

(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2004-91529
(P2004-91529A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷C08L 53/02
C08F 297/04
C08L 23/00

F 1

C08L 53/02
C08F 297/04
C08L 23/00

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 026

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2002-251617 (P2002-251617)
平成14年8月29日 (2002.8.29)

(71) 出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 前田 瑞穂
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 生地 正樹
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 社地 賢治
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 東田 昇
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

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】高温での圧縮永久歪みが低く、成形加工性にも優れた低硬度の熱可塑性エラストマー組成物を提供すること。

【解決手段】主として -メチルスチレン単位からなる重合体ブロックAおよび主として共役ジエン単位からなる重合体ブロックBを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物(1)と非芳香族系ゴム用軟化剤(2)の混合比(質量比)が、ブロック共重合体(1)/非芳香族系ゴム用軟化剤(2)=10/90~90/10である混合物100質量部に対して、ポリオレフィン系樹脂(3)5~30質量部を含有し、かつJIS K 6253に準拠して測定したJIS A硬度が40以下であって、さらにJIS K 6262に準拠して、100で25%圧縮状態を22時間保持した後に測定した圧縮永久歪みが40%以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主として - メチルスチレン単位からなる重合体ブロック A および主として共役ジエン単位からなる重合体ブロック B を有するブロック共重合体および / またはその水素添加物 (1) と非芳香族系ゴム用軟化剤 (2) の混合比 (質量比) が、ブロック共重合体 (1) / 非芳香族系ゴム用軟化剤 (2) = 10 / 90 ~ 90 / 10 である混合物 100 質量部に対して、ポリオレフィン系樹脂 (3) 5 ~ 30 質量部を含有し、かつ J I S K 6253 に準拠して測定した J I S A 硬度が 40 以下であって、さらに J I S K 6262 に準拠して、100 で 25 % 圧縮状態を 22 時間保持した後に測定した圧縮永久歪みが 4 0 % 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項 2】

ブロック共重合体 (1) が、(i) 数平均分子量 1000 ~ 50000 の - メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A 、および (ii) 数平均分子量が 500 ~ 10000 の重合体ブロックであって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4 - 結合量が 30 % 未満である重合体ブロック b1 および数平均分子量 10000 ~ 400000 の重合体ブロックであって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4 - 結合量が 30 % 以上である重合体ブロック b2 を含む重合体ブロック B を有し、(A - b1 - b2) 構造を少なくとも一つ含む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組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、圧縮永久歪み、成形加工性に優れた低硬度の熱可塑性エラストマー組成物に関する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度であることに起因する柔軟性、成形加工性、高温下での良好な圧縮永久歪みの特徴を活かし、自動車内装材、外装材、家電、オーディオ機器などの部品、スイッチ、医療用具、光ケーブル、スポーツ用品、靴、建材、各種パッキン、シーリング材、緩衝材、玩具、文具など幅広い用途に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性エラストマーは、良好な成形加工性を有することから、近年、自動車内外装材、家電部品、医療用具、スポーツ用品、文具、玩具、包装材料、粘接着剤など幅広い分野に利用されている。中でもスチレン - 共役ジエン系ブロック共重合体またはその水素添加物であるスチレン系エラストマーは、優れた柔軟性、成形性などの物性や低比重であるという特徴を有し、またリサイクル性にも優れることから、近年、環境汚染などの問題とも相俟って、加硫ゴムやポリ塩化ビニルの代替として、自動車部品、工業用品、雑貨、スポーツ用途などの広範囲の分野において使用されるようになっている。また、各種用途に応じ、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂などへバランスのとれた柔軟性、耐熱性を付与するため、これらの他の重合体との組成物としても使用されている（例えば特開平 11 - 130921 号公報参照）。

30

【0003】

40

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来知られているスチレン系エラストマーや同エラストマーを含んでなる組成物からなる成形体は、耐熱性が必ずしも充分とはいえず、例えば自動車内装材など、高温に頻繁にさらされる雰囲気下で使用した場合の特性、すなわち高温下での圧縮永久歪みに劣るため、使用範囲が限定されているのが現状である。

スチレン系エラストマーや同エラストマーを含んでなる組成物における上記した高温での物性を改良する目的で、スチレン系エラストマーにポリフェニレンエーテル樹脂を添加した組成物（特開平 3 - 174463 号公報；特開平 9 - 87483 号公報参照）、また、動的架橋を施した組成物（特開昭 59 - 6236 号公報；特開昭 59 - 131613 号公報参照）が提案されている。しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂を添加する方法は、ポ

50

リフェニレンエーテル樹脂由来の臭気、着色の問題があり、動的架橋による方法では、成形加工性が必ずしも十分ではない問題がある上、低硬度の組成物を得ることが困難である。

しかし、本発明の目的は、高温での圧縮永久歪みが低く、成形加工性にも優れた低硬度の熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記の目的は、主として - メチルスチレン単位からなる重合体ブロック A および主として共役ジエン単位からなる重合体ブロック B を有するブロック共重合体および / またはその水素添加物 (1) と非芳香族系ゴム用軟化剤 (2) の混合比 (質量比) が、ブロック共重合体 (1) / 非芳香族系ゴム用軟化剤 (2) = 10 / 90 ~ 90 / 10 である混合物 100 質量部に対して、ポリオレフィン系樹脂 (3) 5 ~ 30 質量部を含有し、かつ JIS K 6253 に準拠して測定した JIS A 硬度が 40 以下であって、さらに JIS K 6262 に準拠して、100 で 25 % 圧縮状態を 22 時間保持した後に測定した圧縮永久歪みが 40 % 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物を提供することによって解決される。

また、本発明においては、ブロック共重合体 (1) が、(i) 数平均分子量 1000 ~ 5000 の - メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A、および (ii) 数平均分子量が 500 ~ 10000 の重合体ブロックであって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4 - 結合量が 30 % 未満である重合体ブロック b1 および数平均分子量 1000 ~ 40000 の重合体ブロックであって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4 - 結合量が 30 % 以上である重合体ブロック b2 を含む重合体ブロック B を有し、(A - b1 - b2) 構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする上記の熱可塑性エラストマー組成物を好ましい態様として包含する。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成するブロック共重合体 (1) は、主として - メチルスチレンからなる重合体ブロック A および主として共役ジエン単位からなる重合体ブロック B からなるブロック共重合体および / またはこれらの水素添加物である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成するブロック共重合体 (1) の重合体ブロック A は、 - メチルスチレン単位を主体とする。該重合体ブロック A 中の - メチルスチレンの含有量は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性および機械的強度の観点から 50 質量 % 以上であることが好ましく、70 質量 % 以上であることがより好ましく、90 質量 % 以上であることがさらに好ましい。

【0006】

ブロック共重合体 (1) の重合体ブロック A は、本発明の趣旨を損なわない範囲内、通常は 50 質量 % 以下未満の範囲内で他の単量体を共重合していくてもよく、一般的にアニオン重合可能な単量体であれば限定はないが、例えばスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、1,3 - ジメチルスチレン、ジフェニルエチレン、1 - ビニルナフタレン、4 - プロピルスチレン、4 - シクロヘキシルスチレン、4 - ドデシルスチレン、2 - エチル - 4 - ベンジルスチレン、4 - (フェニルブチル)スチレンなどのビニル芳香族化合物；1,3 - ブタジエン、イソブレン、2,3 - ジメチル - 1,3 - ブタジエンなどの共役ジエンが好ましく、特にスチレン、p - メチルスチレンが好適である。重合体ブロック A に他の単量体を共重合する場合の形態は、ランダム、ブロック、テーパード状のいずれでもよい。

【0007】

ブロック共重合体 (1) の重合体ブロック A の数平均分子量は通常 1000 ~ 50000 の範囲であり、2000 ~ 40000 の範囲が好ましく、3000 ~ 30000 の範囲がより好ましい。重合体ブロック A の数平均分子量が 1000 未満の場合は、得られる熱可

10

20

30

40

50

塑性エラストマー組成物の高温下での圧縮永久歪みの改良効果が劣り、一方、数平均分子量が50000を越えると、ブロック共重合体(1)の溶融粘度が高くなり過ぎ、他の成分との溶融混合が難しくなり、加工性が劣る。なお、本明細書でいう数平均分子量とは、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって求めたポリスチレン換算の分子量である。

【0008】

ブロック共重合体(1)における重合体ブロックAの含有量は5～70質量%の範囲であるのが好ましく、10～60質量%の範囲がより好ましく、20～50質量%の範囲がさらに好ましく、25～40質量%の範囲が特に好ましい。重合体ブロックAの含有量が5質量%未満の場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物の力学的強度が劣り、また高温下での良好な圧縮永久歪みが得られず耐熱性が劣る傾向となり、一方、70質量%を超える場合には、ブロック共重合体(1)の溶融粘度が高くなり過ぎ、他の成分との溶融混合が難しくなるばかりか、熱可塑性エラストマー組成物とした場合に、柔軟性が乏しくなり、また非芳香族系ゴム用軟化剤(2)のブリードが生じる傾向となる。

【0009】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成するブロック共重合体(1)中の重合体ブロックBを構成する共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。共役ジエンは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、1,3-ブタジエン、イソプレン、または1,3-ブタジエンとイソプレンの混合物が好ましい。2種以上を併用する場合の形態は、ランダム、ブロック、テーパード状のいずれでもよい。

【0010】

さらに、ブロック共重合体(1)の重合体ブロックBは、本発明の趣旨を損なわない範囲、通常は50質量%以下、好ましくは30質量%以下の範囲内で、共役ジエン以外の他のアニオン重合性の単量体を共重合していてもよい。重合体ブロックBにおいて用いられる共役ジエンと共重合可能な他の単量体としては、スチレン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ジフェニルエチレン、1-ビニルナフタレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシリスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどのビニル芳香族化合物が挙げられる。ビニル芳香族化合物は1種のみでも、2種以上を併用しても差し支えない。共役ジエンとビニル芳香族化合物を共重合する場合の形態は、ランダム、テーパード状のいずれでもよい。

【0011】

ブロック共重合体(1)における重合体ブロックBの含有量は30～95質量%の範囲であるのが好ましく、40～90質量%の範囲がより好ましく、50～80質量%の範囲がさらに好ましく、60～75質量%の範囲が特に好ましい。重合体ブロックBの含有量が30質量%未満では、ブロック共重合体(1)の溶融粘度が高くなり過ぎ、他の成分との溶融混合が困難となる傾向となり、一方、95質量%を超えると、組成物とした場合に高温下での圧縮永久歪みが劣る。

【0012】

ブロック共重合体(1)の重合体ブロックBの数平均分子量は通常1000～500000であり、100000～300000の範囲が好ましく、30000～200000の範囲がより好ましい。重合体ブロックBの数平均分子量が1000未満の場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性に劣り、分子量が400000を越える場合、ブロック共重合体(1)の溶融粘度が高くなり過ぎ、他の成分との混合が困難となって加工性が劣る。

【0013】

ブロック共重合体(1)の重合体ブロックBを構成する共役ジエン単位のミクロ構造には特に制限はないが、例えばイソプレンを単独で使用する場合には1,4-結合量が20%

10

20

30

40

50

以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。また、ブタジエンを単独で使用する場合には、1,4-結合量が20%以上であることが好ましく、30~80%であることがより好ましく、40~70%であることがさらに好ましい。

【0014】

ブロック共重合体(1)における重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合様式は、線状、分岐状、放射状、あるいはこれらの任意の組み合わせであってもよい。例えば、重合体ブロックAをAで、重合体ブロックBをBで表したとき、A-Bジブロック共重合体、A-B-A型トリブロック共重合体、A-B-A-B型テトラブロック共重合体、(A-B)_nX型共重合体(Xはカップリング剤残基を表し、nは2以上の整数を表す)などが挙げられる。これらのブロック共重合体は、1種類単独のみならず、2種類以上の混合物を用いてもよい。

【0015】

また、本発明に用いるブロック共重合体(1)には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、メタクリル酸メチル、スチレンなどの他の単量体からなる重合体ブロックCを共重合させてよい。この場合、ブロック共重合体の構造としては、A-B-C型トリブロック共重合体、A-B-C-A型テトラブロック共重合体、A-B-A-C型テトラブロック共重合体などが挙げられる。

【0016】

さらに、ブロック共重合体(1)は、耐熱性、耐候性の向上などの観点から水素添加されていることが好ましい。水素添加の割合は、特に限定されるものではないが、少なくともブロック共重合体(1)中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の30%以上が水素添加されているのが好ましく、50%以上が水素添加されているのがより好ましく、80%以上が水素添加されているのがさらに好ましく、90%以上が水素添加されているのが特に好ましい。

【0017】

そして、ブロック共重合体(1)は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中に、または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を含有していてもよい。

【0018】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成するブロック共重合体(1)は、アニオン重合法によって製造することができ、次のような具体的な合成例が示される。1 テトラヒドロフラン溶媒中でジアニオン系開始剤を用いて共役ジエンを重合後に、-78°の温度条件下で-メチルスチレンを逐次重合させ、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法(マクロモレキュールズ(Macromolecules), 2巻, 453-458頁(1969年)参照)、2 -メチルスチレンをアニオン系開始剤を用いてバルク重合を行なった後に、共役ジエンを逐次重合させ、その後テトラクロロシランなどのカップリング剤によりカップリング反応を行い、(A-B)_nX型ブロック共重合体を得る方法(カウチュックグミ クンストstoffe(Kautsch. Gummi, Kunsts.t.), 37巻, 377-379頁(1984年);ポリマー ブリティン(Polymer Bulletin.), 12巻, 71-77頁(1984年)参照)、3 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、0.1~10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30~30°の温度にて、5~50質量%の濃度の-メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させた後、カップリング剤を添加して、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法、4 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、0.1~10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30~30°の温度にて、5~50質量%の濃度の-メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させ、得られる -メチルスチレン重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに -メチルスチレン以外のアニオン重合性モノマーを重合させA-B-C型ブロック共重合体を得る方法

10

20

30

40

50

。上記ブロック共重合体の具体的な製造方法中、3および4の方法が好ましく、特に3の方法がより好ましい方法として採用される。以下、上記方法について具体的に説明する。

【0019】

上記の方法において重合開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、ペンチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物、およびテトラエチレンジリチウムなどのジリチウム化合物を挙げることができ、これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

10

【0020】

-メチルスチレンの重合時に使用される溶媒は非極性溶媒であり、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ペンタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらは単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

【0021】

-メチルスチレンの重合時に使用される極性化合物とは、アニオン種と反応する官能基(水酸基、カルボニル基など)を有しない、分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物であり、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、モノグライム、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

20

反応系中における極性化合物の濃度は、-メチルスチレンを高い転化率で重合させ、この後の共役ジエンを重合させる際に、共役ジエン重合体ブロック部の1,4-結合量を制御する観点から、0.1~1.0質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~3質量%の範囲がより好ましい。

【0022】

反応系中における-メチルスチレン濃度は、-メチルスチレンを高い転化率で重合させ、また重合後期における反応溶液の粘性の点から、5~50質量%の範囲にあることが好ましく、25~40質量%の範囲がより好ましい。

30

【0023】

なお、上記の転化率とは、未重合の-メチルスチレンが重合によりブロック共重合体へと転化された割合を意味し、本発明においてその程度は70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

【0024】

-メチルスチレンの重合時の温度条件は、-メチルスチレンの天井温度(重合反応が平衡状態に達して実質的に進行しなくなるときの温度)、-メチルスチレンの重合速度、リビング性などの点から-30~30の範囲内であることが好ましく、より好ましくは-20~10、さらに好ましくは-15~0である。重合温度を30以下とすることにより、-メチルスチレンを高い転化率で重合させることができ、さらに生成するリビングポリマーが失活する割合も小さく、得られるブロック共重合体中にホモポリ-メチルスチレンが混入するのを抑え、物性が損なわれず、また、重合温度を-30以上とすることにより、-メチルスチレンの重合後期において反応溶液が高粘度化することなく攪拌でき、低温状態を維持するのに必要な費用がかさむこともないため、経済的にも好ましい。

40

【0025】

上記方法においては、-メチルスチレン重合体ブロックの特性が損なわれない限り、-メチルスチレンの重合時に他のビニル芳香族化合物を共存させ、これを-メチルスチレンと共に重合させてもよい。ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、o-メチル

50

スチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。ビニル芳香族化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

【0026】

有機リチウムを重合開始剤に用いた -メチルスチレンの重合によりリビングポリ -メチルスチリルリチウムが生成するので、次いでこのものに共役ジエンを重合させる。共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。この中でも好ましい共役ジエンの例は1,3-ブタジエンまたはイソプレンであり、これらは混合して用いてもよい。

10

【0027】

共役ジエンは反応系に添加することにより重合に供される。共役ジエンを反応系に添加する方法としては、特に制限はなく、リビングポリ -メチルスチリルリチウム溶液に直接添加しても、あるいは溶媒で希釈して添加してもよい。共役ジエンを溶媒に希釈して添加する方法としては、共役ジエンを加えた後、溶媒で希釈するか、または共役ジエンと溶媒を同時に投入するか、あるいは溶媒で希釈した後に共役ジエンを加えてもよい。好適には、リビングポリ -メチルスチリルリチウムに対して1~100モル当量、好ましくは5~50モル当量に相当する量の共役ジエンを添加してリビング活性末端を変種した後、溶媒で希釈し、続いて残りの共役ジエンを投入し、30 を超える温度、好ましくは40~80 の温度範囲で重合反応を行う方法が推奨される。リビングポリ -メチルスチリルリチウムの活性末端を変種するに際し、共役ジエンの代りにスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどのビニル芳香族化合物を用いてもよい。

20

【0028】

ここで希釈に用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いても、または2種以上用いてもよい。

30

-メチルスチレン重合体ブロックと共に役ジエン重合体ブロックからなるブロック重合体(1)は、耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、そのブロック共重合体における共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の少なくとも一部(30%以上)が水素添加されていることが好ましい。

30

【0029】

リビングポリ -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを共重合させて得られる -メチルスチレン重合体ブロックと共に役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに、例えば、多官能性カップリング剤を反応させることにより、トリプロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体(1)を製造することができる。この場合のブロック共重合体は、多官能性カップリング剤の使用量を調整することにより得られる、ジプロック、トリプロック、ラジアルテレブロック型のブロック共重合体を任意の割合で含む混合物であってもよい。多官能性カップリング剤としては、安息香酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸フェニル、' -ジクロロ-o-キシレン、' -ジクロロ-m-キシレン、' -ジクロロ-p-キシレン、ビス(クロロメチル)エーテル、ジブロモメタン、ジヨードメタン、フタル酸ジメチル、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

40

【0030】

-メチルスチレン重合体ブロックと共に役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られるトリブ

50

ロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体(1)を水素添加する場合には、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加してカップリング反応を停止させたのち、公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添することにより、水添されたブロック共重合体(1)とすることができます。

【0031】

また、-メチルスチレン重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体(1)を水素添加する場合にも、リビングポリ-メチルスチリルリチウムと共にジエンを重合させた後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水添されたブロック共重合体(1)とすることができます。

10

【0032】

-メチルスチレン重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる未水添のブロック共重合体、-メチルスチレン重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体にアニオン重合性モノマーを重合させて得られる未水添のA-B-C型トリブロック共重合体、または-メチルスチレン重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られる未水添のトリブロックまたはラジアルテレブロック型ブロック共重合体(いずれも本発明で使用するブロック共重合体(1)に包含される)は、その製造に使用された溶媒を置換することなく、そのまま水素添加に供することができる。

【0033】

水添反応は、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、硅藻土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルトなどの第8族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラー系の触媒；チタン、ジルコニア、ハフニウムなどの遷移金属のビス(シクロペンタジエニル)化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水添触媒の存在下に、反応温度20~100、水素圧力0.1~10MPaの条件下で行うことができる。未水添のブロック共重合体は共役ジエン重合体ブロック中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の70%以上、特に好ましくは90%以上が飽和されるまで水添されることが望ましく、これによりブロック共重合体の耐候性を高めることができる。水添されたブロック共重合体における共役ジエン重合体ブロック中の炭素-炭素二重結合の水添率は、ヨウ素価滴定法、赤外分光スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMRスペクトル)測定などの分析手段を用いて算出することができる。

20

【0034】

上記方法によって製造される未水添または水添ブロック共重合体(1)(-メチルスチレン系ブロック共重合体)の共役ジエン重合体ブロックBの1,4-結合量は20%以上であるのが好ましく、30~95%の範囲であるのがより好ましく、35~80%の範囲がさらに好ましい。1,4-結合量が20%未満の場合、共役ジエンからなるゴム部のTgが高くなり、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性、ゴム弾性が劣る傾向となって好ましくない。

30

【0035】

本発明に用いられるブロック共重合体(1)の数平均分子量は、用途などに合わせて適宜調整可能であるが、通常10000~500000が好ましく、より好ましくは30000~400000である。

40

【0036】

本発明に用いるブロック共重合体(1)は、上記方法で得られたものが好ましく用いられ、特に、非極性溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、0.1~10重量%の濃度の極性化合物の存在下、-30~30の温度にて5~50重量%の濃度の-メチルスチレンを重合させ、次いで共役ジエンの重合に際して、まずリビングポリ-メ

50

チルスチリルリチウムに対して1～100モル当量の共役ジエンを重合させて重合体ブロックb1を形成し、次いで反応系を30℃を超える温度として、共役ジエンを追加して重合させて重合体ブロックb2を形成せしめて得られたものであることが、ブロック共重合体が低温特性に優れる点から望ましい。すなわち、この場合、重合体ブロックBは、重合体ブロックb1および重合体ブロックb2より成る。

【0037】

上記ブロック共重合体(1)は、その構造として直鎖状、分岐状などに限定はされないが、中でも、(A-b1-b2)構造を少なくとも一つ有するブロック共重合体が好ましく、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体とA-b1-b2型共重合体の混合物、(A-b1-b2)_nX型共重合体(Xはカップリング剤残基を表す、nは2以上の整数である)などが挙げられる。上記ブロック共重合体(1)中の重合体ブロックAの数平均分子量は1000～50000が好ましく、より好ましくは2000～20000である。また、上記ブロック共重合体(1)中の重合体ブロックb1の数平均分子量は500～10000が好ましく、より好ましくは1000～7000で、かつ重合体ブロックb1の1,4-結合量は30%未満であることが好ましい。さらに、上記ブロック共重合体中の重合体ブロックb2の数平均分子量は1000～40000が好ましく、より好ましくは15000～20000で、かつ重合体ブロックb2の1,4-結合量は30%以上であることが好ましく、より好ましくは35%～95%、さらに好ましくは40%～80%である。

【0038】

このようにして得られたブロック共重合体(1)は、重合反応液をメタノールなどに注ぐことにより凝固させた後、加熱または減圧乾燥させるか、重合反応液を沸騰水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストリッピングを施した後、加熱または減圧乾燥することにより取得することができる。

【0039】

次に、非芳香族系ゴム用軟化剤(2)について説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成する非芳香族系ゴム用軟化剤(2)は、芳香族成分を構成する炭素数の割合が全炭素数中50%未満であるものが使用される。非芳香族系ゴム用軟化剤自体は公知であり、本発明では、これら公知のものを特に制限無く使用することができる。非芳香族系ゴム用軟化剤(2)としては、例えばパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、ホワイトオイル、ミネラルオイル、エチレンとオレフィンのオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソブレン、低分子量スチレン-ブタジエンブロック共重合体、低分子量スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素添加低分子量ポリブタジエン、水素添加低分子量ポリイソブレン、水素添加低分子量スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加低分子量スチレン-イソブレンブロック共重合体などが挙げられる。これらの中でもパラフィン系プロセスオイルが好ましい。非芳香族系ゴム用軟化剤(2)は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0040】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、ブロック共重合体(1)と非芳香族系ゴム用軟化剤(2)の合計量における混合比(質量比)は、ブロック共重合体(1)/非芳香族系ゴム用軟化剤(2)=10/90～90/10であり、15/85～85/15の範囲であるのが好ましく、20/80～80/20の範囲であるのがより好ましい。ブロック共重合体(1)と非芳香族系ゴム用軟化剤(2)の合計量に対する非芳香族系ゴム用軟化剤(2)の割合が10質量%未満では、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟化効果が十分に得られず、一方、90質量%を超えると、熱可塑性エラストマー組成物とした場合に非芳香族系ゴム用軟化剤(2)のブリードが起きたり、高温下での良好な圧縮永久歪みが得られない。

【0041】

次に、ポリオレフィン系樹脂(3)について説明する。

10

20

30

40

50

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成するポリオレフィン系樹脂(3)としては、例えばホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、これらの無水マレイン酸変性物などのポリプロピレン系樹脂；高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレン(LDPE)のようなエチレン単独重合体；エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-ヘプテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ノネン共重合体およびエチレン・1-デセン共重合体などのエチレン・オレフィン共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、これらの無水マレイン酸変性物などのポリエチレン系樹脂が挙げられる。10

【0042】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物におけるポリオレフィン系樹脂(3)の含有量は、ブロック共重合体(1)と非芳香族系ゴム用軟化剤(2)との混合物100質量部に対して、5～30質量部の範囲であり、10～25質量部の範囲であるのが好ましく、15～20質量部の範囲であるのがより好ましい。ブロック共重合体(1)と非芳香族系ゴム用軟化剤(2)との混合物100質量部に対してポリオレフィン系樹脂(3)の含有量が5質量部未満では、熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性が良好でなく、また十分な力学的強度が得られない。一方、30質量部を超えると柔軟性を損なう。20

【0043】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、単軸押出機、二軸押出機などの汎用の混練機を用いて、溶融混合することで得ることができる。なお、混練は、通常150～300の範囲の温度で実施される。20

【0044】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ブロック共重合体(1)と非芳香族系ゴム用軟化剤(2)の混合比(質量比)が、ブロック共重合体(1)／非芳香族系ゴム用軟化剤(2)=10/90～90/10である混合物100質量部に対して、ポリオレフィン系樹脂(3)5～30質量部を含有し、かつJIS K 6253に準拠して測定したJIS A硬度が40以下であって、さらにJIS K 6262に準拠して、100で25%圧縮状態を22時間保持した後に測定した圧縮永久歪みが40%以下であることを特徴とする。30

【0045】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記したブロック共重合体(1)、非芳香族系ゴム用軟化剤(2)およびポリオレフィン系樹脂(3)以外に、必要に応じて、その特性を損なわない範囲で、他のポリマーをさらに含有していてもよい。他のポリマーとしては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体またはその水素添加物、スチレン-イソブレンブロック共重合体またはその水素添加物、スチレン-イソブレン/ブタジエンブロック共重合体またはその水素添加物などのスチレン系エラストマーまたはこれらの無水マレイン酸変性物もしくはエポキシ変性物；スチレン-イソブレンブロック共重合体；水素添加SBRまたはこれらのマレイン酸変性物もしくはエポキシ変性物；熱可塑性ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、熱可塑性ポリアミドエラストマー、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂、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などのポリエステル樹脂、ポリオキシメチレン、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、クマロン-インデン樹脂、ポリ-メチルスチレン樹脂などが挙げられる。他のポリマーを含有する場合、その量は、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、概ね100質量部以下であるのが好ましい。40

【0046】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、その特性を損なわない範囲で、充填材を添加することができる。充填材の例としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸50

マグネシウム、タルク、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、マイカ、クレー、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、フェライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭素繊維、ガラス繊維、ガラスピーブ、中空ガラスバルーンなどが挙げられる。

【0047】

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて上記以外の添加剤、例えば酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、抗菌剤、難燃剤、発泡剤などを添加することができる。これらの添加剤を添加する場合、その添加量は、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、概ね30質量部以下であるのが好ましい。

10

【0048】

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、例えばジクミルペルオキシド、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)ヘキシン-3、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(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、p-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、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシドなどの有機過酸化物などを用いて架橋して使用することも可能である。また、その際に架橋助剤を併用してもよい。

20

【0049】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来より知られている各種成形法、例えば射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形などの汎用の成形方法により、シート、フィルム、チューブなどの種々の形状に成形することができる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、二色成形法、インサート成形法、共押出法などにより、他のエラストマー、熱可塑性樹脂、金属、織物、不織布などの他の材料と複合化してなる複合成形体とすることも可能である。

【0050】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、成形性のバランスに優れ、特に耐熱性、すなわち高温下での圧縮永久歪みが改良され、得られる成形体は低硬度であってかつ高温雰囲気下での使用に十分に耐え得るものである。

30

【0051】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記した特徴を活かし、自動車内装材、外装材、家電、オーディオ機器、OA機器などの部品、各種スイッチ、医療用具、光ケーブル、スポーツ用品、靴、建材、各種パッキン、シーリング材、緩衝材、玩具、文具などの幅広い用途に有效地に使用することができる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における物性評価は以下に示す方法で行った。

40

【0053】

(物性評価方法)

(1) 破断強度、破断伸度

実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物を200でプレス成形することによって厚さ2mmのシートを得た。このシートよりJIS K6251に準拠したダンベル3号型の試験片を打ち抜いて作製し、引張試験を70の温度条件下で実施して破断強度、破断伸度を測定した。

【0054】

(2) 硬度

50

実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物を200でプレス成形することによって厚さ2mmのシートを得た。このシートを用いて、JIS K 6253に準拠してJIS-A硬度を測定し、柔軟性の指標とした。

【0055】

(3) MFR

実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、JIS K 7199に準拠して200、21N荷重条件でのMFR(g/10分)を測定し、流動特性の指標とした。

【0056】

(4) 圧縮永久歪み

実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、シリンダー温度230および金型温度50の条件下にて射出成形を行い、直径29.0cm、厚さ12.7mmの円柱状の試験片を作製した。得られた試験片を用い、JIS K 6262に準じて、温度100および120の2種類の条件下で、圧縮変形量25%で22時間放置した後の圧縮永久歪みを測定し、耐熱性の指標とした。

【0057】

参考例1(ブロック共重合体(1)の製造)

(1) 窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、-メチルスチレン90.9g、シクロヘキサン138g、メチルシクロヘキサン15.2gおよびテトラヒドロフラン5.7gを仕込んだ。この混合液にsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)2.1mLを添加し、-10で3時間重合させた。重合開始3時間後のポリ-メチルスチレン(ブロックA)の数平均分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算で30000であり、-メチルスチレンの重合転化率は88%であった。次いで、この反応混合液にブタジエン4.4gを添加し、-10で30分間攪拌して、ブロックb1の重合を行った後、シクロヘキサン930gを加えた。この時点での-メチルスチレンの重合添加率は88%であり、ポリブタジエンブロック(b1)の数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、4000であり、¹H-NMR測定から求めた1,4-結合量は17%であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン158.0gを加え、50で2時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体(構造:A-b1-b2)のポリブタジエンブロック(b2)の数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、129000であり、¹H-NMR測定から求めた1,4-結合量は53%であった。

【0058】

(2) 続いて、この重合反応溶液に、安息香酸フェニル(0.5Mトルエン溶液)2.7mLを加え、50にて1時間攪拌し、-メチルスチレン-ブタジエン--メチルスチレントリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体(-メチルスチレン-ブタジエン--メチルスチレントリブロック共重合体:A-b1-b2-X-b2-b1-A)と未反応ブロック共重合体(--メチルスチレン-ブタジエンブロック共重合体:A-b1-b2)のGPCにおけるUV吸収の面積比から算出すると92%であった。また、¹H-NMR解析の結果、-メチルスチレン-ブタジエン--メチルスチレントリブロック共重合体中の-メチルスチレン重合体ブロック含有量は33%であり、ブタジエン重合体ブロックB全体(すなわち、ブロックb1およびブロックb2)の1,4-結合量が51%であった。

(3) 上記(2)で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるZiegler系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力0.8MPa、80で5時間の水素添加反応を行なうことにより、-メチルスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物(以下、これをポリマー(I)と略称する)を得た。得られたポリマーIをGPC測定した結果、主成分はM_t(平均分子量のピークトップ)=326000、M_n(数平均分子量)=320000、M_w(重量平均分子量)=327000、M_w/M_n=1.02である-メチルスチレン-ブタジエン-

10

20

30

40

50

-メチルスチレントリブロック共重合体の水添物（カップリング体）であり、GPCにおけるUV(254nm)吸収の面積比から、カップリング体は92%含まれることが判明した。また、¹H-NMR測定により、ブロックb1およびブロックb2から構成されるブタジエンブロックBの水素添加率は98%であった。

【0059】

参考例2（ブロック共重合体（1）の製造）

(1)窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、-メチルスチレン90.9g、シクロヘキサン138g、メチルシクロヘキサン15.2gおよびテトラヒドロフラン5.7gを仕込んだ。この混合液にsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)4.2mLを添加し、-10℃で3時間重合させた。重合開始3時間後のポリ-メチルスチレン（ブロックA）の数平均分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算で15500であり、-メチルスチレンの重合転化率は88%であった。次いで、この反応混合液にブタジエン4.4gを添加し、-10℃で30分間攪拌して、ブロックb1の重合を行った後、シクロヘキサン930gを加えた。この時点での-メチルスチレンの重合添加率は88%であり、ポリブタジエンブロック（b1）の数平均分子量（GPC測定、ポリスチレン換算）は、1800であり、¹H-NMR測定から求めた1,4-結合量は16%であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン144.0gを加え、50℃で2時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体（構造：A-b1-b2）のポリブタジエンブロック（b2）の数平均分子量（GPC測定、ポリスチレン換算）は、102000であり、¹H-NMR測定から求めた1,4-結合量は59%であった。

【0060】

(2)続いて、この重合反応溶液に、安息香酸フェニル(0.5Mトルエン溶液)5.4mLを加え、50℃にて1時間攪拌し、-メチルスチレン-ブタジエン--メチルスチレントリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体（-メチルスチレン-ブタジエン--メチルスチレントリブロック共重合体：A-b1-b2-X-b2-b1-A）と未反応ブロック共重合体（-メチルスチレン-ブタジエンブロック共重合体：A-b1-b2）のGPCにおけるUV吸収の面積比から算出すると92%であった。また、¹H-NMR解析の結果、-メチルスチレン-ブタジエン--メチルスチレントリブロック共重合体中の-メチルスチレン重合体ブロック含有量は33%であり、ブタジエン重合体ブロックB全体（すなわち、ブロックb1およびブロックb2）の1,4-結合量が58%であった。

(3)上記(2)で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるZiegler系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力0.8MPa、80℃で5時間の水素添加反応を行なうことにより、-メチルスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物（以下、これをポリマー（II）と略称する）を得た。得られたポリマーIIをGPC測定した結果、主成分はMt（平均分子量のピークトップ）=245000、Mn（数平均分子量）=240000、Mw（重量平均分子量）=252000、Mw/Mn=1.05であった。

また、¹H-NMR測定により、ブロックb1およびブロックb2から構成されるブタジエンブロックBの水素添加率は99%であった。

【0061】

参考例3（スチレン系ブロック共重合体の製造）

sec-ブチルリチウムを開始剤とし、シクロヘキサン中でスチレン、イソブレンおよび/またはブタジエンの所定量を逐次添加してアニオン重合することによりスチレン系ブロック共重合体を製造し、得られたスチレン系ブロック共重合体を、シクロヘキサン中、トリエチルアルミニウムとオクチル酸ニッケルからなる水添触媒を用いて、0.8MPaの水素圧力下、70℃で5時間水素添加反応を行うことで、ブロック共重合体II~Vを得た（以下、これらをそれぞれポリマーII~ポリマーバーと称する）。表1に、ポリマーI~ポリマーバーの性状を示した。

10

20

30

40

50

【0062】

【表1】

1

表

	ポリマー(I)	ポリマー(II)	ポリマー(III)	ポリマー(IV)	ポリマー(V)
ブロックA					
数平均分子量	30000	15500	30000	25000	15000
含有量(%)	3.3	3.5	3.0	3.0	3.0
ブロックB					
ブロックb1					
モノマー成分	Bd=100%	Bd=100%	Bd=100%	Bd=50%	Bd=50%
数平均分子量	4000	1800	218000	221000	123000
1,4-結合量(%)	1.7	1.6	6.1	9.2	9.3
ブロックb2					
モノマー成分	Bd=100%	Bd=100%	—	—	—
数平均分子量	129000	102000	—	—	—
1,4-結合量(%)	5.1	5.9	—	—	—
水素添加率(%)	9.8	9.9	9.9	9.8	9.8
全体の数平均分子量	320000	240000	286000	276000	158000

Bd:ブタジエン、Ip:イソブレン

【0063】

実施例1～2および比較例1～4

表2に示す配合に従い、二軸押出し機を使用して、シリンダー温度230で溶融混練し、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。得られたペレットを用いて、前記した方法により所定形状の試験片を作製して、各種物性を測定した。測定結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

表 2

配 合	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリマー(I)	1 0 0	—	—	—	—	—
ポリマー(II)	—	1 0 0	—	—	—	—
ポリマー(III)	—	—	1 0 0	—	—	—
ポリマー(IV)	—	—	—	1 0 0	1 0 0	—
ポリマー(V)	—	—	—	—	—	1 0 0
非芳香族系ゴム用軟化剤 ¹⁾	2 0 0	—	2 0 0	2 0 0	1 5 0	—
非芳香族系ゴム用軟化剤 ²⁾	—	1 5 0	—	—	—	1 5 0
ポリプロピレン ³⁾	1 5	—	1 5	1 5	—	—
ポリプロピレン ⁴⁾	—	3 0	—	—	3 0	3 0

物 性

硬度 (J I S A)	1 6	3 4	1 5	1 5	3 9	4 2
圧縮永久歪み(%, 100°C)	2 7	3 5	4 5	4 4	5 0	5 8
圧縮永久歪み(%, 120°C)	3 8	4 5	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
破断強度(M P a, 70°C)	9	8	5	7	1 0	7
破断伸度(%, 70°C)	1 3 0 0	8 2 0	1 0 0 0	1 1 0 0	9 4 0	7 6 0
M F R (g/10分, 230°C, 2.16kg)	1. 9	4. 4	0. 6	0. 4	1. 1	2. 8

1) ポリイソブチレン: 商品名「ダイアナプロセス PW-380」(出光興産社製、動粘度380mm²/s (40°C))2) エチレン-α-オレフィンオリゴマー: 商品名「ルーカント HC-100」(三井化学社製、動粘度1300mm²/s (40°C))

3) 商品名「グランドポリプロ J 106 W」(グランドポリマー社製、比重0.91、M F R (230°C, 2.16kg)=15g/10分)

4) 商品名「ノバテック PP MA 3」(日本ポリケム社製、比重0.90~0.91、M F R (230°C, 2.16kg)=10g/10分)

【 0 0 6 5 】

表2の結果より、主として -メチルスチレン単位からなる重合体ブロックと主として共役ジエン単位からなる重合体ブロックからなる特定の構造を有するブロック共重合体および/またはその水素添加物、非芳香族系ゴム用軟化剤およびポリオレフィン系樹脂とを特定の割合で混合した本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、スチレン単位からなる重合体ブロックと共役ジエン単位からなる重合体ブロックからなるブロック共重合体および/またはその水素添加物、非芳香族系ゴム用軟化剤およびポリオレフィン系樹脂からなる熱可塑性エラストマー組成物に比べ、100 での圧縮永久歪みに優れており、耐熱性に優れた組成物であること、そして成形加工性に優れた、低硬度の組成物であることがわかる。

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、耐熱性、特に高温での圧縮永久歪みが低く、成形加工性にも優れた低硬度の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 和田 功一

茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 中田 博通

茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 佐藤 浩太郎

茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 森下 義弘

茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 4J002 AC03X AC06X AC11X AE05X BB03X BB05X BB053 BB063 BB083 BB123

BB17X BB213 BP01W BP01X BP023 GB00 GC00 GJ02 GN00 GQ00

4J026 HA06 HA26 HA32 HA39 HB15 HB26 HB32 HB39 HB50 HE01

HE02