

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4477385号  
(P4477385)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日(2010.3.19)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 53/00 (2006.01)** CO8L 53/00  
**CO8F 297/06 (2006.01)** CO8F 297/06  
**CO8L 33/00 (2006.01)** CO8L 33/00

請求項の数 7 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2004-78184 (P2004-78184)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2005-263962 (P2005-263962A)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(43) 公開日	平成17年9月29日(2005.9.29)	(72) 発明者	千葉 健 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通4-3-8 -410
審査請求日	平成19年1月29日(2007.1.29)	審査官	和田 男生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体(A)、及び、50モル%以上の(メタ)アクリル系モノマーの制御重合により得られたブロック共重合体でない(メタ)アクリル系重合体(B)からなり、かつ、(A):(B)=95:5~50:50の重量比である熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】

ブロック共重合体(A)が、一般式  $b - (a - b)_r$ 、一般式  $(a - b)_r - a$  (式中、rは1以上の整数)で表されるブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】

ブロック共重合体(A)が含有するアクリル系重合体ブロック(b)を構成するモノマーの少なくとも50重量%、及び、(メタ)アクリル系重合体(B)を構成するモノマーの少なくとも50重量%が同一化合物であることを特徴とする請求項1~2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4】

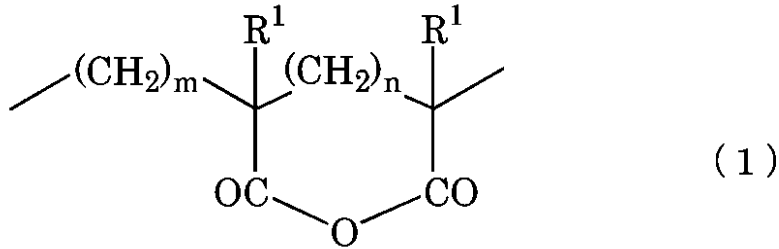
ブロック共重合体(A)が含有するアクリル系重合体ブロック(b)及び(メタ)アクリル系重合体(B)を構成するモノマーがそれぞれ、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーである請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性エラ

ストマー組成物。

【請求項 5】

ブロック共重合体 (A) が含有するメタアクリル系重合体ブロック (a) 及びアクリル系重合体ブロック (b) のうち少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、一般式 (1) :

【化 1】



10

(式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を示し、互いに同一でも異なってもよい。n は 0 ~ 3 の整数、m は 0 又は 1 の整数を示す。) で表される酸無水物基 (c)、及び / 又は、カルボキシル基 (d) を有する請求項 1 ~ 4 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 6】

ブロック共重合体 (A) が、原子移動ラジカル重合により得られることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20

【請求項 7】

原子移動ラジカル重合が、銅錯体を触媒とすることを特徴とする、請求項 6 記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、低硬度で柔軟性を有しながら、機械特性、耐油性、耐熱性、圧縮永久歪み特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴム又は合成ゴム等のゴム類に架橋剤や補強剤等を配合して高温高圧下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこのようなゴム類では、高温高圧下で長時間にわたって架橋及び成形を行う行程が必要であり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。そのため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形等の汎用の溶融成形技術を利用して成形品を簡単に製造することができる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系、塩化ビニル系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

40

【0003】

さらに、近年、新規な熱可塑性エラストマーも開発されており、メタアクリルブロックとアクリルブロックを有するアクリル系ブロック体が開示されている (例えば、特許文献 1 参照)。また、アクリル系ブロック体は、耐候性、耐熱性及び耐油性に優れるという特徴を有している。

【0004】

一方、ゴム材料は使用目的に応じて、弾性率及び硬度が適切に設定される。材料の低硬度化においては通常可塑剤を用いることにより達成可能であるが、可塑剤の使用条件下での揮発、可塑剤のブリードアウトによる汚染等の問題があった。

【0005】

50

これに加えて、アクリル系ブロック体は、一般的なエステル系可塑剤等を使用した場合、メタアクリルブロックの溶解も進行し、耐熱性の低下が起きる懸念がある。よって、耐熱性を維持したまま、低硬度可能な熱可塑性エラストマー組成物を得ることが求められていた。

【0006】

【特許文献1】特許第2553134号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、耐熱性を有する低硬度熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者が鋭意検討したところ、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体(A)、及び、制御重合により得られた(メタ)アクリル系重合体(B)からなり、かつ、特定の(A)、(B)組成比を有する熱可塑性エラストマー組成物により、上記課題が解決されることを見いだした。

【0009】

すなわち、本発明は、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体(A)、及び、制御重合により得られた(メタ)アクリル系重合体(B)からなり、かつ、(A):(B)=95:5~50:50の重量比である熱可塑性エラストマー組成物に関する。

20

【0010】

また、本発明は、

ブロック共重合体(A)が、一般式  $b - (a - b)_r$ 、一般式  $(a - b)_r - a$  (式中、rは1以上の整数)で表されるブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種である上記熱可塑性エラストマー組成物；

(メタ)アクリル系重合体(B)が、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するa-bジブロック共重合体からなる上記熱可塑性エラストマー組成物；

30

ブロック共重合体(A)が含有するアクリル系重合体ブロック(b)を構成するモノマーの少なくとも50重量%、及び、(メタ)アクリル系重合体(B)を構成するモノマーの少なくとも50重量%が同一化合物であることを特徴とする上記熱可塑性エラストマー組成物；

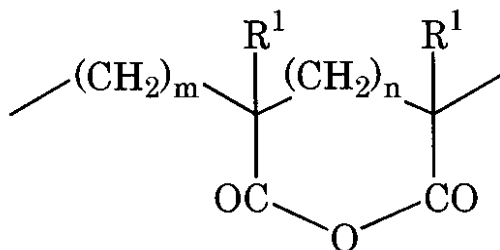
アクリル系重合体ブロック(b)及び(メタ)アクリル系重合体(B)を構成するモノマーがそれぞれ、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーである上記熱可塑性エラストマー組成物；

メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)のうち少なくとも一方の重合体ブロックの主鎖中に、一般式(1)：

40

【0011】

【化1】



(1)

50

## 【0012】

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、互いに同一でも異なっていてもよい。 $n$ は0～3の整数、 $m$ は0又は1の整数を示す。)で表される酸無水物基(c)、及び/又は、カルボキシル基(d)を有する上記熱可塑性エラストマー組成物；

ブロック共重合体(A)が、原子移動ラジカル重合により得られることを特徴とする上記熱可塑性エラストマー組成物；

(メタ)アクリル系重合体(B)が、原子移動ラジカル重合により得られることを特徴とする上記熱可塑性エラストマー組成物；

原子移動ラジカル重合が、銅錯体を触媒とすることを特徴とする上記熱可塑性エラストマー組成物；

に関する。

10

## 【0013】

以下に本発明の熱可塑性エラストマー組成物について説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体(A)、及び、制御重合により得られた(メタ)アクリル系重合体(B)からなり、かつ、(A):(B)=95:5～50:50の重量比を満たすものである。

各成分について以下に説明する。

## 【0014】

<<ブロック共重合体(A)>>

20

本発明におけるブロック共重合体(A)は、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有してなるものである。

また、当該ブロック共重合体(A)の構造は、線状ブロック共重合体又は分岐状(星状)ブロック共重合体であることが好ましく、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要とされるブロック共重合体(A)の物性、ブロック共重合体(A)と(メタ)アクリル系重合体(B)との組成物に必要とされる加工特性や機械特性等、必要に応じて使い分けられるが、コスト面や重合容易性の点から、線状ブロック共重合体が好ましい。

## 【0015】

線状ブロック共重合体は、組成物の物性の点から、メタアクリル系重合体ブロック(a)をa、アクリル系重合体ブロック(b)をbと表現したとき、一般式 $b - (a - b)_r$ 、 $(a - b)_r - a$ 、 $a - b - (a - b)_r$ (式中、 $r$ は1以上の整数)で表されるブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種のブロック共重合体であることが好ましい。また、一般式 $b - (a - b)_r$ 、 $(a - b)_r - a$ (式中、 $r$ は1以上の整数)で表されるブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも1種のブロック共重合体がより好ましい。これらの中でも、加工時の取り扱い容易性や、組成物の物性の点からa-b-a型のトリブロック共重合体が特に好ましい。

30

## 【0016】

本発明のブロック共重合体(A)は、得られる熱可塑性エラストマー組成物に、より高い耐熱性や凝集力が必要とされる場合や、ブロック共重合体(A)と(メタ)アクリル系重合体(B)との相溶性を改良することが必要とされる場合に、酸無水物基(c)及び/又はカルボキシル基(d)を導入することができる。より高い耐熱性が必要とされる場合には、カルボキシル基(d)を導入することが好ましい。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物の加工性や、ブロック共重合体(A)の重合容易性の点では、酸無水物基(c)を導入することが好ましい。

40

## 【0017】

酸無水物基(c)及び/又はカルボキシル基(d)は、重合体ブロック当たり1つ又は2つ以上であることができ、2つ以上である場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合又はブロック共重合であることができる。

a-b-a型のトリブロック共重合体を例にとり表すと、 $(a/z) - b - a$ 型、(a

50

/ z ) - b - ( a / z ) 型、 z - a - b - a 型、 z - a - b - a - z 型、 a - ( b / z ) - a 型、 a - b - z - a 型、 a - z - b - z - a 型、 ( a / z ) - ( b / z ) - ( a / z ) 型、等のいずれであってもよい。

ここで z とは、酸無水物基 ( c ) 及び / 又はカルボキシル基 ( d ) を含む単量体又は重合体ブロックを表し、 ( a / z ) とは、ブロック a に酸無水物基 ( c ) 及び / 又はカルボキシル基 ( d ) を含む単量体が共重合されていることを表し、 ( b / z ) とは、ブロック b に酸無水物基 ( c ) 及び / 又はカルボキシル基 ( d ) を含む単量体が共重合されていることを表す。

また、 a あるいは b 中で、 z の含有される部位と含有される様式は自由に設定してよく、目的に応じて使い分けすることができる。

10

#### 【 0 0 1 8 】

本発明におけるブロック共重合体 ( A ) の数平均分子量は、メタアクリル系重合体ブロック ( a ) とアクリル系重合体ブロック ( b ) にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよく、特に限定はされない。ブロック共重合体 ( A ) の数平均分子量は、 3 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 が好ましく、より好ましくは 4 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0、さらに好ましくは 5 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 である。数平均分子量が 3 0 0 0 0 未満では、エラストマーとして十分な機械特性を発現しにくい傾向があり、逆に数平均分子量が 5 0 0 0 0 0 をこえると、加工特性が低下する場合がある。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明におけるブロック共重合体 ( A ) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) で測定した重量平均分子量 ( M w ) と数平均分子量 ( M n ) の比 ( M w / M n ) は、 1 ~ 1 . 8 であることが好ましく、 1 ~ 1 . 5 であることがより好ましい。 M w / M n が 1 . 8 をこえるとブロック共重合体 ( A ) の均一性が低下する場合がある。

20

#### 【 0 0 2 0 】

ブロック共重合体 ( A ) を構成するメタアクリル系重合体ブロック ( a ) とアクリル系重合体ブロック ( b ) の組成比は、使用する用途において要求される物性、組成物の加工時に要求される成形性、及びメタアクリル系重合体ブロック ( a ) とアクリル系重合体ブロック ( b ) にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。

組成比としては、特に限定されないが、メタアクリル系重合体ブロック ( a ) が 5 ~ 8 0 重量%、アクリル系重合体ブロック ( b ) が 9 5 ~ 2 0 重量%であることが好ましい。より好ましくは、メタアクリル系重合体ブロック ( a ) が 1 0 ~ 7 0 重量%、アクリル系重合体ブロック ( b ) が 9 0 ~ 3 0 重量%であり、さらに好ましくはメタアクリル系重合体ブロック ( a ) が 2 0 ~ 6 0 重量%、アクリル系重合体ブロック ( b ) が 8 0 ~ 4 0 重量%である。メタアクリル系重合体ブロック ( a ) の割合が 5 重量%未満であると、高温でのゴム弾性が低下する傾向にあり、 ( a ) の割合が 8 0 重量%をこえると、エラストマーとしての機械特性、特に破断伸びが低下したり、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下したり、硬度が高くなる傾向にある。

30

#### 【 0 0 2 1 】

本発明におけるブロック共重合体 ( A ) を構成するメタアクリル系重合体ブロック ( a ) とアクリル系重合体ブロック ( b ) のガラス転移温度の関係は、メタアクリル系重合体ブロック ( a ) のガラス転移温度を T g a、アクリル系重合体ブロック ( b ) のガラス転移温度を T g b とした場合、下式の関係を満たすことが好ましい。

$$T g_a > T g_b$$

#### 【 0 0 2 2 】

前記重合体のガラス転移温度 ( T g ) の設定は、概略、下記の F o x 式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより、行うことができる。

$$1 / T g = ( W_1 / T g_1 ) + ( W_2 / T g_2 ) + \dots + ( W_m / T g_m )$$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

式中、 T g は重合体部分のガラス転移温度を表し、 T g\_1 , T g\_2 , ... , T g\_m は各重合単量体のガラス転移温度を表す。また、 W\_1 , W\_2 , ... , W\_m は各重合単量体の重量比率

40

50

を表す。

【0023】

前記Fox式における各重合単量体のガラス転移温度は、例えば、Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989)記載の値を用いればよい。

なお、前記ガラス転移温度は、DSC(示差走査熱量測定)又は動的粘弾性のtan $\delta$ ピークにより測定することができる。

【0024】

<メタアクリル系重合体ブロック(a)>

メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成する単量体は、所望する物性のブロック共重合体(A)を得やすい点、コスト及び入手しやすさの点から、メタアクリル酸エステル単量体、及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体からなることが好ましい。

また、酸無水物基(c)及び/又はカルボキシル基(d)を有する単量体を、メタアクリル酸エステル単量体として含んでいてもよい。

【0025】

メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成するメタアクリル酸エステル単量体としては、例えば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアリル等のメタアクリル酸脂肪族炭化水素(例えばアルキル)エステル;メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニル等のメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル;メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸-メチルベンジル、メタアクリル酸-, -ジメチルベンジル等のメタアクリル酸アラルキルエステル;メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トリル等のメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル;メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチル等のメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル;メタアクリル酸トリフルオロメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等のメタアクリル酸フッ化アルキルエステル等が挙げられる。

これらは少なくとも1種用いることができる。

これらの中でも、コスト及び入手しやすさの点や、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械特性の点で、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチルが好ましく、メタアクリル酸メチルが特に好ましい。

【0026】

メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成するメタアクリル酸エステル単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物等を挙げることができる。

【0027】

アクリル酸エステルとしては、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n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アク

10

20

30

40

50

リル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル等のアクリル酸脂肪族炭化水素（例えばアルキル）エステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル等のアクリル酸脂環式炭化水素エステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸トリル等のアクリル酸芳香族炭化水素エステル；アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - メチルベンジル、アクリル酸 , - ジメチルベンジル等のアクリル酸アラルキルエステル；アクリル酸 2 - メトキシエチル、アクリル酸 3 - メトキシブチル等のアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル；アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2 - トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2 - パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2 - パーフルオロエチル - 2 - パーフルオロブチルエチル、アクリル酸 2 - パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2 - パーフルオロメチル - 2 - パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2 - パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2 - パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2 - パーフルオロヘキサデシルエチル等のアクリル酸フッ化アルキルエステル等を挙げることができる。

10

## 【 0 0 2 8 】

芳香族アルケニル化合物としては、例えば、スチレン、 - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン等を挙げることができる。

シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。

共役ジエン系化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

20

ハロゲン含有不飽和化合物としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等を挙げることができる。

## 【 0 0 2 9 】

不飽和カルボン酸化合物としては、例えばメタアクリル酸、アクリル酸等を挙げることができる。

不飽和ジカルボン酸化合物としては、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル等を挙げることができる。

ビニルエステル化合物としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等を挙げることができる。

30

マレイミド系化合物としては、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。

## 【 0 0 3 0 】

これらのビニル系単量体は、少なくとも 1 種用いることができる。また、これらのビニル系単量体は、(メタ)アクリル系重合体(B)との相溶性によって好ましいものを選択することができる。

## 【 0 0 3 1 】

また、メタアクリル酸メチルの重合体は熱分解によりほぼ定量的に解重合するが、それを抑えるために、アクリル酸エステル、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 - ブチル、アクリル酸 2 - メトキシエチルもしくはそれらの混合物、又は、スチレン等を共重合することができる。また、さらに耐油性の向上を目的として、アクリロニトリルを共重合することができる。

40

## 【 0 0 3 2 】

ここで、メタアクリル酸エステル単量体の割合は、メタアクリル系重合体ブロック(a)全体中、50重量%以上であることが好ましく、75重量%以上であることがより好ましい。50重量%未満であると、メタアクリル酸エステルの特徴である、耐候性、高いガラス転移点、樹脂との相溶性等が損なわれ易くなる傾向がある。また、共重合可能な他のビ

50

ニル系単量体の割合は、(a)全体中、0～50重量%が好ましく、より好ましくは0～25重量%である。

【0033】

また、メタクリル系重合体ブロック(a)に必要とされる分子量は、メタクリル系重合体ブロック(a)に必要とされる凝集力と、その重合に必要な時間等から決めればよい。

【0034】

凝集力は、分子間の相互作用と絡み合いの度合いに依存するとされており、分子量を増やすほど絡み合い点が増加して凝集力を増加させる。すなわち、メタクリル系重合体ブロック(a)に必要とされる分子量を $M_a$ とし、メタクリル系重合体ブロック(a)を構成する重合体の絡み合い点間分子量を $M_c$ とすると、凝集力が必要な場合には、 $M_a > M_c$ が好ましく、さらなる凝集力が必要とされる場合には、 $M_a > 2M_c$ が好ましく、逆に、ある程度の凝集力とクリープ性を両立させたいときは、 $M_c < M_a < 2M_c$ が好ましい。絡み合い点間分子量は、Wuらの文献(ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス(Polym. Eng. and Sci.))、1990年、30巻、753頁)等を参照すればよい。

【0035】

例えば、メタクリル系重合体ブロック(a)がすべてメタクリル酸メチルから構成されていれば、凝集力が必要とされる場合においては、メタクリル系重合体ブロック(a)の数平均分子量は、9200以上であることが好ましい。また、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは20000以下、さらに好ましくは10000以下である。ただし、酸無水物基(c)及び/又はカルボキシル基(d)をメタクリル系重合体ブロック(a)に含有させた場合、酸無水物基(c)及び/又はカルボキシル基(d)による凝集力が付与されるので、数平均分子量はこれより低く設定することができる。

【0036】

さらに、メタクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度( $T_g$ )は、好ましくは100以上、より好ましくは110以上である。ガラス転移温度が100未満では、高温でのゴム弾性が低下する傾向にある。

なお、メタクリル系重合体ブロック(a)の $T_g$ の設定は、前記のFox式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行うことができる。

【0037】

<アクリル系重合体ブロック(b)>

アクリル系重合体ブロック(b)を構成する単量体は、所望する物性の組成物を得やすい点、コスト及び入手しやすさの点から、アクリル酸エステル単量体、及びこれと共重合可能なビニル系単量体からなることが好ましい。

また、酸無水物基(c)及び/又はカルボキシル基(d)を有する単量体を、アクリル酸エステル単量体として含んでいてもよい。

【0038】

アクリル系重合体ブロック(b)を構成するアクリル酸エステル単量体としては、メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成するメタアクリル酸エステル単量体と共重合可能なビニル系単量体である、アクリル酸エステル単量体と同様の具体例を挙げることができる。また、これらは少なくとも1種用いることができる。

【0039】

これらアクリル酸エステル単量体の中でも、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

より具体的には、熱可塑性エラストマー組成物の耐衝撃性、コスト、及び入手しやすさの点で、アクリル酸n-ブチルが好ましい。また、組成物に耐油性が必要な場合は、アクリル酸エチルが好ましい。また、低温特性や柔軟性が必要な場合や、より低硬度な特性が必要とされる場合は、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。さらに、耐油性と低温特

10

20

30

40

50

性を両立させたいときには、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - メトキシエチルの混合物が好ましい。

【 0 0 4 0 】

アクリル系重合体ブロック ( b ) を構成するアクリル酸エステル単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物等を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、及びマレイミド系化合物の具体例としては、それぞれメタアクリル系重合体ブロック ( a ) での具体例と同様のものを挙げることができる。これらは少なくとも 1 種用いることが好ましい。

これらのビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック ( b ) に要求されるガラス転移温度、弾性率、極性や、組成物に要求される物性、(メタ)アクリル系重合体 ( B ) との相溶性等によって、好ましいものを選択することができる。

【 0 0 4 2 】

ここで、アクリル酸エステル単量体の割合は、アクリル系重合体ブロック ( b ) 全体中、50 重量%以上であることが好ましく、70 重量%以上であることがより好ましい。50 重量%未満であると、アクリル酸エステルを用いる場合の特徴である組成物の物性、特に耐衝撃性や柔軟性が損なわれ易くなる傾向がある。また、共重合可能な他のビニル系単量体の割合は、0 ~ 50 重量%が好ましく、より好ましくは 0 ~ 25 重量%である。

【 0 0 4 3 】

また、アクリル系重合体ブロック ( b ) に必要とされる分子量は、アクリル系重合体ブロック ( b ) に必要とされる弾性率とゴム弾性、その重合に必要な時間等から決めればよい。

【 0 0 4 4 】

弾性率は、分子鎖の動き易さとその分子量に密接な関連があり、ある一定以上の分子量でないと本来の弾性率を示さない。ゴム弾性についても同様であるが、ゴム弾性の観点からは、分子量が大きい方が望ましい。

すなわち、アクリル系重合体ブロック ( b ) の数平均分子量  $M_b$  は、3000 以上であることが好ましく、5000 以上がより好ましく、10000 以上がさらに好ましく、20000 以上が特に好ましく、40000 以上が最も好ましい。ただし、数平均分子量が大きいと重合時間が長くなる傾向があるため、必要とする生産性に応じて設定すればよいが、好ましくは 30000 以下であり、より好ましくは 20000 以下である。

【 0 0 4 5 】

さらに、アクリル系重合体ブロック ( b ) のガラス転移温度 (  $T_{g_b}$  ) は、好ましくは 50 以下、より好ましくは 0 以下である。 $T_{g_b}$  が 50 より高いと、ブロック共重合体 ( A ) のゴム弾性が低下する場合がある。

なお、アクリル系重合体ブロック ( b ) のガラス転移温度 (  $T_{g_b}$  ) の設定は、 $T_{g_a}$  の場合と同様に、Fox 式にしたがって計算したものとす。

【 0 0 4 6 】

< 酸無水物基 ( c ) >

上記メタアクリル系重合体ブロック ( a ) 及びアクリル系重合体ブロック ( b ) のうち、少なくとも一方の重合体ブロック主鎖中に、酸無水物基 ( c ) 及び / 又はカルボキシル基 ( d ) を有することが、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械特性、ゴム弾性の向上、低硬度化の点から好ましい。

【 0 0 4 7 】

酸無水物基 ( c ) は、一般式 ( 1 ) :

10

20

30

40

50



、溶融混練して環化導入することが好ましい。

【0056】

ブロック共重合体(A)への一般式(2)で表される単位の導入は、一般式(2)に由来するアクリル酸エステル単量体又はメタアクリル酸エステル単量体を共重合することによって行うことができる。

【0057】

単量体としては、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸、-ジメチルベンジル、(メタ)アクリル酸-メチルベンジル等が挙げられるが、これらに限定するものではない。これらのなかでも、入手性や重合容易性、酸無水物基生成容易性等の点から(メタ)アクリル酸t-ブチルが好ましい。

10

【0058】

一般式(2)で表される単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、酸無水物基を生成する(例えば、畑田(Hatada)ら、J.M.S.-PURE APPL.CHEM., A30(9&10), PP.645-667(1993)参照)。これらによると、一般的に、エステルユニットが嵩高く、-水素を有する重合体は、高温下でエステルユニットが分解し、それに引き続き、環化が起こり、酸無水物基が生成する。これらの方法を利用することで、ブロック共重合体(A)中に、容易に酸無水物基を導入することができる。

【0059】

前記酸無水物基(c)の形成は、酸無水物基の前駆体を有するブロック共重合体(A)を高温下で加熱することが好ましく、180~300で加熱することが好ましい。180より低いと酸無水物基の生成が不充分となる傾向があり、300より高くなると、酸無水物基の前駆体を有するブロック共重合体(A)自体が分解する傾向がある。

20

【0060】

酸無水物基の前駆体を有するブロック共重合体(A)を高温下で加熱する方法としては、前駆体を有するブロック共重合体(A)を重合体溶液の状態に加圧下で加熱してもよく、重合体溶液から溶剤を蒸発、除去しながら加熱してもよく、前駆体を有するブロック共重合体(A)を直接、加熱溶融してもよいが、酸無水物基への反応性や、製造の簡便さ等の点で、前駆体を有するブロック共重合体(A)を直接、加熱溶融することが好ましく、溶融混練することがより好ましい。

30

【0061】

<カルボキシル基(d)>

カルボキシル基(d)は、強い凝集力を持ち、カルボキシル基を有する単量体はガラス転移温度(Tg)が高く、ブロック共重合体(A)の耐熱性を向上させる効果を有する。ヒドロキシル基等の官能基も水素結合能を有するが、上記の官能基を有する単量体に比較するとTgも低く、耐熱性を向上させる効果は小さい。例えば、ポリメタアクリル酸が228と高く、これらを構成する単量体を導入することでブロック共重合体(A)の耐熱性を向上できる。よって、ブロック共重合体(A)の耐熱性や凝集力をさらに向上させる点から、必要に応じてカルボキシル基(d)を導入してもよい。

【0062】

カルボキシル基(d)の導入方法は、カルボキシル基(d)を適当な保護基で保護した形、又は、カルボキシル基(d)の前駆体となる官能基の形で、ブロック共重合体(A)に導入し、その後に公知の化学反応で官能基を生成させることができる。

40

例えば、特開2001-234147号公報、特開平10-298248号公報に開示されるように、メタアクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸トリメチルシリル、アクリル酸トリメチルシリル等の、カルボキシル基の前駆体となる官能基を有する単量体を含むブロック共重合体(A)を合成し、加水分解もしくは酸分解等、公知の化学反応によってカルボキシル基(d)を生成させる方法がある。また、その他の方法として、前記の酸無水物基(c)をブロック共重合体(A)に導入する過程で、あるいは酸無水物基(c)を加水分解することによって生成させることもできる。

50

カルボキシル基(d)の導入方法については、特に限定されないが、カルボキシル基を有する単量体を重合条件下で直接重合して導入する場合には、カルボキシル基を有する単量体が重合時に触媒を失活させてしまう場合があったり、コスト面で問題があったり、製造が煩雑になる等の傾向があることから、酸無水物基(c)をブロック共重合体(A)に導入する過程で生成させることが好ましく、また、カルボキシル基(d)の導入量の制御や導入が容易であること等から、酸無水物基(c)を加水分解することによって生成させることがより好ましい。

#### 【0063】

カルボキシル基(d)をブロック共重合体(A)への酸無水物基(c)の導入の過程で生成させる方法としては、以下に記載する方法が挙げられる。

一般式(2)で示される単位を有するブロック共重合体(A)において、一般式(2)で示される単位は、高温下で隣接するエステルユニットと脱離、環化し、酸無水物基(c)を生成する。この際、エステルユニットが分解してカルボキシル基(d)を生成し、それに引き続き、環化が起こり、酸無水物基が生成する経路を一部有する。これを利用して、一般式(2)で示される単位の種類や含有量に応じて、加熱温度や時間を適宜調整することで、カルボキシル基(d)を導入することができる。この方法では、カルボキシル基(d)が高温下で隣接するエステルユニットと環化しやすい傾向があることから、カルボキシル基(d)を高含有量導入する場合には、酸無水物基(c)を加水分解することによって導入する方法が好ましい。カルボキシル基(d)をブロック共重合体(A)への酸無水物基(c)への導入の過程で生成させる場合、前記酸無水物基(c)の導入方法と同様に、酸無水物の前駆体を有するブロック共重合体(A)を重合体溶液の状態に加圧下で加熱してもよく、酸無水物基の前駆体を有するブロック共重合体(A)を直接、加熱、溶融してもよい。製造の簡便さ等の点で、酸無水物基の前駆体を有するブロック共重合体(A)を溶融混練することがより好ましい。

#### 【0064】

さらに、カルボキシル基(d)を、酸無水物基(c)を加水分解して開環することにより好適に生成させる場合、加水分解する方法は特に限定されず、酸無水物基を有するブロック共重合体(A)を水と共に加圧下にて加熱してもよく、酸無水物基を有するブロック共重合体(A)を水と共に溶融混練してもよい。製造の簡便性から酸無水物基を有するブロック共重合体(A)を水とともに溶融混練することが好ましい。

#### 【0065】

前記酸無水物基(c)及びカルボキシル基(d)を有する単量体の含有量は、酸無水物基(c)及びカルボキシル基(d)の凝集力、反応性、ブロック共重合体(A)の構造及び組成、ブロック共重合体(A)を構成するブロックの数、ガラス転移温度、ならびに、酸無水物基(c)及びカルボキシル基(d)の含有される部位及び様式によって変化する。そのため、必要に応じて設定すればよく、ブロック共重合体(A)には、それぞれ0.1~99.9重量%の範囲で導入することができるが、ブロック共重合体(A)全体中の0.1重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましい。0.1重量%未満であると、ブロック共重合体(A)の耐熱性の向上や、相溶性を改善する場合には改善効果が充分でなくなる傾向がある。

#### 【0066】

酸無水物基(c)及びカルボキシル基(d)は、それぞれメタアクリル系重合体ブロック(a)に導入してもよいし、アクリル系重合体ブロック(b)に導入してもよく、両方のブロックに導入してもよいが、ブロック共重合体(A)の耐熱性を向上させる場合にはメタアクリル系重合体ブロック(a)に導入することが好ましく、(メタ)アクリル系重合体(B)との相溶性を改善する場合にはアクリル系重合体ブロック(b)に導入することが好ましい。

#### 【0067】

メタアクリル系重合体ブロック(a)に導入する場合、酸無水物基(c)及びカルボキシル基(d)を有する単量体の含有量は、メタアクリル系重合体ブロック(a)の0.1~

10

20

30

40

50

99.9重量%であることが好ましく、0.5~99.9重量%であることがより好ましい。0.1重量%未満であると、耐熱性の向上効果が充分でなくなる傾向がある。酸無水物基(c)及びカルボキシ基(d)の導入量が多いほど耐熱性が向上するが、コスト面や、得られる熱可塑性エラストマーの物性等に応じて適宜設定すればよい。

【0068】

アクリル系重合体ブロック(b)に導入する場合、酸無水物基(c)及びカルボキシ基(d)を有する単量体の含有量は、アクリル系重合体ブロック(b)の0.1~60重量%であることが好ましく、0.5~50重量%がより好ましい。0.1重量%より少ない場合、(メタ)アクリル系重合体(B)との相溶性向上効果が充分でなくなる傾向があり、60重量%より多いと、ブロック(b)自体のガラス転移温度が高くなり、ブロック共重合体(A)の柔軟性やゴム弾性が低下する傾向がある。

10

【0069】

<<(メタ)アクリル系重合体(B)>>

本発明における(メタ)アクリル系重合体(B)としては、(1)メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するa-bジブロック共重合体、(2)ブロック共重合体でない(メタ)アクリル系重合体(b)が挙げられ、いずれも制御重合により得られるものである。

なお、当該(メタ)アクリル系重合体(B)は、熱可塑性エラストマー組成物の低硬度化に寄与する成分である。

【0070】

(1)(メタ)アクリル系重合体(B)が、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するa-bジブロック共重合体である場合  
当該場合におけるメタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)としては、上記ブロック共重合体(A)で説明したものと同一ものが例示される。

20

【0071】

この場合、メタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)の組成比は、特に限定されないが、低硬度化作用の点から、(a)と(b)の合計量を100重量%とした場合、メタアクリル系重合体ブロック(a)が5~50重量%、アクリル系重合体ブロック(b)が95~50重量%であることが好ましい。より好ましくは、メタアクリル系重合体ブロック(a)が10~40重量%、アクリル系重合体ブロック(b)が90~60重量%である。

30

【0072】

(2)(メタ)アクリル系重合体(B)が、ブロック共重合体でない(メタ)アクリル系重合体(b)である場合

当該場合における、ブロック共重合体でない(メタ)アクリル系重合体(b)の主鎖を構成するモノマーとしては特に限定されないが、具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロ

40

50

チルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。

これらは、少なくとも1種用いることができる。

【0073】

また、上記(メタ)アクリル系モノマー以外に、(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能なその他のモノマーを用いることができる。

当該共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。

これらは、少なくとも1種用いることができる。

【0074】

(メタ)アクリル系重合体(b)は、主として上記(メタ)アクリル系モノマーからなることが好ましい。ここで、「主として」とは、(メタ)アクリル系重合体(b)全体の50モル%以上であることを意味し、より好ましくは70モル%以上である。上記モノマーが、50モル%未満では、得られる熱可塑性エラストマーの機械特性が低下したり、耐油性、耐熱性、柔軟性、ゴム弾性が不足する傾向にある。

【0075】

上記(メタ)アクリル系モノマーの中でも、組み合わせるブロック共重合体(A)との溶解性や、得られる熱可塑性エラストマーの硬度、耐油性、耐熱性、柔軟性、ゴム弾性の点から、アクリル酸エステル系モノマーであることがさらに好ましい。

【0076】

アクリル酸エステル系モノマーとしては、モノマーのコストや入手容易性、得られる熱可塑性エラストマーの硬度や、耐油性、耐熱性、柔軟性、ゴム弾性の点から、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーであることが好ましい。

アクリル酸エステル系モノマーの中でも、得られる熱可塑性エラストマー組成物の低温特性、コスト、及び入手しやすさの点で、アクリル酸n-ブチルが好ましく、組成物に耐油性が必要な場合は、アクリル酸エチルが好ましい。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物に、より低温特性や柔軟性が必要とされる場合やより低硬度な特性が必要とされる場合は、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく、さらに、耐油性と低温特性を両立させたいときにはアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルの混合物が好ましい。

【0077】

以上、(メタ)アクリル系重合体(B)としての、(1)メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)を含有するa-bジブロック共重合体、(2

10

20

30

40

50

)ブロック共重合体でない(メタ)アクリル系重合体(b)について説明したが、(メタ)アクリル系重合体(B)としては、(1)のみからなるもの、(2)のみからなるもの、(1)と(2)の両者からなるもののいずれであってもよい。なお、低硬度化に加えて、さらにハンドリングがよりしやすい点からは、(1)のみからなるものが好ましい。また、(メタ)アクリル系重合体(B)が(1)と(2)の両者からなる場合には、(メタ)アクリル系重合体(B)全体における(1)と(2)の割合は特に限定されない。

#### 【0078】

なお、ブロック共重合体(A)が含有するアクリル系重合体ブロック(b)を構成するモノマーの少なくとも50重量%、及び、(メタ)アクリル系重合体(B)を構成するモノマーの少なくとも50重量%が同一化合物であることが好ましい。

10

また、この場合、アクリル系重合体ブロック(b)及び(メタ)アクリル系重合体(B)を構成するモノマーがそれぞれ、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーであることが好ましい。

#### 【0079】

本発明の(メタ)アクリル系重合体(B)の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。分子量分布が1.8以上

20

であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなったり、圧縮永久歪みや機械特性が低下する傾向がある。

また、(メタ)アクリル系重合体(B)の数平均分子量は、500~1,000,000が好ましく、1,000~100,000がより好ましく、5,000~50,000がさらに好ましい。

なお、GPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

#### 【0080】

<ブロック共重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(B)の製造方法>

次に、ブロック共重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(B)の製造方法について説明する。

30

ブロック共重合体(A)を製造する方法としては、特に限定されないが、重合体の分子量及び構造の制御が容易である点から、制御重合を用いることが好ましい。

また、(メタ)アクリル系重合体(B)の製造方法としては、分子量の制御が容易であることから、制御重合を用いる。

#### 【0081】

一般的なラジカル重合は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能化率が低い重合体を得られるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

40

#### 【0082】

制御重合としては、リビングアニオン重合、連鎖移動剤を用いるラジカル重合、リビングラジカル重合が挙げられる。なかでも、ブロック共重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(B)の重合の容易性や分子量及び構造の制御の点から、リビングラジカル重合が好ましい。

#### 【0083】

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性をもち続ける重合のことを指すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビン

50

グ重合も含まれる。ここでの定義も後者である。リビングラジカル重合は、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

【0084】

その例としては、ポリスルフィド等の連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体（ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁）やニトロキシド化合物等のラジカル捕捉剤を用いるもの（マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1994年、27巻、7228頁）、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）等を挙げることができる。

10

【0085】

本発明のブロック共重合体（A）及び（メタ）アクリル系重合体（B）の製造方法としては、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さの点等から原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0086】

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、周期律表第7族、8族、9族、10族又は11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される（例えば、マティジャスツェウスキー（Matyjaszewski）ら、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ（J. Am. Chem. Soc.）、1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）、1996年、272巻、866頁、又は、澤本（Sawamoto）ら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報）。

20

【0087】

これらの方法によると、一般的に、非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリング等の停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い（ $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ ）重合体を得られ、分子量を単量体と開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0088】

原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては、1官能性、2官能性、又は、多官能性の化合物が使用できる。これらは目的に応じて使い分ければよく、ブロック共重合体（A）を製造する場合において、a-b-a型、b-a-b型のトリブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から2官能性化合物を使用することが好ましく、分岐状ブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から多官能性化合物を使用することが好ましい。また、（メタ）アクリル系重合体（B）を製造する場合には、特に制限されるものではないが、a-b型のジブロック共重合体を製造する場合は、開始剤の入手のしやすさの点から1官能性化合物が好ましい。

30

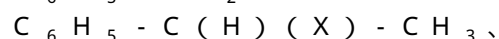
【0089】

また、前記開始剤として高分子開始剤を用いることも可能である。高分子開始剤とは、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物のうち、分子鎖末端にハロゲン原子の結合した重合体からなる化合物である。このような高分子開始剤は、リビングラジカル重合法以外の制御重合法でも製造することが可能であるため、異なる重合法で得られる重合体を結合したブロック共重合体得られるという特徴がある。

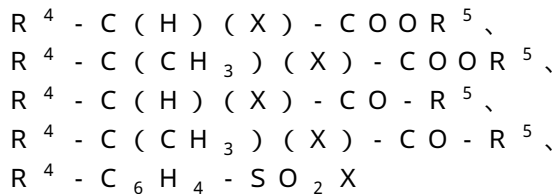
40

【0090】

1官能性化合物としては、例えば、



50



で示される化合物等が挙げられる。

【0091】

式中、 $C_6H_5$  はフェニル基を、 $C_6H_4$  はフェニレン基（オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい）を表す。 $R^4$  は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。 $R^5$  は、水素原子、又は炭素数1～20の一価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。

10

【0092】

$R^4$  で表される炭素数1～20のアルキル基（脂環式炭化水素基を含む）の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソボルニル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7～20のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0093】

$R^5$  で表される炭素数1～20の一価の有機基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が挙げられる。なお、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例としては、上記 $R^4$  で説明したものと同一ものが挙げられる。

20

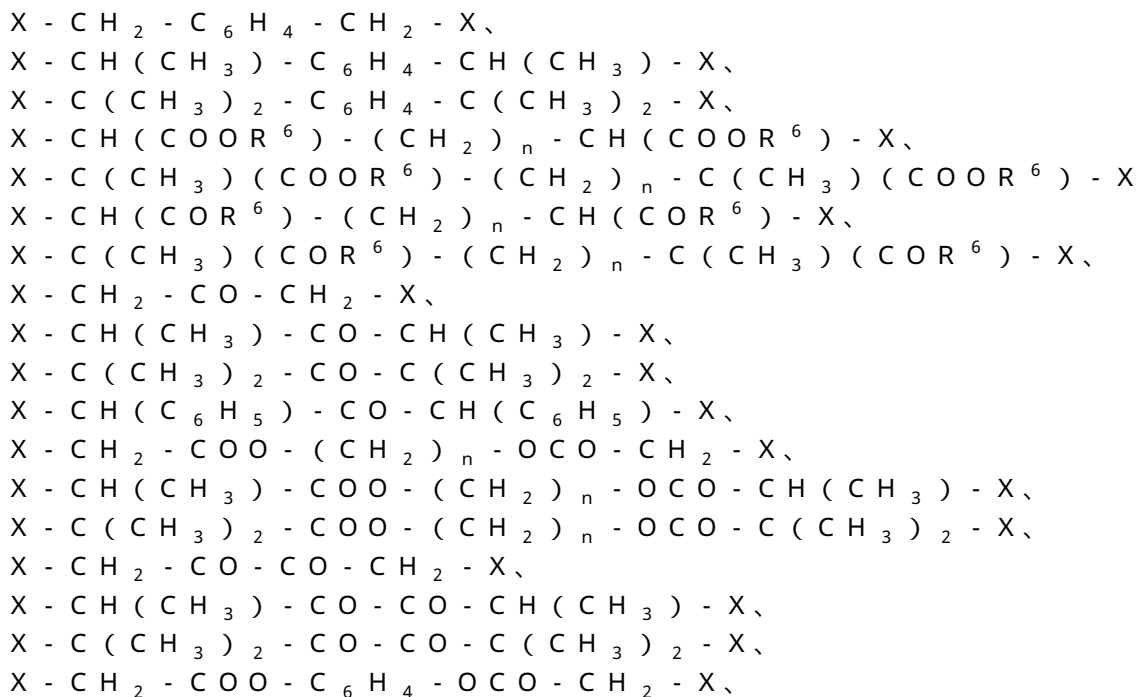
【0094】

1官能性化合物の具体例としては、例えば、臭化トシル、2-臭化プロピオン酸メチル、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチル、2-臭化イソ酪酸メチル、2-臭化イソ酪酸エチル、2-臭化イソ酪酸ブチル等が挙げられる。これらのうちでは、アクリル酸エステル単量体の構造と類似しているために重合を制御しやすい点から、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチルが好ましい。

30

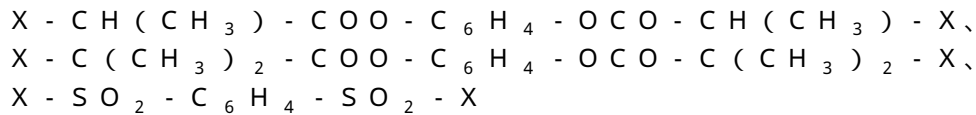
【0095】

2官能性化合物としては、例えば、



40

50



で示される化合物等が挙げられる。

【0096】

式中、 $R^6$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 アリール基、又は、炭素数 7 ~ 20 アラルキル基を表す。n は 0 ~ 20 の整数を表す。 $C_6H_5$ 、 $C_6H_4$ 、X は、前記と同様である。

【0097】

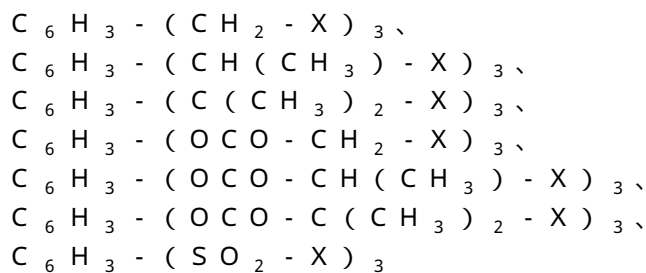
$R^6$  の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基の具体例は、 $R^4$  の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基の具体例と同様である。

【0098】

2 官能性化合物の具体例としては、例えば、ビス(プロモメチル)ベンゼン、ビス(1-プロモエチル)ベンゼン、ビス(1-プロモイソプロピル)ベンゼン、2,3-ジプロモコハク酸ジメチル、2,3-ジプロモコハク酸ジエチル、2,3-ジプロモコハク酸ジブチル、2,4-ジプロモグルタル酸ジメチル、2,4-ジプロモグルタル酸ジエチル、2,4-ジプロモグルタル酸ジブチル、2,5-ジプロモアジピン酸ジメチル、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル、2,5-ジプロモアジピン酸ジブチル、2,6-ジプロモピメリン酸ジメチル、2,6-ジプロモピメリン酸ジエチル、2,6-ジプロモピメリン酸ジブチル、2,7-ジプロモスベリン酸ジメチル、2,7-ジプロモスベリン酸ジエチル、2,7-ジプロモスベリン酸ジブチル等が挙げられる。これらのうちでは、原料の入手性の点から、ビス(プロモメチル)ベンゼン、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル、2,6-ジプロモピメリン酸ジエチルが好ましい。

【0099】

多官能性化合物としては、例えば、



で示される化合物等が挙げられる。

式中、 $C_6H_3$  は三価のフェニル基(3つの結合手の位置は 1 ~ 6 位のいずれにある組み合わせでもよい)を示し、X は前記と同じである。

【0100】

多官能性化合物の具体例としては、例えば、トリス(プロモメチル)ベンゼン、トリス(1-プロモエチル)ベンゼン、トリス(1-プロモイソプロピル)ベンゼン等が挙げられる。これらのうちでは、原料の入手性の点から、トリス(プロモメチル)ベンゼンが好ましい。

【0101】

なお、重合を開始する基以外に、官能基をもつ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端又は分子内に重合を開始する基以外の官能基が導入された重合体得られる。このような重合を開始する基以外の官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、架橋性シリル基等が挙げられる。

【0102】

当該官能基をもつ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物の具体例は、例えば、特開 2003-82192 号公報に記載されているものを挙げる事ができる。

【0103】

10

20

30

40

50

前記開始剤として用いることができる有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲン原子が結合している炭素がカルボニル基又はフェニル基等と結合しており、炭素 - ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0104】

開始剤の量は、必要とするブロック共重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(B)の分子量に合わせて、単量体とのモル比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(B)の分子量を制御することができる。

【0105】

前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、遷移金属錯体の安定性や原子移動ラジカル重合の制御が容易であることより、周期律表第7族、8族、9族、10族又は11族元素を中心金属とする遷移金属錯体が好ましい。その中でも、原子移動ラジカル重合の制御がより容易であることより、1価及び0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、ならびに、2価のニッケルの錯体が好ましく、さらには、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。

10

【0106】

前記触媒の具体例としては、例えば、特開2003-82192号公報に記載されているものを挙げるができる。

【0107】

例えば、アクリル酸エステル等のアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素 - 臭素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機臭化物又は臭化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリルであることが好ましく、臭化銅、好ましくは臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミン等の配位子を用いることが好ましい。

20

【0108】

また、メタアクリル酸エステル等のメタアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素 - 塩素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機塩化物又は塩化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリル、必要に応じてトルエン等との混合溶媒であることが好ましく、塩化銅、好ましくは塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミン等の配位子を用いることが好ましい。

30

【0109】

使用する触媒、配位子の量は、使用する開始剤、単量体及び溶媒の量と必要とする反応速度の関係から決定すればよい。例えば、分子量の高い重合体を得ようとする場合には、分子量の低い重合体を得ようとする場合よりも、開始剤/単量体の比を小さくしなければならないが、そのような場合に、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。また、ガラス転移点が室温より高い重合体が生成する場合、系の粘度を下げて攪拌効率を上げるために適当な有機溶媒を添加した場合には、反応速度が低下する傾向があるが、そのような場合には、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。

40

【0110】

前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒中で(塊状重合)、又は、各種の溶媒中で行うことができる。また、塊状重合、各種の溶媒中で行う重合において、重合を途中で停止させることもできる。

【0111】

溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒等を用いることができる。

前記溶媒の具体例は、例えば、特開2003-82192号公報に記載されているものを挙げることができ、少なくとも1種用いることができる。

50

## 【0112】

溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。また、塊状重合、各種の溶媒中で行う重合において重合を途中で停止させる場合においても、反応を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。

## 【0113】

前記重合は、室温～200 の範囲、好ましくは50～150 の範囲で行うことができる。

## 【0114】

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II')に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872)。

## 【0115】

前記重合により、ブロック共重合体(A)を製造するには、単量体を逐次添加する方法；あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法；別々に重合した重合体を反応により結合する方法等が挙げられる。

これらの方法はいずれによってもよく、目的に応じて使い分ければよいが、製造工程の簡便性の点からは、単量体の逐次添加による方法が好ましく、前のブロックの単量体が残存して次のブロックに共重合してしまうことを避けたい場合には、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法が好ましい。

## 【0116】

以下に、上記それぞれの方法について詳細に説明するが、本発明のブロック共重合体(A)の製造方法は、これらに限定されるものではない。

## 【0117】

単量体の逐次添加による場合、先に重合させるべく仕込んだ単量体の転化率が80～95%の時点で、次に重合させたい単量体を仕込むことが望ましい。転化率が95%をこえるまで重合を進行させた場合には、高分子鎖の成長反応が確率的におさえられる。また、高分子ラジカル同士が反応しやすくなるために、不均化、カップリング、連鎖移動等の副反応が起こりやすくなる傾向がある。転化率が80%未満の時点で、次に重合させたい単量体を仕込んだ場合には、先に重合させるために仕込んだ単量体が次に重合させたい単量体と混合して共重合してしまうことが問題となる場合がある。

また、単量体の添加の順序としては、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させた後に(メタ)アクリル系単量体を仕込んで重合させる方法が、重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタアクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

## 【0118】

あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法としては、例えば、1つ目のブロック体の重合度が所望の時点で、リビング状態で一旦温度を下げ、重合を止めて、1つ目のブロックの単量体を減圧留去等した後、2つ目のブロックの単量体を添加する方法が挙げられる。3つ目以降のブロックを重合させたい場合にも、2つ目のブロックの場合と同様に操作すればよい。この方法では、2つ目以降のブロックの重合時に、残存した前のブロックの単量体が共重合してしまうことを避けることができる。

また、この場合、ブロックの重合の順序として、まずアクリル系ブロックを重合させた後に(メタ)アクリル系ブロックを重合させる方法が、重合の制御の観点から好ましい。これは、アクリル系重合体ブロックの末端からメタアクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

10

20

30

40

50

## 【0119】

ここで、アクリル系単量体、メタアクリル系単量体等の転化率の求め方について説明する。転化率を求めるには、ガスクロマトグラフ（GC）法、重量法等が適用可能である。

GC法は、重合系の反応液を反応開始前及び反応途中で随時サンプリングしてGC測定し、単量体と重合系内にあらかじめ添加された内部標準物質との存在比から、単量体の消費率を求める方法である。この方法の利点は、複数の単量体が系内に存在している場合でも、それぞれの転化率を独立して求めることができることである。

重量法は、重合系の反応液をサンプリングして、その乾燥前の重量と乾燥後の重量から固形分濃度を求め、単量体の全体としての転化率を求める方法である。この方法の利点は、簡単に転化率を求めることができることである。

これらの方法のうち、複数の単量体が系内に存在する場合、例えば、メタアクリル系単量体の共重合成分としてアクリル系単量体が含まれている場合等には、GC法が好ましい。

## 【0120】

重合によって得られた反応液は、重合体と金属錯体の混合物を含んでおり、カルボキシ基、もしくは、スルホン基を含有する有機酸を添加して金属錯体と金属塩を生成させ、生成した金属錯体を濾過等により、固形分を除去し、引き続き、塩基性活性アルミナ、塩基性吸着剤、固体無機酸、陰イオン交換樹脂、セルロース陰イオン交換体吸着処理により、溶液中に残存する酸等の不純物を除去することで、ブロック共重合体（A）溶液を得ることができる。

## 【0121】

このようにして得られた重合体溶液は、引き続き、蒸発操作により重合溶媒及び未反応モノマーを除去して、ブロック共重合体（A）を単離する。蒸発方式としては薄膜蒸発方式、フラッシュ蒸発方式、押出しスクリュウを備えた横型蒸発方式等を用いることができる。ブロック共重合体（A）は粘着性を有するため、上記蒸発方式の中でも押出しスクリュウを備えた横型蒸発方式単独、あるいは他の蒸発方式と組み合わせることにより効率的な蒸発が可能である。

なお、（メタ）アクリル系重合体（B）も上記と同様にして製造することができる。

## 【0122】

<<熱可塑性エラストマー組成物>>

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ブロック共重合体（A）と（メタ）アクリル系重合体（B）を、（A）：（B）＝95：5～50：50の重量比で含有するものである。

ブロック共重合体（A）の含有量が95重量%より多いと、エラストマー組成物の低硬度化が困難であり、50重量%より少ないと、エラストマー組成物の耐熱性が低下する。

また、（A）：（B）＝90：10～60：40の重量比で含有していることが好ましく、85：15～65：35の重量比で含有していることがより好ましい。

## 【0123】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、熱可塑性樹脂を添加してもよい。この熱可塑性樹脂を添加することにより、熱可塑性エラストマー組成物の機械強度等をより向上させることができる。

## 【0124】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、及びポリアミドイミド樹脂等が挙げられる。これらは少なくとも1種用いることができる。ただし、熱可塑性樹脂はこれらに限定されるものではなく、種々の熱可塑性樹脂を用いることができ、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ウレタン系エラスト

10

20

30

40

50

マー、アミド系エラストマー等も用いることができる。

【0125】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は低硬度なものであるが、必要に応じて、各種柔軟性付与剤を添加してもよい。柔軟性付与剤を添加することにより、熱可塑性エラストマー組成物をより低硬度化でき、伸びを大きくできる。また、後述する充填剤を多量に混合できたりするためにより有利となる。

【0126】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、各種充填材を必要に応じて用いてもよい。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、白土、シリカ（ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、カーボンブラック等の補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛及びシラスバルーン等の充填材；石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填材等が挙げられる。

これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。

【0127】

また、シリカの場合は、その表面がオルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカを用いてもよい。

さらに、炭酸カルシウムは、脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、及び、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤等の表面処理剤を用いて、表面処理を施してあるものを用いてもよい。

【0128】

充填材を用いる場合の添加量は、ブロック共重合体（A）と（メタ）アクリル系重合体（B）の合計100重量部に対して、充填材を5～1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのがさらに好ましい。

配合量が5重量部未満の場合には、組成物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000重量部を越えると組成物の作業性が低下することがある。充填材は少なくとも1種用いることができる。

【0129】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性を有し低硬度であることから、加工性の改善や樹脂表面の低摩擦化のために、各種滑剤を必要に応じて用いてもよい。

滑剤としては、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム等の脂肪酸金属塩；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックス等のワックス類；低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィン；ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン；オクタデシルアミン、リン酸アルキル、脂肪酸エステル、エチレンビスステアリルアミド等のアミド系滑剤、4フッ化エチレン樹脂等のフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、シリカ等が挙げられる。これらは少なくとも1種用いることができる。なかでもコスト面や加工性に優れるステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

【0130】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、熱可塑性エラストマーの諸物性の調整を目的として、必要に応じて、上記以外の各種添加剤を添加してもよい。

このような添加剤としては、安定剤、難燃剤、顔料、離型剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤

10

20

30

40

50

、発泡剤、酸化防止剤等が挙げられる。

このような添加物の具体例は、例えば、特公平4 - 69659号公報、特公平7 - 108928号公報、特開昭63 - 254149号公報、特開昭64 - 22904号公報等に記載されている。これらの添加剤は、必要とされる物性や、使用される用途等に応じて、適宜最適なものを選択すればよい。

#### 【0131】

上記安定剤としては、トリフェニルホスファイト、ヒンダードフェノール、ジブチル錫マレエート等の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらは少なくとも1種用いることができる。

上記難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカプロモビフェニル、デカプロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは少なくとも1種用いることができる。

上記顔料としては、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは少なくとも1種用いることができる。

#### 【0132】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は特に限定されず、ブロック共重合体(A)、(メタ)アクリル系重合体(B)、及び必要に応じて用いられる前記各種成分が、均一に混合され得る方法であればいずれも採用できる。

例えば、加熱と混練とを同時に行い得る種々の装置が使用可能であって、攪拌翼を備えた反応容器、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉式混練装置又はバッチ式混練装置、単軸押出機、二軸押出機等の連続式の溶融混練装置が使用できる。

#### 【0133】

前記組成物製造の混練温度は100～300 が好ましく、130～250 がより好ましい。100 より低いと、ブロック共重合体(A)の溶融が不十分となり、(メタ)アクリル系重合体(B)との混練が不均一になる傾向がある。また300 より高いと、ブロック共重合体(A)や(メタ)アクリル系重合体(B)自体が分解する傾向がある。

#### 【0134】

本発明の熱可塑性エラストマーは柔軟性を有し、低硬度であることから、パウダー状やペレット状に製造する場合、ブロッキング防止するために種々の滑剤を塗布してもよい。

滑剤の具体例としては、前記の滑剤や、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミ、アクリル系高分子微粒子等を挙げることができる。これらの群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。コストの点から炭酸カルシウム、タルクが好ましく、特にブロック共重合体(A)におけるメタアクリル系重合体ブロック(a)がメタアクリル酸メチルを主成分として用いた場合には、ポリメタアクリル酸メチル樹脂粉末を滑剤として用いると、滑剤添加による製品物性の影響がほとんど考えられないことから好ましい。

#### 【0135】

本発明においてパウダーやペレットに滑剤を付与する方法としては、滑剤なしにパウダーやペレットを製造し、得られたパウダーやペレットに滑剤を塗布してもよいし、パウダーやペレット製造工程時に同時に塗布してもよい。

滑剤なしにペレットを製造し、得られたペレットに滑剤を塗布する手法としては、滑剤を含有する溶剤中に重合体ペレットを分散させる方法や、ペレットに滑剤を含有する溶剤を噴霧する用法や、ペレット及び滑剤を直接混合する方法等が挙げられる。また、ペレット製造工程時に同時に塗布する方法としては、例えば、アンダーウォーターカット方式やストランドカット方式等が挙げられる。アンダーウォーターカット方式によるペレット製造においては、ダイス及びカッター近傍のペレットのブロッキングを防止することが必要な場合がある。この場合、重合体のカットが循環冷却水中で行われるため、この循環冷却水中に滑剤を1種又は2種以上を添加することよりブロッキング性を改善できる。また、ストランドカット方式では、ダイスから払い出された樹脂は高温であり、ストランドを水相

10

20

30

40

50

にて冷却し、樹脂を固化させた後カッティングする方法が一般的であるが、その水相中に予め滑剤を添加、分散させておき、ストランドを水相中に浸漬させることにより表面に滑剤を付着させることでペレットのブロッキング防止効果を発現することも可能である。

【0136】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成形方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形等によって熔融成形できる。

【0137】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度で柔軟性を有しながら、機械特性、耐油性、耐熱性、圧縮永久歪み特性に優れているため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体等の密封用材、CDダンパー、建築用ダンパー、自動車、車両、家電製品向け制振材等の制振材、防振材、自動車内装材、クッション材、日用品、電気部品、電子部品、スポーツ部材、グリップ又は緩衝材、電線被覆材、包装材、シート、フィルム材料、粘着剤のベースポリマー、樹脂改質剤、各種容器、文具部品等として有効に使用することができる。

10

【発明の効果】

【0138】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度で柔軟性を有し、また、機械特性、耐油性、耐熱性、圧縮永久歪み特性に優れているため、低硬度な高分子材料として、各種用途に好適に用いることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0139】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例におけるBA、EA、MEA、MMA、TBMAは、それぞれ、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸t-ブチルを表す。また、coはランダム共重合を、bはブロック共重合を意味する。

【0140】

なお、分子量の測定、酸無水物基変換及び酸変換の分析は下記の方法により行った。

30

(分子量)

本実施例に示すブロック共重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(B)の分子量は、クロロホルムを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用した、GPC分析装置(システム:ウォーターズ(Waters)社製のGPCシステム、カラム:昭和電工株式会社製のShodex K-804(ポリスチレンゲル))で測定し、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0141】

(酸無水物基変換及び酸変換分析)

ブロック共重合体の酸無水物基変換反応の確認は、赤外スペクトル(株式会社島津製作所製、FTIR-8100)、及び核磁気共鳴(BRUKER社製、AM400)を用いて行った。

40

なお、核磁気共鳴分析の際、カルボン酸エステル構造のブロック体は、重クロロホルムを測定溶媒として分析を行い、酸無水物型構造のブロック体及びカルボン酸型ブロック体は、重アセトン測定溶剤として分析を行った。

【0142】

製造例1: MMA-B A-MMA(BA/MMA=70/30重量%)型ブロック共重合体(以下、MBAMと略称する)の合成

5Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、臭化銅11.3g(78.5ミリモル)を量り取り、アセトニトリル(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)180mLを加えた。70℃で5分間加熱攪拌した後、再び室温まで冷却し

50

、開始剤 2, 5 - ジブプロモアジピン酸ジエチル 5.7 g (15.7 ミリモル)、アクリル酸 n - ブチル 804.6 g (900.0 mL) を加えた。80 で加熱攪拌し、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン (以下トリアミンともいう) 1.6 mL (7.9 ミリモル) を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 0.2 mL を抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりアクリル酸 n - ブチルの転化率を決定した。トリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。

アクリル酸 n - ブチルの転化率が 95% の時点で、メタアクリル酸メチル 345.7 g (369.3 mL)、塩化銅 7.8 g (78.5 ミリモル)、トリアミン 1.6 mL (7.9 ミリモル)、トルエン (モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの) 1107.9 mL を加えた。同様にして、メタアクリル酸メチルの転化率を決定した。

メタアクリル酸メチルの転化率が 85%、アクリル酸 n - ブチルの転化率が 98% の時点で、トルエン 1500 mL を加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。反応中、常に重合溶液は緑色であった。

#### 【0143】

反応溶液をトルエン 4000 mL で希釈し、p - トルエンスルホン酸一水和物 22.1 g を加えて室温で 3 時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いた後、ポリマー溶液に、吸着剤キョーワード 500 SH (協和化学工業株式会社製) を 9.7 g 加えて、室温でさらに 3 時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤及び残存モノマーを除き、目的の MBAM を得た。

得られた MBAM の GPC 分析を行ったところ、数平均分子量  $M_n$  が 105300、分子量分布  $M_w / M_n$  が 1.38 であった。また NMR による組成分析を行ったところ、BA / MMA = 70 / 30 (重量%) であった。

#### 【0144】

製造例 2 : 酸無水物基含有ブロック共重合体 (以下、20AN3A6 と略称する) の合成 20AN3A6 は、20AN3A6 の前駆体である (MMA - co - TBMA) - b - (BA - co - EA - co - MEA) - b - (MMA - co - TBMA) [なお MMA / TBMA = 80 / 20 mol%、(BA - co - EA - co - MEA) / (MMA - co - TBMA) = 60 / 40 重量%] 型ブロック共重合体 (以下 20T3A6 と記載する) を合成した後、酸無水物基に変換することにより得た。

#### 【0145】

500 L 反応機に臭化第一銅 851.5 g (5.84 モル) を仕込み、反応機内を窒素置換した。アセトニトリル 7056 g 及び BA 8046 g を予め混合しておいた溶液を、反応機内を減圧にした状態で仕込み、68 に昇温して 30 分間攪拌した。その後、BA 14589 g、EA 22226.9 g、MEA 13789.9 g 及び酢酸ブチル 1111.3 g の混合溶液、ならびに 2, 5 - ジブプロモアジピン酸ジエチル 427.4 g をアセトニトリル 2826 g に溶解させた溶液を仕込み、85 に昇温しつつ、さらに 30 分間攪拌を行った。トリアミン 102.9 g を加えて、第一ブロックとなる BA / EA / MEA の共重合を開始した。

転化率が 95% に到達したところで、トルエン 96202.9 g、塩化第一銅 587.7 g、MMA 30513.5 g、TBMA 10834.2 g を仕込み、トリアミン 102.9 g を加えて、第二ブロックとなる MMA と TBMA の共重合を開始した。

転化率が 60% に到達したところで、トルエン 69280 g を加えて反応溶液を希釈すると共に、反応機を冷却して重合を停止させた。得られたブロック共重合体の GPC 分析を行ったところ、数平均分子量  $M_n$  が 107400、分子量分布  $M_w / M_n$  が 1.28 であった。

得られたブロック共重合体溶液に対しトルエンを加えて、重合体濃度を 24 重量% になるよう調整し、さらに p - トルエンスルホン酸を 847 g 加え、反応機内を窒素置換し、室温で 3 時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が無色透明になっていることを確認して反応を停止させた。その後溶液を払い出し、固液分離を行って固形分を除去した。こ

10

20

30

40

50

のブロック共重合体溶液50Lに対し、キョーワード500SHを827g加え、反応機内を窒素置換し、室温で3時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して反応を停止させた。その後溶液を払い出し、固液分離を行って吸着剤を除去した。

#### 【0146】

前記重合体溶液をベント口付き蒸発機に供給し、溶媒及び未反応モノマーの蒸発を行うことで重合体を単離した。蒸発機の胴部ジャケット及びスクリーは180に温度調節し、蒸発機内部は真空ポンプにより約0.01MPa以下の減圧状態を保持した。このようにして20T3A6のペレットを得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体20T3A6のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが108240、分子量分布Mw/Mnが1.49であった。

10

#### 【0147】

得られた20T3A6のペレットを、TEX44押出機(スクリー径44mm、L/D42.25、日本製鋼所株式会社製)にて、すべてのブロックを240、スクリー回転数を150rpm、吐出量を20kg/hrに設定し、押し出し処理を行うことで、酸無水物基含有ブロック共重合体(以下20AN3A6)を得た。

t-ブチルエステル部位の無水カルボン酸及びカルボン酸への変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)及び $^{13}\text{C}$ -NMR(核磁気共鳴スペクトル)により確認できた。すなわち、IRでは、変換後には $1800\text{cm}^{-1}$ あたりに酸無水物基に由来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認できた。 $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ )-NMRでは、変換後にはt-ブチル基のメチン炭素由来の82ppmのシグナルと、メチル炭素由来の28ppmシグナルが消失し、新たにカルボン酸のカルボキシル炭素由来の176~179ppm(m)のシグナルと、カルボン酸無水物のカルボキシル炭素由来の172~173ppm(m)のシグナルが出現することから確認できた。

20

酸無水物基を有する単量体、カルボキシル基を有する単量体は、得られたブロック共重合体中にそれぞれ、1重量%、7重量%であった。それぞれの含有量は $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR分析により求めた。

#### 【0148】

製造例3:BA-MMA(BA/MMA=80/20重量%)型ブロック共重合体(以下、BAMと略称する)の合成

30

500mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、臭化銅1.13g(7.85ミリモル)を量り取り、アセトニトリル(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)15mLを加えた。70で5分間加熱攪拌した後、再び室温まで冷却し、開始剤2-ブロモプロピオン酸メチル0.448g(2.68ミリモル)、アクリル酸n-ブチル80.5gを加えた。80で加熱攪拌し、配位子トリアミン0.28mL(1.3ミリモル)を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約0.2mLを抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりアクリル酸n-ブチルの転化率を決定した。トリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。

アクリル酸n-ブチルの転化率が95%の時点で、メタアクリル酸メチル23.4g、塩化銅0.78g(7.84ミリモル)、トリアミン0.28mL(1.3ミリモル)、トルエン(窒素バブリングしたもの)75mLを加えた。同様にして、メタアクリル酸メチルの転化率を決定した。

40

メタアクリル酸メチルの転化率が85%、アクリル酸n-ブチルの転化率が98%の時点で、トルエン450mLを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。反応中、常に重合溶液は緑色であった。

#### 【0149】

反応溶液をトルエン400mLで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物2.21gを加えて室温で3時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いた後、ポリマー溶液に吸着剤キョーワード500SHを1.0g加えて、室温でさらに3時間攪拌した。

50

桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤及び残存モノマーを除き、目的のBAMを得た。

得られたBAMのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが50950、分子量分布Mw/Mnが1.41であった。またNMRによる組成分析を行ったところ、BA/MA = 79/21(重量%)であった。

#### 【0150】

製造例4：末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体(以下、3Aと略称する)の合成

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機に、臭化銅1.11kgを仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル5.0kgを加え、ジャケットに温水を通水し、70  
10  
で15分間攪拌した。これにBA6.6kg、EA9.5kg、アクリル酸メトキシエチル7.8kg及び2,5-ジブプロモアジピン酸ジエチル3.09kgとアセトニトリル5.0kgの混合物を加え、さらに70で30分程度攪拌した。これにトリアミンを加え、反応を開始した。反応途中トリアミンを適宜添加し、内温70から80程度で重合を行った。重合工程で使用したトリアミン総量は45gであった。反応開始から4時間後に、80で減圧下、加熱攪拌することにより、未反応のモノマー、アセトニトリルを脱揮した。濃縮物にアセトニトリル29.9kg、1,7-オクタジエン28.4kg、トリアミン44.6gを添加して6時間攪拌を続けた。混合物を80で減圧下、加熱攪拌することにより、アセトニトリル、未反応の1,7-オクタジエンを脱揮させ、濃縮した。濃縮物にトルエン120kgを加え、重合体を溶解させた。重合体混合物中の固体銅をバグフィルター(HAYWARD製、公称濾布孔径1µm)によりろ過した。ろ液に吸着剤としてのキョーワード500SH(協和化学工業株式会社製：共重合体100重量部に対して2重量部)、キョーワード700SL(協和化学工業株式会社製：共重合体100重量部に対して2重量部)を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)で120、2時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、共重合体を得た。共重合体を180で12時間加熱脱揮(減圧度10torr以下)することにより共重合体中からBr基を脱離させた。

#### 【0151】

共重合体に、トルエン(共重合体100重量部に対して100重量部)、キョーワード500SH(共重合体100重量部に対して2重量部)、キョーワード700SL(共重合体100重量部に対して2重量部)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(irganox  
30  
x1010；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、0.05重量部)を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)で、130で4時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、アルケニル基末端共重合体3Aを得た。

3Aの数平均分子量は18000、分子量分布は1.1であった。共重合体1分子当たり導入された平均のアルケニル基の数を<sup>1</sup>H-NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

#### 【0152】

実施例1

製造例1で製造したMBAM及び製造例3で製造したBAM、irganox1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)を表1に示した割合で用い、190に設定したラボプラストミル50C150(ブレード形状：ローラー形R60、東洋精機株式会社製)を用いて、10分間溶融混練し、熱可塑性エラストマーを得た。

得られた熱可塑性エラストマーを、設定温度190で熱プレス(株式会社神藤金属工業所製、圧縮成形機NSF-50)成形し、直径30mm及び厚さ12mmの円筒状の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定した。また、同様に設定温度190で熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状の成形体を得た。これらのシートにて機械強度を測定した。

#### 【0153】

実施例2、比較例1~3

10

20

30

40

50

使用した原料を表 1 に示す成分及び量に変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、熱可塑性エラストマー及びその成形体を得た。

また、表 1 において、酸化防止剤としてイルガノックス 1010 (チバ・スペシャリティエー・ケミカルズ(株)製)を、可塑剤としてエポキシ化大豆油 O-130P (旭電化工業株式会社製)を使用した。さらに、表 1 での各成分の配合量は重量部である。

【0154】

上記実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 3 で得られた熱可塑性エラストマーについて、外観、硬度、機械強度、圧縮永久歪みを以下のようにして測定し、その結果を表 1 に示した。

【0155】

(外観)

目視観察により、外観(透明性)を評価した。

(硬度)

硬度は、JIS K 6253 に従い、円柱型成形体(直径 30 mm、厚さ 12 mm)を試験片とし、23℃、相対湿度 50 ± 5% における硬度(直後、JIS-A; タイプ A デュロメーターを用い、加圧面が密着してから直後の読み)を測定した。

【0156】

(機械強度)

破断強度(MPa)及び弾性率は、JIS K 7113 に記載の方法に準用して、島津製作所製のオートグラフ AG-10TB 形を用い、23℃にて 500 mm/分の試験速度で測定した。測定は n = 3 にて行い、試験片が破断したときの強度(MPa)と伸び(%)の値の平均値を採用した。なお、試験片は 2(1/3)号形の形状にて、厚さが約 2 mm 厚のものを用い、原則として、試験前に温度 23 ± 2℃、相対湿度 50 ± 5% で 48 時間以上状態調節したものをを用いた。

【0157】

(圧縮永久歪み)

圧縮永久歪みは、JIS K 6301 に準拠し、円柱型成形体(直径 30 mm、厚さ 12 mm)を圧縮率 25% の条件で 100℃ で 22 時間保持し、室温で 30 分間放置した後、23 ± 2℃ で成形体の厚みを測定し、歪みの残留度を計算した。すなわち、圧縮永久歪み 0% で歪みが全部回復し、圧縮永久歪み 100% で歪みが全く回復しないことに相当する。

【0158】

10

20

30

【表 1】

配合		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
ブロック共重合体(A)	MBAM	70		100		42
	20AN3A6		83		100	42
(メタ)アクリル系重合体(B)	BAM	30				
	3A		17			
酸化防止剤	Irganox1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
可塑剤	O-130P					16
外観	(目視)	透明	透明	透明	透明	粘土状 (測定 でき ず)
硬度	JIS A	14	32	21	83	
破断強度	(MPa)	5.7	7.9	6.9	14.2	
破断伸び	(%)	317	332	312	208	
弾性率	(MPa)	0.38	0.67	0.36	10.4	
圧縮永久歪み(%)	70°C、22時間	38		72		
	100°C、22時間		60		90	

10

20

## 【0159】

表 1 より、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度でありながら、通常の可塑剤では達成が困難な良好な耐熱性も確保可能な組成物であることが認められた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0160】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度で柔軟性を有し、また、機械特性、耐油性、耐熱性、圧縮永久歪み特性に優れているため、低硬度な高分子材料として、各種用途に好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-323072(JP,A)  
国際公開第2004/013192(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 53/00  
C08F 297/06  
C08L 33/00