

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-131663

(P2006-131663A)

(43) 公開日 平成18年5月25日(2006.5.25)

(51) Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

F I

C08F 8/00

テーマコード (参考)

4J100

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2004-319113 (P2004-319113)

(22) 出願日 平成16年11月2日 (2004.11.2)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂

(74) 代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 加藤 学

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー

(57) 【要約】

【課題】優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度に優れる熱可塑性エラストマーの提供。

【解決手段】カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位における架橋が、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により形成されてなる熱可塑性エラストマー。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 つの結合により架橋することができる熱可塑性エラストマー。

## 【請求項 2】

カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位における架橋が、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 つの結合により形成されてなる熱可塑性エラストマー。

10

## 【請求項 3】

前記水素結合性架橋部位を含有する側鎖が、下記式 (1) で表される構造を含有する請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化 1】



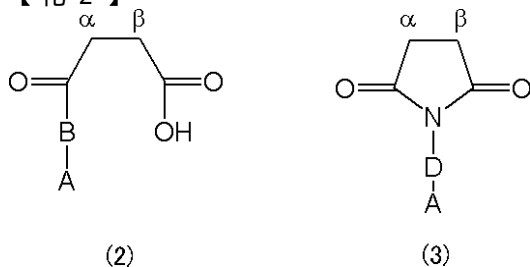
20

(式中、A は含窒素複素環であり、B は単結合；酸素原子、アミノ基 NR (R は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

## 【請求項 4】

前記水素結合性架橋部位を含有する側鎖が、位または位で主鎖に結合する下記式 (2) または (3) で表される構造を含有する請求項 3 に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化 2】



30

(式中、A は含窒素複素環であり、B および D はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 NR (R は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。)

## 【請求項 5】

前記含窒素複素環が、5 または 6 員環である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

40

## 【請求項 6】

前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、イミダゾール環またはヒダントイン環である請求項 5 に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【請求項 7】

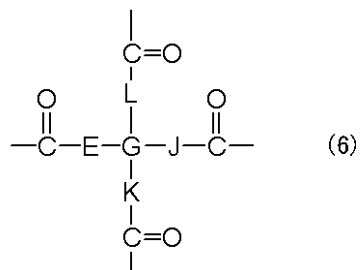
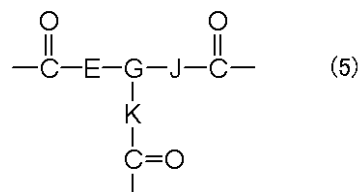
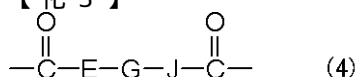
前記共有結合性架橋部位における架橋が、第三級アミノ基を含有する請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

## 【請求項 8】

前記共有結合性架橋部位における架橋が、下記式 (4) ~ (6) のいずれかで表される構造を少なくとも 1 つ含有する請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

50

## 【化 3】



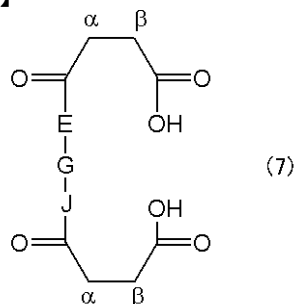
10

(式中、E、J、KおよびLはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Gは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでもよく、分岐していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。)

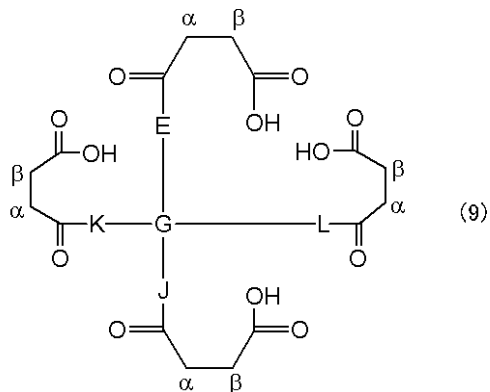
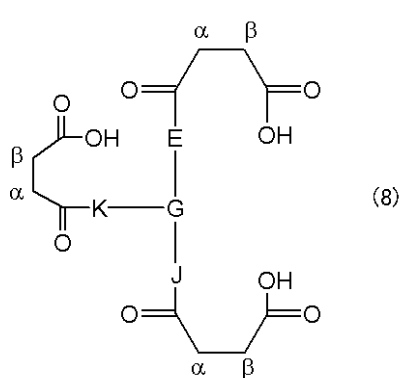
## 【請求項 9】

前記共有結合性架橋部位における架橋が、位または位で主鎖に結合する下記式(7)～(9)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有する請求項8に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化 4】



20



30

(式中、E、J、KおよびLはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Gは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでもよく、分岐していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。)

40

## 【請求項 10】

前記式(4)～(9)中のいずれかのGが、第三級アミノ基を含有する請求項8または9に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【請求項 11】

前記共有結合性架橋部位における架橋が、環状酸無水物基と、水酸基あるいはアミノ基および/またはイミノ基との反応により形成される請求項2～10のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

50

## 【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に関し、詳しくは、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる特性（以下、「リサイクル性」という場合がある。）を有する熱可塑性エラストマーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。架橋ゴム（加硫ゴム）は、高分子物質と架橋剤（加硫剤）とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のため再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形等を含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせず、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶の樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化または融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

## 【0003】

かかる課題に対し、本発明者は先に、カルボニル基含有基と複素環アミン含有基とを側鎖に有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーが、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができることを提案している（特許文献1参照。）。

## 【0004】

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は高く、さらに高い引張強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

## 【0005】

【特許文献1】特開2000-169527号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載する熱可塑性エラストマーは、充填剤等を配合しても組成物としての機械的強度が十分ではない場合があった。

## 【0007】

したがって、本発明は、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度に優れる熱可塑性エラストマーを提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

そこで、本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定の構造を含有する側鎖を有する熱可塑性エラストマーが、リサイクル性を良好に保持し、機械的強度、特に引張強度等の物性にも優れることを見出し、本発明を達成するに至った。すなわち、本発明は、下記（I）～（XI）に記載の熱可塑性エラストマーを提供する。

## 【0009】

（I）カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋することができる熱可塑性エラストマー。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

( I I ) カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位における架橋が、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 つの結合により形成されてなる熱可塑性エラストマー。

## 【 0 0 1 1 】

( I I I ) 上記水素結合性架橋部位を含有する側鎖が、下記式 ( 1 ) で表される構造を含有する上記 ( I ) または ( I I ) に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【 0 0 1 2 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 1 3 】

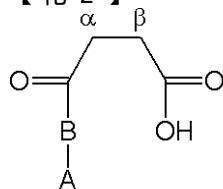
( 式中、A は含窒素複素環であり、B は単結合；酸素原子、アミノ基 N R ( R は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。 ) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。 )

## 【 0 0 1 4 】

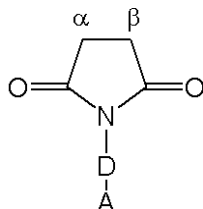
( I V ) 上記水素結合性架橋部位を含有する側鎖が、 位または 位で主鎖に結合する下記式 ( 2 ) または ( 3 ) で表される構造を含有する上記 ( I I I ) に記載の熱可塑性エ

## 【 0 0 1 5 】

## 【 化 2 】



(2)



(3)

## 【 0 0 1 6 】

( 式中、A は含窒素複素環であり、B および D はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基 N R ( R は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。 ) またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。 )

## 【 0 0 1 7 】

( V ) 上記含窒素複素環が、5 または 6 員環である上記 ( I ) ~ ( I V ) のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

## 【 0 0 1 8 】

( V I ) 上記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、イミダゾール環またはヒダントイン環である上記 ( V ) に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【 0 0 1 9 】

( V I I ) 上記共有結合性架橋部位における架橋が、第三級アミノ基 ( - N = ) を含有する上記 ( I I ) ~ ( V I ) のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

## 【 0 0 2 0 】

( V I I I ) 上記共有結合性架橋部位における架橋が、下記式 ( 4 ) ~ ( 6 ) のいずれかで表される構造を少なくとも 1 つ含有する上記 ( I I ) ~ ( V I I ) のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

## 【 0 0 2 1 】

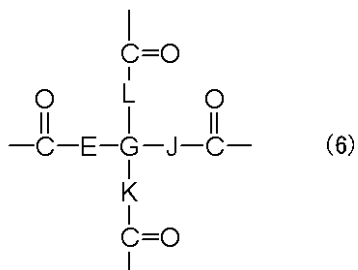
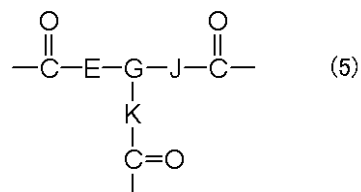
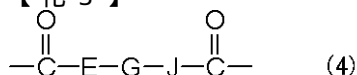
10

20

30

40

## 【化 3】



## 【0022】

10

(式中、E、J、KおよびLはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Gは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでもよく、分岐していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。)

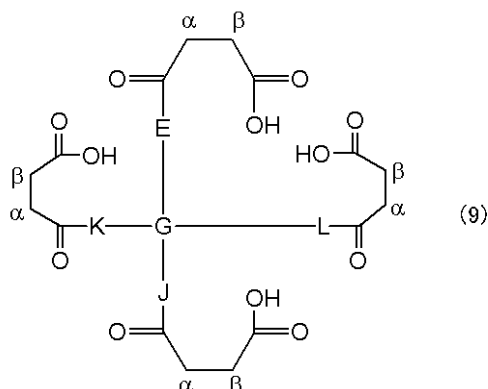
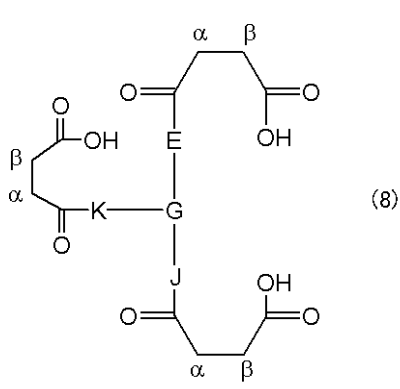
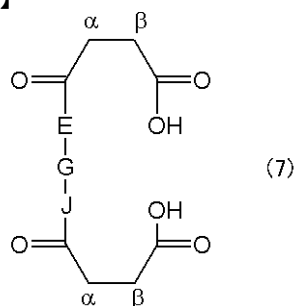
## 【0023】

(IX) 上記共有結合性架橋部位における架橋が、位または位で主鎖に結合する下記式(7)～(9)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有する上記(VIII)に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【0024】

## 【化 4】

20



30

## 【0025】

40

(式中、E、J、KおよびLはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Gは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでもよく、分岐していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。)

## 【0026】

(X) 上記式(4)～(9)中のいずれかのGが、第三級アミノ基を含有する上記(VII)または(IX)に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【0027】

(XI) 上記共有結合性架橋部位における架橋が、環状酸無水物基と、水酸基あるいはアミノ基および/またはイミノ基との反応により形成される上記(II)～(X)のいずれ

50

れかに記載の熱可塑性エラストマー。

【発明の効果】

【0028】

以下に説明するように、本発明によれば、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度に優れる熱可塑性エラストマーを提供することができるため有用である。また、この熱可塑性エラストマーを含有する組成物も同様の効果を奏し、その価値も極めて高いため非常に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下に、本発明について詳細に説明する。

10

本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーは、カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋することができる熱可塑性エラストマーであり、後述する第2の態様に係る熱可塑性エラストマーを得るための前駆体となるものである。すなわち、本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーは、後述する共有結合を生成する化合物との反応により第2の態様に係る熱可塑性エラストマーを生成しうるものである。

また、本発明の第2の態様に係る熱可塑性エラストマーは、カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有し、該共有結合性架橋部位において、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋が形成されてなる熱可塑性エラストマーである。

20

以下、単に「本発明の熱可塑性エラストマー」というときは、特に断りのない限り上述した第1および第2の両態様に係る熱可塑性エラストマーを示す。

【0030】

本発明の第2の態様に係る熱可塑性エラストマーが、優れたリサイクル性を保持し、また機械的強度に優れる理由は、詳細には明らかではないが、発明者は、以下のように考えている。

熱可塑性エラストマーの側鎖としてカルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有することで、カルボニル含有基と含窒素複素環との水素結合（相互作用）以外に、共有結合性架橋部位における共有結合による架橋も形成しているため、優れたリサイクル性を保持しつつ、機械的強度が向上すると考えられる。

30

【0031】

本発明の熱可塑性エラストマーは、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーに、カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有する。

本発明において、「側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。

また、「カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常、炭素原子）に、水素結合性架橋部位としてカルボニル含有基および含窒素複素環が化学的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味し、「共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常、炭素原子）に、共有結合性架橋部位（後述するアミノ基含有化合物等の「共有結合を生成する化合物」と反応することで、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合を生起しうる官能基）が化学的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味する。

40

【0032】

本発明の熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に公知

50

の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温（ 25 ）以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されない。

このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1, 2 - ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル - ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン - プロピレン - ジエンゴム（EPDM）などのジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物；エチレン - プロピレンゴム（EPM）、エチレン - アクリルゴム（AEM）、エチレン - ブテンゴム（EBM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンゴム、ポリプロピレンゴムなどのオレフィン系ゴム；エピクロロヒドリンゴム；多硫化ゴム；シリコンゴム；ウレタンゴム；等が挙げられる。

10

#### 【0033】

また、上記エラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマーであってもよく、その具体例としては、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（例えば、SBS、SIS、SEBS等）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

#### 【0034】

さらに、上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよく、その分子量は特に限定されず、本発明の熱可塑性エラストマーおよびそれを含有する組成物（以下、これらをまとめて「本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）」という場合がある。）が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される物性等に応じて適宜選択することができる。

20

本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）を加熱（脱架橋）した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1, 000 ~ 100, 000であることが好ましく、1, 000 ~ 50, 000程度であることが特に好ましい。

一方、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエン

30

ゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100, 000以上であることが好ましく、500, 000 ~ 1, 500, 000程度であることが特に好ましい。

本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエションクロマトグラフィー（Gel permeation chromatography（GPC））により測定した重量平均分子量（ポリスチレン換算）である。測定にはテトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用いるのが好ましい。

#### 【0035】

本発明においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の各エラストマー性ポリマー同士の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される

40

物性等に応じて任意の比率とすることができる。

また、上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点は、上述したように25 以下であることが好ましく、該エラストマー性ポリマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の該エラストマー性ポリマーを混合して用いる場合は、ガラス転移点の少なくとも1つは25 以下であることが好ましい。上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点がこの範囲であれば、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

本発明において、ガラス転移点は、示差走査熱量測定（DSC - Differential Scanning Calorimetry）により測定したガラス転移点である。昇温速度は10 /minにするのが好ましい。

50



## 【0036】

このようなエラストマー性ポリマーは、天然ゴム（NR）、イソブレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）などのジエン系ゴム；エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-アクリルゴム（AEM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）などのオレフィン系ゴム；であることが、ガラス転移点が25以下であり、得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。また、オレフィン系ゴムを用いると得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）が架橋した時の引張強度が向上し、二重結合が存在しないため組成物の劣化が抑制される。

10

## 【0037】

本発明においては、上記スチレン-ブタジエンゴム（SBR）の結合スチレン量、水添エラストマー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される物性等に応じて任意の比率に調整することができる。

また、上記エラストマー性ポリマーの主鎖として、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、エチレン-アクリルゴム（AEM）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）を用いる場合、そのエチレン含有量は、好ましくは10～90モル%であり、より好ましくは40～90モル%である。エチレン含有量がこの範囲であれば、熱可塑性エラストマー（組成物）としたときの圧縮永久歪、機械的強度、特に引張強度に優れるため好ましい。

20

## 【0038】

本発明の熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーに、カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖と、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖とを有する。

以下に、それぞれの側鎖について詳述する。

## 【0039】

<水素結合性架橋部位を含有する側鎖>

水素結合性架橋部位を含有する側鎖は、カルボニル含有基および含窒素複素環を有する側鎖であれば特に限定されない。

30

上記カルボニル含有基は、カルボニル基を含むものであれば特に限定されず、その具体例としては、アミド、エステル、イミド、カルボキシ基、カルボニル基等が挙げられる。このような基を導入しうる化合物は特に限定されず、その具体例としては、ケトン、カルボン酸およびその誘導体等が挙げられる。

カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、該炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族等のいずれであってもよい。また、カルボン酸誘導体としては、具体的には、例えば、カルボン酸無水物、アミノ酸、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）、エステル、アミノ酸、ケトン、アミド類、イミド類、ジカルボン酸およびそのモノエステル等が挙げられる。

## 【0040】

カルボン酸およびその誘導体等としては、具体的には、例えば、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有するこれらのカルボン酸；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物；マレイン酸エステル、マロン酸エステル、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル；フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル；キノン、アントラキノン、ナフトキノンなどのケトン；グリシン、チロシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リシン、アスパラギン酸、グルタ

40

50

ミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N - ( p - アミノベンゾイル ) - - アラニンなどのアミノ酸；マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5 - ヒドロキシバレリアミド、N - アセチルエタノールアミン、N , N - ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マロンアミド、シクロセリン、4 - アセトアミドフェノール、p - アセトアミド安息香酸などのアミド類；マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類；等が挙げられる。

これらのうち、カルボニル基（カルボニル含有基）を導入しうる化合物として、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物であることが好ましく、無水マレイン酸であることが特に好ましい。

#### 【0041】

10

また、熱可塑性エラストマーの側鎖に有する含窒素複素環は、直接または有機基を介して主鎖に導入される。

上記含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば複素環内に窒素原子以外のヘテロ原子、例えば、イオウ原子、酸素原子、リン原子等を有するものでも用いることができる。ここで、複素環化合物を用いるのは、複素環構造を有すると架橋を形成する水素結合が強くなり、得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）の引張強度が向上するためである。

また、上記含窒素複素環は置換基を有していてもよく、該置換基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、（イソ）プロポキシ基などのアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子からなる基；シアノ基；アミノ基；芳香族炭化水素基；エステル基；エーテル基；アシル基；チオエーテル基；等が挙げられ、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの置換基の置換位置は特に限定されず、置換基数も限定されない。

20

さらに、上記含窒素複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）の引張強度がより高くなり、機械的強度がより向上するため好ましい。

#### 【0042】

上記含窒素複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。

このような含窒素複素環としては、具体的には、例えば、ピロロリン、ピロリドン、オキシインドール（2 - オキシインドール）、インドキシル（3 - オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、- イソインジゴ、モノボルフィリン、ジボルフィリン、トリボルフィリン、アザボルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロボルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシンおよびこれらの誘導体等が挙げられる。これらのうち、特に含窒素5員環については、下記の化合物、下記式（10）で表されるトリアゾール誘導体および下記式（11）で表されるイミダゾール誘導体が好ましく例示される。また、これらは上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

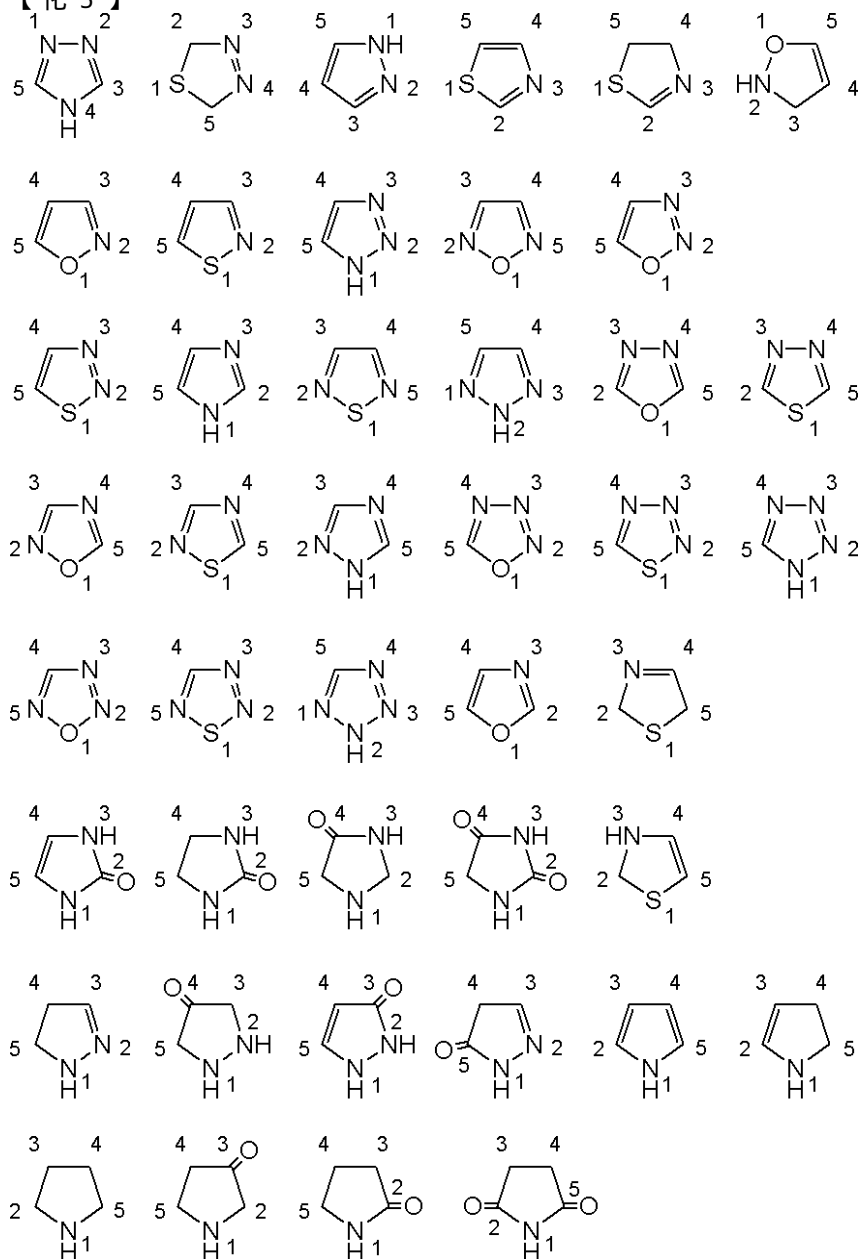
30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

## 【 化 5 】



10

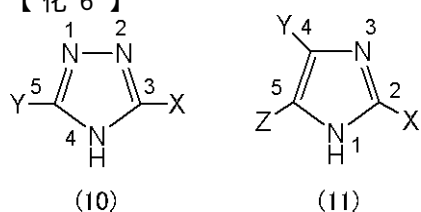
20

30

40

## 【 0 0 4 4 】

## 【 化 6 】



(10)

(11)

## 【 0 0 4 5 】

式中、置換基 X、Y、Z は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基またはアミノ基である。なお、上記式 (10) 中の X および Y のいずれか一方は水素原子ではなく、同様に、上記式 (11) 中の X、Y および Z の少なくとも 1 つは水素原子ではない。

このような置換基 X、Y、Z としては、水素原子、アミノ基以外に、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基

50

、ステアリル基などの直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基、1 - メチルブチル基、1 - メチルヘブチル基、2 - エチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基（o - 、m - 、p - ）、ジメチルフェニル基、メシチル基などのアリール基；等が挙げられる。

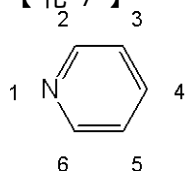
これらのうち、アルキル基、特に、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、2 - エチルヘキシル基であることが、得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）の加工性が良好となるため好ましい。

【0046】

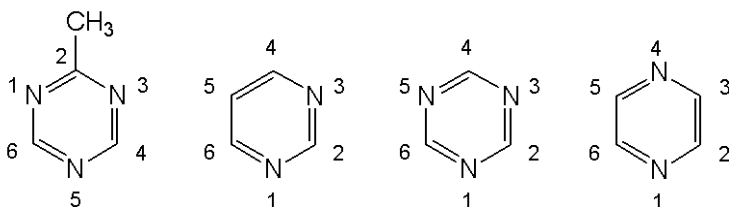
また、含窒素6員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらについても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

【0047】

【化7】



10



20

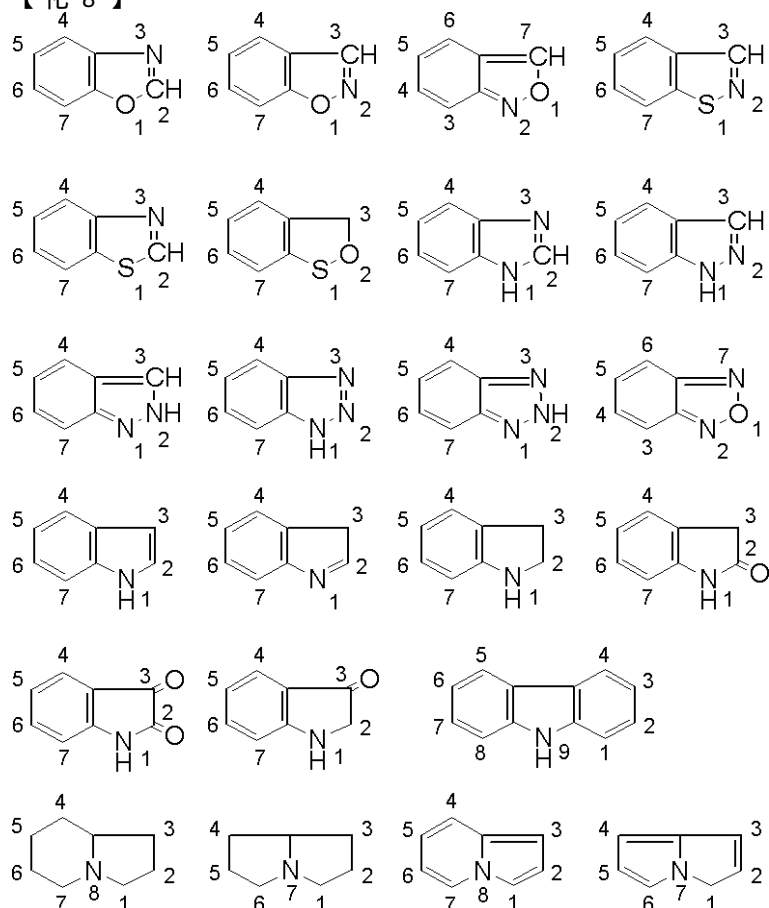
【0048】

また、上記含窒素複素環とベンゼン環または含窒素複素環同士が縮合したものも用いることができ、具体的には、下記の縮合環が好適に例示される。これらの縮合環についても上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素原子が付加または脱離されたものであってもよい。

【0049】

30

## 【化 8】



10

20

## 【0050】

このような含窒素複素環のうち、トリアゾール環、ピリジン環、チアジアゾール環、イミダゾール環およびヒダントイン環であることが、得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）のリサイクル性、圧縮永久歪、硬度および機械的強度、特に引張強度に優れるため好ましい。

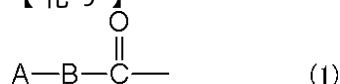
30

## 【0051】

本発明の熱可塑性エラストマーは、上記カルボニル含有基および上記含窒素複素環を、互いに独立の側鎖として主鎖に導入していてもよいが、上記カルボニル含有基と上記含窒素複素環とが互いに異なる基を介して結合した1つの側鎖として主鎖に導入しているのが好ましく、下記式（1）で表される1つの側鎖として主鎖に導入しているのがより好ましい。

## 【0052】

## 【化 9】



(I)

40

## 【0053】

式中、Aは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、アミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

## 【0054】

ここで、含窒素複素環Aは、具体的には、上記で例示した含窒素複素環が挙げられる。また、置換基Bとしては、具体的には、例えば、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基）；これらの原子または基を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基；これらの原子または基を末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基（アルキレンオキシ

50

基、例えば、 $-O-CH_2CH_2-$ 基）、アルキレンアミノ基（例えば、 $-NH-CH_2CH_2-$ 基等）またはアルキレンチオエーテル基（アルキレンチオ基、例えば、 $-S-CH_2CH_2-$ 基）；これらを末端に有する、炭素数 1 ~ 20 のアラルキレンエーテル基（アラルキレンオキシ基）、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基；等が挙げられる。

#### 【0055】

ここで、上記アミノ基  $NR$  の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

上記置換基 B の酸素原子、イオウ原子およびアミノ基  $NR$  ；ならびに；これらの原子または基を末端に有する炭素数 1 ~ 20 の、アルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基、アルキレンチオエーテル基、または、アラルキレンエーテル基、アラルキレンアミノ基、アラルキレンチオエーテル基等の酸素原子、アミノ基  $NR$  およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わせられ共役系のエステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成することが好ましい。

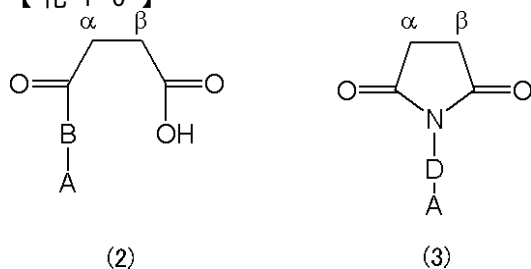
これらのうち、置換基 B は、共役系を形成する、酸素原子、イオウ原子またはアミノ基；これらの原子または基を末端に有する、炭素数 1 ~ 20 のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基であることが好ましく、アミノ基（ $NH$ ）、アルキレンアミノ基（ $-NH-CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2CH_2CH_2-$ 基）、アルキレンエーテル基（ $-O-CH_2-$ 基、 $-O-CH_2CH_2-$ 基、 $-O-CH_2CH_2CH_2-$ 基）であることが特に好ましい。

#### 【0056】

上記カルボニル含有基と上記含窒素複素環は、下記式（2）または（3）で表される 1 つの側鎖として、その 位または 位で上記ポリマー主鎖に導入されることがより好ましい。

#### 【0057】

##### 【化 10】



#### 【0058】

式中、A は含窒素複素環であり、B および D はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基  $NR$ （R は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基である。

#### 【0059】

ここで、含窒素複素環 A は上記式（1）の含窒素複素環 A と基本的に同様であり、置換基 B および D はそれぞれ独立に、上記式（1）の置換基 B と基本的に同様である。

ただし、上記式（3）における置換基 D は、上記式（1）の置換基 B で例示したもののうち、単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基またはアラルキレン基の共役系を形成するものであることが好ましく、単結合であることが特に好ましい。すなわち、上記式（3）のイミド窒素と共に、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成することが好ましく、上記式（3）のイミド窒素に含窒素複素環が直接結合する（単結合）ことが特に好ましい。具体的には、上記置換基 D としては、単結合；上記した酸素原子、イオウ原子またはアミノ基を末端に有する炭素数 1 ~ 20 のアルキレンエーテルまたはアラルキレンエーテル基等；異性体を含む、メチレン基、エチレ

ン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、フェニレン基、キシリレン基等が挙げられる。

#### 【0060】

上記熱可塑性エラストマーに有する上記カルボニル含有基と上記含窒素複素環との割合は特に限定されず、2:1(上記式(3)のイミド構造等の場合は1:1)であると相補的な相互作用を形成しやすくなり、また、容易に製造できるため好ましい。

#### 【0061】

このようなカルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖は、主鎖部分100モル%に対して、0.1~50モル%の割合(導入率)で導入されていることが好ましく、1~30モル%の割合で導入されていることがより好ましい

10

0.1モル%未満では架橋時の引張強度が十分でない場合があり、50モル%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。すなわち、導入率が上記した範囲内であれば、上記熱可塑性エラストマーの側鎖同士の間相互作用によって、分子間で効率良く架橋が形成されるため、架橋時の引張強度が高く、リサイクル性に優れるため好ましい。

上記導入率は、上記カルボニル含有基と上記含窒素複素環が独立に導入されている場合には、該カルボニル含有基と該含窒素複素環との割合に従って、両基を一組として考えればよく、何れかの基が過剰の場合は、多い方の基を基準として考えればよい。

また、上記導入率は、例えば、主鎖部分がエチレン-プロピレンゴム(EPM)である場合には、エチレンおよびプロピレンモノマー単位100ユニット当たり、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1~50ユニット程度である。

20

#### 【0062】

<共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖>

共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖は、「共有結合を生成する化合物」と反応することで、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合を生起しうる官能基を共有結合性架橋部位として有する側鎖であれば特に限定されない。

本発明において、「共有結合を生成する化合物」としては、例えば、1分子中にアミノ基および/またはイミノ基を2個以上(アミノ基およびイミノ基をともに有する場合はこれらの基を合計して2個以上)有するポリアミン化合物; 1分子中に水酸基を2個以上有するポリオール化合物; 1分子中にイソシアネート(NCO)基を2個以上有するポリイソシアネート化合物; 1分子中にチオール基(メルカプト基)を2個以上有するポリチオール化合物; 等が挙げられる。

30

#### 【0063】

ポリアミン化合物としては、例えば、以下に示す脂環族アミン、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、含窒素複素環アミン等が挙げられる。

#### 【0064】

脂環族アミンとしては、具体的には、例えば、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキサン、ジ-(アミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

40

#### 【0065】

脂肪族ポリアミンとしては、具体的には、例えば、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノヘプタン、ジアミノドデカン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、トリエチレントトラミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジイソプロピル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサンジアミン、N,N-ジエチ

50

ル - 1 , 6 - ヘキサンジアミン、N , N , N - トリメチルビス ( ヘキサメチレン ) トリアミン等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

芳香族ポリアミンおよび含窒素複素環アミンとしては、具体的には、例えば、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、テトラメチルキシリレンジアミン、トリス ( ジメチルアミノメチル ) フェノール、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、3 - アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾール等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

上記ポリアミン化合物は、その水素原子の一つ以上を、アルキル基、アルキレン基、アラルキレン基、オキシ基、アシル基、ハロゲン原子等で置換してもよく、また、その骨格に、酸素原子、イオウ原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

10

【 0 0 6 8 】

また、上記ポリアミン化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー ( 組成物 ) が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー ( 組成物 ) に要求される物性等に応じて任意の比率に調整することができる。

【 0 0 6 9 】

上記で例示したポリアミン化合物のうち、ヘキサメチレンジアミン、N , N - ジメチル - 1 , 6 - ヘキサンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン等が、圧縮永久歪、機械的強度、特に引張強度の改善効果が高く好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

ポリオール化合物は、水酸基を2個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されず、例えば、以下に示すポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオール等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

ポリエーテルポリオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、1 , 2 , 5 - ヘキサントリオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、4 , 4 - ジヒドロキシフェニルプロパン、4 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールから選ばれる少なくとも1種に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等から選ばれる少なくとも1種を付加させて得られるポリオール；ポリオキシテトラメチレンオキサイド；等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

30

【 0 0 7 2 】

ポリエステルポリオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパンその他の低分子ポリオールの1種または2種以上と、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸その他の低分子カルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合体；プロピオンラクトン、バレロラクトンなどの開環重合体；等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 7 3 】

その他のポリオールとしては、具体的には、例えば、ポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール；ポリブタジエンポリオール；水素添加されたポリブタジエンポリオール；アクリルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコールラウリルアミン ( 例えば、N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) ラウリルアミン ) 、ポリプロピレングリコールラウリルアミン ( 例えば、N , N - ビス ( 2 - メチル - 2 - ヒドロキシエチル ) ラウリルアミン ) 、ポリエチレングリコール

50



オクチルアミン（例えば、N，N - ビス（2 - ヒドロキシエチル）オクチルアミン）、ポリプロピレングリコールオクチルアミン（例えば、N，N - ビス（2 - メチル - 2 - ヒドロキシエチル）オクチルアミン）、ポリエチレングリコールステアリルアミン（例えば、N，N - ビス（2 - ヒドロキシエチル）ステアリルアミン）、ポリプロピレングリコールステアリルアミン（例えば、N，N - ビス（2 - メチル - 2 - ヒドロキシエチル）ステアリルアミン）などの低分子ポリオール；等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0074】

ポリイソシアネート化合物としては、2，4 - トリレンジイソシアネート（2，4 - TDI）、2，6 - トリレンジイソシアネート（2，6 - TDI）、4，4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（4，4' - MDI）、2，4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（2，4' - MDI）、1，4 - フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、1，5 - ナフタレンジイソシアネート（NDI）等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル（NBDI）等の脂肪族ポリイソシアネート、トランスシクロヘキサン - 1，4 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、 $H_6$ XDI（水添XDI）、 $H_{12}$ MDI（水添MDI）、 $H_6$ TDI（水添TDI）等の脂環式ポリイソシアネートなどのジイソシアネート化合物；ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物；これらのイソシアネート化合物のカルボジイミド変性ポリイソシアネート；これらのイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性ポリイソシアネート；これらのイソシアネート化合物と上記で例示したポリオール化合物とを反応させて得られるウレタンプレポリマー；等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0075】

ポリチオール化合物は、チオール基を2個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されず、その具体例としては、メタンジチオール、1，3 - ブタンジチオール、1，4 - ブタンジチオール、2，3 - ブタンジチオール、1，2 - ベンゼンジチオール、1，3 - ベンゼンジチオール、1，4 - ベンゼンジチオール、1，10 - デカンジチオール、1，2 - エタンジチオール、1，6 - ヘキサンジチオール、1，9 - ノナンジチオール、1，8 - オクタンジチオール、1，5 - ペンタンジチオール、1，2 - プロパンジチオール、1，3 - プロパンジチオール、トルエン - 3，4 - ジチオール、3，6 - ジクロロ - 1，2 - ベンゼンジチオール、1，5 - ナフタレンジチオール、1，2 - ベンゼンジメタンチオール、1，3 - ベンゼンジメタンチオール、1，4 - ベンゼンジメタンチオール、4，4' - チオビスベンゼンチオール、2，5 - ジメルカプト - 1，3，4 - チアジアゾール、1，8 - ジメルカプト - 3，6 - ジオキサオクタン、1，5 - ジメルカプト - 3 - チアペンタン、1，3，5 - トリアジン - 2，4，6 - トリチオール（トリメルカプト - トリアジン）、2 - ジ - n - ブチルアミノ - 4，6 - ジメルカプト - s - トリアジン、トリメチロールプロパントリス（ - チオプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）、ポリチオール（チオコールまたはチオール変性高分子（樹脂、ゴム等））等が挙げられ、これらを1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0076】

このような「共有結合を生成する化合物」と反応することで、アミド、エステル、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合を生起しうる官能基としては、環状酸無水物基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、イソシアネート基、チオール基等が好適に例示される。

#### 【0077】

共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖は、このような官能基を有する側鎖であれば特

10

20

30

40

50

に限定されない。

本発明の第2の態様に係る熱可塑性エラストマーにおいては、この共有結合性架橋部位における架橋、すなわち、該官能基と上述した「共有結合を生成する化合物」との共有結合による架橋を1分子中に少なくとも1個有しており、特に、ラクトン、ウレタン、エーテル、チオウレタンおよびチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1つの結合により架橋が形成される場合は、2個以上有しているのが好ましく、2～20個有しているのがより好ましく、2～10個有しているのがさらに好ましい。

本発明においては、この共有結合性架橋部位における架橋が、第三級アミノ基（-N=）を含有しているのが、得られる熱可塑性エラストマー（組成物）の圧縮永久歪および機械的強度（破断伸び、破断強度）がより改善される理由から好ましい。これは、第三級アミノ基が、カルボニル含有基および含窒素複素環と水素結合（相互作用）することで、架橋密度をより向上させることによるものと考えられる。したがって、「共有結合を生成する化合物」としては、上記で例示したもののうち、ポリエチレングリコールラウリルアミン（例えば、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ラウリルアミン）、ポリプロピレングリコールラウリルアミン（例えば、N,N-ビス（2-メチル-2-ヒドロキシエチル）ラウリルアミン）、ポリエチレングリコールオクチルアミン（例えば、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）オクチルアミン）、ポリプロピレングリコールオクチルアミン（例えば、N,N-ビス（2-メチル-2-ヒドロキシエチル）オクチルアミン）、ポリエチレングリコールステアリルアミン（例えば、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ステアリルアミン）、ポリプロピレングリコールステアリルアミン（例えば、N,N-ビス（2-メチル-2-ヒドロキシエチル）ステアリルアミン）であるのが好ましい。

10

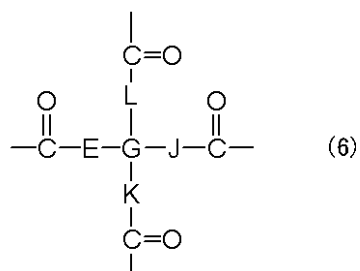
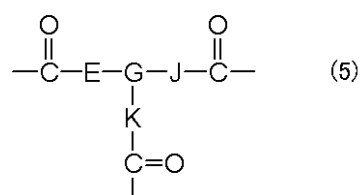
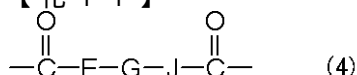
20

#### 【0078】

また、本発明においては、上記共有結合性架橋部位における架橋が、下記式（4）～（6）のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有しているのが好ましく、式中のGが第三級アミノ基を含有しているのがより好ましい。

#### 【0079】

##### 【化11】



30

#### 【0080】

式中、E、J、KおよびLはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、アミノ基NR（Rは水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）またはイオウ原子；あるいはこれらの原子または基を含んでもよい有機基であり、Gは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を含んでもよく、分岐していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。

40

#### 【0081】

ここで、置換基E、J、KおよびLはそれぞれ独立に、上記式（1）の置換基Bと基本的に同様である。

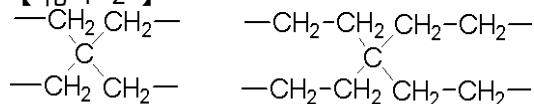
また、置換基Gとしては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,7-ヘプチレン基、1,8-オクチレン基、1,9-ノニレン基、1,10-デシレン基、1,11-ウンデシレン基、1,12-ドデシレン基などのアルキレン基；N,N-ジエチルドデシルアミン-2,2-ジイル、N,N-ジプロピルドデシルアミン-2,2-ジイル、N,N-ジエチルオクチルアミン-2,2-ジイル、N,N-ジプロピルオクチルアミン-2,2-ジイル、N,N-ジエチルステアリルアミン-2,2-ジ

50

イル、N,N-ジプロピルステアリルアミン-2,2-ジイル、;ビニレン基;1,4-シクロヘキシレン基等の2価の脂環式炭化水素基;1,4-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,3-フェニレンビス(メチレン)基などの2価の芳香族炭化水素基;プロパン-1,2,3-トリイル、ブタン-1,3,4-トリイル、トリメチルアミン-1,1,1-トリイル、トリエチルアミン-2,2,2-トリイル等の3価の炭化水素基;下記式(12)および(13)で表される4価の炭化水素基;およびこれらを組み合わせて形成される置換基;等が挙げられる。

【0082】

【化12】



(12)

(13)

10

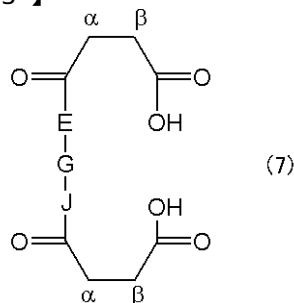
【0083】

さらに、本発明においては、上記共有結合性架橋部位における架橋が、上述した上記エラストマー性ポリマーの主鎖に 位または 位で結合する下記式(7)~(9)のいずれかで表される構造を少なくとも1つ含有するのが好ましく、式中のGが第三級アミノ基を含有しているのがより好ましい。下記式(7)~(9)のいずれかで表される構造としては、具体的には、下記式(14)~(25)で表される化合物が好適に例示される。

20

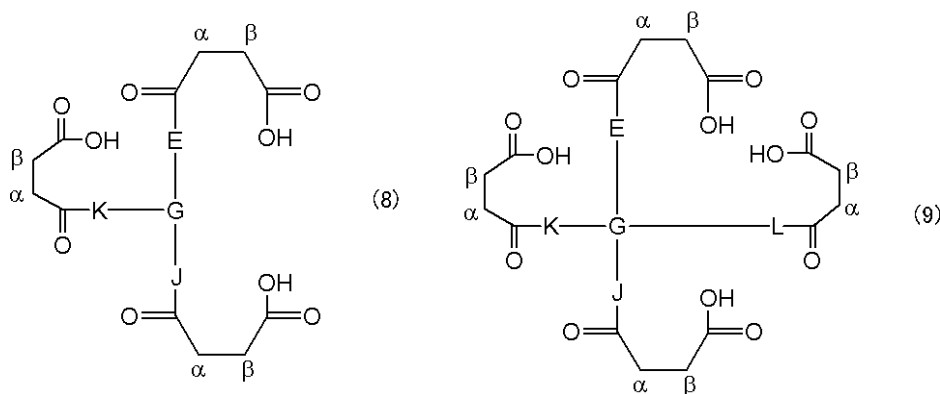
【0084】

【化13】



(7)

30



(8)

(9)

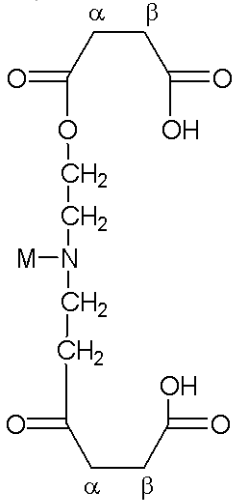
40

【0085】

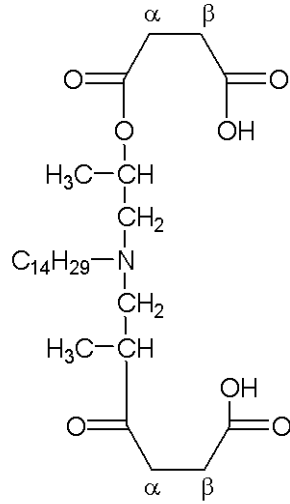
ここで、置換基E、J、KおよびLはそれぞれ独立に、上記式(4)~(6)の置換基E、J、KおよびLと基本的に同様であり、置換基Gは、上記式(4)の置換基Gと基本的に同様である。

【0086】

【化 1 4】

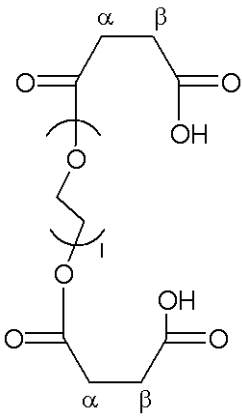


$M = C_8H_{17}, C_{12}H_{25}, C_{18}H_{37}$   
(14)

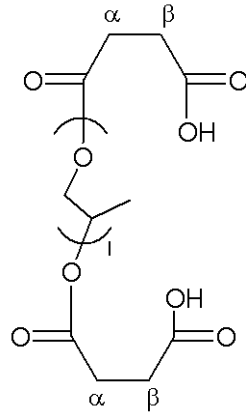


(15)

10



(16)



(17)

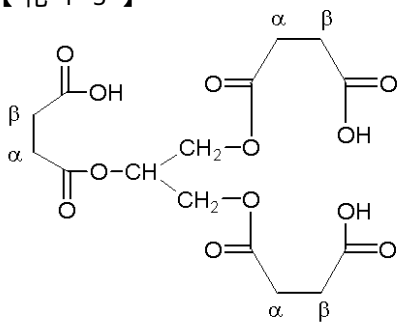
20

30

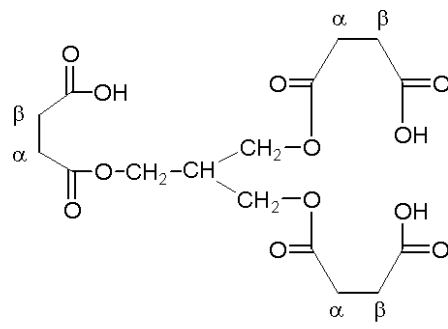
( 式中、1 は、1 以上の整数を表す。 )

【 0 0 8 7 】

【化 1 5】

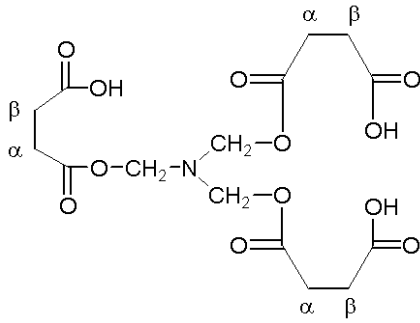


(18)



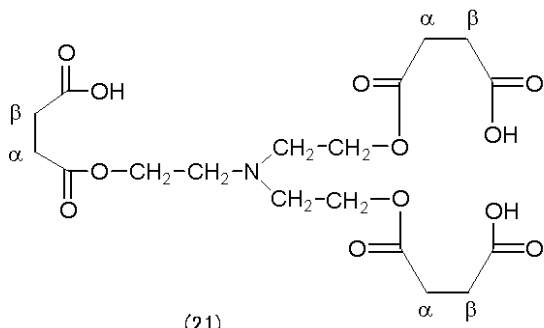
(19)

10



(20)

20

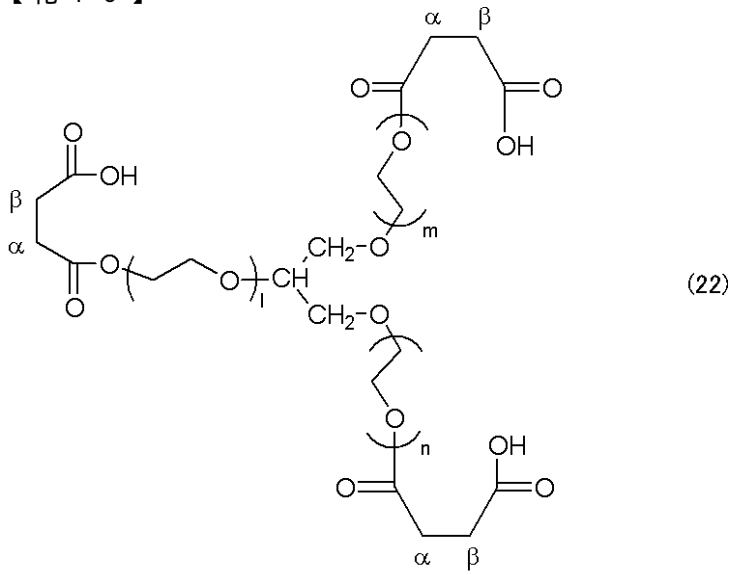


(21)

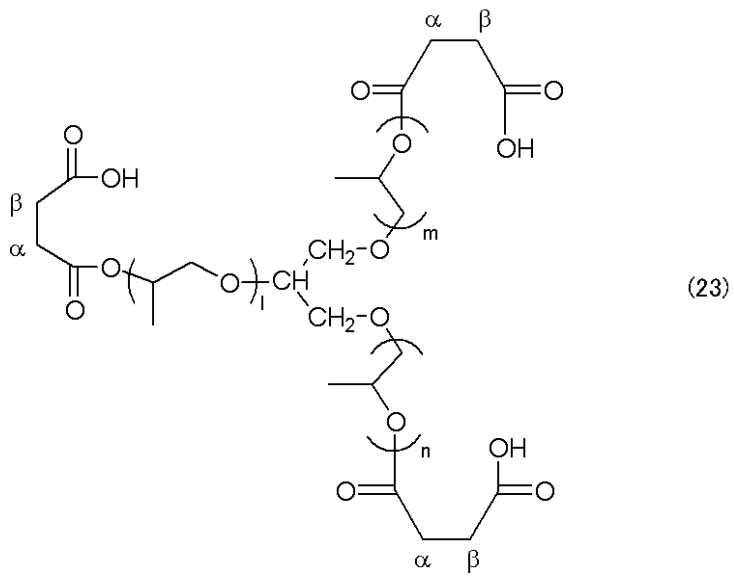
【 0 0 8 8 】

30

【化 1 6】



10



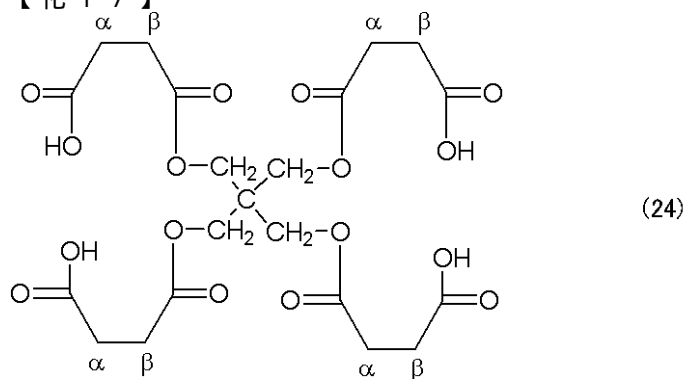
20

30

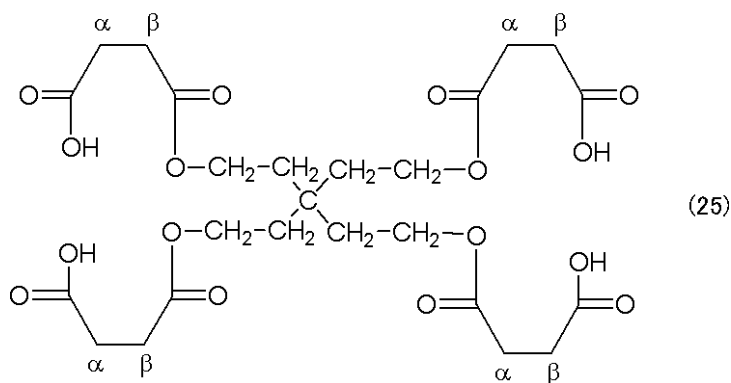
(式中、1、mおよびnは、それぞれ独立に1以上の整数を表す。)

【 0 0 8 9 】

## 【化 17】



10



20

## 【0090】

本発明においては、上記共有結合性架橋部位における架橋が、環状酸無水物基と、水酸基あるいはアミノ基および/またはイミノ基との反応により形成されるのが好ましい。

## 【0091】

本発明の熱可塑性エラストマーは、そのガラス転移点が25以下であるのが好ましく、該熱可塑性エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の熱可塑性エラストマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは25以下であるのが好ましい。ガラス転移点が25以下であれば、成形物が室温でゴム状弾性を示す。

30

## 【0092】

本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーを得るための製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができ、具体的には、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに、含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程A」という。）を具備する製造方法が好適に例示される。

## 【0093】

上記反応工程Aは、含窒素複素環を導入しうる化合物と、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが化学結合しうる温度（例えば、80～200）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式（2）または（3）で表される構造を含有することになる。

40

また、上記反応工程Aにおいて、含窒素複素環を導入しうる化合物は、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーの環状酸無水物基の一部と反応させることが、未反応の環状酸無水物基が共有結合性架橋部位となる観点から好ましい。一部とは、環状酸無水物基100モル%に対して1モル%以上が好ましく、30モル%以上であるのがより好ましく、50モル%以上であるのが特に好ましい。この範囲であれば、含窒素複素環を導入した効果が発現し、リサイクル性がより高まる。

## 【0094】

ここで、「環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマー」とは、主鎖を形成する原子に環状酸無水物基が化学的に安定な結合（共有結合）をしているエラストマー

50

性ポリマーのことをいい、上記エラストマー性ポリマーと環状酸無水物基を導入しうる化合物とを反応させることにより得られるものである。

環状酸無水物基を導入しうる化合物としては、具体的には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸およびこれらの誘導体等の環状酸無水物が挙げられる。

#### 【0095】

環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーは、通常行われる方法、例えば、上記エラストマー性ポリマーに、通常行われる条件、例えば、加熱下でのかくはん等により環状酸無水物をグラフト重合させる方法で製造してもよく、また市販品を用いてもよい。

市販品としては、例えば、LIR-403（クラレ社製）、LIR-410A（クラレ社試作品）などの無水マレイン酸変性イソプレングム；LIR-410（クラレ社製）などの変性イソプレングム；クライナック110、221、231（ポリサー社製）などのカルボキシ変性ニトリルゴム；CPIB（日石化学社製）、HRPIB（日石化学社ラボ試作品）などのカルボキシ変性ポリブテン；ニユクレル（三井デュポンポリケミカル社製）、ユカロン（三菱化学社製）、タフマーM（例えば、MA8510（三井化学社製））などの無水マレイン酸変性エチレン・プロピレングム；タフマーM（例えば、MH7020（三井化学社製））などの無水マレイン酸変性エチレン・ブテンゴム；アドテックスシリーズ（無水マレイン酸変性EVA、無水マレイン酸変性EMA（日本ポリオレフィン社製））、HPRシリーズ（無水マレイン酸変性EEA、無水マレイン酸変性EVA（三井・デュポンポリオレフィン社製））、ボンドファストシリーズ（無水マレイン酸変性EMA（住友化学社製））、デュミランシリーズ（無水マレイン酸変性EVOH（武田薬品工業社製））、ボンダイン（エチレン・アクリル酸エステル・無水マレイン酸三元共重合体（アトフィナ社製））、タフテック（無水マレイン酸変性SEBS、M1943（旭化成社製））、クレイトン（無水マレイン酸変性SEBS、FG1901X（クレイトンポリマー社製））、タフブレン（無水マレイン酸変性SBS、912（旭化成社製））、セプトン（無水マレイン酸変性SEPS（クラレ社製））、レクスパール（無水マレイン酸変性EVA、ET-182G、224M、234M（日本ポリオレフィン社製））、アウローレン（無水マレイン酸変性EVA、200S、250S（日本製紙ケミカル社製））などの無水マレイン酸変性ポリエチレン；アドマー（例えば、QB550、LF128（三井化学社製））などの無水マレイン酸変性ポリプロピレン；等が挙げられる。

#### 【0096】

含窒素複素環を導入しうる化合物としては、上記で例示した含窒素複素環そのものであってもよく、無水マレイン酸等の環状酸無水物基と反応する置換基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）を有する含窒素複素環であってもよい。

#### 【0097】

本発明の第2の態様に係る熱可塑性エラストマーを得るための製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができ、具体的には、第1の態様に係る熱可塑性エラストマーに、共有結合を生成する化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程B」という。）を具備する製造方法；環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーに、共有結合を生成する化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程C」という。）と、その後の含窒素複素環を導入しうる化合物を反応させる反応工程（以下、「反応工程D」という。）とを具備する製造方法；が好適に例示される。

#### 【0098】

上記反応工程Bは、第1の態様に係る熱可塑性エラストマーと、共有結合を生成する化合物とを混合し、該熱可塑性エラストマーにおける共有結合性架橋部位と該化合物が共有結合しうる温度（例えば、80～200）で反応させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーに上記式（7）～（9）で表される架橋が形成される。

また、上記反応工程Bにおいては、共有結合を生成する化合物は、共有結合による架橋が適当な個数（例えば、1分子中に1～3個）となるように、第1の態様に係る熱可塑性



エラストマーにおける共有結合性架橋部位と反応させればよい。

【0099】

上記反応工程Cは、共有結合を生成する化合物と、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーとを混合し、該化合物と該環状酸無水物基とが共有結合しうる温度（例えば、80～200）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式（7）～（9）で表される構造を含有することになる。

また、上記反応工程Cにおいては、共有結合を生成する化合物は、共有結合による架橋が適当な個数（例えば、1分子中に1～3個）となるように、環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーにおける環状酸無水物基と反応させればよい。

10

【0100】

上記反応工程Dは、上記反応工程C後のエラストマー性ポリマーと、含窒素複素環を導入しうる化合物とを混合し、該エラストマー性ポリマーに残存する環状酸無水物基と該化合物とが化学結合しうる温度（例えば、80～200）で反応（環状酸無水物基を開環）させる工程である。この反応により、得られる熱可塑性エラストマーの側鎖に上記式（2）または（3）で表される構造を含有することになる。

また、上記反応工程Dにおいて、含窒素複素環を導入しうる化合物は、上記反応工程C後のエラストマー性ポリマーに残存する環状酸無水物基の一部または全量と反応させることが、未反応の環状酸無水物基が共有結合性架橋部位となる観点から好ましい。一部とは、環状酸無水物基100モル％に対して1モル％以上が好ましく、50モル％以上であるのがより好ましく、80モル％以上であるのが特に好ましい。この範囲であれば、含窒素複素環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度がより高まる。

20

【0101】

上記の製造方法においては、熱可塑性エラストマーの側鎖の各基（構造）、すなわち、未反応の環状酸無水物基、上記式（2）、（3）および（7）～（9）で表される構造は、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

【0102】

本発明の熱可塑性エラストマーにおける上記含窒素複素環の含窒素複素環の結合位置について説明する。なお、窒素複素環を便宜上「含窒素n員環化合物（n-3）」とする。

以下に説明する結合位置（「1～n位」）は、IUPAC命名法に基づくものである。例えば、非共有電子対を有する窒素原子を3個有する化合物の場合、IUPAC命名法に基づく順位によって結合位置を決定する。具体的には、上記で例示した5員環、6員環および縮合環の含窒素複素環に結合位置を記した。

30

本発明の熱可塑性エラストマーでは、直接または有機基を介して共重合体と結合する含窒素n員環化合物の結合位置は特に限定されず、いずれの結合位置（1位～n位）でもよい。好ましくは、その1位または3位～n位である。

【0103】

含窒素n員環化合物に含まれる窒素原子が1個（例えば、ピリジン環等）の場合は、分子内でキレートが形成されやすく組成物としたときの引張強度等の物性に優れるため、3位～（n-1）位が好ましい。

40

含窒素n員環化合物の結合位置を選択することにより、熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の分子間で、水素結合、イオン結合、配位結合等による架橋が形成されやすく、リサイクル性に優れ、機械的特性、特に引張強度に優れる。

【0104】

次に、本発明の熱可塑性エラストマーを含有する組成物（以下、単に「本発明の組成物」という。）について説明する。

本発明の組成物は、本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーを1種以上含有する。2種以上含有する場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

【0105】

50

本発明の組成物は、補強剤としてカーボンブラックおよび／またはシリカを含有していることが好ましい。該カーボンブラックの種類は、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いることが好ましい。

カーボンブラックの含有量（カーボンブラック単独で用いる場合）は、本発明の熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、0.1～200 質量部であり、1～100 質量部であることが好ましく、1～80 質量部であることがより好ましい。

#### 【0106】

シリカは、特に限定されず、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土等が挙げられ、その含有量（シリカ単独で用いる場合）は本発明の熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、0.1～200 質量部であり、1～100 質量部であることが好ましく、1～80 質量部であることがより好ましい。これらのうち、沈降シリカが好ましい。

10

補強剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（Si69）、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド（Si75）、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、後述するアミノシラン化合物も用いることができる。

#### 【0107】

20

カーボンブラックおよびシリカを併用する場合の含有量（カーボンブラックおよびシリカの合計量）は、本発明の熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、0.1～200 質量部であり、1～100 質量部であることが好ましく、1～80 質量部であることがより好ましい。

#### 【0108】

本発明の組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマー、カーボンブラックおよびシリカ以外の補強剤（充填剤）、アミノ基を導入してなる充填剤（以下、単に「アミノ基導入充填剤」という。）、該アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物、金属元素を含む化合物（以下、単に「金属塩」という。）、無水マレイン酸変性ポリマー、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラーなどの各種添加剤等を含有することができる。

30

#### 【0109】

上記添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマーとしては、上記した理由と同様にガラス転移温度が 25℃ 以下のポリマーが好ましい。具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソブレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-アクリルゴム（AEM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）等が挙げられ、特に IIR、EPM、EBM の不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー（例えば、EPDM）が好ましい。また、水素結合可能な部位を有するポリマーも好ましく、例えば、ポリエステル、ポリラクトン、ポリアミド等が挙げられる。

40

また、本発明の組成物において、本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマーは、1種または2種以上を含有させてもよく、該ポリマーの含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、0.1～100 質量部であることが好ましく、1～50 質量部であることがより好ましい。

50

## 【0110】

カーボンブラックおよびシリカ以外の補強剤としては、具体的には、例えば、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられる。これらの補強剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～100質量部であることが好ましく、1～80質量部であることがより好ましい。

## 【0111】

上記アミノ基導入充填剤の基体となる充填剤（以下、単に「基体となる充填剤」という場合がある。）としては、例えば、上記架橋ゴムに所望により添加することができるとして例示した充填剤が挙げられ、アミノ基の導入のしやすさ、導入割合（導入率）の調整等が容易である観点から、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムであることが好ましく、シリカであることがより好ましい。

10

## 【0112】

上記基体となる充填剤に導入されるアミノ基（以下、単に「アミノ基」という場合がある。）は、特に限定されず、その具体例としては、脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環を構成するアミノ基、これらアミノ基の複数の混合アミノ基等が挙げられる。

ここで、本発明において、脂肪族アミン化合物に有するアミノ基を脂肪族アミノ基、芳香族アミン化合物に有する芳香族基に結合したアミノ基を芳香族アミノ基、複素環アミン化合物に有するアミノ基を複素環アミノ基という。

20

これらのうち、本発明の熱可塑性エラストマーとの相互作用を適度に形成し、該熱可塑性エラストマー中に効果的に分散可能であるという観点から、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または脂肪族アミノ基であることが好ましい。

## 【0113】

上記アミノ基の級数は、特に限定されず、1級（ $-NH_2$ ）、2級（イミノ基、 $>NH$ ）、3級（ $>N-$ ）または4級（ $>N^+<$ ）のいずれであってもよい。

上記アミノ基が1級であると、本発明の熱可塑性エラストマーとの相互作用が強くなる傾向があり、組成物を調製する際の条件等によってはゲル化する場合がある。一方、上記アミノ基が3級であると、本発明の熱可塑性エラストマーとの相互作用が弱くなる傾向があり、組成物としたときの圧縮永久歪等の改善効果が小さい場合がある。

30

このような観点から、上記アミノ基の級数は、1級または2級であることが好ましく、2級であることがより好ましい。

## 【0114】

すなわち、上記アミノ基としては、複素環アミノ基、複素環アミノ基を含む混合アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが好ましく、複素環アミノ基または1級もしくは2級の脂肪族アミノ基であることが特に好ましい。

## 【0115】

上記アミノ基は、上記基体となる充填剤の表面に少なくとも1つ有すればよいが、組成物としたときの圧縮永久歪等の改善効果に優れる観点から、複数有することが好ましい。

40

## 【0116】

上記アミノ基を複数有する場合は、複数のアミノ基のうち少なくとも1つは複素環アミノ基であることが好ましく、さらに1級または2級のアミノ基（脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基、複素環アミノ基）を有することがより好ましい。

また、上記アミノ基は、組成物に要求される物性に応じてアミノ基の種類および級数を任意に調整できる。

## 【0117】

上記アミノ基導入充填剤は、上記基体となる充填剤に、上記アミノ基を導入して得られる。

上記アミノ基を導入する方法は、特に限定されず、その具体例としては、一般的に各種

50

充填剤、補強剤等に用いられる表面処理法（例えば、表面改質法、表面被覆法等）が挙げられる。好ましい方法としては、上記基体となる充填剤と反応可能な官能基およびアミノ基を有する化合物を該充填剤に反応させる方法（表面改質法）、アミノ基を有するポリマーで上記基体となる充填剤の表面をコーティングする方法（表面被覆法）、または、充填剤の合成過程においてアミノ基を有する化合物等を反応させる方法等が挙げられる。

【0118】

上記アミノ基導入充填剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

上記アミノ基導入充填剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～200質量部であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることが特に好ましい。

【0119】

上記アミノ基導入充填剤以外のアミノ基含有化合物について説明する。

上記アミノ基含有化合物中のアミノ基は、上記アミノ基導入充填剤において説明したものと基本的に同様であり、また、該アミノ基の含有数は1個以上であれば特に限定されず、2個以上であることが本発明の熱可塑性エラストマーと2以上の架橋結合を形成することができ、物性の改善効果に優れるため好ましい。

【0120】

上記アミノ基含有化合物中のアミノ基の級数は特に制限されず、上記アミノ基導入充填剤におけるアミノ基と同様、1級（ $-NH_2$ ）、2級（イミノ基、 $>NH$ ）、3級（ $>N-$ ）または4級（ $>N^+<$ ）のいずれであってもよく、本発明の組成物に要求されるリサイクル性、圧縮永久歪、硬度および機械的強度、特に引張強度等の物性にに応じて任意に選択できる。2級アミノ基を選択すると機械的強度に優れる傾向があり、3級アミノ基を選択するとリサイクル性に優れる傾向がある。特に、2級アミノ基を2つ有すると、得られる本発明の組成物のリサイクル性、圧縮永久歪および機械的強度に優れ、かつこれらの物性のバランスにも優れるため好ましい。

また、上記アミノ基含有化合物が、2個以上のアミノ基を含有する場合においては、該アミノ基含有化合物中における1級アミノ基数が2個以下となるようにすることが好ましく、1個以下とすることがより好ましい。1級アミノ基を3個以上有すると、該アミノ基および本発明の熱可塑性エラストマー中の官能基（特に、カルボニル含有基であるカルボキシ基）によって形成される（架橋）結合が強固になり、優れたリサイクル性を損なう場合がある。

【0121】

つまり、本発明の熱可塑性エラストマー中の官能基と上記アミノ基含有化合物中のアミノ基との結合力等を勘案してアミノ基の級数、数およびアミノ基含有化合物の構造を適宜調整、選択することができる。

【0122】

このようなアミノ基含有化合物としては、具体的には、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパングジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパングジアミン、N,N-ジイソプロピル-1,3-プロパングジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサングジアミン、N,N-ジエチル-1,6-ヘキサングジアミン、N,N,N'-トリメチルビス（ヘキサメチレン）トリアミンなどの2級の脂肪族ジアミン；テトラメチル-1,6-ヘキサングジアミンなどの3級の脂肪族ジアミン；アミノトリアゾール、アミノピリジンなどの芳香族1級アミンと複素環状アミンとを含むポリアミン；ドデシルアミンなどの直鎖アルキルモノアミン；ジピリジルなどの3級複素環状ジアミン；等が、圧縮永久歪、機械的強度、特に引張強度等の改善効果が高い理由から好適に例示される。

これらのうち、2級の脂肪族ジアミン、芳香族1級アミンと複素環状アミンを含むポリ

10

20

30

40

50

アミンまたは3級複素環状ジアミンがより好ましい。

【0123】

これらの例示以外にも、上記アミノ基含有化合物としては、アミノ基を有する高分子化合物を用いることができる。

【0124】

アミノ基を有する高分子化合物は、特に限定されず、その具体例としては、ポリアミド、ポリウレタン、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアミノスチレン、アミノ基含有ポリシロキサン等のポリマー、または、各種ポリマーをアミノ基を持つ化合物で変性したポリマー等が挙げられる。

10

これらのポリマーの平均分子量、分子量分布、粘度等の物性は、特に限定されず、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の物性とする事ができる。

【0125】

また、アミノ基を有する高分子化合物は、アミノ基を有する縮合性または重合性の化合物（モノマー）を重合（重付加、重縮合）させたポリマーであることが好ましく、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物の単独縮合体または該シリル化合物とアミノ基を有さないシリル化合物との共縮合体であるアミノ基を有するポリシロキサンであることが、入手が容易で製造しやすく、分子量の調整、アミノ基の導入率の調整等が容易であるためより好ましい。

20

【0126】

加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物は、特に限定されず、例えば、アミノシラン化合物が挙げられ、具体的には、  
- 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、  
- アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
- アミノプロピルメチルジエトキシシラン、  
4 - アミノ - 3 , 3 - ジメチルブチルトリメトキシシラン（以上、日本ユニカー社製）などの脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物；  
N , N - ビス [ ( 3 - トリメトキシシリル ) プロピル ] アミン、  
N , N - ビス [ ( 3 - トリエトキシシリル ) プロピル ] アミン、  
N , N - ビス [ ( 3 - トリプロポキシシリル ) プロピル ] アミン（以上、日本ユニカー社製）、  
3 - ( n - ブチルアミノ ) プロピルトリメトキシシラン（Dynasilane 1189（デグサヒュルス社製））、  
N - エチル - アミノイソブチルトリメトキシシラン（Silquest A-Link 15 silane、OSIスペシャリティーズ社製）などの脂肪族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物；  
N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、  
N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー社製）などの脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノシラン化合物；  
N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製）などの芳香族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物；  
イミダゾールトリメトキシシラン（ジャパンエナジー社製）、アミノトリアゾールとエポキシシラン化合物またはイソシアネートシラン化合物等とを触媒の存在下または非存在下、室温以上の温度で反応させて得られるトリアゾールシランなどの複素環アミノ基を有するアミノシラン化合物；等が挙げられる。

30

40

これらのうち、圧縮永久歪等の物性の改善効果が高い観点から、上記した、脂肪族1級アミノ基を有するアミノシラン化合物、脂肪族2級アミノ基を有するアミノシラン化合物および脂肪族1級および2級アミノ基を有するアミノシラン化合物のアミノアルキルシラン化合物であることが好ましい。

【0127】

アミノ基を有さないシリル化合物は、加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物と異なる化合物であってアミノ基を含まない化合物であれば、特に限定されず、その具体例としては、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物等が挙げられる。これらのうち、入手が容易で取り扱いやすく、得られる共縮合体の物性に優れる観点から、

50

アルコキシシラン化合物が好ましい。

アルコキシシラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

ハロゲン化シラン化合物としては、具体的には、例えば、テトラクロロシラン、ビニルトリフルオロシラン等が挙げられる。

これらのうち、安価で取扱い等が安全である観点から、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランが好ましい。

10

#### 【0128】

加水分解性置換基とアミノ基とを有するシリル化合物およびアミノ基を有さないシリル化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0129】

このようなアミノ基を有する高分子化合物は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

#### 【0130】

また、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、上記アミノ基含有化合物と同様、本発明の熱可塑性エラストマーの側鎖に対する該化合物中の窒素原子数（当量）で規定することもできるが、該高分子化合物の構造、分子量等により該熱可塑性エラストマーとの相互作用を有効に形成できないアミノ基が存在する場合がある。

20

そのため、アミノ基を有する高分子化合物の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましい。

#### 【0131】

上記金属塩は、金属元素を少なくとも1つ含む化合物であれば特に限定されず、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましい。

上記金属塩としては、具体的には、例えば、これらの1種以上の金属元素を含むギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、（メタ）アクリル酸塩等の不飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド（炭素数1～12のアルコールとの反応物）、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体等が挙げられる。

30

ここで、「ジケトンとの錯体」とは、例えば、1,3-ジケトン（例えば、アセチルアセトン）等が金属原子に配位した錯体をいう。

#### 【0132】

これらのうち、得られる本発明の組成物の圧縮永久歪がより改善される観点から、金属元素としてはTi、Al、Znが好ましく、金属塩としてはこれらの酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド（炭素数1～12のアルコールとの反応物）、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体が好ましく、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、金属アルコキシド（炭素数1～12のアルコールとの反応物）、ジケトンとの錯体が特に好ましい。

40

#### 【0133】

上記金属塩は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

#### 【0134】

上記金属塩の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマーに含有するカルボニル基に対して、0.05～3.0当量であることが好ましく、0.1～2.0当量であることがより

50

好ましく、0.2～1.0当量であることが特に好ましい。上記金属塩の含有量がこの範囲であれば、得られる本発明の組成物の圧縮永久歪、硬度および機械的強度、特に引張強度等の物性が改善されるため好ましい。

【0135】

また、上記金属塩は、その金属のとりうるすべての水酸化物、金属アルコキシド、または、カルボン酸塩等を用いることができる。例えば、水酸化物を例にとると、金属が鉄の場合は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をそれぞれ単独で用いても、混合して用いてもよい。

さらに、上記金属塩は、上述したように、Li、Na、K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaおよびAlからなる群から選択される1種以上の金属元素を含む化合物であることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲でこれら以外の金属元素を含有してもよい。これら以外の金属元素の含有率は、特に限定されないが、例えば、上記金属塩中の全金属元素に対して、1～50モル%であることが好ましい。

10

【0136】

上記無水マレイン酸変性ポリマーは、上記エラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られるポリマーのことであり、該無水マレイン酸変性ポリマーの側鎖は、無水マレイン酸残基および含窒素複素環以外の官能基を有していてもよいが、無水マレイン酸残基のみを有していることが好ましい。

【0137】

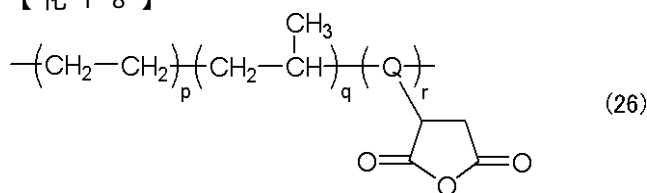
上記無水マレイン酸残基は、上記エラストマー性ポリマーの側鎖または末端に導入（変性）され、該エラストマー性ポリマーの主鎖に導入されることはない。また、上記無水マレイン酸残基は、環状酸無水物基であり、環状酸無水物基（部分）が開環することもない。

20

したがって、上記無水マレイン酸変性熱可塑性ポリマーとしては、例えば、下記式（26）のように、無水マレイン酸のエチレン性不飽和結合部分がエラストマー性ポリマーと反応して得られる、側鎖に環状酸無水物基を有し含窒素複素環を有しない熱可塑性のエラストマーが挙げられ、その具体例としては、上記した環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーで例示したものが挙げられる。

【0138】

【化18】



30

（式中、Qはエチレン残基またはプロピレン残基であり、p、qおよびrはそれぞれ独立に0.1～99の数を表す。）

【0139】

無水マレイン酸変性量は、優れたリサイクル性を損なわず、圧縮永久歪を改善できる観点から、上記エラストマー性ポリマーの主鎖部分100モル%に対して、好ましくは0.1～50モル%であり、より好ましくは0.3～30モル%であり、特に好ましくは0.5～10モル%である。

40

【0140】

上記無水マレイン酸変性ポリマーは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の混合比は、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

【0141】

上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがよ

50

り好ましい。上記無水マレイン酸変性ポリマーの含有量がこの範囲であれば、得られる本発明の組成物の加工性および機械的強度が改善されるため好ましい。

なお、本発明の熱可塑性エラストマーの製造時、具体的には、上記反応工程 A または B において、未反応物として環状酸無水物基を側鎖に含有するエラストマー性ポリマーが残存する場合は、残存するカルボニル含有基変性エラストマーを除去せずに、そのまま本発明の組成物に含有させることもできる。

#### 【0142】

老化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ブチルヒドロキシトルエン (BHT)、ブチルヒドロキシアニソール (BHA) 等が挙げられる。

顔料としては、具体的には、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0143】

可塑剤としては、具体的には、例えば、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、具体的には、例えば、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、具体的には、例えば、TCP 等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

#### 【0144】

溶剤としては、具体的には、例えば、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素系；テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系；酢酸エチルなどのエステル系；等が挙げられる。

界面活性剤（レベリング剤）としては、具体的には、例えば、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、具体的には、例えば、ビニルシラン等が挙げられる。

#### 【0145】

防錆剤としては、具体的には、例えば、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、具体的には、例えば、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

#### 【0146】

可塑剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~50質量部であることが好ましく、1~30質量部であることがより好ましい。その他の添加剤の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましく、1~5質量部であることがより好ましい。

#### 【0147】

10

20

30

40

50



本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋できるものもあるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を併用することもできる。

加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

イオウ系加硫剤としては、具体的には、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、具体的には、例えば、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサージ(酸化鉛)、*p*-キノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノン、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

#### 【0148】

加硫助剤としては、具体的には、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、アミン類；アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸などの脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛；等が挙げられる。

加硫促進剤としては、具体的には、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルファイド(DM)などのチアゾール系；*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、*N*-*t*-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、具体的には、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸などの有機酸；*N*-ニトロソジフェニルアミン、*N*-ニトロソフェニル-*n*-ナフチルアミン、*N*-ニトロソ-トリメチル-ジヒドロキノリンの重合体などのニトロソ化合物；トリクロルメラニンなどのハロゲン化物；2-メルカプトベンツイミダゾール；*N*-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド(サントガードPVI)；等が挙げられる。

これら加硫剤等の含有量は、本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましく、1~10質量部であることがより好ましい。

#### 【0149】

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、本発明の熱可塑性エラストマーと、必要に応じて含有してもよい各種添加剤等とを、ロール、ニーダー、押出し機、万能攪拌機等により混合すればよい。

#### 【0150】

本発明の組成物を(加硫剤により)永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に制限されない。例えば、130~200の温度で、5~60分で硬化させる硬化条件が好ましい。

#### 【0151】

本発明の熱可塑性エラストマー(組成物)は、約80~200に加熱することにより三次元の架橋結合(架橋構造)が解離して軟化し、流動性が付与される。分子間または分子内で形成されている側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。

軟化し、流動性が付与された本発明の熱可塑性エラストマー(組成物)を約80以下に放置にすると、解離した三次元の架橋結合(架橋構造)が再び結合して硬化する。この繰り返しにより、本発明の熱可塑性エラストマー(組成物)はリサイクル性が発現する。

#### 【0152】

10

20

30

40

50

本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）は、例えば、ゴム弾性を活用して種々のゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤として、またはこれに含ませる添加剤として使用すると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができるので好ましい。本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）は、自動車周り、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、医療用ゴム（シリンジガasket、チューブ、カテーテル）、ガasket（家電用、建築用）、アスファルト改質剤、ホットメルト接着剤、ブーツ類、グリップ類、玩具、靴、サンダル、キーパッド、ギア、ペットボトルキャブライナー等の用途に好適に用いられる。

#### 【0153】

上記自動車周りとしては、具体的には、例えば、タイヤのトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、アンダートレッド、ベルト部などのタイヤ各部；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、ガラスラン、ガラスランチャンネルなどの内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガasket、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシールなどの潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフイラーホース、ダイヤフラム類などの燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウントなどの防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルトなどのベルト部品；ウィンドシールドシーラー、ビニルプラスチックゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラーなどのシーラー類；等が挙げられる。

10

20

#### 【0154】

またゴムの改質剤として、例えば、流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。

30

#### 【0155】

本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）は、従来の熱可塑性エラストマーに比して、同等程度のリサイクル性を保持しつつ、また機械的強度に優れるため、上記で例示した用途の中でも、リサイクル性と機械的強度が特に要求される用途に好適に用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0156】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### （実施例1～7および比較例1）

無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体（DSMジャパン社製、試作品、エチレン含有量60mol%、無水マレイン酸変性率0.8mol%、重量平均分子量90,000）100g（無水マレイン酸骨格22.4mol）に、4H-3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（ATA）を下記表1に示す当量比（無水マレイン酸骨格に対する当量比）で加え、ニーダーにて170℃で30～35分間で加熱攪拌した後、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサンジアミンもしくはヘキサンジオールを下記表1に示す当量比で加え、ニーダーにてさらに170℃で30～35分間で加熱攪拌することで熱可塑性エラストマーを調製した。

40

#### 【0157】

#### （比較例2）

4H-3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの代わりにN,N-ジメチル-1,6

50

- ヘキサンジアミンを用いた以外は、比較例 1 と同様の方法により熱可塑性エラストマーを調製した。

【0158】

反応物として得られた各熱可塑性エラストマーは、NMRおよびIRにより、その構造を確認した。

【0159】

実施例 1 ~ 7、比較例 1 および 2 で得られた熱可塑性エラストマーについて、後述する測定方法によりリサイクル性を評価し、また、架橋密度を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

【0160】

10

< リサイクル性 >

得られた各熱可塑性エラストマーを 200 で 10 分間熱プレスし、2 mm 厚のシートを作製した。このシートを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したシートが作製できる回数で評価した。

10 回以上作製できたものを「 $\square$ 」、5 回以上 10 回未満作製できたものを「 $\triangle$ 」、5 回未満のものを「 $\times$ 」と評価した。

【0161】

< 架橋密度の測定 >

各エラストマー 3 g を、トルエン 150 g に投入しその全面を 72 時間浸せきさせて、下記のフローリー・レーナー (Flory - Rehner) の式から架橋密度を求めた

20

。浸せき条件は上記した以外は、JIS K 6258 - 1993 に従った。

なお、比較例 1 は、トルエンに可溶であったため、下記表 1 中、架橋密度は「-」と記載する。

【0162】

【数 1】

$$\nu = \{ \ln(1-\nu) + \nu + \chi \nu^2 \} / 2V(\nu^{1/3} - \nu^2/2)$$

【0163】

ここで、 $\nu$  は膨潤後のゴムの体積分率、 $V$  は溶媒の分子容 ( $\text{m}^3 / \text{mol}$ )、 $\chi$  は溶媒とゴムとの相互作用パラメータである。

【0164】

30

【表 1】

表 1

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
A T A 添加量	1.0	0	0.7	0.8	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9
ジアミン添加量	0	1.0	0.3	0.2	0.1	0.5	0	0	0
ジオール添加量	0	0	0	0	0	0	0.3	1.0	0.4
リサイクル性	◎	×	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
架橋密度 ( $\times 10^{-}$ )	—	33.0	8.4	6.5	3.2	17.3	8.6	4.5	17.5

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 5 】

上記表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 7 で得られた熱可塑性エラストマーは、共有結合性架橋部位を含有する他の側鎖を有しない熱可塑性エラストマー（比較例 1）、カルボニル含有基および含窒素複素環を有する水素結合性架橋部位を含有する側鎖を有しない熱可塑性エラストマー（比較例 2）に比して、優れたリサイクル性を同等以上に保持しつ

つ、架橋密度に優れることが分かり、引張強度が向上することが分かった。

また、実施例 4 および 7 で得られた熱可塑性エラストマーは、無水マレイン酸骨格（環状酸無水物基）に対して過剰当量のジアミンもしくはジオール添加していることになるが、この場合においては、過剰に添加したジアミンもしくはジオールがさらに架橋密度を向上させることが分かった。

【0166】

（実施例 8 ～ 14）

200 に設定したニーダーに、無水マレイン酸変性エチレン - プロピレン共重合体（試作品、三井化学社製、以下、「マレイン化 EPM」という。）100g を投入し、3 分間素練りをした後に、4H - 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール（ATA）を下記表 2 に示す質量部投入し、さらに 7 分間混練した後、ポリエチレングリコールラウリルアミン 1 ～ 2、ポリエチレングリコール 1 ～ 2 およびポリプロピレングリコール 1 ～ 3 のいずれかを下記表 2 に示す質量部投入し、さらに 5 分間加混練することで熱可塑性エラストマーを調製した。

10

【0167】

反応物として得られた各熱可塑性エラストマーは、NMR および IR により、その構造を確認した。

【0168】

実施例 8 ～ 14 で得られた熱可塑性エラストマーについて、上述の方法でリサイクル性を評価し、後述する測定方法により JIS - A 硬度、引張特性、圧縮永久歪み（C - Set）およびシート表面のべたつきを測定した。その結果を下記表 2 に示す。

20

【0169】

< JIS - A 硬度 >

得られた各熱可塑性エラストマーを 200 で 10 分間熱プレス成形した後、厚さ 2 cm × 縦 15 cm × 横 15 cm の平板サンプルを作製し、JIS K 6253 に準拠して、JIS - A 硬度を測定した。

【0170】

< 引張特性 >

得られた各熱可塑性エラストマーを 200 で 10 分間熱プレスし、2 mm 厚のシートを作製した。

30

このシートから 3 号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度 500 mm / 分での引張試験を JIS K 6251 に準拠して行い、100% モジュラス（ $M_{100}$ ）[MPa]、300% モジュラス（ $M_{300}$ ）[MPa]、破断強度（ $T_B$ ）[MPa]、および、破断伸び（ $E_B$ ）[%] を室温にて測定した。

【0171】

< 圧縮永久歪み（C - Set） >

得られた各熱可塑性エラストマーを 200 で 10 分間熱プレスし、2 mm 厚のシートを作製し、該シートを 7 枚重ね合わせて 200 で 20 分間熱プレスし、円筒状のサンプル（直径 29 × 厚さ 12.5 mm）を作製した。

この円筒状サンプルを、専用治具で 25% 圧縮し、70 で 22 時間放置した後の圧縮永久歪みを JIS K 6262 に準じて測定した。

40

【0172】

< シート表面のべたつき >

得られた各熱可塑性エラストマーを 200 で 10 分間熱プレスし、2 mm 厚のシートを作製し、室温下で 24 時間放置した後のシート表面のべたつきの有無を指で触って確認した。

【0173】

【表 2】

表 2

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
マレイン化 EPM ATA	100 1.07 0.44	100 1.07 0.79	100 1.07 1.57	100 1.07 3.18	100 1.07 1.58	100 1.07 1.12	100 1.07 4.96
ポリエチレングリコールラウリルアミン1 ポリエチレングリコールラウリルアミン2 ポリエチレングリコール1 ポリエチレングリコール2 ポリプロピレングリコール1 ポリプロピレングリコール2 ポリプロピレングリコール3							
J I S A 硬度	69	69	67	68	68	67	68
引張特性							
M <sub>100</sub> (MPa)	2.49	2.36	2.18	2.11	2.15	2.17	2.13
M <sub>300</sub> (MPa)	4.16	3.68	2.74	2.71	2.74	2.82	2.72
T <sub>B</sub> (MPa)	14.4	17.0	7.7	3.7	8.6	8.7	4.6
E <sub>B</sub> (%)	674	718	943	468	956	922	616
圧縮永久歪 (%)	52	57	68	66	83	80	77
シート表面のべたつき	なし	なし	あり	あり	なし	なし	あり
リサイクル性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 4 】

上記表 2 に示される各成分は、以下のとおりである。

- ・ ポリエチレングリコールラウリルアミン 1 : ナイミン L 202、日本油脂社製
- ・ ポリエチレングリコールラウリルアミン 2 : ナイミン L 207、日本油脂社製
- ・ ポリエチレングリコール 1 : PEG # 1000、日本油脂社製
- ・ ポリエチレングリコール 2 : PEG # 2000、日本油脂社製
- ・ ポリプロピレングリコール 1 : Excenol 1020、旭硝子社製
- ・ ポリプロピレングリコール 2 : Excenol 1030、旭硝子社製
- ・ ポリプロピレングリコール 3 : Excenol 3020、旭硝子社製

## 【 0 1 7 5 】

10

上記表 2 に示す結果から、共有結合による架橋に第三級アミノ基 ( - N = ) を含有する実施例 8 および 9 で得られた熱可塑性エラストマーは、他の実施例 10 ~ 14 に比べて、圧縮永久歪が良好となり、破断強度および破断伸びも同等以上となることが分かった。

## 【 0 1 7 6 】

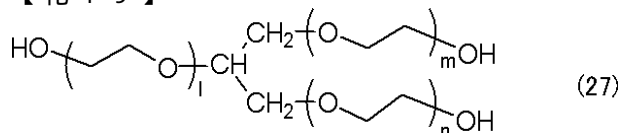
( 実施例 15 ~ 18 )

200 に設定したニーダーに、マレイン化 EPM 110 g を投入し、3 分間素練りをした後に、4 H - 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール (ATA) を下記表 3 に示す質量部投入し、さらに 7 分間混練した後、2 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール (IMH、日本合成化学社製) および下記式 (27) で表されるポリエチレングリコールグリセリルエーテル (ユニオックス G 450、日本油脂社製) を下記表 3 に示す質量部投入し、さらに 5 分間加混練することで熱可塑性エラストマーを調製した。

20

## 【 0 1 7 7 】

## 【 化 19 】



( 式中、l、m および n は、それぞれ独立に 1 以上の整数を表す。 )

30

## 【 0 1 7 8 】

反応物として得られた各熱可塑性エラストマーは、NMR および IR により、その構造を確認した。

## 【 0 1 7 9 】

実施例 15 ~ 18 で得られた熱可塑性エラストマーについて、上述の方法でリサイクル性ならびに JIS - A 硬度、引張特性、圧縮永久歪み (C - Set) およびシート表面のべたつきを測定した。その結果を下記表 3 に示す。

## 【 0 1 8 0 】

【表 3】

表 3

	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8
マレイン化EPM	110	110	110	110
ATA	1.32	1.02		
IMH			2.41	1.88
ユニオックスG450	0.271	0.814	0.271	0.814
JIS A硬度	72	70	74	74
引張特性				
M <sub>100</sub> (MPa)	2.24	2.42	2.42	2.36
M <sub>300</sub> (MPa)	3.32	4.36	4.09	3.83
T <sub>B</sub> (MPa)	9.36	10.24	11.29	7.84
E <sub>B</sub> (%)	777	630	695	521
圧縮永久歪 (%)	53	45	44	20
シート表面のべたつき	なし	なし	なし	なし
リサイクル性	◎	◎	◎	◎

10

20

## 【0181】

上記表3に示す結果から、実施例15～18で得られた熱可塑性エラストマーは、上記実施例10～14に比べて、圧縮永久歪が良好となり、破断強度および破断伸びも同等以上となることが分かった。



---

フロントページの続き

(72)発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

F ターム(参考) 4J100 AA02P AA03Q BA16H CA04 CA31 HA45 HA53 HA57 HC10 HC30  
HC46 HC63 HE17 HG02 HG03 HG04 JA28