

(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2004-204183

(P2004-204183A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 23/22

C08L 23/10

F I

C08L 23/22

C08L 23/10

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-377930 (P2002-377930)

(22) 出願日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男

(74) 代理人 100115141

弁理士 野田 慎二

(72) 発明者 中島 亨

大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-D303

(72) 発明者 中林 裕晴

大阪府大阪市中央区高津3-3-37

(72) 発明者 青山 泰三

兵庫県高砂市西畑4-13-10

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) 【要約】

【課題】柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、圧縮永久歪み特性、ガスバリア性、及び制振性に優れ、特に硬度 - 引張り強度及び伸び特性バランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、及びメルトフローレイトが5(g/10分)以上であるポリプロピレン系樹脂(B)を含有する熱可塑性エラストマー組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。特に、ポリプロピレン系樹脂(B)がプロピレン-(-オレフィン)ランダム共重合体が好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、及びメルトフローレイトが5(g/10分)以上であるポリプロピレン系樹脂(B)を含有する熱可塑性エラストマー組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

イソブチレン系重合体(A)100重量部当たり10~200重量部のポリプロピレン系樹脂(B)を含有する請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項 3】

イソブチレン系重合体(A)とポリプロピレン系樹脂(B)の溶融混練時にヒドロシリル基含有化合物を添加し、動的にイソブチレン系重合体(A)を架橋したものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

さらに可塑剤(C)を含有する請求項1~3に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

ポリプロピレン系樹脂(B)がプロピレン-(α -オレフィン)ランダム共重合体である請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 6】

イソブチレン系重合体(A)は数平均分子量が1,000~500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有するブロック共重合体である請求項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

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、圧縮永久歪み特性、ガスバリア性、及び制振性に優れ、特に硬度・引張り強度及び伸び特性バランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴムまたは合成ゴムなどのゴム類に架橋剤や補強剤など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、及び押出し成形などの汎用の溶融成形技術を利用して成型品を簡単に製造することの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、塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

30

40

【0003】

これらのうちで、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐寒性、耐候性等に優れている。オレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋型と非架橋型に分けることができる。非架橋型熱可塑性エラストマーは、架橋反応を伴わないため品質のバラツキが少なくまた製造コストも安価である反面、性能面から両者を比較すると、引張強度や破断伸び、あるいはゴムの性質(たとえば永久伸び、圧縮永久歪)や耐熱性の点では、非架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーに比べて架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーの方が優れている。このことは、非特許文献1に詳細に記されているように、広く知られている。

【0004】

50

非架橋型あるいは部分架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーについては、たとえば、特許文献 1 ~ 9 などに記載されている。

【0005】

このように、オレフィン系熱可塑性エラストマーには、非架橋型熱可塑性エラストマーと架橋型熱可塑性エラストマーとがあるが、非架橋型熱可塑性エラストマーの場合には、従来公知の非架橋型熱可塑性エラストマーと比較して、引張強度、破断伸度、ゴムの性質（永久伸び、圧縮永久歪など）、耐熱性、低温特性などに優れた成形体を提供することができるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の出現が望まれており、また架橋型熱可塑性エラストマーの場合には、仮に架橋度を高めて圧縮永久歪みを改良したとしても、そのために柔軟性、耐熱性の低下や引張試験における破断強度や破断伸びの低下あるいは組成物表面への軟化剤のブリード等が起こり、物性バランスの優れたオレフィン系熱可塑性組成物を得ることは困難であった。

10

【0006】

この様に、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、及び押し出し成形などの汎用の溶融成形技術を利用して成型品を簡単に製造でき、且つ物性バランスの優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の出現が望まれている。

【特許文献 1】

特公昭 53 - 21021 号公報

【特許文献 2】

特公昭 55 - 18448 号公報

20

【特許文献 3】

特公昭 56 - 15741 号公報

【特許文献 4】

特公昭 56 - 15742 号公報

【特許文献 5】

特公昭 58 - 46138 号公報

【特許文献 6】

特公昭 58 - 56575 号公報

【特許文献 7】

特公昭 59 - 30376 号公報

30

【特許文献 8】

特公昭 62 - 938 号公報

【特許文献 9】

特公昭 62 - 59139 号公報

【非特許文献 1】

Rubber Chemistry and Technology、A. Y. Coran
ら、53 巻（1980 年）、141 ページ

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、柔軟性に富み、ゴムの特性、圧縮永久歪み特性、ガスバリア性、及び制振性に優れ、特に成形加工性、硬度 - 引張り強度及び伸び特性バランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）、及びメルトフローレートが 5（g / 10 分）以上であるポリプロピレン系樹脂（B）を含有する熱可塑性エラストマー組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物であり、イソブチレン系重合体（A）100 重量部当たり 10

50

～200重量部のポリプロピレン系樹脂(B)を含有することが好ましく、イソブチレン系重合体(A)とポリプロピレン系樹脂(B)の熔融混練時にヒドロシリル基含有化合物を添加し、動的にイソブチレン系重合体(A)を架橋したものであることが好ましい。

【0009】

イソブチレン系重合体(A)及びポリプロピレン系樹脂(B)に加え、本発明の組成物は、更に可塑剤(C)を含有することが好ましい。

ポリプロピレン系樹脂(B)は、プロピレン-(-オレフィン)ランダム共重合体であることが好ましい。

イソブチレン系重合体(A)は数平均分子量が1,000～500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有するブロック共重合体であることが好ましい。

10

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、及びメルトフローレートが5(g/10分)以上であるポリプロピレン系樹脂(B)を含有する熱可塑性エラストマー組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有化合物により架橋されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物である。

【0011】

イソブチレン系重合体(A)とは、モノマー総量のうちイソブチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占める重合体のことをいう。イソブチレン系重合体(A)中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、イソブレン、ブタジエン、ジビニルベンゼン等のジエン類、ビニルエーテル類、 -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。また、イソブチレンとそれ以外の単量体からなる重合体の重合形式は特に制限されず、例えば、ランダム及びブロックなどの重合形式が挙げられる。

20

【0012】

イソブチレン系重合体(A)の数平均分子量に特に制限はないが、1,000から500,000が好ましい。下限は5,000以上がより好ましい。上限は200,000以下がより好ましい。数平均分子量が1,000未満の場合、機械的な特性等が十分に発現されないおそれがあり、また、500,000を超える場合、成形性等の低下が大きくなるおそれがある。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定することができる。

30

【0013】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)のアルケニル基とは、本発明の目的を達成するための(A)成分の架橋反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げることができる。

40

【0014】

イソブチレン系重合体(A)の末端へのアルケニル基の導入方法としては特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示されているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。また八口ゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するためにはアルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応を行う方法などが挙げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、

50

特開平4-288309号公報に開示されているように単量体の重合時に不飽和基を導入することも可能である。

【0015】

イソブチレン系重合体(A)の末端のアルケニル基の量は、必要とする特性によって任意に選ぶことができるが、架橋後の特性の観点から、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることが好ましい。0.2個未満であると架橋による改善効果が十分に得られない場合がある。

【0016】

本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂(B)は、メルトフローレート(JISK7210、230、荷重2.16Kg)が5(g/10分)以上であり、モノマー総量のうちプロピレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占める重合体のことをいう。メルトフローレートが5より小さいと、得られる組成物の流動性が低下し、良好な外観の成形体を得られない。また、組成物の機械強度の点で、更に好ましいメルトフローレートは5~70である。

10

【0017】

ポリプロピレン系樹脂(B)中の、プロピレン以外の単量体は特に限定されないが、 α -オレフィン類が好ましい。プロピレンと α -オレフィン類の重合形式は制限されないが、例えば、ランダム及びブロックなどの重合形式が挙げられ、得られる組成物の引張り特性の点で、特にランダム共重合体好ましい。 α -オレフィン類としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1等が例示され、これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。特に好ましい α -オレフィン類としては、得られる組成物の引張り特性の点で、エチレンが好ましい。求められる物性に応じ、本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂(B)は、メルトフローレート及び/又は組成の異なる、2種以上のポリプロピレン系樹脂を組み合わせて用いることができる。

20

【0018】

ポリプロピレン系樹脂(B)の配合量は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)100重量部に対し、10~200重量部であることが好ましい。下限は20重量部以上がより好ましい。上限は100重量部以下がより好ましい。ポリプロピレン系樹脂(B)の配合量が200重量部を越えると、圧縮永久歪み特性の改善が乏しくなる傾向にある。また20重量部を下回ると成形性に問題が生じる傾向にある。

30

【0019】

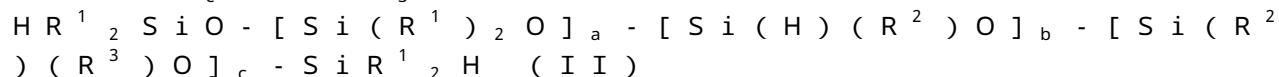
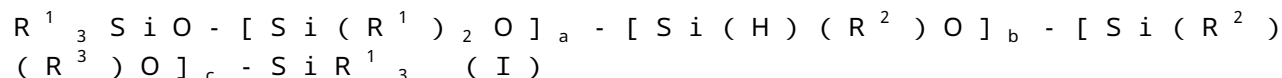
本発明の末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の架橋は、ポリプロピレン系樹脂(B)とイソブチレン系重合体(A)の熔融混練時に動的に架橋したものであっても、またはイソブチレン系重合体(A)をポリプロピレン系樹脂(B)と混合する前に予め架橋したものであっても良いが、機械物性の観点から、ポリプロピレン系樹脂(B)とイソブチレン系重合体(A)の熔融混練時に動的に架橋することが好ましい。

【0020】

本発明の末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の架橋物を得るための架橋剤としてはヒドロシリル基含有化合物を用いる。ヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式(I)または(II)で表される鎖状ポリシロキサン；

40

【0021】



(式中、 R^1 および R^2 は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^3 は炭素数1~10のアルキル基、または、アラルキル基(好ましくは炭素数7~20)を示す。

aは0 a 100、bは2 b 100、cは0 c 100を満たす整数を示す。)

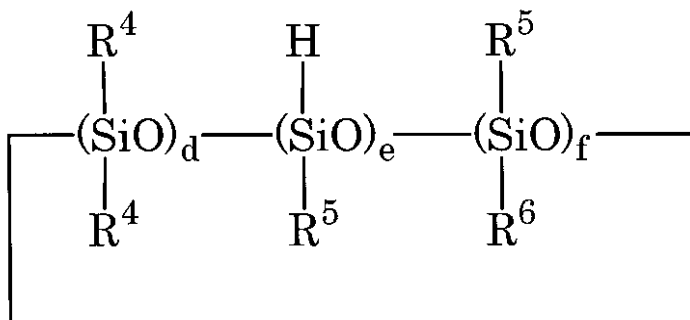
50

【 0 0 2 2 】

一般式 (I I I) で表される環状シロキサン ;

【 0 0 2 3 】

【 化 1 】



(I I I)

10

【 0 0 2 4 】

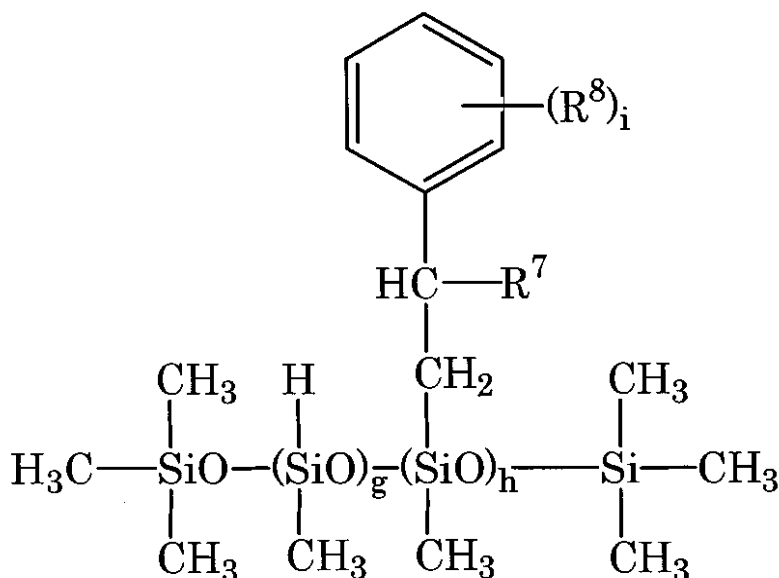
(式中、 R^4 および R^5 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または、フェニル基、 R^6 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、または、アラルキル基 (好ましくは炭素数 7 ~ 20) を示す。
 d は 0 ~ 8、 e は 2 ~ 10、 f は 0 ~ 8 の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)

等の化合物を用いることができる。さらに上記のヒドロシリル基 (Si - H 基) を有する化合物のうち、(A) および (B) 成分との相溶性が良いという点から、特に下記の一般式 (I V) で表されるものが好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

【 化 2 】



(I V)

30

40

【 0 0 2 6 】

(式中、 g 、 h は整数であり $2 \leq g + h \leq 50$ 、 $2 \leq g$ 、 $0 \leq h$ である。 R^7 は水素原子またはメチル基を表し、 R^8 は炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基で 1 つ以上の芳香環を有していても良い。 i は 0 ~ 5 の整数である。)

【 0 0 2 7 】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) とヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が 5 ~ 0.2 の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5 ~ 0.4 であることが特に好ましい。モル比が 5 を超えると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化

50

物しか得られないおそれがあり、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残る場合があるので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られないおそれがある。

【0028】

イソブチレン系重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0029】

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、
-ビス(t-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなアシルペルオキシド、過安息香酸-t-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、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のようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

10

20

【0030】

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジアルケニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しないおそれがある。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。これらのうち、相溶性、架橋効率、スコーチ安定性の点で、白金ビニルシロキサンが最も好ましい。

30

【0031】

本発明の組成物には、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)とポリブチレン系樹脂(B)に加えて、成形性や柔軟性を更に向上させるため、さらに可塑剤(C)を添加するのが好ましい。可塑剤(C)としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油、または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。

【0032】

鉱物油としては、パラフィン系、ナフテン系、及び芳香族系の高沸点石油成分が挙げられるが、架橋反応を阻害しないパラフィン系及びナフテン系が好ましい。液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、特に制限はないが、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、ポリ-オレフィン類等が挙げられる。これらの可塑剤(C)は1種以上を用いることができる。可塑剤(C)の配合量は、イソブチレン系重合体(A)100重量部に対し、10~300重量部であることが好ましい。配合量が300重量部を越えると、機械的強度の低下や成形性に問題が生じるおそれがある。

40

【0033】

また本発明の組成物には、さらには、各用途に合わせた要求特性に応じて、物性を損なわない範囲で補強剤、充填剤、熱可塑性樹脂、例えばスチレン-ブタジエン-スチレンプロ

50

ック共重合体 (SBS) やスチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体 (SIS)、またそれらを水素添加したスチレン - エチレンブチレン - スチレンブロック共重合体 (SEBS) やスチレン - エチレンプロピレン - スチレンブロック共重合体 (SEPS)、スチレン - イソブチレン - スチレンブロック共重合体 (SIBS) などの熱可塑性エラストマー、そのほかにも、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤や紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、難燃剤、充填剤、補強剤等を適宜配合することができる。

【0034】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の最も好ましい組成としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) の架橋物 100 重量部に対し、ポリプロピレン系樹脂 (B) 20 ~ 100 重量部、可塑剤 (C) 5 ~ 300 重量部である。

10

【0035】

また、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、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A)、ポリプロピレン系樹脂 (B)、及び場合により用いられる上記した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。

【0036】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) とポリプロピレン系樹脂 (B) の熔融混合時に、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) を動的に架橋し、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、以下に例示する方法によって好ましく行うことができる。

20

【0037】

例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、パンバリーミキサー、ニーダー等のような密閉式混練装置またはパッチ式混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤及び架橋助剤以外の全ての成分を予め混合し均一になるまで熔融混練し、次いでそれに架橋剤を添加して架橋反応が十分に熔融混練を停止する方法を採用することができる。

【0038】

また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の熔融混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤以外の全ての成分を予め押出機などの熔融混練装置によって均一になるまで熔融混練した後ペレット化し、そのペレットに架橋剤をドライブレンドした後更に押出機などの熔融混練装置で熔融混練して、組成物を動的に架橋し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) を動的に架橋した熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法、もしくは、架橋剤以外のすべての成分を押出機などの熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤を添加して更に熔融混練し、組成物を動的に架橋し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) を動的に架橋した熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法などを採用することができる。

30

【0039】

熔融混練と同時に動的架橋を行う上記の方法を行うに当たっては、140 ~ 210 の温度が好ましい。

【0040】

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型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、ブロー成形などによって熔融成形できる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成形性、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asket、栓体などの密封用材、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、グリップまたは緩衝材、電線被覆材、包装材、各種容器、文具部品として有効に使用することができる。

40

【0041】**【実施例】**

50

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法、実施例について説明する。

【0042】

(圧縮永久歪み) J I S K 6262 に準拠し、試験片は 12.5 mm 厚さプレスシートを使用した。100 x 22 時間、25% 変形の条件にて測定した。

【0043】

(硬度) J I S K 6252 に準拠し、試験片は 12.0 mm 厚プレスシートを用いた。

【0044】

(引張最大強度) J I S K 6251 に準拠し、試験片は 2 mm 厚プレスシートを、ダンベルで 3 号型に打抜いて使用した。引張速度は 500 mm / 分とした。

【0045】

(引張破断伸び) J I S K 6251 に準拠し、試験片は 2 mm 厚プレスシートを、ダンベルで 3 号型に打抜いて使用した。引張速度は 500 mm / 分とした。

【0046】

(溶融粘度) J I S K 7199 に準拠し、170、せん断速度 = 1216 s⁻¹ 条件下での溶融粘度 (poise) を測定した。

【0047】

また、以下に実施例及び比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

A P I B 1 : 末端にアリル基が導入されたポリイソブチレン、鐘淵化学社製 (商品名「エピオン EP600A」)

A P I B 2 : 末端にアリル基が導入されたポリイソブチレン (製造例 1)

P P 1 : ランダムポリプロピレン : プロピレン - (- オレフィン) ランダム共重合体 (メルトフローレート = 9 g / 10 分)、グランドポリマー社製 (商品名「グランドポリプロ J215W」)

P P 2 : ランダムポリプロピレン : プロピレン - (- オレフィン) ランダム共重合体 (メルトフローレート = 20 g / 10 分)、グランドポリマー社製 (商品名「グランドポリプロ J226EA」)

P P 3 : ホモポリプロピレン (メルトフローレート = 0.5 g / 10 分)、グランドポリマー社製 (商品名「グランドポリプロ E101」)

【0048】

可塑剤 : パラフィン系プロセスオイル、J O M O 社製 (商品名「P-500」) ヒドロシリル基含有化合物 : 鎖状ポリシロキサン、G E 東芝シリコーン社製 (商品名「TSF-484」)

架橋触媒 : 0 価白金の 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ジアルケニルジシロキサン錯体、3 重量 % キシレン溶液

【0049】

(製造例 1) [末端にアルケニル基が導入されたイソブチレン系共重合体 (A P I B 2) の製造]

2 L セパラブルフラスコに三方コック、および熱電対、攪拌シールをつけ、窒素置換を行った。窒素置換後、三方コックを用いて窒素をフローした。これにシリンジを用いてトルエン 785 ml、エチルシクロヘキサン 265 ml を加えた。溶剤添加後、カールフィッシャー水分計にて水分量を測定した。測定後、-70 程度まで冷却した。イソブチレンモノマー 277 ml (2933 mmol) を加えた。再度 -70 程度まで冷却後、p-ジクミルクロライド 0.85 g (3.7 mmol) およびピコリン 0.68 g (7.4 mmol) をトルエン 10 ml に溶解して加えた。反応系の内温が -74 となり安定した時点で四塩化チタン 19.3 ml (175.6 mmol) を加え重合を開始した。重合反応が終了した時点 (90 分) で、75% アリルトリメチルシラン / トルエン溶液 1.68

10

20

30

40

50

g (1 1 . 0 m m o l) を添加し、さらに 2 時間反応させた。その後、5 0 程度に加熱した純水で失活し、さらに有機層を純水 (7 0 ~ 8 0) で 3 回洗浄し、有機溶剤を減圧下 8 0 にて除去し A P I B 2 を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法により得られた重合体の分子量を測定した。M n が 4 5 5 0 0 、M w / M n は 1 . 1 0 、含有アシル基が一分子あたり平均 2 . 0 個である重合体を得られた。この平均個数は、N M R での積分値と上記分子量より求めた。

【 0 0 5 0 】

(実施例 1)

A P I B 1 、 P P 1 、可塑剤を表 1 に示した割合で、1 7 0 に設定したラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 3 分間熔融混練し、次いでヒドロシリル基含有化合物を表 1 に示した割合で添加し、架橋触媒を 0 . 0 4 8 重量部添加後、トルクの値が最高値を示すまで 1 7 0 でさらに熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は 1 8 0 で神藤金属工業社製、加圧プレスにて容易にシート状に成形することができた。得られたシートの、圧縮永久歪み、硬度、引張り最大強度、及び引張り破断伸びを上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 1 】

(実施例 2)

A P I B 1 から A P I B 2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 1 、 3 に示す。

【 0 0 5 2 】

20

(実施例 3)

可塑剤の配合量を 1 5 0 重量部に変更した以外は実施例 2 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

(実施例 4)

P P 1 から P P 2 に変更した以外は実施例 2 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 1 、 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

(実施例 5)

P P 1 の配合量を 3 5 重量部に変更した以外は実施例 2 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

(比較例 1)

P P 1 から P P 3 に変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 2 、 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

(比較例 2)

P P 1 から P P 3 に変更した以外は実施例 2 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

40

(比較例 3)

可塑剤の配合量を 8 0 重量部に変更した以外は比較例 2 と同様にして組成物を成形し、物性を評価した。それぞれの物性を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

	実施例				
	1	2	3	4	5
APIB1(重量部)	100	—	—	—	—
APIB2(重量部)	—	100	100	100	100
PP1(重量部)	25	25	25	—	35
PP2(重量部)	—	—	—	25	—
PP3(重量部)	—	—	—	—	—
可塑剤(重量部)	60	60	150	60	60
ヒドロシリル基含有化合物(重量部)	3.6	1.2	1.2	1.2	1.2
圧縮永久歪み(%)	29	29	28	27	30
硬度(JIS A、直後)	48	47	32	48	55
引張り最大強度 (MPa)	3.6	3.8	1.2	3.7	4.5
引張り破断伸び (%)	400	420	260	440	430

10

【0059】

【表2】

	比較例		
	1	2	3
APIB1(重量部)	100	—	—
APIB2(重量部)	—	100	100
PP1(重量部)	—	—	—
PP2(重量部)	—	—	—
PP3(重量部)	25	25	25
可塑剤(重量部)	60	60	80
ヒドロシリル基含有化合物(重量部)	3.6	1.2	1.2
圧縮永久歪み(%)	27	28	26
硬度(JIS A、直後)	53	52	47
引張り最大強度 (MPa)	2.7	2.7	2.1
引張り破断伸び (%)	290	300	260

20

30

【0060】

【表3】

	実施例		比較例
	2	4	1
熔融粘度 (poise)	2200	1900	3100

40

【0061】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物、すなわち実施例1～5の圧縮永久歪みは30%以下であり、一般に使用されている架橋ゴムと同等な特性を示すものである。また、メルトフローレートが5(g/10分)以上のポリプロピレン系樹脂を配合した実施例1及び2の引張り特性は、メルトフローレートが5(g/10分)未満のポリプロピレン系樹脂を

50

配合した比較例 1 及び 2 に比して、それぞれ、優れていることが分かる。また、硬度が同レベルである実施例 2 と比較例 3 との比較において、メルトフローレイトが 5 (g / 1 0 分) 以上のポリプロピレン系樹脂を用いた実施例 2 が、引張り特性に優れていることがわかる。

【 0 0 6 2 】

ポリプロピレンのメルトフローレイトが 5 (g / 1 0 分) 以上である実施例 2 及び 4 の溶解粘度は、メルトフローレイトが 5 未満である同一配合系の比較例 1 よりも低く、成形加工性に優れることが分かる。

【 0 0 6 3 】

【 発明の効果 】

このように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、硬度 - 引張り特性バランス及び成形加工性に優れ、イソブチレン系重合体の特性を保持したまま、柔軟性に富み、ゴムの特性、ガスバリアー性に優れ、特に圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB11X BB12X BB14X BB18W CP043 EX006 FD01 FD02 FD14 GC00
GG01 GG02 GJ02 GL00 GN00 GQ00 GQ01