

(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2006-307100

(P2006-307100A)

(43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 23/00 (2006.01)		CO8L 23/00		4H017
CO8K 5/00 (2006.01)		CO8K 5/00		4J002
CO8L 23/08 (2006.01)		CO8L 23/08		
CO8L 91/00 (2006.01)		CO8L 91/00		
CO9K 3/10 (2006.01)		CO9K 3/10	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 12 頁)				

(21) 出願番号	特願2005-134037 (P2005-134037)	(71) 出願人	000005278
(22) 出願日	平成17年5月2日(2005.5.2)		株式会社ブリヂストン
			東京都中央区京橋1丁目10番1号
		(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(72) 発明者	斉藤 洋広
			横浜市戸塚区柏尾町1 株式会社ブリヂストン横浜工場内
		(72) 発明者	真下 成彦
			横浜市戸塚区柏尾町1 株式会社ブリヂストン横浜工場内
		Fターム(参考)	4H017 AA03 AB07 AC02 AC14 AC16 AD01
		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及びそれを用いた低硬度シール部材

(57) 【要約】

【課題】 シール性に優れると共に、長期使用においても優れた耐薬品性（溶剤性）を示す熱可塑性エラストマー組成物、およびそれを用いた、特にソルベントクラックを生じる化学物質を含む液体封止用として優れる低硬度シール部材を提供すること。

【解決手段】 (a) オレフィン系樹脂および、(b) デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が4.3～6.8 dl/gであるエチレン系共重合ゴムと鉱物油系軟化剤とを含む油展エチレン系共重合ゴムを含有する重合混合物を架橋剤の存在下に動的に架橋してなり、かつJIS K6031(A)型に準拠して得られた硬度が、10～50であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) オレフィン系樹脂および、(b) デカリン溶媒中 135℃で測定した極限粘度〔 η 〕が 4.3～6.8 dl/g であるエチレン系共重合ゴムと鉱物油系軟化剤とを含む油展エチレン系共重合ゴムを含有する重合体混合物を架橋剤の存在下に動的に架橋してなり、かつ JIS K6031 (A) 型に準拠して得られた硬度が、10～50であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

(a) 成分のオレフィン系樹脂と (b) 成分中のエチレン系共重合ゴムの質量割合 (a) / (b') が、10/90～90/10 である請求項 1 記載の熱可塑性エラストマー組成物。 10

【請求項 3】

(a) 成分のオレフィン系樹脂が、エチレンの単独重合体、エチレン単位を 90 モル%以上含有する結晶性のエチレン共重合体、結晶性のプロピレン単独重合体、及びプロピレン単位を 90 モル%以上含有する結晶性のプロピレン共重合体の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

(b) 成分の油展エチレン系共重合ゴムが、エチレン系共重合ゴム 100 質量部に対して、鉱物油系軟化剤 20～300 質量部を含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。 20

【請求項 5】

請求項 1～4 いずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いたことを特徴とする低硬度シール部材。

【請求項 6】

溶剤クラックを生じる化学物質を含む液体用である、請求項 5 記載の低硬度シール部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物、それを用いた低硬度シール部材に関する。さらに詳しくは、シール性に優れると共に、長期使用においても優れた耐薬品性（耐溶剤性）を示す、特に溶剤クラックを生じる化学物質を含む液体封止用として優れる低硬度シール部材に関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータやプリンター等の電子機器は高性能化、小型化が進み、複雑な回路構成を有するようになっており、わずかな塵によっても障害が起こるため、実用上、防塵の必要性が高まっており、通常は、これらの電子機器を内蔵する箱状の本体とカバーとの接合面にガスケットを挟持して取付ボルト等により締結して密封一体化することがなされて 40
おり、さらに、使用時の取り扱いを簡単にするため、ガスケットとカバーとが一体となったカバー一体型ガスケットの形でも多く用いられる（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

また、シール部材の用途によっては、耐薬品性に対する要求が高まっており、フルオロポリエーテル系ゴムなどのフッ素系ゴムを用いたシール材の技術が開示されている（例えば、特許文献 3 及び 4 参照）。これらのフッ素系ゴムは、耐薬品性に対する効果は充分あるものの、特殊なゴムであり高価なため、汎用の材料を使用した、耐薬品性（耐溶剤性）に優れた低硬度シール部材（液体封止用部材）に対するニーズが高まっていた。

通常、低硬度ゴムシール部材に用いられているスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンのトリブロック共重合体（SEBS）、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレント 50

リブブロック共重合体（SEPS）などの熱可塑性エラストマーを用いた場合、シール部材の耐薬品性については、未だ充分とはいえない。

特に溶剤クラックを生じる化学物質を含む液体用低硬度シール部材が強く求められている。

【0003】

【特許文献1】特開2004-36739号公報

【特許文献2】特開2002-349712号公報

【特許文献3】特開2004-168881号公報

【特許文献4】特開平7-53821号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、シール性に優れると共に、長期使用においても優れた耐薬品性（溶剤性）を示す、特に溶剤クラックを生じる化学物質を含む液体封止用として優れる低硬度シール部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のオレフィン系樹脂と、特定の油展エチレン系共重合ゴムを、架橋剤の存在下に動的に架橋することによってえられる熱可塑性エラストマー組成物およびそれを用いたシール部材が、上記目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) (a) オレフィン系樹脂および、(b) デカリン溶媒中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が4.3~6.8 dl/gであるエチレン系共重合ゴムと鉱物油系軟化剤とを含む油展エチレン系共重合ゴムを含有する重合体混合物を架橋剤の存在下に動的に架橋してなり、かつJIS K6031(A)型に準拠して得られた硬度が、10~50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) (a) 成分のオレフィン系樹脂と(b) 成分中のエチレン系共重合ゴムの質量割合(a)/(b')が、10/90~90/10である上記(1)の熱可塑性エラストマー組成物、

(3) (a) 成分のオレフィン系樹脂が、エチレンの単独重合体、エチレン単位を90モル%以上含有する結晶性のエチレン共重合体、結晶性のプロピレン単独重合体、及びプロピレン単位を90モル%以上含有する結晶性のプロピレン共重合体の中から選ばれる少なくとも1種である上記(1)又は(2)の熱可塑性エラストマー組成物、

(4) (b) 成分の油展エチレン系共重合ゴムが、エチレン系共重合ゴム100質量部に対して、鉱物油系軟化剤20~300質量部を含む上記(1)~(3)の熱可塑性エラストマー組成物、

(5) 上記(1)~(4)の熱可塑性エラストマー組成物を用いたことを特徴とする低硬度シール部材、及び

(6) 溶剤クラックを生じる化学物質を含む液体用である、上記(5)の低硬度シール部材、を提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

シール性に優れると共に、長期使用においても優れた耐薬品性（耐溶剤性）を示す熱可塑性エラストマー組成物、それを用いた、特に溶剤クラックを生じる化学物質を含む液体封止用として優れる低硬度シール部材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(a) オレフィン系樹脂および、(b) デカ

10

20

30

40

50

リン溶媒中 135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が4.3~6.8 dl/gであるエチレン系共重合ゴムと鉱物油系軟化剤とを含む油展エチレン系共重合ゴムを含有する重合体混合物を架橋剤の存在下に動的に架橋してなり、かつJIS K6031(A)型に準拠して得られた硬度が、10~50であることを要する。

【0008】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物に用いられる(a)成分であるオレフィン系樹脂としては、特に制限はないが、例えば、エチレンの単独重合体、エチレン単位を90モル%以上含有する結晶性のエチレン共重合体、結晶性のプロピレン単独重合体、プロピレン単位を90モル%以上含有する結晶性のプロピレン共重合体が好ましく、特に、結晶性のプロピレン単独重合体が好ましい。

10

具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、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-オクテン共重合体等の結晶性エチレン重合体；アイソタクチックポリプロピレン、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-ペンテン共重合体、プロピレン/3-メチル-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/3-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/3-エチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/1-オクテン共重合体、プロピレン/1-デセン共重合体、プロピレン/1-ウンデセン共重合体、プロピレン/1-ブテン/エチレン3元共重合体、プロピレン/1-ヘキセン/1-オクテン3元共重合体、プロピレン/1-ヘキセン/4-メチル-1-ペンテン3元共重合体等のプロピレン成分が主成分である結晶性プロピレン重合体が挙げられる。

20

【0009】

また、(a)成分のオレフィン系樹脂の数平均分子量が、10,000~1,000,000であることが好ましく、より好ましくは50,000~500,000である。(a)成分の数平均分子量を上記範囲にすることでシール部材の低硬度を確保すると共にシール部材の耐久性のために好ましい。

【0010】

次に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の(b)成分である油展エチレン系共重合ゴムは、デカリン溶媒中、135℃で測定された極限粘度 $[\eta]$ が4.3~6.8 dl/gであるエチレン系共重合ゴムと鉱物油系軟化剤とを含む。

30

【0011】

エチレン系共重合ゴムとして、エチレンと、炭素数が3以上、好ましくは炭素数3~8の α -オレフィンおよび非共役ジエンとを共重合したランダム共重合体を挙げることができる。エチレンと共重合される炭素数3以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。 α -オレフィンは1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、共重合される非共役ジエンとしては、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、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、メチル-1,6-オクタジエン等が挙げられる。また、公知の方法でエチレン系ランダム共重合体に分岐構造を付与することも可能である。分岐構造を付与するための好ましいジエンとしては、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、ノルボルナジエン等が挙げられる。これら非共役ジエンは1種単独で又は2種以上を組合わせて用いてもよい。

40

これらのエチレンランダム共重合体は、該エチレンランダム共重合ゴムの機械的強度および柔軟性を維持する観点から、エチレン/ α -オレフィンのモル比で、50/50~95/5が好ましく、60/40~90/10で共重合されていることがより好ましい。非共役ジエンの含有量は、12質量%以下が好ましく、1~10質量%がさらに好ましい。

【0012】

50

エチレン系共重合ゴムの極限粘度は、デカリン溶媒中で、135℃の温度で測定した値として、4.3～6.8 dl/g、好ましくは4.3～6.0 dl/g、より好ましくは4.4～5.7 dl/gである。極限粘度を上記範囲内にすることで、優れた弾性回復性と、成形時の加工性をえることができる。

【0013】

(b)成分の油展エチレン系共重合ゴムに含まれる鉱物油系軟化剤は、成形加工性や柔軟性を付与するとともに、製品外観を向上させるために用いられる。鉱物油系軟化剤としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等が挙げられるが、中でもパラフィン系、ナフテン系が好ましい。鉱物油系軟化剤の配合量は、本発明の低硬度シール部材の成形加工性、柔軟性、耐熱性、および強度のバランスを考慮すると、エチレン系共重合ゴム100質量部に対して通常20～300質量部で、30～200質量部が好ましく、50～150質量部がさらに好ましく、80～150質量部が最も好ましい。

なお、これらの軟化剤は一種単独で用いてもよく、互いの相溶性がよければ、二種以上混合して使用してもよい。また、軟化剤の配合量は、エチレン系共重合ゴムの分子量及び該エチレン系共重合ゴムに添加される他の成分の種類に応じて、上記範囲内で適宜選定することが好ましい。

【0014】

本発明の(b)成分である油展エチレン系共重合ゴムは、エチレン系共重合ゴムと鉱物油系軟化剤とを含む混合液から脱溶媒して調製することができる。その方法は、特に制限されないが、好ましい方法として、重合で得られたエチレン系共重合ゴム混合液に所定量の鉱物油系軟化剤を添加、混合した後に、スチームストリッピング法、フラッシュ法等の方法で脱溶媒する方法を挙げることができる。

重合後、得られたエチレン系共重合ゴムをベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒等の良溶媒に均一に溶解して溶液となし、そこに所定量の鉱物油系軟化剤を添加、混合した後に、スチームストリッピング法、フラッシュ法等の方法で脱溶媒してもよい。また、エチレン系共重合ゴムの油展を、パンバリーミキサー、加圧ニーダー又はロール等通常のゴムの油展に用いられる装置を使用して行うこともできる。しかし、油展前のゴムの分子量が高いので、エチレン系共重合ゴム中へ鉱物油系軟化剤を均一に分散させることが操作上難しい。

【0015】

上記のようにエチレン系共重合ゴムの混合液中に鉱物油系軟化剤を添加した場合、軟化剤がゴム中に十分に均一に分散されるので、成形品表面から軟化剤がブリードアウトすることもないので好ましい。

エチレン系共重合ゴムは、公知の重合方法で、例えば、バナジウム系、チタン系、メタロセン系の触媒の存在下で重合することができるが、重合時、重合溶媒に対するモノマー比を下げて重合する事が実用的に好ましい。

【0016】

エチレン系共重合ゴムは、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。また、エチレン系共重合ゴムとして、エチレン系共重合ゴムの水素原子の一部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されたハロゲン化エチレン系共重合ゴムや、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸又はその誘導体(例えばメチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等)、マレイン酸又はその誘導体(例えば無水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチル等)、共役ジエン(例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等)等の不飽和モノマーがグラフト重合したグラフト変性エチレン系共重合体を使用することもできる。(b)成分の油展エチレン系共重合ゴムの形状は、ボール、クラム又はペレット等いずれの形状でもよい。

このような(b)成分の油展エチレン系共重合ゴムは、得られる組成物の柔軟性や弾性回復性の観点から、非結晶又は低結晶性であることが好ましい。結晶化度は密度に関係し、一般にその結晶化度をより簡便に密度で代用することができる。

本発明の（b）成分の油展エチレン系共重合ゴムにおいてはその密度が 0.89 g/cm^3 以下であることが好ましい。

【0017】

また、（a）成分のオレフィン系樹脂と（b）成分中のエチレン系共重合ゴムの質量割合（a）／（b'）は、通常 $90/10\sim10/90$ であり、好ましくは $70/30\sim10/90$ 、さらに好ましくは $50/50\sim10/90$ である。（a）オレフィン系樹脂と（b）成分中のエチレン系共重合ゴムの割合が上記範囲にあることにより、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が柔軟性や成形加工性とのバランスに優れるとともに、製品外観にも優れることが可能となる。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物のJIS K6031（A）型に準拠して測定した硬度が $10\sim50$ であることが必要であり、より好ましくは $20\sim40$ である。上記範囲にすることによって、柔軟性に優れ、シール部材として用いた場合優れた液体封止性能がえられる。

【0018】

本発明に用いられる架橋剤は、通常EPMあるいはEPDM等のエチレン系共重合ゴムの架橋に使用されるもの、例えば、硫黄、硫黄化合物、有機過酸化物、フェノール樹脂系架橋剤、キノイド系架橋剤、アクリル酸金属塩系架橋剤、ビスマレイミド系架橋剤等が用いられる。以下、これらの架橋剤について説明する。

【0019】

（イ）硫黄および硫黄系化合物

本発明に用いられる硫黄および硫黄化合物は、通常ゴムの加硫用として、一般的に製造・販売されているものを用いることができる。硫黄としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄および不溶性硫黄などを挙げることができる。また、硫黄化合物としては、塩化硫黄；二塩化硫黄；モリホルンジスルフィド；アルキルフェノールジスルフィド；ジブチルチオウレアなどのチオウレア類；メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジジスルフィド、2-（4-モリフォリノジチオ）ベンゾチアゾールなどのチアゾール類；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどのジチオカルバミン酸塩類などを挙げることができる。

【0020】

（ロ）有機過酸化物

有機過酸化物としては、例えばジクミルペルオキシド、ジ第3ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（第3ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（第3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（第3ブチルペルオキシ）バレレード、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、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、第3ブチルペルオキシベンゾエード、第3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、第3ブチルペルオキシド等が挙げられる。

これらの有機過酸化物の中でも、分解反応が穏やかでゴムと樹脂成分がより均一に混合した後に架橋反応が進むものが好ましい。分解反応が穏やかな有機過酸化物とは、たとえば1分間半減期温度を指標として表すことが可能であり、この1分間半減期温度が十分に高く、 150°C 以上のものが好ましい。そのような有機過酸化物として、例えば2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキサン、1,3-ビス（第3ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンが挙げらる。特に分解温度の高い2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキシン-3の使用が最も好ましい。

【0021】

架橋剤としての有機過酸化物と共に適当な架橋助剤を存在させると、均一かつ緩和な架

10

20

30

40

50

橋反応が期待できる。架橋助剤としては、イオウ、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、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、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレンジメタクリレート、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、ジアリールファレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオキシエタン、トリアリールシアヌレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオキシエタン、トリアリールシアヌレート、N, N-*m*-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸亜鉛、トリ(メタ)アクリル酸アルミ、ジ(メタ)アクリル酸マグネシウム等が用いられる。中でも、N, N-*m*-フェニレンビスマレイミド、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジビニルベンゼンが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0022】

これらの有機過酸化物の配合割合は、均一かつ緩和な部分架橋を行う観点から、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.02~1.5質量部、さらに好ましくは0.05~1.0質量部である。また架橋助剤の配合割合は、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは0.2~2質量部である。

配合割合がこの範囲であれば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、相構造(海島構造)の均一性およびそれに伴う成形加工性が維持される。

20

なお、過剰の使用は、未反応の単量体として熱可塑性エラストマー組成物中に残存し、それを成形加工する際の熱履歴により物性の変化を生ずることがある。

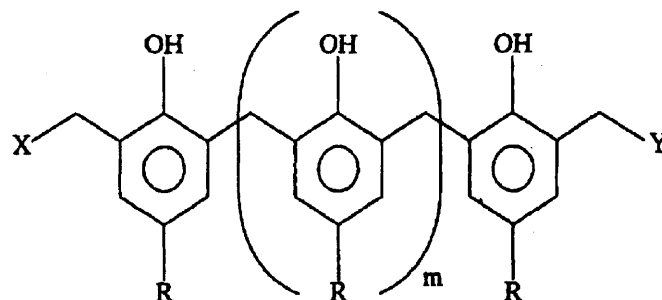
【0023】

(ハ)フェノール樹脂系架橋剤

好ましいフェノール樹脂系架橋剤は、下記一般式で表される化合物である。

【0024】

【化1】



30

【0025】

ここで、*m*は0~10の整数、X、Yは水酸基またはハロゲン原子であって、同一であっても異なってもよい。Rは炭素数1~15の飽和炭化水素基である。フェノール樹脂架橋剤は、例えば、米国特許第3287440号および同第3709840号の各明細書に記載されているように、ゴム用架橋剤として一般的に使用されている。そしてこの架橋剤は、アルカリ触媒の存在下、置換フェノールとアルデヒドとを縮重合させることにより製造することができる。

40

フェノール系架橋剤の配合割合は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の部分架橋度を適切にし、耐油性、形状回復性、柔軟性を良好にするために、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.3~5質量部、更に好ましくは0.4~2質量部である。フェノール系架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために

50

、架橋促進剤と併用することもできる。

架橋促進剤としては、塩化第一スズ、塩化第二鉄の金属ハロゲン化物、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリプロピレン、臭素化ブチルゴム、クロロプレンゴム等の有機ハロゲン化物を用いることができる。また、酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸等の分散剤を併用してもよい。

【0026】

(ニ) キノイド系架橋剤

好ましいキノイド系架橋剤として、p-キノンジオキシムの誘導体を挙げることができる。具体的には、p-ベンゾキノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジアミド等である。キノイド系架橋剤の配合割合は、既に述べたフェノール系架橋剤の場合と同じ理由で、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.2~10質量部、より好ましくは0.5~7質量部、更に好ましくは0.8~3質量部である。架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を併用することができる。架橋促進剤としては、鉛丹、ジベンゾチアゾイルサルファイド、テトラクロロベンゾキノン等の酸化剤を用いることができる。また、酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸等の分散剤を用いてもよい。

10

【0027】

(ホ) アクリル酸金属塩系架橋剤

アクリル酸金属塩系架橋剤とは、アクリル酸やメタアクリル酸などの亜鉛やカルシウムなどの金属塩である。通常、例えば酸化亜鉛や炭酸亜鉛とメタクリル酸との反応により得られる。

20

具体的にはジメタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸カルシウム、ジメタクリル酸マグネシウム、ジメタクリル酸モノヒドロキシアルミニウムやトリメタクリル酸アルミニウム、ジアクリル酸カルシウム、ジアクリル酸マグネシウム、ジアクリル酸モノヒドロキシアルミニウムやトリアクリル酸アルミニウムなどである。

アクリル酸金属塩系架橋剤を主成分として動的に熱処理を行う場合のアクリル酸金属塩系架橋剤の好ましい使用量は、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、好ましくは1~20質量部、より好ましくは4~12質量部である。

【0028】

(ヘ) ビスマレイミド系架橋剤

ビスマレイミド系架橋剤として通常用いられるものは、N,N'-m-フェニレンビスマレイミドである。ビスマレイミド系架橋剤は通常有機過酸化物架橋の架橋助剤として用いられるが、単独で用いた場合でも架橋反応がおこることが知られている。ビスマレイミド系架橋剤の好ましい配合割合は、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、0.05~10重量部、より好ましくは0.1~5質量部、さらに好ましくは0.2~2質量部である。

30

【0029】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、その用途に応じて、該組成物の特長を実質上阻害しない程度の量の酸化防止剤、帯電防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化剤、防菌剤、防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、着色剤(酸化チタン、カーボンブラック等)、充填材(ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等)等を適宜配合することができる。また、ゴム質重合体(ブチルゴムやNBR等)、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー(低結晶性プロピレン系重合体、水添ジエン系重合体等)等の重合体を適宜配合することができる。これらの重合体は、(a)成分及び(b)成分を架橋剤の存在下に動的に架橋する際に配合してもよいし、また、(a)成分及び(b)成分を架橋剤の存在下に動的に架橋した後に配合してもよい。(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分のエチレン系共重合ゴム成分の合計量100質量部に対して、30質量部未満である

40

50

。また、ブリードを生じさせない範囲で、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、更に前記の鉱物油系軟化剤を、例えば動的に架橋する段階で追加添加してもよい。

【0030】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(a)成分のオレフィン系樹脂と(b)成分の油展エチレン系共重合ゴムとを前記架橋剤の存在下に動的に架橋を施して得られる。本発明において動的に架橋を施すとは、架橋剤の存在下で(a)成分と(b)成分の溶融混練・分散と(b)成分の架橋反応を同時に行うものである。このような操作を行うことにより部分的に又は完全に架橋された(b)成分が(a)成分中に浮かぶ海島構造をもつオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。動的な架橋の温度条件は(a)成分の溶融と架橋反応とのバランスが良い150℃～250℃の範囲で行うのが好ましい。

10

【0031】

上記の動的な架橋に用いる装置は、加圧式ニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー等のバッチ式の混練機や、一軸押し出し機、二軸押し出し機、連続式ニーダー、フィーダールーダー等連続式の混練機、およびこれらの装置の組み合わせである。例えば下記～に記載される装置および方法により、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。(a)成分および(b)成分を上記バッチ式混練機により混練し、(a)成分および(b)成分が十分に溶融する温度とした後、架橋剤を加え動的に架橋する。(a)成分および(b)成分を上記バッチ式混練機を用い、(a)成分および(b)成分が十分に溶融する温度とし十分にブレンドする(一段目)。連続式の混練機を用い、一段目のブレンド物と架橋剤を投入し動的に架橋する(二段目)。(a)成分、(b)成分および架橋剤を連続式の混練機に投入し、動的に架橋する。上記において追加添加の鉱物油系軟化剤、各種添加剤等はいずれの段階で加えてもよく、(a)成分および(b)成分が溶融した状態で架橋剤の存在下で動的に架橋するという本発明の趣旨を越えない限りこれらの方法に限定されるものではない。

20

このようにして得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は低硬度シール部材として用いられ優れたシール性、耐薬品性、耐溶剤性及び液体封止性を得ることができる

【実施例】

【0032】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各実施例、比較例における各種測定は下記により行なった。

30

＜評価法＞

(1) 材料の硬度

JIS K6301(A型)に準拠した。

(2) 耐薬品性(耐溶剤性)の評価

第1表に示す評価材料を汎用の射出成形機を用いて得られた2mm厚のシートを、縦1cm、横5cmの形状に打ち抜き評価用試料を得た。その評価用試料を、第2表に示す条件で各種液体に浸漬し、一週間後に破断、亀裂、溶解、収縮などの変化の有無を確認した。

【0033】

40

＜油展エチレン・プロピレン・ジエンランダム共重合体ゴムの合成＞

予め窒素置換した内容積3リットルのセパラブルフラスコに、脱水精製したn-ヘキサンを2リットル仕込み、モレキュラーシーブを通して精製したエチレンガス、プロピレンガスおよび水素ガスを6/4/1(体積比)の流量比で気相フィードし、攪拌しながら室温で10分間溶解させた。次いで、ジエン成分(エチリデンノルボルネン)、アルミニウムセスキクロライド($AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$)を5ミリモル、およびオキシ三塩化バナジウム($VOCl_3$)を0.1ミリモル仕込んで重合を開始した。エチレンガス、プロピレンガスおよび水素ガスを気相フィードしながら反応温度を20℃に調整し、重合反応を継続させた。重合を開始してから20分後にモレキュラーシーブで精製したイソプロピルアルコールで触媒を失活させ、重合を停止した。得られた共重合体溶液に所定量のパラフィ

50

ン系オイル（出光興産社製、商品名：PW-380）をブレンドした後、これらの成分をメタノール中に加えて沈殿させた後、100℃の熱ロールで乾燥し、油展共重合ゴムを得た。得られたポリマーの粘度〔 η 〕は4.9（dl/g）、プロピレン含量30質量%、ジエン含量4.5質量%、油展量100質量部であった。

【0034】

【表1】

第1表

	材料A（実施例1）	材料B（比較例1）	材料C（比較例2）
PP* ¹	100	20	—
油展EPDM* ²	200（50* ¹⁰ ）	—	—
SEPS* ³	—	100	100
パラフィンオイル* ⁴	—	150	100
架橋剤1* ⁵	0.5	—	—
架橋剤2* ⁶	1.0	—	—
硬度（JIS-A）	25	25	25

*10：（ ）内の数字は油展EPDM中のゴム分の値（質量%）を示す。

*PP、油展EPDM、SEPS、パラフィンオイル、架橋剤1及び架橋剤2の項に記載されている数字は質量部を示す。

10

20

【0035】

〔注〕

*1、PP：ポリプロピレン〔日本ポリケム社製 商品名：MA-03〕

*2、油展EPDM：前記合成にて得られたゴムを使用

*3、SEPS：〔クラレ社製 商品名：SEPTON 2027〕

*4、パラフィンオイル：〔出光興産社製、商品名：PW-380〕

*5、架橋剤1：2，5-ジメチル-2，5-ジ（第3ブチルペルオキシ）-ヘキシナー3〔日本油脂社製 商品名：パーヘキシン25B〕

*6、架橋剤2：N，N-m-フェニレンビスマレイミド〔大内新興社製 商品名：バルノックPM〕

30

【0036】

【表2】

第2表

条件	1	2	3	4	5
浸漬液体	a	b	c	a	c
引張り	なし	なし	なし	100%伸張	100%伸張
温度	23℃	23℃	23℃	23℃	70℃

40

〔注〕

*7、浸漬液体a：イソプロピルアルコール

*8、浸漬液体b：アセトン

*9、浸漬液体c：非イオン系界面活性剤（グリセリン脂肪酸エステル〔花王社製、商品名：エキセル300V〕）を30%含有する水溶液

【0037】

実施例1

第1表に示す配合処方により、槽内温度が180℃に設定された加圧式ニーダヘポリマーとしてPP及び油展EPDMを投入し溶融混合後、排出した。排出した組成物を、フィーダールーダーを用いて連続的に押し出し、ストランドカットすることによりマッスター

50

バッチペレットを作成した。得られたマスターバッチペレットと架橋剤とをブレンドしたものを、で連続的に動的に架橋を施し、熱可塑性エラストマー組成物を得た。硬度及び耐薬品性に関する評価結果を第3表に示す。

【0038】

比較例1

第1表に示す配合処方により、槽内温度が180℃に設定された加圧式ニーダヘポリマーとしてPP及びSEPS、軟化剤としてパラフィンオイルを投入し溶融混合して熱可塑性エラストマー組成物を得た。硬度及び耐薬品性に関する評価結果を第3表に示す。

【0039】

比較例2

第1表に示す配合処方により、槽内温度が180℃に設定された加圧式ニーダヘポリマーとしてSEPS、軟化剤としてパラフィンオイルを投入し溶融混合して熱可塑性エラストマー組成物を得た。硬度及び耐薬品性に関する評価結果を第3表に示す。

【0040】

【表3】

第3表

	材料A(実施例1)	材料B(比較例1)	材料C(比較例2)
条件1	変化なし	変化なし	変化なし
条件2	変化なし	収縮	収縮
条件3	変化なし	変化なし	変化なし
条件4	変化なし	亀裂	破断
条件5	変化なし	亀裂	破断

【0041】

第3表より次に示すことがわかる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物（実施例1）は従来の硬度を同じ値に設定した組成物（比較例1及び2）に比較して、耐薬品性が大幅に改良されている。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、優れた耐薬品性（耐溶剤性）を示し、低硬度シール部材として、ガスケット、シール材、特に、ソルベントクラックを生じる化合物を含む液体封止用部材として好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AE05Y BB03W BB05W BB05X BB13W BB14W BB15W BB15X DA046 DA047
DG016 EG017 EH077 EJ016 EK036 EK046 EK056 EK066 EL147 ES017
EU187 EV046 EV126 EV136 FD146 FD157 GJ02