

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4287048号
(P4287048)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int.Cl.

F I

CO 8 L 53/02 (2006.01)

CO 8 L 23/02 (2006.01)

CO 8 L 53/02

CO 8 L 23/02

請求項の数 1 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-525486 (P2000-525486)	(73) 特許権者	590002105
(86) (22) 出願日	平成10年12月18日 (1998.12.18)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2001-527113 (P2001-527113A)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公表日	平成13年12月25日 (2001.12.25)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/008544		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開番号	W01999/032558		ーン・30
(87) 国際公開日	平成11年7月1日 (1999.7.1)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成16年12月8日 (2004.12.8)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	60/068, 129	(72) 発明者	クローソン、マーガレット・アン・バーン
(32) 優先日	平成9年12月19日 (1997.12.19)		ズ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、テキサス・77079、
			ヒューストン、ブリトーク・14023
前置審査			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱溶融性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) A' B' ブロックコポリマーと、少なくとも2つの末端ブロックAと少なくとも1つの中間ブロックBとを有するマルチブロックコポリマーと、を含み、前記マルチブロックコポリマーと前記A' B' ブロックコポリマーの重量比が80:20~25:75であり、前記A' およびAブロックがモノアルケニルアレーンポリマーブロックであり、前記B' およびBブロックがポリジエンブロック中の残留不飽和含有率が水素化前の最初の不飽和含有率の20%未満になるように水素化した共役ジエンポリマーブロックであり、前記A' およびAブロックの数平均分子量が3,000~7,000の範囲内であり、前記マルチブロックコポリマーの前記モノアルケニルアレーン含有率が7重量%~22重量%の範囲内である、選択的に水素化したブロックコポリマー成分100重量部と；

(b) 190 および2.16kgにおけるメルトフローインデックスが50g/10分を超える少なくとも1種類の高メルトフローポリオレフィン20~50phrと；

(c) ナフテン系油およびパラフィン系油から選択される可塑化用油0~19phrと；

(d) 少なくとも1種類の固体のポリ(共役ジエン)ブロック相溶性樹脂20~40phr；

とを含む熱溶融性エラストマー組成物であって、前記熱溶融性エラストマー組成物の粒径が1400μm以下である熱溶融性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

発明の技術分野

本発明は、熱溶融性エラストマー組成物と、これらの組成物の低剪断加工への使用とに関する。

【 0 0 0 2 】

発明の背景

熱溶融性粉末用のエラストマー組成物は、回転成形、スラッシュ成形、粉体コーティング、粉体散乱コーティング、炎めっき、および流動床コーティングなどの低剪断加工法において使用されてきた。これらの組成物は、所望の低溶融粘度を得るために主成分のエラストマーに多量の可塑化用油を加えたものであることが多い。油の使用によって、加工性が向上し硬度が低下する。多量のオイルを含むエラストマー組成物を使用する場合、通常の低剪断加工に関連する高温（通常は約 260 より高温）のために問題が生じていた。例えば、ブリードが起こる可能性があり、使用温度だけでなくより低温でも発煙が起こることがあり、物理的性質が変化することもある。さらに、ある場合では、使用後に組成物の品質に一貫性がないことが分かることもある。

【 0 0 0 3 】

低粘度は低剪断加工には非常に重要であるので、油をほとんどまたはまったく含有せず、低粘度であって、低剪断加工に使用することができるエラストマー組成物は非常に有利である。高温での加工時に組成物が非常に粘稠であると、混合化合物の良好な溶融物および連続層が実現されない。

【 0 0 0 4 】

発明の要約

本発明は：

(a) A' B' ブロックコポリマーと、少なくとも 2 つの末端ブロック A と少なくとも 1 つの中間ブロック B とを有するマルチブロックコポリマーとを含み、A' ブロックおよび A ブロックはモノアルケニルアレーンポリマーブロックであり、B' ブロックと B ブロックは実質的に完全に水素化した共役ジエンポリマーブロックであり、A' ブロックおよび A ブロックの数平均分子量は 3,000 ~ 7,000 の範囲内であり、マルチブロックコポリマーのモノアルケニルアレーン含有率が 7 重量% ~ 22 重量% の範囲内である選択的に水素化したブロックコポリマー成分 100 重量部と；

(b) 少なくとも 1 種類の高メルトフローポリオレフィン 20 ~ 50 phr と；

(c) ナフテン系油およびパラフィン系油から選択される可塑化用油 0 ~ 19 phr と；

(d) 少なくとも 1 種類のポリ（共役ジエン）ブロック相溶性樹脂 0 ~ 45 phr とを含む熱溶融性エラストマー組成物を提供し、このエラストマー組成物は粒径が 1400 μm 以下である。

【 0 0 0 5 】

本発明の詳細な説明

広くは低剪断加工用エラストマー組成物に分類される本発明の組成物は、回転成形、粉体コーティング、粉体散乱コーティング、炎めっき、および流動床コーティングなどの粉末および/またはマイクロペレット加工技術における熱溶融性粉末または熱溶融性マイクロペレットとして、あるいはホットメルトノズルコーティング、ロールコーティング、またはナイフコーティングによって適用される低粘度ホットメルトとして使用することができる新規で有用な組成物である。打粉を組成物に加えることによって、熱溶融性粉末またはマイクロペレットは易流動性となる。

【 0 0 0 6 】

中分子量から高分子量で固有の低溶融粘度を有する特定のポリマーと、少なくとも 1 種類のポリオレフィンと、任意に少なくとも 1 種類のポリ（共役ジエン）ブロック相溶性樹脂とを熱溶融性エラストマー組成物に使用することによって、可塑化用油の使用量を劇的に減少させるかあるいはまったく使用しないことが可能になり、これにより低剪断加工において効果的に機能する組成物が得られる。

【 0 0 0 7 】

本発明は、低剪断工程において特に好適なエラストマー組成物を提供する。

【 0 0 0 8 】

本明細書で使用する「熱溶融性エラストマー組成物」という語句は、少なくとも前述の定義の成分 (a) および (b) を含み、任意に (d) および / または非常に少量の (c) を含む組成物からなる粒子の粉末またはマイクロペレットの形態であるエラストマー組成物を意味する。

【 0 0 0 9 】

本明細書において、用語「 p h r 」は、ゴム、すなわちブロックコポリマー 1 0 0 重量部当りの重量部を意味する。

10

【 0 0 1 0 】

粉末粒子またはマイクロペレット粒子の大きさは、粒子の直径で表される。一般に、この大きさはふるい分けによって求められ、粒子の形状とは無関係である。粒径は、所望の最終用途によって主に決定され、ほとんどの場合 1 4 0 0 μ m 以下である。例えば、薄く滑らかなコーティングを所望する場合、より厚い層またはコーティング (これによって表面のなめらかさは重要ではなくなる) を形成するための粒径と比べると粒径を比較的小さくすべきである。一般に、より大きい粒径が望ましい場合は、1 4 0 0 μ m 以下の粒径、好ましくは 1 2 0 0 μ m 以下の粒径、より好ましくは 5 0 0 μ m ~ 1 2 0 0 μ m の粒径、さらにより好ましくは 7 0 0 μ m ~ 1 0 0 0 μ m の粒径のマイクロペレットが使用される。一般に、より小さな粒径が望ましい場合は、5 0 0 μ m 未満、好ましくは 1 0 0 μ m ~ 4 0 0 μ m、より好ましくは 1 5 0 μ m ~ 3 5 0 μ m の粒径の粉末が使用される。

20

【 0 0 1 1 】

ブロックコポリマー

本発明における使用に適した弾性ブロックコポリマーは、A ' B ' ブロックコポリマーと、少なくとも 2 つの末端ブロック A と少なくとも 1 つの中間ブロック B とを有するマルチブロックコポリマーと、を含むブロックコポリマー成分であり、ここで A ' ブロックおよび A ブロックはモノアルケニルアレーンポリマーブロックであり、B ' ブロックおよび B ブロックは実質的に完全に水素化した共役ジエンポリマーブロックであり、A ' ブロックおよび A ブロックの数平均分子量は 3 , 0 0 0 ~ 7 , 0 0 0 の範囲内であり、マルチブロックコポリマーのモノアルケニルアレーン含有率は 7 重量 % ~ 2 2 重量 % の範囲内である。本明細書において、「実質的に完全に水素化した」という語句は、オレフィン系不飽和の少なくとも 9 5 % が水素化したことを意味する。オレフィン系不飽和の少なくとも 9 8 % が水素化されることが好ましい。

30

【 0 0 1 2 】

「ブロックコポリマー成分」という語句は、後に定義するマルチブロックコポリマーと A ' B ' 2 ブロックコポリマーとの組み合わせを含む。マルチブロックコポリマーと A ' B ' 2 ブロックコポリマーの重量比は、8 0 : 2 0 ~ 2 5 : 7 5、好ましくは 8 0 : 2 0 ~ 4 0 : 6 0、さらにより好ましくは 7 5 : 2 5 ~ 6 5 : 3 5 である。

【 0 0 1 3 】

本発明はどんな特定の構造にも依存せず、各ポリマーブロックの化学組成に依存するため、本発明で使用するマルチブロックコポリマーは多くの構造をとることができる。従って、前述の定義のように各マルチブロックコポリマーが少なくとも 2 つのポリマー末端ブロック A と少なくとも 1 つのポリマー中間ブロック B とを有する限りは、マルチブロックコポリマーは、線状構造、放射状構造、星形構造、または分岐構造であることができる。このようなポリマーの合成方法は、当技術分野において公知である。一般的には、ブロックコポリマーの合成に適した方法は、米国特許第 3 , 2 3 1 , 6 3 5 号、米国特許第 4 , 7 6 4 , 5 7 2 号、米国特許第 5 , 3 7 6 , 7 4 5 号、米国特許第 5 , 3 9 1 , 6 6 3 号、米国特許第 5 , 3 9 3 , 8 4 3 号、米国特許第 5 , 4 0 5 , 9 1 1 号、および米国特許第 5 , 4 1 6 , 1 6 8 号 (それぞれの記載内容を本明細書に引用する) などに記載されるアニオン重合の後で水素化する方法である。

40

50

【 0 0 1 4 】

溶液アニオン重合法を使用する場合は、共役ジエンポリマーならびに共役ジエンとモノアルケニルアレーンのコポリマーは、重合させるモノマーを、適切な溶媒中、 $-150 \sim 300$ の範囲の温度、好ましくは $0 \sim 100$ の範囲の温度において有機アルカリ金属化合物と同時または連続的に接触させることによって合成される。特に効果的なアニオン重合開始剤は、一般式：



を有する有機リチウム化合物であり、式中 R は脂肪族、脂環式、芳香族、またはアルキル基で置換された芳香族の $1 \sim 20$ 個の炭素原子を有する炭化水素基であり；n は $1 \sim 4$ の整数である。

10

【 0 0 1 5 】

トリブロック、テトラブロック、およびそれ以上の繰返し構造を得るための連続的方法に加えて、アニオン開始剤を、カップリング剤によって反応させて、例えば $(S-D)_x Y$ 構造（式中 x は $2 \sim 30$ の整数であり、Y はカップリング剤であり、D は共役ジエンポリマーブロックである）を生成することができる反応性（「リビング」）鎖を、ジエンブロックの末端に有するポリ（モノアルケニルアレーン）-ポリジエンのジブロックの合成に使用することができる。通常 Y は合成するポリマーと比較して低い分子量を有し、当技術分野において公知である多くの材料のいずれであってもよく、例えば、ハロゲン化有機化合物；ハロゲン化アルキルシラン類；アルコキシシラン類；安息香酸アルキルおよび安息香酸アリールならびにアジピン酸ジアルキルなどの二官能性脂肪族エステル類などの種々のエステル；ジビニルベンゼン（DVB）および DVB の低分子量ポリマーなどの多官能性物質などを使用できる。選択したカップリング剤に依存して、最終的に得られるポリマーは、完全あるいは部分的にカップリングした線状トリブロックポリマー（ $x = 2$ ）、すなわち $S-D-Y-D-S$ 、あるいは分岐、放射状、または星形配置になることができる。低分子量のカップリング剤では、最終ポリマーの性質に実質的に影響を与えない。DVBオリゴマーは、星形ポリマーの合成に一般的に使用され、この場合ポリマーの腕の数を $7 \sim 20$ あるいはそれ以上にすることができる。

20

【 0 0 1 6 】

カップリングしたポリマーは、ジブロック単位がすべて同じものである必要はない。実際、種々の対称構造が得られるカップリング反応の間に種々の「リビング」ジブロック単位を寄せ集めることができ、すなわち全ジブロック鎖の長さは、モノアルケニルアレーンおよびジエンの連続するブロックの長さと同様に変動させることができる。

30

【 0 0 1 7 】

星形ポリマー中の $S-d$ ポリマーの腕の数は多くてもよいが、本発明の範囲内の星形ポリマーの数平均分子量は、線状 $S-D-S$ ポリマーの数平均分子よりもはるかに大きくなることもあり、すなわち $500, 000$ 以上になることもある。このようなより高分子量のポリマーは、より低分子量の線状ポリマーと同じ粘度を有し、そのため高分子量にもかかわらず加工性を有する。

【 0 0 1 8 】

ブロックコポリマーの共役ジエンポリマーブロックは、実質的に完全に水素化している。一般に、ポリマーの選択的水素化は、従来技術として公知の数種類の水素化方法のいずれかを使用することで行うことができる。例えば、水素化は、例えば、米国特許第 3, 113, 986 号、米国特許第 3, 634, 594 号、米国特許第 3, 670, 054 号、米国特許第 3, 700, 633 号、および米国特許第 4, 226, 952 号（これら特許の開示内容を本明細書に引用する）などにおいて教示される方法を用いて行うことができる。従来技術として公知の方法としては、好適な触媒の使用、特に鉄族金属原子、特にニッケルまたはコバルト、を含む触媒または触媒前駆物質の使用、ならびにアルキルアルミニウムなどの好適な還元剤の使用が挙げられる。ポリマーは、ポリジエンブロック中の残留不飽和含有率が、水素化前の最初の不飽和含有率の約 20% 未満、好ましくは可能な限り 0% に近い水素化ポリマーを生成するような方法で水素化される。米国特許第 5, 039

40

50

、755号(この内容を本明細書に引用する)に開示されるようなチタン触媒も水素化工程に使用することができる。特に好ましい触媒は、2-エチルヘキサン酸ニッケルとトリエチルアルミニウムの混合物である。

【0019】

一般に、水素化は、適切な溶媒中、20 ~ 100 の範囲の温度で、100 psig (0.69 MPa) ~ 5,000 psig (34.5 MPa)、好ましくは100 psig (0.69 MPa) ~ 1,000 psig (6.9 MPa) の範囲の水素分圧において行われる。全溶液を基準にして鉄族金属が10 ppm (重量) ~ 500 ppm (重量) の範囲の触媒濃度が一般的に使用され、水素化条件における接触は一般に60 ~ 240分間の範囲の時間続けられる。水素化の完了後、一般的には水素化触媒および触媒残留物をポリマーから分離する。

10

【0020】

ブロックAおよびブロックBの両方共、各ブロックがブロックを特徴づけるモノマーの少なくとも1種類において優勢であり、Aブロックが個別にモノアルケニルアレーンにおいて優勢であり、個別のBブロックがジエンにおいて優勢である限りは、ホモポリマー、コポリマーブロック、ランダムコポリマーブロック、またはテーパーコポリマーブロックのいずれでもよいことは理解できるであろう。本明細書において、「優勢である」という用語は、50重量%を超える量、好ましくは65 ~ 100重量%、より好ましくは85 ~ 100重量%、さらにより好ましくは90 ~ 100重量%の量を意味する。「モノアルケニルアレーン」という用語は、特にスチレンおよびその類似体および同族体、例えば - メチルスチレンおよび環置換スチレン類、特に環メチル化スチレン類を含むものと解釈する。好ましいモノアルケニルアレーン類は、スチレンおよび - メチルスチレンであり、スチレンが特に好ましい。

20

【0021】

好適な共役ジエンの例は、4 ~ 24個の炭素原子を有する共役ジエン、好ましくは4 ~ 8個の炭素原子を有する共役ジエン、より好ましくはブタジエンまたはイソプレンである。

【0022】

ブロックBは、ブロックBの共役が共役ジエン単位において優勢である限りは、ブタジエンまたはイソプレンなどの共役ジエンのホモポリマー、およびこれらのジエンのうちの1つとモノアルケニルアレーン類のコポリマーを含むことができる。使用するモノマーがブタジエンである場合は、標準的なNMR法で測定したときに、ブタジエンポリマーブロック中の35 ~ 65%の縮合ブタジエン単位が1,2-配置であることが好ましい。従って、このようなブロックが水素化されると、得られる生成物はエチレンとブテン-1 (EB) の規則的コポリマーブロックまたはその類似体となる。最も好ましくは、1,2含有率が約40%である。使用する共役ジエンがイソプレンである場合は、得られる水素化生成物はエチレンとプロピレン (EP) の規則的コポリマーブロックまたはその類似体となる。

30

【0023】

個々のモノアルケニルアレーンブロックの数平均分子量 (ポリスチレン校正用標準物質を使用してGPCで求めた (ASTM D3536)) は、本発明の非常に重要な側面であり、ある制限内でのみ変動させることができる。モノアルケニルアレーンブロックは好ましくは数平均分子量が4,500 ~ 6,000の範囲内である。水素化前または後のいずれかの共役ジエンブロックは、通常数平均分子量が30,000 ~ 500,000の範囲内であり、好ましくは40,000 ~ 500,000の範囲内、さらにより好ましくは75,000 ~ 200,000の範囲内である。マルチブロックコポリマー全体の平均分子量は、通常は35,000 ~ 500,000程度、好ましくは45,000 ~ 400,000程度であり、ポリマーの形状に依存する。ジエンブロックの分子量は、モノアルケニルアレーンブロックの分子量の制限と、モノアルケニルアレーンの重量%およびコポリマーの形状によって事実上定められる。

40

【0024】

マルチブロックコポリマーのモノアルケニルアレーン含有率は10 ~ 18重量%が好まし

50

い。

【 0 0 2 5 】

A' B' 2ブロックコポリマーのA' ブロックおよびB' ブロックの化学組成および分子量範囲は、通常マルチブロックコポリマーのAブロックおよびBブロックと同様である。A' B' 2ブロックコポリマーは、カップリング効率を調節することによって、マルチブロックコポリマーとは別の合成方法で合成することができるし、または一緒に合成することもできる。カップリング効率の調節については、米国特許第4, 096, 203号に開示されている。

【 0 0 2 6 】

本明細書において使用する場合、「数平均分子量」という用語は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって求めた分子量であり、ここでGPCシステムはポリスチレン標準物質で適切に校正したものである。アニオン重合した線状ポリマー中のポリマーは実質的に単分散であり、測定された狭い分子量分布のピーク分子量の記録を好都合かつ適切に行える。このような方法は公知であり、米国特許第5, 229, 464号（この記載内容を本明細書に引用する）などの特許に記載されている。スチレン（ポリスチレンとして）を校正用標準物質として使用しているので、測定値から直接スチレン末端ブロックの絶対分子量が得られる。分子量と存在するスチレンの分率が既知であれば、中間ブロックセグメントの絶対分子量を計算することができる。重合の第1段階後に一部を取り出して分子量を測定し、次に開始剤を不活性化させて反応を停止させる。

【 0 0 2 7 】

ポリオレフィン類

本発明の組成物は20 phr ~ 50 phrの量の少なくとも1種類の高メルトフローポリオレフィンも含む。本発明で使用するポリオレフィン類は、組成物の調製およびペレットまたは微粒の加工に必要な条件において、本発明のブロックコポリマーと共に加工可能なポリオレフィン類でなければならない。これには、弾性ブロックコポリマーと混合した場合に剪断および高温の組み合わせに耐えることができるポリオレフィン類が含まれる。例えば、エラストマー組成物の調製にコンパウンド押出機を使用すべき場合は、組成物はコンパウンド押出機の標準条件に耐えられるようなものである必要がある。特に、好ましいポリオレフィン材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリブチレンであり、エチレンコポリマー、実質的にエチレンであるコポリマー、プロピレンコポリマー、実質的にプロピレンであるコポリマー、ブチレンコポリマー、および実質的にブチレンであるコポリマーも含む。最も好ましい実施態様では、ポリオレフィンはポリプロピレンホモポリマーである。2種類以上のポリオレフィンの混合物も利用することができる。ポリオレフィンはピーク分子量が通常は10, 000を超え、好ましくは10, 000 ~ 75, 000、より好ましくは10, 000 ~ 50, 000であり、高いメルトフローインデックスを有する。ピーク分子量は、適切な校正用標準物質を使用して測定したゲル浸透クロマトグラフィーにおける（最も大きい）ピークの分子量である。

【 0 0 2 8 】

本明細書において、「高メルトフロー」という語句は、190 および2.16 kg重において50 g / 10分（ASTM D1238）を超えるメルトフローインデックスを有するポリオレフィンを意味する。好ましくは、高メルトフローインデックスは、190 および2.16 kg重において75 ~ 4000 g / 10分であり、より好ましくは190 および2.16 kg重において100 ~ 3000 g / 10分である。当業者であればある場合には、ある種のポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン）のメルトフローインデックスは、190 および2.16 kg重ではなく、230 および2.16 kg重において測定される（ASTM D1238）ことは分かるであろう。このようなポリオレフィンは、230 で測定するにもかかわらず、190 および2.16 kg重において50 g / 10分を超えるメルトフローインデックスが得られなくてはならず、これらも本発明の範囲内であるとみなす。

【 0 0 2 9 】

種々の好適なポリオレフィンは、市販もされており、例えば、PETROTHENE (PETROTHENEは商標である) NA 601 (低分子量低密度ポリエチレン、125 および2.16 kgにおいてASTM D 1238より得たメルトフローインデックスと相関のある相当値より計算したメルトインデックスが190 および2.16 kgにおいて2000 g/10分、1996年パンフレット、4402/E4646/1296、Quantum Chemical Corp.社より市販される)、PETROTHENE NA 605 (低分子量低密度ポリエチレン、式EMI = 2.7×10^{-7} [粘度(cP、150)]^{-1 \cdot 0.47} ASTM D 1238から得られる相当メルトインデックス(EMI)を用いて計算したメルトインデックスは190 および2.16 kgにおいて4000 g/10分、1996年パンフレット、4402/E4646/1296、Quantum Chemical Corp.社より市販される)、PROFLOW 3000 (PROFLOWは商標である) (ポリプロピレンコポリマー、ASTM D 1238に準拠して230 および2.16 kgにおいて測定したメルトインデックスは2600 g/10分、polyVISIONS, Inc.社より市販される)、およびPROFLOW 1000 (ポリプロピレンホモポリマー、ASTM D 1238に準拠して230 および2.16 kgにおいて測定したメルトインデックスは2600 g/10分、polyVISIONS, Inc.社より市販される)が挙げられる。

【0030】

可塑化用油

本発明の組成物は可塑化用油を任意に含む。可塑化用油は約0 phr ~ 19 phrの量で存在する。含有する場合、本発明における可塑化用油は、ナフテン系油およびパラフィン系油の両方から選択される。好適な可塑化用油の例としては、限定するものではないが、パラフィン系油としては例えばDRAKEOL 34 (DRAKEOLは商標である) (60°F (15.6)における比重0.864 ~ 0.878、引火点460°F (238)、100°F (37.8)における粘度370 ~ 420 SUS (80 ~ 91 cSt)) およびDRAKEOL 35 (それぞれPenreco Company社より市販される)、TUFFLO 6056 (TUFFLOは商標である) (Atlantic Richfield Company社より市販される)、およびHYDROBRIGHT 380PO (HYDROBRIGHTは商標である) (Witco, Petroleum Specialties Groupより市販される)が挙げられ、ナフテン系油としては例えばSHELLFLEX 371 (SHELLFLEXは商標である) およびSHELLFLEX 451 (それぞれShell Oil Company社より市販される)、およびTUFFLO 6204 (Penreco Company社より入手できる)が挙げられる。前述したように、油はまったく使用しないか、19 phrまでの量が存在するかのいずれかである。好ましくは、可塑化用油を使用しないかまたは10 phrを上限とする量が存在し、より好ましくは4 phrを上限とする。最も好ましい実施態様では、可塑化用油は組成物にはまったく含まれない。可塑化用油を使用する場合は、組成物の他の成分と混合しても劣化が起こらないように加工可能となるべきである。

【0031】

ポリ(共役ジエン)ブロック相溶性樹脂

本発明で使用する樹脂は、水素化ポリ(共役ジエン)ブロックと相溶性である樹脂であり、通常は中間ブロック相溶性樹脂と呼ぶ。水素化ポリ(共役ジエン)ブロック相溶性樹脂としては、この目的に適用できるとして知られる任意の樹脂を使用することができる。好ましくは、ポリ(共役ジエンブロック)相溶性樹脂の軟化点範囲が、75 ~ 150 の範囲、より好ましくは100 ~ 145 の範囲、さらにより好ましくは110 ~ 140 の範囲である。特に好適な樹脂としては、ロジンおよびロジン誘導体、ポリテルペン類、クマロンインデン類、水素化および部分的水素化樹脂および炭化水素樹脂が挙げられ、例えば：
 - ピネン系樹脂、
 - ピネン系樹脂、リモネン系樹脂、
 - ピペリレン系炭化水素樹脂、
 - 芳香族変性ジクロロペンタジエン系炭化水素樹脂、
 - 芳香族変性ジテルペンおよびトリテルペン樹脂が挙げられる。樹脂を含有する場合は45 phrを上限とする量が存在

10

20

30

40

50

し、好ましくは、樹脂を含有する場合は20phr～40phrの量が存在し、さらにより好ましくは25phr～35phrである。数多くの好適な樹脂が市販されており、限定するものではないが、例えば、REGALREZ 1126OB (REGALREZは商標である) (182における溶融粘度10ポアズ)、REGALREZ 1139 (212における溶融粘度10ポアズ)、REGALREZ 1085およびREGALREZ 1126 (それぞれHercules社より市販される)、Akron Pシリーズ (Arakawa社より市販される)、およびSylvatacシリーズ (Sylvachem社より市販される) が挙げられる。

【0032】

コンパウンディング

本発明の組成物は打粉、充填剤、発泡剤、酸化防止剤、UV安定剤、スリップ剤、および難燃剤などの1種類以上の追加の従来公知の成分も含むことができる。追加成分が存在する場合、組成物は前述の成分に加えて少量の1種類以上の追加成分を含むことになる。本明細書において、「少量」という用語は、全組成物の5重量%未満、好ましくは全組成物の2重量%未満を意味する。以下に上げる材料の一部は2%または5重量%を超える量が存在することがあることに留意されたい。例えば、炭酸カルシウムなどの充填剤は約30重量%を上限量として存在することができる。

【0033】

打粉を使用する場合は、打粉は平均粒径が1nm～100μmの間、好ましくは5nm～10μmの間の非常に微細な粉末である。打粉の使用によって、易流動性のエラストマー組成物を得ることができる。本明細書で使用する「易流動性エラストマー組成物」という用語は、打粉を含み組成物の粒子が互いに付着しない本発明のエラストマー組成物を意味する。原則的に、このような任意の微粉末を使用できるが、シリカまたは炭酸カルシウム粉末を使用することが好ましい。市販されるシリカ粉末の例としては、限定するものではないが、AEROSIL R972 (AEROSILは商標である) (平均粒径約16nm)、AEROSIL 200 (平均粒径約12nm)、SIPERNAT (SIPERNATは商標である)、DUROSIL (DUROSILは商標である)、DUREXおよびULTRASIL (DUREXおよびULTRASILは商標である) (平均粒径約16nm) が挙げられる。市販される炭酸カルシウム粉末の例としては、限定するものではないが、DURCAL 5 (DURCALは商標である) (平均粒径約6μm) およびMILLICARB (MILLICARBは商標である) (平均粒径約3μm) が挙げられる。打粉は、組成物の全重量を基準にして通常0.1～5重量%の量が使用され、好ましくは1～3重量%の量が使用される。

【0034】

本発明に含むことができる好適な充填剤としては、限定するものではないが、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、クレー、タルク、およびシリカが挙げられる。また、非常に有用なものとしては、例えば加硫ゴム粉末、再生ポリウレタンまたは再生カーペットなどの再粉砕ポリマー廃棄物が挙げられる。炭酸カルシウム、酸化アルミニウム (アルミナ)、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、およびシリカは、充填剤材料として特に有用である。これらのうち、炭酸カルシウムとシリカが最も好ましい。

【0035】

前述したように、本発明は発泡剤も含むことができる。一般に、発泡剤はある温度より高温で分解し、それによって窒素などの気体を放出して、反応塊の体積を増大させる。発泡剤が分解を開始する温度は活性化温度とも呼ばれる。一般に、公知の発泡剤は、例えば、アゾジカーボンアミド系化合物およびジフェニルオキシド-4,4'-ジスルホヒドラジドである。後者は商品名GENITRON OBとして市販されており、一方アゾジカーボンアミド系化合物はGENITRON EPE、EPA、およびEPB (GENITRON EPE、EPA、およびEPBは商標である) として市販されている。

【0036】

本発明の組成物は、エラストマー組成物加工の技術分野において公知である任意の方法に

10

20

30

40

50

よって容易に調製することができる。本発明の組成物の加工に使用することができる装置の例としては、限定するものではないが、一軸または多軸スクリュー押出機、ミキシングローラー、ブラベンダー (Brabender) 密閉式混合機、バンバリー (Banbury) ミルおよびニーダーが挙げられる。例えば、本発明の組成物は、打粉および/または発泡剤を除いたすべての成分の乾式混合によって調製することができる。成分の乾式混合は、成分のロール掛け、タンブリング、またはブレンドすることから構成されてもよい。次に乾式混合した成分は、加熱および剪断手段を備えた押出機または混合装置に混合物を投入することによって配合される。

【0037】

別の実施態様では、各成分を別々に計量して押出機または混合装置に投入し、計量の比率は最終化合物に望まれる成分の比率と一致するようにする。

10

【0038】

成分は、160 ~ 250、好ましくは180 ~ 225の範囲内の温度で均一混合物が得られるまで加工される。成分の混合時間は、成分の混合方法に依存する。例えば、密閉式混合機を使用して成分を混合する場合は通常5 ~ 10分間混合するのに対し、押出機を使用する場合は滞留時間は通常1 ~ 5分間である。

【0039】

混合機を使用して組成物を調製する場合、一度完全に混合してから、熔融組成物を薄いシートに伸ばして冷却することができる。冷却は、空気による方法、または熔融材料を水に通す方法などのあらゆる方法によって行うことができる。一度冷却すると、次に薄いシートをさらに加工する前に小さな切片に切断する。

20

【0040】

押出機を使用して組成物を調製する場合は、一度完全に混合してから、熔融混合物を押出成形して水で直接冷却するか、あるいは押出成形して混合物を空气中を移動させることで冷却してから水に投入する。

【0041】

次に、加工した組成物を希望する粒径のペレットまたは粒体にする。これらのペレットまたは粒体は、当業者には公知である任意の装置を使用してペレットまたは粒体を粉砕することによって粉末にさらに加工することができる。このような装置としては、限定するものではないが、マイクロパル (Micropul) 微粉砕機、アッベ (Abbe) ミル、ワイリー (Wiley) ミル、およびピン型ミルが挙げられる。通常このような研削または粉砕は、周囲温度以下で行われる。組成物は低温粉砕によって加工することもできる。粒体またはペレットの低温粉砕は、従来公知の低温粉砕方法によって行うことができ、例えば液体窒素が冷却媒体としてよく使用される。より小さな粒子を得るために、冷却媒体として液体二酸化炭素またはフロンを使用して粒体またはペレットを低温粉砕することもできる。

30

【0042】

組成物の調製は、バッチ式、連続式、または半連続式で行うことができる。

【0043】

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、これらの実施例は説明のみを目的として取り上げたものであり、決して本発明を制限することを意図したものではない。

40

【0044】

実施例

以下の実施例および比較例において、ポリマー A は、数平均分子量 5,300 のスチレン末端ブロックと数平均分子量 134,400 の水素化ブタジエン中間ブロックとを含みポリスチレン含有率が 13 重量%の選択的水素化トリブロックコポリマーと、数平均分子量 5300 のスチレンブロックと数平均分子量 67,200 の水素化ブタジエンブロックとを含みポリスチレン含有率が 13 重量%である選択的水素化ジブロックとの 70 重量% / 30 重量%混合物で構成される。ポリマー B は、数平均分子量 5,200 のスチレンエンドブロックと数平均分子量 130,600 の水素化ブタジエン中間ブロックとを含みポリ

50

スチレン含有率が13重量%の選択的水素化トリブロックコポリマーと、数平均分子量5,200のスチレンブロックと数平均分子量65,300の水素化ブタジエンブロックとを含みポリスチレン含有率が13重量%である選択的水素化ジブロックとの70重量%/30重量%混合物で構成される。ポリマーAおよびポリマーBは、第2級ブチルリチウム開始剤と二官能性脂肪族エステルカップリング剤とを使用してアニオン重合した後、2-エチルヘキサン酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウム触媒を使用して水素化を行うことで合成した。さらに、以下の材料を使用した：

【0045】

【表1】

一般成分	特定成分	説明
樹脂	REGALREZ 11260B	中間ブロック相溶性樹脂(スチレン系モノマーを使用して重合した選択的水素化樹脂)、182℃における溶融粘度 10 ⁴ ポアズ、Hercules 社より市販される
	REGALREZ 1139	中間ブロック相溶性樹脂(スチレン系モノマーを使用して重合した選択的水素化樹脂)、212℃における溶融粘度 10 ⁴ ポアズ、Hercules 社より市販される
	KRISTALEX 3085	末端ブロック相溶性樹脂、139℃における溶融粘度 10 ⁴ ポアズ、Hercules 社より市販される

【0046】

【表2】

一般成分	特定成分	説明
樹脂	PICCOLASTIC A75	末端ブロック相溶性樹脂、118℃における溶融粘度 10 ⁴ ポアズ、Hercules 社より市販される
ポリオレフィン	PETROTHENE NA601	低密度ポリエチレンポリオレフィン、メルトインデックス 2000g/10分(前述の通り)、Quantum Chemical Corp.社より市販される
	PETROTHENE NA605	低密度ポリエチレンポリオレフィン、メルトインデックス 4000g/10分(前述の通り)、Quantum Chemical Corp.社より市販される
	PROFLOW 1000	ポリプロピレンホモポリマー、メルトインデックス 2600g/10分(ASTM D1238 に準拠し 230℃、2.16kg で測定)、polyVISIONS 社より市販される

【0047】

【表3】

一般成分	特定成分	説明
ポリオレフィン	PROFLOW 3000	ポリプロピレンコポリマー、メルトインデックス 2600g/10 分 (ASTM D1238 に準拠し 230 °C、2.16kg で測定)、polyVISIONS, Inc. 社より市販される
可塑化用油	DRAKEOL 34	パラフィン系油、Penreco Company 社より市販される
酸化防止剤	IRGANOX 1010	ヒンダードフェノール、Ciba Geigy 社より市販される
	ETHANOX 330	第 1 級ヒンダードフェノール、Ethyl Corp. 社より市販される
スリッパ剤	CRODAMIDE ER	エルクアミトスリッパ剤、Croda Universal, Inc. 社より市販される
充填剤	VICRON 25-11	炭酸カルシウム充填剤、Specialty Minerals, Inc. 社より市販される

(KRISTALEX、PICCOLASTIC、IRGANOX、ETHANOX、CRODAMIDE、
および VICRON は商標である)

以下の各実施例の構成材料は乾式混合し、次にブラベンダーミキシングヘッドで 190 において 3 ~ 5 分間混合した。次に実施例試料をミキシングヘッドから取り出して、薄いシートに伸ばした。室温で 24 時間冷却した後、続いて各実施例について以下に詳細に示す方法によりボーレン・レオメーター (Bohlin Rheometer) (Bohlin Instruments, Inc. 社より市販される) を使用してレオロジー的測定を行うことで粘度試験を実施した。

【0048】

【表 4】

10

20

実施例 1

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリマー A	100	62.07
PETROTHENE NA601	31.94	19.82
REGALREZ 1139	27.07	16.8
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.82	1.13

実施例 2

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリマー A	100	62.07
PETROTHENE NA601	31.94	19.82
REGALREZ 11260B	27.07	16.8
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.82	1.13

10

参考例 3

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリマー A	100	74.62
PETROTHENE NA601	31.94	23.83
IRGANOX 1010	0.26	0.19
CRODAMIDE ER	1.82	1.36

20

実施例 4

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリマー A	100	62.07
PETROTHENE NA605	31.94	19.82
REGALREZ 11260B	27.07	16.8
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.82	1.13

参考例 5

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリマー A	100	74.62
PETROTHENE NA605	31.94	23.83
IRGANOX 1010	0.26	0.19
CRODAMIDE ER	1.82	1.36

30

【 0 0 4 9 】

【 表 5 】

実施例 6

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリアー A	100	54.85
PROFLOW 1000	31.94	17.52
REGALREZ 1139	27.07	14.85
VICRON 25-11	21.29	11.68
IRGANOX 1010	0.26	0.14
CRODAMIDE ER	1.82	1.0

実施例 7

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリアー A	100	58.22
PROFLOW 1000	31.94	18.6
REGALREZ 1139	27.07	15.76
VICRON 25-11	10.65	6.2
IRGANOX 1010	0.26	0.15
CRODAMIDE ER	1.82	1.06

10

実施例 8

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリアー A	100	62.07
PROFLOW 1000	31.94	19.82
REGALREZ 11260B	27.07	16.8
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.86	1.13

20

実施例 9

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ポリアー A	100	62.08
PROFLOW 1000	32	19.87
REGALREZ 1139	27	16.76
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.82	1.13

30

【 0 0 5 0 】

【 表 6 】

実施例 10

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ホリマー A	100	55.84
PROFLOW 1000	32	17.67
REGALREZ 1139	27	15.08
VICRON 25-11	18	10.05
IRGANOX 1010	0.26	0.15
CRODAMIDE ER	1.82	1.02

参考例 1 1

10

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ホリマー A	100	68
PETROTHENE NA601	37	25
DRAKEOL 34	10	7
IRGANOX 1010	0.2	0.1

参考例 1 2

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ホリマー A	100	68
PROFLOW 3000	37	25
DRAKEOL 34	10	7
IRGANOX 1010	0.2	0.1

20

実施例 13

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ホリマー A	100	63
PETROTHENE NA601	47.6	30
REGALREZ 11260B	11	7
IRGANOX 1010	0.2	0.1

比較例比較例 1

30

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ホリマー A	100	62.07
PETROTHENE NA605	31.94	19.82
KRISTALEX 3085	27.07	16.8
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.82	1.13

比較例 2

<u>成分</u>	<u>phr</u>	<u>重量%</u>
ホリマー A	100	62.07
PETROTHENE NA601	31.94	19.82
PICCOLASTIC A75	27.07	16.8
IRGANOX 1010	0.26	0.16
CRODAMIDE ER	1.82	1.13

40

レオロジー的測定

作製した実施例の粘度特性を調べるために、以下の試験を行った。試験する各実施例について、直径 1 インチ (2 . 5 4 c m) の円形試験片 (以下、ディスクと呼ぶ) を作製した実施例から切り取った。各ディスクは厚さが 0 . 0 1 ~ 0 . 0 0 5 インチ (0 . 2 5 ~ 0 . 1 3 m m) であった。ポーレン・レオメーターは一定温度 1 9 0 で周波数掃引を行うように設定した。レオメーターをプレート / プレート配置に設定し、 1 9 0 に予備加

50

熱した。振動プログラムを選択し、振幅 100 % を選択した。周波数はヘルツで測定し：0.01、0.04、0.08、0.1、0.5、1.5、5、および 10 を含んだ（これらの周波数をラジアン / 秒 (R / S) に変換すると、0.06 ラジアン / 秒 (R / S)、0.25 R / S、0.5 R / S、0.63 R / S、3.14 R / S、6.28 R / S、31.4 R / S、または 62.8 R / S に対応する）。レオメーターのプレートを 0 に設定した。試験を行う試料のディスクをレオメーターに取り付け、試料温度が 190 になるようにした。間隙が 1.1 mm になるまでディスクを圧縮した。スパチュラで過剰分を取り除いた。ディスクがプレートの間からわずかにふくらむまでさらにディスクを圧縮した。最終的な間隙をコンピューターに入力し、試料室を 190 に到達させた。次に上部プレート軸を開放して、測定を開始した。測定終了後、周波数測定値を、ヘルツから秒の逆数 (R / S) に変換した。粘度測定結果をパスカル秒 (Pa · s) で記録し、これは以下の表 1 に見ることができる。

【 0 0 5 1 】

【表 7】

表 1

実施例 1		実施例 2		参考例 3		実施例 4	
R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s
0.06	880	0.06	1200	0.06	2100	0.06	420
0.25	830	0.25	1100	0.25	1900	0.25	410
0.5	810	0.5	1100	0.5	1700	0.5	410
0.63	810	0.63	1100	0.63	1700	0.63	400
3.14	720	3.14	1000	3.14	260	3.14	400
6.28	690	6.28	1000	6.28	46	6.28	400
31.4	460	31.4	720	31.4	5.4	31.4	370
		62.8	560	62.8	4.4	62.8	210
参考例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8	
R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s
0.06	2500	0.06	3300	0.06	2800	0.06	1200
0.25	2500	0.25	2500	0.25	2100	0.25	1100
0.5	2400	0.5	2200	0.5	1800	0.5	940
0.63	2300	0.63	2100	0.63	1800	0.63	890
3.14	1700	3.14	1500	3.14	1300	3.14	690
6.28	1500	6.28	1300	6.28	1000	6.28	660
31.4	710			31.4	110	31.4	430
62.8	37			62.8	41	62.8	210

【 0 0 5 2 】

【表 8】

表 1 (続き)

実施例 9		実施例 10		参考例 11		参考例 12	
R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s
0.06	3200	0.06	3100	0.06	1400	0.06	4000
0.25	2400	0.25	2400	0.25	1400	0.25	3000
0.5	2000	0.5	2000	0.5	1300	0.5	2600
0.63	1900	0.63	1900	0.63	1300	0.63	2500
3.14	1300	3.14	1400	3.14	1100	3.14	1700
6.28	1100	6.28	1200	6.28	930	6.28	1400
				31.4	210	31.4	960
				62.8	130	62.8	260
実施例 13		比較例 1		比較例 2			
R/S	Pa.s	R/S	Pa.s	R/S	Pa.s		
0.06	1200	0.06	3500	0.06	25000		
0.25	1100	0.25	3100	0.25	8300		
0.5	1100	0.5	2700	0.5	4900		
0.63	1000	0.63	2500	0.63	4100		
3.14	900	3.14	1400	3.14	1500		
6.28	820	6.28	1100	6.28	1200		
31.4	580			31.4	13		
62.8	440			62.8	0.98		

上記結果から明らかなように、本発明の実施例の $R/S = 0.06$ における粘度測定値 (単位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$) は、比較例の結果よりもほとんどすべて低くなっている。低粘度であるということは、本発明の組成物を低剪断加工において好適に使用できることを示している。低剪断速度と関連した低粘度が、低剪断加工に使用する材料に必要である。組成物をうまく低剪断加工で使用することは、組成物の粒子を互いに溶解して連続層にする (すなわち、空隙およびピンホールを含まない) 低剪断加工によって製造される最終製品を得るために考慮されることである。

【0053】

低剪断加工試験

後述の低剪断加工試験を以下のサンプルを使用して実施した：

実施例 14

【0054】

【表 9】

実施例 14

成分	phr	重量%
ポリマ-A	100	62.91
PETROTHENE NA601	31.7	19.94
REGALREZ 1126	27.06	17.02
ETHANOX 330	0.2	0.13

この実施例を、組成物を低温粉碎して粒径約 $1000 \mu\text{m}$ の粉末にしたことを除けば前述の方法と同様にして調製した。低温粉碎は *Mikso Pulverizer Cryogenic Mill* を使用しておこなった。試料をチャンバーに供給し、 10 ポンド/時 (4.5 kg/時) の供給速度の液体窒素にさらした。材料を 20 メッシュ (0.03

インチ；0.84 mm)のふるいに強制的に通して粉末にした。

【0055】

実施例15

【0056】

【表10】

実施例15

成分	Phr	重量%
ポリマーA	100	54.8
PETROTHENE NA601	31.9	17.5
REGALREZ 1126	27.1	14.8
VICRON 25-11	21.3	11.7
IRGANOX 1010	0.26	0.14
CRODAMIDE ER	1.82	1.0

10

この実施例を、組成物をBaker Perkins押出機で押出成形して粒径約0.02~0.05インチ(0.5mm~1.3mm)の粉末を有するマイクロペレットにしたことを除けば前述の方法と同様にして調製した。これは、マイクロペレット製造用に特に製造されたダイを使用した標準型配合機で行った。ダイの穴は直径0.02インチ(0.5mm)であり、非常に細いストランドが得られ、これを切断してマイクロペレットにする。

20

【0057】

比較例3

この実施例は、最終組成物を粒径約0.25インチ(6.4mm)のペレットにしたことを除けば上述の実施例14と同じ処方である。

【0058】

流動床浸漬

流動床工程のために、上方を空気が通過する流動床に使用する粉末を配置する。この結果、粉末は流動状態に保たれる。目的物をコーティングするために、目的物を粉末の融点よりも高温に加熱し、流動床に浸漬する。粉末が溶融して加熱した目的物に付着し、連続的な皮膜を形成する。次に浸漬した目的物をコーティング層の融点とほぼ同じ温度に設定したオープンに入れて後硬化させる。後硬化の後、浸漬した目的物は空气中または水中で冷却することができる。

30

【0059】

ある量の実施例14(配合粉末)に、1%のAEROSIL(ヒュームドシリカ)を加えた。次にこの粉末を60メッシュ(0.25mm)のふるいにかけて250μm未満の粒子を集めた。ふるいにかけた部分(250μm未満)を小型流動床ユニットに入れて、試料に空気を吹き込んで流動状態にした。5つのアルミニウム板をオープンで325に15分間加熱した。板を一度に取り出して、流動床内部で激しく動く粉末にすばやく浸漬した(タイミングについては以下に示す)。次に浸漬した板を以下に詳述する条件でオープン内で後硬化させた。

40

【0060】

化合物はアルミニウム板に強固に接着したため、皮膜を剥離することは非常に困難であった。より具体的に述べると、板1は、30秒間浸漬の後、325で2分間後硬化させた。皮膜は非常に厚く少し黄ばんでいた。板2は、10秒間浸漬の後、1.5分間後硬化させた。皮膜は厚さ35~40ミル(0.89~1.02mm)となり少し黄ばんでいた。内面は滑らかであったが、外面は非常に粗かった。板3は、1秒間浸漬の後、1分間後硬化させた。皮膜は厚さ12~15ミル(0.30~0.38mm)となり、ピンホールは見られなかった。内面は滑らかであったが、外面はわずかに粗かった。

【0061】

これらの結果から、実施例は、流動床浸漬を使用する工業的用途(すなわち、外科手術用

50

手袋の製造)に要求されるような連続皮膜を形成できることが分かる。

【0062】

回転成形

ある量の実施例14に1%のAEROSIL(ヒュームドシリカ)を加え、次に16メッシュ(1.19mm)のふるいにかけて、1190 μ m未満の粒径の粒子を分離した。ふるい分けした部分を、三次元八角形アルミニウム型を使用して、Ferry Industries Rotospeed Express回転成型機で加工した。実施例14の所定の量を型半体に加えた。型を閉じてオープン内で二軸回転させた。樹脂は熔融し型の内面にコーティング層を形成した。次に型をオープンから取りだして冷却した。型を開いて、得られた中空の部品を取り出し、検査を行った。使用した条件は次の通りであった：

【0063】

【表11】

	加熱		冷却
オープン温度	600°F(316°F)	ファン遅延時間	2分
オープン時間	30分	ファン時間1	7分
アーム速度	4 RPM	スプレー時間1	1分
プレート速度	1 RPM	ファン時間2	3分
反転時間	3分	ミスト時間1	1分
全オープン時間	30分	ファン時間3	3分
低ガス時間	30分	ファン時間4	3分
		低ガス時間	20分

結果から気泡が存在することが分かった。粉末は型を均一にコーティングせず、そのため厚い部分とコーティングされなかった部分が生じた。成形部品はアルミニウム型に固着し、取り除くことができなかった。今回の運転に関していくつかの問題があるが、総合的な運転の結果から、運転条件および型の種類を最適化すればこの配合物で回転成形を行うことができることが示された。固着の問題は、SILVERSTONE(SILVERSTONEは商標である)などの離型コーティング剤を使用することで克服することができる。不均一なコーティングの問題は、回転成型機のパラメーターを修正することによって解決可能である。

【0064】

スラッシュ成形

スラッシュ成形では、作製する目的物の型を、使用する材料を熔融させることができる温度に予備加熱する。次に型に所望の材料を充填し、型内部で皮膜が形成されると、過剰の材料を排出する。型を後加熱工程にかけて、皮膜の形成を完了させる。次に型を空気または水中で冷却し、成形部品を取り出す。

【0065】

スラッシュ成形の試験のために、実施例15(マイクロペレット)のある量をふるいにかけて、以下の分級物を得た：

分級物1 - 14メッシュを超える(1410 μ m以上)

分級物2 - 14メッシュ未満で18メッシュを超える(1399~1000 μ m)

分級物3 - 18メッシュ未満で25メッシュを超える(999~710 μ m)

分級物4 - 25メッシュ未満(710 μ m未満)

次に、各分級物を以下のように処理した：オープンを340に設定し；SILVERSTONEをコーティングしたマフィン缶をそのオープンに15分間入れ；マフィン缶を取り出して、側面にマイクロペレットの試料をすばやくコーティングし、次に缶をひっくり返して過剰の試料を除去し；次にコーティングした缶をオープンに入れて後述するように後硬化させ；缶を取り出して冷水の入ったバケツに入れて急冷し皮膜を形成させた。結果を示すと：

A. マイクロペレット全体の分級物 - 後硬化1分間。皮膜は極度のレース状であり、ほと

んど不連続であった。

B．マイクロペレット分級物 1 - 後硬化 1 分間。皮膜はかなりレース状となり、ペレットはほとんど連続しなかった。

C．マイクロペレット分級物 2 - 後硬化 4 5 秒間。皮膜はかなりレース状となり、ペレットはほとんど不連続であった。

D．マイクロペレット分級物 3 - 後硬化 4 5 秒間。皮膜はレース状で、一部の粒子は連続となったが、一部のペレットは融解しなかった。

E．マイクロペレット分級物 4 - 後硬化 1 分間。皮膜は一部穴が生じ、ペレットは一部連続となった。

F．マイクロペレット 1 / 2 分級物 3 + 1 / 2 分級物 4 - 後硬化 1 分間。皮膜には一部穴が生じ、ほぼ連続となった。

G．マイクロペレット分級物 3 - 後硬化 1 . 5 分間。皮膜にほとんど穴はなく、連続性も良好であった。

H．マイクロペレット 1 / 2 分級物 3 + 1 / 2 分級物 4 - 後硬化 2 分間。皮膜にほとんど穴はなく、連続性も良好であったが、分解による臭いがあり、黄変した。

I．マイクロペレット 1 / 2 分級物 3 + 1 / 2 分級物 4 - 後硬化 1 . 5 分間。皮膜にほとんど穴はなく、連続性も良好で、分解の兆候も見られなかった。

J．マイクロペレット分級物 3 - 後硬化は 1 . 5 分間だが、後硬化前に通常よりも長時間ペレットを放置した。皮膜にほとんど穴はなく、連続性も良好であったが、一部のペレットは融解せずに内面底部に残った。

【 0 0 6 6 】

全体的な結果は、適切な粒径を選択し手順の要素を最適化することで、使用した実施例は滑らかで連続的な皮膜を形成できることを示している。

【 0 0 6 7 】

融着

この方法は、所望の皮膜を形成する温度に依存する。形成された皮膜が、その内部で皮膜が形成される部品（または型）と接着したままであるようなほとんどの用途に使用され、例えばジャーまたはピンのふたのシールなどに使用される。粉末またはマイクロペレットを、部品（または型）の内部の所望の位置に配置する。次に滑らかで連続的な皮膜が形成されるまで、材料を入れた部品を熱または赤外光にさらす。その後、部品を取り出して冷却する。

【 0 0 6 8 】

この方法を行うため、実施例 1 4（粉末）のある量を 6 0 メッシュ（0 . 2 5 mm）のふるいにかけた。実施例 1 4 以外に、実施例 1 5（マイクロペレット）のふるいにかけなかったものと以下の分級物にふるいをかけたものを使用した：分級物 2 - 1 4 メッシュ未満で 1 8 メッシュを超える（1 3 9 9 ~ 1 0 0 0 μ m）；および分級物 3 - 1 8 メッシュ未満で 2 5 メッシュを超える（9 9 9 ~ 7 1 0 μ m）。比較例 3 も使用した。

【 0 0 6 9 】

未加熱の直径 2 . 5 インチ（6 . 4 cm）円形アルミニウム皿に、端面のみに沿うか、あるいは皿底面全体を覆うかの 2 つの方法のうちの一方の方法で上述の試料のそれぞれを加えた。さらに、4 0 0 ° F（2 0 4 ）に設定したプレス機に加圧なしの状態で置くか、赤外ランプ下に置くかの 2 つの方法のいずれかによって実施例を硬化させた。実験の詳細および得られた結果について以下にまとめる：

比較例 3（ペレット）

a．皿の端面を覆い、赤外ランプで硬化 - ペレットは 7 分後に融解し、皿の端面に滑らかな環を形成した。

b．皿の端面を覆い、4 0 0 ° F（2 0 4 ）のプレス機で硬化 - ペレットは 3 . 5 分後に融解し、皿の端面に滑らかな環を形成した。

c．皿の底部を完全に覆い、4 0 0 ° F（2 0 4 ）のプレス機で硬化 - ペレットは 4 分後に融解した。皮膜に気泡または空隙はなかったが、ペレットの融着したラインははっきり

り分かった。

【 0 0 7 0 】

実施例 1 4 (粉末のふるい分け分級物)

a . 皿の端面を覆い、赤外ランプで硬化 - 粉末は 4 分後に融解した。皮膜にはある程度気泡が含まれ、粒子の重なりが不十分であることを示している。

b . 皿の底面を覆い、4 0 0 ° F (2 0 4) のプレス機で硬化 - 4 分後、試料を取り出した。皮膜はほとんど全面が白く、これは粉末の融解が不十分であることを示している。

c . 皿の底面を覆い、4 0 0 ° F (2 0 4) のプレス機で硬化 - 4 分後、試料を取り出して、表面におもりを載せて、皮膜を加圧した。皮膜は透明で滑らかであり、気泡は非常にわずかであった。

10

【 0 0 7 1 】

実施例 1 5

この実施例で説明する実験の場合、配合物が V I C R O N 2 5 - 1 1 (炭酸カルシウム) を含有するため皮膜が不透明となるので気泡の存在を確認することは不可能であった。

【 0 0 7 2 】

ふるい分けしていないマイクロペレット

a . 皿の端面を覆い、赤外ランプで硬化 - マイクロペレットは 4 分後に融解した。マイクロペレットの大きさが不均一であるので皮膜は非常に輪郭が不規則であったが、表面は滑らかであった。

b . 皿の端面を覆い、4 0 0 ° F のプレス機で硬化 - マイクロペレットは 4 分後に融解した。マイクロペレットの大きさが不均一であるので皮膜は非常に輪郭が不規則であったが、表面は滑らかであった。

20

【 0 0 7 3 】

< 1 4 メッシュおよび > 1 8 メッシュでふるい分けしたマイクロペレット

a . 皿の端面を覆い、赤外ランプで硬化 - マイクロペレットは 4 分後に融解した。マイクロペレットの大きさが不均一であるので皮膜は少し輪郭が不規則であったが、表面は滑らかであった。

b . 皿の端面を覆い、4 0 0 ° F のプレス機で硬化 - マイクロペレットは 4 分後に融解した。マイクロペレットの大きさが不均一であるので皮膜は少し輪郭が不規則であったが、表面は滑らかであった。

30

【 0 0 7 4 】

< 1 8 メッシュおよび > 2 5 メッシュでふるい分けしたマイクロペレット

a . 皿の端面を覆い、赤外ランプで硬化 - マイクロペレットは 4 分後に融解した。マイクロペレットの大きさが不均一であるので皮膜はわずかに輪郭が不規則であったが、表面は滑らかであった。

b . 皿の端面を覆い、4 0 0 ° F のプレス機で硬化 - マイクロペレットは 4 分後に融解した。マイクロペレットの大きさが不均一であるので皮膜はわずかに輪郭が不規則であったが、表面は滑らかであった。

【 0 0 7 5 】

これらの結果は、適切な粒径を選択し手順の要素を最適化すると、実施例は滑らかで連続的な層を形成できることを示している。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ミクシエル, ピーター

ベルギー国、ルーバン - ラ - ヌーブ、ベー - 1 3 4 8 ・オティニー、アブニユ・ジヤン・モネ・1

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 6 9 2 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L9/00, C08L25/10, C08L53/02