

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5259384号
(P5259384)

(45) 発行日 平成25年8月7日 (2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日 (2013.5.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 23/00 (2006.01)

C O 8 L 23/16 (2006.01)

C O 8 J 3/24 (2006.01)

C O 8 L 23/00

C O 8 L 23/16

C O 8 J 3/24 C E S Z

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-334972 (P2008-334972)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成20年12月26日 (2008.12.26)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2009-173927 (P2009-173927A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成21年8月6日 (2009.8.6)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成23年11月4日 (2011.11.4)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2007-333741 (P2007-333741)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成19年12月26日 (2007.12.26)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	加茂 公彦
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

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、その製造方法および成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) と、エチレン、炭素数 3 ~ 20 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) [成分 (A)、(B) の合計量は 100 重量部] と、軟化剤 (C) とを含む組成物であって、前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) からなる海相に、前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が島相として微分散化され、電子顕微鏡を用いた観察写真の画像解析により得られたゴム島相の円相当の平均粒子径 d_n が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、且つゴム島相の粒径分布 d_v/d_n (d_v はゴム島相の円相当の体積平均粒子径) が 1.5 以下であり、更に架橋剤 (D) 0.5 ~ 3.0 重量部及び架橋助剤 (E) 0.1 ~ 3.0 重量部を用いて得られ、

(1) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定される最も大きな吸熱ピーク温度が $80\sim 200$ にあり、かつ、融解熱量 (吸熱ピークエネルギー) の合計が $2\sim 44\text{ J/g}$ の範囲であり、

(2) 溶媒膨潤法により測定された架橋密度指数 a が $1.6\times 10^{-4}\text{ モル/cm}^3\sim 6.0\times 10^{-4}\text{ モル/cm}^3$

(3) 前記 (A) の分子量分布 M_z/M_n が $10\sim 1000$ [M_n : 数平均分子量、 M_z : Z 平均分子量]

(5) 引張クリープ値 (粘弾性試験機を用いて、 0.6 MPa 一定荷重下、 25 から 80 まで 2 / min で昇温する際の伸び変化率) が 18% 以下であり、

10

20

(6) 圧縮クリープ回復値 (圧縮クリープ測定機を用いて、80、1.0 MPa 一定荷重で24時間放置し、荷重解放後、室温で1時間放置後の歪回復率) が9%以下であることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】

さらに、(4) ショア硬度がA1～A90であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】

前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) と前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の合計100重量部に対し、さらに軟化剤 (C) を1～200重量部含有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項4】

目ヤニ量 (スクリュー径50mm、 $L/D = 3.1$ 、圧縮比 = 3.1 のフルフライト型スクリューを有する1軸押出機と、それに取り付けた開口部25mm×1mmのダイスを用いて、前記押出機の導入部からダイス出口まで160から200のグラジエント昇温により、テープ状の成形品を13kg/hで30分間押出した後、ダイスに付着した目ヤニ、さらには成形品に付着した目ヤニを秤量し、総押出量で除した値) が2g/トン以下であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】

20

前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 5～60重量部および前記エチレン、炭素数3～20の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 40～95重量部 [成分 (A)、(B) の合計量は100重量部] を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】

前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 5～60重量部が、プロピレン単独重合体及びプロピレンとエチレン又は炭素数が4以上20以下の - オレフィンとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

30

【請求項7】

i) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の一部である結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1) 並びにエチレン、炭素数3～20の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) を混合するA1-B混合工程と、
ii) 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1) 及び前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の混合物に架橋剤 (D) 及び架橋助剤 (E) を用いて部分的あるいは完全に架橋する架橋工程と、
iii) 残部の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A2) を混合するA2混合工程とをこの順に有し、軟化剤 (C) をi)、ii) 及びiii) から選択される少なくともいずれか1つの工程で加えて混練して請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造することを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。 ((A1) と (A2) は同一でも異なってもよい)

40

【請求項8】

前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1) とエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) との合計量を100重量部とした時、架橋剤 (D) を0.5～3.0重量部及び架橋助剤 (E) を0.1～3.0重量部の範囲で使用することを特徴とする請求項7に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項9】

結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1) と結晶性ポリオレフィン樹脂 (A2) との重量比が、(A1) / (A2) = 10～90 / 90～10の範囲であることを特徴とする請求項7

50

または請求項 8 に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を用いて成形された成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法、さらに上記オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を用いて得られる成形体に関する。

【背景技術】

10

【0002】

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー、省資源タイプのエラストマーとして、特に加硫ゴムの代替として自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。しかし、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、一般に加硫ゴムに比べてゴム弾性および引張強度が劣るという欠点があり、その改良が強く求められていた。

【0003】

また国際公開 96 / 07681 号パンフレット（特許文献 1）には、エチレン・スチレン・エチリデンノルボルネン共重合体とポリプロピレンとからなる熱可塑性架橋体が記載されているが、この熱可塑性架橋体は、ゴム弾性、引張強度、低温特性および表面強度の

20

バランスが必ずしも充分ではなかった。

【特許文献 1】国際公開 96 / 07681 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、従来の熱可塑性エラストマーよりもゴム弾性に優れ、加硫ゴム同等レベルの物性を有する、熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法、並びに該組成物を用いて成形された成形体を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

本発明は、以下の [1] ～ [10] により提供される。

[1] 結晶性ポリオレフィン樹脂（A）と、エチレン、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）〔成分（A）、（B）の合計量は 100 重量部〕と、軟化剤（C）とを含む組成物であって、前記結晶性ポリオレフィン樹脂（A）からなる海相に、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）が島相として微分散化され、電子顕微鏡（EM）を用いた観察写真の画像解析により得られたゴム島相の円相当の平均粒子径 d_n が 5 μm 以下であり、且つゴム島相の粒径分布 d_v / d_n （ d_v はゴム島相の円相当の体積平均粒子径）が 1.5 以下であり、更に架橋剤（D）0.5 ～ 3.0 重量部及び架橋助剤（E）0.1 ～ 3.0 重量部を用いて得られ、

40

（1）この示差走査型熱量計（DSC）により測定される最も大きな吸熱ピーク温度が 80 ～ 200、融解熱量（吸熱ピークエネルギー）の合計が 2 ～ 44 J / g

（2）溶媒膨潤法により測定された架橋密度指数 a が 1.6×10^{-4} モル / cm^3 ～ 6.0×10^{-4} モル / cm^3

（3）前記（A）の分子量分布が M_z / M_n が 10 ～ 1000 であり〔 M_n ：数平均分子量、 M_z ：Z 平均分子量〕

（5）引張クリープ値（粘弾性試験機を用いて、0.6 MPa 一定荷重下、25 から 80 まで 2 / min で昇温する際の伸び変化率）が 18 % 以下であり、

（6）圧縮クリープ回復値（圧縮クリープ測定機を用いて、80、1.0 MPa 一定荷重で 24 時間放置し、荷重解放後、室温で 1 時間放置後の歪回復率）が 9 % 以下

50

であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[2] さらに、(4) ショア硬度が A 1 ~ A 9 0 であることを特徴とする前記 [1] に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 0 7 】

[3] 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) と前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の合計 1 0 0 重量部に対し、さらに軟化剤 (C) を 1 ~ 2 0 0 重量部含有することを特徴とする前記 [1] 又は [2] に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 0 】

[4] 目ヤニ量 (スクリュー径 5 0 m m 、 L / D = 3 1 、圧縮比 = 3 . 1 のフルフライト型スクリーンを有する 1 軸押出機と、それに取り付けた開口部 2 5 m m x 1 m m のダイスを用いて、前記押出機の導入部からダイス出口まで 1 6 0 から 2 0 0 のグラジエント昇温により、テープ状の成形品を 1 3 k g / h で 3 0 分間押出した後、ダイスに付着した目ヤニ、さらには成形品に付着した目ヤニを秤量し、総押出量で除した値) が 2 g / トン以下であることを特徴とする前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

10

【 0 0 1 1 】

[5] 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 5 ~ 6 0 重量部および前記エチレン、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 4 0 ~ 9 5 重量部 [成分 (A) 、 (B) の合計量は 1 0 0 重量部] を含む前記 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

20

【 0 0 1 2 】

[6] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 5 ~ 6 0 重量部が、プロピレン単独重合体及びプロピレンとエチレン又は炭素数が 4 以上 2 0 以下の - オレフィンとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 5 】

[7] i) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の一部である結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 1) 並びにエチレン、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) を混合する A 1 - B 混合工程と、 i i) 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 1) 及び前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の混合物に架橋剤 (D) 及び架橋助剤 (E) を用いて部分的あるいは完全に架橋する架橋工程と、 i i i) 残部の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 2) を混合する A 2 混合工程とをこの順に有し、軟化剤 (C) を i) 、 i i) 及び i i i) から選択される少なくともいずれか 1 つの工程で加えて混練して前記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造することを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。 ((A 1) と (A 2) は同一でも異なってもよい)

30

[8] 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 1) とエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) との合計量を 1 0 0 重量部とした時、架橋剤 (D) を 0 . 5 ~ 3 . 0 重量部及び架橋助剤 (E) を 0 . 1 ~ 3 . 0 重量部の範囲で使用することを特徴とする前記 [7] に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

40

【 0 0 1 6 】

[9] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 1) と結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 2) との重量比が、 (A 1) / (A 2) = 1 0 ~ 9 0 / 9 0 ~ 1 0 の範囲であることを特徴とする前記 [7] または [8] に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

[1 0] 前記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を用いて成形された成形体。

【 発明の効果 】

50

【 0 0 1 7 】

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、その構成成分であるエチレン、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の架橋度を高めていること、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の分子量分布を制御すること、さらには、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) からなる海相に、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が島相として微分散化されていることにより、ゴム弾性、特に長期耐久性の指標とされるクリープ性能に優れることから、シール性能を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

10

以下、本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物、その製造方法および成形体について具体的に説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) と、エチレン、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) と、軟化剤 (C) とを含む組成物であって、前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) からなる海相に、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) が島相として微分散化され、電子顕微鏡 (EM) を用いた観察写真の画像解析により得られたゴム島相の円相当の平均粒子径 d_n が 5 μ m 以下であり、且つゴム島相の粒径分布 d_v / d_n (d_v はゴム島相の円相当の体積平均粒子径) が 1.5 以下であり、更に架橋剤 (D) 0.5 ~ 3.0 重量部及び架橋助剤 (E) 0.1 ~ 3.0 重量部を用いて得られる組成物である。

20

【 0 0 2 0 】

本熱可塑性エラストマー組成物において、エチレン、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) は柔軟性を付与するソフトセグメント (軟質相) を構成し、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は擬似架橋構造を提供するハードセグメント (硬質相) を構成する。

【 0 0 2 1 】

そして、エラストマー組成物において、前記ソフトセグメントからなる相 (以下、島相という。) が前記ハードセグメントからなる相 (以下、海相という。) の中に分散する構造を有していることが望ましい。

30

【 0 0 2 2 】

まず、これらの各成分について説明する。

[結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)]

本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の好ましい樹脂としては、後述の架橋剤 (D) と混合し加熱下で混練することによって、熱分解して分子量を減じ、樹脂の流動性が増加する、オレフィン系のプラスチックが挙げられる。このようなオレフィン系のプラスチックの具体的な例としては、以下のような単独重合体または共重合体が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

40

- (1) プロピレン単独重合体
- (2) プロピレンと 10 モル % 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体
- (3) プロピレンと 30 モル % 以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体
- (4) 1-ブテン単独重合体
- (5) 1-ブテンと 10 モル % 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体
- (6) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体
- (7) 4-メチル-1-ペンテンと 20 モル % 以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

【 0 0 2 4 】

上記の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メ

50

チル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。上記のオレフィン系のプラスチックの中でも、プロピレン単独重合体及びプロピレンとエチレン又は炭素数が4以上20以下の α -オレフィンとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であること、プロピレン含量が50モル%以上のプロピレン・ α -オレフィン共重合体が好ましく、中でも、アイソタクチックポリプロピレン、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、たとえばプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体などが特に好ましい。

【0025】

本発明の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)として共重合体がいられる場合には、上記 α -オレフィンのほかスチレン、ビニルベンゼン等、非共役ポリエンでない成分を含むことができる。また、該共重合体がエチリデンノルボルネン等の非共役ポリエンを含む場合には、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)が擬似架橋構造を提供するハードセグメント(硬質相)としての機能を損なわないよう、エチレン、炭素数3~20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)等に加える前に予め水素添加することが好ましい。

【0026】

本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂(A)のメルトフローレート(ASTM D-1238-65T, 230、2.16kg荷重)は、0.5~80g/10分、特に0.6~30g/10分の範囲にあることが好ましい。

【0027】

本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、前記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の分子量分布 M_z/M_n が10~1000、好ましくは、10~700、さらに好ましくは10~400である。ここで M_n は数平均分子量を表し、 M_z はZ平均分子量を表す。

M_z/M_n が上記範囲であると、押出成形時の不良原因となる目ヤニ量を削減した成形品を提供し得るという点で好ましい。

【0028】

上記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、上記エチレン、炭素数3~20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)との合計100重量部に対し、好ましくは5~60重量部の割合、さらに好ましくは5~30重量部の割合で用いられる。

【0029】

また結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の一部である結晶性ポリオレフィン樹脂(A1)とエチレン、炭素数3~20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)を後述の架橋剤(D)及び架橋助剤(E)を用いて部分的あるいは完全に架橋後、残部の結晶性ポリオレフィン樹脂(A2)を後混合してなる((A1)と(A2)は同一でも異なってもよい)。結晶性ポリオレフィン

樹脂(A1)と後混合する結晶性ポリオレフィン樹脂(A2)との重量比が、(A1)/(A2)=10~90/90~10の範囲が好ましく、更に好ましくは(A1)/(A2)=40~80/60~20の範囲で用いられる。

【0030】

上記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)が上記割合で用いられると、押出成形時の不良原因となる目ヤニ量を削減した成形品を提供し得る組成物が得られる。

【0031】

[エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)]

本発明で用いられるエチレン、炭素数3~20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)として、公知の各種オレフィン系ゴムを用いることができる。ここで、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、エチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンと非共役ポリエンとからなる無定形ランダムな弾性共重合体が好ましく、ペルオキシドと混合し、加

10

20

30

40

50

熱下で混練することによって、架橋して流動性が低下するか、あるいは流動しなくなるオレフィン系共重合体ゴムをいう。

【 0 0 3 2 】

このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン・ - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム [エチレン / - オレフィン (モル比) = 約 9 0 / 1 0 ~ 5 0 / 5 0] などが挙げられる。本発明においては、エチレン、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) としてエチレン・ - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム [エチレン / - オレフィン (モル比) = 9 0 / 1 0 ~ 5 1 / 4 9] を用いることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエンなどが挙げられる。これらのうちでは、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、特にエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、中でもエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが特に好ましい。

【 0 0 3 4 】

また、非共役ジエン以外の非共役ポリエンとしては、具体的には、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン、6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン、6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-1,7-ノナジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の非共役トリエンなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

本発明で用いられるエチレン、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) のムーニー粘度 [$ML_{1+4}(100)$] は、10 ~ 250 が好ましく、特に 50 ~ 200 の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、このエチレン、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) のヨウ素価は、25 以下であることが好ましい。エチレン、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) のヨウ素価がこのような範囲にあると、部分的にバランスよく架橋された熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【 0 0 3 7 】

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、上記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと、エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム以外のゴムとを組合せて用いることもできる。このようなエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム以外のゴムとしては、たとえばスチレン・ブタジエンゴム (S B R)、ニトリルゴム (N B R)、天然ゴム (N R) 等のジエン系ゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

また、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 1) とエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) とを含み、共重合体ゴム (B) からなるマトリックス相 (海相) 中に、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A 1) が分散相 (島相) として平均分散粒子径 5 μm 以

10

20

30

40

50

下、好ましくは3 μm以下で分散している海島構造を有する混合物を、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の原料として使用するのが好ましい。平均分散粒子径は、エラストマーの切片を重金属で染色処理し、透過型電子顕微鏡などの電子顕微鏡で撮影した写真から求めることができる。

【0039】

[軟化剤(C)]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、軟化剤(C)を含む。本発明においては、軟化剤(C)は、エチレン、炭素数3～20の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)とあらかじめ分散された軟化剤(C-1)としての態様と、その他、後述の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)とともに用いられる軟化剤(C-2)としての態様との2つの態様にて用いることができる。

【0040】

本発明で用いられる軟化剤(C)としては、前記(C-1)及び(C-2)のいずれの軟化剤についても、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、サブ(ファクチス)、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコールなどが挙げられ、これらの中でエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムとの親和性の点からプロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等が好ましい。

【0041】

本発明に用いられる軟化剤(C)((C-1)と(C-2)の総和)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)とエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)の合計100重量部に対し、軟化剤(C)を好ましくは1～200重量部、より好ましくは30～100重量部の割合で用いることができる。上記のような割合で軟化剤を用いると、成形品のシール性能を低下させることなく、熱可塑性エラストマー組成物の流動性を十分に改善することができる。なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、軟化剤として(C-2)としての態様のみにて用いることも、(C-1)としての態様のみにて用いることもできるが、(C-1)としての態様と(C-2)としての態様との両方の態様にて用いることもできる。

【0042】

[架橋剤(D)]

本発明で用いられる架橋剤(D)としては、有機過酸化物、イオウ、イオウ化合物、フェノール樹脂等のフェノール系加硫剤などが挙げられる。これらの中では、有機過酸化物が好ましい。

【0043】

本発明で用いられる有機過酸化物の具体例としては、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-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(tert-ブチルペルオキシ)パレレート、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、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-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、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0044】

これらの中では、臭気性、スコッチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1,1-ビス (tert-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 (tert-ブチルペルオキシ) バレレートが好ましく、中でも、1,3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンが最も好ましい。

【0045】

本発明における熱可塑性エラストマー組成物において、架橋剤 (D) は、エチレン、炭素数3~20の - オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) の架橋度を高める目的から、前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 又は前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1) とエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) との合計量を100重量部に対して、0.5~3.0重量部の割合で用いられ、より好ましくは0.7~3.0重量部、さらに好ましくは1.0~3.0重量部の割合で用いられる。

【0046】

[架橋助剤 (E)]

本発明においては、上記架橋剤 (D) による架橋処理に際し、架橋助剤 (E) を用いる。この架橋助剤 (E) として、具体的には、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N,4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、ビスマレイミド、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤；あるいは、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー；ビニルブチラート、ビニルステアラートのような多官能性ビニルモノマーなどが挙げられる。

【0047】

このような架橋助剤を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。これらの架橋助剤のなかでは、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ビスマレイミドが好ましい。これらは、取扱いが容易であり、被架橋処理物の主成分であるエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) と、結晶性オレフィン系樹脂 (A) との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0048】

本発明において、架橋助剤 (E) は、前記エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) 又は前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1) とエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B) との合計量を100重量部に対して、0.1~3.0重量部の割合で用いる。架橋助剤の配合量が上記範囲にあると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋助剤がエラストマー中に未反応のモノマーとして残存することがないため、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じることがなく、しかも、流動性に優れている。

【0049】

[その他の成分]

さらに、本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物には、上記各成分のほか、必要に応じて、従来公知の耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、帯電防止剤、充填剤、着色剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0050】

[熱可塑性エラストマー組成物の特性]

本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、

(1) この示差走査型熱量計(DSC)により測定される融点のピーク値が $80 \sim 200$ 、好ましくは $100 \sim 200$ 、さらに好ましくは $120 \sim 200$ にあり、かつ、融解熱量(吸熱ピークエネルギー)の合計が $2 \sim 44 \text{ J/g}$ 、好ましくは $2 \sim 35 \text{ J/g}$ 、皿に好ましくは $2 \sim 30 \text{ J/g}$ の範囲であり、かつ、

(2) 溶媒膨潤法により測定された架橋密度指数 a が $8.0 \times 10^{-5} \text{ モル/cm}^3 \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ モル/cm}^3$ 、好ましくは $8.0 \times 10^{-5} \text{ モル/cm}^3 \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ モル/cm}^3$ 、さらに好ましくは $8.0 \times 10^{-5} \text{ モル/cm}^3 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ モル/cm}^3$ であり、かつ

(3) 前記(A)の分子量分布 M_z/M_n が $10 \sim 1000$ 、好ましくは、 $10 \sim 700$ 、さらに好ましくは $10 \sim 400$ であり、かつ、

さらに(4) ショア硬度が $A10 \sim A90$ が好ましく、より好ましくは、 $A10 \sim 85$ 、さらに好ましくは、 $A15 \sim A85$ であることを特徴とする。

【0051】

(1)(4)は、結晶性ポリオレフィン樹脂の重量分率、(2)は架橋剤量、架橋助剤量、(3)は結晶性ポリオレフィン樹脂(A1)と結晶性ポリオレフィン樹脂(A2)との重量比で増減する。

【0052】

上記(1)の融点範囲にあることで、耐熱性に優れ、かつ、成形性にも優れており、かつ、上記(1)融解熱量範囲および、上記(4)により柔軟性に優れ、かつ、上記(2)により、シール性能に優れ、さらには、上記(3)により押出成形時の不良原因となる目ヤニ量を削減した成形品を提供し得る組成物が得られる。

【0053】

また本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、前記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)からなる海相に、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B)が島相として微分散化され、電子顕微鏡(EM)を用いた観察写真の画像解析により得られたゴム島相の円相当の平均粒子径 d_n が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、且つゴム島相の粒径分布 d_v/d_n (d_v はゴム島相の円相当の体積平均粒子径)が 1.5 以下である。

d_n は好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下であり、 d_n がこの範囲であると、ゴム弾性向上という点で好ましい。

また、ゴム島相の粒径分布 d_v/d_n は、好ましくは 1.45 以下、さらに好ましくは 1.4 以下であり、 d_v/d_n がこの範囲であると、ゴム弾性向上という点で好ましい。

【0054】

また、本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、引張クリープ値(粘弾性試験機を用いて、 0.6 MPa 一定荷重下、 25 から 80 まで 2 /minで昇温する際の伸び変化率)が 1.8% 以下である。

引張クリープ値がこの範囲であると、ゴム弾性向上という点で好ましい。

【0055】

また、本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、圧縮クリープ回復値(圧縮クリープ測定機を用いて、 80 、 1.0 MPa 一定荷重で 24 時間放置し、荷重解放後、室温で 1 時間放置後の歪回復率)が 9% 以下である。

圧縮クリープ回復値がこの範囲であると、ゴム弾性向上という点で好ましい。

【0056】

また、本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、目ヤニ量(スクリー径 50 mm 、 $L/D = 31$ 、圧縮比 $= 3.1$ のフルフライト型スクリーを有する1軸押出機と、それに取り付けた開口部 $25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ のダイスを用いて、前記押出機の導入部からダイス出口まで 160 から 200 のグラジエント昇温により、テープ状の成形品を 13 kg/h で 30 分間押出した後、ダイスに付着した目ヤニ、さらには成形品に付着した目ヤニを秤量し、総押出量で除した値)が好ましくは 2 g/トン 以下、更に好ましくは 1.5 g/トン 以下であることが好ましい。

目ヤニ量がこの範囲であると、良押出成形性という点で好ましい。

【0057】

〔熱可塑性エラストマー組成物の製造方法〕

本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）を架橋剤（D）及び架橋助剤（E）を用いて部分的あるいは完全に架橋後、結晶性ポリオレフィン樹脂（A）を混合することにより得られる。

【0058】

ここで、前記結晶性ポリオレフィン樹脂（A）の一部である結晶性ポリオレフィン樹脂（A1）とエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）を予め混合したものに、架橋剤（D）及び架橋助剤（E）を用いて部分的あるいは完全に架橋した後、残部の結晶性ポリオレフィン樹脂（A2）を混練させて得ることもできる。

10

【0059】

また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）には、あらかじめ軟化剤（C-1）が予め混練されていても良い。また、「動的架橋」とは、架橋剤の存在下に熔融状態で混練することで架橋反応をせしめることをいう。

【0060】

混練は、解放型のミキシングロール、非解放型のバンバリーミキサー、ニーダー、一軸または二軸押出機、連続ミキサーなどの混練装置により行なうが、非開放型の混練装置により行なうことが好ましい。また、架橋剤（D）等を添加後に行なう混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度で行なうのが望ましいことから、その混練温度は、通常150～280℃が好ましく、更に好ましくは、170～240℃であり、また、混練時間は、1～20分間好ましく、更に好ましくは1～5分間である。この混練にあたり、酸化防止剤を添加することがさらに好ましい。混練の際に加えられる剪断力は、通常、剪断速度で $10 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ が好ましく、更に好ましくは $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲内で決定される。

20

【0061】

本発明の熱可塑性エラストマーを製造する際に軟化剤を使用する場合、架橋剤（D）等との混練に先立ち、軟化剤（C-1）として予めエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）等とともに混練することもできる。また、本発明においては、軟化剤を軟化剤（C-2）として、架橋剤（D）等とともに混練、及び/もしくは、動的架橋後混練することもできる。加えて、軟化剤（C-1）として予めエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）等とともに予め混練した後、さらに、軟化剤（C-2）として、架橋剤（D）等とともに混練、及び/もしくは、動的架橋後混練することもできる。

30

【0062】

本発明においては、軟化剤（C）を、架橋剤（D）等との混練に先立ち（C-1）として予めエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B）等とともに混練するとともに、架橋剤（D）等との混練時、および動的架橋後の混練の際にも（C-2）として使用することが好ましい。

40

【0063】

〔熱可塑性エラストマー組成物で製造される成形体〕

本発明に係る熱可塑性エラストマーは、従来公知の成形方法、たとえば押出成形、プレス成形、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の各種の成形方法を採用することができる。これらの成形方法により、成形体を製造することができる。成形品としては、自動車部品、工業機械部品、電気電子部品、土木建築部品、医療部品などの用途に供され、柔軟性、機械的強度、形状回復性、反撥弾性などが要求されるものがあげられる。

【0064】

また、本発明に係る熱可塑性エラストマーは、公知の発泡方法を用いて発泡体とすることもできる。

50

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0066】

なお、実施例および比較例で得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の融点のピーク値及び融解熱量、架橋密度指数 a 、分子量分布、分散状態の各指数（架橋ゴムの平均粒子径 d_n 、架橋ゴムの体積平均粒子径 d_v および架橋ゴムの粒径分布 d_v/d_n ）の測定、さらには引張クリープ値、圧縮クリープ回復値、目ヤニ量、メルトフローレート（MFR）、硬度（ショアーA）、の測定は次の方法により行った。

10

【0067】

（1）融点、融解熱量；示差走査型熱量計（DSC）

JIS K 7121に従って測定した。オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を220℃でプレス成形して5分間保持した後、室温まで約10℃/minの冷却速度で冷却プレスしてシートを成形する。DSCを用いて、20℃から10℃/minで220℃まで昇温し、80～200℃にある融点（もっとも大きな吸熱ピーク温度）、および、融解熱量（吸熱ピークエネルギーの合計）を測定した。

【0068】

（2）架橋密度指数 a

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を210℃でプレス成形した厚み 2 ± 0.05 mmのシートを用いた。該シートから20 mm×20 mm×2 mmの試験片を打ち抜き、JIS K 6258に準拠し、37℃のトルエン50 cm³中に72時間浸漬し膨潤させ、平衡膨潤を利用した下記Flory-Rehnerの式（i）から求めた。

20

Flory-Rehnerの式

架橋密度指数 a （モル/cm³）

$$= \{ V_R + \ln(1 - V_R) + \mu V_R^2 \} / -V_0 (V_R^{1/3} - V_R/2) \quad (i)$$

ここで、

V_R ：膨潤した熱可塑性エラストマー組成物における純ゴムの容積分率

μ ：ゴム-溶剤間の相互作用定数で0.49

V_0 ：トルエンの分子容108.15 cm³

30

V_R は式（ii）により求めた。

【0069】

$$V_R = V_r / (V_r + V_s) \quad (ii)$$

ここで、 V_r ：試験片中の純ゴム容量（cm³）、 V_s ：試験片に吸収された溶剤の容量（cm³）

なお、試験片中の純ゴム容量が不明の場合は、以下の方法で実測した。

【0070】

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を210℃でプレス成形し、200 μm～300 μmのフィルムを作製し、これを3 mm～5 mm角の細片に切り、約5 gを精秤後、抽出溶媒であるメチルエチルケトンを用い、抽出時間12時間以上でソックスレー抽出を行ない軟化剤を抽出した。

40

【0071】

次いで抽出残を100 mlの熱キシレンに入れ、撹拌しながら3時間加熱後、熱いうちに精秤した325メッシュのステンレススチール製の金網を用いて濾過し、金網に残った濾過残の乾燥重量を架橋したゴム重量とした。抽出残中にフィラーが含まれている場合は、熱天秤TGAを用いて窒素雰囲気中850℃まで昇温後、雰囲気中を空気に切り替え、19分間保持し減少重量を求めゴム重量とした。

【0072】

一方、熱キシレン抽出液を室温に戻し5時間以上放置後、325メッシュのステンレススチール製の金網を用いて濾過し、濾液の溶媒を完全に蒸発させた後の重量を非架橋の

50

ゴム重量とし、架橋したゴム重量と非架橋のゴム重量を合算し、これをゴムの比重で除し、試験片中の純ゴム容量を求めた。

(3) 結晶性ポリオレフィン系樹脂(A)の分子量分布

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物をプレス成形し、 $200\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ のフィルムを作製し、これを $3\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 角の細片に切り、約 5g を精秤後、抽出溶媒であるメチルエチルケトンを用い、抽出時間12時間以上でソックスレー抽出を行ない軟化剤を抽出した。

【0073】

次いで抽出残を 100ml の熱キシレンに入れ、撹拌しながら3時間加熱後、熱いうちに精秤した 325 メッシュのステンレススチール製の金網を用いて濾過する。濾液を室温に返し5時間以上放置後、 325 メッシュのステンレススチール製の金網を用いて濾過し、金網に残った濾過残を乾燥させ、GPC測定を行い、ISO16014などに従い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、 M_z/M_n を算出した。

【0074】

(4) ゴム島相の d_n 、 d_v/d_n

予めオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を凍結ミクロトームで薄片とし、四酸化ルテニウム又は四酸化オスミウムの染色剤を使用して染色する。染色剤の選択にあたっては、観察対象とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の高分子中に含まれる官能基の種類により最適な染色剤を選択する必要がある。染色したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の薄片を電子顕微鏡(EM)を用いた観察写真の画像解析で倍率 2000 倍に拡大して写真撮影する。

【0075】

架橋ゴムの平均粒子径 d_n 、架橋ゴムの体積平均粒子径 d_v および架橋ゴムの粒径分布 d_v/d_n は、EM写真の画像解析より求められるものであるが、例えば、画像解析ソフトとして、Image-Pro Plus Ver. 4.0 for Windows(登録商標)(Media Cybernetics社(USA)製、(株)プラネترون販売)等を用いることができる。

【0076】

画像解析より架橋ゴム粒子の面積を求め、架橋ゴムの平均粒子径 d_n 、架橋ゴムの体積平均粒子径 d_v および架橋ゴムの粒径分布 d_v/d_n を計算することができる。具体的にはJ. MACROMOL. SCI. - PHYS., B38(5&6), 527(1999)に記載されている計算方法を用いることができる。

【0077】

(5) 引張クリープ値

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を、 210°C でプレス成形した厚み $2 \pm 0.05\text{mm}$ のシートを用いた。試験には動的粘弾性測定装置(TA INSTRUMENTS社製ARES)及び制御ソフトウェア(TA INSTRUMENTS社製Orchestra Version 7.1.2.3)を用いた。前記プレス成形したシートから、図1に示す形状に打ち抜いた試験片を用い、Torsion Rectangular Geometryを介して装置に取り付けた。引張方向の荷重としてAxial Forceを $-400 \pm 5\text{g}$ (この範囲で一定)に設定し、 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ から試験を開始し、 $2^\circ/\text{min}$ の昇温速度で昇温した。途中 25°C における平行部分の長さ L_{25} と、 80°C における平行部分の長さ L_{80} を測定し、式(2)により引張クリープ値(単位%)を算出した。

$$\text{引張クリープ値}(\%) = (L_{80} - L_{25}) / L_{25} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 L_{25} は 25°C における平行部分の長さ(単位: mm)を、 L_{80} は 80°C における平行部分の長さ(単位: mm)を、 L_0 は初期の平行部分の長さ(= 25 、単位: mm)を表す。

【0078】

(6) 圧縮クリープ回復値

縦型射出成形機にて直径29.0mm、厚さ12.7mmの円柱状のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の成形品を製造し、ISO 8013:2006に準拠して、1MPaの荷重で、23×24時間、80×24時間熱処理により圧縮クリープ試験を行い、圧縮クリープ試験後23恒温室で30分放置した後の厚さ(d1)を測定し、圧縮クリープ測定前の厚さ(d0:今回は成形品の厚さ12.7mm)と、(2)式を用いることにより、圧縮クリープ回復値(単位%)を計算した。

$$(\text{圧縮クリープ回復値} / \%) = [(d0) - (d1)] \div (d0) \times 100 \cdots (2) \\ \text{【0079】}$$

(7) 目ヤニ量

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を使用し、スクリー径50mm、L/Dが31、圧縮比が3.1のフルフライト型スクリーを有する1軸押出機と、それに取付けた開口部25mm×1mmのダイスを用いて、前記押出機の導入部からダイス出口まで160から200のグラジエント昇温により、テープ状の成形品を13kg/hで30分間押出した後、ダイスに付着した目ヤニ、さらには成形品に付着した目ヤニを秤量した。

【0080】

(8) 硬度

硬度は、JIS K6253に準拠して、ショアーA硬度を測定した。測定は、プレス成形機によりオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のシートを作製し、A型測定器を用い、押針接触後直ちに目盛りを読み取った。

【0081】

[参考例1]

エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)としてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム[エチレン含量:78モル%、プロピレン含量:22モル%、ヨウ素価:13、ムーニー粘度(M_{L1+4}(100))74]80重量部に対して、結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)として、ポリプロピレン樹脂[プライムポリマー(株)製、銘柄名J-700GP、ポリプロピレン単独重合体、MFR=8.0g/10分230、2.16kgf]20重量部、酸化防止剤として[旭電化工業(株)製、商品名アデカスタブAO-60]0.01重量部とをバンバリーミキサーにより80~170の温度で約3~10分間混練した後、更に軟化剤(C-1)としてパラフィン系プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名PW-90)を20重量部配合して、バンバリーミキサーにより170の温度で約3~10分間混練した。

【0082】

この後、エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)と結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)の合計量100重量部に対し、架橋剤(D-1)として有機過酸化物[日本油脂(株)製、商品名パーブチルP]0.7重量部と、架橋助剤(E-1)としてエチレングリコールジメタクリレート[三新化学工業(株)製、商品名サンエステルEG]0.5重量部とを、ラボプラストミル[型式75C100、(株)東洋精機製作所製、ローター回転数100rpm]により、温度200、ローター回転数100rpmで約5分間混練し、オレフィン系ゴム組成物を作製した。

【0083】

このオレフィン系ゴム組成物100重量部に対して、軟化剤(C-2)としてのパラフィン系プロセスオイル[出光興産(株)製、商品名PW-90]35重量部、フィラー(H-1)としてカーボンブラック[旭カーボン(株)製、旭#55]2重量部とを、同様にラボプラストミルにて、温度200、ローター回転数100rpmで約3分間混練し、架橋されたオレフィン系可塑性エラストマー組成物(TPV-1)を作製した。

【0084】

この架橋されたオレフィン系可塑性エラストマー組成物(TPV-1)100重量部に対して、結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-1)として、ポリプロピレン樹脂[プライム

ポリマー（株）製、銘柄名 J - 700GP、ポリプロピレン単独重合体、MFR = 8.0 g / 10分 230、2.16 kgf / 15 重量部を加え、同様にラボプラストミルにて、温度200、ローター回転数100rpmで約3分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。その結果を第1表に示す。

【0085】

〔参考例2、参考例3〕

架橋剤（D - 2）（D - 3）として他の有機過酸化物〔日本油脂（株）製、商品名 パーヘキシン25B、パーヘキサ25B〕を用いた以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第1表に示す。

【0086】

10

〔実施例4～6〕

架橋剤（D - 1）の配合量として、1.0重量部、2.0重量部、3.0重量部とした以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第1表に示す。

【0087】

〔参考例7～9〕

架橋助剤（E - 2）（E - 3）（E - 4）として、トリアリルイソシアヌレート〔日本化成（株）製、タイク〕、ジビニルベンゼン〔三共化成（株）製、ジビニルベンゼン〕、ビスマレイミド〔大和化成工業（株）製、BMI - 4000〕を用いた以外は参考例1と同様に行った。その結果を第2表に示す。

【0088】

20

〔参考例10、実施例11～12〕

架橋助剤（E - 1）の配合量として、1.0重量部、2.0重量部、3.0重量部とした以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第2表に示す。

【0089】

〔参考例13〕

エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B - 2）としてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム〔エチレン含量：60モル％、プロピレン含量：40モル％、ヨウ素価：8、ムーニー粘度（ML₁₊₄（100））100〕を用いた以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第3表に示す。

【0090】

30

〔参考例14〕

エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（B - 3）としてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム〔エチレン含量：60モル％、プロピレン含量：40モル％、ヨウ素価：13、ムーニー粘度（ML₁₊₄（100））140〕を用いた以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第3表に示す。

【0091】

〔参考例15～17〕

結晶性ポリオレフィン樹脂（A1 - 2）（A1 - 3）（A1 - 4）として、それぞれプロピレンエチレンランダム共重合体〔プライムポリマー（株）製 J - 721GR、MFR = 11 g / 10分 230、2.16 kgf〕、プロピレンエチレンブロック共重合体〔プライムポリマー（株）製 J - 750HP、MFR = 14 g / 10分 230、2.16 kgf〕、ポリブテン - 1樹脂〔ブテン - 1単独重合体、MFR = 1.8 g / 10分 230、2.16 kgf〕を用いた以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第3表に示す。

40

【0092】

〔参考例18～21〕

参考例1において、軟化剤（C - 1）を配合せず、軟化剤（C - 2）を30重量部、50重量部、100重量部、200重量部とした以外は、参考例1と同様に行った。その結果を第4表に示す。

【0093】

50

〔参考例 22、23〕

参考例 1 において、軟化剤 (C - 2) を配合せず、軟化剤 (C - 1) を 60 重量部、100 重量部とした以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 4 表に示す。

【0094】

〔参考例 24 ~ 26〕

参考例 1 において、エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (B - 1) と結晶性ポリオレフィン樹脂 (A1 - 1) の重量部数をそれぞれ、(A1 - 1) : (B - 1) = 0 : 100、35 : 65、50 : 50 とした以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 5 表に示す。

【0095】

10

〔参考例 27、28〕

参考例 1 において、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A2 - 1) の重量部数を 5、30 重量部とした以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 5 表に示す。

【0096】

〔比較例 1〕

参考例 1 において、架橋剤 (D - 1) を 0.3 重量部、架橋助剤 (E - 1) を 0.05 重量部とした以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 6 表に示す。

【0097】

〔比較例 2〕

参考例 1 において、架橋剤 (D - 1) を 0.4 重量部、架橋助剤 (E - 1) を 0.08 重量部とした以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 6 表に示す。

20

【0098】

〔比較例 3〕

参考例 1 において、架橋剤 (D)、架橋助剤 (E) を配合しない以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 6 表に示す。

【0099】

〔比較例 4〕

参考例 1 において、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A2 - 1) を配合しないで、かつ、軟化剤 (C - 2) を用いなかった以外は、参考例 1 と同様に行った。その結果を第 6 表に示す。

30

【0100】

【 表 1 】

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	80	80	80	80	80	80
配合	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)					
	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-2)					
	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-3)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)	20		20	20	20
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-2)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-3)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-4)					
	架橋剤(D-1)	0.70	100	1.0	2.0	3.0
	架橋剤(D-2)			100	100	100
	架橋剤(D-3)					
	架橋助剤(E-1)	0.50		0.50	0.50	0.50
	架橋助剤(E-2)					
	架橋助剤(E-3)					
	架橋助剤(E-4)					
	軟化剤(C-1)	20	20	20	20	20
	軟化剤(C-2)	35	35	35	35	35
組成比	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-1)		15	15	15	15
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-2)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-3)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-4)					
	(A)/(B)	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65
	軟化剤(C)合計重量部: (A)+(B) 100重量部に対して	48	48	48	48	48
	(A1)/(A2)	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43
	融点 °C	156	155	156	155	156
	融解熱量 J/g	20	20	20	20	20
	架橋密度指数 ^a 10^{-4} モル/cm ³	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Mz/Mn	25	30	20	20	11
	dn	2.2	3.1	4.1	1.5	2.2
	dv/dn	1.3	1.2	1.4	1.2	1.2
	引張クリープ値 %	18	19	18	16	13
	圧縮クリープ回復値 %	8	10	9	7	6
	目ヤニ量 g/トン	1.0	0.5	0.8	1.2	1.2
	硬度A	72	71	71	72	73

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	【 表 2 】											
	参考例 7	参考例 8	参考例 9	参考例 10	参考例 11	参考例 12	参考例 7	参考例 8	参考例 9	参考例 10	参考例 11	参考例 12
配合	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-2)											
	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-3)											
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)	20		20			20		20		20	
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-2)											
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-3)											
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-4)											
	架橋剤(D-1)	0.70	100	0.70	100	0.70	0.70	100	0.70	100	0.70	100
	架橋剤(D-2)											
	架橋剤(D-3)											
	架橋助剤(E-1)								1.0			3.0
	架橋助剤(E-2)	0.50										
	架橋助剤(E-3)											
	架橋助剤(E-4)											
	軟化剤(C-1)	20					20		20		20	
	軟化剤(C-2)	35					35		35		35	
組成比	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-1)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-2)											
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-3)											
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-4)											
	(A)/(B)	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65	35/65
	軟化剤(C)合計重量部: (A)+(B) 100重量部に対して	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	(A1)/(A2)	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43	57/43
	融点 °C	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156
	融解熱量 J/g	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	架橋密度指数a 10^{-4} モル/cm ³	1.0	1.1	0.9	1.5	1.6	1.0	1.1	0.9	1.5	1.6	1.7
	Mz/Mn	24	23	23	22	20	24	23	23	22	20	20
	dn	2.7	2.7	2.7	2.3	2.3	2.7	2.7	2.7	2.3	2.4	2.3
	dv/dn	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.3
	引張クリープ値 %	19	18	18	17	16	19	18	18	17	16	16
	圧縮クリープ回復値 %	10	8	8	7	6	10	8	8	7	7	6
目や二量 硬度A	目や二量 g/トン	1.2	0.80	1.0	1.5	1.7	1.2	0.80	1.0	1.5	1.7	2.0
	硬度A	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71

【表 4】

	参考例 18 参考例 19 参考例 20 参考例 21 参考例 22 参考例 23									
	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-2)	エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-3)	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-2)	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-3)	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-4)	架橋剤(D-1)	架橋剤(D-2)	架橋剤(D-3)
配合	20			20				0.70		
組成比	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65	35 / 65
	26	43	87	174	52	87	15	15	15	15
	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 43
	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155
	25	23	19	16	20	18	16	16	16	16
	1.4	1.4	1.2	0.9	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	19	15	15	12	15	16	12	12	12	12
	2.1	2.3	2.1	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.2
	1.3	1.2	1.4	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1
	15	18	19	20	19	20	19	19	19	20
物理特性	6	8	10	10	10	10	10	10	10	10
	0.50	1.0	0.50	0.40	0.80	0.20	0.40	0.80	0.20	0.20
	77	73	67	60	71	67	60	71	67	67
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

【表 5】

		参考例 24	参考例 25	参考例 26	参考例 27	参考例 28
配合	エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)	100				
	エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-2)	0				80
	エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-3)	0				
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)	0	35	50	20	20
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-2)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-3)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-4)					
	架橋剤(D-1)	0.70	100	100	100	100
	架橋剤(D-2)					
	架橋剤(D-3)					
	架橋助剤(E-1)	0.50				0.50
	架橋助剤(E-2)					
	架橋助剤(E-3)					
	架橋助剤(E-4)					
	軟化剤(C-1)	20	20	20	20	20
	軟化剤(C-2)	35	35	35	35	35
組成比	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-1)		15	15	5	30
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-2)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-3)					
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-4)					
物性	(A)/(B)	15/85	50/50	65/35	25/75	50/50
	軟化剤(C)合計重量部: (A)+(B) 100重量部に対して	48	48	48	52	42
	(A1)/(A2)	0/100	70/30	77/23	80/20	40/60
	融点 °C	154	155	156	154	155
	融解熱量 J/g	13	25	30	18	26
	架橋密度指数a 10 ⁻⁴ モル/cm ³	1.1	1.2	1.2	1.5	1.3
	Mz/Mn	12	11	13	10	100
	dn	2.3	2.2	3.2	2.2	2.3
	dv/dn	1.4	1.5	1.3	1.1	1.2
	引張クリープ値 %	15	13	10	14	16
圧縮クリープ回復値	目ヤニ量 g/トン	9	7	6	10	10
	硬度A	1.9	1.4	0.30	2.0	1.5
		51	84	95	66	81

【表 6】

比較例 1比較例 2比較例 3比較例 4																
配合	エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-1)															
	エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-2)															
	エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(B-3)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-1)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-2)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-3)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A1-4)															
	架橋剤(D-1)															
	架橋剤(D-2)															
	架橋剤(D-3)															
	架橋助剤(E-1)															
	架橋助剤(E-2)															
	架橋助剤(E-3)															
	架橋助剤(E-4)															
	軟化剤(C-1)															
	軟化剤(C-2)															
組成比	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-1)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-2)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-3)															
	結晶性ポリオレフィン樹脂(A2-4)															
(A)/(B)																
軟化剤(C)合計重量部: (A)+(B) 100重量部に対して																
(A1)/(A2)																
°C																
融点																
J/g																
融解熱量																
10 ⁻⁴ モル/cm ³																
架橋密度指数a																
-																
Mz/Mn																
μm																
dn																
-																
dv/dn																
%																
引張クリープ値																
%																
圧縮クリープ回復値																
g/トン																
目ヤニ量																
-																
硬度A																

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】本発明における引張クリープ試験に用いられる試験片を示す構成図である。

【符号の説明】

【0107】

- a . 治具で締め付けられる幅
- b . 治具で締め付けられる長さ
- c . 初期の平行部分の長さ ; L₀
- d . 試験片の幅

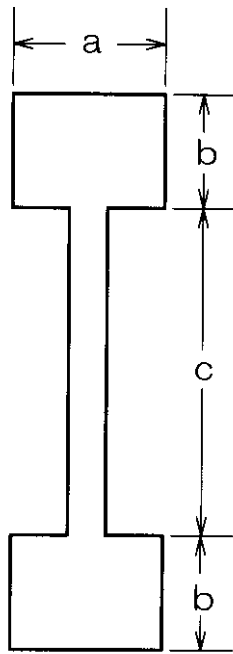
10

20

30

40

【図 1】



a : 12mm
b : 8.8mm
c : 25mm

フロントページの続き

- (72)発明者 中野 秀健
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 八重樫 誠
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 武石 敦
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 浅見 琢夫
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 岡田 圭司
千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 7 0 2 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 0 1 3 1 3 (J P , A)
特開昭 5 8 - 1 4 5 7 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 0 7 1 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 4 2 3 0 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 9 3 1 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F

C 0 8 L 2 3