【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成26年1月30日(2014.1.30)

【公開番号】特開2012-117018(P2012-117018A)
【公開日】平成24年6月21日(2012.6.21)
【年通号数】公開・登録公報2012-024
【出願番号】特願2010-270661(P2010-270661)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｌ　23/16　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　23/02　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　61/06　(2006.01)
Ｃ０８Ｋ　 3/00　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　91/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｌ　23/16
Ｃ０８Ｌ　23/02
Ｃ０８Ｌ　61/06
Ｃ０８Ｋ　 3/00
Ｃ０８Ｌ　91/00

【手続補正書】
【提出日】平成25年12月6日(2013.12.6)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
　架橋性重合体（Ａ）１～９９重量部及び熱可塑性樹脂（Ｂ）９９～１重量部（但し（Ａ）及び（Ｂ）の合計量は１００重量部である）を含有する混合物を架橋させて得られる熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法であって、下記の（ａ）工程を含むことを特徴とする熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
（ａ）工程
粉体状硬化剤（Ｄ）と、
粉体状無機化合物（Ｅ）及び／または粉体状樹脂（Ｆ）
の混合物を上記架橋性重合体（Ａ）、熱可塑性樹脂（Ｂ）とは別にフィードする工程
【請求項２】
　請求項１における（ａ）工程が、
（ｂ）工程
粉体状硬化剤（Ｄ）　と、
粉体状無機化合物（Ｅ）及び／または粉体状樹脂（Ｆ）
の混合物を押出機途中にサイドフィードする工程
であることを特徴とする請求項１記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項３】
　請求項１における（ａ）工程が、
(ｃ）工程
粉体状硬化剤（Ｄ）　と、
粉体状無機化合物（Ｅ）及び／または粉体状樹脂（Ｆ）と、

さらに
硬化促進剤（Ｈ）
の混合物を押出機途中にサイドフィードする工程
であることを特徴とする請求項１記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項４】
少なくとも1箇所以上において、軟化剤（Ｇ）を添加する工程を含むことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項５】
（ａ）工程の前に、少なくとも1箇所以上において、軟化剤（Ｇ）を添加する工程を含むことを特徴とする請求項３または４に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項６】
架橋性重合体（Ａ）がポリオレフィン系ゴムであることを特徴とする請求項１に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項７】
ポリオレフィン系ゴムがエチレン・α- オレフィン・非共役ポリエン共重合体であることを特徴とする請求項６に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項８】
熱可塑系樹脂（Ｂ）がポリオレフィンであることを特徴とする請求項１に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項９】
ポリオレフィンがポリエチレン及び／またはポリプロピレンであることを特徴とする請求項８に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項１０】
粉体状硬化剤（Ｄ）がフェノール樹脂であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項１１】
フェノール樹脂がハロゲン化フェノール樹脂であることを特徴とする請求項１０に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項１２】
粉体状無機化合物（Ｅ）が、炭酸カルシウム、タルク及び／またはクレーであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項１３】
粉体状樹脂（Ｆ）がポリオレフィンパウダーであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項１４】
ポリオレフィンパウダーがポリエチレンパウダー及び／またはポリプロピレンパウダーであることを特徴とする請求項１３に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法。
【請求項１５】
請求項１～１４のいずれかに記載の製造方法により得られた熱可塑性重合体（Ｃ）。
【請求項１６】
熱可塑性重合体（Ｃ）が熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項１５に記載の熱可塑性重合体（Ｃ）。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００８】
上記のような目的を達成するために本発明者は鋭意検討した結果、本発明を完成した。
すなわち本発明は、架橋性重合体（Ａ）１～９９重量部及び熱可塑性樹脂（Ｂ）９９～

１重量部（但し架橋性重合体（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）の合計量は１００重量部である）を含有する混合物を、押出機を利用して、架橋させて得られる熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法であって、
粉体状硬化剤（Ｄ）と
粉体状無機化合物（Ｅ）及び／または粉体状樹脂（Ｆ）
の混合物を上記樹脂とは別に押出機にフィードする工程
を含むことを特徴とする熱可塑性重合体（Ｃ）の製造方法である。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】
これらの、粉体状硬化剤（Ｄ）と、粉体状無機化合物（Ｅ）及び／または粉体状樹脂（Ｆ）のサイドフィードには、それらと同時にあるいはそれらのサイドフィードの前において、さらに少なくとも1箇所以上の軟化剤（Ｇ）を添加する工程を含めることが望ましい。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
本発明によれば、粉体状の硬化剤と粉体状の無機化合物及び／または粉体状樹脂の混合物を押出機に別フィードし、さらに望ましくは少なくとも１箇所以上で軟化剤を添加する熱可塑性重合体の製造方法であり、硬化剤を十分に分散させて架橋反応することができるため、分散不良による成形品の外観不良や物性のバラツキが少なく、引っ張り特性とゴム弾性に優れた熱可塑性重合体が得られる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３５】
本発明における粉体状無機化合物（Ｅ）は、平均粒径は０．１ミクロンメートル（μｍ）から3ミリメートル（ｍｍ）であり、好ましくは、１ミクロンメートル（μｍ）から1ミリメートル（ｍｍ）、さらに好ましくは5ミクロンメートル（μｍ）から０．５ミリメートル（ｍｍ）である。この範囲を外れる場合には、硬化剤とのブレンドにおいて、混合性が悪化し、押出機への硬化剤の添加が不安定となったり、押出機へサイドフィードする際に、スクリューへの付着などにより安定的に押出機へフィード出来ない。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３８】
上記、粉体状無機化合物（Ｅ）及び／または粉体状樹脂（Ｆ）の粉体状硬化剤（Ｄ）に対しての重量比率としては、６：１～２０：１、好ましくは８：１～１８：１、さらに好ましくは１０：１～１５：１である。粉体状無機化合物の割合が低いとサイドフィードする際に、硬化剤の粘着性などにより安定的にフィードしずらくなる傾向がある。また、粉

体状無機化合物の割合が大きいとサイドフィードする量が大きくなり、押出機内で硬化剤の分散が不十分のまま架橋反応が生じる傾向となり、成形品外観が不十分となる傾向がある。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４０】
（架橋促進剤（Ｈ））
本発明の架橋促進剤（Ｈ）は、粉体状硬化剤（Ｄ）の機能をより効果的に向上させるために用いる。硬化剤として、フェノール樹脂を用いる場合は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二塩化スズ等が挙げられる。なお、酸化亜鉛を架橋触媒として用いる際には、分散剤として、ステアリン酸金属塩等を併用することが好ましい。上記促進剤の中でも酸化亜鉛が特に好ましい。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４２】
本発明では、粉体状硬化剤（Ｄ）としてハロゲン系硬化樹脂、硬化促進剤（Ｈ）として酸化亜鉛の組み合わせが好ましく、ハロゲン系フェノール硬化樹脂と酸化亜鉛との組み合わせが特に好ましい。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４６】
本発明の製造方法において、少なくとも１箇所以上で軟化剤（Ｇ）を添加する（ｂ）工程を有するのが好ましく、さらに好ましくは、上記サイドフィード工程の前に少なくとも1箇所以上、軟化剤（Ｇ）を添加する（ｂ）工程を有する製造方法である。サイドフィード前に軟化剤（Ｇ）を添加することにより、サイドフィード部分での溶融物の温度を下げることが出来、より硬化剤を反応させずに十分に混合することが出来る。軟化剤（Ｇ）の添加する割合としては、溶融混合した架橋性重合体（Ａ）、熱可塑系樹脂（Ｂ）の合計量に対して重量比で、０．０１：１～２：１、好ましく０．０５：１～１．５：１、さらに好ましくは０．１：１～１．３：１である。軟化剤添加量が多いと、軟化剤（Ｇ）が添加された溶融樹脂の粘度が著しく低下し、混練が不十分となる傾向があり、成形後の成形品に、軟化剤のブリードが発生する虞がある。また軟化剤の添加量が少ないと、流動性が不十分となる傾向があり、溶融樹脂の温度を十分に低下させることが出来ない傾向があり、（ａ）工程で添加される硬化剤が十分分散されないまま、反応が生じてしまう虞がある。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５６】
実施例２

実施例１において、Ｃ１０に、粉体状硬化剤（Ｄ）／粉体状樹脂（Ｆ）／硬化促進剤（Ｈ）／酸化防止剤＝１：１１：０．４：０．１４の比率のドライブレンド品を、２５．６重量部の割合でフィード量１２．３ｋｇ／ｈをサイドフィードした以外は実施例１と同様に行い、熱可塑性重合体Ｃ－２を製造し、物性を評価した。

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６３】
比較例２

実施例１において、以下に示す変更点以外は同様にして、実施例１と同様に行い、熱可塑性重合体Ｃ－９を製造し、物性を評価した。物性を評価したところ、特にＣＳのバラツキが大きかった。

[Ｃ１にメインフィーダーにより]

エチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体ゴム－１を６８重量部、ポリプロピレン－１を２２重量部、および粉体状硬化剤（Ｄ）／粉体状樹脂（Ｆ）／硬化促進剤（Ｈ）／酸化防止剤＝１：１１：０．４：０．１４からなるドライブレンド品を２１．４重量部の割合で、ヘンシェルにて混合した後フィード、フィード量を５３．３
ｋｇ／ｈとした。

[Ｃ１０に]

サイドフィードをしなかった。