

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6638082号  
(P6638082)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 23/20	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)
B65D 53/00	(2006.01)
CO8L	23/20
CO8L	23/04
B65D	53/00
CO8L	23/04
CO8L	23/04
B65D	53/00

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2018-548068 (P2018-548068)  
 (86) (22) 出願日 平成29年3月23日 (2017.3.23)  
 (65) 公表番号 特表2019-509384 (P2019-509384A)  
 (43) 公表日 平成31年4月4日 (2019.4.4)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2017/056977  
 (87) 國際公開番号 WO2017/162817  
 (87) 國際公開日 平成29年9月28日 (2017.9.28)  
 審査請求日 平成30年9月10日 (2018.9.10)  
 (31) 優先権主張番号 16162172.7  
 (32) 優先日 平成28年3月24日 (2016.3.24)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 513076604  
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ  
チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミテ  
タ  
イタリア 20121 ミラノ ヴィア・  
ポンタッチョ 10  
(74) 代理人 100100354  
弁理士 江藤 聰明  
(72) 発明者 ロベルタ・マルチーニ  
イタリア共和国 フェラーラ 44122  
ピアツツアーレ・グイード・ドネガニ  
12 バーゼル・ポリオレフィン・イタリ  
ア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リ  
ミタータ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】軟性ポリオレフィン組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A ) 12モル%から18モル%の共重合エチレン含量を有し、シヨアA値が80～40  
であり、第2の加熱スキャンにてDSCで検出可能な溶融ピークを有さない、ブテン-1  
とエチレンとの共重合体65重量%～82重量%、及び

B ) 23でISO 11183に従って測定された、0.914 g/cm<sup>3</sup>～0.93  
5 g/cm<sup>3</sup>の密度を有するLDPEエチレン重合体18重量%～35重量%を含み、  
ここで、A)とB)の量は、A) + B)の総量を基準とし、かつDSCの第2加熱スキー  
ヤンは、分当り10の加熱速度で行われる、ポリオレフィン組成物。

## 【請求項 2】

0.5～8 g/10分のMIEを有し、MIEがISO 1133に従って決定された  
 2.16 kg の荷重下で 190 でメルトフローレートである、請求項 1 に記載のポリ  
 オレフィン組成物。

## 【請求項 3】

第2加熱スキャンにてDSCによって測定された 7 J/g～35 J/g の H<sub>fus</sub> を  
 有し、前記第2加熱スキャンが分当り10の加熱速度で行われる、請求項 1 または請求  
 項 2 に記載のポリオレフィン組成物。

## 【請求項 4】

前記ブテン-1共重合体成分 A ) は、下記の付加的な特徴、すなわち、  
 - 0.5 g/10分～3 g/10分のMIE；

10

20

- ショア D 値が 20 以下；
- $M_w / M_n$  値（ここで、 $M_w$  は、重量平均モル質量であり、 $M_n$  は数平均モル質量であり、両方は GPC によって測定される）が 3 以下；
- 23 (ISO 2285) の 100% 変形で 30% 未満の引張永久歪み；
- 80% 超過のアイソタクチックペントド形態のブテン - 1 単位のパーセント (mm m %)；
- ISO 527 によって測定された 3 MPa ~ 20 MPa の引張破断応力；
- ISO 527 によって測定された 550% ~ 1000% の引張破断伸度；
- 固有粘度 (I.V.) が 1 dL/g 以上であり；
- X-線によって測定された 30% 未満の結晶化度；
- 0.895 g/cm³ 以下の密度；
- 0 で 15 重量% 未満のキシレン不溶性分画の含量；

のうち少なくとも一つを有する、請求項 1 に記載のポリオレフィン組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン組成物を含む成形品。

**【請求項 6】**

ガスケットの形態である、請求項 5 に記載の成形品。

**【請求項 7】**

請求項 6 に記載の成形品を含む、ツイストクロージャ。

**【請求項 8】**

食品容器で使用される、請求項 7 に記載のツイストクロージャ。

**【請求項 9】**

プレスオン / ツイストオフキャップの形態である、請求項 7 又は請求項 8 に記載のツイストクロージャ。

**【請求項 10】**

- a ) 溶融状態のポリオレフィン組成物をクロージャの内部表面上に配置する段階；及び
  - b ) 前記配置されたポリオレフィン組成物を形成する段階、を含む
- 請求項 6 に記載の成形品を製造する方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、良好な引張及び弾性特性と共に、低いショア硬度値を有する軟性及び熱可塑性ポリオレフィン組成物に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

良好な熱可塑性挙動を維持しつつ高い軟性を有するポリオレフィン組成物が当業界において開示されている。これらは、ポリオレフィンを代表する値をもつ特性（例えば、化学的慣性、機械的性質及び無毒性）によって多くの適用分野で使用されている。

**【0003】**

組成物は、一般的に多様な相対的な量で結晶質及び非晶質部分を含む。

**【0004】**

このような結晶質及び非晶質部分は、同様の重合体鎖及び / 又は別個の相に存在することができる。

**【0005】**

このような部分の化学的組成物、これらの相対的な量及びこれらがポリオレフィン組成物の中で組合される方式によって異なる特性のセットが得られる。

**【0006】**

しかし、常に、軟性、可撓性及び熱可塑性挙動の良好なバランスを達成することは難しい。

**【0007】**

10

20

30

40

50

軟性、可撓性及び熱可塑性組成物の実施例は P C T 公開公報 W O 2 0 0 9 / 0 8 0 4 8 5において提示されており、ここで、低い屈曲弾性率及びショア硬度はプロピレン及びヘキセン - 1 の結晶質共重合体を高溶解性で、従って高非結晶のエチレン共重合体と組み合わせることによって得られる。ブテン - 1 共重合体及びプロピレン共重合体のブレンドを含む押出又は成形プロファイルを製造するのに適した組成物の例は、 E P 2 6 3 1 2 7 1 A 1 に提供される。

#### 【 0 0 0 8 】

特定のブテン - 1 重合体を減じた量のエチレン重合体と組み合わせることで、優秀で特異な特性のセットを有する軟性ポリオレフィン組成物を得られることが今、見出された。

#### 【 0 0 0 9 】

このような特性は、クロージャ用ガスケットを製造するための組成物を使用して堅固で耐久性のあるシール( seal )を提供することができることを可能にする。

#### 【 0 0 1 0 】

ガスケットは、非常に広い範囲のクロージャ型において密封要素として使用される。

#### 【 0 0 1 1 】

特に、これらは、一般にガラス又はプラスチック材料で製造されたジャー( jar )及びボトルのような容器のツイストクロージャ( twist closure )に広く使用される。

#### 【 0 0 1 2 】

容器の用途に応じて、クロージャは異なり、しばしば要求される要件を受け、その移行において、ガスケットが重要な役割を果たす。

#### 【 0 0 1 3 】

特に、ガスケットは、長時間間使用した後でさえも堅固なシールを保障するのに十分に柔軟で弾性があるべきである。

#### 【 0 0 1 4 】

例えば、米国特許第 5 , 8 4 9 , 4 1 8 号には、圧縮に耐えるのに十分に硬いでなければならぬが、良好なシールが形成されるほどに十分に柔軟であるべきであることが説明されている。約 7 0 ~ 約 1 0 0 範囲のショア A 硬度が勧奨されている。

#### 【 0 0 1 5 】

一方、ガスケットが得られる材料は、クロージャの内部表面に適用して成形するのに容易でなければならない。

#### 【 0 0 1 6 】

したがって、プラスチック材料のガスケットにおいて、熱可塑性の挙動が好ましい。

#### 【 0 0 1 7 】

しかしながら、常に、軟性、可撓性及び熱可塑性挙動の良好なバランスを達成することは難しい。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明のポリオレフィン組成物を使用することにより、前記要件に対して特異な特性のプロファイルを有するクロージャ用ガスケットを得ることができるということが今、見出された。

#### 【 発明の概要】

#### 【 課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 1 9 】

本開示は、ポリオレフィン組成物であつて：

A ) 最大 1 8 モル% の共重合エチレン含量を有し、第 2 の加熱スキャンにて D S C で検出可能な溶融ピークを有さないブテン - 1 とエチレンとの共重合体 6 0 重量% ~ 8 9 重量% 、好ましくは 6 5 重量% ~ 8 5 重量% 、より好ましくは 6 5 重量% ~ 8 2 重量% ；

B ) 2 3 で I S O 1 1 8 3 に従って測定された、 0 . 9 0 0 ~ 0 . 9 7 0 g / c m <sup>3</sup> 、好ましくは 0 . 9 0 0 ~ 0 . 9 6 5 g / c m <sup>3</sup> の密度を有するエチレン重合体 1 1 重量% ~ 4 0 重量% 、好ましくは 1 5 重量% ~ 3 5 重量% 、より好ましくは 1 8 重量% ~ 3

10

20

30

40

50

5重量%を含み。;

ここで、A)とB)の量は、A) + B)の総量を示し、DSCの第2の加熱スキャンは、分当り10°の加熱速度で行われるポリオレフィン組成物を提供する。

#### 【0020】

本明細書で提供される組成物は、溶融エンタルピー値によって明らかのように、結晶質分画の存在によって依然として熱可塑性挙動を維持しつつ高い軟性(ショアAが90未満)、良好な引張特性(破断伸度900%~1000%)及び弾性特性(23°で圧縮永久歪み60未満)を有する。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0021】

本明細書で提供されるポリオレフィン組成物は、一般に成分B)の溶融温度T<sub>m</sub>と等しいか、又は近い溶融温度T<sub>m</sub>、すなわち105°~135°、好ましくは105°~125°、より好ましくは110°~115°を有する。

#### 【0022】

一般に、単一の溶融ピークは、前記温度範囲のポリオレフィン組成物の第2のDSCスキャンにおいて検出される。

#### 【0023】

一つ以上のピークが検出される場合、前記温度範囲で最も強い溶融ピークの温度は、成分B)及びA)及びB)を含むポリオレフィン組成物の両方に対するT<sub>m</sub>値として取られる。

#### 【0024】

従って、本明細書において提供されるポリオレフィン組成物のH<sub>fus</sub>値は、105°~135°のDSC温度範囲で溶融ピークの面積又は溶融ピークの総面積(二つ以上である場合)によって付与されることが好ましい。

#### 【0025】

特に、本発明のポリオレフィン組成物は、第2の加熱スキャンにてDSCで測定されたH<sub>fus</sub>が7J/g~35J/g、好ましくは8J/g~28J/gである。

#### 【0026】

前記組成物に対するMIEの好ましい値は、0.5g/10分~8g/10分であり、MIEは、ISO 1133によって決定された2.16kgの荷重で190°でのメルトフローインデックスである。

#### 【0027】

前記組成物に対する好ましいショアA値は、90未満、特に88以下であり、下限は60である。

#### 【0028】

相応して、ショアD値は、20以下、特に20~5、より好ましくは20未満、特に20~5未満である。

#### 【0029】

溶融及び冷却直後のブテン-1共重合体成分A)は、第2加熱スキャンで溶融ピークを示さない。しかし、これは結晶化可能であり、つまり、溶融され約10日後に重合体は測定可能な溶融点及びDSCで測定された溶融エンタルピーを示す。言い換えれば、ブテン-1共重合体は、本出願の実験的なセクションにおいて記載されるDSC方法によってサンプルの熱履歴を除去した後に測定されたポリブテン-1の結晶化度(TMIIDSC)に起因する溶融温度を示さない。

#### 【0030】

また、ブテン-1共重合体成分A)は、下記の付加的な特徴のうち少なくとも一つを有し得る:

- 0.5g/10分~3g/10分のMIE;
- 12モル%の共重合エチレン含量の下限;
- ショアA値が80以下、より好ましくは70以下、特に80~40又は70~40

10

20

30

40

50

;

- ショア D 値が 20 以下、特に 20 ~ 5、より好ましくは 20 未満、特に 20 ~ 5 未満；

-  $M_w / M_n$  値（ここで、 $M_w$  は、重量平均モル質量であり、 $M_n$  は数平均モル質量であり、両方は GPC によって測定される）が 3 以下、特に 3 ~ 1.5。

- 23 (ISO 2285) の 100% 変形で 30% 未満の引張永久歪み、より好ましくは 20% 以下であり、ここで、下限は 5 であり；

- 80% 超過、好ましくは 85% 以上、より好ましくは 90% 以上のアイソタクチックペントド形態のブテン - 1 単位のパーセント (mmmm%)、ここで、上限は 99% あり；

- ISO 527 によって測定された 3 MPa ~ 20 MPa、より好ましくは 4 MPa ~ 13 MPa の引張破断応力；

- ISO 527 によって測定された 550% ~ 1000%；より好ましくは 700% ~ 1000% の引張破断伸度；

- 固有粘度 (I.V.) が 1 dL/g 以上；より好ましくは 1.5 dL/g 以上、ここで、上限は 3 dL/g あり；

- X-線を通じて測定された 30% 未満、より好ましくは 20% 未満の結晶化度；

- 0.895 g/cm³ 以下、より好ましくは 0.875 g/cm³ 以下の密度；ここで、下限は 0.86 g/cm³ あり；

- 0 で 15 重量% 未満のキシレン不溶性分画の含量、ここで、下限は 0% である。

#### 【0031】

ブテン - 1 共重合体成分 A ) は：

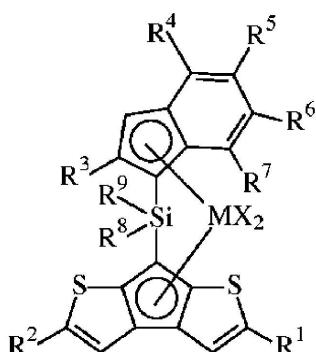
- 立体剛性メタロセン化合物、
- アルキルメタロセン陽イオンを形成できるアルモキサン又は化合物；及び選択的に
- 有機アルミニウム化合物を接触させて得られることができるメタロセン触媒システムの存在下で単量体を重合させることで得ることができる。

#### 【0032】

好ましくは、立体剛性メタロセン化合物は下記化学式 (I) に属する。

#### 【0033】

#### 【化 I】



#### 【0034】

前記式中で、

M は、元素周期率表第 4 族に属するものから選択された遷移金属の原子であり；好ましくは M はジルコニウムであり；

X は、お互い同一であるか異なり、水素原子、ハロゲン原子、R、OR、OR'、O、SO₂CF₃、OCOR、SR、NR₂ 又は PR₂ 基であり、ここで、R は線状又は分岐状、飽和又は不飽和の C₁ - C₂₀ - アルキル、C₃ - C₂₀ - シクロアルキル、C₆ - C₂₀ - アリール、C₇ - C₂₀ - アルキルアリール又は C₇ - C₂₀ - アリールアルキルラジカルであり、これらは、元素周期率表第 13 族 ~ 第 17 族に属するヘテロ原子を選択的に含み；R' は C₁ - C₂₀ - アルキルリデン、C₆ - C₂₀ - アリーリデン、C₇

10

20

30

40

50

- C<sub>2</sub>0 - アルキルアリーリデン、又は C<sub>7</sub> - C<sub>2</sub>0 - アリールアルキリデンラジカルであり；好ましくは X は水素原子、ハロゲン原子、O R' O 又は R 基であり；より好ましくは X は塩素又はメチルラジカルであり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> はお互に同一であるか異なり、水素原子、又は線状又は分岐状、飽和又は不飽和の C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 - アルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>2</sub>0 - シクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>2</sub>0 - アリール、C<sub>7</sub> - C<sub>2</sub>0 - アルキルアリール又は C<sub>7</sub> - C<sub>2</sub>0 - アリールアルキルラジカルであり、元素周期律表の第 13 族～第 17 族に属するヘテロ原子を選択的に含有し；又は R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> 及び / 又は R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は、選択的に飽和又は不飽和 5 員又は 6 員環を形成することができ、前記環は置換体で C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 - アルキルラジカルを有し得；但し、R<sup>6</sup> 又は R<sup>7</sup> 中少なくとも一つは、元素周期律表の第 3 族～第 17 族に属するヘテロ原子を選択的に含有する、線状又は分岐状、飽和又は不飽和 C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 - アルキルラジカルであり、好ましくは C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>0 - アルキルラジカルであり、

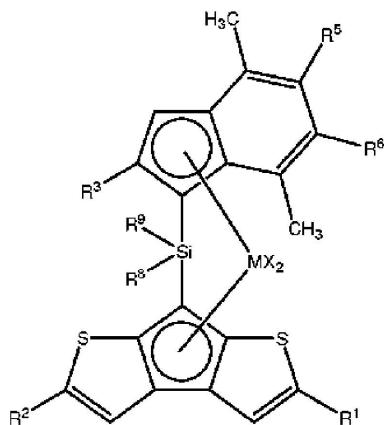
R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、お互に同一であるか異なり、元素周期律表の第 13 ～ 17 族に属するヘテロ原子を選択的に含有する線状又は分岐状、飽和又は不飽和 C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 - アルキルラジカルであり；好ましくは R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は互いに同一であるか異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>0 - アルキルラジカルであり；より好ましくは R<sup>3</sup> はメチル又はエチルラジカルであり；R<sup>4</sup> はメチル、エチル又はイソプロピルラジカルである。

#### 【0035】

好ましくは、化学式 (I) の化合物は下記化学式 (Ia) を有する。

#### 【0036】

#### 【化 I a】



前記式中で、

M、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は前記に記載されたとおりであり；

R<sup>3</sup> は、元素周期律表の第 13 族～第 17 族に属するヘテロ原子を選択的に含有する線状又は分岐状、飽和又は不飽和 C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 - アルキルラジカルであり；好ましくは R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>0 - アルキルラジカルであり；より好ましくは R<sup>3</sup> はメチル、又はエチルラジカルである。

#### 【0037】

メタロセン化合物の具体例は、ジメチルシランジイル { (1 - (2, 4, 7 - トリメチルインデニル) - 7 - (2, 5 - デミチル - シクロペニタ[1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフェン) } ジルコニウムジクロライド及びジメチルシランジイル { (1 - (2, 4, 7 - トリメチルインデニル) - 7 - (2, 5 - デミチル - シクロペニタ[1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフェン) } ジルコニウムジメチルである。

#### 【0038】

アルモキサンの例は、メチルアルモキサン (MAO)、テトラ - (イソブチル) アルモキサン (TIBAO)、テトラ - (2, 4, 4 - トリメチル - ペンチル) アルモキサン (TIOAO)、テトラ - (2, 3 - デミチル) アルモキサン (TDMBAO) 及びテトラ

10

20

30

40

50

- (2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン( TT MBAO )である。

**【0039】**

アルキルメタロセン陽イオンを形成することができる化合物の例は、化学式  $D^+ E^-$  の化合物であり、ここで、 $D^+$  は陽性子を供与して化学式(I)のメタロセンの置換体 X と非可塑的に反応できるブレンステッド酸であり、 $E^-$  は二つの化合物の反応に起因する活性触媒種を安定化させ、オレフィン単量体によって除去され得るようにする十分に不安定な常用性陰イオンである。好ましくは、陰イオン  $E^-$  は一つ以上のホウ素原子を含む。

**【0040】**

有機 - アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)、トリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMDA)、及びトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム( TT MBA )である。

10

**【0041】**

前記触媒システム及びこのような触媒システムを使用する重合工程の例は、WO 2004 / 099269 及び WO 2009 / 000637 で探すことができる。

**【0042】**

一般的に、ブテン - 1 共重合体成分 A ) の製造のための重合工程は、知られた技術、例えば、希釈剤として、液体不活性炭化水素を使用するスラリー重合又は例えば、反応媒体に液体ブテン - 1 を使用する溶液重合によって行われることができる。また、一つ以上の流動層又は機械的に攪拌された反応器で作動する、気相で重合工程を行うことが可能になり得る。反応媒体として液体ブテン - 1 で行われる重合が好ましい。

20

**【0043】**

概して、重合温度は、一般的に -100 ~ 200 、好ましくは 20 ~ 120 、より好ましくは 40 ~ 90 、最も好ましくは 50 ~ 80 である。

**【0044】**

重合圧力は、一般的に 0.5 bar ~ 100 bar を含む。重合は、分子量調節剤の濃度、共単量体濃度、温度、圧力のように同一であるか異なる反応条件下で作用できる一つ以上の反応器で行われることができる。

**【0045】**

エチレン重合体 B ) は、 HDPE ( 通常的に 0.935 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.970 g / cm<sup>3</sup> 、特に 0.935 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.965 g / cm<sup>3</sup> の密度を有する高密度ポリエチレン ) 、 MDPE 及び LDPE ( 通常的に 0.915 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.934 g / cm<sup>3</sup> の密度を有する中間密度及び線形低密度ポリエチレン ) 、 VLDPE ( 通常的に 0.900 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.914 g / cm<sup>3</sup> の密度を有する超低密度ポリエチレン ) 、及び LDPPE ( 低密度ポリエチレン ) からなる群から選択される。 LDPE が好ましい。

30

**【0046】**

前記前記エチレン重合体の混合物はまた、エチレン重合体 B ) の定義に含まれる。

**【0047】**

特に、成分 B ) に使用され得る LDPE は、フリーラジカル開始剤を使用して高圧重合により製造されたアクリル酸ブチルのように、少量の他の共単量体を含有するエチレン単独重合体又はエチレン共重合体である。

40

**【0048】**

LDPE 単独重合体が特に好ましい。

**【0049】**

前記 LDPE の密度は、通常的に 0.914 g / cm<sup>3</sup> ~ 0.935 g / cm<sup>3</sup> の範囲である。

**【0050】**

エチレン重合体 B ) の MIE 、特に前記 LDPE の MIE は、好ましくは 0.5 g / 10 分 ~ 50 g / 10 分、より好ましくは 1 g / 10 分 ~ 40 g / 10 分、特に 1 g / 10 分 ~ 10 g / 10 分である。

50

**【0051】**

前記L D P Eの融点は、一般的に110 ~ 115である。

**【0052】**

このような種類のL D P Eは、当業界においてよく知られており、市販されている。具体的な実施例は、E scorene及びLupolenという商標名下で利用可能な市販中の重合体である。

**【0053】**

本明細書に記載されている前記H D P E、M D P E、L L D P E及びV L D P E重合体は、当業界においてよく知られており、チーグラー・ナッタ又は単一部位重合触媒の存在下で低圧重合で製造され得る。

10

**【0054】**

通常的に、チーグラー・ナッタ触媒は、元素周期律表の第1族、第2族又は第13族の有機金属化合物と元素周期律表の第4族~第10族の遷移金属化合物（新規表記法）との反応生成物を含む。特に、遷移金属化合物は、Ti、V、Zr、Cr及びHfの化合物のうちから選択することができ、好ましくはMgCl<sub>2</sub>上に担持される。

**【0055】**

特に好ましい触媒は、元素周期律表の第1族、第2族又は第13族の前記有機金属化合物、及びTi化合物及びMgCl<sub>2</sub>上に担持された選択的に電子供与体化合物を含む固体触媒成分との反応の生成物を含む。

**【0056】**

20

好ましい有機金属化合物は、アルミニウムアルキル化合物である。

**【0057】**

H D P Eは単独重合体又はエチレン共重合体であり得るが、M D P E及びL L D P Eは共重合体である。

**【0058】**

前記共重合体の全てにおいて、共单量体は、一般に一般式C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>=C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>Rを有するC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>アルファ-オレフィンから選択され、ここで、Rは、2個~8個の炭素原子を有するアルキルラジカル、線状又は分岐状、又はアリールラジカルである。

**【0059】**

C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>アルファ-オレフィンの具体的な実施例は、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1及びオクテン-1である。

30

**【0060】**

エチレン共重合体中の共单量体の量は、関連する共重合体の重量を示す、1重量%~40重量%、特に2重量%~35重量%であり得る。

**【0061】**

ポリオレフィン組成物はまた、酸化防止剤、光安定化剤、熱安定化剤、着色剤及び充填剤のような当業界で一般的に使用される添加剤を含有することができる。

**【0062】**

ポリオレフィン組成物はまた、特に結晶質プロピレン単独重合体及びプロピレンとエチレン及び/又はC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>アルファ-オレフィン（具体的な実施例は、前記で提供された通りである）との共重合体、及びエチレンとプロピレン及び/又は高級アルファ-オレフィン、特にブテン-1、ヘキセン-1又はオクテン-1のような共重合体のようにエラストマ性共重合体から選択される追加のポリオレフィンを含有することができる。このようなエチレン共重合体は、一般的にEPR又はEPDM共重合体として知られている。

40

**【0063】**

プロピレン共重合体中の共单量体の量は、関連する共重合体の重量を示す、1重量%~15重量%、特に2重量%~12重量%であり得る。

**【0064】**

前記追加的なポリオレフィンの好ましい量は、ポリオレフィン組成物の総重量に対して1重量%~20重量%、より好ましくは3重量%~15重量%である。

50

## 【0065】

特定の実施形態において、本ポリオレフィン組成物は、ポリオレフィン組成物の総重量を基準として、20重量%超過、特に15重量%以下のプロピレン重合体を含有しない。

## 【0066】

このような量は、組成物に存在するプロピレン重合体の総量を表し、ここで“プロピレン重合体”は、支配的な量(p r e v a i l i n g a m o u n t)のプロピレン、特に85重量%以上のプロピレンを含有するプロピレン単独重合体又は重合体を意味する。

## 【0067】

ポリオレフィン組成物は成分を共に混合し、混合物を押し出し、生成された組成物を知られた技術及び装置を使用してペレット化することによって製造されることができる。 10

## 【0068】

本発明はまた前記ポリオレフィン組成物で製造されるか又は前記ポリオレフィン組成物を含む製造品を提供する。

## 【0069】

このような物品は、軟性であり可撓性である。

## 【0070】

一般的に、本発明のポリオレフィン組成物は当業界でよく知られた装備及び工程を使用して押出によって物品を製造するのに適合する。

## 【0071】

このような物品の具体的な実施例は、ガスケット、特にクロージャ用ガスケット、好ましくはプラスチック及び/又は金属クロージャである。 20

## 【0072】

前述のように、クロージャ用ガスケットは、一般的にガラス又はプラスチック材料で製造されたジャー及びボトルのような容器のツイストクロージャに広く使用される。

## 【0073】

ツイストクロージャは、一般的に金属又はプラスチックで製造された円形容態のキャップ形態であり、容器のネジ型、円形ネック部の開口に向かう内部表面にライナーをホスティングする。

## 【0074】

ガスケットは開口のリム( r i m )に堅固なシールを達成するのに使用される。 30

## 【0075】

クロージャをツイスト(回転)させることによって容器を閉め開けできる。

## 【0076】

しかし、プレース - オン / ツイスト - オフ(登録商標)キャップのようなキャップは、容器のネック部のネジ山要素に対してガスケットの弾性変形によって容器を閉めるためにまず容器に加圧し、続いてツイストして開くようとする。

## 【0077】

従って、クロージャのタイプによって、ガスケットは様々な種類の形状及び機能を有し得る。

## 【0078】

特に、一般的に密封機能を有するが、プレース - オン / ツイスト - オフ(登録商標)キャップでは、これは密封機能と保持機能の両方を有する。 40

## 【0079】

他の種類のクロージャで、保持機能はクロージャの自体の本体でスレッド又はラグ( lug )によって実施される。

## 【0080】

前記クロージャは特に食品及び薬剤のパッケージングに使用するためのものである。

## 【0081】

本発明のポリオレフィン組成物を使用して、空気及び液体密封ガスケットが得られる。

## 【0082】

一般的に、ガスケットは本発明のポリオレフィン組成物から以下の段階を含む方法によつて製造される：

- a ) 溶融状態のポリオレフィン組成物をクロージャの内部表面上に配置する段階；
- b ) 配置されたポリオレフィン組成物を形成する段階。

#### 【0083】

前記定義された段階a )は、一般的に当業界によく知られた押出機及び計量装置を使用して行い、ポリオレフィン組成物の制御された配置達成する。「制御された」とは、配置された材料の量と形相が制御されることを意味する。

#### 【0084】

一般的に段階a )に適用される押出温度は160 ~ 220 である。

10

#### 【0085】

段階a )を行う前に、クロージャの内部表面はワニス又はラッカー( laquer )の保護フィルムでコーティングされ得る。

#### 【0086】

前記定義された段階b )は溶融ポリオレフィン組成物をクロージャの内部表面に対して圧縮成形することによって行われる。

#### 【0087】

前記記載された工程及び装備は、例えば、U.S.5,451,360に開示されたように当業界によく知られている。

#### 【0088】

20

得られたライナーは、クロージャの最終用途によって可変的な厚さの特に「O - リング」又は平たいフィルムのような相違な形状を有し得る。

#### 【0089】

ガスケットが得られる本発明のポリオレフィン組成物の前述した特性から、このようなガスケットは軟性で弾性があるということが直ちに明白であり、従つて、長時間の使用後にも堅固で耐久性のあるシールを提供する。

#### 【0090】

他の重要な利点は、ポリオレフィン組成物の特性が軟化剤を添加せずに得られることである。前記軟化剤は、一般的に鉱油のような低分子量の材料で製造され、例えば、食品の遊離脂肪 / オイル成分との接触によって容易に抽出可能である。

30

#### 【実施例】

#### 【0091】

本明細書で提供される様々な実施形態、組成物及び方法の実施及び利点は以下の実施例で開示される。これら実施例は単なる例示的なものであり、いかなる方式にも本発明の範囲を限定しようとするものではない。

#### 【0092】

下記分析方法は、重合体組成物を特性能化するために使用される。

#### 【0093】

##### 熱的特性(溶融温度及びエンタルピー)

パーキンエルマー(Perkin Elmer) DSC - 7 器具社で示差走査熱量計(DSC)によって決定される。

40

ブテン - 1 共重合体A )の溶融温度は下記方法によって決定した。

- TMI I (第2の加熱スキャンで測定) : 重合から得られた加重サップル( 5 mg ~ 10 mg )をアルミニウムパンに密封し、200 で 10 / 分に対応するスキャン速度で加熱した。サンプルを200 で 5 分間維持して全ての結晶体を完全に溶融させ、これによってサンプルの熱履歴を除去した。続いて、10 / 分に対応するスキャン速度で -20 まで冷却した後、ピーク温度を結晶化温度( $T_c$ )に取った。-20 で 5 分間放置した後、サンプルを200 で 10 / 分に対応するスキャン速度で2回加熱した。このような第2加熱作業で、ピーク温度は、現在の場合、ポリブテン - 1 ( P B )結晶形態II ( TMI I )の溶融温度及び全体の溶融エンタルピー( Hf II )としての面積

50

に取った。

**【0094】**

本発明のポリオレフィン組成物のブテン - 1 共重合体成分 A ) は T m I I ピークを有しない。

- T m I を決定するためにサンプルを溶融し、 200 で 5 分間保持した後、 10 / 分の冷却速度で 20 まで冷却した。

続いて、サンプルを室温で 10 日間貯蔵した。 10 日後、サンプルを D S C で実施し、 - 20 まで冷却した後、 200 で 10 / 分に対応するスキャン速度で加熱した。このような加熱作業で、サーモグラムで低温側から来る第 1 ピーク温度を溶融温度 ( T m I ) と取った。

10

**【0095】**

共重合体成分 B ) 及び重合体成分 A ) 及び B ) を含む全体組成物の溶融温度をブテン - 1 共重合体成分 A ) の T m I I の決定に対して前記報告したような同様の条件下で第 2 加熱スキャンで測定した。

**【0096】**

成分 B ) 及び実施例の全体組成の両方は溶融温度  $T_m$  に対応する 110 ~ 115 の単一溶融ピークを示す。

**【0097】**

全体組成物のこのような溶融ピークの面積は、ポリオレフィン組成物の溶融エンタルピー -  $H_{fus}$  に取った。

20

**【0098】**

屈曲弾性率

標準 ISO 178 によって、成形 10 日後に測定した。

**【0099】**

ショア A 及び D

標準 ISO 868 によって、成形 10 日後に測定した。

**【0100】**

引張破断応力及び破断伸度

圧縮成形されたブラークに対する標準 ISO 527 によって、成形 10 日後に測定した。

30

**【0101】**

引張永久歪み

標準 ISO 2285 によって、成形 10 日後に測定した。

**【0102】**

圧縮永久歪み

標準 ISO 815 によって、成形 10 日後に測定した；

**【0103】**

MIE

標準 ISO 1133 によって、 190 で 2.16 kg の荷重で決定した。

**【0104】**

MIL

標準 ISO 1133 によって、 230 で 2.16 kg の荷重で決定した。

**【0105】**

固有粘度

標準 ASTM D 2857 によって、 135 でテトラヒドロナフタレンの中で決定した。

**【0106】**

密度

標準 ISO 1183 によって、 23 で決定した。

**【0107】**

40

50

**共単量体含量**

I R 分光法によって又はN M R によって決定した。

**【0108】**

特に、ブテン - 1 共重合体の場合、共重合体の<sup>13</sup>C - N M R スペクトルから共単量体の量を計算した。測定は、120°で二重重水素化 (d i d e u t e r a t e d) 1, 1, 2, 2 - テトラクロロ - エタン中の重合体溶液 (8重量% ~ 12重量%) で実施した。<sup>13</sup>C N M R スペクトルは、<sup>1</sup>H - <sup>13</sup>C - カップリングを除去するためのパルスとC P D (W A L T Z 16) 間の15秒遅延、90°パルスを使用して120°でフーリエ変換モードにて150.91MHzで作動するBruker AV-600分光計で獲得した。約1500個の過渡信号は60ppm(0ppm ~ 60ppm)のスペクトル窓を使用して32Kデータポイントとして貯蔵した。 10

**【0109】****共重合体組成物**

ダイアド (D i a d) 分布は、下記関係式を使用して<sup>13</sup>C N M R スペクトルで計算した：

- P P = 100 I<sub>1</sub> /
- P B = 100 I<sub>2</sub> /
- B B = 100 (I<sub>3</sub> - I<sub>19</sub>) /
- P E = 100 (I<sub>5</sub> + I<sub>6</sub>) /
- B E = 100 (I<sub>9</sub> + I<sub>10</sub>) /
- E E = 100 (0.5 (I<sub>15</sub> + I<sub>6</sub> + I<sub>10</sub>) + 0.25 (I<sub>14</sub>)) /
- ここで、 = I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub> + I<sub>3</sub> - I<sub>19</sub> + I<sub>5</sub> + I<sub>6</sub> + I<sub>9</sub> + I<sub>10</sub> + 0.5 (I<sub>15</sub> + I<sub>6</sub> + I<sub>10</sub>) + 0.25 (I<sub>14</sub>) 20
- モル含量は、以下の関係式を使用してダイアドで得られた：
- P (m%) = P P + 0.5 (P E + P B)
- B (m%) = B B + 0.5 (B E + P B)
- E (m%) = E E + 0.5 (P E + B E)

**【0110】**

I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>、I<sub>5</sub>、I<sub>6</sub>、I<sub>9</sub>、I<sub>10</sub>、I<sub>14</sub>、I<sub>15</sub>、I<sub>19</sub>は<sup>13</sup>C N M R スペクトルにおけるピークの積分 (基準として29.9ppmでE E E シークエンスのピーク)。これらピークの割り当ては、文献「J. C. Randal Macromol. Chem Phys., C29, 201 (1989)」、文献「M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, Macromolecules, 15, 1150 (1982)」、及び文献「H. N. Cheng, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 21, 57 (1983)」によって行われた。これらは、表A (文献「C. J. Carman, R. A. Harrington及びC. E. Wilkens, Macromolecules, 10, 536 (1977)」による命名法) に収集されている。 30

**【0111】**

【表 A】

I	化学シフト (ppm)	炭素	シーケンス
1	47.34 - 45.60	S <sub>αα</sub>	PP
2	44.07 - 42.15	S <sub>αα</sub>	PB
3	40.10 - 39.12	S <sub>αα</sub>	BB
4	39.59	T <sub>δδ</sub>	EBE
5	38.66 - 37.66	S <sub>αγ</sub>	PEP
6	37.66 - 37.32	S <sub>αδ</sub>	PEE
7	37.24	T <sub>βδ</sub>	BBE
8	35.22 - 34.85	T <sub>ββ</sub>	<u>XBX</u>
9	34.85 - 34.49	S <sub>αγ</sub>	<u>BBE</u>
10	34.49 - 34.00	S <sub>αδ</sub>	<u>BEE</u>
11	33.17	T <sub>δδ</sub>	<u>EPE</u>
12	30.91 - 30.82	T <sub>βδ</sub>	<u>XPE</u>
13	30.78 - 30.62	S <sub>γγ</sub>	XEX
14	30.52 - 30.14	S <sub>γδ</sub>	XEEX
15	29.87	S <sub>δδ</sub>	EEE
16	28.76	T <sub>ββ</sub>	XPX
17	28.28 - 27.54	2B <sub>2</sub>	XBX
18	27.54 - 26.81	S <sub>βδ</sub> + 2B <sub>2</sub>	BE, PE, BBE
19	26.67	2B <sub>2</sub>	EBE
20	24.64 - 24.14	S <sub>ββ</sub>	XEX
21	21.80 - 19.50	CH <sub>3</sub>	P
22	11.01 - 10.79	CH <sub>3</sub>	B

## 【0112】

プロピレン共重合体の場合、共単量体含量は、フーリエ変換赤外線分光計 (FTIR) を有する空気バックグラウンドに対するサンプルのIRスペクトルを収集することにより赤外線分光法によって決定する。機器データ獲得媒介変数は次のようにある：

- ページ時間：最小3秒；
- 収集時間：最小3分；
- アポディゼーション：Happ-Genzel；
- 解像度： $2\text{ cm}^{-1}$ 。

## 【0113】

サンプル準備

油圧プレスを使用して、二つのアルミニウムホイルの間に約1gのサンプルをプレスすることによって厚いシートが得られる。均質性が問題になる場合は、最小二度のプレス作動を勧める。このシートから小さい部分を切断してフィルムを成形する。勧奨されたフィルム厚さは0.02cm～0.05cm(8ミール～20ミール)の範囲である。

## 【0114】

プレス温度は約1分間、 $180 \pm 10$ (356°F)及び約 $10\text{ kg/cm}^2$ (142.2PSI)圧力である。次に、圧力を解除してサンプルをプレスから除去して室温まで冷却する。

## 【0115】

重合体圧縮フィルムのスペクトルを吸光度対波数( $\text{cm}^{-1}$ )で記録する。以下の測定を使用してエチレン及びブテン-1の含量を計算する：

- $4482\text{ cm}^{-1}$ ～ $3950\text{ cm}^{-1}$ の組合吸収バンドの面積(A<sub>t</sub>)、これは、フィルム厚さの分光標準化に使用される。
- エチレンが存在する場合、アイソタクチック非添加的ポリプロピレンスペクトル及

10

20

30

40

50

び続いてブテン - 1 が存在する場合、1 , 4 - ブテン - 1 - プロピレンランダム共重合体の基準スペクトルの二つの適切な連続分光学的減算後、 $750\text{ cm}^{-1}$  ~  $700\text{ cm}^{-1}$  の間の吸収バンドの面積 ( A C 2 ) は  $800\text{ cm}^{-1}$  ~  $690\text{ cm}^{-1}$  の範囲である。

- ブテン - 1 が存在する場合、アイソタクチック非添加的ポリプロピレンスペクトル及び続いてエチレンが存在する場合、エチレン - プロピレンランダム共重合体の基準スペクトルの二つの適切な連続分光学的減算後、 $769\text{ cm}^{-1}$  (最大値) で吸収バンドの高さ ( D C 4 ) は  $800\text{ cm}^{-1}$  ~  $690\text{ cm}^{-1}$  の範囲である。

#### 【 0 1 1 6 】

エチレン及びブテン - 1 含量を計算するために、既知量のエチレン及びブテン - 1 のサンプルを使用して得られたエチレン及びブテン - 1 の較正直線が必要である。 10

#### 【 0 1 1 7 】

##### G P C による $M_w / M_n$ 決定

平均  $M_w$  及び  $M_n$  及びそこから誘導された  $M_w / M_n$  の決定は、4つの P L g e l O l e x i s 混合 - ゲル ( P o l y m e r L a b o r a t o r i e s ) のカラムセット及び I R 4 赤外線検出器 ( P o l y m e r C h a r ) が具備された W a t e r s G P C V 2 0 0 0 装置を使用して行った。カラムの寸法は、 $300 \times 7.5\text{ mm}$  であり、粒子の大きさは  $13\text{ }\mu\text{m}$  である。使用された移動相は 1 - 2 - 4 - トリクロロベンゼン ( T C B ) であり、その流速は、 $1.0\text{ mL / min}$  を維持した。全ての測定は  $150^\circ\text{C}$  で行った。溶液濃度は、T C B で  $0.1\text{ g / dL}$  であり、分解を防止するために  $0.1\text{ g / L}$  の 2 , 6 - デ - tert - ブチル - p - クレゾールを添加した。G P C 計算のために、P o l y m e r L a b o r a t o r i e s によって供給された 10 個のポリスチレン ( P S ) 標準サンプル ( $580 \sim 8500000$  範囲のピーク分子量) を使用してユニバーサル較正曲線を得た。三次多項式フィットを使用して実験データを補間し関連較正曲線を得た。E m p o w e r ( W a t e r s ) を使用してデータの獲得及び処理を行った。M a r k - H o u w i n k 関係を利用して分子量の分布及び関連する平均分子量を決定した：K 値は、P S 及び P B に対してそれぞれ  $K_{p_s} = 1.21 \times 10^{-4}\text{ dL / g}$  及び  $K_{p_B} = 1.78 \times 10^{-4}\text{ dL / g}$  である一方、M a r k - H o u w i n k 指数は、P S の場合、 $= 0.706$  、そして P B の場合、 $= 0.725$  を使用した。 20

#### 【 0 1 1 8 】

ブテン - 1 / エチレン共重合体の場合、データ評価に関する限り、分子量の全体範囲で組成物が一定であり、M a r k - H o u w i n k 関係の K 値は、以下に報告されたように線形結合を使用して計算することに仮定される： 30

#### 【 0 1 1 9 】

##### 【 数 1 】

$$K_{EB} = x_E K_{PE} + x_P K_{PB}$$

#### 【 0 1 2 0 】

ここで、 $K_{EB}$  は共重合体の常数であり、 $K_{PE}$  ( $4.06 \times 10^{-4}\text{ dL / g}$ ) 及び  $K_{PB}$  ( $1.78 \times 10^{-4}\text{ dL / g}$ ) は、ポリエチレン及びポリブテンの常数であり、 $x_E$  及び  $x_B$  は、エチレン及びブテン - 1 重量 % の含量である。M a r k - H o u w i n k 指数  $= 0.725$  はその組成物と関係なく全てのブテン - 1 / エチレン共重合体に対して使用される。 40

#### 【 0 1 2 1 】

##### 0 ( X S - 0 ) でキシレン中に可溶性及び不溶性の分画

2.5 g の重合体サンプルを攪拌下に  $135^\circ\text{C}$  で  $250\text{ mL}$  のキシレンに溶解させた。30 分後、溶液は依然として攪拌下で  $100^\circ\text{C}$  まで冷却するようにした後、水及び氷バスに入れて  $0^\circ\text{C}$  まで冷却する。次に、溶液を水及び氷バスで 1 時間沈降させる。沈殿物を濾紙で濾過した。濾過する間、フラスコは、フラスコの内部温度を可能な限り  $0^\circ\text{C}$  付近を維持するように水と氷バスに放置した。濾過が完了すると、濾過液の温度を  $25^\circ\text{C}$  で均衡とさせ、容量フラスコを水洗バスに約 30 分間沈漬した後、二つの  $50\text{ mL}$  の一定分量で分 50

割する。溶液の一定分量を窒素の流れの中で蒸発させ、残留物を一定の重量に到達するまで 80 にて真空下で乾燥した。二つの残留物間の重量差は、3 %未満でなければならないし；そうでなければ、試験を繰り返す必要がある。従って、残留物の平均重量から重合体の可溶性 (0 のキシレン可溶性 = X S 0 ) の重量 % を計算する。0 で O - キシレン不溶性分画 (0 でキシレン不溶性分 X I % 0 ) は以下のとおりである：

$$X I \% 0 = 100 - X S \% 0 .$$

#### 【0122】

##### 25 (X S - 25) でのキシレン中の可溶性及び不溶性の分画

2.5 g の重合体を 135 で攪拌下で 250 mL のキシレンに溶解した。20 分後、溶液を依然として攪拌下で 25 まで冷却するようにした後、30 分間沈降させた。沈殿物をろ過紙で濾過し、溶液を窒素の流れの中で蒸発させて、残留物を一定の重量に到達するまで 80 にて真空下で乾燥した。従って、可溶性重合体 (キシレン可溶性 - X S ) と室温 (25) で不溶性の重量 % を計算する。

#### 【0123】

室温 (25) でキシレン中の不溶性の重合体の重量 % は、重合体のアイソタクチック指数に考慮される。このような値は、実質的にポリプロピレン重合体のアイソタクチック指数を組み立てる定義によって、沸騰 n - ヘプタンを使用した抽出によって決定されたアイソタクチック指数に対応する。

#### 【0124】

##### アイソタクチックペントад含量の決定

50 mg の各サンプルを 0.5 mL の C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>C<sub>1</sub><sub>1</sub><sub>4</sub> に溶解させた。

#### 【0125】

<sup>13</sup>C NMR スペクトルは Bruker DPX - 400 (100.61 MHz, 90 ° パルス、パルス間の 12 秒遅延) から獲得した。各スペクトルに対して約 3000 個の過渡信号が貯蔵され；mmmm ペンタドピーク (27.73 ppm) を基準として使用した。

#### 【0126】

微細構造分析は、文献「Macromolecules 1991, 24, 2334 - 2340, by Asakura T. et al. 及び Polymer, 1994, 35, 339, by Chujo R. et al.」で記載されたとおり行った。

#### 【0127】

ブテン - 1 共重合体に対するペントадタクティシティー (pentad tacticity) の百分率値 (mmmm %) は、分岐状メチレン炭素の NMR 領域で関連ペントадシグナル (ピーク領域) から計算された立体規則性ペントад (アイソタクチックペントад) の百分率であり (BBBBB アイソタクチックシーケンスに割当てられた約 27.73 ppm)、同一領域に属する立体不規則性ペントад とこれらシグナルとの重畠を十分に考慮する。

#### 【0128】

##### X - 線結晶化度の決定

X - 線結晶化度は、固定スリットを有する Cu - K 1 放射線を使用し、6 秒毎に 0.1 ° の段階で回折角度 2 = 5 ° 及び 2 = 35 ° 間のスペクトルを収集する X - 線回折粉末回折回折計で測定した。

#### 【0129】

測定を約 1.5 mm ~ 2.5 mm の厚さ及び 2.5 cm ~ 4.0 cm の直径を有するディスクの形態の圧縮成形された試片に対して実施した。これらの試片は、200 ± 5 の温度で 10 分間いかなる認知可能な圧力も加えずに圧縮成形プレスから得られた後、約 10 kg / cm<sup>2</sup> の圧力を約数秒間加えて、この最後の動作を 3 回繰り返す。

#### 【0130】

回折パターンを使用して全体のスペクトルに対する適切な線形ベースラインを定義し、スペクトルプロファイルとベースライン間のカウント / 秒 · 2 で表現される総面積 (T

10

20

30

40

50

a) を計算することで結晶化度に必要な全ての成分を誘導した。次に、適した非晶質プロファイルは、二相モデルによって非晶質領域を結晶質領域と分離する全体のスペクトルによって定義される。従って、非晶質プロファイルとベースライン間の面積としてカウント／秒・2で表現される非晶質領域(Aa)；及びCa = Ta - Aaとしてカウント／秒・2で表現される結晶質領域(Ca)を計算することができる。

#### 【0131】

次に、サンプルの結晶化度は次の式によって計算した：

$$\% Cr = 100 \times Ca / Ta$$

#### 【0132】

##### 実施例1及び比較例1

10

##### 実施例で使用した材料

PPB-1: WO2009/000637に記載された工程によって製造された、16モル%の共重合エチレンを含有するブテン-1／エチレン共重合体に、7重量%の量のプロピレン共重合体組成物(I)(ブテン-1／エチレン共重合体とプロピレン共重合体組成物(I)との総重量に対して)がインラインブレンドされた材料。

#### 【0133】

上記のプロピレン共重合体組成物(I)は、5.5g/10分のMFR L、3重量%の総共重合エチレンの含量、6重量%の総共重合ブテン-1の含量、25におけるキシレン中に可溶性の分画(XS-25)19重量%、及び133のTmを有し、次の二つの成分からなる：

20

I') 35重量%の、プロピレンとエチレン(共重合体中に3.2重量%)の共重合体、及び

I") 65重量%の、プロピレン、エチレン(共重合体中に3.2重量%)、及びブテン-1(共重合体中に6重量%)の共重合体；

ここで、I')及びI")の量は、I') + I")の総重量を基準とする；

LDPE: LyondellBase1によって販売されている0.928g/cm<sup>3</sup>の密度及び4g/10分のMIEを有する低密度ポリエチレン単独重合体Lupole n3020；

安定化剤：0.05重量%のペンタエリトリトルテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox(登録商標)1010、BASFによって販売される)及び0.05重量%のトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)fosfate(Iragafos(登録商標)168、BASFによって販売される)のブレンド、前記パーセント量は、ポリオレフィン組成物の総重量を基準とする；

30

潤滑剤：1重量%のエルカミド(erucamide)(Crodamide(登録商標)ER、Crodadによって販売される)、1重量%のオレアミド(Oleamide)(Crodamide(登録商標)OR、Crodadによって販売される)及び1重量%のステアリン酸グリセリル(Antmer(登録商標)129、Crodadによって販売される)のブレンド、前記パーセント量は、前記ポリオレフィン組成物の総重量を基準とする；

40

顔料：二酸化チタニウムTi-Pure(登録商標)R-104、DuPontによって販売される。

#### 【0134】

減少されたプロピレン重合体の含有量のため、上述されたPB-1のDSC分析(第2のスキャン)では溶融ピークが検出されなかった。

#### 【0135】

前記材料を、下記条件下で、スクリュー直径が40mm及びスクリュー長さ／直径比が43:1である共廻り2軸押出機Cooperion ZSK40SCで溶融ブレンドする：

- 180 ~ 200 の押出温度：

50

- 220 r p m のスクリュー回転速度；
- 60 k g / 時間の製造速度。

## 【0136】

このようにして得られた最終組成物の特性を表 1 で報告する。

## 【0137】

また、表 1 は比較のために上述された P B - 1 ( 比較例 1 ) の特性が報告されている。

## 【0138】

## 【表 1】

実施例		1	比較例 1
PB-1	重量%	71.9	100
LDPE	重量%	24.0	-
安定化剤	重量%	0.1	-
潤滑剤	重量%	3	-
顔料	重量%	1	-
A) の量*	重量%	66.9	93
B) の量*	重量%	24	-
組成物の特性			
$\Delta H_{fus}$	J/g	20	0
T <sub>m</sub>	°C	112.4	-
ショア A		70	60
ショア D		< 20	< 20
MIE	gr/10 <sup>t</sup>	2.4	1.4
破断応力	MPa	12.5	11
破断伸度	%	> 900	790
オートクレーブ中で 10 分後に 23 °C で 圧縮永久歪み 22 時間	%	45	32
オートクレーブ中で 10 分後に 70 °C で 圧縮永久歪み 22 時間	%	97	100

注 : \* A) + B) の総重量に対する重量%。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ステファノ・スパタロ

イタリア共和国 フェラーラ 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12 バーゼ  
ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者 ステファノ・パスカリ

イタリア共和国 フェラーラ 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12 バーゼ  
ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者 ジャンルカ・ムサッキ

イタリア共和国 フェラーラ 44122 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 12 バーゼ  
ル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

審査官 中西 聰

(56)参考文献 特開昭63-213531(JP,A)

国際公開第2014/042249(WO,A1)

特表2012-503680(JP,A)

特開2002-146343(JP,A)

米国特許出願公開第2015/0051350(US,A1)

国際公開第2009/000637(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

B65D 53/00 - 53/10

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )