

(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2007-254591

(P2007-254591A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 53/00 (2006.01)	CO8L 53/00	4J002
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-80944 (P2006-80944)	(71) 出願人	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成18年3月23日 (2006.3.23)	(72) 発明者	中林 裕晴 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内
		(72) 発明者	木村 勝彦 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ大阪工場内
		Fターム(参考)	4J002 BP03W CP04X CP12Y CP13Y CP14Y FD010 FD14X GB01

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 衛生性、ゴム弾性および柔軟性に優れたシリコーンゴム系熱可塑性エラストマーを提供する。

【解決手段】 芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) とイソブチレン系重合体ブロック (b) からなるイソブチレン系ブロック共重合体 (A) とポリオルガノシロキサンゴム (B) をイソブチレン系ブロック共重合体 (A) / オルガノシロキサンゴム (B) = 10 / 90 ~ 95 / 5 の割合で含有し、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) とポリオルガノシロキサンゴム (B) の溶融混練時にポリオルガノシロキサンゴム (B) を動的に架橋させた組成物とすることにより、上記課題は達成される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) とイソブチレン系重合体ブロック (b) からなるイソブチレン系ブロック共重合体 (A) とポリオルガノシロキサンゴム (B) をイソブチレン系ブロック共重合体 (A) / オルガノシロキサンゴム (B) = 10 / 90 ~ 95 / 5 の割合で含有し、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) とポリオルガノシロキサンゴム (B) の溶融混練時にポリオルガノシロキサンゴム (B) を動的に架橋させてな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】

ポリオルガノシロキサンゴム (B) がヒドロシリル化反応により架橋されていることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。 10

【請求項 3】

ポリオルガノシロキサンゴム (B) が、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有したポリオルガノシロキサン (C) と 1 分子中にアルケニル基を少なくとも 2 個有するポリオルガノシロキサン (D) と白金系触媒 (E) からなり、(ポリオルガノシロキサン (C) が含有するケイ素原子結合水素原子) / (ポリオルガノシロキサン (D) が含有するアルケニル基) = 0.5 / 1 ~ 1 / 0.5 (モル比) である請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

イソブチレン系ブロック共重合体 (A) とポリオルガノシロキサンゴム (B) の合計量を 100 重量部とした場合に、フィラー (F) を 0 ~ 300 重量部含有してなる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エラストマー組成物。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、120℃以上の高温殺菌工程においても衛生性に影響を及ぼす不純物を含有しない、食品用途、医療用途に適し、柔軟性、圧縮永久歪み特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオルガノシロキサンゴム、つまりシリコーンゴムは、生理的な不活性さ(無毒)、耐候性、耐久性、離型性、耐熱性などに優れているために、医療器具、建築材料、電気・電子部品、自動車部品、OA機器部品など様々な分野で使用されている。なかでも、ヒドロシリル化反応によって硬化するシリコーンゴム(付加硬化タイプ)は、加熱することにより硬化を促進できるため、生産性も良く、また硬化反応時の副生成物がないため、医療用チューブ、シートなどには特に有用とされている。しかし、硬化したシリコーンゴムには一般の架橋ゴム同様熱可塑性が無い。 30

【0003】

それに対して熱可塑性エラストマー(TPE)は、プラスチックの特性とゴムの特性の両方を有する高分子材料である。TPEはエラストマーの機械的特性を有するが、常用の熱硬化性ゴムとは異なり、高温で再加工できるものである。この再加工性は、加工された部材の再利用を可能にして、廃棄される部材量の減少をもたらす。この点で、TPEは化学的に架橋したゴムよりも優れているといえる。 40

【0004】

一般的に、熱可塑性エラストマーにおいては2つの主要なタイプが知られている。一つは「硬質(hard)」セグメントと「軟質(soft)」セグメントの両方を含むブロックコポリマー熱可塑性エラストマーと呼ばれる物である。「硬質」セグメントは、周囲温度よりも高い融点又はガラス転移温度を有する。「軟質」セグメントは室温よりも相当に低いガラス転移温度を有する。これらの系において、硬質セグメントは、凝集してはっきり識別できるミクロ相を形成し、軟質相に対して物理的架橋点として作用し、それにより室温でゴ 50

ム状特性を与える。高温では硬質セグメントは融解又は軟化し、この融解又は軟化によって、コポリマーを通常の熱可塑性樹脂のように流動し、加工することができる。

【0005】

もう一つのタイプは、エラストマー成分と熱可塑性樹脂とを均質混合することにより得ることができるものである。エラストマー成分を架橋させた場合には、当該技術分野で熱可塑性加硫ゴム（TPV）として周知の熱可塑性エラストマーが得られる。TPVは概して、非架橋ブレンド物よりも高い耐油性及び耐溶剤性を示すとともに、低い圧縮永久歪を示す。通常、TPVは、エラストマーと熱可塑性樹脂から成るマトリックス樹脂とを混合し、混合プロセス中に架橋剤及び／又は触媒の作用によりエラストマーを硬化させる動的加硫（dynamic vulcanization）として知られている方法により形成される。そのようなTPVは当該技術分野で数多く知られており、そのようなTPVとして、架橋エラストマー成分がシリコンポリマーであり、熱可塑性樹脂成分が有機非シリコンポリマー（すなわち、熱可塑性シリコン加硫ゴム又はTPSiV）であるものが幾つか知られている。

10

【0006】

例えば、特許文献1ではポリオレフィン系樹脂との混練中に付加反応硬化型液状シリコンゴム組成物を動的に架橋させて得られるポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品が開示されている。特許文献2ではポリオレフィン系樹脂の他にポリアミド熱可塑性ポリウレタン又はスチレン系ブロックコポリマーとの混練中に縮合硬化型液状シリコンゴム組成物を動的に架橋させて得られるポリオレフィン系樹脂組成物及びその成形品が開示されている。

20

【0007】

これらの組成物はシリコンゴムの衛生性および低い圧縮永久歪みが付与された熱可塑性エラストマーであるが、結晶性ポリオレフィンとの混合物であるために硬度が非常に高く、従来のシリコンゴムの持つ柔軟性は持ち合わせていなかった。

【0008】

このように、従来のシリコンゴムをエラストマー成分とした熱可塑性エラストマーでは、本来のシリコンゴムの持つ柔軟性を持った熱可塑性エラストマーが得られておらず、低硬度のシリコンゴム系熱可塑性エラストマーの登場が望まれていた。

【0009】

【特許文献1】特開2003-226352号公報

【特許文献2】特開2000-109696号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、衛生性、柔軟性、圧縮永久歪み特性に優れたシリコンゴム系熱可塑性エラストマーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を積み重ねた結果、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体とポリオルガノシロキサンゴムを所定の割合で含有し、これらを溶融混練する際にポリオルガノシロキサンゴムを動的に架橋させた組成物とすることにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明に至ったものである。

40

【0012】

すなわち本発明は、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック（a）とイソブチレン系重合体ブロック（b）からなるイソブチレン系ブロック共重合体（A）とポリオルガノシロキサンゴム（B）をイソブチレン系ブロック共重合体（A）／オルガノシロキサンゴム（B）＝10／90～95／5の割合で含有し、イソブチレン系ブロック共重合体（A）とポリオルガノシロキサンゴム（B）の溶融混練時にポリオルガノシロキサンゴ

50

ム（B）を動的に架橋させてなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0013】

好ましい実施態様としては、ポリオルガノシロキサンゴム（B）がヒドロシリル化反応により架橋することである熱可塑性エラストマー組成物がある。

【0014】

好ましい実施態様としては、ポリオルガノシロキサンゴム（B）が、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有したポリオルガノシロキサン（C）と1分子中にアルケニル基を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン（D）と白金系触媒（E）からなり、（ポリオルガノシロキサン（C）が含有するケイ素原子結合水素原子）／（ポリオルガノシロキサン（D）が含有するアルケニル基）＝0.5／1～1／0.5（モル比）である熱可塑性エラストマー組成物がある。

10

【0015】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系ブロック共重合体（A）とポリオルガノシロキサンゴム（B）の合計量を100重量部とした場合に、フィラー（F）を0～300重量部含有してなる熱可塑性エラストマー組成物がある。

【発明の効果】

【0016】

本発明の組成物は、シリコーンゴムの持つ衛生性、ゴム弾性、柔軟性を持つ熱可塑性エラストマー組成物であり、衛生性に影響をおよぼす不純物を含有せず、柔軟で、ゴムに近い優れた弾性、低抽出性を有する熱可塑性エラストマーであり、優れた衛生性とゴムに近い物性を要求される、食品用途や医療関係の用途に極めて適しているといえる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック（a）とイソブチレン系重合体ブロック（b）からなるイソブチレン系ブロック共重合体（A）とポリオルガノシロキサンゴム（B）をイソブチレン系ブロック共重合体（A）／オルガノシロキサンゴム（B）＝10／90～95／5の割合で含有し、イソブチレン系ブロック共重合体（A）とポリオルガノシロキサンゴム（B）の熔融混練時にポリオルガノシロキサンゴム（B）を動的に架橋させることにより得られる。

30

【0018】

本発明のイソブチレン系ブロック共重合体（A）の好ましい構造としては、得られる組成物の物性および加工性の点から、芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックー芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるトリブロック共重合体、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックー芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるトリブロック共重合体、芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるジブロック共重合体、及び、芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックーイソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックから形成されるジブロック共重合体をアームとする星状ポリマーからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

40

【0019】

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、o-、m-又はp-メチルスチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、α-メチル-ο-メチルスチレン、α-メチル-m-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、β-メチル-ο-メチルスチレン、β-メチル-m-メチルスチレン、β-メチル-p-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、α-メチル-2,6-ジメチルスチレン、α-メチル-2,4-ジメチルスチレン、β-メチル-2,6-ジメチルスチレン、β-メチル-2,4-ジメチルスチレン、o-、m-又はp

50

ークロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ- α -クロロスチレン、 α -クロロ-m-クロロスチレン、 α -クロロ-p-クロロスチレン、 β -クロロ- α -クロロスチレン、 β -クロロ-m-クロロスチレン、 β -クロロ-p-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 α -、m-又はp-tert-ブチルスチレン、 α -、m-又はp-メトキシスチレン、 α -、m-又はp-クロロメチルスチレン、 α -、m-又はp-プロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。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。

10

【0020】

芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックは、芳香族ビニル系単量体以外の単量体を含んでいてもよい。本発明の主成分ではない単量体は、後述のように、芳香族ビニル系単量体に対し40重量%以下であるのが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。上記主成分ではない単量体としては、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、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 β -ピネン、アセナフチレ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。

【0021】

20

脂肪族オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネン、イソブチレン等が挙げられる。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。

【0022】

ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。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。

【0023】

30

ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ)プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。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。

【0024】

シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。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。

40

【0025】

また、本発明の芳香族ビニル系重合体ブロックを構成する芳香族ビニル系単量体は、物性および重合特性等とのバランスから、上記芳香族ビニル系重合体ブロック中、60重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは95%以上とする。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデンからなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体を使用することが好ましく、コストの面からスチレン、 α -メチルスチレン、あるいはこれらの混合物を用いることが特に好ましい。

50

【0026】

本発明のイソブチレンを主成分とする重合体ブロックは、イソブチレン以外の単量体を含んでいても含んでいなくても良いが、通常60重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは95%以上のイソブチレンから構成される。イソブチレン以外の単量体としてはカチオン重合可能な単量体であれば特に制限はなく、例えば上記の単量体等が挙げられる。

【0027】

イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックと芳香族ビニル系を単量体主成分とする重合体ブロックの割合に関しては、特に制限はないが、加工性と物性のバランスから、上記2種の重合体ブロックの総量に対し、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックが98～40重量%、芳香族ビニル系を単量体主成分とする重合体ブロックが2～60重量%であることが好ましく、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックが95～60重量%、芳香族ビニル系を単量体主成分とする重合体ブロックが5～40重量%であることがより好ましく、イソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックが90～70重量%、芳香族ビニル系を単量体主成分とする重合体ブロックが10～30重量%であることが特に好ましい。

10

【0028】

また、イソブチレン系ブロック共重合体の分子量にも特に制限はないが、成形性、加工性、物性等の面から、重量平均分子量で5,000～1,500,000であるのが好ましく、10,000～500,000であることがより好ましく、20,000～250,000であることが特に好ましく、40,000～125,000であることがことに好ましい。イソブチレン系ブロック共重合体の重量平均分子量が上記範囲よりも低い場合には物性が十分に発現されず、一方、上記範囲を超える場合には成形性、加工性、物性間のバランスの面で不利である。上記範囲内では射出成形、押出成形など成形方法に応じて適切な分子量を選ぶことができる。

20

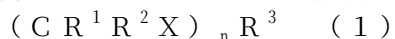
【0029】

分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ））は、成形性、加工性、物性等の面から、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。

【0030】

イソブチレン系ブロック共重合体（a）の製造方法については特に制限はないが、例えば、下記一般式（1）で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主成分とする単量体及びイソブチレンを主成分としない単量体成分を重合させることにより得られる。

30



[式中Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子または炭素数1～6の1価炭化水素基で R^1 、 R^2 は同一であっても異なっても良く、 R^3 は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、nは1～6の自然数を示す。]

【0031】

上記ハロゲン原子としては、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。上記炭素数1～6のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-又はイソプロポキシ基等が挙げられる。上記炭素数1～6のアシロキシ基としては特に限定されず、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等が挙げられる。上記炭素数1～6の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基等が挙げられる。

40

【0032】

上記一般式（1）で表わされる化合物は開始剤となるもので、ルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式（1）の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

（1-クロルー1-メチルエチル）ベンゼン $[C_6H_5C(CH_3)_2Cl]$ 、1,4-ビス

50

(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 4-Cl(CH₃)₂CC₆H₄C(CH₃)₂Cl]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 3-Cl(CH₃)₂CC₆H₄C(CH₃)₂Cl]、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 3, 5-(ClC(CH₃)₂)₃C₆H₃]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン [1, 3-(C(CH₃)₂Cl)₂-5-(C(CH₃)₃)C₆H₃]

これらの中でも特に好ましいのは、1, 4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 4-Cl(CH₃)₂CC₆H₄C(CH₃)₂Cl]、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 3, 5-(ClC(CH₃)₂)₃C₆H₃] である。[なお1, 4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(α-クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれ、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、トリス(α-クロロイソプロピル)ベンゼン、トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはトリクミルクロライドとも呼ばれる]。

10

【0033】

イソブチレン系ブロック共重合体を重合により製造する際に、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、TiCl₄、TiBr₄、BCl₃、BF₃、BF₃·OEt₂、SnCl₄、SbCl₅、SbF₅、WCl₆、TaCl₅、VCl₅、FeCl₃、ZnBr₂、AlCl₃、AlBr₃等の金属ハロゲン化物；Et₂AlCl、EtAlCl₂等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、TiCl₄、BCl₃、SnCl₄が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式(1)で表される化合物に対して0.1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～50モル当量の範囲である。

20

【0034】

イソブチレン系ブロック共重合体の重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

30

【0035】

電子供与体成分の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式(1)で表される化合物に対して、0.5～10モル等量使用することができ、好ましくは1～8モル等量の範囲である。

【0036】

イソブチレン系ブロック共重合体の重合は、必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、n-プロピルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。

40

50

【0037】

これらの溶媒は、ブロック共重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。上記溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、単量体の合計濃度が1～50wt%、好ましくは5～35wt%となるように決定される。

【0038】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下、例えば－100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は－30℃～－80℃である。

【0039】

また芳香族ビニル系単量体を単量体主成分とする重合体ブロックとイソブチレンを単量体主成分とする重合体ブロックとから形成されるジブロック共重合体をアームとする星状ポリマーを製造する方法としては特に制限はないが、例えば、3つ以上のカチオン重合開始点を有する化合物の存在下に、芳香族ビニル系単量体を主成分とする単量体及びイソブチレンを主成分とする単量体成分を重合する方法、芳香族ビニル系単量体を主成分とする単量体及びイソブチレンを主成分とする単量体成分を重合してジブロック共重合体を製造し、その後、多官能性化合物をカップリング剤（結合剤）として用いて、上記ジブロック共重合体をカップリング（結合）させる方法、等が挙げられる。

【0040】

上記多官能性化合物としては、1分子あたり3つ以上のカップリング可能な反応点（官能基）を有する化合物等を使用することができる。1分子あたり2つの反応点を有する化合物が重合又は反応することにより重合体を形成して3つ以上の反応点（官能基）を有することができる場合は、使用を妨げるものではない。

【0041】

このような多官能性化合物としては、例えば、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジビニルナフタレン、1, 8-ジビニルナフタレン、2, 4-ジビニルピフェニル、1, 2-ジビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-ジビニル-4, 5, 8-トリブチルナフタレン、2, 2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピルピフェニル等のジビニル芳香族系化合物；1, 2, 4-トリビニルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルナフタレン、3, 5, 4'-トリビニルピフェニル、1, 5, 6-トリビニル-3, 7-ジエチルナフタレン等のトリビニル芳香族系化合物；シクロヘキサジエポキシド、1, 4-ペンタンジエポキシド、1, 5-ヘキサジエポキシド等のジエポキシド；2, 4-ヘキサジオン、2, 5-ヘキサジオン、2, 6-ヘプタジオン等のジケトン；1, 4-ブタンジアル、1, 5-ペンタンジアル、1, 6-ヘキサジアル等のジアルデヒド；シロキサン系化合物又はカリックスアレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせても使用可能である。

【0042】

これらの中でも、反応性、得られる星状ポリマーの物性等の点から、ジビニル芳香族化合物が好ましく使用され、特に好ましいのは1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン及び1, 4-ジイソプロペニルベンゼンからなる群から選択される少なくとも1種である。上記化合物は、例えばエチルビニルベンゼン等との混合物として通常市販されており、上記ジビニル芳香族系化合物が主たる成分であれば、そのまま使用することが可能であり、必要に応じて精製し、純度を高めて用いてもよい。

【0043】

本発明のポリオルガノシロキサングム（B）は通常使用されているものであれば特に限定は無く、硬化方式も付加硬化型、有機過氧化物硬化型等のいずれのものでもよいが、副反応生成物が無いという理由から特に付加硬化型シリコングム組成物、とりわけ衛生性

10

20

30

40

50

の面からオルガノハイドロジェンポリシロキサン (C)、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (D) および白金化合物 (E) を含有するものが好適である。

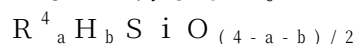
【0044】

本発明の (C) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(D) 成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンに対して架橋剤として作用するもので、その分子中にケイ素原子に直結した水素原子 (SiH結合) を少なくとも2個含むものとする必要がある。なお、このオルガノハイドロジェンシロキサンの配合量が (D) 成分中のアルケニル基の総数に対し0.5倍モルになるSiH基を供する量未満ではこのヒドロシリル化反応が不十分なものとなり、10倍モルになるSiH基を供する量を超えると生成物が脆くなったり、過剰のSiH結合が残存して経時変化の原因となるので、(D) 成分中のアルケニル基の総数に対して0.5~2.0倍モルになるケイ素原子直結水素原子を供給する量の範囲とする必要がある。好ましくは0.75~1.5倍モルである。

10

【0045】

このようなオルガノハイドロジェンシロキサンは分子中に少なくとも2個のケイ素原子直結水素原子を有する限り、直鎖状、分岐状、環状であってもよく、下記一般式で表されるものが好ましい。



ここで、 R^4 は前記 R^1 と同様の基であり、水素原子または炭素数1~6の1価炭化水素基を表す。このうち、メチル基が好ましい。a及びbは $0 \leq a < 3$ 、 $0 < b \leq 2$ 、 $0 < a + b < 4$ を満たす数である。

20

【0046】

具体的にはジメチルハイドロジェンシリル基で末端が封止された直鎖状オルガノポリシロキサン、トリメチルシリル基で末端が封鎖された主鎖にジメチルシロキサン単位とメチルハイドロジェンシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン、ジメチルハイドロジェンシロキサン単位と SiO_2 単位を有する低粘度流体、1, 3, 5, 7-テトラハイドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリハイドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジハイドロジェン-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

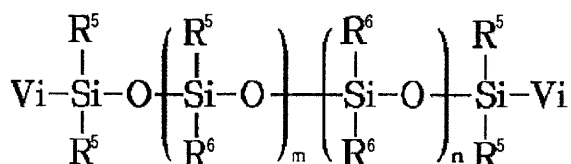
【0047】

アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (D) は少なくとも1.5個、好ましくは少なくとも2個のビニル基、アリル基、プロペニル基等の炭素数2~8のアルケニル基、好ましくはビニル基を含有するものが好適である。また、アルケニル基以外の有機基は脂肪族不飽和基を持たない炭素数1~8の非置又は置換一価炭化水素基である。このオルガノポリシロキサンとしては、特に下記式のものが好ましい。

30

【0048】

【化1】



40

(式中、Viはビニル基であり、 R^5 は炭素数1~10の非置換又は置換一価炭化水素基で、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、特に R^5 としてはビニル基、フェニル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~10のフルオロアルキル基及びそれらの混合物からなる群から選んだ基であることが好ましい。また、 R^6 は脂肪族不飽和結合を含まない炭素数1~10の非置換又は置換一価炭化水素基で、好ましくはフェニル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~10のフルオロアルキル基及

50

びそれらの混合物からなる群から選んだ基であり、m及びnは(a)成分の粘度をコントロールする因子であり、少なくとも1.5個、好ましくは少なくとも2個の範囲のビニル基濃度を持つように選定される数である。

【0049】

なお、 R^5 及び R^6 によって表され得るアルキル基の例はメチル基、エチル基、プロピル基などがあり、またフルオロアルキル基の一例としては3,3,3-トリフルオロプロピル基が挙げられる。更に好ましくは R^5 はビニル基又はメチル基であり、 R^6 はメチル基である。

【0050】

(E)成分の白金又は白金化合物は、付加反応触媒として公知のものでよく、具体的には白金黒又は白金をシリカ、カーボンブラックなどに担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィン、ビニルシロキサンとの錯塩などが例示され、またアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)と架橋前にあらかじめ混合されていても良い。(E)成分の添加量は(C)成分と(D)成分あわせて100重量部に対し、0.0001~0.1重量部の範囲が実用的な硬化速度を達成するため好ましい。

【0051】

(C)成分と(D)成分と(E)成分を合わせた(B)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量を100重量部としたとき、5~95重量部とし、20~80重量部が好ましい。5重量部を下回るとゴム弾性に乏しく、95重量部を超えると成形加工性の面で問題が出てくる。

【0052】

本発明のフィラー(F)は特に限定されず、クレー、珪藻土、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、金属酸化物(酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛)等の無機充填材が挙げられる。これらのうち、コスト、機械強度の点から炭酸カルシウム、タルク、シリカが特に好ましい。さらに補強効果の点からシリカが好ましい。具体的には煙霧質シリカ、沈降性シリカ等が単独又は2種以上の組み合わせで用いられる。この中でも特に煙霧質シリカをクロルシラン又はシラザンで表面疎水化处理したものが好ましい。この場合、このような処理剤による炭素がフィラー全重量基準に対して0.8~5.0、より好ましくは1.0~3.0重量%の疎水性煙霧質シリカが引裂強さの向上に有効に寄与するため好ましい。このような疎水性煙霧質シリカは市販されているものでよく、例えばアエロジルR-976、アエロジルR-974(日本アエロジル社製)、アエロジルR-812(デグッサ社製)、レオロシールDM-30S、レオロシールDM-20S(トクヤマ社製)などが挙げられる。

【0053】

本発明で用いられる無機フィラー(F)は上記フィラー群から単独でまたは2種類以上組み合わせて使用することが可能であり、無機フィラー(F)は(A)成分と(B)成分の合計量を100重量部とした場合に、0~300重量部用いられることが好ましい。300重量部を超えると成形加工性の点で問題が生じる傾向がある。

【0054】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の(B)成分のヒドロシリル化架橋物の粒子径は400 μ m以下であることが好ましく0.1~100 μ mが機械物性の点でさらに好ましい。

【0055】

さらに本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、シリコーンオイル、例えばジメチルポリシロキサン、直鎖上メチルフェニルポリシロキサンを添加することができ、また、目的に応じて各種の添加剤、例えば顔料、老化防止剤、難燃剤、可塑剤、勝剤などを添加しても良い。

【0056】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は（Ａ）成分のイソブチレン系ブロック共重合体の融点以上に加熱可能な混練装置、例えば、ロール、密閉式混練機（ニーダー、バンバリーミキサーなど）、単軸押出機、二軸押出機などの混練機を用い、イソブチレン系ブロック共重合体（Ａ）とポリオルガノシロキサンゴム（Ｂ）の存在下でイソブチレン系ブロック共重合体（Ａ）の融点以上に加熱しながら混練して、（Ｂ）成分を架橋する（動的に架橋）ことで製造できる。なお、このように動的架橋を行うことにより、生成したポリマーネットワークが剪断力により分断され、架橋後も熱可塑性を示す。

【実施例】

【００５７】

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。

【００５８】

（硬度）

J I S K 6 2 5 3 に準拠し、試験片として 1 2 . 0 m m 厚プレスシートを用い、タイプ A デュロメータにて測定を行った。

（圧縮永久歪み（C s e t））

J I S K 6 2 6 2 に準拠し、1 2 . 0 m m 厚プレスシートを試験片として使用した。1 0 0 ° C × 2 2 時間、2 5 % 変形の条件にて測定を行った。

【００５９】

（引張強度）

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片として 2 m m 厚プレスシートをダンベルで 3 号型に打抜いたものを用意し、これを測定に使用した。引張速度は 5 0 0 m m / 分とした。

【００６０】

（引張弾性率）

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片として 2 m m 厚プレスシートをダンベルで 3 号型に打抜いたものを用意し、これを測定に使用した。引張速度は 5 0 0 m m / 分とした。弾性率は歪みが 1 0 % ~ 2 0 % の応力を基に算出した。

【００６１】

（引張伸び）

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片として 2 m m 厚プレスシートをダンベルで 3 号型に打抜いたものを用意し、これを測定に使用した。引張速度は 5 0 0 m m / 分とした。

【００６２】

（引裂強度）

J I S K 6 2 5 2 に準拠し、試験片として 2 m m 厚プレスシートをダンベルでアングル型に打抜いたものを用意し、これを測定に使用した。引裂速度は 5 0 0 m m / 分とした。

【００６３】

（抽出試験）

第 1 4 改正日本薬局方 一般試験法「輸液用ゴム栓試験法」内の溶出物試験に準拠し、試験片として 1 m m 厚プレスシートを用意し、これを測定に使用した。p H、過マンガン酸カリウム還元性物質、蒸発残留物、紫外吸収スペクトルにおいて全てが規格内のものは○、一つでも規格外のものには×の判定を行った。

【００６４】

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。

成分（Ａ）S I B S：イソブチレン系ブロック共重合体（製造例 1）

成分（Ｃ）Q R 1：オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含有したポリオルガノシロキサン Q 7 - 4 7 5 0 A ダウコーニング社製

成分（Ｄ）Q R 2：1 分子中にアルケニル基を少なくとも 2 個有するポリオルガノシロキサン Q 7 - 4 7 5 0 B ダウコーニング社製

10

20

30

40

50

成分 (E) Pt cat : 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

成分 (F) フィラー : シリカ ニップシールVN3 日本シリカ社製

PP : ポリプロピレン J108M プライムポリマー社製

SEBS : スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体 G1652 クレイトンポリマー・ジャパン社製

【0065】

(製造例1) [イソブチレン系ブロック共重合体 (SIBS) の製造]

2 L のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 456.4 mL 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 656.3 mL を加え、重合容器を -70 °C のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー 232 mL (2871 mmol) が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン (登録商標) 製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド 0.647 g (2.8 mmol) 及び N,N-ジメチルアセトアミド 1.22 g (14 mmol) を加えた。次にさらに四塩化チタン 8.67 mL (79.1 mmol) を加えて重合を開始した。重合開始から 2.5 時間同じ温度で攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 1 mL を抜き取り、重合の度合いを確認した。続いて、あらかじめ -70 °C に冷却しておいたスチレンモノマー 77.9 g (748 mmol)、n-ヘキサン 14.1 mL および塩化ブチル 20.4 mL の混合溶液を重合容器内に添加した。この混合溶液を添加してから 2 時間後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

【0066】

反応溶液を 2 回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を 60 °C で 24 時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により得られた重合体の分子量を測定した。ブロック共重合体の M_w が 101,000 であるブロック共重合体を得られた。

【0067】

(実施例1)

製造例1で製造した (A) 成分である SIBS、(C) 成分である QR1、(D) 成分である QR2 を表1に示した割合で、170 °C に設定したラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて5分間溶融混練し、次いで (E) 成分である Pt cat を表1に示した割合で添加し、10分間溶融混練して動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は180 °C で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、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0068】

(実施例2)

成分 (A)、(C)、(D)、(E) を表1に示した割合で混合し実施例1と同様に動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は180 °C で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、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0069】

(実施例3)

成分 (A)、(C)、(D)、(E) を表1に示した割合で混合し実施例1と同様に動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は180 °C で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、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0070】

(実施例4)

成分 (A)、(C)、(D)、(E) を表1に示した割合で混合し実施例1と同様に動

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180℃で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、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0071】

(実施例5)

成分(A)、(C)、(D)、(E)、(F)を表1に示した割合で混合し実施例1と同様に動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は180℃で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、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0072】

10

(比較例1)

PP、(C)QR1、(D)QR2を表1に示した割合で、170℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて5分間溶融混練し、次いで(E)Ptcatを表1に示した割合で添加し、10分間溶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180℃でシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0073】

(比較例2)

SEBS、(C)成分であるQR1、(D)成分であるQR2を表1に示した割合で、170℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて5分間溶融混練し、次いで(E)成分であるPtcatを表1に示した割合で添加し、10分間溶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180℃でシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、引張試験、圧縮永久歪み、及び抽出試験を上記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

20

【0074】

(比較例3)

(C)成分であるQR1、(D)成分であるQR2を表1に示した割合で、170℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて5分間溶融混練し、次いで(E)成分であるPtcatを表1に示した割合で添加し、10分間溶融混練し動的架橋を行ったが熱可塑性を失いパウダー状になり成形不可能のものとなった。

30

【0075】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
成分(A)	SBS	80	70	50	40	70		
成分(C)	QR1	10	15	25	30	15	25	50
成分(D)	QR2	10	15	25	30	15	25	50
成分(E)	Ptcat	0.0005	0.00075	0.00125	0.0015	0.00075	0.00125	0.0025
成分(F)	フイラー					30		
	PP						50	
	SEBS						50	
硬度(JIS A)	(0秒後)	45	46	44	44	55	90	熱可塑性 無し
Cset	(%)	47	45	40	35	40	80	
引張強度	(MPa)	9.51	7.83	3.94	3.46	9.56	6.21	
引張弾性率	(MPa)	1.67	1.81	1.54	1.74	2.16	4.55	
引張伸び	(%)	500	490	420	400	390	220	
引裂強度	(kN/m)	31	25	22	20	32	30	
抽出試験		○	○	○	○	○	○	○

【0076】

実施例1～5は硬度が44A～55A、引張弾性率が1.54～2.16MPaと柔軟

10

20

30

40

50

性に優れているのに対し比較例 1、2 は硬度が 75 A、引張弾性率が 4.31 MPa 以上と硬く柔軟性に乏しかった。比較例 3 は S I B S を含んでいないため熱可塑性を示さなかった。

【0077】

なお、実施例 1～4 のように成分 (C)、(D) の配合量を変化させることで C s e t、引張強度、引裂強度のバランスを取ることが可能であることがわかる。

【0078】

以上のように本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟でかつゴム弾性、衛生性に優れたものであることが分かる。