(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2022-512506
(P2022-512506A)
(43)公表日　令和4年2月4日(2022.2.4)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08J 3/22 (2006.01)		C08J	3/22	4F070
C08L 101/00 (2006.01)		C08L	101/00	4J002
C08F 255/02 (2006.01)		C08F	255/02	4J026

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全32頁）

(21)出願番号　特願2021-534777(P2021-534777)
(86)(22)出願日　令和1年12月16日(2019.12.16)
(85)翻訳文提出日　令和3年8月10日(2021.8.10)
(86)国際出願番号　PCT/IB2019/001396
(87)国際公開番号　WO2020/128630
(87)国際公開日　令和2年6月25日(2020.6.25)
(31)優先権主張番号　62/780,410
(32)優先日　平成30年12月17日(2018.12.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　505005522
アルケマ フランス
フランス国 コロンブ、９２７００ リュ、デスティエンヌ、ドルブ、４２０
(74)代理人　100108453
弁理士　村山 靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部 達彦
(72)発明者　マイケル・エー・ベイリー
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９４０６・キング・オブ・プルシア・ファースト・アベニュー・９００・ビルディング・４－２・アルケマ・インコーポレ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱可塑性ポリマーの架橋用助剤としてのマルチ（メタ）アクリレート官能化樹脂

(57)【要約】
例えば、電子線照射等の電離放射線により、架橋することができるポリマー組成物は、熱可塑性ポリマーを含むマスターバッチ組成物、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂、及び、場合によっては、スコーチ遅延剤(これは、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、低い(メタ)アクリレート当量を有する場合、好ましくは存在する)から調製される。そのようなポリマー組成物は、フィルム、繊維等の物品の製造に有用である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
a)少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマー;
b)マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、少なくとも5質量%、好ましくは少なくとも10質量%の、分子当たり少なくとも2個の(メタ)アクリレート官能基を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂;及び
c)前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有する場合、少なくとも1つのスコーチ遅延剤
を含む、マスターバッチ組成物。
【請求項２】
マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の100質量部当たり少なくとも1質量部の、少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む、請求項1に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項３】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、以下の基準:
i)分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又は
ii)少なくとも500ダルトンの数平均分子量
の少なくとも1つを満たす少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1又は2に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項４】
オリゴマーであるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が存在する場合、前記マスターバッチ組成物が、光開始剤を含まない、請求項1～3のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項５】
前記少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマーが、ポリオレフィン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンアルキル(メタ)アクリレートコポリマー、及びポリアミドからなる群から選択される少なくとも1つの熱可塑性ポリマーを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項６】
前記少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマーが、少なくとも1つのポリエチレンを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項７】
前記マスターバッチ組成物が、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、10～40質量%、好ましくは10～20質量%の前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項８】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、分子当たり5個以上の(メタ)アクリレート官能基及び500ダルトン未満の数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項９】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、分子当たり3個以上の(メタ)アクリレート官能基及び少なくとも500ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項１０】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、少なくとも500ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項１１】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、炭化水素コア構造及び少

なくとも500ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項１２】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、少なくとも1000ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項１３】
前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート樹脂が、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレート、4EOペンタエリスリトールテトラアクリレート、3POトリメチロールプロパントリアクリレート、6POトリメチロールプロパントリアクリレート、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ポリブタジエンジアクリレート、及び分子当たり3個以上のアクリレート官能基を有する分岐ポリエステルアクリレートオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、請求項1～12のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項１４】
少なくとも1つのスコーチ遅延剤が存在し、前記少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、アミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤、アミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤の酸性塩、トコフェロールスコーチ遅延剤及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
【請求項１５】
請求項1～14のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物を含む、ペレット。
【請求項１６】
固体であり、乾燥しており、ノンブロッキングである、請求項15に記載のペレット。
【請求項１７】
請求項1～14のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物或いは請求項15又は請求項16に記載のペレットを、第1の非エラストマー性熱可塑性ポリマーと同一でも異なっていてもよい、第2の非エラストマー性熱可塑性ポリマーと組み合わせて、ポリマー組成物を得るステップ、及び前記ポリマー組成物をフィルムに形成するステップを含む、フィルムの製造方法。
【請求項１８】
a)少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマー;
b)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂であって、以下の基準:
分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又は
少なくとも500ダルトンの数平均分子量
の少なくとも1つを満たす少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂;及び
c)前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有する場合、少なくとも1つのスコーチ遅延剤
を含む、フィルム。
【請求項１９】
a)少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマー;
b)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂であって、以下の基準:
分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又は
少なくとも500ダルトンの数平均分子量
の少なくとも1つを満たす少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂;及び
c)前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有する場合、少なくとも1つのスコーチ遅延剤;
を含むフィルムを、フィルムを架橋するのに有効な量の電離放射線に暴露するステップを

含む、架橋フィルムを製造するための方法。
【請求項２０】
請求項19に記載の方法により得られた、架橋フィルム。
【請求項２１】
マスターバッチ組成物がペレットの形態で提供される、マスターバッチ組成物の製造方法であって、少なくとも1つの熱可塑性ポリマー、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂、及び、場合によっては、
a)ストランドダイ及び水中ペレタイザーを備えた加圧ダイヤフラムポンプ、蠕動ポンプ、又は漸進キャビティポンプのいずれかを有する二軸スクリュー押出機及び液体注入デリバリー装置;又は
b)ストランドダイ及び水中ペレタイザーを備えた一軸スクリュー押出機とインラインの連続ミキサー、
のどちらかを使用する少なくとも1つのスコーチ遅延剤
を調合するステップを含む、
製造方法。
【請求項２２】
a)熱可塑性ポリマーを押出機バレルを有する押出機に供給するステップであって、前記熱可塑性ポリマーが、前記熱可塑性ポリマーを軟化又は溶融するのに有効な温度に加熱されるステップ;
b)前記押出機内で軟化又は溶融の形態である前記熱可塑性ポリマーを、液体の形態である少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂と少なくとも1つのスコーチ遅延剤の混合物と、又は、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、スコーチ遅延剤のない場合に熱可塑性ポリマーが調合されている温度で安定である場合は、液体の形態のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のみと混合して、化合物を得るステップであって、前記少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び任意選択の少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、場合によっては押出機バレルのベント又はポートを通して押出機に注入されるステップ;
c)前記化合物をダイから押し出して、ストランドを形成するステップ;及び
d)前記ストランドを切断して、マスターバッチ組成物を含むペレットを形成するステップを含む、マスターバッチ組成物のペレットの製造方法。
【請求項２３】
a)熱可塑性ポリマーを連続ミキサーに供給するステップであって、前記熱可塑性ポリマーが、前記熱可塑性ポリマーを軟化又は溶融するのに有効な温度に加熱されるステップ;
b)前記連続ミキサー内で軟化又は溶融の形態である前記熱可塑性ポリマーを、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む液体混合物と、又は、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、スコーチ遅延剤のない場合に熱可塑性ポリマーが調合されている温度で安定である場合は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のみと混合して、化合物を得るステップ;
c)一軸スクリュー押出機に接続したフィーダーに前記化合物を移すステップ:
d)前記化合物をダイから押し出して、ストランドを形成するステップ;及び
e)前記ストランドを切断して、マスターバッチ組成物を含むペレットを形成するステップを含む、マスターバッチ組成物のペレットの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、助剤を用いる熱可塑性ポリマーの架橋、マスターバッチ組成物含有熱可塑性ポリマー及び助剤、及びそのような組成物から調製されるフィルム等の架橋物品に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱可塑性ポリマーフィルム、繊維等の架橋において、このような物品の性能特性を向上又

は変更するために、助剤として様々な(メタ)アクリレート官能化化合物を使用することは、当技術分野において知られており、この場合、ポリマーは、過酸化物の熱(thermal)(熱(heat))開始又は照射開始(例えば、光開始剤を用いるUVにより、又は電子線照射等の高エネルギー放射線により)を用いて架橋される。以下の特許文献は、この技術の実例である。

【０００３】

米国特許第9,040,601号は、低レベルのジエン誘導単位;酸化防止剤;及び助剤(例えば、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートを含めた液体及び金属多官能性アクリレート及びメタクリレート)を有するプロピレン系ポリマーを含む組成物を記載する。組成物は、電子線照射により少なくとも部分的に架橋され、繊維、糸、フィルム及び不織布等の物品に形成することができる。

【０００４】

米国特許第8,916,647号は、様々な種類のオレフィン系ポリマー(プロピレン/エチレンインターポリマーを含む)を含む組成物を用いて形成することができる、架橋ポリマーフィルム、積層、フィルム及び他のポリマー物品を記載し、この場合、組成物は、照射及び/又は化学物質を用いて架橋されている。組成物は、1つ又は複数の添加剤、例えば、酸化防止剤を更に含み得る。

【０００５】

米国特許第8,765,832号は、少なくとも1つのプロピレン系ポリマー;少なくとも1つの多官能性アクリレート、多官能性メタクリレート、官能化ポリブタジエン樹脂、官能化シアヌレート又はアリルイソシアヌレート;ヒンダードフェノール、ホスファイト、又はヒンダードアミン;及びUV硬化用の光開始剤を含む組成物を開示する。組成物は、押し出し、架橋して、フィルム及び繊維を作製することができる。

【０００６】

米国特許第8,742,019号及び8,765,834号は、複数のポリオレフィンの架橋ポリオレフィン混合種を開示し、これは、1つ又は複数の助剤、酸化防止剤、UV増感剤及び/又は他の添加剤と配合され、UV照射及び/又はエネルギーの光子に曝すことにより架橋して、繊維、フィルム及び不織布を提供することができる。適切な助剤は、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート及びエチレングリコールジメタクリレート等の液体及び金属多官能性アクリレート及びメタクリレートを含むと言われている。

【０００７】

米国特許第8,431,065号は、エラストマー性組成物を作製する方法を記載し、エラストマー性組成物は、ポリプロピレンポリマー、三官能性助剤、及び電子線照射を用いて架橋して、エラストマー性組成物から調製されるフィルム及び繊維の特性を高めることができる助剤を含む。

【０００８】

米国特許第7,867,433号は、多官能性アクリレート、多官能性メタクリレート、官能化ポリブタジエン樹脂、官能化シアヌレート、及びアリルイソシアヌレート、及びヒンダードフェノール、ホスファイトからなる群から選択される少なくとも一成分と、及びヒンダードアミンからなる群から選択される少なくとも一成分と配合される少なくとも1つのプロピレン系ポリマーを含むエラストマー性組成物を開示する。フィルム等のこれらの混合種から形成される物品は、電子線照射を用いて架橋することができる。

【０００９】

中国特許出願第103709473号は、熱可塑性樹脂;多官能性樹脂;光開始剤;多官能性モノマー;及び安定剤を含む樹脂組成物を開示する。熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンとすることができる。多官能性樹脂は、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、又はエポキシアクリレートオリゴマーとすることができる。

【００１０】

米国特許第5,795,941号は、架橋性バイモーダルポリオレフィン組成物を開示する。本特許によれば、使用は、ポリオレフィン組成物を順調に架橋するために、電子線及び架橋活性剤は多官能性モノマー(例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート)の組み合わせからなり得る。熱安定剤又は放射線安定剤は、組成物中に存在することもできる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】米国特許第9,040,601号
【特許文献２】米国特許第8,765,832号
【特許文献３】米国特許第8,742,019号
【特許文献４】米国特許第8,765,834号
【特許文献５】米国特許第8,431,065号
【特許文献６】米国特許第7,867,433号
【特許文献７】中国特許出願第103709473号
【特許文献８】米国特許第5,795,941号
【特許文献９】米国特許第9,682,916号
【特許文献１０】特公2010-024380号公報
【特許文献１１】米国特許公開第2005/0054798号
【特許文献１２】米国特許公開第2007/0185268号
【特許文献１３】米国特許公開第2005/0154121号
【特許文献１４】米国特許第4,857,571号
【特許文献１５】米国特許第5,696,190号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明の態様は、熱可塑性ポリマーの紫外線(UV)-、UV-LED-、又は電離(例えば、電子線)放射線誘発架橋(硬化)を増強し、それから作製した物品(特に、フィルム)の特性を改善するための、共硬化剤(「助剤」)としての特定の種類のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の添加に関する。マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の(メタ)アクリレート当量が、比較的低い場合(例えば、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量)、熱可塑性ポリマーは、高配合量のスコーチ遅延剤と更に組み合わせて、調合プロセス時にマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂助剤の早期重合又は分解を防止する。(メタ)アクリレート当量は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の数平均分子量を分子当たりの(メタ)アクリレート官能基の数で割ることにより算出する。そのような助剤のないときには放射線硬化性のみにより達成可能であるものと比較して、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の存在の結果、本発明は、架橋物品(例えば、フィルム)のより高い性能特性、例えば、より良い耐引裂き性、耐衝撃性及び耐熱性を一貫して得るための能力の向上をもたらす。

【００１３】

更に、本発明は、高濃度のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂助剤(特に、25℃で液体である助剤又は助剤の組み合わせ)を熱可塑性ポリマーに調合し、得られた混合種を固体で、乾燥しており、ノンブロッキングであるペレットの形態に変換することにより調製することができるポリマー/助剤マスターバッチ組成物を提供する。そのような調合時にマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂助剤の反応を防止又は低減するために、特に調合が、比較的高温で実施される場合、又はマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、調合時に特に分解の影響を受けやすい場合、1つ又は複数のスコーチ遅延剤も、好ましくは存在する。このような濃縮マスターバッチは、i)既存の押出装置に液体注入デリバリーシステムを後付けするために、架橋物品(例えば、架橋フィルム)の製造者の必要性を排除し;ii)液体助剤への労働者の暴露の可能性を大幅に減らし;及びiii)最終熱可塑性ポリマー組成物への助剤充填の一貫性を改善する。このような濃縮熱可塑性ポリマー/助剤マスターバッチ組成物の好ましい調製方法は、1)ストランドダイ及び水中ペレタイザーを備えた加圧ダ

イヤフラムポンプ、蠕動ポンプ、又は漸進キャビティポンプのいずれか等の液体注入デリバリー装置の使用を伴う二軸スクリュー押出及び2)ストランドダイ及び水中ペレタイザーを備えた一軸スクリュー押出機とインラインの連続ミキサーを含む。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】図1は、実施例でより詳細に説明するように、破壊時のエネルギーに対する電子線助剤硬化効果対電子線線量のプロットである。

【図２】図2は、実施例でより詳細に説明するように、電子線-架橋ＬＬＤＰＥの耐引裂き性への(メタ)アクリレート助剤添加の効果を示す。

【図３】図3は、実施例でより詳細に説明するように、電子線-架橋ＬＬＤＰＥの耐衝撃性への(メタ)アクリレート助剤添加の効果を示す。

【図４】図4は、実施例でより詳細に説明するように、ＤＭＡ分析による電子線-架橋ＬＬＤＰＥの耐熱性及び動的弾性率への(メタ)アクリレート助剤添加の効果を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

熱可塑性ポリマー

前述のように、本発明は、ポリマー、特に熱可塑性ポリマー、特に非極性及び/又は非エラストマー性ポリマー、例えば、非極性、非エラストマー性熱可塑性ポリマー(例えば、ポリオレフィン、特にポリエチレン)の架橋における助剤としての特定の種類のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の使用に関する。ポリマーの特徴及び特性は、このような架橋により変更することができる。適切なポリオレフィンの例は、エチレンホモポリマー、エチレンと1つ又は複数の他のオレフィンとのコポリマー、プロピレンのホモポリマー、及びプロピレンと1つ又は複数の他のオレフィンポリマーとのコポリマーを含む。例えば、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を用いて架橋することになるポリオレフィンは、低密度ポリエチレン(ＬＤＰＥ)、直鎖状低密度ポリエチレン(ＬＬＤＰＥ)、高密度ポリエチレン(ＨＤＰＥ)、メタロセンポリオレフィンポリマー(ＰＯＰ)、エチレン酢酸ビニル(ＥＶＡ)、エチレンビニルアルコール(ＥＶＯＨ)、及びポリアミド、及びそれらの組み合わせであってもよい。好ましい実施形態では、ポリオレフィンは、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂ＬＤＰＥ又はＥＶＡ&ＬＤＰＥの混合種を用いて架橋されることになる。本発明の特定の実施形態によれば、熱可塑性ポリマーは、非エラストマー性である。本明細書では、「非エラストマー性熱可塑性ポリマー」という用語は、ゴム様弾性を示さない熱可塑性ポリマー(すなわち、25℃で熱可塑性ポリマーに適用される変形力が除去されるときに、元の形状に戻ることができない熱可塑性ポリマー)を意味する。

【００１６】

しかし、エラストマー(ゴム)は、本明細書に記載されるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を用いて架橋することもできる。そのようなゴム及びエラストマーの例は、これに限定されるものではないが、ポリオレフィンエラストマー(ＰＯＥ)、エチレンプロピレンジエンゴム(ＥＰＤＭ)、ポリイソブチレン、ジエン系ゴム、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエンと1つ又は複数の他のモノマー(例えば、スチレン)とのコポリマー、及びイソプレンと1つ又は複数の他のモノマーとのコポリマーを含む。マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を助剤として使用することができる他の種類のポリマーは、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンアルキル(メタ)アクリレートコポリマー及びポリアミドを含む。

【００１７】

特定の実施形態では、架橋されることになる熱可塑性ポリマーは、完全に飽和又は本質的に完全に飽和である。例えば、熱可塑性ポリマーは、1000個の炭素原子当たりの炭素-炭素二重結合の総量が、0.1未満、0.05未満又は0でさえあり得る。

【００１８】

マスターバッチ組成物中の熱可塑性ポリマーは、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の担体ポリマー及びマスターバッチ組成物の任意選択のスコーチ遅延剤成分、並びにマスタ

ーバッチ組成物の一部を形成し得る他の任意の添加剤として機能する。本発明によるマスターバッチ組成物を調製するために使用される熱可塑性ポリマーは、任意の上述の種類の熱可塑性ポリマー又は2つ以上のそのようなポリマーの混合種であってもよい。マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂並びにスコーチ遅延剤は、存在する場合、好ましくは、マスターバッチ組成物の担体ポリマー成分中に均一に分散しており、これは、マスターバッチ組成物を次いで使用して、第二の熱可塑性ポリマー(好ましくはマスターバッチ組成物の熱可塑性ポリマーと同一の種類の熱可塑性ポリマーであるが、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂をほとんど又は全く含まない)と混合することによりポリマー組成物を調製する場合に、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂、任意選択のスコーチ遅延剤及び任意選択の他の添加剤が、得られるポリマー組成物中に十分分散するようになることを確実にするのに役立つ。

【００１９】

通常、熱可塑性ポリマーは、質量によりマスターバッチ組成物の主要な成分であり、少量のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂、任意選択のスコーチ遅延剤、及び、場合によっては、1つ又は複数の他の添加剤も存在する。マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、少なくとも約5％、好ましくは少なくとも約10％、又は少なくとも約15％の量で存在してもよい。(別段の指示がない限り、本明細書のすべてのパーセンテージは、マスターバッチの総質量を基準にして質量％で示される。)マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして多くて40％、多くて約35％、又は多くて約30％の量で存在し得る。更に、マスターバッチ組成物は、マスターバッチの総質量を基準にして、少なくとも60質量％、少なくとも65質量％、又は少なくとも70質量％、及び多くて85質量％、多くて90質量％、少なくとも85質量％、又は多くて90質量％の熱可塑性ポリマーを含み得る。

【００２０】

マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂

本発明のマスターバッチ組成物は、比較的高配合量のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂(これは、単一のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂又は2つ以上のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の組み合わせであってもよい)を含むように配合される。一般的に、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、分子当たり2つ以上の(メタ)アクリレート官能基を含む有機化合物である。ここで使用されるように、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレート官能基の両方を含む。特定の実施形態では、以下の基準:i)分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;及び/又はii)少なくとも500ダルトンの数平均分子量(この場合、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、個別の化学化合物である場合に、数平均分子量は、実験式から算出された実際の分子量であり、又はマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、オリゴマーの構造であり、異なる分子量の個々のオリゴマーの混合物を構成する場合に、ゲル浸透クロマトグラフィー及びポリスチレン較正標準を用いて測定した数平均分子量である)の1つ又は両方を満たすマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が使用される。次により詳細に説明するように、マスターバッチ組成物が、これらの基準のどちらも満たさない1つ又は複数の(メタ)アクリレート官能化樹脂を更に含むことも可能である。

【００２１】

マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の量は、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして少なくとも5質量％である。例えば、マスターバッチ組成物は、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、少なくとも10％、少なくとも15％、少なくとも20％、又は少なくとも25％、及び多くて30％、多くて35％又は多くて40％のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含み得る。しかし、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の配合量が高すぎると、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂と担体ポリマーとして機能する熱可塑性ポリマーとの間の分離が起こり始める可能性がある。これは、固体で、乾燥しており、ノンブロッキングであり、及び/又はペレット内に十分に分散又は均一に分散したマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を有するマスターバッチ組成物のペレットを得る能力を妨げる可

能性がある。

【００２２】

このような理由から、マスターバッチ担体ポリマーは、例えば、ＥＶＡとＬＤＰＥが、６０％ＥＶＡと４０％ＬＤＰＥ;６５％ＥＶＡと３５％ＬＤＰＥ;７０％ＥＶＡと３０％ＬＤＰＥ;８０％ＥＶＡと２０％ＬＤＰＥ;及び９０％ＥＶＡと１０％ＬＤＰＥの混合種とすることができ、移行やブルーミングなしにより高濃度のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が可能になる。例えば、特定の実施形態では、マスターバッチ組成物は、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、合計で４０質量％以下、３５質量％以下、又は３０質量％以下、及び少なくとも２５質量％、少なくとも２０質量％、少なくとも１５質量％、又は少なくとも１０質量％のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含み得る。本発明の１つの有利な実施形態では、マスターバッチ組成物は、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、３０質量％～４０質量％のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む。

【００２３】

更に、ナノシリカを低レベルでマスターバッチに添加しても、化合物からの移行やブルーミングなしにより高濃度のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が可能になる。例えば、他の特定の実施形態では、マスターバッチ組成物は、１５％以下、１０％以下、５％以下及び２％以下のナノシリカを含み得る。

【００２４】

本発明の特定の態様によれば、式(Ｉ):

$R(OC(=O)CR'=CH_2)_x$　　(Ｉ)

に相当する１つ又は複数のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を使用し、

この場合、Ｒは有機部分であり、Ｒ'は-Ｈ又は$-CH_3$であり、及びｘは、５以上の整数である。特定の実施形態では、ｘは、５又は６である(すなわち、樹脂は、ペンタ(メタ)アクリレート官能化樹脂又はヘキサ(メタ)アクリレート官能化樹脂、又はそれらの組み合わせである)。特定の実施形態では、Ｒは、炭化水素部分である(すなわち、Ｒは、炭素及び水素原子以外の任意の原子を含まない)。そのようなマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、炭化水素コア構造を有するものと呼ぶことができる。しかし、別の実施形態では、Ｒは、炭素原子及び水素原子に加え、１つ又は複数のヘテロ原子を含む。例えば、Ｒは、エステル基、エーテル基、ヒドロキシル基等の形態で存在し得る、１つ又は複数の酸素原子を含み得る。特定の実施形態では、Ｒは、分子量が比較的低い(例えば、５００ダルトン未満)が、別の実施形態では、Ｒは、より高い分子量(例えば、少なくとも５００ダルトン、少なくとも７５０ダルトン、少なくとも１０００ダルトン、少なくとも１５００ダルトン、又は更に高い)を有し得る。本発明の特定の実施形態では、Ｒは、脂肪族であってもよいが、Ｒが１つ又は複数の芳香族環を含むことも可能である。

【００２５】

一般的に、このような樹脂は、分子当たり５個以上のヒドロキシル基を含むポリアルコール類と、アクリル酸、メタクリル酸又はその合成等価物(例えば、(メタ)アクリル無水物、(メタ)アクリロイルハライド、又は(メタ)アクリル酸のＣ１-Ｃ４アルキルエステル)とのエステル化により調製することができる。ポリアルコールは、部分的に又は完全にエステル化していてもよい;したがって、少なくとも５個の(メタ)アクリレート基が導入された場合は、１つ又は複数のヒドロキシル基が残り得る。適切なポリアルコール類は、分子当たり５個以上のヒドロキシル基を含む有機化合物を含む;好ましくは、ヒドロキシル基は、一級及び/又は二級ヒドロキシル基である。このようなポリアルコール類の例は、糖アルコール類、例えば、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール及びズルシトール並びに他の化合物、例えば、ジペンタエリスリトール及びトリペンタエリスリトールを含む。トリグリセロール及びテトラグリセロール等の、分子当たり３個以上のヒドロキシル基を含むポリアルコール類の縮合オリゴマーも、そのような縮合オリゴマーが分子当たり少なくとも５個のヒドロキシル基を有するならば、使用することもできる。の化合物のアルコキシル化誘導体は、ポリアルコールとしての使用にも適しており、塩基化合物の１つ又は複数のヒドロキシル基が、エチレンオキシド又はプロピレン

オキシド等のアルキレンオキシド、又はそのようなアルキレンオキシドの混合物の1つ又は複数の等価物と反応する。より疎水性の性質を有するマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を得たい場合は、より長鎖のアルキレンオキシドを使用することができる(これは、ポリオレフィン等の非極性熱可塑性ポリマーとの樹脂の適合性を改善するのに役立つ可能性がある)。

【００２６】

本発明での使用に適切な式(I)によるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の具体例は、これに限定されるものではないが、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート;ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート;アルコキシル化ジペンタエリスリトールのペンタ-及びヘキサ(メタ)アクリレートエステル;分子当たり5個以上のアクリレート及び/又はメタクリレート基を含むグリセロールオリゴマーの(メタ)アクリレートエステル;ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート;ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート;6モルプロピレンオキシド、トリメチロールプロパントリアクリレート;及び分子当たり5個以上のアクリレート及び/又はメタクリレート基を含むアルコキシル化ソルビトールの(メタ)アクリレートエステルを含む。

【００２７】

米国特許第9,682,916号に記載される多官能性アクリル化エーテルエステル生成物も本発明では有用であり、全体の開示は、あらゆる目的に対して参照により本明細書に組み込まれている。このような物質は、不足しているアクリル酸と多官能性ポリオールとの反応の生成物であり、得られるアクリル酸エステルが持つ過剰なヒドロキシル基のアクリレート二重結合へのマイケル付加によるエステル化及びエーテル化反応を同時に行うことにより、アクリル多官能性モノマーとオリゴマーとの混合物を生成する。生成物のモル当たりのアクリレート基の平均官能性は、5以上に選択されるべきである。

【００２８】

本発明で用いるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、次式(II):

$(H_2C=CR^1-C(=O)O)_aR^2-OCH_2CHR^3C(=O)O-R^4(OC(=O)CR^5=CH_2)_b$ (II)

による化合物とすることもでき、

この場合、R^1、R^3及びR^5は、同一又は異なり、-H又はCH_3であり、R^2及びR^4は、同一又は異なり、それぞれ、a+1又はb+1の原子価を有する有機部分(好ましくはヒドロカルビル部分、例えば、$C(CH_2)_4$)であり、a及びbは、同一又は異なり、少なくとも1の整数であり、及びa+bは、少なくとも2である。一実施形態では、a+bは、少なくとも5である。

【００２９】

このような化合物は、例えば、特公2010-024380号公報(あらゆる目的に対して参照により本明細書にその全体が組み込まれる)に記載されているように、次式(III)による化合物の次式(IV)による化合物へのマイケル付加により調製することができる。

$(H_2C=CR^1-C(=O)O)_aR^2-OH$ (III) $CH_2=CR^3C(=O)O-R^4(OC(=O)CR^5=CH_2)_b$ (IV)

【００３０】

そのようなオリゴマーが、分子当たり2個以上の(メタ)アクリレート官能基を含むならば、当技術分野において知られているマルチ(メタ)アクリレート官能化オリゴマーのいずれも、本発明で使用することができる。このようなオリゴマーの数平均分子量は、例えば、約500～約50,000へと大きく変化し得る。

【００３１】

特定の実施形態では、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、分子当たり少なくとも2個、少なくとも3個、少なくとも4個、少なくとも5個又は少なくとも6個の(メタ)アクリレート官能基を有する、500ダルトン以上(例えば、1000ダルトン以上)の数平均分子量を有するオリゴマーである。当技術分野において知られているこのようなオリゴマーのいずれも、使用することができる。このようなオリゴマーは、様々な異なる合成法を使用して(メタ)アクリレート基で官能化された高度に分岐(超分岐)したベースオリゴマーに基づ

くことができる。
【００３２】
適切なマルチ(メタ)アクリレート官能化オリゴマーは、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー、アクリル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマー、水素化ポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート(メタ)アクリレートオリゴマー及びそれらの組み合わせを含む。
【００３３】
例えば、分子当たり3個以上のヒドロキシル基を含むヒドロキシル官能化高度分岐ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールは、当技術分野において知られている方法により調製することができ、次いで、ヒドロキシル基は、エステル化により(メタ)アクリレート基に変換することができる(例えば、(メタ)アクリル酸又はその合成等価物との反応により)。エステル化の程度が生成物で所望の(メタ)アクリレート官能性を達成するのに十分であるならば、すべてのヒドロキシル基を変換する必要はない。ポリエーテルポリオールの場合、そのような分岐は、例えば、ポリアルコールが分子当たり3個、4個、5個、6個又はそれ以上のヒドロキシル基を含むアルコキシル化反応におけるスターターとしてのポリアルコールの使用によって導入され得る。開環重合反応において、おそらくヒドロキシル官能化されていない1つ又は複数のアルキレンオキシドと組み合わせて、ヒドロキシル官能化アルキレンオキシドを利用して、超分岐ポリエーテルポリオールを提供することも可能である。
【００３４】
例示的なポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーは、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの混合物とヒドロキシル基-末端ポリエステルポリオールとの反応生成物を含む。反応プロセスは、特にポリエステルポリオールが二官能性である場合に、ポリエステルポリオールのすべて又は本質的にすべてのヒドロキシル基が(メタ)アクリレート化されているように実施することができる。ポリエステルポリオールは、ポリヒドロキシル官能性成分(特に、ジオール)及びポリカルボン酸官能性化合物(特に、ジカルボン酸及び無水物)のポリ縮合反応により作製することができる。ポリヒドロキシル官能性及びポリカルボン酸官能性成分は、それぞれ直鎖、分岐、脂環式又は芳香族構造とすることができ、個別に又は混合物として使用することができる。
【００３５】
適切なエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーの例は、アクリル酸又はメタクリル酸又はそれらの混合物と、グリシジルエーテル又はエステルとの反応生成物を含む。
【００３６】
適切なポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーは、これに限定されるものではないが、アクリル酸又はメタクリル酸又はそれらの混合物と、ポリエーテルポリオールであるポリエーテルオールとの縮合反応生成物(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール)を含む。適切なポリエーテルオールは、エーテル結合及び末端ヒドロキシル基を含む直鎖又は分岐鎖物質とすることができる。ポリエーテルオールは、テトラヒドロフランやアルキレンオキシド等の環状エーテルとスターター分子との開環重合により調製することができる。適切なスターター分子は、水、ポリヒドロキシル機能性材料、ポリエステルポリオール及びアミンを含む。
【００３７】
適切なアクリル(メタ)アクリレートオリゴマー(時には当該技術分野で「アクリルオリゴマー」とも呼ばれている)は、1つ又は複数の(メタ)アクリレート基で官能化されたオリゴマーアクリル骨格を有する物質として説明され得るオリゴマーを含む(これは、オリゴマーの末端又はアクリル骨格へのペンダントにあってもよい)。アクリル骨格は、アクリルモノマーの繰り返し単位からなるホモポリマー、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーであってもよい。アクリルモノマーは、任意の単量体(メタ)アクリレート、例えば、C1～C6アルキル(メタ)アクリレート並びに官能化(メタ)アクリレート、例えば、ヒド

ロキシル、カルボン酸及び/又はエポキシ基を有する(メタ)アクリレートであってもよい。アクリル(メタ)アクリレートオリゴマーは、オリゴマー化モノマー等の当技術分野において知られている任意の手順を使用して調製することができ、その少なくとも一部は、ヒドロキシル、カルボン酸及び/又はエポキシ基(例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート)で官能化されて、官能化オリゴマー中間体を取得し、これを次に1つ又は複数の(メタ)アクリレート含有反応物質と反応させて、所望の(メタ)アクリレート官能基を導入する。

【００３８】

本発明の特定の実施形態によれば、少なくとも1つのポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマー又は水素化ポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマーは、助剤として利用される。このようなオリゴマーのポリジエンセグメントは、重合形態の1つ又は複数のジエン、例えば、ブタジエン又はイソプレンからなり得る。ポリジエンセグメントが、少なくとも1つのジエンモノマー及び少なくとも1つのビニル芳香族モノマー、例えば、スチレンのコポリマーであることも可能である。このようなオリゴマーは、例えば、そのようなポリジエンの末端等のポリジエン又は水素化(部分的水素化を含む)ポリジエンにアクリレート又はメタクリレート官能基を導入することによって調製することができる。例えば、ポリジエン又は水素化ポリジエンは、エステル化(例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸無水物、(メタ)アクリロイルハライド、又はC1-C4アルキル(メタ)アクリレートを用いる)により、(メタ)アクリレート基に変換されるヒドロキシル基(ポリマー鎖の末端位置及び/又はポリマー骨格に沿ってあり得る)を有し得る。別の合成法は、ヒドロキシル官能化ポリジエン又はヒドロキシル官能化水素化ポリジエンをジイソシアネートと反応させて、反応性イソシアネート基をポリジエン又は水素化ポリジエン上に(例えば、ポリジエン鎖の末端位置に)配置し、次にイソシアネート官能化ポリジエン又はイソシアネート官能化水素化ポリジエンを、イソシアネート-反応性基(例えば、ヒドロキシル基)及び1つ又は複数の(メタ)アクリレート基(例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート)を含む化合物と反応させることである。或いは、ヒドロキシル基及び1つ又は複数の(メタ)アクリレート基等のイソシアネート反応性基を含む化合物をジイソシアネートと反応させて、イソシアネート及び(メタ)アクリレート官能化化合物を得ることができ、これは次にポリヒドロキシル官能化ポリジエン又はポリヒドロキシル官能化水素化ポリジエンと反応する。ポリジエンの骨格は、ブタジエン又はイソプレン等のジエンの単独重合、2つ以上の異なるジエンの共重合、又は少なくとも1つのジエンとスチレンのようなビニル芳香族化合物等の少なくとも1つの非ジエンコモノマーとの重合によって調製することができる。水
素化ポリジエンは、そのようなポリジエンを完全に又は部分的に水素化して、ポリジエン中の炭素-炭素二重結合(エチレン性不飽和)を除去又はその含有量を低減することによって調製することができる。例えば、ポリブタジエンは、水素化により「ポリ(エチレン-ブチレン)」に変換することができる。適切なポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマーは、米国特許公開第2005/0054798号及び2007/0185268号に記載されるアルコキシル化ポリブタジエン(メタ)アクリレートオリゴマーを含み、全体の開示は、あらゆる目的に対してその全体を参照により本明細書に組み込まれている。適切な水素化ポリブタジエン(メタ)アクリレートオリゴマーは、米国特許公開第2005/0154121号に記載されるポリ(エチレン-ブチレン)(メタ)アクリレートオリゴマーを含み、その全体の開示は、あらゆる目的に対して参照により本明細書にその全体が組み込まれている。本発明での助剤としてのポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマー及び/又は水素化ポリジエン(メタ)アクリレートオリゴマーの使用は、特に有利であり、この場合、熱可塑性ポリマーは、比較的非極性である(例えば、ポリオレフィンの場合のように)、したがって、そのようなオリゴマーは、一般に、そのような熱可塑性ポリマーと高度の適合性を有する。

【００３９】

本発明のマスターバッチ組成物は、分子当たり2～4個の(メタ)アクリレート官能基及び500ダルトン未満の数平均分子量を有する1つ又は複数のマルチ(メタ)アクリレート官能

化樹脂を代替的に又は更に含み得る。そのようなマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、次式(Ia):

$R(OC(=O)CR'=CH_2)_x$ (Ia)

に対応することができ、この場合、Rは有機部分であり、R'は-H又は-CH_3であり、xは、2～4の整数であり、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、500ダルトン未満の分子量を有する。特定の実施形態では、Rは、炭化水素部分である(すなわち、Rは、炭素及び水素原子以外の任意の原子を含まない)。このようなマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、炭化水素コア構造を有するものと呼ぶことができる。しかし、別の実施形態では、Rは、炭素原子及び水素原子に加え、1つ又は複数のヘテロ原子を含む。例えば、Rは、エステル基、エーテル基、ヒドロキシル基等の形態で存在し得る、1つ又は複数の酸素原子を含み得る。Rは、本発明の特定の実施形態では脂肪族であってもよいが、Rが、1つ又は複数の芳香族環を含むことも可能である。

【００４０】

式(Ia)に対応するマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、ポリアルコールのジ-、トリ-及びテトラ(メタ)アクリレートを含む。そのような樹脂の適切な例は、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート;トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート;1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート;1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート;シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート;1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート;1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート;トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート;ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート;1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート;ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート;ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート;トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート;グリセロールトリ(メタ)アクリレート;ジ-トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート;等及びそれらの組み合わせを含む。上記の化合物のアルコキシル化変形形態は、また、本発明のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂としての使用に適しており、この場合、ベースポリアルコールは、(メタ)アクリル化される前に1つ又は複数のアルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを用いてアルコキシル化されている。樹脂は、例えば、分子当たり1～10オキシアルキレン単位を含み得る。そのような変形形態の例は、アルコキシル化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート;アルコキシル化トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート;アルコキシル化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート;アルコキシル化ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート;アルコキシル化1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート;アルコキシル化グリセロールトリ(メタ)アクリレート;アルコキシル化ジ-トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート;等及びそれらの組み合わせを含む。

【００４１】

適切なマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の具体例は、これに限定されるものではないが、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート;ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレート;4EOペンタエリスリトールテトラアクリレート(すなわち、分子当たり4個のオキシエチレン単位を含むエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート);3POトリメチロールプロパントリアクリレート(すなわち、分子当たり3個のオキシプロピレン単位を含むプロポキシル化トリメチロールプロパン)、6POトリメチロールプロパントリアクリレート(すなわち、分子当たり6個のオキシプロピレン単位を含むプロポキシル化トリメチロールプロパン)、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ポリブタジエンジア

クリレート、及び分子当たり3個以上のアクリレート官能基を有する分岐ポリエステルアクリレートオリゴマーを含む。

【００４２】

スコーチ遅延剤

本発明のマスターバッチ組成物が、比較的低い(メタ)アクリレート当量(例えば、５００ダルトン未満)を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を用いて配合される場合、マスターバッチ組成物は、有利には更に少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む。しかし、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、比較的高い(メタ)アクリレート当量を有する場合でさえ、1つ又は複数のスコーチ遅延剤は、マスターバッチ組成物中に存在することができる。スコーチ遅延剤の機能は、マスターバッチの調合時及びその後のマスターバッチ組成物と追加の熱可塑性ポリマーとの混合時の両方で、マスターバッチ組成物のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂成分の分解又は反応を低減、阻害、又は完全に回避して、フィルム等の有用な物品に形成され、次いで架橋することになるポリマー組成物を調製することである。しかし、同時に、スコーチ遅延剤は、完成品の所望の程度の架橋をもたらす方法でマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を反応させる能力を妨害してはならない(例えば、電離放射線に曝すことにより)。マスターバッチ組成物が、低(メタ)アクリレート当量の1つ又は複数のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む場合、マスターバッチ組成物に比較的高配合量のスコーチ遅延剤を組み込むことは、そのような低(メタ)アクリレート当量マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、ポリエチレン等の比較的高い融点又は軟化点を有する熱可塑性ポリマーを含む配合組成物を調製するために一般に必要である嫌気及び高温条件下で反応(硬化)する傾向を考慮して必要であることが見出された。

【００４３】

マスターバッチ組成物の調製時にマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の十分なレベルの安定化を実現するのに必要なスコーチ遅延剤の最低量は、いくつかの要因、例えば、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の分解感受性、特定の調合条件及び使用機器、選択するスコーチ遅延剤の活性(有効性)等に依存していくらか変化することになる。しかし、一般的に、５００ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有するマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が使用される場合、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の１００質量部当たり、少なくとも1つのスコーチ遅延剤の少なくとも1質量部が、好ましくはマスターバッチ組成物の配合で利用される。別の実施形態では、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の１００質量部当たり少なくとも2質量部又は少なくとも3質量部の少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、マスターバッチ組成物中に存在する。通常、スコーチ遅延剤の量は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の１００質量部当たり、２０質量部以下、１５質量部以下又は１０質量部以下である。2つ以上の異なったスコーチ遅延剤の組み合わせを使用することができる。

【００４４】

本発明の特定の実施形態によれば、スコーチ遅延剤(又はスコーチ遅延剤の組み合わせ)及びスコーチ遅延剤の量は、助剤の示差走査熱量測定(ＤＳＣ)によって観察される分解開始温度を、助剤を含むポリマー組成物に基づくマスターバッチ組成物の調合又はフィルムの形成で使用される最大処理温度より高く上昇させるのに効果的であるように選択される。好ましくは、分解開始温度は、最大処理温度より少なくとも5℃、少なくとも１０℃、少なくとも１５℃又は少なくとも２０℃高い温度に高められる。分解開始温度は、ＡＳＴＭ Ｅ２５５０-１７を使用して測定することができる。

【００４５】

アミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤及びその酸性塩は、本発明で特に有用である。例えば、米国特許第４,８５７,５７１号及び５,６９６,１９０号(それらの各々は、あらゆる目的に対して参照により本明細書にその全体が組み込まれる)に記載される、このようなスコーチ遅延剤は、芳香族環が少なくとも1つのヒドロキシル基、少なくとも1つのアミノ基(特に、少なくとも1つの第3級アミノ基)及び少なくとも1つの(好ましくは2つの)アルキル

基で置換されるフェノール性化合物と一般に記載され得る。適切なアミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤の例は、これに限定されるものではないが、2,6-ジメチル-4-(メチルエチルアミノ)メチルフェノール;2,6-ジエチル-4-(ジメチルアミノ)メチルフェノール;2,6-ジ-t-ブチル-4-(ジメチルアミノ)メチルフェノール;2,6-ジ-t-ブチル-4-(ジメチルアミノ)エチルフェノール;2,6-ジ-t-アミル-4-(ジメチルアミノ)エチルフェノール;2,6-ジブチル-4-(メチル(シクロヘキシル)アミノ)メチルフェノール;2,6-t-ブチル-4-(メチル(フェニル)アミノ)n-プロピルフェノール;2,6-ジ-t-アミル-4-(メチル(ベンジル)アミノ)エチルフェノール;2,6-ジ-n-(メチル(4-t-ブチル-ベンジル)アミノ)n-プロピルフェノール;及び2,6-ジ-t-ブチル-4-(ジメチルアミノ)n-ヘキシルフェノール;及びそれらの組み合わせを含む。

【００４６】

このようなアミノアルキルフェノールの酸性塩も、スコーチ遅延剤として有用である。そのような塩のアニオン性部分は、任意の適切な有機(例えば、カルボン)酸(これは、カルボン酸官能基以外の1つ又は複数の官能基、例えば、ヒドロキシル基、ビニル基、シアノ基等を含み得る)又は無機酸から誘導することができる。例示的なカルボン酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ペラルゴン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、グリオキシル酸、アクリル酸、ビニル酢酸、フェニル酢酸、イタコン酸、マロン酸、及びシアノ酢酸を含む。

【００４７】

トコフェロールは、本発明のマスターバッチ組成物で利用することができる別の適切な種類のスコーチ遅延剤を表す。既知のトコフェロール(例えば、アルファ、ベータ、ガンマ、デルタ)又はそれらの組み合わせのいずれも使用することができる。

【００４８】

1つ又は複数の他の種類のスコーチ遅延剤は、上述のアミノアルキルフェノール、アミノアルキルフェノール酸性塩、及びトコフェロールスコーチ遅延剤の代わりに、又はそれらに加え、使用することができる。このような他の種類のスコーチ遅延剤は、一般にフェノール性及びアミンスコーチ遅延剤、特にヒンダードフェノール及びヒンダードアミン(のアミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤以外)、ホスファイト、有機ホスフェート、キノン、ハイドロキノン、フェノチアジン、ニトロソ化合物等及びそれらの組み合わせを含む。

【００４９】

本発明の望ましい実施形態では、スコーチ遅延剤、スコーチ遅延剤の量、及びマスターバッチ組成物を調製するために使用される処理条件は、30質量%未満、20質量%未満、10質量%未満、5質量%未満又は1質量%未満の、マスターバッチ組成物を調製するために使用されるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が反応又は分解するように選択される。すなわち、マスターバッチ組成物の配合で使用されるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の初期量の少なくとも70質量%、少なくとも80質量%、少なくとも90質量%、少なくとも95質量%又は少なくとも99質量%が、最終のマスターバッチ組成物ではそのまま(未反応の)である。熱可塑性ポリマーの架橋が制御され、マスターバッチ組成物が、熱可塑性のままであり、したがって、追加の熱可塑性ポリマーと容易に混ぜ合わされて、ポリマー組成物を生成できるように、スコーチ遅延剤、スコーチ遅延剤の量、及びマスターバッチ組成物を調製するために使用される処理条件を選択することも望ましいであろう。更に、ポリマー組成物を製造し、フィルム等の所望の物品に成形する際に(電離放射線がない場合)、マスターバッチ組成物中のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の架橋又は反応がほとんど又は全く起こらないように、マスターバッチ組成物が時期尚早の架橋に対して十分に安定化していることも有利であろう。例えば、得られたマスターバッチ組成物(又は電離放射線源に暴露される前にそれから調製されたポリマー組成物)は、ゲル含有量が、フィルムの質量を基準として10質量%未満、8質量%未満、6質量%未満、4質量%未満、2質量%未満、1質量%未満、0.5質量%未満又は0質量%でさえあるように、その架橋の程

度が制限され得る。ゲル含有量は、ASTM D2765-90、方法Bに記載されているように、フィルムを還流キシレンに12時間浸漬することにより決定することができる。不溶性のポリマーを分離し、乾燥し、秤量する。不溶性のポリマーの質量をフィルムの初期質量で割り、100倍したものを、ゲル含有量(%)として報告する。任意の非ポリマー成分の既知の質量に対して補正を行う。

【００５０】

他の添加剤

本発明によるマスターバッチ組成物、又はそのようなマスターバッチ組成物から調製されるポリマー組成物は、のものに加え、1つ又は複数の添加剤を含み得る。適切な添加剤は、これに限定されるものではないが、光開始剤;酸化防止剤;表面張力調整剤;粘着防止剤;可塑剤;ワックス及びオイルの処理等の加工助剤、架橋剤(本明細書に記載されるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂以外の)、分散剤、ブロー(発泡)剤、UV安定剤、抗菌剤;酸化防止剤;帯電防止剤;フィラー及び強化剤;難燃剤;加水分解安定剤;潤滑剤;酸中和剤又は捕捉剤又はハロゲン捕捉剤;離型剤;顔料、染料及び着色剤;熱安定剤;スクラッチ/マー添加剤;及び脱臭剤を含み得る。

【００５１】

特定の実施形態では、マスターバッチ組成物及びそれから調製されるポリマー組成物は、本明細書に記載されるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂以外に、1つ又は複数の追加の添加剤を含み得、これは、ポリマー組成物の架橋に参加し、又は他の方法で推進する。例えば、マスターバッチ及びポリマー組成物は、本明細書に記載されるマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂以外の1つ又は複数のエチレン性不飽和助剤、例えば、500ダルトン未満の数平均分子量及び分子当たり5個未満の(メタ)アクリレート官能基を有する、アリル官能化助剤(例えば、トリアリルシアヌレート)、モノ(メタ)アクリレート官能化助剤、又はマルチ(メタ)アクリレート官能化助剤を含み得る。しかし、特定の実施形態では、エチレン性不飽和助剤は、以下の基準:i)分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又はii)少なくとも500ダルトンの数平均分子量の少なくとも1つを満たす、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂以外のマスターバッチ及びポリマー組成物中に存在しない。更に追加的な実施形態では、前述のように、マスターバッチ及びポリマー組成物は、1つ又は複数の光開始剤を含み得る。しかし、特定の実施形態ではマスターバッチ及びポリマー組成物は、光開始剤を何も含まない。更に追加的な実施形態では、マスターバッチ及びポリマー組成物は、1つ又は複数のフリーラジカル開始剤、例えば、アゾ及び/又は過酸化物化合物、並びに場合によってはそのようなフリーラジカル開始剤用の促進剤又はプロモーターを含み得る。しかし、特定の実施形態ではマスターバッチ及びポリマー組成物は、そのようなフリーラジカル開始剤、促進剤又はプロモーターを何も含まない。

【００５２】

更に、マスターバッチ組成物及びポリマー組成物が、少なくとも1つの光開始剤(マルチ(メタ)アクリレート官能性樹脂の反応を含むポリマー組成物の架橋を開始するために、ポリマー組成物をUV光又はLEDからの光等の光に暴露することにより活性化され得る)を含むことが可能であるが、特定の実施形態では、マスターバッチ組成物もポリマー組成物も光開始剤を含まない。そのような場合、ポリマー組成物の架橋は、ポリマー組成物を、電子線照射又はガンマ線照射(本明細書の他の場所で説明されるように)等の電離放射線に暴露することによって達成され得る。

【００５３】

マスターバッチ組成物の調製

マスターバッチ組成物の成分は、そのような目的に適した任意の手順及び装置を用いて組み合わせることができる。しかし、一般的に、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、適切に安定化されない限り、高温で反応又は分解する傾向があるため、スコーチ遅延剤のないときには、熱可塑性ポリマーと、比較的低い(メタ)アクリレート当量(例えば、500ダルトン未満)を有するマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂との調合又は混合を避けることが非常に望ましいことになる。この理由のため、スコーチ遅延剤をマルチ(メタ)アク

リレート官能化樹脂に添加し、次に熱可塑性ポリマーと調合する調合方法が有利に使用される。或いは、熱可塑性ポリマー、スコーチ遅延剤及びマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、同時に調合することができる。通常、調合は、熱可塑性ポリマーを軟化又は溶融するのに十分に効果的な温度で実施され、したがって、熱可塑性ポリマーへのスコーチ遅延剤及び/又はマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の均一な組み込みを容易にし、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の著しい分解又は反応が起こる温度を回避する。効果的な調合の温度範囲は、もちろん、熱可塑性ポリマー及びマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の特性、例えば、熱可塑性ポリマーの融点及びマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の熱安定性に依存して変化することになる。

【００５４】

1つ又は複数のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び1つ又は複数のスコーチ遅延剤(使用される場合)は、熱可塑性ポリマーに組み込むことができ、これは、そのような添加剤(及び場合によっては1つ又は複数の追加の添加剤も)を高温で熱可塑性ポリマーと混合することによりマスターバッチ組成物中の担体ポリマーとして機能する。高温での混合は、通常、熱可塑性ポリマーの融点又は軟化点より少なくとも15℃高い温度で実施される。この方法での溶融混合は、ポリマー分野でよく知られている技術を使用して、従来の混合装置及び/又は押出機で実施することができる。

【００５５】

本発明によるマスターバッチ組成物を調製するための1つの好ましい方法は、熱可塑性ポリマーの溶融温度のすぐ上の温度(例えば、1～10℃以上)で、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂助剤及びスコーチ遅延剤の混合物を、熱可塑性ポリマーを有する連続ミキサーに添加し、ミキサー内で短い滞留時間(例えば、1～10分)混合し、次に、得られたマスターバッチ組成物を更なる調合、押出し及びペレット化のための一軸スクリュー押出機に移すことである。

【００５６】

マスターバッチ組成物を調製するための別の好ましい方法は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂助剤及びスコーチ遅延剤の混合物をフィーダー/ホッパーに添加し、混合物を、熱可塑性ポリマーの溶融温度より高い温度(例えば、10～40℃以上)で熱可塑性ポリマーバレルを有する二軸スクリュー押出機に供給することである。

【００５７】

マスターバッチ組成物の調製は、任意選択のペレット化ステップを含み得、この場合マスターバッチ組成物は、容易且つ便利に取り扱い、貯蔵し、処理することができる粒子形態に更に処理され、続いて、ポリマー組成物を調製するために使用され、次いでポリマー組成物は、フィルム、繊維等の有用な物品に変換又は他の方法で形成される。本明細書では、「ペレット」という用語は、当分野でよく知られているように、任意の大きさ及び形状の粉末、粒子、顆粒物又はペレットを指す。ペレットは、通常、マスターバッチ組成物の成分を溶融混合し、次に、一軸又は二軸スクリュー押出機等の従来の押出装置でダイを介してマスターバッチ組成物溶融物を押出しすることにより形成される。次に、ダイからの押出物は、既知の方法でペレットに切断され、冷却され、それによってマスターバッチ組成物の固体ペレットが提供される。所望により、このようなペレットは、更なる処理、例えば、サイジング、ミリング等に供され得る。

【００５８】

本発明の特定の実施形態では、マスターバッチ組成物の成分、その相対割合、及びマスターバッチ組成物の調製及びペレット化で使用される処理条件は、比較的高レベル(例えば、10～40質量%)のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂(通常は25℃で液体)が組み込まれているにもかかわらず固体で、乾燥しており、ノンブロッキングであるペレットを提供するように選択することができる。そのような実施形態では、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂は、熱可塑性ポリマーとの高い適合性を示し、その結果、ペレット化したマスターバッチ組成物から滲出しないか、さもなければ分離しない。

【００５９】

本発明の特定の実施形態によれば、マスターバッチ組成物は、以下のステップ:
a)熱可塑性ポリマーを押出機バレルを有する押出機に供給するステップであって、この場合、熱可塑性ポリマーが、熱可塑性ポリマーを軟化又は溶融するのに有効な温度に加熱されるステップ;
b)押出機内で軟化又は溶融の形態である熱可塑性ポリマーを、液体の形態である少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び少なくとも1つのスコーチ遅延剤と、(又は、代わりに、樹脂が、熱可塑性ポリマーが調合されている温度で十分に安定である場合は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のみと)混合して、化合物を得るステップであって、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び/又は少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、押出機バレルのベント又はポートを通る注入により押出機に導入され得るステップ;
c)化合物をダイから押し出して、ストランドを形成するステップ;及び
d)ストランドを切断して、マスターバッチ組成物を含むペレットを形成するステップ
を含む方法を用いてペレットの形態で調製することができる。

【００６０】

押出機は、例えば、熱可塑性ポリマーの押出しに適した任意の種類の押出機、例えば、一軸スクリュー押出機又は二軸スクリュー押出機であってもよい。ステップb)は、例えば、加圧ダイヤフラムポンプ、蠕動ポンプ又は漸進キャビティポンプを含む液体注入デリバリー装置を使用して実施することができる。ペレット化ステップd)は、例えば、水中下で実施することができる。

【００６１】

本発明の特定の実施形態によれば、マスターバッチ組成物は、以下のステップ:
a)熱可塑性ポリマーを連続ミキサー(例えば、Farrell連続ミキサー(FCM))に供給するステップであって、熱可塑性ポリマーが、軟化又は溶融するのに有効な温度に加熱されるステップ;
b)連続ミキサー内で軟化又は溶融の形態である熱可塑性ポリマーを、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む液体混合物(又は、代わりに、熱可塑性ポリマーが配合されている温度で樹脂が十分に安定している場合は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のみ)と共に注入して、化合物を得るステップ;
c)一軸スクリュー押出機に接続したフィーダーに化合物を移すステップ:
d)化合物をダイから押し出して、ストランドを形成するステップ;及び
e)ストランドを切断して、マスターバッチ組成物を含むペレットを形成するステップ
を含む方法を用いてペレットの形態で調製することができる。

【００６２】

上述の方法では、押出機は、熱可塑性ポリマーの押出しに適した任意の種類の押出機、例えば、一軸スクリュー押出機又は二軸スクリュー押出機であってもよい。ステップb)は、例えば、加圧ダイヤフラムポンプ、蠕動ポンプ又は漸進キャビティポンプを含む液体注入デリバリー装置を使用して実施することができる。ペレット化ステップe)は、例えば、水中下で実施することができる。方法は、連続的に実施することができる。

【００６３】

マスターバッチ組成物の使用

本組成物によるマスターバッチ組成物は、ポリマー組成物の調製で有用である。一般的に、そのようなポリマー組成物は、本発明によるマスターバッチ組成物を、通常、マスターバッチ組成物の配合時に使用する熱可塑性ポリマーと同じ(又は少なくとも同じ種類である)追加量の熱可塑性ポリマーと混ぜ合わせることにより得ることができる。例えば、マスターバッチ組成物中の熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン(例えば、LDPE)であってもよく、マスターバッチ組成物と混ぜ合わせた熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン(例えば、LDPE)であってもよい。

【００６４】

例えば、ポリマー組成物は、ポリマー組成物を得るために、マスターバッチ組成物を少なくとも1つの熱可塑性ポリマーと混ぜ合わせることを含む方法により調製することができる。1つ又は複数のマスターバッチ組成物は、ポリマー組成物の調製で使用することができる。本発明の特定の実施形態によれば、ポリマー組成物中に存在するマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及びスコーチ遅延剤のすべては、マスターバッチ組成物の手段により提供される。例えば、マスターバッチ組成物と組み合わせた少なくとも1つの熱可塑性ポリマーは、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含まない、又は本質的に含まない場合がある。しかし、マスターバッチ組成物とは別に、追加量のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び/又はスコーチ遅延剤をポリマー組成物に添加することも可能である。したがって、必要なマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のすべて及び/又は必要なスコーチ遅延剤のすべては、本発明による1つ又は複数のマスターバッチ組成物の形態で提供することができ、又は代わりに必要なマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び/又はスコーチ遅延剤の一部は、マスターバッチ組成物とは別に、例えば、ポリマー組成物の調製時に別々に添加することができる。

【００６５】

マスターバッチ組成物、及びマスターバッチ組成物と調合してポリマー組成物を提供する更なる熱可塑性ポリマーの質量比率を変化させ、制御して、ポリマー組成物中の様々な成分の目標量を達成することができる。マスターバッチ組成物のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂含有量、及び架橋フィルム等の有用な物品を提供するために架橋されるポリマー組成物中のマルチ(メタ)アクリレート官能性樹脂の所望のレベルを知ると、製造業者は、例えば、マスターバッチ組成物のどれだけを追加の熱可塑性ポリマーと組み合わせる必要があるかを容易に計算することができる。

【００６６】

本発明によるマスターバッチ組成物を含むポリマー組成物は、物品を形成し、架橋することができる。物品は、最初に形成し、次に架橋することができ、又は形成及び架橋を同時に実施することができる。一般的に、高度に架橋したポリマー組成物は、従来の熱可塑性処理技術を使用して形成することが困難である可能性があるため、ポリマー組成物は、物品が形成される前に高度に架橋するべきではない。

【００６７】

任意の種類の物品は、本発明によるマスターバッチ組成物を含むポリマー組成物を用いて製作することができ、例えば、ブロー成形品(例えば、コンテナ)、回転成形(回転成形)品(例えば、コンテナ)、射出成形品、布被覆フィルム等が挙げられる。

【００６８】

しかし、本発明によるマスターバッチ組成物は、フィルムの製造にとって特に有用である。そのようなフィルムは、単層フィルムであっても多層(積層)フィルムであってもよく、ブロー押出、押出コーティング、又は押出積層(ウェブベースの材料の間等)、及び当技術分野において知られている他のそのようなプロセスにより、本発明によるマスターバッチ組成物を使用して調製したポリマー組成物から形成することができる。例えば、フィルムは、吹込フィルムプロセス、キャストフィルムプロセス、又は押出プロセスにより形成することができる。多層フィルムは、1つ又は複数の高分子フィルム(本発明によるポリマー組成物を含む少なくとも1つのフィルムを含む)、ポリマー不織布、織物又はパルプ及び紙系生成物、及び/又は金属化高分子フィルム(積層)を含む金属箔を含み得る。フィルムは、単一の層からなり得る、又は2つ以上の層を含み得る。

【００６９】

フィルムは、各層の作製に適した熱可塑性ポリマー又は混合種を選択することにより調製することができ、各層のフィルムを形成し、フィルムが複数の層を含む場合は、層を結合し、1つ又は複数の層をブロー成形、共押出、又は鋳造する。望ましくは、フィルム層は、フィルム間の界面積(フィルム層)にわたって連続的に結合している。

【００７０】

熱積層、押出コーティング及び/又は押出積層のいずれかによって製造された積層は、加

圧下で溶融ポリマー(溶融コーティング)又は溶融ポリマーフィルム(熱積層)表面を、高分子フィルム、不織布、布、紙及び板紙、金属箔又は金属化高分子フィルムを含む様々なウェブベースの材料と組み合わせる。一般に、本発明は、フィルムに限定されるものではなく、例えば、ブロー成形容器等の物品、回転成形容器等の物品、射出成形部品、布被覆フィルム等にも有用である。

【００７１】

各層では、通常、成分(例えば、マスターバッチ組成物及び追加の熱可塑性ポリマー。これらは、通常、マスターバッチ組成物の熱可塑性ポリマー成分と同じか、又は同じタイプの熱可塑性ポリマーであろう)及びスリップ、アンチブロック、ポリマー加工助剤等の任意の追加の添加剤を押出ブレンドすることが適切である。押出ブレンドは、適切な程度の分散が達成されるような方法で実施されるべきである。押出ブレンドのパラメーターは、必然的に成分によって異なることになる。しかし、通常、ポリマー全体の変形(すなわち、混合度)は、重要であり、例えば、スクリューの設計や溶融温度により制御される。フィルム形成時の溶融温度は、フィルム成分に依存することになる。

【００７２】

押出ブレンド後に、フィルム構造が形成される。フィルム構造は、従来の製作手法、例えば、気泡押出、二軸配向プロセス(テンターフレームやダブルバブルプロセス等)、キャスト/シート押出、直接フィルム押出、同時押出及び積層により作製することができる。特定の実施形態では、フィルムは配向している。しかし、別の実施形態では、フィルムは配向していない。

【００７３】

フィルム形成時の溶融温度は、フィルムの成分に依存して変化することになる。通常、溶融温度は、175℃～300℃であってもよい。

【００７４】

フィルムのシートは、ヒートシーリングにより、又は接着剤を使用して、好ましくはヒートシーリングにより接着させることができる。ヒートシーリングは、これに限定されないが、ホットバー、インパルス加熱、片面溶接、超音波溶接、又は他の代替の加熱メカニズムを含む従来技術を用いて実施することができる。

【００７５】

本発明のフィルムは、塗布に依存して任意の厚さにすることができる。種々の実施形態では、フィルムは、例えば、25～5000ミクロン、25～1500ミクロン、又は25～500ミクロンの全厚を有し得る。別の実施形態では、フィルムは、厚さ50ミクロン～5000ミクロン、50ミクロン～1000ミクロン、50ミクロン～500ミクロン、又は50ミクロン～200ミクロンを有する。フィルムの厚さは、マイクロメーターを用いて測定することができる。

【００７６】

特定の実施形態では、本発明による発明性のあるフィルムは、フィルムの質量を基準として20質量%超、30質量%超、40質量%超、又は50質量%超のゲル含有量を提供するのに効果的な程度で架橋している。ゲル含有量は、ASTM D2765-90、方法Bに記載されているように、フィルムを還流キシレン中に12時間浸漬することにより決定することができる。不溶性のポリマーを分離、乾燥、及び秤量する。不溶性のポリマーの質量をフィルムの初期質量で割り、100倍したものをゲル含有量(%)として報告する。任意の非ポリマー成分の既知の質量に対して補正を行う。

【００７７】

本発明の態様によれば、マスターバッチ組成物から得られるポリマー組成物のレオロジー的、物理的、機械的及び他の特性は、ポリマー組成物を電離放射線で処理することにより、ポリマー組成物の使用目的の要件に従い調整される。好ましくは、電離放射線は、ガンマ線照射又は電子線照射(ベータ照射としても知られている)である。

【００７８】

ガンマ線照射及び電子線照射処理は、当技術分野において知られている照射手順により実

施することができる。ベータ線としても知られている電子線は、当技術分野において一般に知られている電子加速器によって発生する。工業用途で用いられるガンマ線は、一般にコバルト60(^{60}Co)からニッケル60(^{60}Ni)への放射性変換で発生する。それによって放出されたガンマ線は、高い侵入深さを有する。ベータ線の照射時間は一般に数秒以内であるが、ガンマ線の照射時間は数時間以内にすることができる。本発明によるポリマー組成物に適用される放射線量は、特に限定されないが、通常、約10kGy～約300kGy(キログレイ)、例えば、約20kGy～約100kGyの範囲である。

【００７９】

本発明の一実施形態では、フィルムは、電子線照射を用いて架橋される。例えば、フィルムは、5kGy～400kGy(1kGy=1kJ/kg=0.1MRAD)又は50kGy～200kGyの電子線照射の線量で架橋することができる。一実施形態では、フィルムは、50keV～5MeV又は200keV～2MeVの電圧に設定した電子線照射源を用いて架橋することができる。

【００８０】

別の実施形態では、フィルムは、5kGy～400kGy又は50kGy～200kGyのレベルのガンマ線照射で架橋される。

【００８１】

フィルム(例えば、吹込フィルム、キャストフィルム、押出フィルム)に加え、本発明のマスターバッチ組成物及びポリマー組成物は、様々な種類の物品、特に架橋熱可塑性ポリマーが従来使われてきた物品の製造に有用である。例えば、本発明の組成物は、積層、押出シート、接着剤、及び押出シート間のタイ層、キャストシート間のタイ層、フィルム間のタイ層及びプロファイル間のタイ層に適している。本発明によるマスターバッチ及びポリマー組成物を用いて作製することができる追加の種類の物品は、コンテナ;カーペット構成要素;接着剤;布;フィルム;ワイヤーコーティング及びシース;ケーブルコーティング及びシース;保護服;コーティング;被覆物品;人工皮革;人工芝;繊維;包装;家庭用品;車両構成要素;建築構成要素;電気絶縁部品、家具部品;電気器具構成要素;ガスケット;医療機器構成要素;チューブ/パイプ/導管;ウェザーストリッピング及びシール;及びライナー(例えば、容器及びタンクライナー、ルーフィングライナー、ジオメンブレン及びトンネルライナー)を含む。

【００８２】

本発明によるマスターバッチ組成物を使用して調製したポリマー組成物を有用な物品に形成する適切な方法は、これに限定されるものではないが、ワイヤー及びケーブル押出;回転成形、プロファイル押出、射出成形;圧縮成形;トランスファー成形;オーバーモールド押出;ブロー成形;射出ブロー成形;熱成形;トップフォーミング;プレスブロー;スロットダイ押出;シートダイ押出;発泡押出;インフレーションフィルム押出;モノテープ及びモノフィラメント押出;繊維紡糸(例えば、繊維の溶融紡糸);粉末塗装;等、及びそのような技術の組み合わせを含む。

【００８３】

本発明の種々の態様は、以下のように要約することができる:

態様1:

a)少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマー;

b)マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、少なくとも5質量%、好ましくは少なくとも10質量%の、分子当たり少なくとも2個の(メタ)アクリレート官能基を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂;及び

c)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有する場合、少なくとも1つのスコーチ遅延剤

を含むマスターバッチ組成物。

態様2:

マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の100質量部当たり少なくとも1質量部の、少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む、態様1に記載のマスターバッチ組成物。

態様3:

少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、以下の基準:
i)分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又は
ii)少なくとも500ダルトンの数平均分子量
の少なくとも1つを満たす少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1又は2に記載のマスターバッチ組成物。
態様4:
オリゴマーである、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、存在する場合、マスターバッチ組成物が、光開始剤を含まない、態様1～3のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様5:
少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマーが、ポリオレフィン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンアルキル(メタ)アクリレートコポリマー、及びポリアミドからなる群から選択される少なくとも1つの熱可塑性ポリマーを含む、態様1～4のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様6:
少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマーが、少なくとも1つのポリエチレンを含む、態様1～5のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様7:
マスターバッチ組成物が、マスターバッチ組成物の総質量を基準にして、10～40質量%、好ましくは10～20質量%の少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～6のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様8:
少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、分子当たり5個以上の(メタ)アクリレート官能基及び500ダルトン未満の数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～7のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様9:
少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、分子当たり3個以上の(メタ)アクリレート官能基及び少なくとも500ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～8のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様10:
少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、少なくとも500ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～9のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様11:
少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、炭化水素コア構造及び少なくとも500ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～10のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様12:
少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、少なくとも1000ダルトンの数平均分子量を有する少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～11のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。
態様13:
少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート樹脂が、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレート、4EOペンタエリスリトールテトラアクリレート、3POトリメチロールプロパントリアクリレート、6POトリメチロールプロパントリアクリレート、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ポリブタジエンジアクリレート、及び分子当たり3個以上のアクリレート官能基を有する分岐ポリエ

ステルアクリレートオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を含む、態様1～12のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。

態様14:
少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、存在し、少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、アミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤、アミノアルキルフェノールスコーチ遅延剤の酸性塩、トコフェロールスコーチ遅延剤及びそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む、態様1～13のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物。

態様15:
態様1～14のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物を含むペレット。

態様16:
ペレットが、固体で、乾燥しており、ノンブロッキングである、態様15に記載のペレット。

態様17:
態様1～14のいずれか一項に記載のマスターバッチ組成物又は態様15又は態様16に記載のペレットを、第1の非エラストマー性熱可塑性ポリマーと同一でも異なっていてもよい、第2の非エラストマー性熱可塑性ポリマーと組み合わせて、ポリマー組成物を得るステップ、及びポリマー組成物をフィルムに形成するステップを含むフィルムの製造方法。

態様18:
a)少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマー;
b)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂であって、以下の基準:
分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又は
少なくとも500ダルトンの数平均分子量
の少なくとも1つを満たす少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂;及び
c)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有する場合、少なくとも1つのスコーチ遅延剤
を含むフィルム。

態様19:
a)少なくとも1つの非エラストマー性熱可塑性ポリマー;
b)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂であって、以下の基準:
分子当たり少なくとも5個の(メタ)アクリレート官能基;又は
少なくとも500ダルトンの数平均分子量
の少なくとも1つを満たす少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂;及び
c)少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、500ダルトン未満の(メタ)アクリレート当量を有する場合、少なくとも1つのスコーチ遅延剤;
を含むフィルムを、フィルムを架橋するのに有効な量の電離放射線に暴露するステップを含む、架橋フィルムを製造するための方法。

態様20:
態様19に記載の方法により得られる架橋フィルム。

態様21:
マスターバッチ組成物がペレットの形態で提供される、マスターバッチ組成物の製造方法であって、少なくとも1つの熱可塑性ポリマー、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂、及び、場合によっては、
a)ストランドダイ及び水中ペレタイザーを備えた加圧ダイヤフラムポンプ、蠕動ポンプ、又は漸進キャビティポンプのいずれかを有する二軸スクリュー押出機及び液体注入デリバリー装置;又は
b)ストランドダイ及び水中ペレタイザーを備えた一軸スクリュー押出機とインラインの連続ミキサー、
のどちらかを使用する少なくとも1つのスコーチ遅延剤

を調合するステップを含む、
製造方法。
態様22:
a)熱可塑性ポリマーを押出機バレルを有する押出機に供給するステップであって、熱可塑性ポリマーが、熱可塑性ポリマーを軟化又は溶融するのに有効な温度に加熱されるステップ;
b)押出機内で軟化又は溶融の形態である熱可塑性ポリマーを、液体の形態である少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂と少なくとも1つのスコーチ遅延剤の混合物と、又は、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、スコーチ遅延剤のないときに熱可塑性ポリマーが調合されている温度で安定である場合は、液体の形態のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のみと混合して、化合物を得るステップであって、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び任意選択の少なくとも1つのスコーチ遅延剤が、場合によっては押出機バレルのベント又はポートを通して押出機に注入されるステップ;
c)化合物をダイから押し出して、ストランドを形成するステップ;及び
d)ストランドを切断して、マスターバッチ組成物を含むペレットを形成するステップ
を含む、マスターバッチ組成物のペレットの製造方法。
態様23:
a)熱可塑性ポリマーを連続ミキサーに供給するステップであって、熱可塑性ポリマーが、軟化又は溶融するのに有効な温度に加熱されるステップ;
b)連続ミキサー内で軟化又は溶融の形態である熱可塑性ポリマーを、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂及び少なくとも1つのスコーチ遅延剤を含む液体混合物と、又は、少なくとも1つのマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂が、スコーチ遅延剤のないときに熱可塑性ポリマーが調合されている温度で安定である場合は、マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂のみと混合して、化合物を得るステップ;
c)一軸スクリュー押出機に接続したフィーダーに化合物を移すステップ:
d)化合物をダイから押し出して、ストランドを形成するステップ;及び
e)ストランドを切断して、マスターバッチ組成物を含むペレットを形成するステップ
を含む、マスターバッチ組成物のペレットの製造方法。
【００８４】
本明細書内で、実施形態は、明確で簡潔な明細書を書くことを可能にする方法で記載してきたが、実施形態は、本発明から逸脱することなく、様々に組み合わせ、又は分離され得ることが意図され、理解されよう。例えば、本明細書に記載されるすべての好ましい特徴は、本明細書に記載される本発明のすべての態様に適用可能であることが理解されよう。
【００８５】
いくつかの実施形態では、本明細書の本発明は、マスターバッチ組成物の基本的及び新規の特性、マスターバッチ組成物の作製方法、マスターバッチ組成物を使用する方法、及びマスターバッチ組成物から調製された架橋物品に実質的に影響を及ぼさない任意の要素又は工程段階を除外すると解釈することができる。更に、いくつかの実施形態では、本発明は、本明細書で指定されていない任意の要素又は工程段階を除外すると解釈することができる。
【００８６】
本発明は、特定の実施形態を参照して本明細書に例示及び記載されるが、本発明は、示されている詳細に限定されることを意図しない。むしろ、本発明から逸脱することなく、特許請求の範囲の等価物の範囲(scope)及び範囲(range)内で詳細に様々な修正を行うことができる。
【実施例】
【００８７】
(実施例1)
スコーチ遅延剤と種々のマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂(助剤)との混合種を以下の

ように調製した。各場合に、スコーチ遅延剤とマルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂の両方は、25℃で液体であった。用いたスコーチ遅延剤はアルファトコフェロール(ビタミンE)であった。

1)マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂を、スコーチ遅延剤/マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂混合種の96質量%に相当する量で、60℃への制御された加熱を備えた混合容器に充填し;

2)スコーチ遅延剤/マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂混合種の4質量%の相当する量のスコーチ遅延剤を追加し、ステンレス鋼インペラーを使用して250rpmで30分間マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂と共に混合し;

3)加熱を中止し、スコーチ遅延剤/マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂混合種を排出する。

【００８８】

スコーチ遅延剤/マルチ(メタ)アクリレート官能化樹脂混合種は、更に以下の表1で説明する。記載される量は、質量部である。各助剤は、Sartomer社(Arkema社の子会社)の製品である。

【００８９】

【表１】

表 1.

助剤	A	B	C	D	E	F	G	H	I
SR533 トリアリルシアヌレート(対照)	100								
SR350 トリメチロールプロパントリアクリレートモノマー		96							
CN307 ポリブタジエンジアクリレートオリゴマー			96						
NTX13940 六官能性オレフィンアクリレートオリゴマー				96					
SR368 トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレートモノマー/CN133 エポキシトリアクリレートオリゴマー					96				
CN2304 超分岐ポリエステルアクリレートオリゴマー						96			
SR399 ジ-ペンタエリスリトールペンタアクリレートモノマー							96		
SR355 ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレートモノマー								96	
SR501 6 モル PO トリメチロールプロパントリアクリレート									96
アルファトコフェロール(ビタミン E)スコーチ遅延剤	0	4	0	4	4	4	4	4	4

【００９０】

(実施例2)

マスターバッチは、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を使用して調製し、実施例1の混合種をフィルムに形成し、次に以下の手順に従って電子線照射を使用して硬化させた。調合プロセス:助剤A及び助剤/スコーチ遅延剤混合種B～Hは、フィーダー/ホッパー、加熱バレルチャンバー、2つの共回転スクリュー、空冷、及びストランドダイを備えたDSMマイクロ混合機を使用して、0、5、10及び15%の助剤配合量レベルで直鎖状低密度ポリエチレン(Dow DFDA7047)に調合して、得られた化合物をストランドに押し出し、次に処理及び試験のためにペレットに切断した。バレルチャンバーを150℃に加熱し、ス

クリュー速度を100rpmに設定した。助剤/スコーチ遅延剤混合種(又はAの場合は単に助剤)及びLLDPEを事前に秤量し、フィーダーに添加する前に、ポリマーを湿らすためにコンテナを振ることにより、プラスチックコンテナ内で事前分散した。ダイバルブを閉じ、トルクが5000Nに達するまで、マスターバッチ成分を混合機に段階的に追加した。得られた化合物を2分間混合した後、押し出し、ペレット化した。
フィルム調製:マスターバッチペレットを2枚のポリエチレンテレフタレート(PET)剥離シートの中央に円形パターンで配置し、6"x12"Alパネル間にペレット/剥離シートを挟み、150℃で2つの加熱されたプラテンの間にサンドイッチアセンブリを配置し、Carver油圧プレスで最大8メートルトンの圧力を加えることにより、上記の化合物(マスターバッチ組成物)を3～5ミルの厚フィルムにプレスした。
電子線(EB)硬化:マスターバッチフィルムは、ESI電子線加速器を使用して200eV及び3.75、7.5、及び15Mrad EB線量で電子線硬化した。
EB硬化フィルムのテストと分析:マスターバッチフィルムを、引張機械的特性(ASTM D882)、振り子の裂け目(ASTM D1922)、耐衝撃性(ASTM D3420)、及び耐熱性(DMA分析)について試験した。得られた結果を表2に示す。

【００９１】

【表２】

表 2. EB 架橋 LLDPE の引張試験における助剤添加の効果

試料	最大負荷応力 (psi)	破断応力 (psi)	破断伸度(%)	弾性率 (Tan 1%)(psi)	破断エネルギー (フィート-ポンド・フィート)
7.5 Mrad					
対照	2820	2807	1229	15387	6.431
2%助剤A	3157	3128	1185.2	16928	5.392
2%助剤B	3247	3233	1238.6	17782	8.157
2%助剤C	3079	3079	1263.9	14958	6.326
5%助剤C	2743	2663	1007.6	16922	4.205
10%助剤C	2763	2757	1088.7	17249	3.711
15%助剤C	1814	1787	990.9	13727	2.587
5%助剤D	3104	3097.3	1203.8	16747	5.643
10%助剤D	2726	2711	1196.8	13150	4.949
15%助剤D	2006	1616	1130.1	12633	3.428
2%助剤E	2602	2586	1222.4	16974	5.955
2%助剤F	2563	2507	1124.4	18084	4.461
2%助剤G	2266	2227	1107.6	15841	5.818
2%助剤H	3190	1374	1301.4	14197	8.531

【００９２】

詳細な結果の議論:
LLDPE助剤改質型フィルムの引張特性は、7.5Mradの線量で助剤のより低い配合量で、EB硬化対照よりもわずかに改善された。表2に示すように、2%の配合量での助剤Hは、

高い破断点伸びを維持しながら、最大荷重での引張強度及び破断エネルギーの向上を示す。更に、図1に示すように、より低い線量(3.75及び7.5Mrad)で助剤Cを使用すると、より高い破断エネルギーが観察された。破断エネルギーが高いほど、フィルムの靭性が高くなる可能性がある。

【００９３】

引裂き及び振り子の耐衝撃性のより有意な改善が観察された。図2は、3以下のアクリレート官能性の高分子量オリゴマーを含む助剤C及びEの使用が、良好な靭性を示し、良好な耐引裂き性を生じるフィルムをもたらしたことを示す。高分子量(〉500ダルトン)及び5以上のアクリレート官能性を有する助剤を含む、助剤D及びHを使用して調製したフィルムは、5%配合量での助剤D及び2%配合量での助剤Hで、7.5MradのEB硬化対照よりも改善した耐引裂き性を示した。

【００９４】

3.75MradでEB硬化した高分子量(〉500ダルトン)の助剤Iは、LDPEの耐引裂き性を改善した。助剤Iの耐引裂き性は500gfで、EB硬化LDPE対照では164gfであった。

【００９５】

引裂き及び振り子の耐衝撃性のより有意な改善が観察された。図2は、アクリレート官能性が3以下の高分子量オリゴマーを含む助剤C及びEの使用が、良好な靭性を示し、良好な耐引裂き性を生じるフィルムをもたらしたことを示す。高分子量(〉500ダルトン)及び5以上のアクリレート官能性を有する助剤を含む、助剤D及びHを使用して調製したフィルムは、5%配合量での助剤D及び2%配合量での助剤Hで、7.5MradのEB硬化対照よりも改善した耐引裂き性を示した。

【００９６】

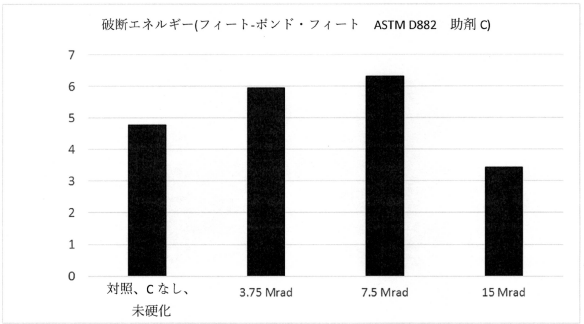
更に、5%の配合量でアクリレート官能性助剤B及びCを使用して調製したLLDPE/助剤フィルムは、EB硬化対照フィルムと比較して改善された耐衝撃性を示した(図3)。

【００９７】

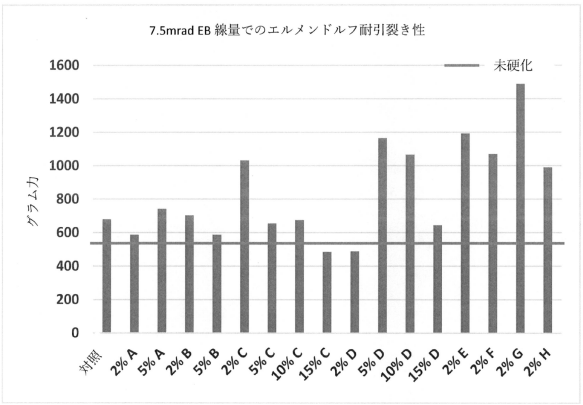
別の試験(図4)では、動的機械分析(DMA)を使用して、LLDPEフィルムの耐熱性への助剤Bトリアクリレートモノマーの効果を調べた。LLDPE-2%助剤Bフィルムは、未硬化のLLDPEフィルムと比較して損失弾性率温度が10%シフトし、貯蔵弾性率がプラトーになり、架橋挙動を示した。

【図面】

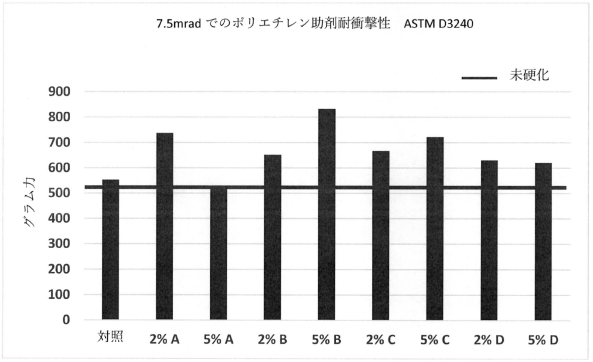
【図１】



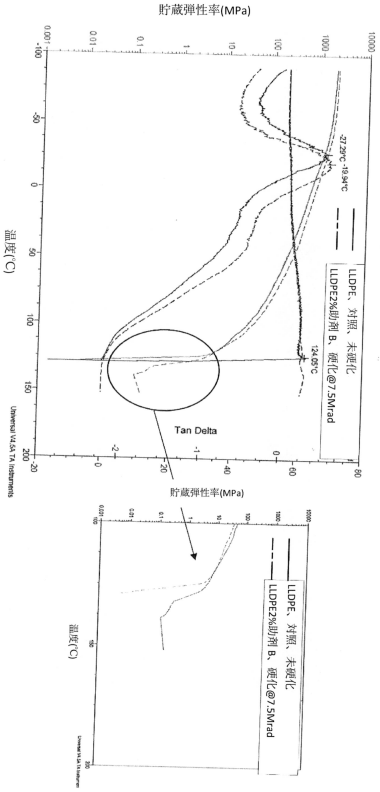
【図２】



【図３】


7.5mrad でのポリエチレン助剤耐衝撃性　ASTM D3240
未硬化
グラム力
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
対照
2% A
5% A
2% B
5% B
2% C
5% C
2% D
5% D

【図４】


貯蔵弾性率(MPa)
温度(℃)
-27.20℃, 19.94℃
-124.65℃
LLDPE、対照、未硬化
LLDPE2%助剤 B、硬化@7.5Mrad
Tan Delta
貯蔵弾性率(MPa)
温度(℃)
LLDPE、対照、未硬化
LLDPE2%助剤 B、硬化@7.5Mrad

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2019/001396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/22 C08L23/08
ADD.

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)
C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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 Y	WO 2013/055496 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; JACOB SUNNY [US]) 18 April 2013 (2013-04-18) examples 8-10	1,5,7,9, 10,13, 18-20 1-23
X	US 6 765 058 B1 (NOVITS MICHAEL FRED [US] ET AL) 20 July 2004 (2004-07-20) column 6; example 6	1-3,5,7, 9,10, 13-17, 21-23
Y	EP 0 569 995 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 18 November 1993 (1993-11-18) page 3, lines 30-46; example 1	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 April 2020	23/04/2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schmidt, Helmut

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2019/001396

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013055496 A1	18-04-2013	EP 2766428 A1	20-08-2014
		TW 201326287 A	01-07-2013
		US 2013096222 A1	18-04-2013
		WO 2013055496 A1	18-04-2013
US 6765058 B1	20-07-2004	NONE	
EP 0569995 A1	18-11-1993	DE 69322543 D1	28-01-1999
		DE 69322543 T2	15-07-1999
		EP 0569995 A1	18-11-1993
		ES 2076131 T1	01-11-1995
		JP 2595442 B2	02-04-1997
		JP H06157824 A	07-06-1994
		US 5272213 A	21-12-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

イテッド

(72)発明者 ジェフリー・クラング
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９４０６・キング・オブ・プルシア・ファースト・アベニュー・９００・ビルディング・４－２・アルケマ・インコーポレイテッド

(72)発明者 マヘンドラ・シー・オリラール
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９４０６・キング・オブ・プルシア・ファースト・アベニュー・９００・ビルディング・４－２・アルケマ・インコーポレイテッド

(72)発明者 ザカリア・ジェー・ウェイナート
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９４０６・キング・オブ・プルシア・ファースト・アベニュー・９００・ビルディング・４－２・アルケマ・インコーポレイテッド

(72)発明者 ウェイジン・ル
アメリカ合衆国・ペンシルベニア・１９４０６・キング・オブ・プルシア・ファースト・アベニュー・９００・ビルディング・４－２・アルケマ・インコーポレイテッド

Ｆターム（参考） 4F070 AA13 AA32 AB11 AC37 BA10 FA03 FA17 FB04 FC05 GA04 GC02
4J002 AA011 AC031 AC061 BB031 BB041 BB051 BB061 BB071 BB111 BB121 BB151 BB181 BE031 CD202 CL001 EH076 EJ027 EJ067 FD067 FD142 FD146
4J026 AA12 BA28 BA29 BA30 BA50 BB01 BB03 DB07 DB29 DB36 GA06