

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3543810号
(P3543810)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

(51) Int.C1.⁷

F 1

CO8L 23/00	CO8L 23/00
CO8K 3/36	CO8K 3/36
CO8L 33/04	CO8L 33/04
F16L 11/06	F16L 11/06

請求項の数 11 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-297387 (P2002-297387)
(22) 出願日	平成14年10月10日 (2002.10.10)
(65) 公開番号	特開2003-192848 (P2003-192848A)
(43) 公開日	平成15年7月9日 (2003.7.9)
審査請求日	平成15年12月4日 (2003.12.4)
(31) 優先権主張番号	特願2001-316441 (P2001-316441)
(32) 優先日	平成13年10月15日 (2001.10.15)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000004178 J S R 株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(74) 代理人	100103539 弁理士 衡田 直行
(72) 発明者	高嶋 正昭 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
(72) 発明者	横井 勝孝 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
(72) 発明者	恒吉 実 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐油性熱可塑性エラストマー組成物および成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) オレフィン系樹脂、(B) 不飽和基含有アクリルゴム、および(D) 無機充填剤を含有する混合物を、(E) 架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物であって、

上記(B)成分が(B1)アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体由来の構成単位55~94.99重量%、(B2)炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体由来の構成単位0.01~20重量%、(B3)不飽和アクリロニトリル単量体由来の構成単位5~30重量%、及び(B4)これらと共に重合可能な単量体由来の構成単位0~30重量% (但し、(B1)+(B2)+(B3)+(B4)=100重量%) からなり、

上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量%中、上記(A)成分の割合が10~70重量%、上記(B)成分の割合が90~30重量%であり、

上記(D)成分の添加量が、上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量部に対して0.1~50重量部であり、

上記(E)成分の添加量が、上記(B)成分100重量部に対して0.1~20重量部である、

ことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

上記(A)オレフィン系樹脂がプロピレン樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の 20

熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】

上記 (D) 無機充填剤がシリカであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

さらに (C) 相溶化剤を、該 (C) 成分と上記 (B) 成分の重量比率 ((C) / (B)) が 0.5 / 99.5 ~ 20 / 80 となるように含有してなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

上記 (C) 相溶化剤が、エチレン - アクリル酸エステル共重合体、官能基含有ポリオレフィンおよびポリオレフィン - グリコール (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。 10

【請求項 6】

さらに分子量が 400 ~ 1000 の (F) 可塑剤を、上記 (A) 成分と上記 (B) 成分の合計量 100 重量部あたり 100 重量部以下の配合量で含有してなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 7】

上記 (F) 可塑剤が、エーテル系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤およびトリメリット酸系可塑剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。 20

【請求項 8】

さらに (G) 伸展油を、上記 (A) 成分と上記 (B) 成分の合計量 100 重量部あたり 50 重量部以下の配合量で含有してなる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 9】

さらに (H) 芳香族オリゴマーを、上記 (A) 成分と上記 (B) 成分の合計量 100 重量部あたり 20 重量部以下の配合量で含有してなる請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形品。 30

【請求項 11】

ホースであることを特徴とする請求項 10 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性、及び柔軟性に優れる熱可塑性エラストマー組成物、およびそれを用いた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

内管、補強層および外管をこの順に環状に積層してなるホースは公知であり、これらのホースは、内管及び外管を加硫ゴムやポリウレタン等のゴム、ポリエステルやナイロン等の樹脂で構成し、補強層はナイロン、ポリエステル、レーヨン、ビニロン、アラミド繊維等の繊維をブレード状、又はスパイラル状に編組し、各層間はゴムセメントやウレタン系接着剤などを用いて接着処理が施されている。しかしながら、内外管にゴムを使用したいわゆるゴムホースは、加硫工程が必要であるため製造工程が煩雑となり、高価格にならざるを得ない。また内外管に単に熱可塑性樹脂を使用したいわゆる樹脂ホースは、ホースが硬く柔軟性に劣りホースを曲げるとキンク現象を生ずるという問題がある。かかる問題を解決する提案として、オレフィン系熱可塑性樹脂、塩化ビニル系熱可塑性樹脂、アミド系熱可塑性樹脂、エステル系熱可塑性樹脂などの熱可塑性樹脂中に少なくとも、その一部分が架橋されている加硫ゴム相を分散させた熱可塑性エラストマー組成物を用いたホースが提 40

案されている（例えば特開平6-64102号公報参照）。しかしながら、耐油性のホースという観点から見ると、一般的なオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、ポリプロピレンとエチレン・プロピレン系ゴムよりなり、分子構造中に極性基を有していないため、耐油性に乏しいという欠点を有する。一方、耐油性を改善するために、ポリプロピレンおよびアクリロニトリル・ブタジエン系ゴムからなる熱可塑性エラストマー、ならびにエチレン・アクリル酸エステル共重合体ゴムおよびポリオレフィンからなる熱可塑性エラストマーも提案されてはいるものの、前者は耐油性には優れているものの分子構造に二重結合を有しているために耐熱性、耐候性に劣ることが欠点としてあげられ、後者は耐熱性、耐候性には優れているもののゴムの分子構造中にエチレン部を有しているために耐油性が不足し、特に燃料油系に対しては殆ど使用に耐えないことが欠点として挙げられる。これらの折衷案としてポリプロピレン／アクリロニトリル／ブタジエン系ゴム／エチレン・アクリル酸エステル共重合体ゴムの3者ブレンド系が考案されている。しかしながら、耐熱性と耐油性とのバランスが不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性、及び柔軟性に優れる熱可塑性エラストマー組成物、およびそれを用いた成形品を提供することを目的とする。

【0004】

【発明を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、(A)オレフィン系樹脂、(B)特定のアクリルゴム、および(D)無機充填剤を含有する混合物を、(E)架橋剤の存在下で動的に熱処理することにより、耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性、及び柔軟性に優れる熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、下記の熱可塑性エラストマー組成物とそれを用いた成形品が提供される。

[1] (A)オレフィン系樹脂、(B)不飽和基含有アクリルゴム、および(D)無機充填剤を含有する混合物を、(E)架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物であって、上記(B)成分が(B1)アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体由来の構成単位55～94.99重量%、(B2)炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体由来の構成単位0.01～20重量%、(B3)不飽和アクリロニトリル単量体由来の構成単位5～30重量%、及び(B4)これらと共に重合可能な単量体由来の構成単位0～30重量%（但し、(B1)+(B2)+(B3)+(B4)=100重量%）からなり、上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量%中、上記(A)成分の割合が10～70重量%、上記(B)成分の割合が90～30重量%であり、上記(D)成分の添加量が、上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量部に対して0.1～50重量部であり、上記(E)成分の添加量が、上記(B)成分100重量部に対して0.1～20重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[2] 上記(A)オレフィン系樹脂がプロピレン樹脂であることを特徴とする上記[1]に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[3] 上記(D)無機充填剤がシリカであることを特徴とする上記[1]または[2]に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[4] さらに(C)相溶化剤を、該(C)成分と上記(B)成分の重量比率((C)/(B))が0.5/99.5～20/80となるように含有してなることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[5] 上記(C)相溶化剤が、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、官能基含有ポリオレフィンおよびポリオレフィン・グリコール(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記[4]に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10

20

30

40

50

成物。

[6] さらに分子量が400～1000の(F)可塑剤を、上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量部あたり100重量部以下の配合量で含有してなる上記[1]～[5]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[7] 上記(F)可塑剤が、エーテル系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤およびトリメリット酸系可塑剤からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記[6]に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[8] さらに(G)伸展油を、上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量部あたり50重量部以下の配合量で含有してなる上記[1]～[7]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[9] さらに(H)芳香族オリゴマーを、上記(A)成分と上記(B)成分の合計量100重量部あたり20重量部以下の配合量で含有してなる上記[1]～[8]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[10] [10] 上記[1]～[9]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形品。

[11] ホースであることを特徴とする上記[10]に記載の成形品。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の実施形態を具体的に説明する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(A)オレフィン系樹脂、(B)不飽和基含有アクリルゴム、および(D)無機充填剤を含有する混合物を、(E)架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物であって、(B)成分が(B1)アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体由来の構成単位55～94.99重量%、(B2)炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体由来の構成単位0.01～20重量%、(B3)不飽和アクリロニトリル単量体由来の構成単位5～30重量%、及び(B4)これらと共に重合可能な単量体由来の構成単位0～30重量%(但し、(B1)+(B2)+(B3)+(B4)=100重量%)からなる熱可塑性エラストマー組成物を特徴とする。

以下、各構成要素をさらに具体的に説明する。

【0007】

(A)オレフィン樹脂

本発明で用いられる(A)オレフィン樹脂(以下「(A)成分」ともいう)としては、炭素原子数2～20の-オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。

上記オレフィン樹脂の具体的な例としては、以下のような(共)重合体が挙げられる。(1)エチレン単独重合体(製法は、低圧法、高圧法のいずれでも良い)(2)エチレンと、10モル%以下の他の-オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体(3)プロピレン単独重合体(4)プロピレンと20モル%以下の他の-オレフィンとのランダム共重合体(5)プロピレンと30モル%以下の他の-オレフィンとのブロック共重合体(6)1-ブテン単独重合体(7)1-ブテンと10モル%以下の他の-オレフィンとのランダム共重合体(8)4-メチル-1-ペンテン単独重合体(9)4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の-オレフィンとのランダム共重合体。上記の-オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。上記のオレフィン樹脂の中でも、プロピレン単独重合体、プロピレンと20モル%以下の他の-オレフィンとのランダム共重合体が特に好ましい。上記のようなオレフィン樹脂は、単独で、あるいは組合せて用いることができる。

【0008】

本発明で用いられるオレフィン樹脂が結晶性オレフィン樹脂の場合は、X線法により求めた結晶化度が通常50%以上、好ましくは55%以上のものである。また、密度は0.89g/cm³以上、より好ましくは0.90～0.94g/cm³とすることが好ましい

10

20

30

40

50

上記結晶性オレフィン樹脂の示差走査熱量測定法による最大ピーク温度、即ち融点（以下、単に「T_m」という）は100以上（より好ましくは120以上）であることが好ましい。T_mが100未満では十分な耐熱性及び強度が発揮されない傾向にある。

また、メルトフローレート（以下、単に「MFR」という）（温度230、荷重2.16kg）は好ましくは0.1~100g/10分、より好ましくは0.5~80g/10分である。MFRが0.1g/10分未満ではエラストマー組成物の混練加工性、押出加工性等が不十分となる傾向にある。一方、100g/10分を超えると強度が低下する傾向にある。

【0009】

従って、本発明で用いられるオレフィン樹脂は、結晶化度が50%以上、密度が0.89g/cm³以上であり、エチレン単位の含有量が20モル%以下であり、T_mが140から170であり、MFRが0.1~100g/10分であるポリプロピレン及び/又はプロピレンと、エチレンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

【0010】

オレフィン樹脂として、上記結晶性オレフィン樹脂以外に、非晶質オレフィン樹脂を使用することもできる。

【0011】

非晶質オレフィン樹脂としては、アタクチックポリプロピレン、アタクチックポリ-1-ブテン等の単独重合体や、プロピレン（50モル%以上含有）と他の-オレフィン（エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等）との共重合体、1-ブテン（50モル%以上含有）と他の-オレフィン（エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等）との共重合体等が挙げられる。

【0012】

非晶質オレフィン樹脂の190における溶融粘度は50,000cSt以下、好ましくは100~30,000cSt、更に好ましくは200~20,000cStである。更に、X線回折測定による結晶化度は、50%未満、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下である。密度は0.85~0.89g/cm³、より好ましくは0.85~0.88g/cm³であることが好ましい。更に、非晶質オレフィン樹脂のGPC法ポリスチレン換算での数平均分子量M_nは1000~20,000（より好ましくは1500~15,000）であることが好ましい。

【0013】

通常、非晶質オレフィン樹脂は、結晶性オレフィン樹脂と併用して用いられるが、いずれか一方のみを用いてもよい。

【0014】

熱可塑性エラストマー組成物中の（A）成分の割合は、（A）および（B）の合計量を100重量%とした場合、好ましくは10~70重量%、さらに好ましくは10~50重量%、最も好ましくは15~30重量%である。10重量%未満では最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の相構造（モルホロジー）が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造〔オレフィン樹脂が海（マトリックス）、架橋ゴムが島（ドメイン）〕にならず、成形加工性、機械物性が悪化する恐れがあり、70重量%を越えると最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性とゴム弾性が低下し好ましくない。

【0015】

（B）不飽和基含有アクリルゴム

本発明で用いられる（B）不飽和基含有アクリルゴム（以下、「（B）成分」ともいう）は、（B1）アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体由来の構成単位（以下、「B1成分」ともいう）55~94.99重量%と、（B2）炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体由来の構成単位（以下、「B2成分」ともいう）0.01~20重量%と、（B3）不飽和アクリロニトリル単量体由来の

10

20

20

30

40

50

構成単位（以下、「B3成分」ともいう）5～30重量%と、（B4）これらと共に重合可能な単量体由来の構成単位（以下、「B4成分」ともいう）0～30重量%とからなるものである。但し、（B1）、（B2）、（B3）および（B4）の合計は100重量%である。（B）成分は単量体混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下に共重合させることにより調製される。

【0016】

共重合後のB1成分となるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特にアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルが好ましい。

【0017】

共重合後のB1成分となるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸ブトキシエチルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特にアクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸エトキシエチルが好ましい。

【0018】

（B）成分におけるB1成分の構成割合〔（B）成分における共重合割合〕は、55～94.99重量%、好ましくは60～94.98重量%である。この割合が55重量%未満である場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物において、硬度が過大となって好適な弾性状態を有するものとならない。一方、この割合が94.99重量%を超える場合には、耐油性が乏しくなる。

【0019】

共重合後のB2成分となる炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体は（B）成分に架橋点を導入するための単量体であり、例えばアクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、イタコン酸ジヒドロジシクロペンテニル、マレイン酸ジヒドロジシクロペンテニル、フマル酸ジヒドロジシクロペンテニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル（D C P E A）、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、イタコン酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、マレイン酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、フマル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸ビニル（C A S N o . 4 2 4 5 - 3 8 - 8）、アクリル酸ビニル（C A S N o . 2 1 7 7 - 1 8 - 6）、メタクリル酸1,1-ジメチルプロペニル、アクリル酸1,1-ジメチルプロペニル、メタクリル酸3,3-ジメチルブチニル、アクリル酸3,3-ジメチルブチニル、イタコン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フマル酸ジビニル、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,1-ジメチルプロペニルメタクリレート、1,1-ジメチルプロペニルアクリレート、3,3-ジメチルブチニルメタクリレート、3,3-ジメチルブチニルアクリレート、ビニル1,1-ジメチルプロペニルエーテル、ビニル3,3-ジメチルブチニルエーテル、1-アクリロイルオキシ-1-フェニルエテン、1-アクリロイルオキシ-2-フェニルエテン、1-メタクリロイルオキシ-1-フェニルエテン、1-メタクリロイルオキシ-2-フェニルエテンなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特にアクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸ビニル、アクリル酸ビニルが好ましい。

【0020】

10

20

30

40

50

(B) 成分におけるB2成分の構成割合[(B)成分における共重合割合]は、0.01～20重量%、好ましくは0.02～8重量%である。この割合が0.01重量%未満である場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物において、架橋度が不十分となり引張強度が過小となって好適な機械的強度を有するものとならない。一方、この割合が20重量%を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物において、硬さが過度に高くなり好ましくない。

【0021】

共重合後のB3成分となる不飽和アクリロニトリル単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-フルオロアクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。この中で、特にアクリロニトリルが好ましい。B3成分の使用割合[(B)成分における共重合割合]は、5～30重量%、好ましくは10～30重量%である。5重量%未満である場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐油性が不十分であり、一方30重量%を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬さが高くなり好ましくない。

【0022】

共重合後のB4成分となるその他の共重合可能な単量体としては、上記のB1成分、B2成分およびB3成分となる単量体と共重合可能な単量体であれば特に限定されるものではなく、例えばメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1-メチルシクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、1,2-ジフェニルエチルメタクリレート、ジフェニルメチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、ペンタブロモフェニルメタクリレートなどの単官能メタクリレート類；スチレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂環式アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(例えばアクリル酸シクロヘキシル)、芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(例えばアクリル酸ベンジル)などを挙げることができる。単官能メタクリレートを加えることにより、(B)成分重合後、得られるクラムのプロッキングがなくハンドリングが容易になる。さらに、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(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、トリメチロールプロパン-ジ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ヘキサメチレンジ(メタ)アクリレート等の多官能不飽和単量体が挙げられる。多官能不飽和単量体を共重合したものは、部分架橋されたゴムとなり、成形品の肌が改良されること、および動的架橋時の架橋剤、架橋助剤の添加量を低減することができ、コスト低減に効果的である。B4成分としては、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートが好ましく、特にメチルメタクリレートが好ましい。

(B)成分におけるB4成分の構成割合は0～30重量%、好ましくは0～10重量%である。

【0023】

単量体混合物を共重合させる際に使用するラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではなく、例えば過硫酸カリウム、p-メンタンハイドロパーオキサイド、メチルイソプロピルケトンパーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を挙げることができる。ラジカル重合開始剤の使用量としては、単量体混合物10重量部あたり0.001～1.0重量部とされる。

【0024】

(B)成分を得るための共重合反応は、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などの通常

10

20

30

40

50

の重合法によって行うことができる。乳化重合法における乳化剤としては、前記単量体混合物を乳化分散可能な物質であればいずれでも使用可能であるが、例えばアルキルサルフェート、アルキルアリールスルホネート、高級脂肪酸の塩が使用可能である。また、その反応温度は通常0～80であり、反応時間は通常0.01～30時間程度である。

上記のようにして得られる(B)成分は、そのムーニー粘度[ML 1+4(100)]が10～150であることが好ましい。

【0025】

熱可塑性エラストマー組成物中の(B)成分の割合は、(A)および(B)の合計量を100重量%とした場合、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは90～50重量%、特に好ましくは85～70重量%である。(B)不飽和基含有アクリルゴムが30重量%未満であると、最終的に得られる熱可塑性エラストマーの耐油性が悪化する傾向がある。一方、90重量%を超えると、(A)オレフィン樹脂が少ないため最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の相構造(モルホロジー)が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造(ポリオレフィン樹脂が島(マトリックス)、架橋ゴム粒子が島(ドメイン))にならず、成形加工性、機械物性が悪化する傾向がある。

【0026】

(C)相溶化剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(A)オレフィン系樹脂と(B)不飽和基含有アクリルゴムとは本来難相溶系あるいは非相溶系であるため、この両成分と似通った構造を持つ相溶化剤を配合することが好ましい。本発明における(C)相溶化剤(以下「(C)成分」ともいう)としては、溶解度パラメータ(SP値)が(A)オレフィン系樹脂(SP値:7～8)と(B)不飽和基含有アクリルゴム(SP値:9～10)との中間にある重合体、具体的には、溶解度パラメータ(SP値)が7.2～9.5の範囲にある重合体が用いられる。なお、ここで用いるSP値はポリマーハンドブック第2版(Polymer Handbook; Second Edition: BRANDRUP編)の339頁に記載のHOYの方法で計算したものである。この範囲に該当する重合体として、例えば、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、官能基含有ポリオレフィン、ポリオレフィン-グリコール(メタ)アクリレート、低ニトリル含有アクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはその水添物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体又はその水添物、スチレン-イソブレンブロック共重合体又はその水添物、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、クロロブレンゴム、塩素化工チレン-オレフィン共重合体、エチレン・ビニルエステル共重合体、クロロスルホン化ポリエチレンなどが挙げられる。この中で、特にエチレン-アクリル酸エステル共重合体、官能基含有ポリオレフィンおよびポリオレフィン-グリコール(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0027】

エチレン-アクリル酸エステル共重合体としては、エチレンを必須成分とし、炭素原子数が1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、炭素原子数が1～4のアルコキシ基および炭素原子数が1～4のアルキレン基を有するアルコキシアルキルアクリレートより選ばれる少なくとも1種のアクリル酸エステル単量体からなる共重合体が挙げられる。また、エチレンとアクリル酸エステルおよび酢酸ビニルを主骨格とした共重合体、またはエチレンとアクリル酸エステルおよび架橋点としてのカルボキシル基含有単量体および/またはエポキシ基含有単量体との共重合体を挙げられる。この共重合体には前記の単量体と共に重合しうる他の共重合性単量体、例えばアクリロニトリル等が共重合されたものでもよい。

【0028】

その具体例は、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル-メタアクリル酸共重合体等のカルボキシル基含有単量体との共重合体、エチレン-アクリル酸メチル-グリシジルメタアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸メチル-グリシジルアクリレート共重合体、エチレ

10

20

30

40

50

ン - アクリル酸メチル - アリルグリシジルエーテル共重合体等のエポキシ基含有单量体との共重合体、エチレン - アルキルアクリレート - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アルキルアクリレート - 酢酸ビニル - グリシジルメタアクリレート共重合体、エチレン - アルキルアクリレート - 酢酸ビニル - グリシジルアクリレート共重合体、エチレン - アルキルアクリレート - 酢酸ビニル - アリルグリシジルエーテル共重合体等のエポキシ基含有单量体との共重合体などが挙げられる。共重合体の分子量は、数平均分子量で3,000~500,000が望ましい。さらに好ましくは、ムーニー粘度 [ML 1+4 (100)] で10~150のものを用いるとよい。これらのエチレン - アクリル酸エステル共重合体は単独あるいは2種以上を用いることができる。

【0029】

10

官能基含有ポリオレフィンとしては、ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系ゴムを、官能基によって変性したポリマーを意味する。ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系ゴムは、 - オレフィンを主体として重合された樹脂又はゴムである。 - オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテンなどが挙げられ、好ましくはエチレン、プロピレンである。これらの - オレフィンは単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。また、ポリオレフィン系ゴムとしては、エチレン - プロピレンゴム、エチレン - プロピレン - ジエンゴムが挙げられる。官能基としては、好ましくはエポキシ基、カルボキシル基、酸無水物、および水酸基から成る群から選ばれる少なくとも1種の官能基である。例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エポキシド等でグラフト変性した官能基含有ポリオレフィンが挙げられる。また、変性に用いられる官能基含有化合物の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸などであり、好ましくは無水マレイン酸である。変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系ゴムを、アルキル芳香族炭化水素溶媒中、115以上的温度でラジカル開始剤を用い、上記官能基含有化合物をグラフトさせる方法、あるいは極少量のアルキル過酸化物、好ましくは脂肪族の2官能性過酸化物、官能基含有化合物、ならびにポリオレフィン系樹脂及び/又はポリオレフィン系ゴムを、200以上的温度で混練りする方法などがあげられる。官能基含有ポリオレフィンの具体例は、無水マレイン酸変性LDPE(低密度ポリエチレン)、無水マレイン酸変性HDPE(高密度ポリエチレン)、無水マレイン酸変性LLDPE(直鎖低密度ポリエチレン)、無水マレイン酸変性EVA(エチレン - 酢酸ビニル共重合体)、無水マレイン酸変性PP(ポリプロピレン)などであり、好ましくは無水マレイン酸変性LLDPEである。

20

【0030】

30

ポリオレフィン - グリコール(メタ)アクリレートとしては、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらは、単独あるいは2種以上を用いることができる。ポリオレフィングリコールの重合度は2~10である。

40

【0031】

(C)成分の配合量は、(C)成分と(B)成分の重量比率((C)/(B))で0.5/99.5~20/80、好ましくは1/99~10/90、さらに好ましくは、2/98~7.5/92.5である。

【0032】

(D)無機充填剤

本発明で用いられる(D)無機充填剤(以下「(D)成分」ともいう)は通常のゴム組成物の無機充填剤を使用することが出来、例えば、シリカ、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽

50

微性炭酸カルシウム、極微細活性化炭酸カルシウム、特殊炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、カオリン、焼成クレー、パイロライトクレー、シラン処理クレー、合成ケイ酸カルシウム、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリン、セリサイト、タルク、微粉タルク、ウォラスナイト、ゼオライト、ベントナイト、マイカ、アスベスト、PMF (Processed Mineral Fiber)、セピオライト、チタン酸カリウム、エレスタタイト、石膏纖維、ガラスバルン、シリカバルン、ハイドロタルサイト、フライアッシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン等を挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。この中で、吸油性が高いことから特にシリカが好ましい。

【0033】

(D)成分の添加量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部、さらに好ましくは1～20重量部である。0.1重量部未満では(B)成分の高温時の粘度低下により、混合機のローター、ケーシング等に(B)成分が粘着しやすくなり、更に可塑剤、軟化剤等を添加した場合、その吸油が不十分となり混練加工時の粘着が激しくなる。一方、50重量部を超えると粘度が過度に高くなり、あるいは得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性の指標である圧縮永久歪が大きくなり好ましくない。

【0034】

シリカを使用する場合は、通常シランカップリング剤がシリカの表面処理に用いられる。シランカップリング剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、-アニリノプロピルトリメトキシシラン、N-[-(N-ビニルベンザルアミノ)エチル]-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

シランカップリング剤の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、通常、0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。この場合、シランカップリング剤の配合量が0.1重量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の引張特性、圧縮永久歪等が不十分となるおそれがあり、また10重量部を超えると、架橋ゴムの常態物性が低下して、ゴム弾性が損なわれるおそれがある。

【0035】

シリカ充填剤は、pHが2～10、好ましくは3～8、特に好ましくは4～6の範囲にあるものである。pHが2より低いと、架橋速度が遅くなり、また10より高いと、スコーチを生じやすくなる。また、吸油量(cc/100g)としては、150～300好ましくは200～300である。150未満では本発明の熱可塑性エラストマーの製造工程における(B)成分と(F)成分との混合時の粘度が低く粘着が激しくなり実用上問題となる。一方、300を超えると粘度が過度に高くなり好ましくない。

【0036】

(E)架橋剤

本発明において使用される(E)架橋剤(以下「(E)成分」ともいう)は、上記オレフイン樹脂の融点以上の温度における動的熱処理により、組成物中の少なくとも1種の不飽

10

20

30

40

50

和基含有アクリルゴムを架橋しうる化合物である。このような架橋剤としては、分子中に2重結合を有する高分子化合物を架橋することができる架橋剤であれば特に制限はないが、例えば硫黄、有機含硫黄化合物、有機過酸化物、樹脂、キノン誘導体、ポリハロゲン化合物、ビス(ジオキソトリアゾリン)誘導体、アルデヒド、エポキシ化合物、アミン-ボランコンプレックス、双極性化合物が挙げられる。さらに、白金触媒の存在下、ヒドロシリル化反応による白金架橋に使用されるメチルハイドロジエンシロキサンを挙げられる。これらの架橋剤の中で硫黄、有機含硫黄化合物、有機過酸化物、メチルハイドロジエンシロキサンが好ましく、有機過酸化物がさらに好ましい。(E)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

これらの架橋剤の使用量は通常、本発明の(B)成分100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0037】

有機過酸化物としては、1分半減期(半減期が1分間)を得るための分解温度が150以上のものが好ましい。具体的には、1,1-ビス(t-ブチルパ-オキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパ-オキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(t-ブチルパ-オキシ)シクロドデカン、t-ヘキシルパ-オキシイソプロピルモノカーボネイト、t-ブチルパ-オキシマレイン酸、t-ブチルパ-オキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエイト、t-ブチルパ-オキシラウレイト、2,5-ジメチル-2,5-ジ(m-トルオイルパ-オキシ)ヘキサン、t-ブチルパ-オキシイソプロピルモノカーボネイト、t-ブチルパ-オキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネイト、t-ヘキシルパ-オキシベンゾエイト、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパ-オキシ)ヘキサン、t-ブチルパ-オキシアセテイト、2,2-ビス(t-ブチルパ-オキシ)ブタン、t-ブチルパ-オキシベンゾエイト、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパ-オキシ)バレレイト、ジ-t-ブチルパ-オキシイソフタレイト、, , 'ビス(t-ブチルパ-オキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパ-オキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパ-オキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパ-オキサイド、ジ-t-ブチルパ-オキサイド、p-メンタンヒドロパ-オキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパ-オキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパ-オキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパ-オキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパ-オキサイド、クメンヒドロパ-オキサイド、t-ヘキシルヒドロパ-オキサイド、t-ブチルヒドロパ-オキサイド等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は、本発明の(B)成分100重量部に対して0.3~1.5重量部、好ましくは0.5~1.0重量部である。0.3重量部未満の場合には、架橋時間が非常に長くなる上、架橋が不十分となる傾向にある。添加量が1.5重量部を越える場合には、架橋物が硬くなり、脆くなる傾向にある。

【0038】

上記有機過酸化物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、上記有機過酸化物を適当な架橋助剤と併用することにより、均一かつ穏やかな架橋反応を行うことができる。このような架橋助剤としては、例えば粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等の硫黄あるいは硫黄化合物；p-キノンオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンオキシム等のオキシム化合物；エチレングリコールジ(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-トルイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸亜鉛等の多官能性モノマー類等を挙げることができる。これらの架橋助剤のうち、p,p'-ジベンゾイルキノンオキシム、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼンが好ましい。なお、N,N'-m-フェニレンビスマレイ

10

20

30

30

40

50

50

ミドは、単独でも架橋剤として作用しうるものである。上記架橋助剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。架橋助剤の使用量は(B)成分100重量部に対して0~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

架橋剤として硫黄を使用する場合には、メルカプトベンゾチアゾールなどのチアゾール類、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム類、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸塩などが架橋促進剤として有効に使用できる。

架橋剤として有機含硫黄化合物を使用する場合には、例えばチウラム系促進剤であるテトラメチルチウラムジスルフィドや4,4'-ジチオモルホリンなどが架橋促進剤として有効に使用できる。

これらの架橋促進剤の使用量は通常、本発明の(B)成分100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0039】

(F)可塑剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A)成分、(B)成分のほかに、さらに必要に応じ(F)可塑剤を配合することができる。本発明に用いられる(F)可塑剤(以下「(F)成分」ともいう)としては、ゴム組成物の通常の可塑剤が使用できるが、耐熱性に優れた可塑剤が好ましく、例として耐熱性に優れたエーテル系、エーテルエステル系、トリメリット酸系可塑剤が挙げられる。

エーテル系可塑剤としては脂肪族ジカルボン酸にアルコキシポリオキシエチレンアルコールを縮合させたものが挙げられる。具体的には旭電化工業社製のアデカサイザーRS-705、大日本インキ化学工業社製のモノサイザーW-264等が該当する。

エーテルエステル系可塑剤としては、その製造方法に関しては特に限定されるものではないが、2-エチルヘキシル酸とエーテルグリコールとをモル比で、2:1で反応させることにより容易に得られるものであり、例えば、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコールあるいはヘプタエチレングリコールなどを所定量含む混合エーテルグリコールと2-エチルヘキシル酸とを常法により反応させて得ることができるが、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコールあるいはヘプタエチレングリコール等をそれぞれ別々に2-エチルヘキシル酸と常法により反応させて得られたジエステルを用いたポリエチレングリコール平均重合度が、5~10となるように混合することによっても製造できる。具体的には旭電化工業社製のアデカサイザーRS-107、RS-1000、RS-735、RS-700などが該当する。

トリメリット酸系可塑剤としては、トリメリット酸の3つのカルボン酸がそれぞれアルコールと縮合してなるトリメリット酸エステルが挙げられる。例えば、トリメリット酸トリメチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリプロピル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリアミル、トリメリット酸トリヘキシル、トリメリット酸トリヘプチル、トリメリット酸トリ-n-オクチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリノニル、トリメリット酸トリス(デシル)、トリメリット酸トリス(ドデシル)、トリメリット酸トリス(テトラデシル)、トリメリット酸トリス(C8~C12混合アルキル)、トリメリット酸トリス(C7~C9混合アルキル)、トリメリット酸トリラウリルなどが挙げられる。具体的には旭電化工業社製のアデカサイザーC-8、C-880、C-79、C810、C-9N、C-10等が該当する。

これらの可塑剤の分子量は好ましくは400~1000である。さらに好ましくは500~900である。400未満では、耐熱性が不十分であり、1000を超えると耐寒性・圧縮永久歪が劣り好ましくない。可塑剤は単独または2種以上を併用することができる。また、上記可塑剤は、熱可塑性エラストマー組成物製造時に(A)成分と(B)成分に添加してもよいし、予め(B)成分に添加してもよい。

【0040】

上記可塑剤の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部あたり、0~10重量部することができ、好ましくは5~70重量部、より好ましくは10~50重量部

である。100重量部を超えると最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物から可塑剤がブリードアウトし、機械的強度及びゴム弾性が低下する傾向にある。

【0041】

(G) 伸展油

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに、必要に応じ(G)伸展油を配合することができる。本発明に用いられる伸展油(以下「(G)成分」ともいう)は、通常ゴム組成物に使用される伸展油を使用することができるが、アロマティック系およびナフテン系伸展油が好ましい。特に、ASTM D3238-95(2000年再承認)記載のn-d-M法による環分析のアロマ炭素(CA%)、ナフテン炭素(CN%)、パラフィン炭素(CF%)がそれぞれ3~60、20~50、0~60(但しCA+CN+CF=100)であることがより好ましい。CFが60%を超えると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度及び成形品の表面肌が不良になることがある。

上記(G)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の合計量100重量部あたり0~50重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0042】

(H) 芳香族オリゴマー

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに必要に応じ(H)芳香族オリゴマーを配合することができる。本発明に用いられる芳香族オリゴマー(以下「(H)成分」ともいう)は、重量平均分子量が200から10,000程度の芳香族オリゴマーであればよく、例えば芳香族環骨格主体の樹脂が挙げられ、その具体例としては、クマロンインデン樹脂、キシレン樹脂、フェノールノボラック樹脂、スチレン化フェノール樹脂、ナフタレン樹脂などが挙げられ、好ましくはクマロンインデン樹脂、ナフタレン樹脂である。重量平均分子量が200未満では成形品の機械的強度が不足し、10,000を超えると混練性が悪化する。上記(H)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の合計量100重量部あたり0~20重量部、好ましくは1~10重量部である。20重量部を超えると粘着性が強くなり混練性が悪化することができる。

【0043】

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の性能を阻害しない範囲内で各種の配合剤を添加することができる。配合剤としては、滑剤、金属酸化物、補強剤、(G)成分以外の軟化剤、老化防止剤等を挙げることができる。

【0044】

滑剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ジブチルアンモニウム・オレート、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリルアミン等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

金属酸化物としては、例えば、亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛華、複合活性亜鉛華、表面処理酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、極微細水酸化カルシウム、一酸化鉛、鉛丹、鉛白等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0045】

軟化剤としては上記(G)成分以外の石油系軟化剤、植物油系軟化剤、サブを挙げることができる。植物系軟化剤は、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう等を挙げることができる。サブとしては、黒サブ、白サブ、飴サブ等を挙げることができる。

老化防止剤としては、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体系、モノ、ビス、トリス、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダートフェノール系、亜リン酸エステル系、イミダゾール系、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系、リン酸系の老化防止剤等を挙げることができる。これらは単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

【0046】

補強剤としては、例えばカーボンブラックがあり、具体的にはS A F カーボンブラック、I S A F カーボンブラック、H A F カーボンブラック、F E F カーボンブラック、G P F カーボンブラック、S R F カーボンブラック、F T カーボンブラック、M T カーボンブラック、アセチレンカーボンブラック、ケッテンブラック等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0047】

熱可塑性エラストマー組成物の製法

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂とゴム組成物とを混練しながらゴムの架橋を進行させる、いわば、動的に架橋を進行させる動的架橋により製造される熱可塑性エラストマー組成物である。このような製法を利用することにより、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも一部が連続相となる熱可塑性樹脂相に少なくとも一部が不連続相となる架橋ゴム相が微細に分散した状態となるため、得られた熱可塑性エラストマー組成物は架橋ゴムと同様の挙動を示し、かつ、少なくとも連続相が熱可塑性樹脂相であるため、その成形加工に際しては、熱可塑性樹脂に準じた加工が可能である。

【0048】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造において、(A)成分、(B)、(D)および(E)、更に必要に応じ(C)、(F)、(G)、(H)等の成分の混練に使用する機械には特に限定はないが、スクリュー押出機、ニーダー、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が例示される。混練加工方法としては、例えば、次の2つの方法が挙げられる。

(1)成分(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(H)を密閉型混練機(ニーダー、バンバリミキサー等)に投入し加熱(150～160)混練りし、次いで(A)成分を投入して溶融混練りした後、押出し機にてペレット状に成形する。次に2軸混練押出機を用いて先のペレットおよび動的架橋のための(E)架橋剤あるいはさらに架橋助剤を混練し、加熱溶融(200程度)しながら(B)成分を動的架橋する。

(2)まず、2軸混練押出機の第1の投入口より、ペレット状に成形した(A)成分を投入し、2軸スクリューによって混合して加熱・溶融する。成分(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(H)はバンバリミキサー等のゴム用混練機を用い、必要に応じて滑剤、補強剤、老化防止剤等を添加して混練した後、架橋系を含まない、いわゆるマスターbatchとし、ゴム用ペレタイザーでペレット化して調製しておく。前述のように、(A)成分を2軸混練押出機で加熱・溶融した後、このようにあらかじめペレット化した(B)、(C)、(D)、(F)、(G)、(H)を含むゴム成分のペレットを2軸混練押出機の第2の投入口より投入し、(A)成分中にゴム成分を分散させる。この後、2軸混練押出機の第3、さらには第4の投入口より(E)架橋剤あるいはさらに架橋助剤を投入し、混練下に、(B)成分を架橋(動的に架橋)させる。架橋をこのようにして行うことにより、(B)成分を(A)成分に十分に分散させた状態で、しかも(B)成分は十分に微細な状態のまま架橋が行え、連続相(マトリックス)をなす(A)成分中に、分散相(ドメイン)として(B)成分が安定に分散してなる熱可塑性エラストマー組成物が調整される。このような熱可塑性エラストマー組成物において、分散相である架橋ゴム組成物の粒子径が50μm以下であるのが好ましく、さらに、10～1μmであるのがより好ましい。

【0049】

また、本発明の組成物に補強材、軟化剤、老化防止剤等の配合剤を添加する場合は、(B)成分への配合剤は上記混練中に添加してもよいが、架橋剤以外の配合剤は上記混練の前に予め混合しておくのがよい。(A)成分への配合剤は、上記混練の前に予め混合してもよく、また、上記混練中に添加してもよい。

【0050】

(A)成分と(B)成分、または(A)成分、(B)成分および成分(C)の溶融混練の条件としては、混練温度は、例えば150～250、特に、150～200であるのが好ましく、混練時の剪断速度は、500～7000/秒、特に、500～2000/秒であるのが好ましい。溶融混練全体の時間は、30秒～10分、架橋剤を添加した後の架

10

20

30

40

50

橋時間は、15秒～5分であるのが好ましい。

【0051】

このようにして得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は耐熱性、耐油性、低温物性、柔軟性に優れている。このような本発明の熱可塑性エラストマー組成物の用途は特に限定されないが、耐油性、耐熱性を必要とする場合に好適に用いられる。例えば、燃料油、潤滑油系耐油性ホース、オイルクーラーホース、エアーダクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、インタークーラーホース、トルコンホース、オイルリターンホース、バキュームセンシングホース、耐熱ホースなどの各種ホース材はもとより、ペアリングシール、バルブシステムシール、各種オイルシール、Oリング、パッキング、ガスケットなどのシール材、免震ゴム、制振ゴムなどの緩衝材のほか、ベルト、ロール、ゴム板、各種ダイヤフラム、オイルレベルゲージなど耐油性、耐熱性を必要とする自動車のエンジン回りの部品等にも好適に用いられる。 10

【0052】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例、比較例中の部及び%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例、比較例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

熱可塑性エラストマー組成物の調製

以下に示すオレフィン樹脂、不飽和基含有アクリルゴム、相溶化剤、無機充填剤、可塑剤、架橋剤、伸展油、芳香族オリゴマー、その他添加剤を用いた。 20

【0053】

(A) オレフィン樹脂

ポリプロピレン重合体「PP1」：密度0.90g/cm³、MFR(温度230)、荷重21N)3g/10min、日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP MA4」

【0054】

(B) 不飽和基含有アクリルゴム

以下の記載の方法により不飽和基含有アクリルゴムを合成した。

合成例1

窒素置換されたオートクレーブ内に、イオン交換水200部を入れ、さらにアクリル酸エチル(EA)83.5部、アクリロニトリル(AN)12.5部、アクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル(DCPDEA)4部からなる単量体混合物100部と、ラウリル酸ナトリウム4部と、p-メンタンハイドロパーオキサイド0.25部と、硫酸第一鉄0.01部と、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.025部と、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.04部とを仕込み、反応温度30で乳化重合させた。重合転化率がほぼ100%に達したところで、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン0.5部を反応系に添加して共重合反応を停止させた(反応時間1時間)。次いで、反応生成物(ラテックス)を取り出し、反応生成物に塩化カルシウム水溶液(0.25%)を添加して不飽和基含有アクリルゴムを凝固させた。この凝固物を十分に水洗した後、約90で3～4時間乾燥させることにより、ムーニー粘度[ML1+4(100)]72の不飽和基含有アクリルゴム(これをANM1とする)を得た。 30

合成例2、3及び比較合成例1、2

同様にして下記表1に示す単量体混合物を共重合させANM2、ANM3を得た。合成例2においては、n-ブチルアクリレート(BA)およびメチルメタクリレート(MMA)を使用した。尚、本発明と比較するため比較試料として、同様に表1に示す単量体混合物を共重合させ、本発明の(B)成分ではないアクリルゴムとしてACM1、ACM2を得た。 40

【0055】

【表1】

	ANM 1	ANM 2	ANM 3	ACM 1	ACM 2
E A	83.5	70	57	47.5	50
B A	0	0	10	47.5	30
A N	12.5	25	17	0	20
MMA	0	0	13	0	0
D C P E A	4	5	3	5	0
ムーニー粘度	60	98	110	62	70

10

【0056】

(C) 相溶化剤

エチレン - アクリル酸エチル共重合体 (C1) : 昭和電工デュポン社製、品名「VAMA C - G」

アクリロニトリル - プタジエンゴム (C2) : AN 含量 20 重量%、ジェイエスアール社製、品名「N250S」

20

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (C3) : 日本油脂社製、品名「ブレンマ - P P 1 0 0 0」

無水マレイン酸変性エチレン - プロピレンゴム (C4) : 三井化学社製、品名「タフマー M P 0 6 1 0」

(D) 無機充填剤

シリカ : 日本シリカ社製、品名「ニブシールN S」

(E) 架橋剤

2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン : 日本油脂社製、品名「パーへキサ 25B - 40」

2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン : 日本油脂社製、品名「パーへキシン 25B - 40」

30

(F) 可塑剤

トリメリット酸系可塑剤 : 旭電化工業社製、品名「アデカサイザーC - 79」

エーテルエステル系可塑剤 : 旭電化工業社製、品名「アデカサイザーR S 735」

エーテルエステル系可塑剤 : 旭電化工業社製、品名「アデカサイザーR S 1000」

(G) 伸展油 : 富士興産社製、品名「フッコールF L E X # 2050N」

n - d - M 法による分析値は C A 6 %, C N 39 %, C P 55 %.

(H) 芳香族オリゴマー : 新日鉄化学社製、品名「クマロン・インデン樹脂G - 90」

その他添加剤

架橋助剤 (1) : 三共化成社製 : ジビニルベンゼン (純度 56%)

40

架橋助剤 (2) : 日本油脂社製、品名「T M P A」

老化防止剤 (1) : 4, 4' (, - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン : 大内新興化学工業社製、品名「ノクラックC D」

老化防止剤 (2) : ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - ターシャリブチル - 4 - ヒドロキシフェニール) プロピオネート] : チバスペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス 1010」

加工助剤 (1) : 花王社製、ステアリン酸

加工助剤 (2) : 花王社製、品名「ファーミン 80」

滑剤 : 日本油脂社製、品名「P E G 4000」

シランカップリング剤 : 東芝シリコーン社製、品名「T S L 8370」

50

【0057】

実施例1

(A) オレフィン樹脂として、「PP1」を20重量部、(B) 不飽和基含有アクリルゴムとして、「ANM1」を80重量部、(C) 相溶化剤として「VAMAC-G」を5重量部、(D) 無機充填剤として、「ニプシールNS」を10重量部、(F) 可塑剤として「アデカサイザーRS735」を20重量部、その他添加剤として、老化防止剤を1.2重量部、加工助剤を1.5重量部、滑剤を0.5重量部、シランカップリング剤を0.5重量部用い、160℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした。その後、溶融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

10

更に、得られたペレット物に、架橋剤として、「パーへキサ25B-40」を3重量部、架橋助剤としてジビニルベンゼン(純度56%)9重量部(ジビニルベンゼンとして5重量部)を配合し、ヘンシェルミキサーにて30秒混合、二軸押出機(池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリューであり、スクリューフライト部の長さLとスクリュー直径Dとの比(L/D)が33.5)を用いて、230℃、300rpmで2分間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押し出して、ペレット状の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物を得た。

【0058】

熱可塑性エラストマーの試験片作製

得られた熱可塑性エラストマーのペレットを射出成形機(商品名N-100、日本製鋼社製)を用いて射出成形を行い、厚み2mm、長さ120mm、幅120mmのシートを作製し各種評価に供した

20

【0059】

熱可塑性エラストマーの評価

得られた熱可塑性エラストマーを10リッターのニーダーにて混練り性を測定し、また、流動性をメルトフローレートとして、230℃、10kg荷重にて測定し、表3に記した。

また、得られた熱可塑性エラストマーの成形シートを用いて、硬度、機械的物性(引張破断強度、引張破断伸び)、及び耐油性を下記方法により各々評価し、表3に記した。

1 硬度：柔軟性の指標としてJIS-K6253に準拠して測定した。

30

2 引張破断強度及び引張破断伸び：JIS-K6251に準拠して測定した。

3 耐油性：JIS-K6258に準拠し、Fuel C試験油を用い23℃、70時間浸漬試験による体積変化率(V)および引張り試験における伸びの変化率(Sc(EB))強度の変化率(Sc(TB))および硬さの変化率(Ch)を求めた。

4 耐熱性：JIS-K6257に準拠し、ギヤーオーブン中に140℃、200時間放置後、引張試験を行い、引張破断強度の変化率(Δc(TB))及び引張破断伸びの変化率(Δc(EB))及び硬さ変化(Δh)を測定した。

5 圧縮永久歪：JIS-K6262に準拠し、120℃、22時間、25%圧縮後の値を測定した。

6 低温試験：JIS-K6261に準拠し、-20℃の条件下で衝撃脆化試験を行い、異常の有無を調べた。

40

7 耐候性：JIS-K6259に準拠し、オゾン濃度500pphm、40℃、200時間、静的40%伸張の条件で評価し、亀裂の有無を調べた。

【0060】

実施例2～10、比較例1～5

表2に示す配合割合で、実施例1と同様にして、ペレット状の架橋型熱可塑性エラストマー組成物および試験片を作成した。但し、比較例4の場合、収縮が大きく試験片が得られず、また比較例5の場合、ニーダーでの混練性不良のためペレットが得られなかった。

得られた熱可塑性エラストマー組成物の評価結果を表3に示す。

【0061】

50

【表2】

実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
(A) PP1	20	20	20	20	30	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B) ANM1	80	80	80	70	70	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
ANM2	80														
ANM3									80						
ACM1										80					
ACM2											80				
(C) VAMAC-G	5	5	2.5								5	5	5	40	5
N250S			2.5	5							5	5	5	40	5
ブレンマ-PP1000					5										
タフマ-MP0610						5									
(D) ニブシールNS	10	10	5	5	10	20	20	20	20	20	10	10	10	10	10
(E) ハーベキサ25B-40	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ハーベキシ25B-40															
(F) C-79	10	10	10	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
RS735	20	20	20	25	20	20	10	10	10	10	10	20	20	20	20
RS1000							20	30	30	30					
(G) 2050N							10								
(H) クマロンインテン樹脂								5							
老化防止剤															
ノクラシックCD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
イルガントク1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
加工助剤															
ステアリジン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フタ-ミン80	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
滑剤															
PEG4000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジビニルベンゼン	9	9	9	9	6	4	4	4	9	9	9	9	9	9	9
架橋助剤															
TMPA					3										
シランカップリング剤	TSL8370	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0062】

【表3】

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
10Lニーダー混練り性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良						
MFR(g/10min)	20	18	22	25	17	15	25	29	21	19	12	15	18	3	—
外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	極めて良好	良好	極めて良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
常温物性															不可
引張破断強度(MPa)	7.2	8.5	9.2	9.5	8.8	8.5	11.5	8.8	10.5	11.2	4.5	3.5	7.5	—	—
引張破断伸び(%)	350	400	420	400	380	400	400	380	420	420	350	280	420	—	—
硬度(デユロ A)	77	76	75	78	77	79	77	80	76	78	75	72	75	—	—
圧縮永久歪(%)	35	33	35	43	42	43	43	42	42	43	45	60	50	—	—
耐油性(Fuel C 23°C、70hrs)															—
Sc(T _B)(%)	-43	-38	-40	-45	-45	-40	-40	-36	-40	-38	-38	-80	-70	-85	—
Sc(E _B)(%)	-40	-42	-40	-43	-40	-38	-43	-25	-38	-38	-60	-65	-75	—	—
C _H (ポイント)	-15	-16	-16	-14	-15	-12	-15	-13	-14	-12	-30	-35	-40	—	—
△V(%)	22	23	24	25	26	25	25	15	23	23	45	40	75	—	—
耐熱性(150°C、200hrs)															—
Ac(T _B)(%)	-5	5	-2	3	-7	2	2	5	0	3	-10	3	-40	—	—
Ac(E _B)(%)	0	-2	3	8	2	0	8	2	2	2	-20	-10	-65	—	—
A _H (ポイント)	0	2	1	2	1	1	1	2	2	2	2	1	20	—	—
低温試験(衝撃せん断試験)															—
外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし						
耐候性(オゾン劣化試験:50pphm、40°C、静的40%伸張、200hrs)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし						
外観(電裂)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし						

【0063】

表3より、実施例1～10は、耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性に優れていることがわかる。比較例1のアクリルゴム(ACM1)は、不飽和アクリロニトリル単量体由來の構成単位が共重合されていないため、本発明の特徴である耐油性、引張強度が劣る。比

較例 2 のアクリルゴム (A C M 2) は、炭素 - 炭素二重結合を側鎖に有する単量体由来の構成単位が共重合されていないため、引張強度、圧縮永久歪に劣る。また比較例 3 は、本発明の不飽和基含有アクリルゴムに替えてゴム成分として、アクリロニトリル - ブタジエン系ゴムとエチレン - アクリル酸エステル共重合体ゴムを用いたもので、この場合、耐油性、耐熱性に劣る。比較例 4 は、架橋剤の不存在下で混練りしたもので、良好な成形物が得られず、物性評価は不可であった。比較例 5 は、(D) 成分が含まれていないため、混練時の粘着が激しく混練できなかった。

【 0 0 6 4 】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性に優れるため、耐油性、耐熱性を必要とする、例えば、燃料油、潤滑油系耐油性ホース、オイルクーラー ホース、エアーダクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、インターフーラー ホース、トルコンホース、オイルリターンホース、バキュームセンシングホース、耐熱ホースなどの各種ホース材に好適に用いられる。10

フロントページの続き

(72)発明者 豊島 司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 三谷 祥子

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08

F16L11/06