; Chim. Ind.(Milano) 41 (1959), 764; Yu, T., J.Plastic Film Sheeting 10(1994)1,539-564)並びにスチレン、塩化ビニルによるグラフトにより[G. Natta, Polymer Sci. 34(1965), 685-698]またはアクリロニトリルによるグラフトにより達成される。より好ましい加工特性を同様にポリ(エチルエチレン)/ポリエチレンブレンドが有する(Hwo, C., J.Plast.Film Sheeting 3(1987), 245-260; Kishore, K., Polymer 27(1986), 337-343)。

10

【0003】

さらに、ポリ(メチルエチレン)溶融体の不安定性はポリエチレン(Ramsteiner, F., Polymer 24(1983), 365-370)、ポリエチレン/ポリ(エチレン-コ-メチルエチレン)混合物(Wasiak,A., ANTEK 1992, 1265-1266)またはポリ(エチレン-コ-アセトキシエチレン)(Gupta, A., J.appl.Polymer Sci, 46(1992), 281-293)の添加により下がること知られている。ポリ(メチルエチレン)の加工の窓の拡大は同様にイオン化放射線(EP 190889)、ペルオキシド(EP 384431)またはモノマー/ペルオキシド混合物(EP 43708)により固相においてその粉を処理することによりもたらされる。ポリ(メチルエチレン)/ポリエチレン溶融体をペルオキシドと共に処理すること(Xanthos, M., Adv.Polymer Techn. 11(1992)4, 295-304)も同様に知られている。

20

【0004】

ポリ(イソブチルエチレン)の溶融体不安定性を低下させるための既知の方法はポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(Yu, T., J. Plastic Film Sheeting 10(1994)1, 539-564)、ポリ(イソブチルエチレン-コ-ヘキシルエチレン)共重合体およびポリ(イソブチルエチレン-コ-ヘキサデシルエチレン)共重合体(Campbell, J.appl.Polymer Sci.5(1961)4, 184-190; Hambling,J., Rubber Plas.Age 49(1968)3, 224-227)、ポリ(イソブチルエチレン-コ-フェニルエチレン)共重合体(Krenzel, V., Plast.Massy (1972)3, 57-59; Kissin, Y., Eur.Polymer J.8(1072)3, 487-499)などの合成並びにポリ(イソブチルエチレン-g-フェニルエチレン)グラフト共重合体(Wilson, J., J.macro mol.Sci.A6(1972)2, 391-402)の合成である。

30

【0005】

熱形状安定性および弾性率の向上のため放射線照射によるポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)、ポリ(メチルエチレン)並びにポリ(アセチルエチレン-コ-エチレン)の橋かけも同様に知られている(N. Brooks, J. Irradiation Tech. 1(1983)3, 237-257)。さらに粉体のポリ(アルキルエチレン)の中へのモノマーの収着についての研究も発表されている[Ratzsch, M., Angew. Makro-mol. Chemie 229(1995), 145-158]。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これらの方法において不利なことは、ポリ(アルキルエチレン)の好ましい工業材料としての特性、例えば、熱形状安定性、透明性および弾性率などは共重合、グラフトおよび合金の際の改質成分の高い持ち分により低下させられることである。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

したがって本発明には、ポリ(アルキルエチレン)の好ましい工業材料特性を保存しながらポリ(アルキルエチレン)の加工特性を改良するという問題が根底にある。この問題は意外にもポリ(アルキルエチレン)の構造異性体化により解決されたが、その際いろいろ異なる鎖長のポリ(アルキルエチレン)はポリマーの橋状部分によりH-およびY-構造を有する構造異性体ポリ(アルキルエチレン)へ結び付けられる。

【0008】

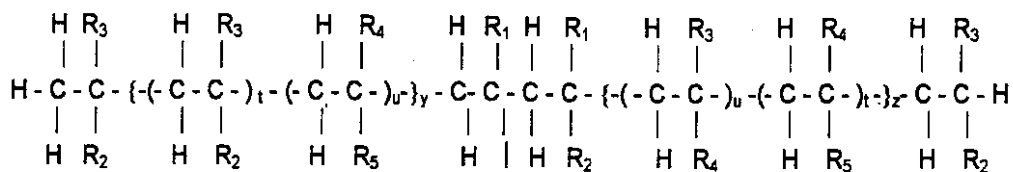
50

$C_{12} \sim C_{17}$ - ポリアクリレート、 $C_{15} \sim C_{21}$ - ポリメタクリレートおよび/または $C_9 \sim C_{12}$ - トリアリル化合物および/またはオリゴブタジエン、ポリシロキサンおよび/またはポリエーテルに基づく高分子化合物に基づくポリマー橋状部分。]

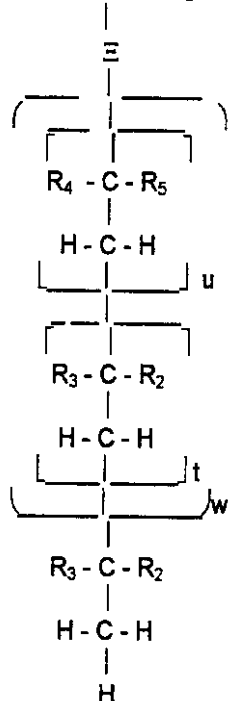
【0016】

Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)は次の構造の高分子化合物である。

【化4】



10



20

【0017】

[$R_1 = C_1 \sim C_4$ アルキル; $R_2 = \text{H}$; $R_3 = C_1 \sim C_4$ アルキルまたは H ; $R_4 = \text{H}$, $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲンまたはアリール、特にフェニル; $R_5 = \text{H}$ または $C_1 \sim C_4$ アルキル; $y+z = 150 \sim 3000$; $t/u = 0.03 \sim 30$; $w = 250 \sim 5000$]

30

【0018】

= アクリル酸、 $C_4 \sim C_{12}$ - アクリル酸誘導体、 $C_3 \sim C_{21}$ - アリル化合物、 $C_8 \sim C_{14}$ - ジアクリレート、 $C_7 \sim C_{16}$ - ジアリル化合物、 $C_4 \sim C_{10}$ - ジエン、 $C_9 \sim C_{15}$ - ジメタアクリレート、 $C_7 \sim C_{10}$ - ジビニル化合物、 $C_3 \sim C_{16}$ - モノビニル化合物、 $C_{12} \sim C_{17}$ - ポリアクリレート、 $C_{15} \sim C_{21}$ - ポリメタクリレートおよび/または $C_9 \sim C_{12}$ - トリアリル化合物および/またはオリゴブタジエン、ポリシロキサンおよび/または

40

【0019】

H - または Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)におけるポリマー橋状部分は0.1 ~ 5質量%になる。

【0020】

ポリ(アルキルエチレン)のH - およびY - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)への構造異性化は溶融物においてある鎖配列を達成し、そしてそれはポリ(アルキルエチレン)の溶融物不安定性を強く低下させる。

【0021】

H - または Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)において、 R_1 と R_3 がエチル、

50

メチルまたはイソブチル基により形成され、 R_2 と $R_5 = H$ でありかつ R_4 がエチル、 n -ブチル、メチルまたはイソブチル基もしくは H または Cl により形成されていることが好ましい。

【0022】

これらの構造異性体ポリ(アルキルエチレン)の混合物も同様に本発明に適合した特性を有する。好ましい - 価は $2.5 \cdot 10^{-3} \sim 6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の間にある。

【0023】

橋状部分に適切なモノビニル化合物は p -アセトキシスチレン、アミノスチレン、 t -ブチルスチレン、プロムスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、 m -ジエチルアミノエチルスチレン、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジメトキシスチレン、ジメチルスチレン、エトキシスチレン、エチルスチレン、エチルビニルアセテート、エチルビニルエーテル、エチルビニルピリジン、フルオロスチレン、2-ヒドロキシブチルスチレン、2-ヒドロキシプロピルスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、メチルクロロスチレン、 n -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、メチルビニルアセテート、メチルビニルエーテル、メチルビニルピリジン、4-フェノキシスチレン、フェニルビニルエーテル、スチレン、トリメトキシスチレン、トリメチルスチレン、ビニルアセテート、ビニルアセトキシメチルケトン、ビニルアジペート、9-ビニルアントラセン、ビニルベンゾエート、ビニルブチルエーテル、ビニルブチルケトン、ビニルブチレート、ビニルカルバゾール、ビニルシアノアセテート、ビニルデシルエーテル、ビニルエーテル、ビニルエチルジエトキシシラン、ビニルエチルエーテル、ビニルエチレングリコールグリシジルエーテル、ビニルエチルヘキシルエーテル、ビニルエチルケトン、ビニルホルメート、ビニルフラン、ビニルヘキシルエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルイソブチルエーテル、ビニルイソシアナート、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルイソプロピルケトン、ビニルラウレート、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルナフタレン、ビニルオクタデシルエーテル、ビニルオクチルエーテル、 N -ビニルオキサゾリドン、ビニルペラゴナート、 o -ビニルフェノール、ビニルフェニルジメチルシラン、ビニルフェニルエーテル、ビニルフェニルケトン、5-ビニルピコリン、ビニルプロピオネート、 N -ビニルピリジン、 N -ビニルピロリドン、ビニルステアレート、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル-*tr*i-*s*-*(*トリメトキシシロキシ)シランおよび/またはビニルトリメチルシランの1.5~5質量%の配分である。

【0024】

ポリマーの橋状部分のためのジビニル化合物としてはジビニルアニリン、 m -ジビニルベンゼン、 p -ジビニルベンゼン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジビニルペンタン、ジビニルプロパンおよび/または1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの0.1~2質量%の配分が適当である。

【0025】

アリル化合物に基づくポリマーの橋状部分は、アリルアセテート、アリルアクリレート、アリルアルコール、アリルベンゼン、アリルベンジルエーテル、3-アリル-1-ブテン、アリルブチルエーテル、アリルシアヌレート、アリルシクロヘキサン、アリルジエチルケトン、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、アリルジメチルクロロシラン、アリルエポキシプロピルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルヘキシルヒドロフタレート、アリルグリシジルフタレート、アリルヘキサノエート、アリルヘキサノエート、アリルメタクリレート、アリルメトキシフェノール、アリルメチルエーテル、アリルメチルマレエート、アリルオキシ-2,3-プロパンジオール、 N -アリルステアラミド、アリルトルイルエーテル、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリフェニルシランおよび/またはアリルビニルエーテルのようなモノマー単位の、本発明に適合するH-およびY-構造を有するポリ(アルキルエチレン)に関して、0.2

10

20

30

40

50

～ 4 . 5 質量%の配分から成る。

【 0 0 2 6 】

ポリマーの橋状部分 のために適当なジアクリレートおよびジメタクリレートはエチルレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ペンタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、オクタンジオールジアクリレート、ジグリコールジアクリレートおよび/またはトリグリコールジアクリレートもしくはジメタクリレート、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ペンタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オクタンジオールジメタクリレート、ジグリコールジメタクリレートおよび/またはトリグリコールジメタクリレートの 0 . 1 ~ 1 . 6 質量%の配分である。

10

【 0 0 2 7 】

ポリマーの橋状部分 のためのポリアクリレートとしてグリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよび/またはペンタエリトリトテトラアクリレートが 0 . 1 ~ 1 . 2 質量%の配分で適する。

【 0 0 2 8 】

アクリル酸に基づくポリマーの橋状部分 のほかに、アクリル酸誘導体例えば、アクリルアミド、アクリルニトリル、ベンジルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N , N - ジメチルアクリルアミド、ドデシルアクリレート、エチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、4 - メトキシベンジルアクリレート、メチルアクリレート、アクリル酸ナトリウム、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - アミノエチルアクリレート、オクチルアクリレート、フェニルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、n - プロピルアクリレートおよび/またはテトラヒドロフルフリルアクリレートが、基準として、本発明に適合するH - およびY - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)に関して、0 . 2 ~ 1 . 8 質量%の配分でポリマーの橋状部分 として好ましいものであった。

20

【 0 0 2 9 】

ポリマーの橋状部分 のためのジアリル化合物としてジアリルジメチルシラン、ジアリル(2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル)イソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、ジアリルシアノエチルイソシアヌレート、ジアリルシアナミド、ジアリルマレイネート、ジアリルメラミン、ジアリルフタレートおよび/またはN , N ' - ジアリル酒石酸ジアミドが 0 . 2 ~ 1 . 8 質量%の配分で適する。

30

【 0 0 3 0 】

ジエンに基づくポリマーの橋状部分 は、ブタジエン、ブタジエン - 1 - カルボン酸、クロロプレン、シクロヘキサジエン - 1 , 3、シクロヘキサジエン - 1 , 5、シクロペンタジエン、2 , 3 - ジメチルブタジエン、1 - エトキシブタジエン、1 , 4 - ヘプタジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 6 - ヘキサジエン、イソプレン、ノルボルナジエンおよび/または1 , 4 - ペンタジエンのようなモノマー単位の、本発明に適合するH - およびY - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)に関して、0 . 1 ~ 1 . 6 質量%の配分から成る。

40

【 0 0 3 1 】

好ましいポリメタクリレートポリマーの橋状部分 は、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよび/またはペンタエリトリトテトラメタクリレートのようなモノマー単位の 0 . 1 ~ 1 . 2 質量%の配分から成る。

【 0 0 3 2 】

ポリマーの橋状部分 のためのトリアリル化合物としてトリアリルシトレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルホスフィンが 0 . 1 ~ 1 . 4 の配分で適する。

50

【0033】

ポリマーの橋状部分 のために適当な高分子化合物はアクリル、アリル、イソシアネート、オキサゾリンまたはビニル末端基を有するオリゴブタジエン、ポリシロキサンおよび/またはポリエーテルに基づき、それらの高分子化合物の質量配分は、本発明に適合するH - およびY - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)に関して、0.8 ~ 5質量%にある。

【0034】

変形されないポリ(アルキルエチレン)に比較して改良された加工性を同様に本発明によれば、3 ~ 97%のH - およびY - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)、97 ~ 3%の変形されないポリ(アルキルエチレン)、0.001 ~ 2.5%の安定剤および場合により0.1 ~ 1%の静電防止剤、0.2 ~ 3%の顔料、0.05 ~ 1%の核形成剤、5 ~ 40%の充填剤、2 ~ 20%の防火剤および/または0.001 ~ 1%の加工補助剤から成る混合物が有する。これらの混合物についての 指数は $2 \cdot 10^{-3} \sim 7.8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の間にある。

【0035】

安定剤としては、0.01 ~ 0.6質量%のフェノール系酸化防止剤、0.01 ~ 0.6%の垂リン酸塩に基づく加工安定剤、0.01 ~ 0.6%のジスルフィドとチオエーテルに基づく高温安定剤および0.01 ~ 0.8%の立体障害アミン(HALS)から成る混合物が好んで使用される。

【0036】

適当なフェノール系酸化防止剤は2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジメチルフェノール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - イソアミルフェノール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジイソプロピルフェノール、2 , 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジオクタデシルフェノール、2 , 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 , 4 - ヘキサデシルオキシフェノール、2 , 2' - メチレン - ビス(6 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール)、4 , 4' - チオ - ビス(6 - t - ブチル - 2 - メチルフェノール)、3(3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシルエステル、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)ベンゼンおよび/またはペンタエリトリールテトラキス〔3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)〕プロピオナートである。

【0037】

HALS化合物としてはビス - 2 , 2 , 6 , 6 , - 4 - ピペリジルセバツアートおよび/またはポリ〔(1 , 1 , 3 , 3 , - テトラメチルブチル) - イミノ〕 - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , ジイル〔2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - アミノ〕 - ヘキサメチレン - 4 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル)ピペリジル) - イミノ〕が特に適する。

【0038】

加工補助剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムおよび/またはワックスを使用することができる。

【0039】

構造異性体ポリ(アルキルエチレン)は本発明によれば放射線照射法によりまたは溶融反応法によりまたは固相反応法により製造される。

【0040】

放射線照射法において本発明によれば95より99.98質量%までの(: 95 ~ 99.98質量%の)ポリ(C₁よりC₄ - アルキルエチレン)および0.02より5質量%までのアクリル酸、アクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、アシル、アリル、イソシアネート、オキサゾリンまたはビニレン基を含むオリゴブタジエン、ポリシロキサンまたはポリエーテルに

10

20

30

40

50

基づく高分子化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物との粉体混合物は渦流層において、好ましくは不活性条件下に、300より500Kまでにおいて、場合により追加の慣用の補助剤、特に0.01より0.6質量%までのフェノール系酸化防止剤、0.01より0.6%までのジスルフィドおよびポリエーテルを主成分とする高温度安定剤、0.01より0.6%までの亜リン酸塩を主成分とする加工安定剤および/または0.01より0.8%までの立体障害アミン(HALS)、0.1より1%までの静電防止剤、0.2より3%までの顔料、0.05より1%までの核形成剤、5より40%までの充填剤、2より20%までの防火剤および/または0.001より1%までの加工補助剤の存在で、

a) 第1の反応段階において、好ましくは連続的製品供給および製品排出装置を有する渦流層反応器内で、特に線源としてコバルト-60を含む核種照射装置により、300より4500KeVまでの線流エネルギーを有するコックロフト-ワルトン型の電子加速器により、1000より10000KeVの線流エネルギーを有するリニア加速型の電子加速器により150より10000KeVのエネルギーのイオン化放射線に0.5より80K Gyまでの照射線量でさらされ、そして

b) 第2の反応段階において照射された粉体混合物の熱処理が380より550Kまでにおいて、特に押出機内で410より550Kまでの範囲内の温度でおよび2より10分間までの反応時間でまたは固相内で380より500Kまでの範囲内の温度で5より60分間までの反応時間において行われ、その際熱処理の前にさらに慣用の安定剤を0.01より0.6%までの濃度に添加することができる。

【0041】

熔融反応法において本発明によればポリ(C₁よりC₄-アルキルエチレン)は押出機の中で連続法により、特に不活性条件下で、

a) 第1の反応段階において、内部混合機内でポリ(アルキルエチレン)の上に叩きつけられて一緒に投与されるかまたは押出機のゾーン2~4にポリ(アルキルエチレン)熔融物の中に溶液として投与される0.01より3質量%までのアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステルと反応させられ、そして

b) 第2の反応段階において0.01より5質量%までのアクリル酸またはアクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、アシル、アリル、イソシアネート、オキサゾリンまたはビニレン基を含むオリゴブタジエン、ポリシロキサンまたはポリエーテルに基づく高分子化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物と、0.001より3.0質量%までのアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステルの存在で、また場合によりその他の補助剤、特に0.01より0.6質量%までのフェノール系酸化防止剤、0.01より0.6%までのジスルフィドおよびポリエーテルを主成分とする高温度安定剤、0.01より0.6%までの亜リン酸塩を主成分とする加工安定剤および/または0.01より0.8%までの立体障害アミン(HALS)、0.1より1%までの静電防止剤、0.2より3%までの顔料、0.05より1%までの核形成剤、5より40%までの充填剤、2より20%までの防火剤および/または0.001より1%までの加工補助剤、と共に140より320までの温度で反応させられ、その際ラジカル形成剤とモノマーは分離された配量装置を経由しておよび/または溶液として一緒に押出機のゾーン3~6の中に、場合によりさらにポリ(アルキルエチレン)分量と共に、投与される。

【0042】

固相反応法において本発明によれば連続法により、特に不活性条件下で、

a) 第1の工程において粉体のポリ(C₁~C₄アルキルエチレン)は循環装置および循環担体ガス案内装置の付いた反応器の中で290Kより500Kまでの温度において、0.05より3.0質量%までのアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステル並びに0.05より5質量%までのアクリル酸また

10

20

30

40

50

はアクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物、それらは蒸発装置を経由して担体ガス流の中に導入されていた、を収着され、そして

b) 第2の工程においてその粉体混合物、場合によりその他の補助剤、特に0.01より2.5%までの安定剤、0.1より1%までの静電防止剤、0.2より3%までの顔料、0.05より1%までの核形成剤、5より40%までの充填剤、2より20%までの防火剤および/または0.001より1%までの加工補助剤を添加して、スクリュウ機械、特に二軸スクリュウ押出機またはプランジャースクリューの付いた一軸スクリュウ押出機、の供給ゾーンの中でラジカル形成剤の分解温度に温められ、その後415 Kより595 Kまでの反応温度で融解されてから顆粒化される。

10

【0043】

ポリ(アルキルエチレン)として特に242より250 Kまでのガラス転移温度および $2 \cdot 10^4$ より $3 \cdot 10^6$ までの範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(エチルエチレン)、共重合体の中に3より45モル%までのエチレン配分を有するポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、3より97モル%までのメチルエチレン配分を有するポリ(エチル-エチレン-コ-メチルエチレン)共重合体、295より303 Kまでのガラス転移温度および25 において0.813より0.832 g/cm³までの範囲内の密度を有するポリ(イソブチルエチレン)、3より97モル%までのn-ブチルエチレン配分を有するポリ(イソブチル-エチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体、共重合体の中に3より45モル%までのエチレン配分を有するポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、259より266 Kまでのガラス転移温度および $1 \cdot 10^5$ より $8 \cdot 10^6$ までの範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(メチルエチレン)および/または共重合体の中に3より45モル%までのエチレン配分を有するポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体を使用される。

20

【0044】

使用されるペルオキシドとしては次のものがある。

- ベンゾイルペルオキシド、4-クロロベンゾイルペルオキシド、3-メトキシベンゾイルペルオキシドおよび/またはメチルベンゾイルペルオキシドのようなアシルペルオキシド

30

- アセチルベンゾイルペルオキシド、アリルオキシプロピオニルペルオキシド、アリル-t-ブチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,2-ビス(t-ブチルペルオキシブタン)、1,1,-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレアート、ジイソプロピルアミノメチル-t-アミルペルオキシド、ジメチルアミノメチル-t-アミルペルオキシド、ジエチルアミノメチル-t-ブチルペルオキシド、ジメチルアミノメチル-t-ブチルペルオキシド、ジニトロベンゾイルペルオキシド、1,1-ジ-(t-アミルペルオキシ)シクロヘキサン、メトキシベンゾイルペルオキシド、メチルベンゾイルペルオキシド、t-アミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、t-ブチルペメマレイン酸、t-ブチルペルオキシド、1-ヒドロキシブチル-n-ブチルペルオキシド、1-ヒドロキシブチル-n-ブチルエペルオキシドおよび/またはスクシノイルペルオキシドのようなアルキルペルオキシド

40

- デカリンヒドロペルオキシドおよび/またはテトラリンヒドロペルオキシドのようなヒドロキシペルオキシド

- メチルエチルケトンヒドロペルオキシドのようなケトンペルオキシド

【0045】

- ブチルペルアセテート、クミルペルアセテート、クミルペルプロピオネート、シクロヘキシルペルアセテート、ジ-t-ブチルペルアジペート、ジ-t-ブチルペルアゼラート、ジ-t-ブチルペルグルタレート、ジ-t-ブチルペルフタレート、ジ-t-ブチルペルセバツアート、4-ニトロクミルペルプロピオネート、1-フェニルエチルペルベンゾ

50

エート、フェニルエチルニトロペンゾエート、t-ブチル-ビスクロ-(2,2,1)へブタンペルカルボキシレート、t-ブチル-4-カルボメトキシペルブチレート、t-ブチルシクロブタンペルカルボキシレート、t-ブチルシクロヘキサペルオキシカルボキシレート、t-ブチルシクロペンチルペルオキシカルボキシレート、t-ブチルシクロプロパンペルオキシカルボキシレート、t-ブチルジメチルペルシンナメート、t-ブチル-2-(2,2-ジフェニルビニル)ペルペンゾエート、t-ブチル-4-メトキシペルペンゾエート、t-ブチルペルペンゾエート、t-ブチルカルボキシシクロヘキサン、t-ブチルペルナフトアート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、t-ブチルペルトルエート、t-ブチル-1-フェニルシクロプロピルペルカルボキシレート、t-ブチル-2-プロピルペルペンテン-2-オアート、t-ブチル-1-メチルシクロプロピルペルカルボキシレート、t-ブチル-4-ニトロフェニルペルアセテート、t-ブチルニトロフェニルペルオキシカルバメート、t-ブチル-N-スクシンイミドペルカルボキシレート、t-ブチルペルクロトネート、t-ブチルペルマレイン酸、t-ブチルペルメタクリレート、t-ブチルペルクロトネート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、t-ブチルペルイソブチレート、t-ブチルペルアクリレートおよび/またはt-ブチルペルプロピオネートのようなペルエステルおよびペルオキシカルボネート。

10

【0046】

使用されるモノマーとしてはアクリル酸および次のものがある。

- アクリルアミド、アクリルニトリル、ベンジルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキサアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、ドデシルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキサアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、4-メトキシベンジルアクリレート、メチルアクリレート、アクリル酸ナトリウム、N-t-ブトキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、オクチルアクリレート、フェニルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、n-プロピルアクリレートおよび/またはテトラヒドロフルフリルアクリレートのようなアクリル酸誘導体

20

【0047】

- ジアリルジメチルシラン、ジアリル(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)イソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、ジアリルシアノエチルイソシアヌレート、ジアリルシアナミド、ジアリルマレイネート、ジアリルメラミン、ジアリルフタレートおよび/またはN,N'-ジアリル酒石酸ジアミドのようなジアリル化合物

30

- エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ペンタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オクタジオールジメタクリレート、ジグリコールジメタクリレートおよび/またはトリグリコールジメタクリレートのようなジメタクリレート

- ブタジエン、ブタジエン-1-カルボン酸、クロロブレン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、1-エトキシブタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,6-ヘキサジエン、イソブレン、ノルボルナジエンおよび/または1,4-ペンタジエンのようなジエン

40

- グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよび/またはペンタエリトリトテトラメタクリレートのようなポリメタクリレート

- トリアリルシトレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルホスフィンのようなトリアリル化合物

【0048】

- アセトキシスチレン、アミノスチレン、t-ブチルスチレン、ブロムスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、m-ジエチルアミノエチルスチレン、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジメトキシスチレン、ジメチルスチレン、エトキシスチレン、エチルスチレン、エチルビニルスチレン、エチルビニルエーテル、エチルビニルピリジン、

50

フルオロスチレン、2 - ヒドロキシブチルスチレン、2 - ヒドロキシプロピルスチレン、
 m - ヒドロキシスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、メチルクロロスチ
 レン、 - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、メチルビニルア
 セテート、メチルビニルエーテル、メチルビニルピリジン、4 - フェノキシスチレン、フ
 ェニルビニルエーテル、スチレン、トリメトキシスチレン、トリメチルスチレン、ビニル
 アセテート、ビニルアセトキシメチルケトン、ビニルアジペート、9 - ビニルアントラセ
 ン、ビニルベンゾエート、ビニルブチルエーテル、ビニルエチルケトン、ビニルブチレー
 ト、ビニルカルバゾール、ビニルシアノアセテート、ビニルドデシルエーテル、ビニルエ
 ーテル、ビニルエチルジエトキシシラン、ビニルエチルエーテル、ビニルエチレングリコ
 ールグリシジルエーテル、ビニルエチルヘキシルエーテル、ビニルエチルケトン、ビニル
 ホルメート、ビニルフラン、ビニルヘキシルエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルイソ
 ブチルエーテル、ビニルイソシアネート、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルイソプロ
 ピルケトン、ビニルラウレート、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエト
 キシシラン、ビニルメチルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルナフタレン、ビニルオ
 クタデシルエーテル、ビニルオクチルエーテル、N - ビニルオキサゾリドン、ビニルペラ
 ゴネート、o - ビニルフェノール、ビニルフェニルジメチルシラン、ビニルフェニルエー
 テル、ビニルフェニルケトン、5 - ビニルピコリン、ビニルプロピオネート、N - ビニル
 ピリジン、N - ビニルピロリドン、ビニルステアレート、ビニルトリエトキシシラン、ビ
 ニルトリメトキシシラン、ビニル - トリス (トリメトキシシロキシ) シランおよび/または
 はビニルトリメチルシランのようなモノビニル化合物

10

20

【 0 0 4 9 】

- ジビニルアニリン、m - ジビニルベンゼン、p - ジビニルベンゼン、ジエチレングリコ
 ールジビニルエーテル、ジビニルペンタン、ジビニルプロパンおよび/または 1 , 3 - ジ
 ビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサンのようなジビニル化合物

【 0 0 5 0 】

- アリルアセテート、アリルアクリレート、アリルアルコール、アリルベンゾール、アリ
 ルベンジルエーテル、3 - アリル - 1 - ブテン、アリルブチルエーテル、アリルシアヌレ
 ート、アリルシクロヘキサン、アリルジエチルケトン、4 - アリル - 2 , 6 - ジメトキシ
 フェノール、アリルジメチルクロロシラン、アリルエポキシプロピルエーテル、アリルエ
 チルエーテル、アリルグリシジリエーテル、アリルグリシジルヘキサヒドロフタレート、
 アリルグリシジルフタレート、アリルヘプタノエート、アリルヘキサノエート、アリルメ
 タクリレート、アリルメトキシフェノール、アリルメチルエーテル、アリルメチルマレー
 ート、アリルオキシ - 2 , 3 - プロパンジオール、N - アリルステアラミド、アリルトリ
 ルエーテル、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシ
 シラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリフェニルシランおよび/またはアリルビニ
 ルエーテルのようなアリル化合物

30

【 0 0 5 1 】

- エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチ
 レングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ペンタンジオール
 ジアクリレート、ヘキサジオールアクリレート、オクタジオールジアクリレート、ジ
 グリコールジアクリレートおよび/またはトリグリコールジアクリレートのようなジアク
 リレート

40

【 0 0 5 2 】

- アクリル、アリル、イソシアネート、オキサゾリンまたはビニル基を有するオリゴブタ
 ジエン、ポリシロキサンおよび/またはポリエーテルに基づく高分子化合物。

【 0 0 5 3 】

安定剤として特に 0 . 0 1 より 0 . 6 質量%までのフェノール系酸化防止剤、0 . 0 1 より
 0 . 6 %までの亜リン酸塩に基づく加工安定剤、0 . 0 1 より 0 . 6 %までのジスルフ
 イドおよびチオエーテルに基づく高温安定剤および 0 . 0 1 より 0 . 8 %までの立体障
 害アミン (H A L S) から成る混合物が使用される。

50

【 0 0 5 4 】

適当なフェノール系酸化防止剤は 2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジメチルフェノール、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - イソアミルフェノール、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、 2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジイソプロピルフェノール、 2 , 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、 2 - t - ブチル - 4 , 6 - ジオクタデシルフェノール、 2 , 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 , 4 - ヘキサデシルオキシフェノール、 2 , 2 ' - メチレン - ビス (6 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール)、 4 , 4 ' - チオ - ビス - (6 - t - ブチル - 2 - メチルフェノール)、 3 (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸オクタデシルエステル、 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) ベンゼンおよび / またはペンタエリトリールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)] - プロピオナートである。

10

【 0 0 5 5 】

H A L S 化合物としてビス - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルセバツァートおよび / またはポリ - ([1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - イミノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , ジイル) [2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - アミノ] - ヘキサメチレン - 4 - (2 . 2 . 6 . 6 - テトラメチルピペリジル) - イミノ) が特に適する。

20

【 0 0 5 6 】

放射線照射法において、 9 5 より 9 9 . 9 8 質量 % までのポリ (C₁ ~ C₄ アルキルエチレン) および 0 . 0 2 より 5 質量 % までのアクリル酸、アクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、アシル、アリル、イソシアネート、オキサゾリンまたはビニレン基を含むオリゴブタジエン、ポリシロキサンまたはポリエーテルに基づく高分子化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および / またはトリアリル化合物から成る粉体混合物の調製は内部混合機、静的混合機または渦流反応器の中で行われることが特に好ましい。

【 0 0 5 7 】

溶融反応法において、特に 3 0 より 4 5 までの L / D 比を有する二軸押出機が使用される。二つの反応段階のために有利な反応温度はポリ (エチルエチレン) ホモポリマーおよびコポリマーの使用の際には 1 4 0 より 2 5 0 までであり、ポリ (メチルエチレン) ホモポリマーおよびコポリマーのためには 1 6 5 より 2 7 0 までに、そして (ポリイソブチルエチレン) ホモポリマーおよびコポリマーのためには 2 4 0 より 3 1 0 までにある。

30

【 0 0 5 8 】

固相反応法においては循環装置および循環担体ガス案内装置としてバンカー貯蔵タンクが特に適する。

【 0 0 5 9 】

本発明に適合する H - および Y - 構造および $2 \cdot 10^{-3}$ より $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ / モル・度) までの指数を有するポリ (アルキルエチレン) 並びに変形されないポリ (アルキルエチレン)、安定剤、静電防止剤、顔料、核形成剤、充填剤、防火剤および / または加工補助剤の混合物は特にフィルム、コーティング、ロール、チューブおよびフォームの製造に適する。

40

【 0 0 6 0 】

【 発明の実施の形態 】

本発明は次の実施例により説明される。

【 0 0 6 1 】

【 実施例 】

例 1

「ガンマビーム」型のガンマ線照射装置の中に取り付けられている、 1 5 リットルの容積

50

の渦流層反応器の中へ、2450 gの粉体ポリ(エチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 248\text{ K}$ 、 $M_w = 8 \cdot 10^5$)を投入し、純窒素を含む渦流により不活性化する。90に加熱の後、照射位置(線量率 0.55 KGy/時)において8時間の期間に渦流ガスを介して反応器内へ8.5 gスチレン/時を供給する。線源を沈下させた後、改質されたポリ(アルキルエチレン)を不活性ガスの下で25に冷却させ、0.15%の2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノールと0.20%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートから成る混合物0.35%(10%アセトン溶液)を添加して安定化し、そしてZSK 20型のWerner & Pfeleiderer二軸押出機中の押し出しにより第2の反応段階において162における熱処理(滞留時間4.8分)を受けさせる。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン)は $2.3 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = C_2H_5$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 345$ である。赤外スペクトルにより示されたスチレンに基づくポリマー橋状部分の配分は2.5質量%である。

10

【0062】

例 2

例1に従って渦流層反応器の中へ、3280 gの粉体ポリ(エチルエチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン分6モル%、190 / 21.19 Nにおけるメルトインデックス 3.5 g/10分)を投入し、純窒素を含む渦流により不活性化する。80に加熱の後、照射位置(線量率 0.55 KGy/時)において3.5時間の期間に渦流ガスを介して反応器内へ2.5 g/時のアリルアクリレートを提供する。線源を沈下させた後、改質されたポリ(アルキルエチルエチレン-コ-エチレン)を不活性ガスの下で25に冷却させ、0.25%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールと0.20%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートから成る混合物0.45%(10%アセトン溶液)を添加して安定化し、そしてZSK 20型のWerner & Pfeleiderer二軸押出機中の押し出しにより第2の反応段階において166における熱処理(滞留時間4.2分)を受けさせる。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体は $3.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2H_5$ および $R_2 = R_4 = R_5 = H$ 、 $y + z = 295$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.22質量%である。t/u-比は約16になる。

20

30

【0063】

例 3

例1に従って渦流層反応器の中へ、3960 gのポリ(イソブチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 300\text{ K}$ 、 $M_w = 6 \cdot 10^5$)を投入し、純窒素を含む渦流により不活性化する。140に加熱の後、照射位置(線量率 0.55 KGy/時)において5.3時間の期間に渦流ガスを介して反応器内へ4.9 g/時のグリシジルアクリレートを提供する。線源を沈下させた後、改質されたポリ(イソブチルエチレン)を不活性ガスの下にさらに数時間放置してから、25に冷却させ、0.20%の2-t-ブチル-4,6-ジジオクタデシルフェノールと0.20%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートから成る混合物0.40%(10%アセトン溶液)を添加して安定化させる。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン)は $3.2 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = i-C_4H_9$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 173$ である。赤外スペクトルにより示されたグリシジルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.58質量%である。

40

【0064】

例 4

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下にポリ(エチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 248\text{ K}$ 、 $M_w = 4 \cdot 10^5$)の上に0.15%の2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、0.15%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートおよび3.2%のt-ブチルアクリレートを混入する。その粉体混合物の照射は渦流

50

層反応器内でコックロフト-ワルトン型の電子加速器（ビーム流エネルギー3500 KeV、 $2 \times 35 \text{ KW}$ ）により行われる。渦流層反応器（容積 0.3 m^3 、集流底 $0.95 \times 0.20 \text{ m}$ ）の狭い側の表面にスキャナの二つの電子線出口窓が組みこまれている。110の照射温度において粉体混合物は 0.5 kg /秒の装入量で渦流層反応器に連続的に供給および排出され、続いて第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に165（滞留時間6.3分）で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体ポリ（エチルエチレン）ホモポリマーは $3.2 \cdot 10^{-3}$ （kJ/モル・度）の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = C_2 H_5$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 310$ および $w = 620$ である。t-ブチルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は2.65質量%である。

10

【0065】

例 5

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ（メチルエチレン）ホモポリマー（ $T_g = 263 \text{ K}$ 、 $M_w = 6 \cdot 10^5$ ）の上に0.31%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、0.15%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツアートおよび0.35%のジビニルベンゾールを混入する。その粉体混合物の照射は 0.3 m^3 渦流層反応器内で例4に従う電子線加速器により行われる。110の照射温度において粉体混合物は 1.5 kg /秒の装入量で渦流層反応器に連続的に供給および排出され、続いて第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に220（滞留時間4.9分）で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体ポリ（メチルエチレン）は $4.1 \cdot 10^{-3}$ （kJ/モル・度）の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = C H_3$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 540$ である。赤外スペクトルにより示されたジビニルベンゾールに基づくポリマー橋状部分の配分は0.32質量%である。

20

【0066】

例 6

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ（エチルエチレン-コ-フェニルエチレン）共重合体（フェニルエチレン含有量5モル%、 $190 / 21.19 \text{ N}$ におけるメルトインデックス $6.8 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ ）の上に0.15%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、0.15%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツアートおよび1.2%のビニルトリメチルシランを混入する。その粉体混合物の照射は 0.3 m^3 渦流層反応器内で例4に従う電子線加速器により行われる。65の照射温度において粉体混合物は 0.7 kg /秒の装入量で渦流層反応器に連続的に供給および排出され、続いて第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に170（滞留時間5.2分）で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体ポリ（エチルエチレン-コ-フェニルエチレン）共重合体は $3.7 \cdot 10^{-3}$ （kJ/モル・度）の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2 H_5$ 、 $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = C_2 H_5$ 、 $y + z = 215$ である。赤外スペクトルにより示されたビニルトリメチルシランに基づくポリマー橋状部分の配分のは0.95質量%である。t/u-比は約19になる。

30

40

【0067】

例 7

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ（イソブチルエチレン-コ-エチレン）共重合体（エチレン分8モル%、 230 におけるメルトインデックス $0.8 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ ）の上に0.6%のアリルメタクリレートを混入する。その粉体混合物の照射は渦流層反応器内で3個のスキャナを備え付けられた直線電子加速器（ビームカレントエネルギー 8000 KeV 、ビーム出力 $3 \times 5 \text{ KW}$ ）により行われる。渦流層反応器（容積 0.94 m^3 ）の流出底は一辺の長さ 1.3 m の等辺三角形の形を有する。その三つの側面にスキャナのビーム出口窓が組み込まれている。175の照射温度において粉体混合物は 40 kg /分の装入量で渦流層反応器に連続的に供給および排出され、続いて第2の反応段階に

50

において0.15%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノールおよび0.15%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツアートを添加してZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に255 (滞留時間4.2分)で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体は $3.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$ 、 $R_2 = R_5 = R_4 = H$ 、 $y + z = 250$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルメタクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分のは0.56質量%であり、t/u-比は約11.5になる。

【0068】

例 8

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン含有量7モル%、 $M_w = 3.5 \cdot 10^5$)の上に0.25%のグリセリントリメタクリレートおよび0.65%のベヘン酸を混入する。その粉体混合物の照射は渦流層反応器内で例7に従う照射装置により35kg/分の装入量でおよび125の照射温度において行われる。0.2%の4,4'-チオ-ビス-(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)および0.15%のポリ([1,1,3,3,-テトラメチルブチル)-イミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)[2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-アミノ]-ヘキサメチレン-4-(2,2,6,6-テトラメチル)ピペリジル)イミノ)を添加の後、その粉体混合物は第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に215 (滞留時間4.6分)で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体は $4.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = CH_3$ 、 $R_2 = R_4 = R_5 = H$ 、 $y + z = 350$ および $w = 700$ である。グリセリントリメタクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分のは0.24%である。

【0069】

例 9

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体(メチルエチレン分92モル%、230 / 21.19Nにおけるメルトインデックス1.8g/10分)の上に0.32%のアリルグリシジルフタレートが混入される。その粉体混合物の照射は渦流層反応器内で例7に従う照射装置により37kg/分の装入量でおよび125の照射温度において行われる。0.2%の4,4'-チオ-ビス-(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)および0.15%のポリ([1,1,3,3,-テトラメチルブチル)-イミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)[2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-アミノ]-ヘキサメチレン-4-(2,2,6,6-テトラメチル)ピペリジル)イミノ)を添加の後、その粉体混合物は第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に205 (滞留時間4.8分)で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体は $4.1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2H_5$ 、 $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = CH_3$ 、 $y + z = 770$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルグリシジルフタレートに基づくポリマー橋状部分の配分のは約0.30質量%であり、t/u-比は約0.08になる。

【0070】

例 10

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ(イソブチルエチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体(n-ブチルエチレン分42モル%、230 / 49Nにおけるメルトインデックス0.9g/10分)の上に0.22%のエチレングリコールジアクリレートが叩きつけられ、そしてその粉体混合物は不活性ガス圧力によりバンドビーム型の低エネルギー加速器(電子エネルギー250KeV、ビーム出力4x10KW)の4個の組み

10

20

30

40

50

込まれた陰極および組み込まれた振動装置を有する0.20×3.50mのカセット反応器の中に運びこまれ、160の照射温度における装入量は43kg/分になる。0.18%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノールおよび0.15%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートを添加の後、その粉体混合物は第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に255（滞留時間5.3分）で熱処理を受ける。その結果生成する変形されないおよび構造異性体のポリ（イソブチルエチレン-コ-ブチルエチレン）共重合体から成る混合物は $3.1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有し、そしてその構造異性体ポリ（アルキルエチレン）はH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$ 、 $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = n-C_4H_9$ 、 $y + z = 410$ である。赤外スペクトルにより示されたエチレングリコールジアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分のは約0.21質量%であり、t/u-比は約1.4になる。

10

【0071】

例 11

例10に記載の照射装置を有するカセット反応器中にポリ（メチルエチレン）ホモポリマー（ $M_w = 4.9 \cdot 10^5$ 、 $T_g = 265K$ ）を97%純窒素および3%ブタジエンから成る担体ガス流により送り込み、160の照射温度における渦を巻いて流れるバルク層の装入量は31kg/分になる。0.25%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールおよび0.20%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートから成る0.45%の混合物を添加した後、その粉体混合物は第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に200（滞留時間5.1分）で熱処理を受ける。その結果生成する構造異性体のポリ（メチルエチレン）と変形されないポリ（メチルエチレン）ホモポリマーから成る混合物は $2.9 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数および $7.7 \cdot 10^4$ の M_w 値を有する。

20

【0072】

例 12

内部混合器の中で窒素ガス遮蔽の下に粉体のポリ（エチルエチレン-コ-クロロエチレン）共重合体（クロロエチレン含有量4モル%、190/21.19Nにおけるメルトインデックス3.2g/10分）の上に3.9%のメチルメタクリレートが混入され、そして例10に記載の照射装置の付いたカセット反応器の中へガス圧で送りこまれ、60の照射温度における渦を巻いて流れるバルク層の装入量は18kg/分になる。0.25%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールおよび0.15%のビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツァートから成る0.40%の混合物を添加した後、その粉体混合物は第2の反応段階においてZSK120型のWerner & Pfleiderer二軸押出機中で不活性条件下に165（滞留時間5.9分）で熱処理を受ける。その結果生成する変形されないおよび構造異性体のポリ（エチルエチレン-コ-クロロエチレン）共重合体から成る混合物は $2.6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有し、そしてその変形されたポリ（アルキルエチレン）はH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$ 、 $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = Cl$ および $y + z = 325$ である。メチルメタクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分のは3.1質量%である。

30

40

【0073】

例 13

例1に記載の構造異性体のポリ（エチルエチレン）40部を60部の変形されないポリ（ブチルエチレン）、0.23部の2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、0.10部のベヘン酸、0.20部のステアリン酸カルシウムおよび0.20部のポリ（〔1,1,3,3-テトラメチルブチルイミノ〕トリアジン-2,4-ジイル）〔2,2,6,6-テトラメチルピペリジル）-アミノ〕-ヘキサメチレン-4-（2,2,6,6-テトラメチル）ピペリジル）イミノ〕と混合してから、押出機の中で140/165/175/175/175/170/155で均一化する。その結果生成する化合物は $2.7 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有する。

50

【 0 0 7 4 】

例 1 4

例 5、8 および 9 に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)の各 20 部を 15 部の変形されないポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン分 50%)、15 部の変形されないポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体(エチレン分 15%)、9 部のタルクおよび 1 部のカーボンブラックと混合してから、押出機の中で 140 / 190 / 230 / 220 / 220 / 210 / 200 で均質化する。そのポリマーアロイは $2.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の 指数を有する。

【 0 0 7 5 】

例 1 5

例 7 に記載の構造異性体ポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体をフィッシュテイルダイの付いた押出機の中で 255 より 275 までの温度でプレートに押し出す。フリス加工された試験片は次の特性値、引っ張り強さ 27 MPa、切断点伸び 16%、引っ張り弾性率 1.6 GPa、曲げ弾性率 1.4 GPa、を有する。変形されないポリ(イソブチルエチレン)について対応する特性値はそれぞれ 23 MPa, 16%, 1.2 GPa および 1.1 GPa である。

【 0 0 7 6 】

例 1 6

二軸押出機 Werner & Pfleiderer ZSK 30, L/D = 42 の中に、不活性ガス遮蔽、真空ガス抜きおよびストランド造粒を伴って、140 / 170 / 165 / 190 / 165 / 190 / 145 の温度プロフィールで、ポリ(エチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 248 K$, $M_w = 8 \cdot 10^5$)を 16 kg/時で投入する。その溶融物の中へゾーン 3 において 0.64 l/時で t-ブチルペルベンゾエートのアセトン中 20% 溶液を投入する。ゾーン 5 の中へ別の計量ポンプを経由して 0.61 l/時でビニルトリメトキシシランおよび 0.64

l/時で t-ブチルペルベンゾエートのアセトン中 20% 溶液を投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン)は $3.3 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の 指数を有しかつ H- および Y- 構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = C_2 H_5$ および $R_2 = R_5 = H$, $y + z = 380$ である。赤外スペクトルにより示されたビニルメトキシシランに基づくポリマー橋状部分の配分は 3.2 質量% である。

【 0 0 7 7 】

例 1 7

例 16 に記載の Werner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、140 / 170 / 165 / 190 / 165 / 190 / 145 の温度プロフィールで、ポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン分 6 モル%、190 / 21.19 N におけるメルトインデックス 3.9 g/10 分)を 12 kg/時で投入する。その溶融物の中へゾーン 3 において 0.48 l/時で t-ブチルペルトルアートのアセトン中 10% 溶液を投入する。ゾーン 5 の中へ別の計量ポンプを経由して 0.11 l/時でアリルメチルマレアートおよび 0.84 l/時で t-ブチルペルトルアートのアセトン中 10% 溶液を投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)コポリマーは $3.1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の 指数を有しかつ H- および Y- 構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2 H_5$ および $R_2 = R_4 = R_5 = H$, $y + z = 275$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルメチルマレアートに基づくポリマー橋状部分の配分は 0.75 質量% である。t/u-比は約 1.6 になる。

【 0 0 7 8 】

例 1 8

例 16 に記載の Werner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、140 / 175 / 190 / 165 / 190 / 180 / 145 の温度プロフィールで、ポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体(メチルエチレン分 92 モル%、230 / 21.19 N におけるメルトインデックス 1.8 g/10 分)、(既に内部混合器内でその上に 0.17% の 3

10

20

30

40

50

-メトキシベンゾイルペルオキシドが混入されていた)、を21kg/時で投入する。押出機のゾーン4の中へ別の計量ポンプを経由して0.16 l/時でアリルグリシジルヘキシルヒドロフタレートと共に0.18 l/時で3-メトキシベンゾイルペルオキシドのメチルエチルケトン中20%溶液を投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体は $4 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2H_5$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = CH_3$ 、 $y + z = 790$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルグリシジルヘキシルヒドロフタレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.62質量%であり、t/u-比は約0.08になる。

【0079】

10

例 19

例16に記載のWerner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、245/270/280/260/280/270/250の温度プロフィールで、ポリ(イソブチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 300K$, $M_w = 6 \cdot 10^5$) (既にその上に0.18%のt-ブチルペルオキシドが混入されていた)を18kg/時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。押出機のゾーン4の中へ別の計量ポンプを経由して0.34 l/時でt-ブチルクミルペルオキシドのジエチルケトン中10%溶液および0.12 l/時でジアリルフタレートを投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン)は $3 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = i-C_4H_9$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 190$ である。赤外スペクトルにより示されたジアリルフタレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.52質量%である。

20

【0080】

例 20

例16に記載のWerner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、170/205/185/170/210/170/160の温度プロフィールで、ポリ(メチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 263K$, $M_w = 6 \cdot 10^5$) (既にその上に内部反応器内で0.31%の2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシメチルフェノールが混入されていた)を14kg/時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。押出機のゾーン4の中へ別の計量ポンプを経由して0.36 l/時でベンゾイルペルオキシドのアセトン中10%溶液および0.042 l/時でジビニルベンゾールを投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン)は $3 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 580$ である。赤外スペクトルにより示されたジビニルベンゼンに基づくポリマー橋状部分の配分は0.27質量%である。

30

【0081】

例 21

例16に記載のWerner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、220/260/245/280/245/270/235の温度プロフィールで、ポリ(イソブチルエチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体(n-ブチルエチレン分42モル%、230/49Nにおけるメルトインデックス0.9g/10分)を19.5kg/時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。その熔融物の中にゾーン3でクミルヒドロペルオキシドのアセトン中20%溶液を0.195 l/時で投入する。押出機のゾーン5の中へ別の計量ポンプを経由してクミルヒドロペルオキシドのアセトン中20%溶液を0.14 l/時でおよびオクタジオールジメタクリレートを0.23 l/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体は $3 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = n-C_4H_9$ 、 $y + z = 410$ である。赤外スペクトルにより示されたオクタジオールジメタクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は1.05質量%であり、t/u比は約1.4になる。

40

50

【 0 0 8 2 】

例 2 2

二軸押出機 Werner & Pfleiderer Z S K 5 3 , L / D = 3 6 の中に、不活性ガス遮蔽、真空ガス抜きおよび水中造粒を伴って、1 4 0 / 1 6 5 / 1 5 5 / 1 8 0 / 1 5 5 / 1 8 5 / 1 5 5 の温度プロフィールで、ポリ(エチルエチレン - コ - フェニルエチレン)共重合体(フェニルエチレン含有量 5 モル%、1 9 0 / 2 1 . 1 9 Nにおけるメルトインデックス 6 . 8 g / 1 0 分)を 3 2 k g / 時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。その溶融物の中にゾーン 3 でデカリンヒドロペルオキシドのメチルエチルケトン中 2 0 % 溶液を 0 . 1 6 l / 時で投入する。押出機のゾーン 5 の中へ別の計量ポンプを經由してデカリンヒドロペルオキシドの 2 0 % 溶液を 0 . 1 4 l / 時でおよびグリシジルアクリレートのエタノール中 5 0 % 溶液を 0 . 2 9 l / 時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン - コ - フェニルエチレン)共重合体は $4 . 0 3 \cdot 1 0^{-3}$ (kJ/モル・度)の 指数を有しかつ H - および Y - 構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2 H_5$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = C_6 H_5$ 、 $y + z = 2 4 0$ である。赤外スペクトルにより示されたグリシジルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は 0 . 4 3 質量%であり、t/u 比は約 1 9 になる。

10

【 0 0 8 3 】

例 2 3

例 2 2 に記載の Werner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、2 4 5 / 2 7 0 / 2 5 5 / 2 8 0 / 2 8 5 / 2 8 0 / 2 5 0 の温度プロフィールで、ポリ(イソブチルエチレン - コ - エチレン)共重合体(エチレン分 8 モル%、2 3 0 におけるメルトインデックス 0 . 8 g / 1 0 分)を 3 8 k g / 時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。その溶融物の中にゾーン 3 で t - ブチルヒドロペルオキシドのジエチルケトン中 2 0 % 溶液を 1 . 7 1 l / 時で投入する。押出機のゾーン 5 の中へ別の計量ポンプを經由して t - ブチルクミルペルオキシドのメチルエチルケトン中 2 0 % 溶液を 0 . 9 5 l / 時でおよびアリル末端基を有するポリエチレングリコールに基づく液体ポリエーテル(分子量 1 4 5 0)を 1 . 7 1 l / 時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン - コ - エチレン)共重合体は $3 . 8 \cdot 1 0^{-3}$ (kJ/モル・度)の 指数を有しかつ H - および Y - 構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i - C_4 H_9$ および $R_2 = R_5 = R_4 = H$ 、 $y + z = 2 7 0$ である。赤外スペクトルにより示されたアリル末端基を有するポリエーテルに基づくポリマー橋状部分の配分は 4 . 1 % であり、t/u 比は約 1 1 . 5 になる。

20

30

【 0 0 8 4 】

例 2 4

例 2 2 に記載の Werner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、7 0 / 2 0 0 / 2 3 0 / 2 3 0 / 2 1 0 / 2 0 0 / 2 0 0 の温度プロフィールで、ポリ(メチルエチレン)ホモポリマー($M_w = 4 . 9 \cdot 1 0^5$ 、 $T_g = 2 6 5 K$) (既にその上に 0 . 1 % の t - ブチルペルオキシベンゾエート、0 . 2 % のベンゼンプロピオン酸 - 3 , 5 - ビス(1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ビス{ [3 - [3 , 5 - ビス(1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - オキソプロポキシ] - メチル} - 1 . 3 - プロパンジイルエステルおよび 0 . 1 % のジ - t - ブチルヒドロキシルエンから成る混合物が混入されていた)を 1 4 . 4 k g / 時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。ゾーン 3 の投入孔の中にポリ(メチルエチレン)ホモポリマーと 0 . 2 % の t - ブチルペルオキシベンゾエートおよび 0 . 3 % のジブチルベンゼンから成る混合物が 2 1 . 6 k g / 時で投入される。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン)と変形されないポリ(メチルエチレン)ホモポリマーから成る混合物は $4 . 2 \cdot 1 0^{-3}$ (kJ/モル・度)の 指数および 7 . 4 · 1 0 の Mn - 値を有する。

40

【 0 0 8 5 】

例 2 5

例 2 2 に記載の Werner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、1 4 0 / 1 6 5 / 1 8 0 / 1 5 5 / 1 8 5 / 1 8 5 / 1 5 5 の温度プロフィールで、ポリ(エチルエチレン - コ - クロ

50

ロエチレン)共重合体(クロロエチレン含有量4モル%、190 / 21.19Nにおけるメルトインデックス3.2g/10分)(既にその上に内部反応器内で0.026kgのt-ブチルペルベンゾエートおよび0.084kgのステアリン酸カルシウムが混入されていた)を43kg/時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。押出機のゾーン4の中へ別の計量ポンプを経由してクミルペルオキシドのアセトン中20%溶液を0.066 l/時でおよびトリアリルイソシアヌラートのアセトン中10%溶液2.36 l/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン-コ-クロロエチレン)共重合体は $3.6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = Cl$ および $y + z = 310$ である。トリアリルイソシアヌラートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.53%である。

【0086】

例 26

例22に記載のWerner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、180 / 210 / 230 / 195 / 235 / 235 / 190 の温度プロフィールで、ポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン含有量7%、 $M_w = 3.5 \cdot 10^5$) (既に内部混合器内でその上に0.123kgの2-t-ブチル-4-メチルフェノールおよび0.185kgのベヘン酸が混入されていた)を39kg/時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。押出機のゾーン4の中へ別の計量ポンプを経由してジ-t-ブチルペルアジパートのメチルエチルケトン中20%溶液を0.154 l/時でおよびトリメチロールプロパントリメチルアクリレートの50%溶液を0.115 l/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体は $4.8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = CH_3$ 、 $R_2 = R_4 = R_5 = H$ および $y + z = 340$ および $w = 680$ である。トリメチロールプロパントリメチルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.15%である。

【0087】

例 27

例22に記載のWerner & Pfleiderer 二軸押出機の中に、140 / 170 / 190 / 165 / 185 / 180 / 155 の温度プロフィールで、ポリ(エチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 248K$ 、 $M_w = 4 \cdot 10^5$) (既にその上に0.066kgのt-ブチルペルトルアートおよび0.045kgのビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツアートが混入させられていた)を33kg/時で二軸押出機の供給漏斗に投入する。押出機のゾーン4の中へ別の計量ポンプを経由してt-ブチルペルトルアートのアセトン中25%溶液を0.25 l/時でおよびエチルヘキシルアクリレートを1.15 l/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン)ホモポリマーは $3.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = C_2H_5$ 、 $R_2 = R_5 = H$ および $y + z = 240$ および $w = 680$ である。エチルヘキシルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.15%である。

【0088】

例 28

例16に記載の構造異性体ポリ(エチルエチレン)の40部を、60部の変形されないポリ(ブチルエチレン)、0.23部の2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、0.10部のベヘン酸、0.20部のステアリン酸カルシウムおよび0.20部のポリ(〔1,1,3,3,-テトラメチルブチルイミノ〕トリアジン-2,4-ジイル)〔2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-アミノ]-ヘキサメチレン-4-(2,2,6,6-テトラメチル)ピペリジル)イミノ)と混合してから、押出機の中で140 / 165 / 175 / 175 / 175 / 170 / 155 で均一化する。その結果生成する化合物は $2.9 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有する。

【0089】

10

20

30

40

50

例 29

例20、24および26に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)の各22部を、15部の変形されないポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン分50%)、10部の変形されないポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体(エチレン分15%)、8部のタルクおよび1部のカーボンブラックと共に、押出機の中で140/190/230/220/220/210/200で均質化する。そのポリマーアロイは $2.7 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有する。

【0090】

例 30

例19に記載の構造異性体ポリ(イソブチルエチレン)をフィッシュテイルダイの付いた押出機の中で265より285までの温度でプレートに押し出す。フライス加工された試験片は次の特性値、引っ張り強さ28MPa、切断点伸び15%、引っ張り弾性率1.7GPa、曲げ弾性率1.5GPa、を有する。変形されないポリ(イソブチルエチレン)について対応する特性値はそれぞれ24MPa, 15%, 1.3GPaおよび1.2GPaである。

【0091】

例 31

羽根車攪拌装置の付いたバンカー貯蔵タンク、充填容積 0.2 m^3 、の中へ50kgのポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体(メチルエチレン分92モル%、230/21.19Nにおけるメルトインデックス1.8g/10分)を空気圧で投入する。蒸発装置の上で150gのグリシジルアクリレートおよび135gのメトキシベンゾイルペルオキシドを真空下に蒸発させて、循環ガスを仲立ちとして前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの変性剤は350Kにおいて粉体の共重合体に吸収される。その混合物を二軸押出機 Werner & Pfleiderer ZSK 30, L/D = 42の中に、不活性ガス遮蔽、真空ガス抜きおよびストランド造粒を伴って、100/145/175/180/185/170/145の温度プロフィールで24kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体は $4.0 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = C_2 H_5$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $R_4 = CH_3$ 、 $y + z = 820$ である。赤外スペクトルにより示されたグリシジルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.28質量%であり、t/u比は約0.08になる。

【0092】

例 32

例31に記載のバンカー貯蔵タンクの中へ62kgの粉体のポリ(エチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 248 \text{ K}$, $M_w = 4 \cdot 10^5$)を空気圧で投入する。蒸発装置の上で1.86kgのエチルヘキシルアクリレートおよび0.39kgのt-ブチルペルトルアートを真空下に蒸発させて、循環ガスを媒介として前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの変性剤は340Kにおいて粉体ポリマーに吸収される。その混合物を例1に記載の二軸押出機に90/130/170/175/180/170/145の温度プロフィールで19kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(エチルエチレン)ホモポリマーは $2.6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = C_2 H_5$ 、 $R_2 = R_5 = H$ および $y + z = 330$ および $W = 660$ である。エチルヘキシルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は約2.75%である。

【0093】

例 33

例31に記載のバンカー貯蔵タンクの中へ4862kgの粉体のポリ(メチルエチレン)ホモポリマー($T_g = 263 \text{ K}$, $M_w = 6 \cdot 10^5$)を空気圧で投入する。蒸発装置の上で168gのアリルアクリレートおよび120gのジ-t-ブチルペルベンゾエートを真空下に蒸発させて、循環ガスを媒介として前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの

10

20

30

40

50

変性剤は355Kにおいて粉体ポリマーに吸収される。その混合物を例31に記載の二軸押出機に100/145/180/185/180/175/160の温度プロフィールで22kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン)は $4.0 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$ 、 $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 570$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルアクリレートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.33%である。

【0094】

例 34

例31に記載のバンカー貯蔵タンクの中へ46kgの粉体のポリ(イソブチルエチレン)ホモポリマー(Tg = 300K, Mw = $6 \cdot 10^5$)を空気圧で投入する。蒸発装置の上で267gのアリルメチルマレアートおよび161gのt-ブチルヒドロペルオキシドを真空下に蒸発させて、循環ガスを媒介として前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの変性剤は430Kにおいて粉体ポリマーに吸収される。その混合物を例1に記載の二軸押出機に170/220/260/265/260/250/235の温度プロフィールで16kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン)は $3.3 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = i-C_4H_9$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 205$ である。赤外スペクトルにより示されたアリルメチルマレアートに基づくポリマー橋状部分の配分は0.54%である。

【0095】

例 35

羽根車攪拌装置の付いたバンカー貯蔵タンク、充填容積 $1.0 m^3$ 、の中へ250kgの粉体ポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン含有量7%、Mw = $3.5 \cdot 10^5$)を空気圧で投入する。蒸発装置の上で0.5kgのジビニルペンゾールおよび0.5kgのt-ブチルペルベンゾエートを真空下に蒸発させて、循環ガスを媒介として前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの変性剤は400Kにおいて粉体共重合体に吸収される。二軸押出機Werner & Pfleiderer ZSK 53, L/D = 36の中に、不活性ガス遮蔽、3回の配分コンベヤー計量、真空ガス抜きおよび水中造粒を伴って、100/145/180/185/180/175/160の温度プロフィールでその変性剤を添加された共重合体を45kg/時で、並びに10%バッチの2-t-ブチル-4-メチルフェノールを13kg/時でおよびベヘン酸を0.35kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体は $4.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH-およびY-構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = CH_3$ 、 $R_2 = R_4 = R_5 = H$ および $y + z = 350$ および $w = 700$ である。ジビニルペンゾールに基づくポリマー橋状部分の配分は0.18%である。

【0096】

例 36

例35に記載のバンカー貯蔵タンクの中に220kgの粉体ポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン分8モル%、230におけるメルトインデックス0.8g/10分)を投入する。蒸発装置の上で6.6kgのビニルトリメトキシシランおよび1.1kgのt-ブチルペルトルアート真空下に蒸発させて、循環ガスを媒介として前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの変性剤は445Kにおいて粉体共重合体に吸収される。二軸押出機Werner & Pfleiderer ZSK 53, L/D = 36の中に、不活性ガス遮蔽、3回の配分コンベヤー計量、真空ガス抜きおよび水中造粒を伴って、170/220/260/265/260/250/235の温度プロフィールでその変性剤を添加された共重合体を38kg/時で、並びにステアリン酸カルシウムを38kg/時でおよび10%バッチの3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシルエステルおよびビス-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルセバツアートを9.5kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体は $3.4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有し

10

20

30

40

50

かつH - およびY - 構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = i - C_4 H_9$ 、 $R_2 = R_4 = R_5 = H$ 、 $y + z = 270$ である。赤外スペクトルにより示されたビニルトリメトキシシランに基づくポリマー橋状部分の配分は2.8%であり、t/u比は約11.5になる。

【0097】

例 37

例35に記載のバンカー貯蔵タンクの中に270kgの粉体ポリ(メチルエチレン)ホモポリマー($M_w = 4.9 \cdot 10^5$ 、 $T_g = 265 K$) (既にその上に0.2%のペンゼンプロピオン酸-3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-2,2-ビス{〔3-〔3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕-オキソプロポキシ〕メチル}-1,3-プロパンジイルエステルおよび0.1%のジ-t-ブチルヒドロキシルエンが混入されていた)を空気圧で投入する。蒸発装置の上で4.05kgのスチレンおよび0.81kgのt-ブチルペルトルアートを真空下に蒸発させて、循環ガスを媒介として前記のタンクの中に運び込み、そこでそれらの変性剤は385Kにおいて粉体共重合体に吸収される。二軸押出機Werner & Pfleiderer ZSK 53, L/D = 36の中に、不活性ガス遮蔽、真空ガス抜きおよび水中造粒を伴って、100/145/180/185/180/175/160の温度プロフィールでその粉体混合物を48kg/時で投入する。その結果生成する構造異性体ポリ(メチルエチレン)は $4.2 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有しかつH - およびY - 構造にあり、そこで $R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$ および $R_2 = R_5 = H$ 、 $y + z = 590$ である。赤外スペクトルにより示されたスチレンに基づくポリマー橋状部分の配分は1.33%である。

10

20

【0098】

例 38

例34に記載の構造異性体ポリ(イソブチレン)45部を、55部の変形されないポリ(イソブチレン)、0.28部の2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、0.15部のベヘン酸、0.25部のステアリン酸カルシウムおよび0.15部のポリ(〔1,1,3,3,-テトラメチルブチルイミノ〕トリアジン-2,4-ジイル)〔2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)-アミノ〕-ヘキサメチレン-4-(2,2,6,6-テトラメチル)ピペリジル)イミノ〕と混合してから、押出機の中で245/270/280/280/280/270/250で均一化する。その結果生成する化合物は $2.75 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有する。

30

【0099】

例 39

例31、32および33に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)の各22部を、20部の変形されないポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体(エチレン分8%)、10部の変形されないポリ(エチルエチレン-コ-メチルエチレン)共重合体(エチレン分15%)、9部のタルクおよび1部のカーボンブラックと共に、押出機の中で145/190/230/230/220/210/200で均質化する。そのポリマーアロイは $2.6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有する。

【0100】

例 40

例34に記載の構造異性体ポリ(イソブチルエチレン)をフィッシュテイルダイの付いた押出機の中で260より280までの温度でプレートに押し出す。フライス加工された試験片は次の特性値、引っ張り強さ29MPa、切断点伸び14%、引っ張り弾性率1.8GPa、曲げ弾性率1.6GPa、を有する。変形されないポリ(イソブチルエチレン)について対応する特性値はそれぞれ24MPa, 15%, 1.3GPaおよび1.2GPaである。

40

本発明に関して、更に以下の内容を開示する。

(1) ポリ(アルキルエチレン)のH - およびY - 構造、および $2 \cdot 10^{-3}$ より $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)までの指数を有することを特徴とする改良された加工性および低下した不安定性を有する構造異性体ポリ(アルキルエチレン)において、

50

(3) H - および Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)が(2)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)の混合物であることを特徴とする(1)および(2)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)。

(4) 指数が $2.5 \cdot 10^{-3} \sim 6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)になることを特徴とする(1)~(3)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)。

(5) 構造異性体ポリ(アルキルエチレン)において橋状部分が1.5~5質量%のモノビニル化合物から成るモノマー単位、0.1~2質量%のジビニル化合物から成るモノマー単位、0.2~4.5質量%のアリル化合物から成るモノマー単位、0.1~1.6質量%のジアクリレートから成るモノマー単位、0.1~1.2質量%のポリアクリレートから成るモノマー単位、0.2~1.8質量%のアクリル酸および/またはアクリル酸誘導体から成るモノマー単位、0.2~1.8質量%のジアリル誘導体から成るモノマー単位、0.1~1.6質量%のジメタクリレートから成るモノマー単位、0.1~1.6質量%のジエンから成るモノマー単位、0.1~1.2質量%のポレメタクリレートから成るモノマー単位および/または0.1~1.4質量%のトリアリル化合物から成るモノマー単位を有することを特徴とする(1)~(4)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)。

(6) 該混合物が3~97%(1)~(5)に記載のH - および Y - 構造を有するポリ(アルキルエチレン)、97~3%の非変形ポリ(アルキルエチレン)、0.5~45%の慣用の補助剤、特に0.01~0.6質量%のフェノール系酸化防止剤、0.01~0.6%の亜リン酸塩を主成分とする加工安定剤、0.01~0.6%のジスルフィドおよびチオエーテルを主成分とする高温安定剤および0.01~0.8%の立体障害アミン(HALS)および場合により0.1~1%の静電防止剤、0.2~3%の顔料、0.05~1%の核形成剤、5~40%充填剤、2~20%防火剤および/または0.001~1%の加工補助剤から成り、かつ $2 \cdot 10^{-3} \sim 7.8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/モル・度)の指数を有することを特徴とするポリ(アルキルエチレン)から成る混合物。

(7) (1)~(6)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(C₁~C₄アルキルエチレン)は、好ましくは連続プロセス運転下で、

- 第1の反応段階において0.02~5質量%のアクリル酸、アクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物との粉体混合物は渦流層において、好ましくは不活性条件下に、300~500°Kにおいて、場合により追加の慣用の補助剤、特に0.01~0.6質量%のフェノール系酸化防止剤、0.01~0.6%のジスルフィドおよびポリエーテルを主成分とする高温安定剤、0.01~0.6%の亜リン酸塩を主成分とする加工安定剤および/または0.01~0.8%の立体障害アミン(HALS)、0.1~1%の静電防止剤、0.2~3%の顔料、0.05~1%の核形成剤、5~40%の充填剤、2~20%の防火剤および/または0.001~1%の加工補助剤の存在で、好ましくは連続的製品供給および製品排出装置を有する渦流層反応器内で、特に線源としてコバルト-60を含む核種照射装置により、300~4500KeVの線流エネルギーを有するコックロフト-ワルトン型の電子加速器により、1000~10000KeVの線流エネルギーを有するリニア加速型の電子加速器により150~10000KeVのエネルギーのイオン化放射線に0.5~80K Gyの照射線量でさらされ、そして

- 第2の反応段階において照射された粉体混合物の熱処理が380~550°Kにおいて、特に押出機内で410~550°Kの範囲内の温度でおよび2~10分間の反応時間でまたは固相内で380~500°Kの範囲内の温度で5~60分間の反応時間において行われ、その際熱処理の前にさらに慣用の安定剤を0.01~0.6%の濃度を添加することができる、ことを特徴とする(1)~(6)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

(8) (1)~(6)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(C₁~C₄アルキルエチレン)は、押出機内の溶融物の中で、特に不活性

10

20

30

40

50

条件下で、

- 第1の反応段階において、内部混合機内でポリ(アルキルエチレン)の上に混入されて一緒に投与されるかまたは押出機のゾーン2~4にポリ(アルキルエチレン)溶融物の中に溶液として投与される0.01~3質量%のアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステルと反応させられ、そして

- 第2の反応段階において0.01~5質量%のアクリル酸またはアクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物と、0.001~3.0質量%のアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステルの存在で、また場合によりその他の補助剤、特に0.01~0.6質量%のフェノール系酸化防止剤、0.01~0.6%のジスルフィドおよびポリエーテルを主成分とする高温度安定剤、0.01~0.6%の亜リン酸塩を主成分とする加工安定剤および/または0.01~0.8%の立体障害アミン(HALS)、0.1~1%の静電防止剤、0.2~3%の顔料、0.05~1%の核形成剤、5より40%までの充填剤、2より20%までの防火剤および/または0.001より1%までの加工補助剤、と共に140より320までの温度で反応させられ、その際核形成剤とモノマーは分離された配量装置を經由しておよび/または溶液として一緒に押出機のゾーン3~6の中に、場合によりさらにポリ(アルキルエチレン)分量と共に、投与される、

ことを特徴とする(1)~(6)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

(9) (1)~(6)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(C₁~C₄アルキルエチレン)は、好ましくは連続プロセス運転下で、微粉末として、好ましくは不活性条件下で、

- 第1の工程において、循環装置および循環担体ガス案内装置の付いた反応器の中で290°K~500°Kの温度において、0.05~3.0質量%のアシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよび/またはペルエステル並びに0.05~5質量%のアクリル酸またはアクリル酸誘導体、アリル化合物、ジアクリレート、ジアリル化合物、ジエン、ジメタクリレート、ジビニル化合物、モノビニル化合物、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、および/またはトリアリル化合物(それらは蒸発装置を經由して担体ガス流の中に導入されていた)を吸収させられ、そして

- 第2の工程において、その粉体混合物、場合によりその他の補助剤、特に0.01~2.5%の安定剤、0.1~1%の静電防止剤、0.2~3%の顔料、0.05~1%の核形成剤、5~40%の充填剤、2~20%の防火剤および/または0.001~1%の加工補助剤を添加して、スクリュウ機械、特に二軸スクリュウ押出機またはプランジャースクリューの付いた一軸スクリュウ押出機、の供給ゾーンの中でラジカル形成剤の分解温度に温められ、その後415°K~595°Kの反応温度で融解されてから顆粒化される、ことを特徴とする(1)~(6)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

(10) (1)~(9)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法において、ポリ(アルキルエチレン)として242~250°Kのガラス転移温度および $2 \cdot 10^4 \sim 3 \cdot 10^6$ の範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(エチルエチレン)、共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(エチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、3~97モル%のメチルエチレン配分を有するポリ(エチル-エチレン-コ-メチルエチレン)共重合体、295~303°Kのガラス転移温度および25において0.813~0.832g/cm³の範囲内の密度を有するポリ(イソブチルエチレン)、3~97モル%のn-ブチルエチレン配分を有するポリ(イソブチル-エチレン-コ-n-ブチルエチレン)共重合体、共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(イソブチルエチレン-コ-エチレン)共重合体、259より266°Kまでのガラス転移温度および $1 \cdot 10^5 \sim 8 \cdot 10^6$ の範囲内の分子量(M_w)を有するポリ(

10

20

30

40

50

メチルエチレン)および/または共重合体の中に3~45モル%のエチレン配分を有するポリ(メチルエチレン-コ-エチレン)共重合体が使用される、ことを特徴とする(1)~(9)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)を製造する方法。

(11) (1)~(5)に記載の構造異性体ポリ(アルキルエチレン)並びに(6)に記載の混合物のフィルム、プレート、コーティング、ロール、チューブおよびフォームの製造のための使用。

フロントページの続き

- (72)発明者 アヒム ヘッセ
オーストリア国リンツ, フランクシュトラーゼ 26 / 206
- (72)発明者 ハルトムート ブッカ
オーストリア国エゲンドルフ, ヌマー 125
- (72)発明者 ノルベルト ライヘルト
オーストリア国ノイホーフエン, ラングートヴェク 1
- (72)発明者 ウルフ パンツァー
オーストリア国パルク, バーンホフシュトラーゼ 33
- (72)発明者 コンラート ビューラー
ドイツ連邦共和国ペデリスト, ドルフシュトラーゼ 21

審査官 中川 淳子

- (56)参考文献 特開平06 - 157683 (JP, A)
特開平06 - 256430 (JP, A)
特開昭52 - 021042 (JP, A)
特開平07 - 216032 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 10/00-10/14