

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4362253号
(P4362253)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00
CO8L 23/00	(2006.01)	CO8L 23/00
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00

請求項の数 17 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2001-400447 (P2001-400447)
(22) 出願日	平成13年12月28日 (2001.12.28)
(65) 公開番号	特開2002-220493 (P2002-220493A)
(43) 公開日	平成14年8月9日 (2002.8.9)
審査請求日	平成16年12月27日 (2004.12.27)
(31) 優先権主張番号	09/752080
(32) 優先日	平成12年12月29日 (2000.12.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591162239 アバンスド エラストマー システムズ , エル. ピー. アメリカ合衆国、オハイオ州 44311 -1059、アクロン、サウス・メイン・ ストリート 388 388 South Main Street, Akron, Ohio 44311 -1059, United States of America
-----------	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された加工性及び物理的性質の改良されたバランスを有する熱可塑性エラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加硫されたゴム、
熱可塑性樹脂及び

500 dg / 分よりも大きい溶融流量を有する、ジエン改質ポリオレフィンポリマーである加工添加剤を含有する組成物であって、組み合わされた前記の加硫されたゴム及び前記熱可塑性樹脂の総重量に基づいて10乃至80重量%の前記熱可塑性樹脂、並びに組み合わされた前記の加硫されたゴム及び前記熱可塑性樹脂の総重量に基づいて1乃至25重量%の前記加工添加剤を含む、組成物。

【請求項 2】

組み合わされた前記の加硫されたゴム及び前記熱可塑性樹脂の総重量に基づいて2乃至15重量%の前記加工添加剤を含むことを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

ポリマーである加工添加剤は1000 dg / 分より大きい溶融流量を有することを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

ポリマーである加工添加剤は1200 dg / 分より大きい溶融流量を有することを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項 5】

前記のポリマーである加工添加剤が、0.95未満の粘度平均分枝指数を特徴とするジ

エン改質ポリオレフィンポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

前記のポリマーである加工添加剤が、0.2乃至0.85の粘度平均分枝指数を特徴とするジエン改質ポリオレフィンポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

ポリスチレン及び低分子量ポリエチレン両標準物質でのGPC分析を用いることにより決定されたときに、前記ジエン改質ポリオレフィンポリマーが、25,000乃至200,000のM_w、10,000乃至70,000のM_n及び60,000乃至800,000のM_zを特徴とする、請求項 5 記載の組成物。

10

【請求項 8】

前記ジエン改質ポリオレフィンポリマーが、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,7-オクタジエン又は1,5-ヘキサジエンから誘導するジエンモノマー単位を含有することを特徴とする、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

前記ジエン改質ポリオレフィンポリマーが、0.01乃至1.0モル%の、ジエンから誘導するポリマー単位を含有することを特徴とする、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 10】

前記ジエン改質ポリオレフィンポリマーが、0.02乃至0.1モル%の、ジエンから誘導するポリマー単位を含有することを特徴とする、請求項 9 記載の組成物。

20

【請求項 11】

前記加硫されたゴムが、エチレン、少なくとも1つの-オレフィンモノマー及び少なくとも1つのジエンから重合される弾性コポリマーであり、前記熱可塑性樹脂はポリプロピレンであり、前記ポリマーである加工添加剤がジエン改質ポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記加硫されたゴムは、ゴムの35重量%以下が沸騰キシレン又はシクロヘキサン中に抽出できる硬化度を有することを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 13】

前記の加硫されたゴムは、ゴムの15重量%以下が沸騰キシレン又はシクロヘキセン中に抽出できる硬化度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 14】

前記の加硫されたゴムは、加硫されたゴムの10重量%以下が沸騰キシレン又はシクロヘキセンを使用することにより抽出できる硬化度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記ゴムが、エチレン、プロピレン及び5-エチリデン-2-ノルボルネン又は5-ビニル-2-ノルボルネンのターポリマーであり、熱可塑性樹脂がポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 1 記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項 16】

ゴム、熱可塑性樹脂及びポリマーである加工添加剤を含有する混合物中のゴムを動的に加硫する工程を含む、熱可塑性エラストマーを生成する方法であり、前記ポリマーである加工添加剤が、500dg/分より大きい溶融流量を有するジエン改質ポリオレフィンポリマーであることを特徴とする、方法。

40

【請求項 17】

ゴム、組み合わされたゴム及び熱可塑性樹脂の総重量に基づいて10乃至80重量%の熱可塑性樹脂、及び組み合わされたゴム及び熱可塑性樹脂の総重量に基づいて1乃至25重量%のポリマーである加工添加剤、を含有する混合物中のゴムを動的に加硫する工程を含む方法により生成される熱可塑性エラストマーであり、ポリマーである加工添加剤が、1,000dg/分より大きい溶融流量、0.005乃至2.00モル%の、ジエンから

50

誘導するポリマー単位、及び0.4乃至0.95の粘度平均分枝指数を有するジエン改質ポリオレフィンポリマーであり、ゴムを動的に加硫する工程により、ゴムm1(ミリリットル)当り40乃至180モルの架橋密度を有する加硫されたゴムがもたらされる、ことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術的分野】

本発明は、一般的に熱可塑性エラストマー及びその製造方法に関する。それらの熱可塑性エラストマーは、改良された加工性を有する。特に、それらの熱可塑性エラストマーは、少なくとも部分的に硬化されたゴム、熱可塑性樹脂及びポリマーである加工添加剤を含む。ポリマーである加工添加剤は、非常に高いメルトフローインデックスを有する熱可塑性樹脂である。

10

【0002】

【従来技術】

熱可塑性エラストマーは公知である。それらは、熱硬化性エラストマーの性質の多くを有するが、熱可塑性物質のように加工可能である。熱可塑性エラストマーの1つの種類は、熱可塑性加硫ゴムであり、それはプラスチック中に分散した微細なゴム粒子を特徴とする。そのゴム粒子は、弹性を促進するために架橋される。熱可塑性加硫ゴムは、動的加硫により従来から製造されている。その動的加硫は、それによって、ポリマー類がある高温で、好ましくは非加硫ポリマーの溶融温度より高い温度で混合又は混練に付されながら少なくとも1つの非加硫ポリマーとともにブレンド中に含有するゴムが硬化され又は加硫されるプロセスである。

20

【0003】

しかし、ゴムの存在により、それらの熱可塑性加硫ゴムは動的加硫の後に加工が困難になる。結果として、加工用機械に過重な要求、特に、弹性挙動を最大にするために望ましいのだが、熱可塑性加硫ゴム中のゴムの量が増大するにつれ、過重な要求が出される。

【0004】

従来、これらの加工問題は、低分子量の熱可塑性樹脂を用いるか又はパラフィン系油及びワックスのようなプロセス油、ステアリン酸金属塩又は脂肪酸アミドのような加工助剤又は硫酸塩及びスルホン酸塩のような界面活性剤を用いることによって、硬化の量を低減させることにより軽減されている。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

加工困難性を軽減するための従来のアプローチは、熱可塑性エラストマーの機械的性質に悪影響を及ぼすので、劣った機械的性質を有さずに改良された加工性を有する熱可塑性エラストマーに対する需要がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

一般的に、本発明は、ゴム、組み合わされたゴム及び熱可塑性樹脂の総重量に基づいて約10乃至約80重量%の熱可塑性樹脂及び組み合わされたゴム及び熱可塑性樹脂の総重量に基づいて約1乃至約25重量%のポリマーである加工添加剤を含有する混合物中のゴムを動的に加硫する工程を含む方法により生成される熱可塑性エラストマーであり、ポリマーである加工添加剤が、約1,000dg/分より大きい溶融流量を有する線状ポリオレフィン樹脂、約1,000dg/分より大きい溶融流量、約0.005乃至約2.00モル%の、ジエンから誘導するポリマー単位及び約0.4乃至約0.95の粘度平均分枝指数を有するジエン改質ポリオレフィンポリマーであるか又は前記線状ポリオレフィン樹脂と前記ジエン改質ポリオレフィンポリマーの混合物であり、ゴムを動的に加硫する工程により、ゴムm1当り約40乃至約180モルの架橋密度を有する加硫されたゴムがもたらされる熱可塑性エラストマーを提供する。

40

【0007】

50

本発明は又、加硫されたゴム、熱可塑性樹脂及び約500dg／分よりも大きい溶融流量を有するポリマーである加工添加剤を含有する組成物を包含する。

【0008】

本発明はさらに、ゴム、熱可塑性樹脂及びポリマーである加工添加剤を含有する混合物中のゴムを動的に加硫する工程を含む熱可塑性エラストマーを生成する方法であり、ポリマーである加工添加剤が、約500dg／分より大きい溶融流量を有する線状ポリオレフィン、約0.85未満の粘度平均分枝指数(viscosity average branching index)及び約500dg／分より大きい溶融流量を特徴とする分岐した分子又は前記線状ポリエチレンと前記の分岐した分子の混合物を含む方法を包含する。

【0009】

本発明の熱可塑性エラストマーは有利なことに、改良された加工性及び外観を示す。予期せぬことに、この結果は、機械的性質を不利に犠牲にせずに達成された。非常に高い溶融流量を有するポリマーである加工添加剤を比較的少量用いることにより、機械的性質を有意に低減せずに、熱可塑性エラストマーの加工性は改良されることが見出された。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性エラストマーは、少なくとも1つのゴム、少なくとも1つの熱可塑性樹脂及び少なくとも1つのポリマーである加工添加剤を含有する。ポリマーである加工添加剤は、非常に高い溶融流量を有する樹脂である。

【0011】

架橋されるか又は硬化されることができるいずれかのゴム又はそのゴムの混合物が、本発明の熱可塑性エラストマーのゴム成分として用いられ得る。ゴムへの言及は1種より多いゴムの混合物を含み得る。それらのゴムのいくつかの非限定例には、弹性コポリマー、ブチルゴム、天然ゴム、スチレン-ブタジエンコポリマーゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリルゴム、臭素化又は塩素化イソブチレン-イソブレンコポリマーゴムのようなハロゲン化ゴム、ブタジエン-スチレン-ビニルピリジンゴム、ウレタンゴム、ポリイソブレンゴム、エピクロロヒドリンターポリマーゴム及びポリクロロプロレンが含まれる。好ましいゴムは、弹性コポリマー及びブチルゴムである。

【0012】

弹性コポリマーという用語は、エチレン、少なくとも1つの-オレフィンモノマー及び任意に少なくとも1つのジエンモノマーから重合されるゴム状コポリマーをいう。-オレフィンには、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン又はそれらの組み合わせが含まれるがそれらに限定されない。好ましい-オレフィンは、プロピレン、1-ヘキセン、1-オクテン又はそれらの組み合わせである。ジエンモノマーには、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、ジシクロヘキサジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン等又はそれらの組み合わせが含まれるが、それらに限定されない。好ましいジエンモノマーは、5-エチリデン-2-ノルボルネン及び5-ビニル-2-ノルボルネンである。コポリマーが、エチレン、-オレフィン及びジエンモノマーから製造される場合、そのコポリマーはターポリマーと呼ばれ、複数の-オレフィン又はジエンが用いられる場合は、テトラポリマーとさえ呼ばれる。好ましい弹性コポリマーには、エチレン、プロピレン及び5-エチリデン-2-ノルボルネンのターポリマーが含まれる。

【0013】

弹性コポリマーは、Vistalon(商標) [テキサス州、ヒューストンのExxonMobil Chemical Co.]、Keltan(商標) [ルイジアナ州、バトンルージュのDSM Copolymers]、Nordel(商標)IP [デラウェア州、ウィルミントンのDuPont Dow Elastomers]、BUNA EP(商標) [ドイツのバイエル] 及びElastoFlo(商標) [コネティカット州、DanburyのUnion Carbide]という商品名で市販されている。

10

20

30

40

50

【0014】

ブチルゴムという用語は、イソブチレンとイソブレンのゴム状非晶質コポリマー、又はイソブチレン、イソブレン及びジビニル芳香族モノマーの非晶質ターポリマーをいう。それらのコポリマー及びターポリマーは、好ましくは約0.5乃至約10重量%又はより好ましくは約1乃至約4重量%のイソブレンを含有すべきである。ブチルゴムという用語は、約0.1乃至約10重量%の、又は好ましくは約0.5乃至約3.0重量%の塩素又は臭素でハロゲン化されたコポリマー及びターポリマーも包含する。その塩素化コポリマーは、通常、塩素化ブチルゴムと呼ばれる。ブチルゴムは、本発明の実施に満足のいくものであるが、約0.6乃至約3.0%の不飽和を有し、ハロゲンを含有しないブチルゴムが好ましく、約2.5以下の多分散度(polydispersity)を有するブチルゴムが特に好ましい。ブチルゴムは、米国特許第2,356,128号及び2,944,576号に開示されているように、フリーデル-クラフツ触媒の存在下に低温における重合により工業的に製造される。ブチルゴムは、Rubber World Blue Bookに開示されているようにいくつかの供給源から市販されている。例えば、ブチルゴムは、Polysar Butyl(商標)(ドイツ、Bayer)又は商品名Exxon Butyl(商標)(Exxon Chemical Co.)という商品名で入手できる。

【0015】

熱可塑性樹脂は、固体の、一般的に高分子量の可塑性物質である。好ましくは熱可塑性樹脂は、結晶質又は半結晶質ポリマー樹脂であり、より好ましくは示差走査熱量計により測定したときに少なくとも25%の結晶度を有する樹脂である。高ガラス転移温度を有するポリマーも熱可塑性樹脂として容認できる。それらの樹脂の融点は、一般的にゴムの分解温度よりも低くあるべきである。熱可塑性樹脂への言及は、熱可塑性樹脂又は2種以上の熱可塑性樹脂の混合物が包含される。

【0016】

好ましくは、熱可塑性樹脂は、約200,000乃至約600,000の重量平均分子量及び約80,000乃至約200,000の数平均分子量を有する。より好ましくは、それらの樹脂は、約300,000乃至約500,000の重量平均分子量及び90,000乃至約150,000の数平均分子量を有する。

【0017】

熱可塑性樹脂は、一般的に、約150乃至175の、好ましくは約155乃至約170の、より好ましくは約160乃至約170の融解温度(T_m)を有する。それらの樹脂のガラス転移温度(T_g)は、約-5乃至約10、好ましくは約-3乃至約5、さらにより好ましくは約0乃至約2である。それらの樹脂の結晶化温度(T_c)は、DSCにより測定し、10/分において冷却したときに、約95乃至130、好ましくは約100乃至約120、さらにより好ましくは約105乃至115である。

【0018】

熱可塑性樹脂は、一般的に、約10dg/分未満、好ましくは約2dg/分未満、なにより好ましくは約0.8dg/分未満である溶融流量を有する。溶融流量は、標準圧力下でポリマーがいかに容易に流動するかの尺度であり、230及び2.16kg荷重においてASTM D-1238を用いて測定される。

【0019】

例示的な熱可塑性樹脂には、結晶性ポリオレフィン類、ポリイミド類、ポリエステル類(ナイロン類)、ポリ(フェニレンエーテル)、ポリカーボネート、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリスチレン誘導体、ポリフェニレンオキシド、ポリオキシメチレン及びフッ素含有熱可塑性化合物が含まれる。好ましい熱可塑性樹脂は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン及びそれらの混合物のような-オレフィンを重合することにより生成される結晶性ポリオレフィン類である。エチレン及びプロピレンのコポリマー、又はエチレンもしくはプロピレンと、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン又はそれらの混合物のような他の-オレフィンとのコポリマーも意図される。それらのホモ

ポリマー及びコポリマーは、「フィリップス触媒反応」、従来のチーグラー・ナッタ型重合、及びメタロセン-アルモキン及びメタロセン-イオン活性剤触媒反応を含むがそれらに限定されないメタロセン触媒反応のような、しかしそれらに限定されない本技術分野で公知のいずれかの重合技術により合成されることができる。

【0020】

特に好ましい熱可塑性樹脂は、高結晶質のアイソタクチック又はシンジオタクチックポリプロピレンである。このポリプロピレンは、一般的に、約0.85 g / cc 乃至約0.91 g / cc の密度を有し、非常にアイソタクチックのポリプロピレンは、0.90 g / cc 乃至0.91 g / cc の密度を有する。又、分別溶融流量を有する高分子量及び極高分子量のポリプロピレンは非常に好ましい。それらのポリプロピレン樹脂は、ASTM D-1238により10 d g / 分以下、より好ましくは1.0 d g / 分以下の溶融流量により特徴付けられる。

10

【0021】

本発明において用いられる加工添加剤は、非常に高いメルトフローインデックスを有するポリマー樹脂である。それらのポリマー樹脂には、約500 d g / 分より大きい、より好ましくは約750 d g / 分より大きい、なおより好ましくは約1,000 d g / 分より大きい、さらにより好ましくは約1,200 d g / 分より大きい、なおさらにより好ましくは約1,500より大きい溶融流量を有する線状の及び分岐した両分子が含まれる。溶融流量は、標準圧力下でポリマーがいかに容易に流動するかの尺度であり、230 及び2.16 kg 荷重においてASTM

D-1238を用いて測定される。本発明の熱可塑性エラストマーには、種々の分岐した又は種々の線状のポリマーである加工添加剤、並びに線状の及び分岐した両ポリマー加工添加剤の混合物が含有され得る。ポリマーである加工添加剤への言及には、他に特定されていなければ、線状の及び分岐した両添加剤が包含される。

20

【0022】

線状のポリマーである加工添加剤又は樹脂は、好ましくはポリオレフィン類、より好ましくはアイソタクチックポリオレフィン類である。それらのポリオレフィン類は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンのような、しかしそれらに限定されない、2乃至約10の炭素原子を有する -オレフィンモノマーから誘導することができる。それらのポリオレフィンは、コポリマー及びター-ポリマーも意図されるが、好ましくはホモポリマーである。最も好ましいポリオレフィンはポリプロピレンである。

【0023】

30

線状ポリマー加工添加剤は、非晶質物質が特定のコポリマーから得られるが、好ましくは結晶質又は半結晶質である。一般的に、それらの線状添加剤は、約130 乃至約180 、好ましくは約140 乃至約170 、より好ましくは約150 視乃至約165 の溶融温度を有する。

【0024】

線状ポリマーである加工添加剤は、単一部位触媒反応、チーグラー・ナッタ触媒反応、及び他の従来の触媒反応技術を含む、しかし、それらに限定されないいくつかの重合技術により製造されることができる。チーグラー・ナッタ及び他の従来の技術の場合には、しばしば反応器後処理が必要である。

【0025】

40

線状ポリマーである加工添加剤は、好ましくは、単一部位触媒系を用いることにより、1つ以上の -オレフィンモノマーを重合することにより製造される。その合成方法は、米国特許第5,017,714号及び5,120,867号に開示されており、それらの米国特許を引用により本明細書中に組み込む。

【0026】

本発明の線状ポリマーである加工添加剤を製造するために、いずれかのラセミメタロセン触媒が用いられ得る。メタロセン類は、一般的に、式、 $C_p_m M R_n X_q$ (式中、 C_p はシクロペンタジエニル環又はそれらの誘導体であり、 M は4族、5族又は6族遷移金属であり、 R は、1乃至20の炭素原子を有するヒドロカルビル基又はヒドロカルボキシ基であり、 X はハロゲン又はアルキル基であり、 m は約1乃至約3の整数であり、 n は0乃至3の整数

50

であり、 q は0乃至3の整数であり、 m 、 n 及び q の合計は遷移金属の酸化状態に等しい)により表わされる。特に好ましいメタロセンの例は、米国特許第5,580,939号、5,324,800号、5,599,761号、5,276,208号、5,239,022号、5,243,001号、5,057,475号、5,017,714号及び5,120,867号に論じられている。それらの文献のそれぞれを引用により本明細書中に組み込む。

【0027】

ポリマーである加工添加剤の平均分子量は、ポリオレフィンの、分子分断を行なう、制御されたレオロジー処理(CR処理)と呼ばれ得る酸化的分解又は他の反応器後処理により低減され得る。それは、ポリオレフィンポリマーを開裂させる有機過酸化物又は無機過酸化物のような酸化剤での反応器後処理により達成され得る。結果として、ポリマーの平均分子量は低減され、分子量分布は実質的に変わらないままである。この方法は、米国特許第5,736,465号に記載されており、この米国特許を引用により本明細書中に組み込む。

10

【0028】

本発明の、線状ポリマーである加工添加剤は最近市販されている。例えば、約700又は約1,500のMFRを有するポリプロピレンは、Achieve(商標)(テキサス州、ヒューストンのExxonMobil Chemical Company)という商品名で入手できる。

【0029】

分岐したポリマーである加工添加剤は、好ましくはジエン改質ポリオレフィンポリマーである。それらのポリマーは、-オレフィンから誘導されるポリマー単位、及びポリマーの主鎖に分散した、ジエンから誘導されるモノマー単位を含有する。

20

【0030】

それらのジエン改質ポリマーは、0.005乃至2.00モル%の、ジエンから誘導するポリマー単位、好ましくは、0.01乃至約1.0モル%の、ジエンから誘導するポリマー単位、より好ましくは、約0.02乃至約0.1モル%の、ジエンから誘導するポリマー単位を含有する。そのポリマーの残りは、典型的には-オレフィンから誘導する。

【0031】

有用なジエン改質ポリマーのいくつかの非限定例には、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,7-オクタジエン及び1,5-ヘキサジエン並びに種々の環式及び分岐されたジエンを含有するプロピレンコポリマーが含まれる。

30

【0032】

分岐したポリマーである加工添加剤は、約25,000乃至約200,000の重量平均分子量(M_w)、約10,000乃至約70,000の数平均分子量(M_n)、及び約60,000乃至約800,000の z 平均分子量(M_z)を有する。より好ましくは、それらの樹脂は、約40,000乃至約180,000の重量平均分子量(M_w)、約25,000乃至約65,000の数平均分子量(M_n)、及び約100,000乃至約700,000の z 平均分子量(M_z)を有する。さらにより好ましくは、それらの樹脂は、約50,000乃至約170,000の重量平均分子量(M_w)、約27,000乃至約60,000の数平均分子量(M_n)、及び約150,000乃至約650,000の z 平均分子量(M_z)を有する。分岐したポリマーである加工添加剤の M_w 、 M_n 及び M_z で表わされる分子量は、145において1,2,4-トリクロロベンゼン中に溶解されたポリマーを用いたゲル透過クロマトグラフィー(GPC)、並びにポリスチレン及び低分子量ポリエチレン両標準物質で較正された器具により決定される。

40

【0033】

それらの分岐された添加剤は、比較的広い多分散度を有する。好ましくは、それらの樹脂は、 M_w / M_n により決定されるときに、約2.4より大きい、より好ましくは約2.5より大きい、さらにより好ましくは約2.7より大きい多分散度を有する。又、その代わりとして、好ましくは、それらの樹脂は、 M_z / M_w により決定されるときに、約1.8より大きい、より好ましくは約2.0より大きい、さらにより好ましくは約2.2より大きい多分散度を有する。

【0034】

本発明において用いられる分岐した加工添加剤は、高度に分岐したポリマー分子である。

50

好ましくは、それらのポリマー分子は、約0.2乃至約0.95の、より好ましくは約0.3乃至約0.9の、さらにより好ましくは約0.5乃至約0.85の粘度平均分枝指数、 $\langle g' \rangle_{vis}$ を有することにより特徴付けられる。G P C -3 D 分析(G P C -光散乱 - 粘度測定法)を用いることにより決定される粘度平均分枝指数、 $\langle g' \rangle_{vis}$ は、ポリマーの分子量分布の平均分枝指数($\langle g' \rangle$)の1つの測定値である。

【0035】

所定の分子量における分枝指数、 g' は、式、 $g' = []$ 分岐した / [] 線状の(式中、[] 分岐したは、所定の分子量切片、 i における分岐したポリマーの粘度であり、[] 線状のは、所定の分子量切片における公知の参考線状ポリマーの粘度である)により決定される。又、全ポリマーの平均分枝指数、 $\langle g' \rangle$ は、式、 $\langle g' \rangle = []$ 分岐した / [] 線状の(式中、[] 分岐したは、分岐したポリマーの粘度であり、[] 線状のは、公知の参考線状ポリマーの粘度であり、分岐したポリマーと線状のポリマーとは同じ分子量を有する)により決定されることが当業者には認識される。

10

【0036】

全ポリマーの粘度平均分枝指数、 $\langle g' \rangle_{vis}$ は、下記の等式：

【数1】

$$\langle g' \rangle_{vis} = \frac{\sum C_i \cdot [\eta]_i}{\sum C_i \cdot [KM_i^\alpha]}$$

20

(式中、 M_i は、ポリマーの分子量であり、 $[]_i$ は、分子量 M_i における分岐したポリマーの極限粘度数であり、 C_i は、分子量 M_i におけるポリマーの濃度であり、 K 及び α は、Principle of Polymer Chemistry (1953年)の310頁にPaul J. Floryにより記載された線状ポリマーからの測定された定数であり、総和はその分布におけるすべての切片にわたる。)から得ることができる。 $\langle g' \rangle_{vis}$ 値は、ポリマーが1,2,4-トリクロロベンゼン中の希釈溶液中にあり、G P C -3 D がポリスチレン及び低分子量ポリエチレン両標準物質で較正され、光散乱検出器が公知の分子量の一連のポリマーを用いて較正され並びに示差粘度計が公知の極限粘度の一連のポリマーを用いて較正されるときに得られる。

30

【0037】

それらの分岐した添加剤は、非晶質ポリマーから、一般的に、約40乃至約160、好ましくは約80乃至約150、なおより好ましくは約100乃至約140である融解温度を有する半結晶質ポリマーまでに亘る。それらの樹脂のガラス転移温度(T_g)は、約-10乃至約10、好ましくは約-5乃至約5、なおさらにより好ましくは約-2乃至約3である。それらの分岐した樹脂の結晶化温度(T_c)は、D S Cにより測定され、10/分において冷却されるときに、約80乃至約130、好ましくは約90乃至約120、なおより好ましくは約95乃至約115である。

【0038】

ジエン改質ポリマーは、好ましくは、メタロセン触媒系を用いて、少なくとも3つの炭素原子を有する1つ以上の-オレフィンモノマーを少なくとも1つの、-ジエンと重合することにより製造される。この合成法は、米国特許第5,670,595号に開示されており、この米国特許を引用により本明細書中に組み込む。

40

【0039】

本発明において用いられるジエン改質ポリマーを製造するのに有用な-オレフィンは、好ましくは、2乃至8の炭素原子、より好ましくは3、4、5又は6つの炭素原子、さらにより好ましくは3つの炭素原子を有する。-オレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン及びそれらの混合物が含まれる。

【0040】

50

ジエンには、線状、環式又は多環式であることができ、共役線状ジエン並びに縮合及び非縮合環式ジエンが含まれる。それらのジエンは、好ましくは、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,8-ノナジエン、1,10-ウンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,15-ヘキサデカジエン、1,17-オクタデカジエン及びノルボルナジエンのような、-ジエンであるが、それらに限定されない。より好ましくは、それらのジエンは、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン及びノルボルナジエンから選ばれる。さらにより好ましくは、それらのジエンは、1,9-デカジエン及び1,7-オクタジエンから選ばれる。

【0041】

ジエン改質ポリマーを合成するためにいずれかのメタロセン触媒が用いられ得る。これに 10 関して、線状ポリマーのために先に記載したメタロセン触媒が用いられ得る。従って、非架橋構造が用いられ得る。特に好ましいメタロセンの例は、米国特許第4,530,914号、4,8 71,705号、4,937,299号、5,124,418号、5,107,714号、5,120,867号、5,278,119号、5,304 ,614号、5,324,800号、5,347,025号、5,350,723号、5,391,790号及び5,391,789号並びに 欧州特許公開591,756号、520,732号及び420,436号並びに国際出願公開91/40257、93/08 221、93/08199及び94/01471に記載されている。それらの文献の各々を引用により本明細書中に組み込む。特に好ましいメタロセン成分は、立体剛性であり、4族、5族又は6族の遷移金属を含有するものである。例には、ビスインデニルメタロセンのようなビスシクロペニタジエニル誘導体が含まれる。

【0042】

本発明において用いられるゴムを硬化するか又は架橋することができるいずれかの硬化剤が用いられ得る。それらの硬化剤のいくつかの非限定的例には、フェノール樹脂類、過酸化物類、マレイミド類及び珪素含有硬化剤が含まれる。

【0043】

本発明の実施において、ゴムポリマーを架橋することができるいずれかのフェノール樹脂を用い得る。米国特許第2,972,600号及び3,287,440号はこれに關して本明細書に組み込まれる。好ましいフェノール樹脂硬化剤は、レゾール樹脂と呼ばれ、アルキル置換フェノール又は非置換フェノールの、アルカリ媒体中のアルデヒドでの縮合、好ましくはホルムアルデヒドでの縮合、又は二官能性フェノールジアルコール類の縮合により製造される。アルキル置換されたフェノールのアルキル置換体は典型的に1乃至約10の炭素原子を有する。p-位において1乃至約10の炭素原子を有するアルキル基で置換されたジメチロールフェノール類又はフェノール樹脂が好ましい。それらのフェノール系硬化剤は、典型的には、熱硬化性樹脂であり、フェノール樹脂硬化剤またはフェノール樹脂と呼ばれる。それらのフェノール樹脂は、触媒系と組み合わせて理想的に用いられる。例えば、非ハロゲン化フェノール硬化樹脂は、好ましくは、ハロゲン供与体及び任意にハロゲン化水素掃去剤と組み合わせて用いられる。フェノール硬化樹脂がハロゲン化される場合、ハロゲン供与体は必要ないが、ZnOのようなハロゲン化水素掃去剤の使用は好ましい。熱可塑性加硫ゴムのフェノール樹脂硬化のさらなる論考のために、米国特許第4,311,628号への引用がなされる。この米国特許が引用により本明細書中に組み込まれる。

【0044】

好ましいフェノール樹脂硬化剤の例は、一般式(I)、

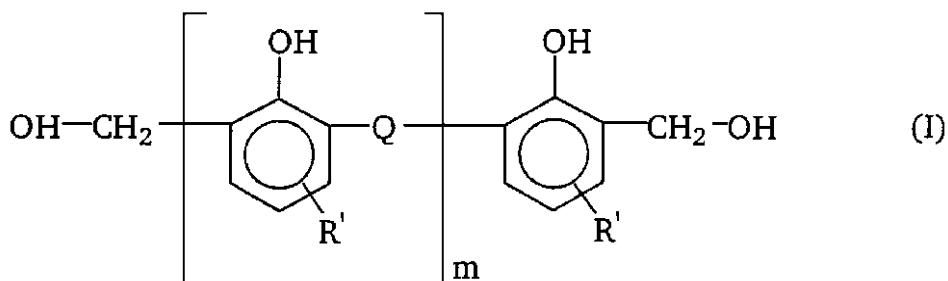
【化1】

10

20

30

40



(式中、Qは、-CH₂-及び-CH₂-O-CH₂-から成る群から選ばれる二価基であり、mは0又は1乃至20の正の整数であり、R'は有機基である) 10

により定義される。好ましくは、Qは、二価基-CH₂-O-CH₂-であり、mは0又は1乃至10の正の整数であり、R'は20未満の炭素原子を有する有機基である。なおより好ましくはmは0又は1乃至5の正の整数であり、R'は4乃至12の炭素原子を有する有機基である。

【 0 0 4 5 】

過酸化物硬化剤は、一般的に、有機過酸化物から選ばれる。有機過酸化物の例には、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシ-2,5-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキセン-3及びそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されない。又、ジアリールペルオキシド類、ケトンペルオキシド類、ペルオキシジカーボネート類、ペルオキシエステル類、ジアルキルペルオキシド類、ヒドロペルオキシド類、ペルオキシケタール類及びそれらの混合物が用いられ得る。過酸化物硬化剤、及び熱可塑性加硫ゴムを製造するためのそれらの使用のさらなる論考のために、米国特許第5,656,693号を参照することができる。その米国特許を引用により本明細書中に組み込む。過酸化物硬化剤が用いられる場合、弹性コポリマーには、ジエン成分として好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンが含有される。

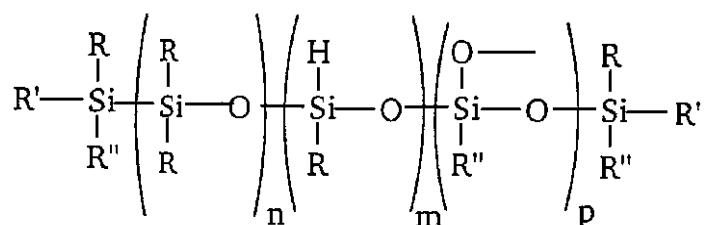
[0 0 4 6]

有用な珪素含有硬化剤には、一般的に、少なくとも2つのSiH基を有する水素化珪素化合物が含まれる。これらの化合物は、ヒドロシリル化触媒の存在下で不飽和ポリマーの炭素炭素二重結合と反応する。本発明を実施するのに有用な水素化珪素化合物には、メチル水素ポリシロキサン類(methylhydrogen polysiloxanes)、メチル水素ジメチル-シロキサンコポリマー類(methylhydrogen dimethyl-siloxane copolymers)、アルキルメチルポリシロキサン類(alkyl methyl polysiloxanes)、ビス(ジメチルシリル)アルカン類、ビス(ジメチルシリル)ベンゼン及びこれらの混合物が含まれるが、それらに限定されない。

[0 0 4 7]

好ましい水素化珪素化合物は、式、

【化 2】



(式中、各 R は、1乃至20の炭素原子を有するアルキル、4乃至12の炭素原子を有するシクロアルキル及びアリールから独立して選ばれ、m は1乃至約50の値を有する整数であり、n は1乃至約50の値を有する整数であり、p は、0乃至約6の値を有する整数である)

により定義され得る。

【0048】

先に記載したように、弾性ポリマーのヒドロシリル化硬化は、好ましくは触媒の存在下で行なわれる。それらの触媒には、過酸化物触媒、及びVIII族の遷移金属を含む触媒が含まれるがそれらに限定されない。それらの遷移金属には、パラジウム、ロジウム及び白金並びにそれらの金属の錯体が含まれるが、それらに限定されない。白金触媒が好ましい。熱可塑性加硫ゴムを硬化するためのヒドロシリル化の使用のさらなる論考のために、米国特許第5,936,028号を参照することができる。この米国特許を引用により本明細書中に組み込む。珪素含有硬化剤が用いられる場合、用いられる弾性コポリマーは、好ましくはジエン成分として5-ビニル-2-ノルボルネンを含む。

10

【0049】

本発明の組成物中に、可塑剤、エキステンダー油、合成プロセス油又はそれらの組み合わせを用い得る。エキステンダー油には、芳香族、ナフテン系及びパラフィン系エキステンダー油が含まれるが、それらに限定されない。好ましい合成プロセス油はポリ-オレフィン類である。本発明の組成物は、有機エステル類、アルキルエーテル類又はそれらの組み合わせを含み得る。それに関して、米国特許第5,290,886号及び5,397,882号を引用により本明細書中に組み込む。本発明の組成物への、特定の低乃至中分子量有機エステル類及びアルキルエーテルエステル類の添加は、ポリオレフィン及びゴム成分の並びに全体の組成物の T_g を非常に低下させ、低温特性、特に柔軟性及び強度を改良する。一般的に、それらの有機エステル類及びアルキルエーテルエステル類は一般的に約10,000未満である分子量を有する。その改良された効果は、組成物のエステルをポリオレフィン及びゴムの両成分中に分配することにより得られると考えられる。特に適するエステルには、約2,000より低い、好ましくは約600より低い平均分子量を有するモノマー及びオリゴマー物質が含まれる。そのエステルは、組成物のポリオレフィン及びゴムの両成分と相溶性又は混和性であるべきである。すなわち、他の成分と混合して単一層を形成する。最も適することが見出されたエステルは、脂肪族のモノ-又はジ-エステル類又はオリゴマー脂肪族エステル又はアルキルエーテルエステル類である。ポリマーの脂肪族エステル類及び芳香族エステル類は、かなり有効性が少なく、磷酸エステル類は、大体効果がないことが見出された。

20

【0050】

30

熱可塑性樹脂、ゴム、硬化剤及び任意のエキステンダー油の他に、本発明の組成物は、強化及び非強化充填剤、抗酸化剤、安定剤、ゴムプロセス油、滑剤、粘着防止剤、帯電防止剤、ワックス、発泡剤、顔料、難燃剤及びゴム配合技術において公知の他の加工助剤も含有し得る。それらの添加剤は、全組成物の約50重量%以下を構成する。用いられ得る充填剤及びエキステンダー油には、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、タルク、二酸化チタン、カーボンブラック等のような従来の無機物質が含まれる。

【0051】

40

好ましくは、本発明の組成物は、十分な量のゴムを含有してゴム状合成物を生成する。当業者は、ゴム状合成物は100%より大きい極限伸びを有し、かつ、もとの長さの200%まで伸長させ、約10分間もとの長さの200%において保持した後の約10分以内にもとの長さの150%以下まで迅速収縮するものであると理解する。

【0052】

従って、本発明の熱可塑性エラストマーは、少なくとも約25重量%のゴム、好ましくは少なくとも約35重量%のゴム、さらにより好ましくは少なくとも約45重量%のゴム、なおさらにより好ましくは少なくとも50重量%のゴムを含有すべきである。より特定すると、熱可塑性加硫ゴム中のゴムの量は、一般的に約25重量%乃至約90重量%、好ましくは約45重量%乃至約85重量%、より好ましくは約60重量%乃至80重量%である。

【0053】

本発明の熱可塑性エラストマーは、一般的に、組み合わされたゴム及び熱可塑性樹脂の総重量に基づいて約10重量%乃至約80重量%の熱可塑性樹脂を含有すべきである。好ましく

50

は、熱可塑性エラストマーは、組み合わされたゴム及び熱可塑性樹脂の総重量に基づいて、約20重量%乃至約60重量%の、より好ましくは約25重量%乃至約40重量%の、なおより好ましくは約30重量%乃至約35重量%の熱可塑性樹脂を含有する。

【0054】

熱可塑性エラストマーは、一般的に、組み合わされたゴムと熱可塑性樹脂の総重量に基づいて約1重量%乃至約25重量%のポリマー加工添加剤を含有する。好ましくは、組み合わされたゴムと熱可塑性樹脂の総重量に基づいて約1.5重量%乃至約20重量%の、より好ましくは約2重量%乃至約15重量%のポリマー加工添加剤を含有する。予期しないことに、分岐したポリマー加工添加剤は、匹敵するMFRの線状ポリマー加工添加剤が用いられる場合に必要な加工添加剤の量の約半分の量しか必要としないことが見出された。

10

【0055】

当業者は、過度の計算又は実験をすることなく、用いるべき加硫剤の十分な又は有効な量を容易に決定することができる。加硫剤の量は、弾性ポリマーを少なくとも部分的に加硫するのに十分でなくてはならない。好ましくは弾性ポリマーは完全に加硫される。

【0056】

フェノール樹脂硬化剤が用いられる場合、硬化剤の加硫量は、ゴム100重量部当り、約1乃至約20重量部、より好ましくは約3乃至約16重量部、さらにより好ましくは約4乃至約12重量部を構成する。

【0057】

過酸化物硬化剤が用いられる場合、硬化剤の加硫量は、ゴム100重量部当り、約 1×10^{-4} モル乃至約 2×10^{-2} モル、より好ましくは約 2×10^{-4} モル乃至約 2×10^{-3} モル、なおより好ましくは約 7×10^{-4} モル乃至約 1.5×10^{-3} モルを構成する。

20

【0058】

珪素含有硬化剤が用いられる場合、硬化剤の加硫量は、炭素-炭素二重結合当り0.1乃至約10モル当量の、好ましくは約0.5乃至約5モル当量を構成する。

【0059】

一般的に、ゴム100重量部当り、約5重量部乃至約300重量部の、好ましくは約30重量部乃至約250重量部の、より好ましくは約70乃至約200重量部のエキステンダー油が添加される。添加されるエキステンダー油の量は、望ましい性質によって異なり、特定の油とブレンド成分の相溶性によって上限が異なり、エキステンダー油の過剰の滲出が生じたときにこの上限を超える。組成物中のエステル可塑剤の量は、一般的に、ゴム100重量部当り約250重量部未満であり、好ましくは約175重量部未満である。

30

【0060】

カーボンブラックのような充填剤は、ゴム100重量部当り約10重量部乃至約250重量部の量で添加され得る。用いることができるカーボンブラックの量は、少なくとも部分的には、カーボンブラックの種類及び用いられるエキステンダー油の量によって変わる。エキステンダー油の量は少なくとも部分的には、ゴムの種類によって変わる。高粘度のゴムは、より高度に油展できる。

【0061】

好ましくは、ゴムは、動的加硫により架橋される。動的加硫という用語は、熱可塑性エラストマー組成物中に含有されるゴムのための加硫又は硬化方法をいい、ゴムは、ポリオレフィン成分の融点より高い温度において高剪断条件下で加硫される。従って、先に記載したように、他の形態も存在し得るが、ゴムは同時に、架橋され、ポリオレフィンマトリックス中に微細な粒子として分散される。練りロール機、バンパリーミキサー、プラベンドーミキサー、連続的ミキサー及び混合押出機等のような従来の混合装置において高温において熱可塑性エラストマー成分を混合することにより動的加硫がもたらされる。熱可塑性加硫ゴムを製造するための1つの方法は、米国特許第4,594,390号に記載されており、この特許を本明細書中に組み込む。

40

【0062】

当業者は、ゴムの加硫を実施するために必要な、硬化系の適する量及び種類並びに加硫条

50

件を正しく認識する。望ましい最適の架橋を得るために、種々の量の硬化剤、種々の温度及び種々の硬化時間を用いることにより、ゴムは架橋され得る。

【0063】

ゴム成分は、部分的に又は完全に硬化されるが、本発明の組成物は、押し出し、射出成形及び圧縮成形のような、従来のプラスチック加工技術により加工され、再加工されることができる。本発明の熱可塑性エラストマー中のゴムは、共連続性形態又は転相も可能であるが、通常、加硫された又は硬化されたゴムの微細なそしてよく分散された粒子の形態である。

【0064】

加硫された又は硬化されたゴムという用語は、少なくとも部分的な硬化を受けた弾性ポリマーをいう。硬化の程度は、ゲルの量を又は逆に、抽出剤として沸騰キシレン又はシクロヘキサンを用いることにより熱可塑性エラストマーから抽出できるゴムの量を決定することにより測定され得る。その方法は、米国特許第4,311,628号に開示されている。基本としてその方法を用いることによって、本発明の硬化されたゴムは、35%以下の、好ましくは15%以下の、より好ましくは5%以下のゴムが抽出可能である硬化の程度を有する。又、硬化の程度は、架橋密度という用語で表わされる。好ましくは、架橋密度は、ゴムm¹当り約40乃至約160モルである。これらの記載のすべては、本技術分野でよく知られており、米国特許第5,100,947号及び5,157,081号に記載されており、それらの米国特許を引用により本明細書中に組み込む。

【0065】

本発明の熱可塑性加硫ゴムは、改良された加工性及び外観を示す。改良された加工性は、増大されたスパイラルフローもしくは低減されたA C R粘度又はそれらの両方により観察される。スパイラルフローは、熱可塑性加硫ゴムの流動特性の尺度である。熱可塑性加硫ゴムの押し出しの間に、改良された加工性を有する組成物を示す、押し出し機内でのより少ない圧力の発生、ポンプへのより少ない電流が生じる。改良された外観は、低減された押し出表面荒さもしくは表面斑点数又はその両方により観察される。押し出表面荒さは、Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers:Effects on Friction and Adhesion, RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Vol. 67, No. 4 (1994年)に記載されている表面の尺度である。表面斑点数は、押し出された熱可塑性加硫ゴム試料における表面斑点の数の目視尺度である。

【0066】

本発明の熱可塑性加硫ゴムは、ウエザーシール、ホース、ベルト、ガスケット、成形品、ブーツ、弾性纖維及び同様な物品のような種々の物品を製造するのに有用である。それらは、吹き込み成形、押し出し、射出成形、熱成形、弾性溶接(elasto-welding)及び圧縮成形技術により物品を製造するために特に有用である。より特定すると、それらは、ウエザーシールのような乗り物部品、カップ、カップリングディスク及びダイヤフラムカップのようなブレーキ部品、恒速度継手及びラック伝達継手のようなブーツ、チューブ、シーリングガスケット、油圧又は空気圧作動式装置の部品、Oリング、ピストン、弁、弁座、バルブガイド及び他の弾性ポリマー系部品、又は金属/プラスチック組み合わせ物質のような他の物質と組み合わされた弾性ポリマーを製造するのに有用である。又、Vベルト、布表面仕上げVを有する切頭されたリブを有する(with truncated ribs containing fabric faced V's)歯付きベルト、研削短纖維強化V又は短纖維フロック加工されたVを有する成形ゴムを含む伝動ベルトも意図する。

【0067】

本発明の実施を示すために、下記に開示した一般的実験法部分に記載したように下記の実施例を用意し、試験した。しかし、それらの実施例は、本発明の範囲を限定するものとして考えるべきではない。特許請求の範囲が本発明を画定する。

【0068】

【実施例】

一般的実験法

10

20

30

40

50

試料 1 乃至 1 3

線状の又は分岐したポリマー加工樹脂である加工添加剤を用いることにより熱可塑性加硫ゴムを製造した。表 1 は、用いた4つの加工添加剤の特性を示す。

【 0 0 6 9 】

【表 1 】

表 1

	樹脂 I	樹脂 II	樹脂 III	樹脂 IV
種類	分岐した	分岐した	線状	線状
$<g'>$	0.63	0.84	1.0	1.0
MFR (dg/分)	712	1132	700	1500
ジエン (ppm)	1,066	553	0	0
M _n	24,000	19,000	22,600	17,000
M _w	86,000	57,000	65,500	55,000
M _z	335,000	141,000	107,000	90,000
M _w /M _n	3.58	3.00	2.90	3.24
M _z /M _w	3.9	2.47	1.68	1.64
T _m (°C)	125	122	152	148
T _c (°C)	92	86	105	104

【 0 0 7 0 】

樹脂 I 及び樹脂 II は、完全に機器を備えた0.5リットル容のジッパークレープ(Zipperclav e)反応器内で、ラセミ-ジメチルシランジイルビス(インデニル)ハフニウムジメチル(30mg)を100mlのトルエン中ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)硼酸塩(4 0mg)で活性化した。活性化触媒をHPLCポンプによって注入 / 計量のために供給原料ポンベに装入した。ヘキサン(11250ml)、プロピレン(3750ml)、トリイソブチルアルミニウム(ヘプタン中25重量%溶液4.64ml)及び1,9-デカジエン(樹脂 I には16.0mlで樹脂 II には8.0ml)を18リットル容の供給原料タンク中で予備混合し、窒素で200psigまで加圧した。容量型ポンプを用いて供給原料を反応器中に計量して装入し、反応温度において反応媒体の泡立ちを防ぐのに十分に圧力を上げた。このように、液体が満ちた反応を行なった。反応器圧を、下流背圧制御器を用いることにより制御した。生成物を回収し、溶媒をフード中で気化させた。得られたポリマーを60 において12時間真空オーブン中で乾燥させた。

【 0 0 7 1 】

樹脂 III を商品名Achieve 3925G(商標)(ExxonMobil)で、樹脂 IV を商品名Achieve 3866(商標)(ExxonMobil)で得た。

【 0 0 7 2 】

熱可塑性加硫ゴムは、100重量部の、商品名Vistalon(商標)(ExxonMobil)で得たターポリマーゴムを、商品名D008M(商標)ポリプロピレン(ペンシルバニア州、ピッツバーグのAris tech Chemical Corp.)で得た熱可塑性樹脂の種々の量、表 1 において特定されたポリマー加工添加剤の種々の量、5重量部のフェノール系樹脂(ニューヨーク州、SchenectadyのSchenectady Int.)、2重量部の酸化亜鉛及び1.5重量部の二塩化錫二水和物及び107重量部のプロセス油とともに含有した。熱可塑性樹脂D008M(商標)ポリプロピレンは、約0.8dg / 分のMFR、119,100のM_n、588,150のM_w、4.93のM_w / M_n 及び167 の融解温度を有

10

20

30

40

50

する線状ポリマーであった。

【0073】

特に、前記ゴム、熱可塑性樹脂、ポリマー加工樹脂及び他の添加剤を、電気で加熱した65-80cm³容のプラベンドーミキサー中で、100 rpmの混合速度、120 乃至190 の温度でブレンドした。熱可塑性成分を融解させる前に、塩化第一錫をブレンドに添加し、混合を続けた。次にフェノール系樹脂硬化剤を添加した。混合温度を時間の関数として観察し、185 付近において混合トルクにおける迅速な上昇により加硫が開始した。トルクが比較的一定になったときに混合を停止した。配合物を混合機から取り出し、190 においてシートを成形し、物理的性質の測定のために用いた。

【0074】

100%歪における応力、引張強さ、及び破断点伸びをインストロン試験機を用いることにより、23 においてASTM D-412により測定した。重量増加を125 において24時間後、ASTM D-471により測定した。残留伸びをASTM D-142により測定した。韌性をASTM D-1292により測定した。所定の剪断における熱可塑性加硫ゴムの剪断粘度の尺度であるACR粘度を204 及び118 kPaにおいて、AX150番33/1のL/D比、0.031直径オリフィスを装備した自動化細管レオメーターを用いて測定した。ショアーハード度をASTM D-2240により測定した。100%モジュラスをASTM D-412により測定した。引裂強さをASTM D-624により測定した。又、MFRを、適する毛管を用いることにより、ASTM D-1238、条件L、2.16kg荷重で230 において測定した。

【0075】

各試料において用いられた熱可塑性樹脂及びポリマー加工添加剤の量は、各試料の物理的試験の結果とともに表2に示す。

【0076】

【表2】

10

20

表 2

試料	1	2	3	4	5	6	7
熱可塑性樹脂(重量部)	50.00	37.50	43.75	46.88	37.50	43.75	46.88
樹脂 I(重量部)	0.00	12.50	6.25	3.13	0.00	0.00	0.00
樹脂 II(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	12.50	6.25	3.13
樹脂 III(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂 IV(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ショア-A硬度	63	60	59	62	59	62	63
ACR粘度(ボアズ)	6034	1274	1966	3622	1227	2044	2981
100%歪における応力(MPa)	3.23	2.60	2.52	2.69	2.54	2.71	2.79
引張強さ(MPa)	6.81	5.46	5.10	5.84	5.50	5.85	6.64
破断点伸び(%)	273	253	243	279	268	261	300
韌性(MPa)	10.83	7.82	7.03	9.48	8.36	8.59	11.18
残留伸び(%)	6.0	5.5	5.5	5.0	5.5	5.5	5.5
125°Cにおいて24時間 重量増加%	105	134	128	107	141	120	109
引裂強さ(N/mm)	19.00	16.97	17.70	18.23	16.65	19.12	19.67

表 2 (続き)

試料	8	9	10	11	12	13
熱可塑性樹脂(重量部)	37.50	43.75	46.88	37.50	43.75	46.88
樹脂 I(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂 II(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂 III(重量部)	12.50	6.25	3.13	0.00	0.00	0.00
樹脂 IV(重量部)	0.00	0.00	0.00	12.50	6.25	3.13
ショア-A硬度	64	63	64	65	63	65
ACR粘度(ボアズ)	2825	3892	4874	2548	3536	5677
100%歪における応力(MPa)	3.43	3.22	3.32	2.93	3.04	3.23
引張強さ(MPa)	5.93	6.24	6.27	5.75	6.43	6.37
破断点伸び(%)	225	251	242	254	275	271
韌性(MPa)	8.20	9.26	9.12	8.66	10.2	10.4
残留伸び(%)	6.0	5.0	7.0	5.0	5.0	6.0
125°Cにおいて24時間 重量増加%	103	109	114	109	104	102
引製強さ(N/mm)	16.56	18.70	19.20	17.63	17.79	18.60

【0077】

試料14乃至35

試料1乃至13と同様に、表3に記載した分岐したポリマーである加工樹脂を用いることにより他の熱可塑性加硫ゴムを製造した。

【0078】

【表3】

表 3

	樹脂V	樹脂VI	樹脂VII	樹脂VIII	樹脂IX	樹脂X	樹脂XI
種類	分岐した	分岐した	分岐した	分岐した	分岐した	分岐した	分岐した
$<g'>$	0.739	0.869	0.896	0.841	0.858	0.868	0.905
MFR (dg/min)	1,927	—	—	—	—	—	—
ジエン (ppm)	752	752	752	1,615	972	972	972
重合温度 (°C)	80	95	110	110	80	95	110
Mn	38,961	14,136	7,108	4,839	12,223	12,971	8,252
Mw	119,055	28,343	13,799	11,534	26,877	30,403	18,359
Mz	487,013	68,930	54,085	66,845	76,254	119,775	44,966
Mw/Mn	3.06	2.01	1.94	2.38	2.2	2.34	2.22
Mz/Mw	4.09	2.43	3.92	5.8	2.84	3.94	2.45
Tm (°C)	119.68	101.44	75.72	76.1	100.41	96.88	103.7
Tc (°C)	81.26	62.59	33.97	37.56	58.78	53.76	64.63

【0079】

1,9-デカジエンの量及び重合温度を表3に記載したように変化させたことを除いて、樹脂I及び樹脂IIの分岐したポリマーと同様に樹脂V乃至XIを製造した。これらの樹脂のMFR

Rデータを報告していないが、それらは1,000dg / 分をかなり超えていた。

【0080】

試料1乃至13において用いられたのと同じ種類で同じ量のゴム、フェノール系樹脂、酸化亜鉛、油及び二塩化錫二水和物を用いることにより、熱可塑性加硫ゴムを製造した。各試料において用いられた熱可塑性樹脂及びポリマー加工添加剤の量を各試料の物理的試験の結果とともに表4に示した。

【0081】

【表4】

表 4

試料	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
熱可塑性樹脂(重量部)	50.00	46.88	43.75	37.50	46.88	43.75	37.50	46.88	43.75	37.50	46.88
樹脂V(重量部)	0.00	3.13	6.25	12.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂VI(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	3.13	6.25	12.50	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂VII(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.13	6.25	12.50	0.00
樹脂VIII(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.13
樹脂IX(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂X(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂XI(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ショアーA硬度	60	61	62	63	61	62	62	64	61	60	59
ESR(Ra) (ミクロン)	430	302	297	189	259	248	233	161	294	336	319
ACR粘度 (ホーリ)	6864	2759	2409	1552	2169	1466	959	2068	1698	1395	1349
100%歪における応力 (MPa)	3.21	3.39	3.24	3.24	2.89	2.73	3.34	3.70	3.26	2.81	2.97
引張強さ (MPa)	6.59	6.46	4.59	5.51	5.00	4.51	4.14	5.63	5.76	5.40	5.81
破断点伸び (%)	258	241	168	222	209	200	144	186	223	242	248
韧性 (MPa)	9.72	9.19	4.78	7.40	6.15	5.34	3.71	6.43	7.58	7.56	8.41
残留伸び (%)	5.0	5.0	5.0	6.0	5.0	6.0	5.0	5.5	5.0	5.0	5.5
125°Cにおいて24時間 重量増加%	105	100	107	121	102	109	121	101	106	113	112
引製強さ (N/mm)	19.07	18.60	17.34	19.89	17.49	18.39	15.49	18.28	19.44	18.26	16.14

表 4 (続き)

試料	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
熱可塑性樹脂(重量部)	43.75	37.50	46.88	43.75	37.50	46.88	43.75	37.50	46.88	43.75	37.50
樹脂V(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂VI(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂VII(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂VIII(重量部)	6.25	12.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂IX(重量部)	0.00	0.00	3.13	6.25	12.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樹脂X(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.13	6.25	12.50	0.00	0.00	0.00
樹脂XI(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.13	6.25
ショアA硬度	57	55	62	62	60	61	64	60	63	60	61
ESR(Ra) (ミクロン)	329	251	355	246	273	274	234	206	379	332	240
ACR粘度 (ホース)	1090	1048	2156	1716	844	1518	1431	1011	1936	1437	1097
100%歪における応力 (MPa)	2.72	2.45	2.96	2.77	2.69	3.17	3.10	2.85	3.19	3.59	2.97
引張強さ (MPa)	4.27	4.00	5.67	5.18	4.65	5.19	5.35	4.63	6.27	5.54	3.71
破断点伸び (%)	187	193	234	245	212	200	212	194	236	189	150
韌性 (MPa)	4.76	4.53	7.62	5.86	6.11	6.69	5.31	8.43	6.30	3.60	
残留伸び (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
125°Cにおいて24時間 重量増加%	124	119	101	106	119	109	109	120	104	108	124
引裂強さ (N/mm)	14.90	15.57	19.48	16.53	16.83	18.35	17.40	15.37	17.01	17.47	15.79

【0082】

試料36乃至41

樹脂III及び樹脂IVとして表1に特定した線状ポリマー添加剤を用いることにより、先の試料と同様に熱可塑性加硫ゴムを製造した。

【0083】

各試料の配合組成を表5に記載し、物理的試験の結果を表6に記載する。米国特許第4,594,390号に記載されているように成分を混合するために大規模で高剪断押出機を用いた他は先の試料と同様に熱可塑性加硫ゴムを製造した。

【0084】

スパイラルフロー測定を下記のように行なった。乾燥熱可塑性加硫ゴムの試料を45mmのスクリュー直径、16:1乃至20:1のスクリュー長さ／直径比、2.5:1の圧縮比、1950psiの最大射出成形圧力及び0.01秒の精度に調節する能力を有する初期投入タイマー(initial inject timer)を有する136メートルトン射出成形機(Newbury H6-150ARS)のホッパーに装入した。射出成形機に、型温度制御機を装備した単一のキャビティースパイラルフロー型(Master Unit Die84 / 90-001)が取り付けられていた。成形機の熱帯域は、約195 の実際の融解温度を達成するように設定され、初期投入タイマー及び全投入タイマーの両方を3秒に設定し、硬化タイマーを25乃至30秒に設定した。物質によって他の融解温度を選び得る。望ましい測定値により、例えば、450psi、950psi、及び1,450psiにより、射出圧力を調整した。15の移行ショットを単一のキャビティースパイラルフロー型に入れて成形し、5つの試料は、流れ長さ及びキャビティ圧力について記録した。 10

【0085】

表面斑点数は目視検査標準の使用により、押し出された弾性ストリップの表面斑点の量的測定値を与える。試験を行なうことにおいて、3乃至3.5の圧縮比を有する24:1の長さ／直径スクリューを備えた1インチ又は1.5インチの直径の押出機を用いた。その押出機は、25.4mm幅×0.5mm厚さ×7乃至10mmランド長さであるストリップダイを取り付けていた。ダイとともにブレーカープレートを用いたが、スクリーンパックはブレーカープレートの前に置かなかった。押出物を製造することにおいて、200 プラスマイナス3 の融解温度を与えるための温度プロフィールを用いた。融解温度を確立するために手持ち型温度プローブを用いるべきである。供給原料帶域内に3つの温度帶域を有する押出機を用いて、帶域1は180 に設定し、帶域2は190 に設定し、帶域3は200 に設定する。ダイ帶域である4番目の帶域は205 に設定する。それらの温度はプラスマイナス6 に制御すべきである。帶域温度がそれらの設定温度に達したときに、スクリューは開始すべきであり、約1kg の試料が供給原料ホッパー中に装入されるべきである。押出機スクリュー速度は、分当り約50 g プラスマイナス5 g の押出量を維持するように設定されるべきである。試料を回収する前に少なくとも5分間、押出機内で原料をフラッシするべきである。 20

【0086】

流量を分当り50 g に調整し、押出機を5分間フラッシした後に、先に押し出されたすべての原料を除去し、ストリップをフロアに押し出し、ストリップの重量をプロフィールよりわずかに低く引き取らせ、それによって、型当り面を通る原料の速度における差をなくす。12インチの試料を回収するのに十分に長い一片の厚紙を用いることによって、厚紙の上端が押出物内に動かされ、一方、厚紙の底をストリップ内で迅速に回転させ、それによってさらなる引取りを避ける。ストリップの両端は、厚紙の端を通り過ぎて切断し、冷却するべきである。長さ約30乃至61cmの3つのストリップを製造した。斑点の計数のために、各ストリップの6インチの区画をランダムに選んだ。その斑点を3視度倍率で明るい光条件下で計数した。良好な対照を与えるために、ストリップを黒インクで着色し得る。3インチ区画内のすべての見える斑点を計数すべきである。3つのストリップの結果を平均し、最も近い整数に四捨五入する。 30

【0087】

押出表面の荒さをChemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effects on Friction and Adhesion, RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Vol. 67, No. 4 (1994年)に記載されているように測定した。 40

【0088】

最後に、熱可塑性加硫ゴムの加工特性を、押出機内の熱可塑性加硫ゴムの特定の特徴をモニターすることにより観察した。すなわち、最終バレル内の圧力をモニターした。又、最終バレルの上流に位置するスクリーンチェンジャーの前の圧力もモニターした。又、最終バレルとスクリーンチェンジャーとの間に位置する溶融ギヤーポンプにより得た電流もモニターした。集めた加工データーを表6に示す。

【0089】

【表5】

10

20

30

40

50

表 5

試料	36	37	38	39	40	41
成分/重量部						
EPDM	100	100	100	100	100	100
プロセス油	130	130	130	—	—	—
可塑剤	—	—	—	130	130	130
ワックス	5	5	5	—	—	—
充填剤	10	10	10	10	10	10
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
ZnO	2	2	2	2	2	2
フェノール系硬化剤	6	6	6	6	6	6
熱可塑性樹脂	41	35	35	50	44	44
樹脂Ⅲ	—	6	—	—	6	—
樹脂Ⅳ	—	—	6	—	—	6

【0090】
【表6】

10

20

30

40

表 6

試料	36	37	38	39	40	41
ショアA硬度	66	65	64	59	57.6	61
ESR(Ra)	117	74	64	207	159	138
ACR粘度(ボアズ)	367	335	302	308	226	244
100%におけるモジュラス(MPa)	2.37	2.29	2.21	1.85	1.68	1.99
極限引張強さ	6.55	5.91	5.29	4.24	3.42	4.85
破断点伸び(%)	465	443	427	285	258	314
残留伸び(%)	10	8	8	9	9	9
スパイラルフロー						
インチ、400°F、450psiにおいて	11.3	12.0	12.2	12	14	14
インチ、400°F、950psiにおいて	28.1	29.3	30.0	28	30	31
インチ、400°F、1450psiにおいて	40.6	42.5	43.2	40	43	44
加工データー						
ノバレル圧(MPa)	—	—	—	2.86	1.45	2.18
スクリーンジャーカー圧(MPa)	—	—	—	7.65	5.38	5.58
溶融ギヤーアンペア数	—	—	—	31.3	22.37	21.85
斑点数	60	15	12			

【0091】

本発明の最良の形態及び好ましい実施態様を記載したが、本発明の範囲はそれらに限定されず、特許請求の範囲により画定される。従って、本発明の範囲には、特許請求の範囲の範囲内にある改変又は変更が含まれる。

フロントページの続き

(73)特許権者 599134676

エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク
アメリカ合衆国、テキサス州 77520-5200、ベイタウン、ベイウェイ・ドライブ 52
00

(74)代理人 100071010

弁理士 山崎 行造

(74)代理人 100107799

弁理士 岡田 希子

(74)代理人 100113402

弁理士 前 直美

(74)代理人 100114742

弁理士 林 秀男

(74)代理人 100119253

弁理士 金山 賢教

(72)発明者 マリア・ディー・エリュル

アメリカ合衆国、オハイオ州 44224、シルバー・レイク・ビレッジ、ノース・ドーバー・ロード 3230

(72)発明者 ポール・イー・マクダニエル

アメリカ合衆国、オハイオ州 44221、カイアフォーガ・フォールズ、チエスナット・ブルバード 236

(72)発明者 トマス・エル・ペルティエ

アメリカ合衆国、オハイオ州 44333、アクロン、ロンドンデリー・ドライブ 2454

(72)発明者 ジョン・チエング

アメリカ合衆国、オハイオ州 44333、フェアローン、パーク・ヒル・ドライブ 570

(72)発明者 パトリック・プラント

アメリカ合衆国、テキサス州 77586、シーブルック、ショアウッド・ドライブ 1038

(72)発明者 アーメナグ・エイチ・デクメジアン

アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キングウッド、エバーグリーン・クリフ・テラス 2806

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平04-063850(JP,A)

特開昭61-247747(JP,A)

特開昭64-040546(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 7/00 - 23/24