

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6546533号
(P6546533)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 101/02	(2006.01)	CO8L 101/02	
CO8K 3/00	(2018.01)	CO8K 3/00	
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00	
CO8J 3/24	(2006.01)	CO8J 3/24	CERZ
		CO8J 3/24	CEZ

請求項の数 17 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2015-546031 (P2015-546031)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月6日 (2013.12.6)
 (65) 公表番号 特表2015-537101 (P2015-537101A)
 (43) 公表日 平成27年12月24日 (2015.12.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/075801
 (87) 国際公開番号 W02014/086974
 (87) 国際公開日 平成26年6月12日 (2014.6.12)
 審査請求日 平成28年11月15日 (2016.11.15)
 (31) 優先権主張番号 12306544.3
 (32) 優先日 平成24年12月7日 (2012.12.7)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 515150575
 エスプシ
 フランス国 エフー75231 パリ セ
 デックス 05 リュ ヴォークラン 1
 0
 (73) 特許権者 506316557
 サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
 ルシュ シアンティフィック
 フランス国 75794 パリ セデック
 ス 16、リュ ミシェル - アンジュ
 、3
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 処理可能な半結晶性ポリマーネットワーク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークと、交換反応触媒とを含むポリマーネットワーク組成物であって、

前記ポリマーネットワークは、主鎖結合または架橋結合である交換可能な共有結合 L と、反応性基 R を含むペンディング鎖とを含み、

前記ポリマーネットワーク中の、前記交換可能な共有結合 L の数 n_L が、架橋点の数 n_c の 15% 以上であり、

前記反応性基 R のモル数を n_R としたとき、 $n_R < 0.01 n_L$ であり、

前記交換可能な共有結合 L がエステル結合であり、前記反応性基 R がヒドロキシ基であり、前記ペンディング鎖が少なくとも1つのエステル結合との交換反応に関与することができ、前記交換反応が揮発性アルコールを遊離させるものではなく、

前記交換反応触媒の量は、前記ポリマーネットワーク中の、前記交換可能な共有結合 L の合計モル量に対して 0.5 モル% ~ 25 モル% である、ポリマーネットワーク組成物。

【請求項2】

- ヒドロキシエステル架橋を含む、請求項1に記載のポリマーネットワーク組成物。

【請求項3】

前記ポリマーネットワークが、

- ポリオレフィン、
- 一般式 - [R C O O C H C H 2] - のポリビニルエステル、

- ポリビニルエステル誘導体、
- 規則的な鎖状構造を有するビニルポリマー、
- 上述の化学族の1種またはいくつかのモノマーのコポリマー、
- ポリビニルエーテル、
- ポリエーテル、
- ポリハロゲン化ビニル、
- 高度にフッ素化された主鎖を有するフッ素化ポリマー、
- 高度にフッ素化された側鎖を有するフッ素化ポリマー、
- ポリエステル、
- ポリアミド、
- 熱安定性芳香族ポリマー、
- 熱可塑性ポリイミド

10

から選択されるポリマー結晶性フラグメントを含む、請求項1または2に記載のポリマーネットワーク組成物。

【請求項4】

前記ポリマーネットワークが、ポリ(ブチレンテレフタレート)又はポリエチレンテレフタレートのポリマー結晶性フラグメントを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリマーネットワーク組成物。

【請求項5】

ポリマー、顔料、染料、充填剤、可塑剤、繊維、難燃剤、酸化防止剤、潤滑剤、木材、ガラス、および金属から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載のポリマーネットワーク組成物。

20

【請求項6】

前記触媒は、以下から成る群から選択される請求項1から5のいずれか一項に記載のポリマーネットワーク組成物。

- 有機性の触媒；
- 金属塩、希土類塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩；
- 金属酸化物；
- 金属アルコキシド；
- アルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属アルコラートおよび希土類アルコラートおよび金属水酸化物；
- スルホン酸；
- ホスフィン；
- ホスファゼン。

30

【請求項7】

前記触媒は、以下から成る群から選択される請求項1～6のいずれか一項に記載のポリマーネットワーク組成物。

Znの塩、Snの塩、Mgの塩、Coの塩、Caの塩、Tiの塩およびZrの塩；
スズ化合物；

希土類塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩；

40

飽和または不飽和脂肪酸の塩並びに金属の塩、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の塩及び希土類の塩。

【請求項8】

前記触媒が、Znの塩、Tiの塩及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項7に記載のポリマーネットワーク組成物。

【請求項9】

請求項1から8のいずれか一項に記載のポリマーネットワーク組成物の処理から得られる物品であって、処理がポリマーネットワークのゲル化点に到達するかまたは超える硬化ステップを含む、物品。

【請求項10】

50

交換反応触媒の存在下で交換可能な共有結合および架橋結合を含む半結晶性ポリマーを架橋する方法であって、

該方法は、架橋されたポリマーネットワークを調製するステップを含み、

前記ポリマーネットワークは、主鎖結合または架橋結合である交換可能な共有結合 L と、反応性基 R を含むペンディング鎖とを含み、

前記ポリマーネットワーク中の、前記交換可能な共有結合 L の数 n_L が、架橋点の数 n_c の 15% 以上であり、

前記反応性基 R のモル数を n_R としたとき、 $n_R \leq 0.01 n_L$ であり、

前記交換可能な共有結合 L がエステル結合であり、前記反応性基 R がヒドロキシ基であり、前記ペンディング鎖が少なくとも 1 つのエステル結合との交換反応に関与することができ、前記交換反応が揮発性アルコールを遊離させるものではなく、

前記交換反応触媒の量は、前記ポリマーネットワーク中の、前記交換可能な共有結合 L の合計モル量に対して 0.5 モル% ~ 25 モル% である、方法。

【請求項 11】

前記ポリマーネットワークが、

- ポリオレフィン、
- 一般式 - [R C O O C H C H 2] - のポリビニルエステル、
- ポリビニルエステル誘導体、
- 規則的な鎖状構造を有するビニルポリマー、
- 上述の化学族の 1 種またはいくつかのモノマーのコポリマー、
- ポリビニルエーテル、
- ポリエーテル、
- ポリハロゲン化ビニル、
- 高度にフッ素化された主鎖を有するフッ素化ポリマー、
- 高度にフッ素化された側鎖を有するフッ素化ポリマー、
- ポリエステル、
- ポリアミド、
- 熱安定性芳香族ポリマー、
- 熱可塑性ポリイミド

から選択されるポリマー結晶性フラグメントを含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ポリマー結晶性フラグメントが、ポリ(ブチレンテレフタレート)又はポリエチレンテレフタレートである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒は、以下から成る群から選択される請求項 10 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

- 有機性の触媒；
- 金属塩、希土類塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩；
- 金属酸化物；
- 金属アルコキシド；
- アルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属アルコラートおよび希土類アルコラートおよび金属水酸化物；
- スルホン酸；
- ホスフィン；
- ホスファゼン。

【請求項 14】

前記触媒は、以下から成る群から選択される請求項 13 に記載の方法。

Zn の塩、Sn の塩、Mg の塩、Co の塩、Ca の塩、Ti の塩および Zr の塩；
スズ化合物；

希土類塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩；

10

20

30

40

50

飽和または不飽和脂肪酸の塩並びに金属の塩、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の塩及び希土類の塩。

【請求項 15】

前記触媒が、Znの塩、Tiの塩及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記交換反応に、エポキシ基が関与する、請求項 10 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

以下のステップ：

a) ワンステップでまたは逐次的に構成要素を混合することによりポリマーネットワーク組成物を調製するステップと、
 b) ステップ a) から得られた組成物を成形するステップと、
 c) ポリマーネットワーク組成物を硬化させるためにエネルギーを適用するステップと、
 d) 硬化したポリマーネットワーク組成物を冷却するステップと
 を含み、ステップ a) の終了時にゲル化点に到達しないが、ステップ c) の終了時にはゲル化点に到達することを特徴とする、請求項 10 から 16 のいずれか一項に記載の半結晶性ポリマーを架橋する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークおよびポリマーネットワーク組成物であって、ネットワークの結合性を維持しながら、応力を緩和し、かつ/または流動することを可能にする交換反応によってネットワークが再編成可能であることを特徴とする、ポリマーネットワーク組成物に関する。このようなネットワークは、交換反応を促進する触媒と組み合わせた場合、架橋にもかかわらず、高温での限定された粘度によって特徴付けられる。これらの特徴は、このようなネットワークに顕著な特性をもたらす：特に、それらはより高い処理柔軟性、より良い機械的特性、改善された耐薬品性を有する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリマーは、ポリエチレンのような重合によって、ポリエステルのような重合によって、またはポリビニルアルコールのような別のポリマーの修飾によって作られた非架橋ポリマーである。これらのポリマーは、高温で処理することができる。それらは溶融形態で押出、成形、プレス等される。

【0003】

熱可塑性半結晶性ポリマーは、一般に、ポリマー鎖が結晶性であるドメインと、ポリマー鎖が非晶質であるドメインとを含有する。熱可塑性半結晶性ポリマーは溶融することができ、溶媒中に可溶化することができる。熱可塑性半結晶性ポリマーは、一般に、非晶質のガラス状熱可塑性樹脂よりも延性が高い。それらはガラス転移温度および融解温度によって特徴付けられる。融解温度より低いと、熱可塑性半結晶性ポリマーは、非晶質熱可塑性ポリマーのものよりも良好な機械的および熱的特性を示す。融解温度を超えると、熱可塑性半結晶性ポリマーは流動し、非常に高い分子量を除いて、粘度は融点付近で急激に減少する。熱可塑性半結晶性ポリマーは、多くの場合、非晶質熱可塑性ポリマーよりも良好な耐溶媒性を示すが、それでも、それらは、特に高温で、有機溶媒に可溶性である。

【0004】

熱可塑性半結晶性ポリマーは、熟練した専門家によく知られているモノマーおよび重合条件を選択することによって設計することができる。

【0005】

熟練した専門家は、ポリマーが半結晶性であることをチェックする方法を知っており、

10

20

30

40

50

この目的のために、特に以下の方法が一般に用いられる：示差走査熱量測定（DSC）、密度測定、X線回折法（DRX）、偏光光学顕微鏡法（POM）、透過電子顕微鏡法（TEM）、固体NMR、振動分光法。

【0006】

結晶性ポリマー鎖は、特定の条件（温度、圧力、アニーリング）で、半結晶性状態、すなわち、ポリマー鎖が結晶性であるドメインとポリマー鎖が非晶質であるドメインの共存を示すことができるポリマーを意味する。

【0007】

熟練した専門家は、任意の架橋剤の非存在下で重合させることによって、二次架橋反応を回避することによって、またはゲル化点未満に架橋を維持することによって、非架橋ポリマーを生成する方法を知っている。熟練した専門家は、ポリマーを溶解度試験にかけることによって、ポリマーがゲル化点未満であることをチェックすることができる。熟練した専門家は、各タイプのポリマーについて、この試験を行うためにどの溶媒を選択すべきかを知っている。

【0008】

熱可塑性半結晶性ポリマーは、三次元ネットワークを形成するために架橋することができる。非架橋ポリマーと比較して、架橋ポリマーネットワークは、不溶性であり、特に高温で、クリープに対してより耐性である。半結晶性ポリマーネットワークは、熟練した専門家によく知られている以下のガイドラインの1つに従うことによって得ることができる

- ：
- 結晶性ポリマー鎖および多官能性（2つより多い官能基を有する）モノマーを形成することが知られている二官能性モノマーを共重合または凝縮すること、または
- 結晶性ポリマー鎖間に、該鎖上に存在する、もしくは温度、電磁放射線、電子ビームもしくはプラズマなどの外部刺激により作成された反応性官能基によって結合を形成すること。
- 結晶性ポリマー鎖と酸素、過氧化物、硫黄などの架橋剤を反応させること。
- 同時または逐次開裂反応および架橋反応によって結晶性ポリマーの一部を修飾すること。

【0009】

これらの方法によってゲル化点を越えていったん架橋されると、ポリマーは不溶性になるが、それはもはや熱可塑性ではない。融解温度を超えると、ポリマーは流動しないし応力の緩和もしない。

【0010】

熟練した専門家は、半結晶性ポリマーネットワークを得たことをチェックする方法を知っている。

【0011】

結晶化度は、上述の方法のいずれかによって確認することができる。同じ性質の非架橋ポリマーを溶解することが知られている溶媒中にポリマーネットワークを配置することによって、ポリマーがゲル化点を越えている（すなわち、ネットワークが形成された）ことをチェックすることができる。ポリマーが溶解する代わりに膨潤した場合、熟練した専門家は、ネットワークが形成されたことを知る。

【0012】

熟練した専門家は、結晶性ポリマー配列を選択するために以下のハンドブックを参照することができる：非特許文献1、非特許文献2。熟練した専門家は、これらの合成または試験のステップのいずれかを行うために以下のマニュアルを参照することができる：非特許文献3、非特許文献4、非特許文献5、および非特許文献6。しかし、今日知られているものよりも広い温度範囲において、半結晶性ポリマーの粘度、可塑性および不溶性を制御するためのより良い方法が依然として必要とされている。目標は、これらの材料の実施モードにおいて、より柔軟性を有することである。

【0013】

いくつかの熱可逆性半結晶性架橋ポリマーネットワークが、過去に開示されている：特許文献1、非特許文献7、非特許文献8、特許文献2、非特許文献9、特許文献3、特許文献4、特許文献5および特許文献6。それらのポリマーは、温度変化による架橋解離、図3Cに示されている反応スキームに基づいている。そこに開示されているほとんどのネットワークは、可逆ディールス・アルダー反応に基づいて可逆性を有している。加熱により解離するとき、ネットワークの結合性が減少し、このようなネットワークは、再付形および/または再生利用を可能にするために、ゲル化点未満の点に切断される。

【0014】

米国特許出願公開第2011/015350号に開示されているネットワークは、メタセシスおよびメタセシス触媒をベースとするが、ここでも目標は、ポリマーネットワークの脱架橋を可能にすることである。オレフィン二重結合間の交換反応を促進するための触媒の使用は、この文献において言及も示唆もされていない。この文献に開示された半結晶性ポリマーを架橋することにより作られる組成物は、架橋密度のレベルが不確実である。正確な組成、モル平均分子量および数平均分子量、オレフィン側鎖の数、ならびにポリマーの結晶化度は提供されていない。したがって、それらがゲル化点を越えているかどうか、オレフィン性二重結合の数が流動特性に影響を与えるのに十分であるかどうか、および組成物が架橋後に半結晶性であるかどうかを決定することは不可能である。Paderini K.ら、J. Mater. Sci. (2012) 47: 4354~4362は、アルコキシシラン末端ポリ(ε-カプロラクトン)にベースとする、形状記憶を有する半結晶性ポリマーを開示している。

【0015】

非特許文献11は、ポリアルケナマー架橋半結晶性ネットワークをベースとする形状記憶ポリマーを開示している。

【0016】

非特許文献12は、形状記憶特性を有するオリゴセスキオキサン末端ポリ(ラクチド-co-グリコリド)半結晶性ネットワークを開示している。

【0017】

加熱下で変換された後、再加熱された場合、このようなネットワークはその初期形状を回復する。このようなネットワークでは、架橋は交換せず、融解温度を超える加熱は、結晶性フラグメントの溶融による変形を生じさせ、初期形状の回復は加熱によっても可能となる。ネットワークが固定された温度に設定されている場合、歪みの緩和もネットワークの流動も観察されない。このようなネットワークでは、ポリマーネットワーク組成物の粘度が 10^{11} Pa·s以下である温度以上の温度は存在しない。

【0018】

本発明者らは今回、交換可能な共有結合を組み込んでいる半結晶性ポリマーのネットワークが、改善された特性を有する半結晶性ポリマーの取得を可能にすることを発見した。

【0019】

この知見は驚くべきものである：実際、架橋および交換可能な共有結合の存在が、機械的特性を含む材料特性を劣化させることを予想することができる。架橋は、ポリマーの結晶化度を低下させることが知られている。これらのポリマーの結晶性または秩序性の低下、およびその後の熱抵抗の低下が予想された。熱抵抗は、特にASTM-D648の方法により、ポリマー組成物の熱変形温度(HDT)を測定することによって特に評価される。しかし、驚くべきことに、本発明者らは、架橋および交換可能な共有結合の存在下で、ポリマーの結晶性が保持され、熱抵抗および機械的特性の増大などの新しい特性を認めることができることを見出した。さらに、交換可能な共有結合の存在は、より柔軟な処理条件で、これらのポリマーネットワークをもたらす。

【0020】

半結晶性ポリマーネットワークが触媒に関連している、本発明のポリマーネットワーク組成物は、その温度より高温では粘度がPa·s以下である、温度 T_1 が存在することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明のポリマーネットワークは、ガラス転移温度 T_g および融解温度 T_f によって特徴付けられる。

【0022】

温度 T_1 は調整されてもよく、特に、それはネットワークの融解温度をはるかに超えてまたはその近くに調整することができる。

【0023】

以下でより詳細に記載されているこれらの特長は、ポリマーネットワークの機械的および熱的特性を調節するために調整することができる。 T_1 が T_f の近くで生じる場合、システムは、従来技術の架橋半結晶性ポリマーと比較して、優れた耐溶媒性を維持しながら、 T_f を超えると良好な処理性を示す。 T_1 が T_f をはるかに超えて生じる場合、システムは、その非架橋対応物と比較して、 T_f と T_1 の間の粘度が 10^{11} Pa·s より高く、 T_1 を超えると処理性が良好であるために、より良い耐溶媒性、より良い耐クリープ性を示す。すべての場合において、ポリマーの処理性が改善される：ポリマーネットワークは、ネットワークの粘度および可塑性がより制御されるために、より柔軟で制御された変換モードを有することができる。

【0024】

従来技術の架橋半結晶性ポリマー組成物と比較して、本発明によるポリマーネットワーク組成物はまた、同等の結晶化度で、 T_g と T_f の間の熱膨張係数の減少を示す。それらはまた、改善された化学的特性：向上した耐溶媒性、および同等の結晶化度で、向上したガスおよび液体への不透過性を示す。

【0025】

本発明はまた、適切な触媒の存在下で、半結晶性ポリマーを架橋する方法であって、適切な温度である場合に、架橋結合の数が、ポリマーネットワークがゲル化点を超えるのに十分であり、交換可能な結合の数が、ネットワークが応力を緩和しかつ/または流動するのに十分である、方法に関する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0026】

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0059060号

【特許文献2】中国特許第1134433号

【特許文献3】米国特許出願公開第2011/015350号

【特許文献4】米国特許出願公開第2012/309895号

【特許文献5】独国特許第102010040282号

【特許文献6】米国特許第8,258,254号

【非特許文献】

【0027】

【非特許文献1】D. W. van Krevelen Properties of Polymers Elsevier, Amsterdam 1990

【非特許文献2】J. Brandrup, E. H. Immergut Polymer Handbook Wiley Interscience New York 1989

【非特許文献3】P. J. Flory Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press Ithaca - NY 1953

【非特許文献4】U. W. Gedde Polymer Physics Kluwer Academic Publishers Dordrecht 1999

【非特許文献5】L. H. Sperling Introduction to Physical Polymer Science Wiley Interscience New - York 2001

10

20

30

40

50

- 【非特許文献6】J. M. G. Cowie Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials Blackie Academic & Professional London 1991
- 【非特許文献7】K. Ishida, Macromolecules, 2010, 43, 1011~1015
- 【非特許文献8】K. Ishida, Macromolecules, 2008, 41, 4753~4757
- 【非特許文献9】J. - M. Raquez, Chem. Eur. J. 2011, 17, 10135~10143
- 【非特許文献10】Paderini K., J. Mater. Sci. (2012) 47: 4354~4362 10
- 【非特許文献11】J. M. Cuevas, Smart Materials and Structure, vol. 20, (2011), 1~9頁
- 【非特許文献12】P. T. Knight, Macromolecules, 2009, 42, 6596~6605
- 【非特許文献13】Montarnal, Damien; Capelot, Mathieu; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, Science 2011, 334, 965 20
- 【非特許文献14】Capelot, Mathieu; Unterlass, Miriam M.; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Catalytic Control of the Vitrimers Glass Transition, ACS Macro Lett., 2012, 1, 789
- 【非特許文献15】Lu, Yi-Xuan; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Guan, Zhibin; Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8424
- 【非特許文献16】U. W. Gedde Polymer Physics Academic Publishers Dordrecht 1999 30
- 【非特許文献17】「Epoxy Polymer」、J. P. PascaultおよびR. J. J. Williams編、Wiley-VCH, Weinheim 2010
- 【非特許文献18】「Chimie industrielle」、R. PerrinおよびJ. P. Scharff、Dunod, Paris 1999

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0028】

本発明の目的は、熱可塑性の結晶性または半結晶性ポリマーの上述の欠点を少なくとも部分的に軽減することである。 40

【課題を解決するための手段】

【0029】

本発明は、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークおよび少なくとも1種の触媒を含むポリマーネットワーク組成物であって、その温度以上ではポリマー組成物が72時間未満に応力の少なくとも90%を緩和することができ、かつその温度以上ではポリマーネットワーク組成物の粘度が 10^{11} Pa·s以下である、 T_1 と記される温度が存在することを特徴とする、ポリマーネットワーク組成物に関連する。

【0030】

本発明はまた、交換可能な共有結合および架橋結合、ならびに少なくとも1種の交換反応触媒を含む、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークを含むポリマー 50

ネットワーク組成物であって、適切な温度に調節された場合に、架橋結合の数が、ポリマーネットワークがゲル化点を越えるのに十分であり、交換可能な結合の数が、ネットワークが応力を緩和しかつ／または流動するのに十分であるポリマーネットワーク組成物に関連する。

【 0 0 3 1 】

本発明はまた、本発明によるポリマーネットワーク組成物の処理から生じる物品に関連し、ポリマーネットワークのゲル化点に到達するかまたは超えるように、処理は硬化ステップを含む。

【 0 0 3 2 】

さらに、本発明は、半結晶性ポリマーを架橋する方法であって、交換反応触媒の存在下、適切な温度である場合に、架橋結合の数が、ポリマーネットワークがゲル化点を越えるのに十分であり、交換可能な結合の数が、ネットワークが応力を緩和しかつ／または流動するのに十分である、方法に関連する。

【 0 0 3 3 】

好ましい実施形態は、以下の特長の1つまたは複数を含む：

T_g 以上の温度での一定荷重の適用下で、ポリマーネットワーク組成物が3%を超えてクリープすることができる。

ネットワーク中の交換可能な結合の数 n_L が、架橋点の数 n_c の15%以上である。

ポリマーネットワークは、以下を含む：

- 少なくとも1つの結合Lとの交換反応に関与することができる反応性基 R

交換反応触媒は、以下の条件を証明する分子から選択される：交換反応が触媒の存在下で達成される場合、交換率が90%に到達する時間が5時間未満である。

ポリマーネットワークは、以下から選択されるポリマー結晶性フラグメントを含む：

- ポリオレフィン、
- 一般式 - [R C O O C H C H 2] - のポリビニルエステル、
- ポリビニルエステル誘導体、
- 規則的な鎖状構造を有するビニルポリマー、
- 上述の化学族の1種またはいくつかのモノマーのコポリマー、
- ポリビニルエーテル、
- ポリエーテル、
- ポリハロゲン化ビニル、
- 高度にフッ素化された主鎖を有するフッ素化ポリマー、
- 高度にフッ素化された側鎖を有するフッ素化ポリマー、
- ポリエステル、
- ポリアミド、
- 熱安定性芳香族ポリマー、
- 熱可塑性ポリイミド。

ポリマーネットワークは、以下から選択されるポリマー結晶性フラグメントを含む：

- ポリエチレン、ポリプロピレン、
- ポリビニルアセテート、
- ポリビニルアルコール；
- シンジオタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリブチレン、アイソタクチックポリメチルメタクリレート (P M M A)、
- 部分的に加水分解された酢酸ビニル、エチレンビニルアルコール (E V O H) およびエチレンビニルアセテート (E V A c) コポリマー、
- ポリビニル n - アルキルエーテル、
- ポリ (エチレンオキシド) (P E O)、
- ポリ塩化ビニル (P V C)、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン (P V D C)、塩素化ポリ塩化ビニル (C P V C)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリトリフルオロエチレン (P T r F E)、ポリトリフルオロクロロエチレン、ポリテトラフルオロエ

10

20

30

40

50

チレン (P T F E)、

- ポリヘキサフルオロプロペン (P H F P)、ポリ (3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン)、ポリ (1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン)、ポリ (2 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン)、ポリパーフルオロアクリロニトリル、ポリメチルトリフルオロアクリレート、

- フッ素化 (メタ) アクリレート、フッ素化ビニルエステル、フッ素化スチレンポリマー、

- ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリ (トリメチレンテレフタレート) (P T T)、ポリ (ブチレンテレフタレート) (P B T)、ポリ (エチレンナフタレート) (P E N)、ポリラクチド (P L A) およびポリ (- ヒドロキシアルカノエート) (P H A)、

- ポリテトラメチレンアジバミドまたはナイロン 4 , 6、ポリヘキサメチレンアジバミドまたはナイロン 6 , 6、ポリヘキサメチレンセバカミドまたはナイロン 6 , 10、ポリ (ヘキサメチレンジアミン - c o - ドデカン二酸) またはナイロン 6 , 12、ポリカプロラクタムまたはナイロン 6、ポリヘプタノラクタムまたはナイロン 7、ポリウンデカノラクタムまたはナイロン 11 およびポリドデカノラクタムまたはナイロン 12、

- ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリエーテルケトンケトン (P E K K)、ポリフェニレンスルフィド (P P S)、

- ポリエーテルイミド (P E I)、ポリアミドイミド。

ポリマーネットワークは、D S C によって測定される 5 J / g 以上の融解エンタルピーによって特徴付けられる。

交換可能な共有結合は、- C = C - エチレン性二重結合、- C C - アセチレン性二重結合、- C O O - エステル結合、- C O N H - アミド結合、- C = N - イミン結合、- C = N - N H - ヒドラゾン結合、- C = N - O - オキシム結合、- C (O H) - C (C H O) - アルドール結合、- C O O - C H ₂ - C = C - アリルエステル結合、- C O S - チオエステル結合、- O - C (O R ') アセタールおよびヘミアセタール結合、- S i - O - S i - シロキサン結合、- S - O - C - スルホネートおよびサルフェート結合から選択される。

交換可能な共有結合は、- C = C - エチレン性二重結合、- C O O - エステル結合から選択され、R は、二重結合 - C = C -、ヒドロキシル基 - O H から選択される。

交換反応触媒は、ポリマーネットワーク中に含有される交換可能な結合 L の合計モル量に対して 0 . 1 モル % ~ 25 モル % の範囲の量で存在する。

ポリマーネットワーク組成物は、ポリマー、顔料、染料、充填剤、可塑剤、繊維、難燃剤、酸化防止剤、潤滑剤、木材、ガラス、金属から選択される少なくとも 1 種の添加剤をさらに含む。

本発明による物品を変換するための方法は、室温を超える温度 (T) で物品に機械的拘束を適用することを含む。

半結晶性ポリマーを架橋する方法であって、以下のステップ：

a) ワンステップでまたは逐次的に構成要素を混合することによりポリマーネットワーク組成物を調製するステップと、

b) ステップ a) から得られた組成物を成形するステップと、

c) ポリマーネットワーク組成物を硬化させるためにエネルギーを適用するステップと、

d) 硬化したポリマーネットワーク組成物を冷却するステップと

を含み、ステップ a) の終了時にゲル化点に到達しないが、ステップ c) の終了時にはゲル化点に到達する、方法。

【 0 0 3 4 】

本発明のさらなる特長および利点は、以下に列挙した添付図面を参照しながら、非限定的な例として与えられた本発明の以下の実施形態の説明から明らかになるであろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

【図 1】エステル交換試験から得られた反応媒体中に含有される生成物のクロマトグラムである。

【図 2】エステル交換試験におけるエステル交換反応速度を表すグラフである。

【図 3 A】一定の結合性での共有結合と反応性基の交換反応を表す図である。

【図 3 B】一定の結合性での共有結合と別の共有結合の交換反応を表す図である。

【図 3 C】共有結合の形成および切断の可逆反応を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

本発明の第 1 の目的は、ポリマー組成物が、その温度以上では一定温度で一定歪みを受けた場合に、72 時間未満に応力の少なくとも 90% を緩和することができ、かつその温度以上ではポリマーネットワーク組成物の粘度が 10^{11} Pa・s 以下である、 T_1 と記される温度が存在することを特徴とする、ポリマーネットワークおよび触媒を含む半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物である。

10

【0037】

ポリマーネットワーク組成物は、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークおよび少なくとも 1 種の触媒を含み、ネットワークの結合性を維持しながら、設定温度および一定歪みで、応力を緩和し、かつ / または流動することが可能である。 T_1 と記される温度は、ポリマーネットワークの融点に近いまたは超え、好ましくは、ポリマーネットワークの融点を超える。

【0038】

T_1 以上では、ネットワークはポリマーの溶媒に不溶性である。

20

【0039】

好ましくは、ポリマーネットワーク組成物は、 T_1 に近いまたはこれより高い温度で、一定荷重の適用下で、3% を超えてクリープすることができる。

【0040】

本発明の別の目的は、交換可能な結合および架橋結合、ならびに少なくとも 1 種の交換反応触媒を含む、ポリマーネットワークを含む共有結合的に架橋された半結晶性ポリマーネットワーク組成物であって、適切な温度に調節された場合に、架橋結合の数が、ポリマーネットワークがゲル化点を超えるのに十分であり、交換可能な結合の数が、ネットワークが応力を緩和しかつ / または流動するのに十分である、組成物である。

30

【0041】

すべての説明において、ポリマーとは、ホモポリマーまたはコポリマーまたはホモポリマーとコポリマーの混合物を意味する。

【0042】

ポリマー鎖が、架橋することにより一体化したモノマーの連続から形成される連続的な経路が存在するように架橋されたときにネットワークが形成され、この経路は、端から端まで試料を横切る。ポリマー鎖が架橋剤によって架橋される場合、これらのモノマーは、ネットワーク前駆体のいずれか：ポリマー鎖および / または架橋剤から生じ得る。当業者は、ポリマーネットワークを生成することができる組成を決定するための理論的および / または経験的なガイドを知っている（例えば、P. J. Flory Principle of Polymer Chemistry Cornell University Press Ithaca - NY 1953 を参照のこと）。

40

【0043】

本発明は、共有結合性架橋剤を介して架橋されたポリマーネットワークに関連する。非共有結合もまた、ネットワーク中に存在することができるが、本発明によれば、ポリマーネットワークを形成するのに十分なポリマー架橋共有結合が存在すべきである。

【0044】

実際には、ポリマーネットワークの形成は、溶解度試験によって確実にされる。同じ化学的性質の非架橋ポリマーを溶解することが知られている溶媒中にポリマーネットワークを配置することによって、ポリマーがゲル化点を超えている（すなわち、ネットワークが

50

形成された)ことを確実にすることができる。ポリマーが溶解する代わりに膨潤した場合、熟練した専門家は、ネットワークが形成されたことを知る。

【0045】

本発明によれば、ポリマーネットワークを構成する共有結合の少なくとも一部は、交換可能な結合である。結合の交換可能性は、組成物中に存在する触媒の性質に直接関連している。本発明によれば、交換反応が組成物中に存在する触媒によって促進され得る場合、結合は交換可能である。

【0046】

図3Aおよび図3Bで示すように、交換可能な結合は、結合性が維持される反応において、別の交換可能な結合(3B)または反応性基(3A)と反応することができる。交換可能な反応に基づくネットワークが加熱された場合、ネットワークの結合性は加熱下で一定に維持される。加熱によって、交換の速度だけが增大する。

10

【0047】

ポリマーネットワーク組成物の触媒は、ポリマーネットワークに組み込まれる交換可能な架橋結合の関数として、ポリマーネットワーク中の交換反応を促進する触媒の中から選択される。

【0048】

本発明によるポリマーネットワーク組成物は、その温度以上では1%の静的歪みの適用下で、ポリマー組成物が72時間未満に応力の少なくとも90%を緩和することができる、 T_1 と記される温度が存在することを特徴とする。形状記憶ポリマーの特性評価の違いのために、歪みの適用およびその後の応力緩和が含まれる試験が一定の温度で達成される。

20

【0049】

本発明によるポリマーネットワーク組成物は、その温度以上ではポリマーネットワーク組成物の粘度が 10^{11} Pa·s以下である、 T_1 と記される温度が存在することを特徴とする。

【0050】

T_1 は、各ポリマーネットワーク組成物によって異なる。

【0051】

好ましくは、本発明によるポリマーネットワーク組成物は、その温度以上では1%の静的歪みの適用下で、ポリマー組成物が48時間未満に応力の少なくとも90%を緩和することができる、 T_1 と記される温度が存在することを特徴とする。

30

【0052】

従来技術の架橋された半結晶性ポリマー組成物は、温度が T_f を超えて上昇した場合でさえ、ネットワークの結合性が固定されるので、応力を緩和しないし流動しない。融解温度 T_f を超えて加熱された場合、このようなネットワークに拘束が課されることがあり、さらに、 T_f より低くネットワークを冷却すると、拘束を固定する。初期形状を回復するために、再加熱によって、このプロセスを逆転させることができる。この再付形は、半結晶性フラグメントの再編成によるものであって、ネットワークの緩和によるものではない。そして、すべてのポリマー組成物に、化学的分解が生じるよりも高い温度が存在する。逆に、本発明による組成物は、化学的分解が生じるよりも低い温度で、応力を緩和し、かつ/または流動する能力を有し、それは実際にはポリマーを T_1 以上で加熱し、 10^{11} Pa·s以下の粘度を測定し、1%の歪みが組成物に適用された場合に、 T_1 以上の設定温度で、温度を変更することなく、組成物が72時間以内に応力の少なくとも90%を緩和することができることを観察することにより実証される。粘度の測定(および応力緩和の定量的評価)は、せん断応力緩和モードの $\dot{\gamma} = 2.5$ mmの平行平板ジオメトリで動作するレオメーターを用いて等温条件でのトルク測定を介して行われる。

40

【0053】

Pa·sで表される粘度は、式：

$$= \tau_0 \times \dot{\gamma}^{-0.5} /$$

50

を用いて、応力緩和実験から決定される。

【0054】

式中、

無次元数 α は、適用される歪みの値であり、好ましくは、0.01に等しい。

【0055】

パスカル (Pa) で表される σ_0 は、歪みが適用された後1秒以内に測定される応力の値である。

【0056】

秒 (s) で表される $t_{0.5}$ は、応力の値が初期応力 σ_0 の値の50% ($\pm 2\%$) に等しくなるために歪みが適用された瞬間から測定された時間の値である。

10

【0057】

好ましくは、応力緩和実験のための試料は、平行平板と試料との間の良好な機械的接触を確実にするために、レオメーター内部で液体反応混合物を硬化させることによって調製される。レオメーターの内部で応力緩和実験用の試料を調製することができない場合、例えば、強いガス発生が生じる場合、または反応性液体を加熱することにより、材料がその最終的な形態で得られない場合、円盤状の試験片は、エクサイチュで調製され、応力緩和実験の前にレオメーター内部で調整されなければならない。この場合、熟練した専門家は、例えば、異なる値の歪みで応力緩和実験を行うことにより、または応力緩和実験の前に振動モードでレオロジー測定を行うことにより、試料と平行平板との間に良好な機械的接触が実際に存在することをチェックする方法を知っている。このようなレオロジー測定は、一定の温度で達成される。

20

【0058】

以下の参考文献に記載されているように、粘度は、応力緩和またはクリープ実験のいずれかによって測定することができる：

Montarnal, Damien; Capelot, Mathieu; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, Science 2011, 334, 965; Capelot, Mathieu; Unterlass, Miriam M.; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition, ACS Macro Let., 2012, 1, 789; Lu, Yi-Xuan; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Guan, Zhibin; Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8424。クリープ実験は、試料が大きな変形を越えて流れることができることを確認するためにも用いることができる。好ましくは、 T_g に近いまたはこれより高い温度での一定荷重の適用下で、本発明のポリマーネットワーク組成物は3%を超えてクリープすることができる。

30

【0059】

結晶性または半結晶性ポリマーは、融解温度によって特徴付けられる。ポリマー鎖が秩序ある結晶状態から無秩序の液体状態に転移するときに熔融が生じる。融解温度は、示差走査熱量測定 (DSC) によって、動的機械分析 (DMA) によって、X線回折 (XRD) によって、または偏光光学顕微鏡法 (POM) によって評価される。特に、それは、ピーク温度として測定されるDIN53765法 (DSC) によって測定することができる。

40

【0060】

より具体的には、本発明は、

- 交換可能な共有結合L

を含む、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークに関する。

50

【0061】

特定の実施形態によれば、本発明の半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワークは、

- 交換可能な共有結合L、および
 - 少なくとも1つの結合Lとの交換反応に関与することができる反応性基R
- を含む。

ポリマー鎖

半結晶性ポリマー材料は、結晶領域および非晶領域を含む。それらは、熟練した専門家によく知られている方法により組み立てられるモノマーまたはポリマーフラグメントを選択することによって設計することができる。

10

【0062】

共有結合的に架橋された半結晶性ポリマーネットワークは、例えば、非網羅的な方法で、熟練した専門家によく知られている以下のガイドラインの1つに従うことによって得ることができる：

- 結晶性ポリマー鎖および多官能性（2つより多い官能基を有する）モノマーを形成することが知られている二官能性モノマーを共重合または凝縮すること、または
- 結晶性ポリマー鎖間に、該鎖上に存在する、もしくは温度、電磁放射線、電子ビームもしくはプラズマなどの外部刺激により作成された反応性官能基によって結合を形成すること。
- 結晶性ポリマー鎖と酸素、過酸化物、硫黄などの架橋剤を反応させること。
- 同時または連続的な開裂反応および架橋反応によって結晶性ポリマーの一部を修飾すること。

20

【0063】

半結晶性ポリマーは、一般に、少なくとも部分的に立体規則性およびタクチック鎖状構造を示す結晶性ポリマー鎖をベースとする。アタクチックまたは非立体規則性ポリマー鎖はまた、横方向に結晶性側基がグラフトされたときに半結晶性ポリマー材料をもたらすことができる。

【0064】

結晶性ポリマー鎖を含むポリマー材料は、すべて結晶性ポリマー鎖から構成されるポリマーを含み、それらはまた、結晶性ポリマー鎖と非結晶性ポリマー鎖の両方から構成されるポリマー材料を含む。結晶性ポリマー鎖は、熟練した専門家によく知られた適切な条件でポリマーの結晶化を可能にする。

30

【0065】

結晶性ポリマー鎖は、任意の他のポリマー鎖の末端で、もしくはポリマー主鎖上にグラフトされた側鎖としてグラフトすることができる、またはポリマーネットワーク中の他のポリマーブロックのうちの1つまたはいくつかのブロックとして存在することができる。結晶性ポリマーフラグメントは、他のタイプのモノマーを含むコポリマー中のポリマー鎖すべてにわたって広がることができ、ポリマー鎖間の相互作用は、結晶領域の形成をもたらす。

【0066】

結晶性フラグメント、特に結晶性側基および結晶性主鎖フラグメントは、ポリマーおよび非ポリマーフラグメントの中から選択することができる。

40

【0067】

非ポリマー結晶性フラグメントの中で、アルキル鎖、パーフルオロアルキル鎖、部分的にフッ素化されたアルキル鎖を挙げるができる。一般に、それらはC₈~C₂₄直鎖の酸およびアルコールから選択される。

【0068】

ポリマー結晶性フラグメントの中で、以下を挙げるができる。

- ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、特に高度にタクチック形態のポリプロピレン、1,4-トランスポリイソブレン、水添ポリブタジエンなど。

50

- 一般式 - $[RCOOCH_2]$ - のポリビニルエステル、例えば、ポリビニルアセテートなど；
- ポリビニルアルコールなどのポリビニルエステル誘導体；
- 規則的な鎖状構造を有する他のビニルポリマー、例えば、シンジオタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリブチレン、アイソタクチックポリメチルメタクリレート (PMMA) など。
- 上述の化学族の1種またはいくつかのモノマーのコポリマー、例えば、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニルならびにエチレンビニルアルコール (EVOH) およびエチレンビニルアセテート (EVAc) コポリマーなど。
- ポリビニルエーテル、例えば、ポリビニル n - アルキルエーテル
- ポリエーテル、例えば、ポリ (エチレンオキシド) (PEO) など
- ポリハロゲン化ビニル、例えば、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリトリフルオロエチレン (PTFE)、ポリトリフルオロクロロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) など
- 高度にフッ素化された主鎖を有する他のフッ素化ポリマー、例えば、ポリヘキサフルオロプロペン (PHFP)、ポリ (3, 3, 3 - トリフルオロプロペン)、ポリ (1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン)、ポリ (2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン)、ポリパーフルオロアクリロニトリル、ポリメチルトリフルオロアクリレートなど。
- 高度にフッ素化された側鎖を有する他のフッ素化ポリマー、例えば、フッ素化 (メタ) アクリレート、フッ素化ビニルエステル、フッ素化スチレンポリマーなど。
- ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ (トリメチレンテレフタレート) (PTT)、ポリ (ブチレンテレフタレート) (PBT)、ポリ (エチレンナフタレート) (PEN)、ポリラクチド (PLA) およびポリ (- ヒドロキシアルカノエート) (PHA) など；
- ポリアミド、例えば、ポリテトラメチレンアジパミドまたはナイロン 4, 6、ポリヘキサメチレンアジパミドまたはナイロン 6, 6、ポリヘキサメチレンセバカミドまたはナイロン 6, 10、ポリ (ヘキサメチレンジアミン - co - ドデカン二酸) またはナイロン 6, 12、ポリカプロラクタムまたはナイロン 6、ポリε-ブチラクトアムまたはナイロン 7、ポリウンデカノラクタムまたはナイロン 11 およびポリドデカノラクタムまたはナイロン 12 など；
- 熱安定性芳香族ポリマー、例えば、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリフェニレンスルフィド (PPS) など
- 熱可塑性ポリイミド、例えば、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリアミドイミドなど。

【0069】

好ましい結晶性フラグメントとしては、ポリオレフィン、フッ素化ポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、熱安定性芳香族ポリマー、ポリビニルアルコールおよびそれらのコポリマーが挙げられる。

【0070】

ポリマーが半結晶性であることを確実にするために、特に以下の方法が一般に用いられる：示差走査熱量測定 (DSC)、動的機械的 (熱) 分析 (D(T)MA)、X線回折法 (DRX)、偏光光学顕微鏡法 (POM)、透過電子顕微鏡法 (TEM)。

【0071】

本発明による好ましいポリマーネットワークは、DSCによって測定される 5 J/g 以上、好ましくは、 10 J/g 以上、さらにより好ましくは、 20 J/g 以上の融解エンタルピーによって特徴付けられる。融解エンタルピーを測定する詳細な方法は以下の通りである：

DSC測定は、T4モードで動作するTA Instruments DSC Q10

10

20

30

40

50

00を用いて実施する。5～6mgの質量の試料は密閉アルミニウムカプセルに配置する。温度およびエンタルピーの較正は、インジウム標準を用いて、製造業者の推奨に従って実施する。

【0072】

融解エンタルピーは、10 /分の加熱速度での第2の加熱において記録されたサーモグラムから決定する。融解ピークの積分は、sig-tangentモードのUniversal Analysis 2000ソフトウェアを用いて実施する。ポリマー鎖が半結晶構造を表示するために特別な条件(温度、圧力、アニーリング)が必要な場合、これらの条件は、融解エンタルピー測定の前に満たされなければならない。そのような場合、融解エンタルピーは、第1の加熱において記録されたサーモグラムから決定される。

10

【0073】

U.W.Gedde Polymer Physics Academic Publishers Dordrecht 1999およびL.H.Sperling Introduction to Physical Polymer Science Wiley Interscience New-York 2001に記載されているように、ポリマーの結晶化度は、示差走査熱量測定によって、密度測定によって、またはX線回折によって定量的に評価することができる。本発明による好ましいポリマーネットワークは、これら3つの技術のうちの一つによって測定される、5%以上、好ましくは、10%以上、さらにより好ましくは、20%以上の結晶化度によって特徴付けられる。

【0074】

20

好ましいポリマー鎖は、

- 半結晶性ポリエステル鎖
- 半結晶性フッ素化鎖
- 半結晶性オレフィン鎖

を含む共有結合的に架橋されたポリマーネットワークをもたらずものから選択される。

交換可能な共有結合L

本発明によるポリマーネットワークは、Lと称される交換可能な共有結合を含む。

【0075】

交換可能な共有結合は、第1の反応性基Aと第2の反応性基A'との間の反応の結果である。本発明によれば、それらは平衡反応の結果であり、平衡反応に参与することができる。本発明によれば、交換反応はネットワークの特性を変化させるのに十分な速度であることができる反応である。特に、本発明によるポリマーネットワークは、流動し、かつ/または機械的応力を緩和することができる。特に、本発明によるポリマーネットワークは、ネットワークの融点に近いまたはこれより高い一定温度 T_1 に調節したとき、流動し、かつ/または機械的応力を緩和することができる。

30

【0076】

好ましくは、適用された応力の50%を緩和するのに必要な時間が 10^5 秒より短くなければならない。但し、(結合交換を促進する)適切な触媒がポリマーネットワークに関連し、温度調節下であることを条件とする。

【0077】

40

交換可能な共有結合としては、非限定的には、-C=C-エチレン性二重結合、-C=C-アセチレン性二重結合、-COO-エステル結合、-CONH-アミド結合、-C=N-イミン結合、-C=N-NH-ヒドラゾン結合、-C=N-O-オキシム結合、-C(OH)-C(CHO)-アルドール結合、-COO-CH₂-C=C-アリルエステル結合、-COS-チオエステル結合、-O-C(OR')アセタールおよびヘミアセタール結合、-Si-O-Si-シロキサン結合、-S-O-C-スルホネートおよびサルフェート結合が挙げられる。

【0078】

いくつかの結合は、適切な触媒の存在下で交換可能であり、別の触媒の存在下ではもはや交換可能でない。結合の交換可能な性質は触媒の性質によって決定される。

50

【0079】

例えば、オレフィン性二重結合とエステル結合は、同じネットワーク中に存在することができる。エステル結合とは反対に、オレフィン性二重結合は、メタセシス触媒の存在下の場合は交換可能であるが、エステル交換触媒の存在下の場合は交換可能ではない。

【0080】

本発明によれば、これらの交換可能な共有結合Lは主鎖結合または架橋結合のいずれであってもよい：いずれの場合も、それらは、ポリマーネットワークの架橋システムの一部であり、このため、交換可能な接続または架橋結合と名付けられる。

【0081】

好ましくは、ネットワーク中の交換可能な接続結合 n_L の数が、架橋点の数 n_c の15%以上、さらにより好ましくは、 n_c の20%以上である。有利には、 n_L は n_c の30%以上、さらにより良い n_L は、 n_c の50%以上である。好ましい一変形態態によれば、 n_L は n_c の75%以上、好ましくは、 n_L は n_c の90%以上、さらにより好ましくは、 n_L は n_c の95%以上である。

10

【0082】

好ましくは、交換反応がメタセシス反応であるポリマーネットワークの場合、 n_L は n_c の75%以上、好ましくは、 n_L は n_c の90%以上、さらにより好ましくは、 n_L は n_c の95%以上である。

【0083】

架橋点 n_c の数は、架橋剤の量および官能性、ならびに/またはポリマーネットワークの形成に用いられる架橋方法から直接計算することができる。

20

結合性：

上記で定義したように、モノマーおよびプレポリマーは、ポリマーネットワーク中の交換可能な接続結合が、モノマー供給物およびプレポリマー供給物の少なくとも0.05モル%、好ましくは、少なくとも0.1モル%、優先的に、モノマー供給物の少なくとも1モル%となるように選択されるべきである。交換可能な接続結合 n_L のモル量は、架橋剤および/またはモノマーおよび/または反応物の量、ならびにポリマーネットワークの形成に用いられる架橋方法に従って直接計算することができる。「モノマー供給物」には、最終的にポリマーネットワークの一部となるすべての反応物が含まれる。それには、モノマー、プレポリマー、架橋剤、多官能性反応物が含まれる。

30

反応性基R

本発明によるネットワークは、少なくとも1つの交換可能な共有結合Lとの交換反応に関与することができる反応性基Rを含むことができる。

【0084】

交換可能な結合Lの違いのために、反応性基Rは、主鎖結合または架橋結合上ではなく、ぶら下がっている鎖、つまりペンディング鎖上にある。反応性基Rは、交換可能な結合Lと反応しない限り、ポリマーネットワークの架橋システムの一部ではない。

【0085】

例えば、ポリマーネットワークがポリオレフィンをベースとし、交換反応がオレフィンメタセシスである場合、Rは二重結合 - C = C - を表す。

40

【0086】

例えば、ポリマーネットワークが三重結合 - C ≡ C - をベースとする場合、Rは三重結合 - C ≡ C - を表す。

【0087】

例えば、ポリマーネットワークがアミド結合 - CONH - をベースとする場合、Rはアミン基 - NH または - NH₂ を表す。

【0088】

例えば、ポリマーネットワークがイミン結合 - C = N - をベースとする場合、Rは第一級アミン基 - NH₂ またはアルデヒド - CHO を表す。

【0089】

50

例えば、ポリマーネットワークがヒドラゾン結合 - C = N - NH - をベースとする場合、R はヒドラジン NH₂ - NH - またはアルデヒド - CHO を表す。

【0090】

例えば、ポリマーネットワークがオキシム結合 - C = N - O - をベースとする場合、R は O - アリールオキシアミンまたは O - アルキルオキシアミンを表す。

【0091】

例えば、ポリマーネットワークがアルドール結合をベースとする場合、R はアルデヒドまたはケトンを表す。

【0092】

例えば、ポリマーネットワークがアリルエステル結合をベースとする場合、R はアルキルカルボキシレートを表す。

【0093】

例えば、ポリマーネットワークがチオエステル結合をベースとする場合、R はチオール基を表す。

【0094】

例えば、ポリマーネットワークがアセタール結合をベースとする場合、R は もしくはジオールまたはアルデヒド基を表す。

【0095】

例えば、ポリマーネットワークがシロキサン結合をベースとする場合、R はシロキサン基を表す。

【0096】

例えば、ポリマーネットワークがチオエステル結合をベースとする場合、R はチオール基を表す。

【0097】

例えば、ポリマーネットワークがスルホネートおよびサルフェート結合をベースとする場合、R はヒドロキシ基を表す。

【0098】

ポリマーネットワークがポリエステルであり、交換反応がエステル交換である場合、R はヒドロキシ基を表す。

【0099】

したがって、ネットワークが適切に調節された場合、ネットワークの結合性を一定に保ちながら、特に、交換反応促進触媒および選択された温度範囲の存在下で、ポリマー鎖間の交換可能な結合は交換される。反応性基 R が存在する場合、それらは交換可能な結合 L との交換反応に参与する。ネットワークは、 T_1 を超える温度で流動し、 T_1 は、 T_g より高い温度であって、 T_f より高いまたは T_f に等しいまたは T_f より低いことができる温度であり、材料はすべての温度で不溶性のままである。

【0100】

利用可能な反応性基 R のモル数は、 n_R と称される。

【0101】

一変形形態によれば、 $n_R > 0$ である。

【0102】

この変形形態によれば、好ましくは、 $n_R = 0.01 n_L$ である。

【0103】

好ましい一変形形態によれば、共有結合的に架橋された半結晶性ポリマーはポリエステルである。この変形形態によれば、好ましくは、反応性基 R はアルコールであり、 $n_R > 0$ である。この変形形態によれば、有利には、 $n_R = 0.01 n_L$ である。

【0104】

それらが交換可能な結合と反応するとき、ネットワークから逃れることができる分子を遊離する反応性基 R が存在しないようにするために注意が必要である。例えば、交換反応がエステル交換であり、反応性基がアルコール官能基である場合、その蒸発が利用可能な

10

20

30

40

50

アルコール官能基の数を変化させる揮発性アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）のエステル基が存在しないようにするために注意が必要である。そうでない場合、加熱および冷却の数サイクル後に、ネットワークは、その特性（不溶性と流動し応力を緩和する能力との組み合わせ、再生利用性およびリペア性）を失うことがある。

交換反応触媒：

組成物は、上記に開示されているようなポリマーネットワークおよび交換反応を促進することができる少なくとも1種の触媒を含む。

【0105】

好ましくは、本発明で用いられる交換反応触媒は、ポリマーネットワーク中に含有される交換可能な結合Lの合計モル量に対して0.5モル%～25モル%の範囲の量であり、ポリマーネットワーク中に含有される交換可能な結合Lの合計モル量に対して、好ましくは、1モル%～25モル%、さらにより好ましくは、5モル%～25モル%である。触媒のこの割合は、従来技術において用いられる量よりも有意に高い。

【0106】

交換反応に関与することができる反応性基Rがポリマーネットワーク中に存在する場合、有利には、交換反応触媒は、ポリマーネットワーク中に含有される交換可能な結合L + 反応性基Rの合計モル量に対して、0.1モル%～25モル%、好ましくは、0.5モル%～25モル%、さらにより好ましくは、1モル%～25モル%、さらにより好ましくは、5モル%～25モル%の量で用いることができる。

【0107】

本発明によれば、「交換反応触媒」という用語は、適切な温度で実験の時間スケールよりも短い交換反応速度をもたらすことができる化合物を意味する。好ましくは、触媒は、ポリマーネットワークが適用された応力の50%を緩和するのに必要とする時間が 10^5 秒より短い温度を超える温度が存在するように選択される。有利には、応力緩和を測定するための方法は以下の通りである：

応力緩和測定は、 $\phi = 2.5$ mmの平行平板ジオメトリで動作するレオメーターを用いて実施される。試料と平板との間の最良の接触を確実にするために、最後の硬化ステップは、実施例2のようにレオメーター内部で行われる。応力は、1%の段階的な歪みの後、時間の関数として測定される。

【0108】

交換反応のモデルと考えられる反応物の所与の試料において、交換率が90%に到達する時間が5時間未満であるならば、有利には、生成物は本発明の目的のための交換反応触媒であると考えられる。エステル交換反応の場合、このような試験の例は、以下で説明される。他の交換反応の場合、熟練した専門家は、適切な触媒を選択するための類似の手順を用いることができる。また、本発明で用いることができる触媒の例は、以下に列挙されている。

【0109】

交換反応がエステル交換である場合、有利には、「エステル交換触媒」とは、以下の試験を満たす化合物を意味する：

触媒試験：

エステルE1の調製：

6.1ミリモルのオクタン酸 ($M_w = 144.2$ g/mol、 $m = 0.88$ g) および0.37ミリモル (6モル%) の触媒C1, 2-メチルイミダゾール (2-MI、 $M_w = 82.1$ g/mol、 m 約30 mg) を試験管に配置する。室温において、オクタン酸は液体形態であるが、2-MIは、管の底に沈降する固体である。120 で、わずかに手動攪拌すると、触媒は急速に溶解する。6.1ミリモルのベンジルグリシジルエーテル ($M_w = 164.2$ g/mol、 $m = 1$ g) を添加し、反応混合物を均質化するために攪拌する。

【0110】

混合物を窒素流下 (約40 mL/分)、120 で加熱する。

【0111】

10

20

30

40

50

反応の進行は、 1735 cm^{-1} におけるエステルおよび 1705 cm^{-1} における酸の $\text{C}=\text{O}$ バンドの強度、ならびに 915 cm^{-1} におけるエポキシの $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ （環振動）を監視することによりIR分光法によって測定する。

【0112】

1時間後、この手段によって、変換がもはや変化しないことがわかる。 ^{13}C NMR分析 (CDCl_3/TMS) は、 181 ppm における $[\text{COOH}]$ シグナルの消失および 174 ppm における $[\text{COOR}]$ シグナルの出現を確認する。

【0113】

この反応の終了時に得られる生成物は、オクタン酸とベンジルグリシジルエーテルとの間のエステル化の生成物であるエステルE1であり、これは ^1H および ^{13}C NMR分析

10

によって確認される。
エステルE2の調製：

プロトコルは、前述のものと同じである。次いで、6.7ミリモルのフェニルグリシジルエーテル ($M_w = 150.2\text{ g/mol}$, $m = 1\text{ g}$)、6.7ミリモルのデカン酸 ($M_w = 172.3\text{ g/mol}$, $m = 1.15\text{ g}$) および0.4ミリモルの2-MI (6モル%、 m 約33mg) から反応混合物を形成する。デカン酸および触媒C1は固体形態である：したがって、混合物を 120°C で穏やかに攪拌しながら均質化する。反応は、 120°C で40mL/分の窒素流下で行う。反応の進行は、以前と同じ方法で監視する：反応は1時間後に完了する。これをIRおよび ^{13}C NMRによって確認する。得られた生成物はエステルE2である。

20

エステル交換試験：

試験生成物である0.65ミリモルのE1、0.65ミリモルのE2および0.032ミリモル(5モル%)の触媒C2を試験管に配置する。混合物を 150°C に加熱し、穏やかに攪拌することによって均質化する。反応混合物を、40mL/分の窒素流下で、油浴を用いて 150°C に加熱する。

【0114】

エステル交換反応速度を監視するために、試料を定期的に採取する。採取された各試料は、Shimadzu GCMS-QP 2010S機を用いて、質量分析(GC-MS)に連結したガスクロマトグラフィーによって分析する。クロマトグラフィー分析は、 $0.33\text{ }\mu\text{m}$ の非極性ポリ(ジメチルシロキサン)固定相(EquityTM-1相)フィルムを充填した、Supelcoキャピラリーカラム(モデル28041-U)12m長、内径0.2mmを装備したShimadzu GC-2010機を用いて行う。ベクトルガスは、ヘリウムであり、34.6kPaの入口圧力、44.4mL/分の全体流量、0.68mL/分のカラム流量、48cm/秒の線速度および3mL/分のパージ流量を有する。

30

【0115】

1mg/gから5mg/gの間の濃度で分析されるべき生成物のメタノール中溶液1 μL の注入を分割比60%の分割モードにおいて、注入温度 250°C で行う。注入後、カラム温度サイクルは、 80°C で30秒間のプラトー、続いて 280°C まで24 /分の勾配から構成される。次いで、この温度は16分の総分析時間のために、7分間一定に保たれる。

40

【0116】

GCクロマトグラフを70eVでShimadzu電子衝撃質量分析計(EIMS)に連結する。イオン源の温度および界面の温度は、それぞれ、 200°C および 300°C である。

【0117】

交換生成物であるモノエステルE1、E2、E3およびE4に対応する図1のクロマトグラム中に存在するシグナルの領域を測定する(これらの領域は、それぞれ、A1、A2、A3およびA4と記される)。モノエステルは、質量分析によって得られるフラグメンテーションにより同定する。モノエステルE1、E2、E3およびE4に対応する保持時

50

間は、それぞれ、7.9、8.4、7.6および8.6分である。反応速度は、サンプリング時間の関数として面積の比 $(A_3 + A_4) / (A_1 + A_2)$ をプロットすることによって得て、図2に示す。

【0118】

比が0.9に到達する時間が5時間未満であるならば、生成物は、本発明の目的のためのエステル交換触媒であると考えられる。

【0119】

触媒は、以下から選択することができる：

- 有機性の触媒、例えば、トリアザピシクロデセンアミジン (TBD) などのグアニジン、4-ピロリジノピリジン、ジメチルアミノピリジンなどのピリジン；

- 以下を含む、金属塩、希土類塩、アルカリ金属およびアルカリ土類；

アセチルアセトネート、特に、コバルトアセチルアセトネート、サマリウムアセチルアセトネートなどのZn、Sn、Mg、Co、Ca、TiおよびZrの塩；

ジブチルスズラウレート、オクタン酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズ、ジブチルジメトキシスズ、テトラフェニルスズ、テトラブチル-1,3-ジクロロジスタノキサンおよび他のすべてのスタノキサンなどのスズ化合物；

アルカリ金属およびアルカリ土類金属、特に、希土類酢酸塩、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の希土類塩、例えば、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸スズ、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、酢酸鉛、酢酸リチウム、酢酸マンガン、酢酸ナトリウム、酢酸セリウム；

飽和または不飽和脂肪酸および金属、ならびにアルカリ金属、アルカリ土類ならびに希土類の塩、例えば、ステアリン酸亜鉛；

- 酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウムなどの金属酸化物；

- チタンテトラブトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタンエトキシド、ジルコニウムアルコキシド、ニオブアルコキシド、タンタルアルコキシドなどの金属アルコキシド；

- ナトリウムメトキシドなどのナトリウムアルコラート、カリウムアルコキシド、リチウムアルコキシドなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類アルコラートおよび金属水酸化物；

- 硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸を含むスルホン酸；

- トリフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリtertブチルホスフィンを含むホスフィン；

- ホスファゼン。

【0120】

上記のリストでは、すべての触媒は、チオエステルエステル交換反応を含むエステル交換反応を触媒することに適している。

【0121】

エステル交換反応において用いられる場合、有利には、触媒は、亜鉛、スズ、マグネシウム、コバルト、カルシウム、チタンおよびジルコニウムの金属塩、特に該金属のアセチルアセトネートと同様の交換反応速度を有するものから選択される。

【0122】

メタセシス交換反応の場合、好ましい触媒はRu (グラブス) 触媒である。

【0123】

以下の表1は、選択される好ましい交換可能な結合、反応性基および触媒の組み合わせを示している。

【0124】

10

20

30

40

【表 1】

好ましい交換可能な結合 L	好ましい反応性基 R	好ましい触媒
-C=C-エチレン性二重結合	アルケン $R_3\text{-HC=CH-R}_2$	グラブス触媒-C≡C-
アセチレン性二重結合	ルキン $R_3\text{-C}\equiv\text{C-R}_2$	Mo 系触媒
-COO-エステル結合	ヒドロキシ HO-R_2	上記のリストを参照のこと。
-CONH-アミド結合	アミン $R_3\text{-NH-R}_2$	プロテアーゼまたは金属触媒
-C=N-イミン結合	第一級アミン $\text{H}_2\text{N-R}_2$ またはアルデヒド OHC-R_2	酸
-C=N-NH-ヒドラゾン結合	置換ヒドラジン $\text{H}_2\text{N-NH-R}_2$ またはアルデヒド OHC-R_2	酸
-C=N-O-オキシム結合	O-アリアルオキシアミンまたは O-アルキルオキシアミン	酸
-C(OH)-C(CHO)-アルドール結合	アルデヒド OHC-R_2 またはケトン $R_3\text{-C(O)-R}_2$	酸
-COO-CH ₂ -C=C-アリルエステル結合	アルキルカルボキシレート $\text{R}_2\text{-COO}^-$	パラジウム(0)触媒
-COS-チオエステル結合	チオール HS-R_2	エステルを参照のこと。
-O-C(OR')アセタールおよびヘミアセタール結合	α もしくは β ジオールまたはアルデヒド	酸
-Si-O-Si-シロキサン結合	-Si-O-Si-	好ましくは、ビス(テトラメチルアンモニウム)オリゴジメチルシロキサンジオレートの形態で導入されたテトラメチルアンモニウムイオン
-S-O-C-スルホネートおよびサルフェート結合	ヒドロキシ HO-R_2	エステルを参照のこと。

表 1

【 0 1 2 5 】

これらの触媒は、一般に、固体形態であり、この場合、有利には、微細粉末の形態である。

【 0 1 2 6 】

不均一触媒、すなわち、反応物と同じ相に存在しない触媒を用いることができるが、有利には、反応物と同じ相に存在する均一触媒を用いる。

【 0 1 2 7 】

好ましくは、触媒は、モノマー混合物または前駆体ポリマーまたは架橋剤に溶解する。

【 0 1 2 8 】

固体または液体触媒は、好ましくは、モノマー混合物または前駆体ポリマーに可溶性である。

【 0 1 2 9 】

エステル交換の場合、好ましくは、触媒は、金属塩、より具体的には、亜鉛、スズ、マグネシウム、コバルト、カルシウム、チタンおよびジルコニウムの塩から選択される。

【 0 1 3 0 】

好ましくは、交換反応がエステル交換であるポリマーネットワークの場合、エステル交換触媒は、ポリマーネットワーク中の交換可能な結合 L + 反応性基 R の合計モル量の 5% から 25% の間の合計モル量で用いられる。

10

20

30

40

50

【0131】

メタセシス反応の場合、好ましくは、触媒は、Ru触媒から選択され、好ましくは、それはグラブス触媒およびホベイダ-グラブス触媒から選択される。

【0132】

本発明の組成物を調製する場合、上述したポリマーネットワークから出発して、そのポリマーネットワーク中に触媒を導入することができる。

【0133】

一変形態態によれば、組成物は、反応物から直接調製される。

【0134】

反応物は、モノマー組成物、ポリマー前駆体、架橋剤であることができる。

10

【0135】

この変形態態によれば、好ましくは、固体または液体触媒は、反応の構成要素のうちの1つに可溶化される。触媒は前駆体ポリマー中に可溶化することができ、次いで、触媒/前駆体混合物を架橋剤と接触させる。または、触媒は、架橋剤中に可溶化され、いくつかの場合、架橋剤と反応することができ、次いで、触媒/架橋剤混合物を前駆体ポリマーと接触させる。または、触媒は、架橋剤を含むモノマー組成物中に可溶化される。

【0136】

組成および特徴が上述されている少なくとも1つのポリマーネットワークを含むポリマーネットワークの組成物は、1種または複数のポリマー、顔料、染料、充填剤、可塑性、繊維、難燃剤、酸化防止剤、潤滑剤、木材、ガラス、金属をさらに含んでいてもよい。

20

【0137】

本発明のポリマーネットワークと混合して用いることができるポリマーの中で、エラストマー、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマー、衝撃添加剤を挙げることができる。

【0138】

「顔料」という用語は、ポリマーネットワークに不溶性である着色粒子を意味する。本発明で用いることができる顔料として、酸化チタン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属粒子、シリカ、金属酸化物、金属硫化物、または任意の他の無機顔料を挙げることができる；また、フタロシアニン、アントラキノン、キナクリドン、ジオキサジン、アゾ顔料または任意の他の有機顔料、天然顔料（アカネ、藍、紅、コチニール等）および顔料の混合物も挙げることができる。顔料は、材料の質量に対して、質量で0.05%～

30

【0139】

「染料」という用語は、ポリマーネットワークに可溶性であり、可視光線の一部を吸収する能力を有する分子を意味する。

【0140】

本発明のポリマーネットワーク組成物に用いることができる充填剤の中で、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、カーボンブラック、カオリン、ウイスキーを挙げることができる。

【0141】

本発明のポリマーネットワーク組成物において、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、セルロースおよびナノセルロース繊維または植物繊維（アマニ、麻、サイザル麻、竹等）などの繊維が存在することもまた想定され得る。

40

【0142】

ポリマーネットワーク組成物において、放射線を吸収することができる顔料、染料または繊維が存在することにより、レーザーなどの放射線源によって、このようなポリマーネットワーク組成物をベースとする物品を確実に加熱することができる。ポリマーネットワーク組成物において、顔料、繊維または導電性充填剤、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維、金属粉末または磁性粒子が存在することにより、ジュール効果、誘導またはマイクロ波によって、このようなポリマーネットワーク組成物をベースとする物品を確実に加熱することができる。このような加熱は、以下に記載される方法に

50

従って、ポリマーネットワークで作られている物品を製造、変換または再生利用するための方法の使用を可能にすることができる。このような導電性電荷はまた、静電荷が材料から排除されることを確実にすることができる。それらはさらに、静電塗装を可能にするために用いることができる。

【0143】

本発明はまた、上記に開示された組成物の処理から生じる物体または物品に関連する。このような処理は、一般に、ゲル化点に到達するかまたは超えるように、ポリマー鎖の性質に従って適合させた温度で行われる硬化ステップを含む。

好ましい実施形態

好ましい実施形態によれば、共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物は、
以下を含む：

以下を含む共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク：

- 架橋エステル結合、
- 半結晶性オレフィン鎖、および
- 少なくとも1つのエステル結合との交換反応に参与することができる、好ましくは、ヒドロキシル基、
エステル交換触媒。

【0144】

ポリマーネットワークが未反応にぶら下がっている基、つまりペンディングエステル基を含む場合、好ましくは、ヒドロキシル官能基の数は、ペンディングエステル基の数よりも多く存在すべきである。このような条件は、ポリマー前駆体の適切な選択によって満たされる。

【0145】

本発明のこの好ましい実施形態によるポリマーネットワークは、エステル架橋、OH基を接続するC=C二重結合を含む炭化水素鎖を含む。それらは、エポキシ基； -ヒドロキシエステル；エーテル架橋；を含むことができ、このリストは非限定的である。好ましくは、エステル架橋、OH基を接続する炭化水素鎖の総質量は、ポリマーネットワークの質量の質量で少なくとも40%、有利には、ポリマーネットワークの質量の質量で、少なくとも80%、より良くは少なくとも90%、さらにより良くは少なくとも95%とする。これらの%は、ポリマーネットワーク自体に関し、顔料、染料、充填剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、繊維、難燃剤、酸化防止剤、潤滑剤、木材、ガラス、金属などの添加剤を考慮しない。

【0146】

好ましい一実施形態によれば、本発明によるポリマーネットワークは、本質的に、エステル架橋、OH基を接続するC=C二重結合を含む炭化水素鎖に存在する。

【0147】

本発明の主題はまた、上記のような、ポリマーネットワーク組成物をベースとする物品を製造するための方法であって、

- a) ワンステップでまたは逐次的に構成要素を混合することによりポリマーネットワーク組成物を調製するステップと、
 - b) ステップa) から得られた組成物を成形するステップと、
 - c) ポリマーネットワーク組成物を硬化させるためにエネルギーを適用するステップと、
 - d) 硬化したポリマーネットワーク組成物を冷却するステップと
- を含む、方法である。

【0148】

構成要素を接触させることは、当業者に知られている任意のタイプのミキサーで行うことができる。方法のステップc)におけるポリマーネットワーク組成物を硬化させるためのエネルギーの適用は、知られている方法で、50~250の温度での加熱からなってもよい。硬化したポリマーネットワーク組成物の冷却は、通常、冷却手段の使用の有無にかかわらず、室温に戻すために材料を放置することによって行われる。

【0149】

この方法は、有利には、ステップd)の終了時にゲル化点に到達するかまたは超えるような条件で行われる。特に、本発明による方法は、有利には、ポリマーネットワークのゲル化点に到達するかまたは超えるためにステップc)での十分なエネルギーの適用を含む。さらにより有利には、ステップa)の終了時にゲル化点に到達しないが、ステップc)の終了時にはゲル化点に到達するような条件である。

【0150】

本発明の目的のために、「物品」という用語は、上記のように、交換可能な結合および結合交換反応を促進する触媒を含む結晶性または半結晶性架橋ポリマーネットワーク組成物を含む材料をベースとする構成要素を意味する。それは、複合材料で作られている物品であってよい。特に、ステップa)の前、間または後に、ポリマー、顔料、染料、充填剤、可塑剤、繊維、難燃剤、酸化防止剤、潤滑剤、木材、ガラスおよび金属から特に選択することができる1種または複数の追加の構成要素を導入することが想定され得る。物品は、開放または閉鎖され、ガスで充填される細孔を有してもよい。有利には、本発明による物品では、ポリマーネットワークのゲル化点に到達するか、または超える。

10

【0151】

本発明による物品はまた、支持体上に堆積されたコーティング、例えば、保護層または塗料からなることができる。それらはまた、接着剤材料からなってもよい。

【0152】

ポリマーがポリエステルであり、交換反応がエステル交換反応である好ましい一変形形態によれば、実際には、触媒は、一般に攪拌しながら加熱することによって、架橋剤を含む組成物にまず溶解され、次いで、2つの組成物は一緒に混合される。

20

【0153】

上記のポリマーネットワーク組成物の成形および硬化から生じる物品はまた、本発明の一部を形成する。

【0154】

特に、本発明は、上記の方法によって得ることができる交換可能な結合を有する半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする物品または材料に関する。特に、それは、この組成物がそのゲル化点に到達するかまたは超える、交換可能な結合を有する半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする物品または材料に関する。

30

【0155】

「ポリマーネットワーク組成物を硬化させるためのエネルギーの適用」という用語は、一般に、温度を上昇させることを意味する。

【0156】

通常、共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする物品は、1種またはいくつかの以下の構成要素：モノマーまたはポリマー前駆体、架橋剤、触媒および添加剤を混合し、型に導入し、温度を上昇させることによって製造される。このような物品を製造するための手段は、当業者によく知られている。

【0157】

しかしながら、刊行物「Epoxy Polymer」、J. P. PascaultおよびR. J. J. Williams編、Wiley-VCH, Weinheim 2010または「Chimie industrielle」、R. PerrinおよびJ. P. Scharff、Dunod、Paris 1999に記載されているように、本発明の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物を用いて、物品を成形するための型に入れた成形（モールドイング）以外の方法、例えば、フィラメントワインディング、連続成形もしくはフィルムインサート成形、インフュージョン、引抜成形、RTM（樹脂トランスファー成形）、RIM（反応射出成形）または当業者に知られている任意の他の方法が想定され得る。

40

【0158】

50

本発明による架橋ポリマーネットワーク組成物をベースとする材料は、それらの特定の組成のために、物品の温度を上昇させることによって、変換、修復および再生利用することができる。

【0159】

それらはまた、成形以外の技術手段を用いて変換することができるように、それらの粘度が溶融状態においてさえ制御することができるという利点を有する。

【0160】

1つの特定の場合の本発明の物品は、本発明の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物の硬化から生じる材料からなる。このような材料の機械的特性は、以下を特徴とし、本発明の革新的な性質を説明している。これらの特性は、上記の方法（機械的拘束の適用および温度上昇）によって、これらの材料を変換した後でさえ保存される。

【0161】

ガラス転移温度 T_g より低いと、ポリマーはガラス質であり、 10^8 から 10^{10} Pa の間の貯蔵弾性率を有する硬質固体の挙動を有する。

【0162】

T_g 温度を超え、 T_g より低いと、それは、組成に応じて、1 Hz における貯蔵弾性率が 1×10^5 から 5×10^8 Pa の間であり、広い温度範囲にわたって粘弾性挙動を有する。融解温度 T_f 付近では、1 Hz における貯蔵弾性率の低下がある。低下は、結晶化度が高い場合に、より顕著である。

【0163】

T_g が T_f の近くで生じる場合、システムは、従来技術の架橋半結晶性ポリマーと比較して、より良い耐溶媒性および T_f を超えると良好な処理性を示す。

【0164】

T_g が T_f をはるかに超えて生じる場合、システムは、その非架橋対応物と比較して、 T_f と T_g の間の粘度が 10^{11} Pa · s よりも高く、 T_g を超えると処理性が良好であるために、より良い耐溶媒性、より良い耐クリープ性を示す。 T_g を超えると、システムは、温度による粘度のゆるやかな変動を示す。これは材料の挙動を無機ガラスと同等にし、より大きな温度スケールで、粘度値をより良く制御しながら、熱可塑性材料の変換プロセスが適用されることを可能にする。

【0165】

実用的観点からは、これは、広い温度範囲内で、物品を改善された粘度制御で変形させることができるということを意味する。特に、物品は熱成形され得る。

【0166】

交換反応は、拘束の緩和および高温での粘度の変動の原因である。適用に関して、これらの材料は、低い粘度が射出またはプレス成形を可能にする高温で処理することができる。ディールス・アルダー反応に反して、解重合は高温で観察されず、材料はその共有結合的に架橋された構造を維持するという点に留意すべきである。すべての場合において、ポリマーの処理性が改善される：ポリマーネットワークは、ネットワークの粘度および可塑性がより制御されるために、より柔軟で制御された変換モードを有することができる。

【0167】

ディールス・アルダーまたは同様の反応に基づいてネットワークの接続または切断方法に反して、本発明は、触媒の存在下、かつ加熱下でさえ、ポリマーネットワークがゲル化点を越えたままである半結晶性ポリマーを架橋する方法に関する。

【0168】

記憶が再構築されたポリマーを変換する方法に反して、本発明は、ポリマーネットワークが設定温度で歪みを加えられ、プロセスを循環する温度ではなく、同じ温度で緩和することができる架橋半結晶性ポリマーを変換する方法に関する。従来技術の架橋半結晶性ポリマー組成物と比較して、本発明によるポリマーネットワーク組成物はまた、驚くべきことに、同等の結晶化度で、 T_g と T_f の間の熱膨張係数の減少を示す。それらはまた、改善された化学的特性：向上した耐溶媒性、および同等の結晶化度で、向上したガスおよび

10

20

30

40

50

液体への不透過性を示す。この特性は、物品の2つの部分の修復を可能にする。高温での修復プロセス中、構成要素の形状を維持するために型は必要でない。同様に、材料はそれ自体の質量下で流動しないので、構成要素は、型を必要とせず、物品の一部のみに機械的拘束を適用することによって変換することができる。しかしながら、崩壊する傾向がより大きい大型の構成要素は、ガラス工芸の場合のように、支持フレームによって維持することができる。

【0169】

したがって、本発明の別の主題は、上記のような材料から作られた少なくとも1種の物品を変換するための方法であって、室温を超える温度(T)で物品に機械的拘束を適用することを含む、方法である。

10

【0170】

好ましくは、この方法の工業的応用に耐える時間内での変換を可能にするために、方法は、物品を構成する材料のガラス転移温度 T_g 以上の温度(T)で物品に機械的拘束を適用することを含む。

【0171】

好ましい一変形形態によれば、この方法は、物品を構成する材料の温度 T_1 以上の温度(T)で機械的拘束を適用することを含む。

【0172】

通常、このような方法は、任意選択で、少なくとも1つの機械的拘束を適用して、室温に冷却するステップが続く。

20

【0173】

本発明の目的のために、「機械的拘束」という用語は、局所的または物品のすべてもしくは一部に、物品を成形または変形させる傾向がある機械的な力の適用を意味する。

【0174】

用いることができる機械的拘束の中で、圧力、成形、ブレンド、押出、ブロー成形、射出成形、スタンピング、ねじり、曲げ、引っ張りおよびせん断を挙げることができる。

【0175】

例えば、本発明の材料のストリップに適用されるねじりであってもよい。プレートまたは型を用いて、本発明の物品の1つまたは複数の面上に適用される圧力、本発明の材料で作られたプレートまたはシートパターンへのスタンピングであってもよい。また、本発明の材料で作られた互いに接触している2つの物品に、これらの物品の結合をもたらすように、並行に及ぼされる圧力であってもよい。物品が本発明の材料の顆粒からなる場合、機械的拘束は、例えば、ブレンダー内または押出機スクリューの周りでのブレンドからなってもよい。また、射出成形または押出からなってもよい。機械的拘束はまた、例えば、本発明の材料のシートに適用され得るブロー成形からなってもよい。機械的拘束はまた、物品のすべてもしくは一部に、または非常に局所的に、同時にまたは連続的に適用される、同一または異なる性質の複数の別個の拘束からなってもよい。

30

【0176】

この変換は、1種または複数のポリマー、顔料、染料、充填剤、可塑剤、繊維、難燃剤、酸化防止剤、潤滑剤、木材、ガラスまたは金属から選択される1種または複数の追加の構成要素との混合または凝集を含むことができる。

40

【0177】

組み立て、結合および修復は、上記の変換方法の特定の場合である。

【0178】

物品の温度上昇は、伝導、対流、誘導、スポット加熱、赤外線、マイクロ波または放射加熱による加熱などの任意の知られている手段によって行われてもよい。物品の処理を行うために、物品の温度上昇をもたらすための手段は、オープン、電子レンジ、発熱抵抗、炎、発熱化学反応、レーザービーム、焼きごて、ホットエアガン、超音波槽、加熱パンチ等を含む。

【0179】

50

温度上昇は、段階的にもたらされる場合もあるし、そうでない場合もあり、その期間は、与えられる表示および以下に詳述される実施例の関数として期待される結果に適合される。

【0180】

本発明の方法は、本発明の材料中のポリマーネットワーク内の触媒の存在によって、交換可能な結合Lによって、および場合によって利用可能な反応性官能基Rによって促進される交換反応に基づいている。

【0181】

変換中に材料が流動しない交換反応のため、適切な温度、加熱時間および冷却条件を選択することによって、新しい形状は残留拘束を含まなくてもよい。したがって、材料は、機械的拘束の適用によって脆化も破断もされない。さらに、構成要素はその最初の形状に戻ることはない。具体的には、高温で起こる交換反応は、機械的拘束をなくすようにポリマーネットワークの再構成を促進する。十分な加熱時間によって、外部の機械的拘束の適用によって生じる材料内部のこれらの機械的拘束を完全になくすことが可能となる。

【0182】

一変形形態によれば、本発明の主題は、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする物品を得て、かつ/または修復するための方法であって、

- 物品を形成するために、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物を硬化させる少なくとも1つのステップ(a)と、
 - ステップ(a)で得られた少なくとも2つの物品を接触させるステップ(b)と、
 - 単一の物品を得るために、室温を超える温度(T)を適用するステップ(c)と
- を含む、方法である。

【0183】

本発明の目的のために、「物品」という用語は、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物材料で作られている構成要素；特に複合材料、発泡体、フィルムまたはフィルムもしくはシートのスタックを特に意味する。

【0184】

本発明の目的のために、「損傷」という用語は、引掻き、物品のその寸法の1つに沿った完全な破断をもたらす表面のもしくは深い亀裂、または物品への応力もしくは物品の経年劣化の過程で微視的に誘発された他の欠陥を意味する。

【0185】

本発明によれば、ステップ(b)中の温度(T)は50 ~ 250、好ましくは、100 ~ 200の範囲内から選択される。

【0186】

本発明の材料で作られている物品はまた、次のいずれかにより再生利用され得る：物品を直接処理することを介して、例えば、破損または損傷した物品は上記の変換プロセスによって修復し、これにより、その従前の作用機能もしくは別の機能を取り戻すこと；または、物品を機械的粉碎を適用することによって粒子状にし、次いで、このようにして得られた粒子を、物品を製造するための方法において使用し得る。特に、この方法によれば、本発明の材料の粒子は、組成物の粘度を制御しながら、それらを物品に変換することを可能にする温度の上昇および機械的拘束を同時に受ける。

【0187】

粒子から物品への変換を可能にする機械的拘束は、例えば、型での圧縮、ブレンドまたは押出を含んでもよい。

【0188】

したがって、この方法は、材料の粘度を制御しながら、十分な温度および適切な機械的拘束を適用することによって、結晶性または半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物材料から物品を成形することを可能にする。特に、それは、ゲル化点に到達するかまたは超える半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成

10

20

30

40

50

物をベースとする材料から物品を成形することを可能にする。

【0189】

本発明の別の利点は、それが、ゲル化点に到達するかまたは超える半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする基本構成要素または単位：粒子、顆粒、ビーズ、ロッド、プレート、シート、フィルム、ストリップ、ステム、チューブ等の形態で、当業者に知られている任意の方法によって、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物で作られている材料の製造を可能にすることである。次いで、これらの基本構成要素は、組成物の粘度を制御しながら、加熱と機械的拘束の複合作用下で、所望の形状の物品に変換することができる：例えば、ストリップは、スタンピングによって、選択される形状の小片に切り刻むことができ、シートは重ねて、圧縮することによって組み立てることができる。

10

【0190】

したがって、本発明の主題は、既に記載した変換方法の特定の場合である、半結晶性ポリマー組成物をベースとする少なくとも1種の物品を製造するための方法であって、

a) 本発明の材料または物品を、基本単位または基本単位のアセンブリの形態で出発原料として使用することと、

b) 物品を形成するために、機械的拘束と温度Tでの物品の調節を同時に適用することと、

c) ステップb) から生じる物品を冷却することと

を含む、方法である。

20

【0191】

特に、ステップa) において、本発明の材料または物品は、有利には、ゲル化点に到達するかまたは超える半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする。

【0192】

使用後、物品は、基本単位または構成要素の形態で再調節することができ、次いで、本発明に従って再び再形成することができる。

【0193】

したがって、本発明の1つの主題は、本発明の材料で作られている物品を再生利用するための方法であって、

a) 出発原料として前記物品を使用することと、

b) この物品を基本単位のアセンブリに変換するために、任意選択で同時に温度を上昇させて、機械的拘束を適用することと、

c) 基本単位のこのアセンブリを冷却することと

を含む、方法である。

30

【0194】

特に、ステップa) において、物品は、有利には、ゲル化点に到達するかまたは超える半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする。

【0195】

「基本単位」という用語は、それらのその後の物品への変換に適した標準化された形状および/または外観を有する構成要素、例えば、粒子、顆粒、ビーズ、ロッド、プレート、シート、フィルム、ストリップ、ステム、チューブ等を意味する。「基本単位のアセンブリ」という用語は、少なくとも2の基本単位、さらにより良くは少なくとも3、さらになおより良くは少なくとも5、優先的には少なくとも10、さらにより優先的には少なくとも100、有利には少なくとも10³、さらにより有利には少なくとも10⁴、優先的には少なくとも10⁵の基本単位を意味する。

40

【0196】

交換可能な結合をベースとしない従来技術の組成物と比較して、本発明による半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物の1つの重要な利点は、それらの2つの特徴的な温度(T_gおよびT_f)、およびそれらのT₁付近またはT₁を超える温度

50

でのそれらの挙動が組成物の粘度の微調整を可能にすることである。そして、これらの特徴的な温度は、適切なモノマーおよび/またはポリマー前駆体、架橋剤および触媒を選択することによって選択された値に適合させることができる。

【0197】

本発明の材料および方法は、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物をベースとする物品が、これらの組成物がその融点に到達したかまたは超えた場合に過度に流動するという従来技術の材料の欠点を克服することを可能にする。それらは特に、粘度を微調整制御して、便利な方法で、このような組成物をベースとする物品を変換し再生利用することを可能にする。方法はまた、従来技術の半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物と比較して、優れた機械抵抗および熱抵抗を有する、半結晶性の共有結合的に架橋されたポリマーネットワーク組成物を製造することを可能にする。それらはまた、改善された化学物質一般、特に溶媒に対する耐性を有する。

10

【0198】

これらの材料の応用分野は、熱可塑性ポリマー組成物のすべてのもの：自動車用、航空建設、エレクトロニクス、スポーツ、建設、印刷および包装用の材料ならびに複合材料、溶媒または燃料などの化学物質の貯蔵または分配用の物品、例えば、燃料分配管の製造に用いられるシースである。

【0199】

本発明の主題である組成物は、有利には、ワニス、塗料、防食保護被覆または電子回路の保護被膜の形態で、金属支持体に適用されることが意図される。それはまた、シール、またはのりもしくは接着剤の層として用いることもできる。

20

【0200】

本発明は、好ましい実施形態を参照して説明されてきた。しかしながら、本発明の範囲内で多くの変更が可能である。

実験部分

実施例 1

調製 A：触媒の可溶化および配位子交換

100 mL の丸底フラスコに、20 g の Pripol (登録商標) 1009 [モル質量：COOH 官能基のモル当たり 285 g、二量体の質量パーセント：99 質量%、モノマー：1 質量%、および 1.54 g の酢酸亜鉛二水和物 (7 ミリモル、0.10 のモル比 [Zn] / [COOH] に対応する) を入れた。混合物は、触媒が完全に溶解するまで、真空下で 3 時間、110 から 180 まで段階的に加熱した。脂肪酸カルボキシレートで置き換えられたアセート配位子の除去を確認する強いガス発生が観察された。得られた物質を試料 A と称する。

30

調製 B：マイクロコンパウンダー中での反応ブレンドによるポリマー修飾

1.7 g の試料 A [計算されたモル質量：アシル基あたり 291.4 g] を DSM マイクロ 15 マイクロコンパウンダーのネジ上にスパチュラを用いて適用する。押出機に導入された上記の正確な質量を決定し、それに応じて他の量を計算するために、試料 A を含有するフラスコおよび導入 (enduction) に用いたスパチュラを塗布の前後に秤量する。次いで、押出機本体は、下方弁を循環モードの位置にし、回転速度を 60 rpm に設定して、閉じて 120 に加熱する。いったん温度が安定すると、7.41 質量% のグリシジルメタクリレート単位を含有する試料ポリ (エチレン-co-グリシジルメタクリレート) 11.24 g [5.9 ミリモルのエポキシ官能基] を添加する。次いで、混合物を再循環モードで 10 分間攪拌し、押出棒の形態で収集する。押出機の出口で透明である棒は、冷却すると急速に硬く半透明になる。それを 5 ~ 10 mm 長のフラグメントに切り取る前に、30 分間休ませる。得られた顆粒を試料 B と称する。

40

調製 C：

6.4 g の試料 B を 95 x 30 mm の方形窓により穿孔され、抗接着剤の紙のシートで区切られた 2 つの 1.5 mm 厚の真鍮板の間に配置された 1.5 mm 厚の平行六面体の真鍮板からなる型に配置する。アセンブリを 130 に予備加熱された加熱プレスに配置す

50

る。硬化は130 で20時間続ける。試料Cとして以下で参照される得られたフィルムを型から取り除く。IR分光分析は、出発原料のものと比較して、エポキシ官能基(914 cm^{-1})およびカルボン酸(1705 cm^{-1})のシグナル特性の消失、ならびに1735 cm^{-1} におけるそれらのカルボン酸官能基およびヒドロキシル官能基の存在により3300 cm^{-1} におけるブロードバンドの出現を示す。

実施例 2

調製 D :

この実施例において、硬化は、平行平板ジオメトリで動作するAnton Parr MCR 1501レオメーターのセルにおいてインサイチュで実施する。1.7gの試料Bを130 に予備加熱された使い捨ての = 25mmセルの下側プレート上に配置する。上側プレートは、法線力が10Nを超えないような速度で、1mmギャップの値まで下降させる。過剰材料を慎重にスパチュラで取り除く。

10

【0201】

硬化モニタリングは、振幅0.5%および脈動1rad/秒の振動レオロジー測定によって行う。数分後、弾性係数G'は増加し、粘性係数G''よりも急速に大きくなることが明らかである。130 で20時間の硬化の後、G'はG''よりも約100倍高く、それ以上の有意な進化はない。この試料を、試料Dと称する。

比較例 3

調製 E :

フィルムは、(7.41質量%のグリシジルメタクリレート単位を含有する)非グラフト化ポリ(エチレン-co-グリシジルメタクリレート)を用いて、長い硬化サイクルなしである以外、実施例1(調製C)と同じ方法で調製する。フィルムを120 で2分間少しだけプレスし、次いで、プレスから取り除き、冷却後に収集する。以下では、この試料を、試料Eと称する。

20

実施例 4

調製 F :

この実施例において、混合は、140 の予備加熱されたDSMマイクロ15マイクロコンパウンダーを用いて標準的な方法で実施する: 0.78g(約7ミリモルのCOOH)のドデカン二酸および94mg(0.7ミリモル)のTBDと一緒に、12g(約7ミリモルのエポキシ)のLotader 8840(グリシジルメタクリレート含有量: 0.08質量%)を押出機に導入する。混合物を140 で2分間、60rpmで混練する。押し出されたストランドは、ダイの出口で透明であり、冷却すると白色になる。次いで、150 で1時間である以外、調製Cのように加熱プレスを用いて真鍮型で硬化を行う。冷却した後、試料Fと称する半透明フィルムが得られる。

30

結果

- 溶解度試験

円盤状の試験片を直径11mmの円形パンチで、先の試料から打ち抜く。本発明の1つの試料(実施例1、調製C)および従来技術の1つの試料(実施例3、調製E)のそれぞれを18mLの1, 2, 4-トリクロロベンゼンを含有する2つの管に入れて配置する。油浴を用いて、管は120 に加熱する。120 で20時間後に、従来技術による試料は完全に溶解するが、本発明による試料は膨潤するが溶解しない。試料Fの場合、溶解度試験は、応力緩和実験(以下を参照のこと)の前後に、マイクロームでフィルムから切り出した100 μm 厚の試験片に対して行う。膨潤は、10mLの1, 2, 4-トリクロロベンゼンを含有する管において120 で行う。20時間後、試料Fが膨潤するが、溶解しないことは明らかである。試験片の長さ寸法(長さ、幅)は、試料Fの場合、応力緩和実験の前に、平均で25%、応力緩和実験の後に、16%増加する。

40

- 応力緩和の測定:

粘度の測定は、 = 25mm平行平板ジオメトリで動作するレオメーターを用いて、応力緩和実験によって行う。好ましくは、応力緩和実験のための試料は、平行平板と試料との間の良好な機械的接触を確実にするために、レオメーター内部で液体反応混合物を硬化

50

させることによって調製する。

【0202】

レオメーターの内部で応力緩和実験用の試料を調製することができない場合、例えば、強いガス発生が生じる場合、または反応性液体を加熱することにより、材料がその最終的な形態で得られない場合、円盤状の試験片は、エクスサイチュで調製され、応力緩和実験の前にレオメーター内部で調整されなければならない。この場合、熟練した専門家は、例えば、異なる値の歪みで応力緩和実験を行うことにより、または応力緩和実験の前に振動モードでレオロジー測定を行うことにより、試料と平行平板との間に良好な機械的接触が実際に存在することをチェックする方法を知っている。レオメーターにおいてインサイチュで作られる試料Dの温度は250 に設定する。(熱膨張に追従するように0.1Nの一定の法線力を適用した)20分間の平衡化の後、応力緩和試験を以下の通り行う:1% (=0.01)の静的歪みを適用する。以下の表において、時間に対する測定された応力値を報告する。試料Fの場合、円形パンチの助けを借りて =25mmのディスクを切り取り、好ましくは所望の温度(200)に加熱されたレオメーターに入れる。約25Nの法線力に到達するために、プレート間の距離を調整する。200 で5分の平衡化の後、全周波数領域(0.6 s⁻¹~100 s⁻¹)内で、約0.86MPaのほぼ一定の値G'を示す、周波数掃引を記録する。200 での周波数掃引実験の継続時間は約15分である。その後、1%のせん断歪みを適用し、応力緩和測定を行う。

10

【0203】

【表2】

20

試料 D、250°C		試料 F、200°C	
時間(秒)	応力(Pa)	時間(秒)	応力(Pa)
1	11463	1	8647
2045	10304	15	7592
4429	9124	50	6985
6844	7930	200	5983
10821	6770	455	4312
19586	5672	1000	2777
36767	4481	2000	1783
61229	3348	4003	1338
103571	2197	6988	797
137894	1014	9956	621
167176	537	20000	368
194409	181	50000	68

30

40

表2

【0204】

50

Pa・sで表される粘度は、式：

$$= \sigma_0 \times t_{0.5}^{-1}$$

[式中、無次元数は、適用される歪みの値である]

を用いて、決定される。

【0205】

パスカル(Pa)で表される σ_0 は、歪みが適用された後1秒以内に測定される応力の値である。

【0206】

秒(s)で表される $t_{0.5}$ は、応力の値が初期応力 σ_0 の値の50%(±2%)に等しくなるために歪みが適用された瞬間から測定された時間の値である。

10

【0207】

上記の表の値を用いて、それによって求められる粘度の値は以下である：

試料D 250 : $= 2.3 \times 10^{10}$ Pa・s

試料F 200 : $= 4.7 \times 10^8$ Pa・s

- 融解エンタルピー

DSC測定は、T4モードで動作するTA Instruments DSC Q1000を用いて実施する。5~6mgの質量の試料は密閉アルミニウムカプセルに配置する。温度およびエンタルピーの較正は、インジウム標準を用いて、製造業者の推奨に従って実施する。

【0208】

20

融解エンタルピーは、10 /分の加熱速度での第2の加熱において記録されたサーモグラムから決定する。融解ピークの積分は、sig-tangentモードのUniversal Analysis 2000ソフトウェアを用いて実施する。

- 熱分析

実施例2、3および4(試料C、EおよびF)のフィルムをDSCおよびDMAによって分析した。以下の結果を得た。

【0209】

【表3】

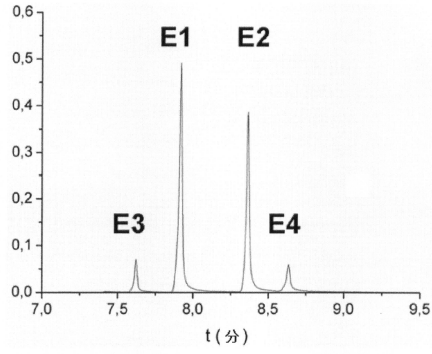
		Tg (°C)	ΔC_p (J/g/K)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	E' (20°C) MPa	E' (150°C) MPa
試料C	DSC	-16.3	0.3	103.27	36.16		
	DMA	-0.42				143.5	0.67
試料E	DSC	-24	0.15	105.13	55.3		
	DMA	-12.5				237.1	該当なし
試料F	DSC	-8	0.35	92	50.6		

30

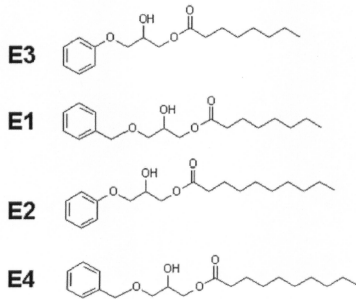
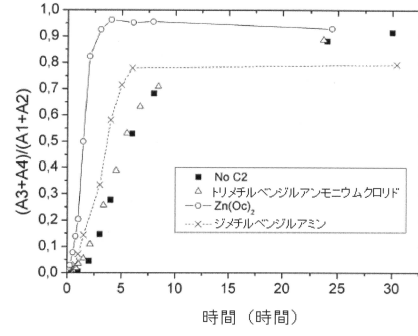
表3

40

【図1】



【図2】



【図3】

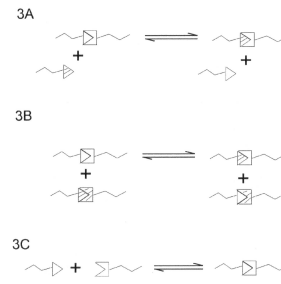


Figure 3

フロントページの続き

- (72)発明者 ライブラー ルドヴィク
フランス国 エフ - 7 5 0 0 6 パリ リュ サン - タンドレ デ ザール 3 3
- (72)発明者 トゥルニルハク フランソワ
フランス国 エフ - 7 5 0 1 2 パリ アヴェニュー ドメニル 2 4
- (72)発明者 カベロ マチュー
フランス国 2 7 4 7 0 セルキニー パルク モーブッソン 1 4

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開平09 - 0 1 2 8 5 0 (J P , A)
特開2 0 1 1 - 0 7 9 9 4 3 (J P , A)
特表2 0 0 7 - 5 1 7 1 1 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)