

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5770416号
(P5770416)

(45) 発行日 平成27年8月26日 (2015. 8. 26)

(24) 登録日 平成27年7月3日 (2015. 7. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 31/04 (2006. 01)

C O 8 L 31/04 D

C O 8 L 67/00 (2006. 01)

C O 8 L 67/00

C O 8 K 5/14 (2006. 01)

C O 8 K 5/14

C O 8 J 3/24 (2006. 01)

C O 8 J 3/24 C E R Z

C O 8 J 3/20 (2006. 01)

C O 8 J 3/24 C F D

請求項の数 19 外国語出願 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-49267 (P2009-49267)
 (22) 出願日 平成21年3月3日 (2009. 3. 3)
 (65) 公開番号 特開2009-209370 (P2009-209370A)
 (43) 公開日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)
 審査請求日 平成24年1月12日 (2012. 1. 12)
 (31) 優先権主張番号 102008012516. 4
 (32) 優先日 平成20年3月4日 (2008. 3. 4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 505422707
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ
 ーハー
 ドイツ・5 0 5 6 9・ケルン・ケネディブ
 ラッツ・1
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋性組成物、その架橋性組成物から得られる熱可塑性エラストマー及びそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 成分 A である熱可塑性エラストマーとして、ポリマーの主鎖にエステル基 (- C (= O) - O -) によって連結されたモノマー単位を有する少なくとも 1 つのコポリエステル 5 ~ 9 0 質量 %、

b) 成分 B として、4 0 質量 % 以上の酢酸ビニル含有率を有する少なくとも 1 つの - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体 1 0 ~ 9 5 質量 %、

c) 成分 C として、0 ~ 3 0 質量 % のフィラー材、可塑剤、添加剤及び / または追加物、
 を含み、成分 A、B 及び C 全体で 1 0 0 質量 % であり、ならびに

d) 成分 D として、 - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体 1 0 0 質量部当たり 0 . 1 ~ 1 5 質量部 (p h r) の、フリーラジカル架橋開始剤としての少なくとも 1 つの過酸化物、及び、

e) 成分 F として、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、もしくはオキサゾリン基で官能化された、主ポリマー鎖として - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体をベースとする共重合体から選択される少なくとも 1 つの相溶化剤、を含む架橋性組成物。

【請求項 2】

前記相溶化剤が、 - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の主鎖への、 - エチレン系不飽和モノ - 及び / またはジカルボン酸またはそれらの誘導体のグラフト化により得られる

共重合体である、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 3】

共重合体の形態の前記コポリエステルが、

- (i) 少なくとも 1 つのポリ (アルキレンオキシド) グリコール、及び / または
 - (i i) 脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸、及び / または
 - (i i i) 非水素化もしくは水素化ポリアルカジエンブロック及び 2 つのポリアルキレンオキシドブロックを含むトリブロック共重合体、及び / または
 - (i v) 脂肪族カーボネート、あるいは、脂肪族カーボネート、並びに脂肪族ジオール及び脂肪族カルボン酸、またはラクトン
- をベースとするソフトブロック (Y) と結合した、脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸をベースとするハードブロック (X) からなるマルチブロックコポリエステルであり、ここで、ブロック (X) と (Y) との結合が二官能性化合物によって生じていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

前記コポリエステルが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された脂肪族ジオールと、フタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸からなる群から選択された芳香族ジカルボン酸とをベースとするハードブロック (X)、ならびに $C_2 \sim C_{10}$ ポリ (アルキレンオキシド) グリコールからなる少なくとも 1 つのポリ (アルキレンオキシド) グリコールをベースとするソフトブロック (Y) からなるマルチブロックコポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記コポリエステルにおいて、前記脂肪族ジオールがブチレングリコールであり、前記芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、前記 $C_2 \sim C_{10}$ ポリ (アルキレンオキシド) グリコールが、ポリ (エチレンオキシド) グリコール、ポリ (プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (ブチレンオキシド) グリコール、ポリ (ヘキサメチレンオキシド) グリコールからなる少なくとも 1 つのポリ (アルキレンオキシド) グリコール、またはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる共重合体である、請求項 4 に記載の組成物。

30

【請求項 6】

前記 - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体がエチレン - 酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記過酸化物として 175 以上の架橋温度を有する過酸化物が使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

成分 E として少なくとも 1 つの共架橋剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記共架橋剤が、トリアリルイソシアヌレート、N, N' - m - フェニレンジマレイミド、トリアリルシアヌレート、液体ポリブタジエン、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、N - メチル - N, N' - m - フェニレンジマレイミド、ジビニルベンゼン、多官能性メタクリレートモノマー、及び多官能性ビニルモノマーからなる群、または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、酪酸ビニル、及びステアリン酸ビニルからなる群から選択され、あるいは前記共架橋剤がトリアリルイソシアヌレートである、請求項 8 に記載の組成物。

40

【請求項 10】

組成物中に存在する量で、成分 A、B、C、D、及び F、あるいは成分 A、B、C、D、

50

E 及び F を混合することによる請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 1 1】

成分 B がまず、成分 A の最も高い融点または軟化点より低温で、成分 D と、あるいは組成物が成分 E を含む場合には D 及び E と混合され、そして得られた混合物が次に、成分 A の最も高い融点または軟化点より高温に加熱された成分 A 含有混合物であって、成分 F を含み、組成物が成分 C を含む場合にはさらに成分 C を含む混合物と混ぜ合わせられることを特徴とする請求項 1 0 に記載の製造方法。

【請求項 1 2】

成分 A の最も高い融点または軟化点より高い温度で、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物、または請求項 1 0 又は 1 1 に記載の製造方法に従って調製された組成物を架橋することを含む熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物の架橋により得られる熱可塑性エラストマー。

【請求項 1 4】

a) 成分 A' である熱可塑性エラストマーとして、少なくとも 1 つのコポリエステル 5 ~ 90 質量%、
b) 成分 B' として、40 質量%以上の酢酸ビニル含有率を有する、フリーラジカル架橋開始剤としての少なくとも 1 つの過酸化物によって架橋された、少なくとも 1 つの - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体 10 ~ 95 質量%、
c) 成分 C として、0 ~ 30 質量%のフィラー材、可塑剤、添加剤及び/または追加物を含み、成分 A、B 及び C 全体で 100 質量%であり、さらに
e) 成分 F として、カルボキシ基、カルボニル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、もしくはオキサゾリン基で官能化された、主ポリマー鎖として - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体をベースとする共重合体からなる群から選択される少なくとも 1 つの相溶化剤

を含む熱可塑性エラストマー。

【請求項 1 5】

前記相溶化剤が、- オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の主鎖への、- エチレン系不飽和モノ- 及び/またはジカルボン酸またはそれらの誘導体のグラフト化により得られる共重合体である、請求項 1 4 に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項 1 6】

熱可塑性エラストマーの製造のための請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 1 7】

成形品、ホットメルト接着剤、もしくはフォイルの製造のための、またはプラスチック - ゴム共押出のための、または共射出成形のための請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマーの使用。

【請求項 1 8】

前記成形品が、駆動ベルト、ガスケット、スリーブ、ホース、膜、ダンパー、異形材、及びケーブル・シースからなる群から選択される、請求項 1 7 に記載の熱可塑性エラストマーの使用。

【請求項 1 9】

請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマーを含む、成形品、ケーブル・シース、ホットメルト接着剤、またはフォイル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋開始剤としての過酸化物を含む、熱可塑性エラストマーとしてのコポリエステル及び、40 質量%以上の酢酸ビニル含有率を有する - オレフィン - 酢酸ビニ

10

20

30

40

50

ル共重合体とに基づいている架橋性組成物に関する。本発明は、さらには、本発明に係る架橋性組成物の調製、熱可塑性エラストマーを調製するための本発明に係る架橋性組成物の使用、本発明の熱可塑性エラストマーを生成するための本発明に係る組成物の架橋方法、ならびにまた本発明の熱可塑性エラストマーそれ自体、及び成形品の製造のためのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチック技術では、3つの重要な種類の材料、すなわち熱可塑性物質、エラストマー及び熱硬化性物質の間で従来から区別されている。ここ数年、さらなる種類の材料、熱可塑性エラストマーが新たな用途を絶えず見いだしてきた。熱可塑性エラストマーは、熱可塑性物質の加工特性とエラストマーの使用特性とを兼ね備えている。当業者は、これら熱可塑性エラストマーの様々な種類を把握している。2つの主要な種類、すなわちブロック共重合体（また、マルチブロック共重合体）とエラストマーアロイとの間で区別することができる。

10

【0003】

ブロック共重合体は、ハード相と、ソフト弾性相とからなる。ソフト相は大部分がマトリックスを形成する一方で、ハード相は、架橋／強化フィラーの機能を果たす分散相を提供する。架橋領域は、ハードセグメント間の物理的結合により形成される。それらの使用温度内で、ハードセグメントの転移温度が使用温度より著しく高く、ソフトセグメントの転位温度が使用温度より著しく低く、且つ混合物中の割合がまた互いに正しい比を有する限り、ブロック共重合体は架橋エラストマーのように挙動する。

20

【0004】

エラストマーアロイは、熱可塑性物質部分とエラストマー部分とを含むポリマーブレンドである。それらは、出発成分を激しく混合することにより調製され、これに架橋剤を添加してもよい。ソフト相が（ある程度）架橋される場合、用いられる用語は、熱可塑性加硫物（TPE-V）である。ソフト相が架橋されなかった場合、用いられる用語はTPE-Oである。

【0005】

本発明は、TPE-Vタイプの熱可塑性エラストマーに関する。本明細書中で使用される熱可塑性樹脂は、熱可塑性エラストマーとして少なくとも1つのコポリエステルを含む。

30

【0006】

コポリエステルを有するTPE-Vは従来から知られている。

【0007】

特許文献1は、4g/10分～<20g/10分の溶融流量速度を有する、20～95質量%のポリエステル（A）と、ゴム（B）が動的に架橋された、アクリレートゴム（B1）、水素化ニトリルゴム（B2）及びポリエーテルゴム（B3）から選択された80～5質量%の少なくとも1つのゴム（B）とを有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。特許文献1による熱可塑性エラストマーは、特許文献1によれば、良好な引張強度特性、低い圧縮永久歪み及び秀でた疲労特性を特色とすることを意図している。実施例より、特許文献1の成分からなる、有利な特性を有する熱可塑性エラストマーを得るために、特にポリエステル（A）の溶融流動速度が極めて重要であることが明らかである。特許文献1は、ゴム成分として、40質量%以上の酢酸ビニル含有率の特有の - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体を含む熱可塑性エラストマーを開示していない。

40

【0008】

特許文献2は、100以上で溶融する20～99質量部の熱可塑性マルチブロックコポリエステルエラストマーと、1～80質量部のポリアクリレートエラストマーとを含む熱可塑性組成物に関する。特許文献2による組成物は、油中で低い程度の膨潤を有するソフトでエラストメリックな熱可塑性材料であることを意図している。特許文献2は、40質量%以上の酢酸ビニル含有率の - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体を含む熱可塑性エ

50

ラストマーについて開示していない。

【0009】

特許文献3は、(I)ポリカーボネート、ポリスチレン・アクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリオキシメチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド及びポリ塩化ビニルからなる群から選択された5～60質量%の1つ以上の熱可塑性物質、及び(I I)エチレン及びビニルエステルモノマーのポリエチレン系不飽和モノマーとのエマルジョン重合及び、適切な場合、それに続くグラフト共重合によって得られる、40～95質量%の架橋エチレン・酢酸ビニル共重合体を含む熱可塑性エラストマー組成物に関する。特許文献3による熱可塑性エラストマー組成物の利点は、特許文献3の開示によれば、さらなる架橋工程、及び/または粉碎工程もなしに、熱機械的混合によって製造される熱可塑性エラストマーが提供され、そしてこれらが比較的高温で、熱機械的に安定で、はっきりしたエラストマー相構造、及び改善された弾性特性を有する良好な機械的特性を備えることである。特許文献3は、使用される熱可塑性物質の存在下に - オレフィン・酢酸ビニル共重合体が動的に架橋させられる熱可塑性エラストマーについて言及していない。特許文献3によれば、動的架橋が特異的に回避されることを意図している。

10

【0010】

特許文献4は、(i)少なくとも1種の熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む、30～90質量部の熱可塑性樹脂材料と、(i i)エチレン成分を含有するゴムを含む、10～70質量部のゴム材料と、を包含する熱可塑性エラストマー組成物に関する。この熱可塑性コポリエステルエラストマーはハードセグメント及びソフトセグメントを有し、ハードセグメント中のポリオール部分に対するソフトセグメント中のポリオール部分のモル比は1:1.5～4.0未満である。特許文献4による熱可塑性エラストマー組成物は、向上した可撓性、向上した圧縮永久歪み及び向上した低温特性の、熱可塑性エラストマー組成物の優れた機械的特性、耐熱性及び耐油性の低下が全くないジョイントスリーブ(joint-sleeve)に好適であることを意図している。この熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン成分を含むゴムとして、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム、エチレン・アクリレート共重合体ゴム、エチレン・アクリル酸エチル共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレンまたはエチレン・酢酸ビニル共重合体ゴム(EVA)を含むことができる。ゴム材料は、特許文献4によれば、非架橋、または少なくとも部分的に架橋された材料であってよい。特許文献4は、ゴム混合物としてEVAと、テレフタル酸ジメチル、1,4-ブタンジオール及びポリテトラメチレングリコールから成る熱可塑性コポリエステルエラストマーと、を含む熱可塑性エラストマーの例を開示している。この混合物は、40質量部の割合でゴム混合物と、60質量部の割合で熱可塑性コポリエステルエラストマーとを含む。そのゴム混合物は、(ゴム混合物100質量部を基準として)0.5質量部の硫黄粉末を使用して架橋した。特許文献4は、コポリエステルと共に、40質量%以上の酢酸ビニル含有率の - オレフィン・酢酸ビニル共重合体を包含し、さらに少なくとも1つの過酸化物がフリーラジカル架橋開始剤として存在し、且つコポリエステル(熱可塑性ポリマー)の割合が5～50質量%である組成物について開示していない。

20

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1 7 6 7 5 7 7 A 1号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0 3 2 7 0 1 0 A 2号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第4 4 2 5 9 4 4 A 1号明細書

【特許文献4】独国特許出願公開第1 0 0 1 7 1 4 9 A 1号明細書

【特許文献5】国際公開第0 1 / 0 4 1 7 4号パンフレット

【特許文献6】米国特許第5, 9 1 4, 3 8 6号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0 3 4 1 4 9 9 A号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第0 5 1 0 4 7 8 A号明細書

50

【特許文献 9】独国特許出願公開第 3 8 2 5 4 5 0 号明細書

【特許文献 10】独国特許第 4 1 2 3 9 6 3 号明細書

【特許文献 11】欧州特許出願公開第 1 8 0 1 1 6 2 A 1 号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献 1】ポリマー科学工学事典 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第 12 巻、1988 年、75 ページ ff

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0013】

本発明の目的は、先行技術で公知の熱可塑性エラストマーを踏まえて、ゴムのような特性側面を有する熱可塑性エラストマーを提供することである。これは、本発明の意図するところが非常に良好な回復性、良好な引張永久歪み、良好な圧縮永久歪み、非常に良好な耐熱性値及び耐溶剤性値、ならびに低い範囲の硬度 (ショア (Shore) 硬度 A) を有する、熱可塑性エラストマー及び熱可塑性エラストマーの製造のための組成物を提供することであることを意味する。熱可塑性エラストマーは、押出、射出成形、及びまたブロー成形などの、任意の所望の加工技法によって加工できることを意図される。

【0014】

今まで公知の熱可塑性エラストマーのどれも、耐溶剤性及び耐熱性と一緒に低い硬度、良好な弾性特性、及び速い回復を含む特性の組み合わせを達成することができない。今まで公知の熱可塑性エラストマーは、優れた弾性特性または良好な耐熱性値を、しかし不満足な耐溶剤性値 (特に長期耐溶剤性値) で達成することができるか、或いは、良好な耐溶剤性を、しかし不満足な耐熱性値で達成できるかのどちらかである。TPE-A (ポリエーテルアミド)、TPE-E (ポリエーテルエステル) 及び TPE-U (TPU、ポリウレタン) などの、高い耐熱性値及び良好な耐溶剤性値を有する熱可塑性エラストマーは、(高い) ショア D 硬度範囲での、高価格セグメントでの用途向けのために利用可能であり、中程度の弾性特性を有する。熱可塑性エラストマー (熱可塑性加硫物) の種類、TPE-V で今まで公知の材料のどれもこれまで、上述の要件側面に適合することができなかった。

20

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

本目的は、

a) 熱可塑性エラストマーとして、成分 A として 5 ~ 90 質量%、好ましくは 8 ~ 85 質量%、特に好ましくは 10 ~ 80 質量%、非常に特に好ましくは 10 ~ 40 質量%、非常に特に好ましいことには 10 ~ 30 未満質量%の少なくとも 1 つのコポリエステルと、

b) 成分 B として、10 ~ 95 質量%、好ましくは 14.5 ~ 91.5 質量%、特に好ましくは 19.5 ~ 89.5 質量%、非常に特に好ましくは 40 ~ 89.5 質量%、非常に特に好ましいことには 55 超 ~ 85 質量%の、40 質量%以上、好ましくは 50 質量%以上の酢酸ビニル含有率を有する少なくとも 1 つの - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体と、

40

c) 成分 C として、0 ~ 30 質量%、好ましくは 0.5 ~ 28 質量%、特に好ましくは 0.5 ~ 25 質量%、非常に特に好ましくは 0.5 ~ 20 質量%、非常に特に好ましいことには 5 ~ 15 質量%のフィラー材、可塑剤、添加剤及び/または追加物とを含み、成分 A、B 及び C 全体で 100 質量%であり、ならびに

d) 成分 D として、- オレフィン - 酢酸ビニル共重合体 100 質量部当たり 0.1 ~ 1.5 質量部 (phr)、好ましくは 0.2 ~ 1.0 phr、特に好ましくは 0.5 ~ 0.7 phr の、フリーラジカル架橋開始剤とする少なくとも 1 つの過酸化物を含有する架橋性組成物の提供によって達成される。

【0016】

50

本発明の組成物は、優れた耐熱性及び優れた耐溶剤性のみならず、広範囲の硬度と共に、特にまた非常に良好な弾性特性を特色とする熱可塑性エラストマーの製造に好適である。

【0017】

本発明の特に好適な組成物は、例えば、エンジンオイル中24時間保管時に15%未満膨潤、150 での熱風中168時間保管後に引張歪み特性の変化なし、及び60~90 S h Aの硬度範囲(ショアA硬度)を有する(好適な試験方法は下の実施例で述べられる)。

【0018】

特に本組成物はこれを、40質量%以上、好ましくは50質量%以上の高い酢酸ビニル含有率を有する - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体が成分Bとして使用され、そして架橋開始剤として過酸化物を用いて動的に架橋されるので達成する。

【0019】

本発明の組成物から製造される熱可塑性エラストマーは、押出、もしくは射出成形を用いて、あるいはブロー成形を用いて加工することができる。

【0020】

成分A：熱可塑性エラストマーとしての少なくとも1つのコポリエステル

本発明の架橋性組成物中の熱可塑性エラストマーの使用量は、成分A及びB(少なくとも1つが - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体)及びC(フィラー材、可塑剤、添加剤及び/または追加物)の全体を基準として、5~90質量%、好ましくは8~85質量%、特に好ましくは10~80質量%、非常に特に好ましくは10~40質量%、非常に特に好ましいことには10~30未満質量%である。

【0021】

成分Aとして好適なコポリエステルは当業者に公知である。好適なコポリエステルは一般に、ポリマーの主鎖中に、エステル基(-C(=O)-O-)で結合されたモノマー単位を有する共重合体の形態のコポリエステルである。

【0022】

共重合体の形態のコポリエステルは好ましくは、ハードブロック(X)と、及びソフトブロック(Y)とからなる、マルチブロックコポリエステルである。マルチブロックコポリエステル中のハードブロック(X)及びソフトブロック(Y)の構成のための好適なモノマー成分は当業者に公知であり、一例として非特許文献1及びその中の参考文献に開示されている。好ましい一実施形態では、マルチブロックコポリエステルのハードブロック(X)は、脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸をベースとする。好適な脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸は当業者に公知であり、好ましい脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸は下に述べられる。

【0023】

ソフトブロック(Y)は好ましくは、

(i) 少なくとも1つのポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び/または

(ii) 脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸、及び/または

(iii) 非水素化もしくは水素化ポリアルカジエンブロック及び2つのポリアルキレンオキシドブロックを含むトリブロック共重合体、及び/または

(iv) 脂肪族カーボネート及び、適切な場合、脂肪族ジオール及び脂肪族カルボン酸、またはラクトン

をベースとしている。

【0024】

ブロック(X)及び(Y)は通常、当業者に公知の方法に従った二官能性化合物としての結合を有する。上述のジカルボン酸の代替物として、またはそれらとの混合物で、相当するジカルボン酸エステルを使用することが可能である。

【0025】

本発明に従って使用されるコポリエステルの製造に好適なジオールの例は、エチレング

10

20

30

40

50

リコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール及びシクロヘキサンジメタノールである。

【0026】

好適な芳香族ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルの例は、フタル酸、テレフタル酸またはイソフタル酸、及びそれらの相当するエステルである。

【0027】

好適な脂肪族ジカルボン酸またはそれらのエステルは、フマル酸、アジピン酸または相当するエステルである。

【0028】

(i) によるソフトブロック(Y)に使用されるポリ(アルキレンオキシド)グリコールの例は、 $C_2 \sim C_{10}$ ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、好ましくはポリ(ブチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、または述べられたアルキレンオキシドの共重合体、例えばエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる共重合体である。

10

【0029】

(iii) によるソフトブロック(Y)として使用されるトリブロック共重合体の例は、特許文献5に開示されているトリブロック共重合体である。

【0030】

(iv) による好適なソフトブロック(Y)は、特許文献6に述べられているソフトブロックである。

20

【0031】

使用されるソフトブロック(Y)は好ましくは、少なくとも1つのポリ(アルキレンオキシド)グリコールをベースとするソフトブロックである。好ましい一実施形態では、ポリエステルはそれ故、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択された脂肪族ジオール、好ましくはブチレングリコールを、及びフタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸からなる群から選択された、芳香族ジカルボン酸、もしくはそれらのエステル、好ましくはテレフタル酸をベースとする、ハードブロック(X)から、ならびに $C_2 \sim C_{10}$ ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、好ましくはポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(ブチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコールからなる少なくとも1つのポリ(アルキレンオキシド)グリコールを、または、述べられたアルキレンオキシドの共重合体を、例えばエチレンオキシドから及びプロピレンオキシドからなる共重合体をベースとするソフトブロック(Y)からなるマルチブロックコポリエステルである。

30

【0032】

本発明に従って好ましくは使用されるコポリエステルは、一般に160~300、好ましくは165~270、特に好ましくは170~220である融点または軟化点を有する。

【0033】

本発明の架橋性組成物中の成分Aは、単一の熱可塑性エラストマーを含むことができるか、または様々な熱可塑性エラストマーの混合物を含むことができる。一例として、様々なコポリエステルが使用されることが本明細書では考えられる。しかしながら、例えば、コポリエステルが他の熱可塑性エラストマーと混合されることもまた考えられる。

40

【0034】

本発明の組成物中の成分Aとして好適なコポリエステルは、当業者に公知の方法によって製造することができるか、または商業的に入手可能である。好適な商業的に入手可能なコポリエステルの例は、Royal DSM社製のArnite1(登録商標)銘柄またはDuPont社製のHytre1(登録商標)銘柄である。

【0035】

50

成分 B (- オレフィン - 酢酸ビニル共重合体)

本発明の架橋性組成物中の - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体 (成分 B) の使用量は、成分 A、B 及び C の全体を基準として、10 ~ 95 質量%、好ましくは14.5 ~ 91.5 質量%、特に好ましくは19.5 ~ 89.5 質量%、非常に特に好ましくは40 ~ 89.5 質量%、特に好ましいことには55超 ~ 85 質量%である。

【0036】

成分 B として使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体は一般に、20 ~ 98 質量%の酢酸ビニル含有率を有することができる。

【0037】

本発明に従って好ましいことに使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体は、
- オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の総質量を基準として、40 質量%以上の高い酢酸ビニル含有率、好ましくは各場合に - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の総質量を基準として50 質量%以上の酢酸ビニル含有率を特色とする。本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有率は40 質量%以上 ~ 98 質量%、好ましくは50 質量%以上 ~ 98 質量%であること、及び - オレフィン含有率は2 質量% ~ 60 質量%以下、好ましくは2 質量% ~ 50 質量%以下であることが通例であり、ここで、酢酸ビニルと - オレフィンとの総量は100 質量%である。

【0038】

本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体は、 - オレフィン及び酢酸ビニルをベースとするモノマー単位のみならず、例えばビニルエステル及び/または (メタ) アクリレートをベースとする、1つ以上のさらなるコモノマー単位 (例えばターポリマー) をまた含むことができる。さらなるコモノマー単位の割合は - 実際にさらなるコモノマー単位が - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体中に存在する場合 - - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の総質量を基準として10 質量%以下であり、その結果 - オレフィンをベースとするモノマー単位の割合は相当して低下する。一例として、酢酸ビニル、 - オレフィン及びさらなるコモノマーの総量が100 質量%である、40 質量%以上 ~ 98 質量%の酢酸ビニル、2 質量% ~ 60 質量%以下の - オレフィン、及び0 ~ 10 質量%の少なくとも1つのさらなるコモノマーからなる - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体を使用することが可能である。

【0039】

本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体に使用することができる - オレフィンは、公知の - オレフィンのいずれかであってもよい。 - オレフィンがエテン、プロペン、ブテン、特に n - ブテン及びイソブテン、ペンテン、ヘキセン、特に1 - ヘキセン、ヘプテン、特に1 - ヘプタン、及びオクテン、特に1 - オクテンから選択されたことが好ましい。本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体中に - オレフィンとして述べられた - オレフィンの高級同族体を使用することもまた可能である。 - オレフィンはさらに、置換基、特にC1 ~ C5 アルキル部分を有することができる。しかしながら、 - オレフィンはさらなる置換基を全く持たないことが好ましい。本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体に2つ以上の異なる - オレフィンの混合物を使用することもさらに可能である。しかしながら、異なる - オレフィンの混合物を使用しないことが好ましい。好ましい - オレフィンはエテン及びプロペンであり、本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体中の - オレフィンとしてエテンを使用することが本明細書では特に好ましい。本発明の架橋性組成物に好ましくは使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体はそれ故エチレン - 酢酸ビニル共重合体を含む。

【0040】

特に好ましいエチレン - 酢酸ビニル共重合体は、40 質量%以上 ~ 98 質量%、好ましくは50 質量%以上 ~ 98 質量%の酢酸ビニル含有率、及び2 質量% ~ 60 質量%以下、好ましくは2 質量% ~ 50 質量%以下のエチレン含有率を有し、酢酸ビニル及びエチレンの全体が100 質量%である。

【0041】

本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体、好ましくはエチレン - 酢酸ビニル共重合体は、100～700バールの圧力で、好ましくは100～400バールの圧力で溶液重合法によって好ましくは製造される。溶液重合法は、一般にフリーラジカル開始剤を使用して、50～150の温度で好ましくは実施される。

【0042】

本発明に従って好ましくは使用される、そして高い酢酸ビニル含有率を有するエチレン - 酢酸ビニル共重合体は通常EVM共重合体と称され、ここで、この名前における「M」は、EVMの飽和の主メチレン鎖を示唆する。

【0043】

本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体の好適な製造方法は一例として特許文献7～9に述べられている。

【0044】

本発明に従って好ましいことに使用され、高い酢酸ビニル含有率を有し、且つとりわけ100～700バールの圧力で溶液重合法によって製造される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体は、低い程度の分岐及び低粘度を特色とする。本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体はさらに、それらの単位(- オレフィン及び酢酸ビニル)の一樣ランダム分布を有する。

【0045】

本発明に従って使用される - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体、好ましくはエチレン - 酢酸ビニル共重合体の、21.1Nの負荷を用いて190でISO 1133通りに測定される、MFI値(g/10分)は一般に1～40、好ましくは1～10、特に好ましくは2～6である。

【0046】

100でのDIN 53 523 ML1+4通りのムーニー(Mooney)粘度は一般に3～50、好ましくは4～35ムーニー単位である。

【0047】

本発明による架橋性組成物はエチレン - 酢酸ビニル共重合体を使用することが特に好ましく、ここで、これらは一例としてLanxess Deutschland GmbHから商標Levapren(登録商標)またはLevameit(登録商標)で入手可能である。

【0048】

その使用が特に好ましい - オレフィン共重合体は、 60 ± 1.5 質量%の酢酸ビニル、 70 ± 1.5 質量%の酢酸ビニル、 80 ± 2 質量%の酢酸ビニル、及び、それぞれ、 90 ± 2 質量%の酢酸ビニルを有する、エチレン - 酢酸ビニル共重合体Levameit(登録商標)400、Levameit(登録商標)450、Levameit(登録商標)452、Levameit(登録商標)456、Levameit(登録商標)500、Levameit(登録商標)600、Levameit(登録商標)700、Levameit(登録商標)800及びLevameit(登録商標)900、ならびに相当するLevapren(登録商標)銘柄である。

【0049】

本発明の架橋性組成物に使用される成分Bは1つの - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体を含むことができるが、2つ以上の - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体からなる混合物を使用することも同様に可能である。

【0050】

成分C(フィラー材、可塑剤、添加剤及び/または追加物)

本発明の架橋性組成物は、成分Cとして、成分A、B及びCの全体を基準として、0～40質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは5～20質量%のフィラー材、可塑剤、添加剤及び/または追加物を含むことができる。

【0051】

原則として、当業者は、好適なフィラー材、可塑剤、添加剤及び／または追加物を承知している。好適なフィラー材、可塑剤、添加剤及び追加物の例は下に述べられる。

【0052】

フィラー材（フィラー）

好適なフィラー材の例は、カーボンブラック、チョーク（炭酸カルシウム）、カオリン、ケイ藻土、タルク（ケイ酸マグネシウム）、酸化アルミニウム水和物、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸亜鉛、焼成カオリン（例えば、Pol ester（登録商標）200P）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、シラン化カオリン、シラン化ケイ酸塩、被覆チョーク、処理カオリン、ヒュームドシリカ、疎水性化ヒュームドシリカ（例えば、Aer osi l（登録商標）972）、合成非晶質沈澱シリカ、工業用カーボンブラック、グラファイト、カーボン・ナノフィブリル、薄板状ナノ粒子、またはナノスケール二酸化ケイ素水和物及び鉱物などのナノスケール・フィラーである。

【0053】

可塑剤

好適な可塑剤の例は、エステル可塑剤、例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソデシルなどのフタル酸エステル；ジオクチルアジピン酸、セバシン酸ジオクチルなどの脂肪族エステル；トリクレジルホスフェート、ジフェニルクレジリエステル、トリオクチルホスフェートなどのリン酸エステル；ポリフタル酸エステル、ポリアジピン酸エステル、ポリエステルエーテル（例えばADK、サイザー（Cizer）RZ-700、ADKサイザーRZ-750）ならびにトリメリット酸エステル（例えば、BISOFL EX（登録商標）T810T）である。

【0054】

添加剤及び追加物

好適な添加剤及び追加物の例は、加工助剤、金属石鹼、脂肪酸及び脂肪酸誘導体、ファクチス（例えば乾性油を硫黄または塩化硫黄で処理することによって得られるゴム物質；ゴム増量剤装入材料として役立つ）、エージング安定剤、UV安定剤またはオゾン-安定剤ワックスなどのオゾン安定剤、ワックス、酸化防止剤、例えばポリカルボジイミド（例えば、Rhenogran（登録商標）PCD-50）、置換フェノール、置換ビスフェノール、ジヒドロキシキノリン、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、パラフェニレンジアミン、ベンゾイミダゾール、パラフィンワックス、微晶質ワックス、二酸化チタン、リトボン、酸化亜鉛、酸化鉄、群青、酸化クロム、硫化アンチモンなどの顔料及び染料；他の安定剤、例えば熱安定剤、耐候安定剤；酸化安定剤、例えばp-ジクミルジフェニルアミン（例えば、Naugard（登録商標）445）、スチレン化ジフェニルアミン（例えば、Vulcanox（登録商標）DAA）、メチルメルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩（例えば、Vulcanox（登録商標）ZMB2）、重合した1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン（例えば、Vulcanox（登録商標）HS）、チオジエチレンビス（3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロシナメート、チオジエチレンビス〔3-（3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（例えば、Irganox（登録商標）1035）、滑剤、離型剤、難燃剤、接着促進剤、マーキング物質、鉱物ならびに結晶化促進剤及び結晶化抑制剤である。

【0055】

成分D（フリーラジカル架橋開始剤）

本発明の架橋性組成物はさらに成分Dとして、-オレフィン-酢酸ビニル共重合体（成分B）の100質量部当たり0.2～10質量部（phr）、好ましくは1～6phr、特に好ましくは1.5～6phrの少なくとも1つのフリーラジカル架橋開始剤として過酸化物を含む。

【0056】

10

20

30

40

50

本発明の組成物から得られる熱可塑性エラストマーの所望のエラストマー特性を与えるフリーラジカル架橋のためには、ある程度または完全に架橋したエチレン - 酢酸ビニル共重合体が好ましい。特に良好なエラストマー特性の、本発明の熱可塑性エラストマーはそれ故、上述の量の過酸化物がフリーラジカル架橋開始剤として使用されるときに得られる。

【 0 0 5 7 】

当業者は、フリーラジカル架橋開始剤として好適な過酸化物を承知している。一例は、有機過氧化物、例えばアルキル及びアリールペルオキシド、アルキルパーエステル、アリールパーエステル、ジアシルペルオキシド； 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキサ - 3 - イン（例えば、Trigonox（登録商標）145 - E85、Trigonox（登録商標）145 - 45B）、ジ - 第三ブチルペルオキシド（例えば、Trigonox（登録商標）B）、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（第三ブチルペルオキシ）ヘキシン（例えば、Trigonox（登録商標）101）、第三ブチルクミルペルオキシド（例えば、Trigonox（登録商標）T）、ジ（第三ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン（例えば、Perkadox（登録商標）14 - 40）、ジクミルペルオキシド（例えば、Perkadox（登録商標）BC40）、過酸化ベンゾイル、2, 2' - ビス（第三ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン（例えば、Vulcup（登録商標）40AE）、2, 3, 5 - （トリ）メチル - 2, 5 - ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン及び（2, 5 - ビス（第三ブチルペルオキシ） - 2, 5 - ジメチルヘキサン、3, 3, 5, 7, 7 - ペンタメチル - 1, 2, 4 - トリオキセパン（例えば、Trigonox（登録商標）311）などの、多価過酸化物である。

【 0 0 5 8 】

フリーラジカル架橋開始剤の、特に架橋過酸化物の重要な一特性は、フリーラジカルの発生であり、この特性は一般に半減期 $[t_{1/2}]$ によって記載される。半減期は、一定の温度で、存在するフリーラジカル架橋開始剤の濃度が最初の濃度の 50 % である時間である。

【 0 0 5 9 】

半減期は加硫曲線によって測定される。半減期は温度が上昇するにつれて短くなる。成分 A の融点または軟化点より高温での半減期が、ポリマー熔融物への均一な組み込みの可能性をそれらが保持するのに十分に長い過酸化物を使用することが好ましい。発生するフリーラジカルの全てが架橋反応のために消費されるために、相当する混合アセンブリでの滞留時間よりその半減期が短い過酸化物を使用することが好ましい。

【 0 0 6 0 】

成分 A として本発明に従って使用されるコポリエステルの高い融点または軟化点のために、本発明の組成物から得られる熱可塑性エラストマーの製造のためのエラストマー相の架橋は、適切にホットメルトで行われる。これは、好ましい一実施形態では、十分に長い半減期を有するフリーラジカル架橋開始剤、好ましくは過酸化物、の使用が必要とされる。低温において短い半減期を有するフリーラジカル架橋開始剤、好ましくは過酸化物は、ポリマー熔融物との最初の接触時に分解し、均一に組み込まれず、エラストマー相の不十分なまたは不均一な架橋を生じさせる。それ故に、175 以上、特に好ましくは 180

以上、非常に特に好ましくは 185 以上、特に好ましいことには 190 以上、より特に好ましくは 200 以上で十分に長い半減期を有する、フリーラジカル架橋開始剤、好ましくは過酸化物を使用することが本発明によれば特に好ましい。本発明の架橋性組成物に、例えば商品名 Trigonox（登録商標）311 で商業的に入手できる、3, 3, 5, 7, 7 - ペンタメチル - 1, 2, 4 - トリオキセパンを使用することが特に好ましい。

【 0 0 6 1 】

成分 E（共架橋剤）

好ましい一実施形態では、本発明の組成物はさらにまた、成分 E として少なくとも 1 つの共架橋剤を含む。本発明の組成物中の共架橋剤の使用量は一般に、 - オレフィン - 酢

酸ビニル共重合体の100質量部当たり0~10質量部(phr)、好ましくは1~6 phrである。

【0062】

驚くべきことに、本発明の架橋性組成物から製造される熱可塑性エラストマーの、弾性特性、特に圧縮永久歪みは、上述の弾性特性のならびに耐熱性及び耐溶剤性値の低下なしに架橋性組成物内への共架橋剤の添加によって向上し得ることが見いだされた。圧縮永久歪みは、特に、工業的に関係のある範囲内で、本発明の架橋性組成物内への共架橋剤の添加によって実質的に向上させることができる。先行技術は、本発明による架橋性組成物での共架橋剤の使用が弾性特性の、特に圧縮永久歪みの向上を達成し得ることを全く示唆しない。共架橋剤の添加はさらに、得られる製品の特性側面のいかなる低下もなしに、架橋剤の通常使用される量と比較して架橋剤の量を減らすことができる。

10

【0063】

好適な共架橋剤の例は、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)(例えばDuPont社製のDIAK7)、N,N'-m-フェニレンジマレイミド(例えば、DuPont Dow社製のHVA-2(登録商標))、トリアリルシアヌレート(TAC)、液体ポリブタジエン(例えば、Ricon Resins社製のRicon(登録商標)D153)、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、N-メチル-N,N'-m-フェニレンジマレイミド、ジビニルベンゼン、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及びアリルメタクリレートなどの、多官能性メタクリレートモノマー、ならびに酪酸ビニル及びステアリン酸ビニルなどの、多官能性ビニルモノマーからなる群から選択されたものである。

20

【0064】

その使用が好ましい共架橋剤は、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、トリアリルシアヌレート(TAC)及び液体ポリブタジエンからなる群から選択されたものである。トリアリルイソシアヌレート(TAIC)を共架橋剤として使用することが特に好ましい。

【0065】

本発明の架橋性組成物に1つの共架橋剤または2つ以上の共架橋剤と一緒に使用することが可能である。

30

【0066】

成分F(相溶化剤)

本発明の架橋性組成物はまた、その幾つかは任意である、上述の成分A~Eと一緒に、成分Fとして少なくとも1つの相溶化剤を含むことができる。相溶化剤は一般に、熱可塑性重合体(成分A)への-オレフィン-酢酸ビニル共重合体(成分B)のカップリングを向上させる。当業者は原則として好適な相溶化剤を承知している。一例として、官能化ポリオレフィン及び、それぞれ、オレフィン共重合体は好適な相溶化剤である。官能化ポリオレフィンまたはポリオレフィン共重合体の好適な官能基はカルボキシ基、カルボニル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基またはオキサゾリン基である。ポリオレフィンまたはポリオレフィン共重合体はカルボキシ基で官能化されてしまったことが好ましい。カルボキシ基で官能化された好適なポリオレフィンの製造方法は、一例として特許文献10及びそれに述べられた参考文献に開示されている。

40

【0067】

本発明の相溶化剤は、カルボキシ基、カルボニル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基またはオキサゾリン基で、好ましくはカルボキシ基で官能化された、主ポリマー鎖のような-オレフィン-酢酸ビニル共重合体をベースとする共重合体であることが好ましい。本発明の組成物は、-オレフィン-酢酸ビニル共重合体によって提供される主ポリマー鎖への、-エチレン系不飽和モノ-及び/またはジカルボン酸またはそれらの誘導体のグラフト化により得られる相溶化剤を特に好ましくは使用する。特に好ましい相溶化剤の好適な製造方法は当業者に公知であり、一例として特許文献11に述べられてい

50

る。本発明の組成物は、 - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、特に好ましくは一般に 60 質量%以上の、高い酢酸ビニル含有率を有する E V M がグラフト化されるときに特に、特に良好な油膨潤挙動を有する。

【0068】

それがそもそも実際に存在する場合、本発明の架橋性組成物中の上述の相溶化剤の使用量は、成分 A、B 及び C の全体を基準として、0 ~ 50 質量%、好ましくは 3 ~ 40 質量%、特に好ましくは 5 ~ 30 質量%である。

【0069】

本発明の架橋性組成物の調製及び熱可塑性エラストマー (T P E - V) を生成するための架橋

10

本発明の架橋性組成物は、成分 A、B、C、D、E 及び F を、それらが組成物中に存在する程度に混合によって調製することができる。混合プロセスは本明細書では、例が内部ミキサー、例えば嚙合式もしくは接線式ロータジオメトリの内部ミキサーか、または混合押出機、例えば 2 ~ 4 つのスクリュウを有する混合押出機などの連続混合システムである、ゴム技術で公知の混合システムを用いることができる。

【0070】

本発明の方法を実施する際に、成分 A が損傷されることなくプラスチック状態に変換されるのに十分に混合温度が高いことを確実にすることが重要である。これは、選択される温度が成分 A の最も高い融点または軟化点より上である場合に確実にされる。成分 A、B、C、D、E 及び F が、それらが組成物中に存在する程度に、一般に 150 ~ 350

20

、好ましくは 150 ~ 280 である範囲の温度で混合されることが特に好ましい。

【0071】

様々な変形が個々の成分の混合について原則として可能である。

【0072】

ひとつの第 1 変形では、成分 A 及び B、ならびに、適切な場合、成分 C 及び F は、それらが本発明の組成物中に存在する程度に、初期装入物として使用され、成分 A の最も高い融点または軟化点より上の温度で均質に混合される。成分 D 及び E が (成分 E が本発明の組成物中に存在する程度に) 次に、混合プロセスを継続しながら及び上述の混合温度を保持しながら加えられる。

【0073】

本発明の方法の第 2 実施形態では、成分 B は初期装入物として使用され、成分 A の融点または軟化点の直下までの温度に加熱される。成分 A が次に加えられ、温度が成分 A の最も高い融点または軟化点より上の温度に上げられ、そして成分 A 及び B が、適切な場合成分 C 及び F と、これらの成分が存在する場合、一緒に均質に混合された後にはじめて、成分 D 及び、適切な場合、E (成分 E が存在する場合) が、混合プロセスを継続しながら、及び成分 A の最も高い融点または軟化点より上の混合温度を保持しながら加えられる。

30

【0074】

第 3 変形では、成分 A は初期装入物として使用され、成分 A の最も高い融点または軟化点より上の温度に加熱され、次に成分 B が加えられ、そして成分 A 及び B は、適切な場合成分 C 及び F と、これらが存在する場合、一緒に均質に混合される。成分 D 及び、適切な場合、E (成分 E が存在する場合) が次に、混合プロセスを継続しながら、及び成分 A の最も高い融点または軟化点より上の混合温度を保持しながら加えられる。

40

【0075】

第 4 変形では、成分 A、B、C、D、E、及び、適切な場合、F の全ては、成分が組成物中に存在する程度に、本熱可塑性ポリマーの最も高い融点または軟化点より上の温度で初期装入物として同時に使用することができ、次に均質に混合することができる。

【0076】

熱可塑性樹脂成分 A 中のエラストマー成分 B の特に良好な分配は、本方法が第 5 の特に好ましい変形によって実施されるときに達成される。この変形では、成分 B がまず成分 D 及び、適切な場合、E (成分 E が存在する程度に) と、成分 A の最も高い融点または軟化

50

点より低温で混合される。成分 A の最も高い融点または軟化点より下の温度は、使用される成分 A に依存する。成分 A の最も高い融点または軟化点より下の温度は 30 ~ 180、特に好ましくは 50 ~ 150 であることが好ましい。得られた混合物は次に、成分 A の最も高い融点または軟化点より上の温度に加熱された、成分 A と成分 C 及び F - 成分 C 及び F が本発明の組成物中に存在する程度に - との混合物に加えられる。

【0077】

本方法の上述の変形、特に本方法の変形 5 は、エラストマー相の架橋前に成分 A 及び成分 B の細かさ及び分配の一様性を最大にする。架橋プロセス前のエラストマー粒子の典型的な粒度は 5 μ m 未満である。

【0078】

成分 A の最も高い融点または軟化点より上の、上及び本明細書で以下に述べられる温度は、使用される成分 A に依存する。成分 A の最も高い融点または軟化点より上の温度は、好ましくは 150 ~ 350、特に好ましくは 200 ~ 300 である。

【0079】

添加時間及び温度、形態、ならびに成分 D 及び E の量の選択はさらに、エラストマー相中の成分 D 及び、適切な場合、E の良好な分配を確実にするように、ならびにエラストマー相及び熱可塑性樹脂相が上記の状態で存在するように、ならびに相反転が起こるか、またはエラストマーの及び熱可塑性樹脂相の共連続相構造が生じるように、エラストマー相の架橋がその後にはじめて起こるように、ならびに / またはエラストマーが 5 μ m 未満の粒子で熱可塑性樹脂相中に分散形態で存在するようにあるべきである。

【0080】

本発明の架橋性組成物は、バランスのとれた特性の、特に非常に良好な耐熱性値及び耐溶剤性値の、ならびに同時に非常に良好な弾性特性の、幅広い度範囲の熱可塑性エラストマーの提供に優れた好適性を有する。

【0081】

本発明はそれ故また、本発明の組成物の、または本発明の方法に従って調製された組成物の架橋を包含する、熱可塑性エラストマーの製造方法を提供する。この目的を達成するために、本発明の架橋性組成物は、使用される成分 A の最も高い融点または軟化点より上である温度で継続混合手順にかけられる。成分 A の融点または軟化点より上の好ましい温度は上に述べられてきた。

【0082】

本発明によれば、動的結合が行われる。分散エラストマー相の架橋はそれ故、成分 A ~ F (これらが混合物中に存在する程度に) の混合中に行われる。これは、本発明の架橋性組成物を製造するための本発明の方法、特に方法変形 1 ~ 5 による方法が、成分 D 及び、適切な場合、E の存在下に成分 A の融点または軟化点より上の温度で継続されるときに、特に好ましくは方法変形 5 中に始まる。

【0083】

本発明の架橋性組成物を製造するための成分 A、B、C、D、E 及び F - これらの成分が組成物中に存在する程度に - についての混合手順において、混合アセンブリの電力消費が一定値をとるポイントに本プロセスで達する。架橋性組成物を製造するための混合手順はこの時点で終わって、架橋性組成物が存在する。必要ならば、混合手順はここで終了することができ、架橋性組成物は、急冷することによって、すなわち温度を下げることによって得ることができ、- 必要ならば - 単離することができる。混合手順が、直ちにか上記の通り中断後にかのどちらかで継続される場合、架橋プロセスは成分 D 及び、適切な場合、E によって起こり、これは混合アセンブリの電力消費の増加で認められる。エラストマー成分 B の動的架橋は本明細書に含まれる。

【0084】

相反転または共連続相の形成後に、得られた架橋生成物、すなわち熱可塑性エラストマーは一般に、熱可塑性ポリマーの融点または軟化点より下の温度に冷却される。

【0085】

本発明はまた、本発明の架橋性組成物の架橋によって得られる熱可塑性エラストマーを提供する。本発明のエラストマーの製造に好適な架橋プロセス、及びまた好適な架橋性組成物は、上に述べられてきた。

【0086】

本発明はさらに、

a) 熱可塑性エラストマーとして、成分A'として5～90質量%、好ましくは8～85質量%、特に好ましくは10～80質量%、非常に特に好ましくは10～40質量%、非常に特に好ましいことには10～30未満質量%の少なくとも1つのコポリエステル、

b) 成分B'として、10～95質量%、好ましくは14.5～91.5質量%、特に好ましくは19.5～89.5質量%、非常に特に好ましくは40～89.5質量%、非常に特に好ましいことには55超～85質量%の、40質量%以上、好ましくは50質量%以上の酢酸ビニル含有率を有する、フリーラジカル架橋開始剤としての少なくとも1つの過酸化物によって架橋された、少なくとも1つの - オレフィン - 酢酸ビニル共重合体、

c) 成分Cとして、0～30質量%、好ましくは0.5～28質量%、特に好ましくは0.5～25質量%、非常に特に好ましくは0.5～20質量%、非常に特に好ましいことには5～15質量%のフィラー材、可塑剤、添加剤及び/または追加物

を含み、成分A、B及びCの全体が100質量%である、熱可塑性エラストマーを提供する。

【0087】

本発明による熱可塑性エラストマーの特徴は、エラストマー成分Bが熱可塑性樹脂成分A中に細かく分散された形態で存在することである。本発明による熱可塑性エラストマーは、低い硬度範囲(ショア硬度A)での非常に良好な弾性特性と同時に非常に良好な耐熱性及び非常に良好な耐溶剤性を特色とする。それらはまた、優れた物理的及び動的特性、例えば、自動車構成で特に要求される温度である、150より著しく上の高温で優れた圧縮永久歪みを有する。いったん熱可塑性樹脂相が溶融してしまったら、全体システムは熱可塑性的に加工できるようになり、こうして熱可塑性エラストマーのための必要な前提条件に適合する。

【0088】

本発明はそれ故さらに、熱可塑性エラストマーの製造のための本発明の組成物の使用、及びまた成形品、好ましくは駆動ベルト、ガスケット、スリーブ、ホース、膜、ダンパー、異形材、もしくはケーブル・シース、ホットメルト接着剤、もしくはフォイルの製造のための、またはプラスチック - ゴム共押出のための、または共射出成形のための本発明の熱可塑性エラストマーの使用を提供する。

【0089】

本発明はさらに、本発明の熱可塑性エラストマーを含む成形品、ケーブル・シース、ホットメルト接着剤またはフォイルを提供する。

【0090】

本発明の架橋性組成物の、及び本発明の熱可塑性エラストマーの好適な成分は、本発明の架橋性組成物の製造のための好適な製造方法、及び本発明の熱可塑性エラストマーの製造のための製造方法とまた同様に、上に述べられてきた。

【0091】

得られた成形品は、優れた物理的特性、幅広い硬度範囲で、特に低い硬度範囲で特に優れた弾性値を特色とし、及びまた高温への耐性及び耐溶剤性、特に耐油性を特色とする。これらの特性は、例えば自動車用途及び他の工業用途向けの、特にホース、駆動ベルト、膜、ガスケット、ペロウ、ケーブル・シース、ホットメルト接着剤、フォイル及びスリーブにとって極めて重要である。成形品は一例として、単段階方法で簡単なやり方で製造することができる。

【0092】

下の実施例は、本発明の追加の説明を提供する。

【実施例】

【0093】

熱可塑性エラストマーの製造についての一般プロセス仕様

1.5 L 混合容量の Werner and Pfleiderer 社製の内部ミキサーを 180 のチャンバー温度に予熱する。ゴム（エチレン - 酢酸ビニル共重合体）と - 共架橋剤が使用される程度に - 共架橋剤を含めて添加剤の全てとを、しかし架橋システム、過酸化物を除いて初期装入物として使用し、内部ミキサーにて 100 rpm の回転速度で 1 分間混合する。下の実施例に従って使用される 210 ~ 220 の融点の熱可塑性樹脂を今内部ミキサーに装入する。130 ~ 150 rpm の回転速度で、内部混合プロセスにおける温度は、2 分の期間内に 230 ~ 250 の温度に上がる。この温度は熱可塑性樹脂の融点の温度より上である。熱可塑性樹脂を完全に溶解させる。ゴム及び熱可塑性樹脂成分を、この温度で 3 分間さらに混合することによって溶解物にて均質に混合する。2 つの成分の 5 μ m より小さい所望の粒度の均一な分散系、及び共連続相モルホロジーは、混合プロセスのこのセクションで達成される。いったんこの 3 分が終わってしまったら、架橋システムを加える。高い架橋温度の好適な過酸化物を与えれば、これは、直接にかまたはあるいはまた内部ミキサーへの添加前にロール上で少量のゴム中への過酸化物の前混合で、あらかじめ配合された材料中でかのどちらかで起こる。ゴム相の動的架橋は、150 rpm の回転速度で 230 ~ 250 の温度での 3 分の混合時間中に内部ミキサー中で起こる。内部ミキサーの内容物を排出し、まだ熱い間にできるだけ速くロールでロールミルにかけて圧延シートを生じさせる。試験シートを次にこれから切り取り、220 である TPE の融点より上の、250 の温度で 10 分間プレスする。試験シートの厚さは、その後の試験に依存して、2 mm または 6 mm である。その後の試験の全てはこれらのシートで実施する。引張歪み及び応力は、2 mm シートで試験し、圧縮永久歪みは 6 mm シートで試験する。

10

20

【0094】

下の表は、実施例に使用した成分：熱可塑性樹脂、ゴム、添加剤及び共架橋剤を明記する。使用量は、特に明記しない限り質量部で下の表に提示する。

【0095】

表 1 は、本発明の 5 つの熱可塑性エラストマーの物理的特性を突き合わせる。

【0096】

30

【表 1】

表 1

調合 (重量%)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
EVM ¹⁾	Levapren 600 ¹⁾	100	100	100	90	90
相溶化剤	MAH_g_Lev 600 ²⁾				10	10
COPE 1 ³⁾	Arnitel [®] C ³⁾				40 (27 重量%)	40 (27 重量%)
COPE 2 ⁴⁾	Arnitel [®] EM 550 ⁴⁾	40 (27 重量%)	50 (32 重量%)	50 (32 重量%)		
過酸化物	Trigonox [®] 311 ⁵⁾	2	2	2	1	1
共架橋剤	TAIC ⁶⁾			1		0.5
添加剤	Maglite [®] DE ⁷⁾	2	2	2	2	2
	Rhenogran [®] PCD 50 ⁸⁾	3	3	3	3	3
特性	引張歪み (%) (ISO 37)	638	692	370	473	398
	応力 (MPa) (ISO 37)	4	4	3.7	3.3	5
	ショア硬度 (DIN 53505, ISO 868)	57	66	64	61	64
	圧縮永久歪み (125°C、 24h、25%) (ISO 815)	77	81	66	75	60
	圧縮永久歪み (150°C、 24h、25%) (ISO 815)	72	84	71	82	68

¹⁾ Levapren[®] 600: Lanxess Deutschland GmbH社製の60±1.5重量%の酢酸ビニルを有するエチレン-酢酸ビニル共重合体

²⁾ MAH_g_Lev 600: 無水マレイン酸でグラフトされた、Levapren[®] 600; 製造は実施例1(欧州特許出願公開第1 801 162 A1号明細書でのプロセス工程1)との類推による

³⁾ COPE 1: コポリエステル1, Arnitel[®] C; Royal DSM社製のTPE-E

⁴⁾ COPE 2: コポリエステル2, Arnitel[®] EM 550; Royal DSM社製のTPE-E

⁵⁾ Trigonox[®] 311: Akzo Nobel Chemicals社製の3,3,5,7,7-ペントメチル-1,2,4-トリオキセパン

⁶⁾ TAIC: DuPont社製のDIAK 7 トリアリルイソシアヌレート

⁷⁾ Maglite[®] DE: CP Hall社製の酸化マグネシウム

⁸⁾ Rhenogran PCD 50: Rhein Chemie Rheinau GmbH社製のポリカルボジイミド

【0097】

表1に示される結果から、本発明の熱可塑性エラストマーの全てが所望の特性側面に適合することが明らかである。本発明の実施例1及び2の比較は、実施例2による熱可塑性エラストマーでより、コポリエステルの割合が30質量%未満である、実施例1による本発明の熱可塑性エラストマーで圧縮永久歪み及び硬度(ショアA)が低いことを示す。

【0098】

本発明の実施例2及び3の比較、ならびにまた本発明の実施例4及び5の比較は、圧縮永久歪みを共架橋剤(TAIC)の添加によって低下させ得ることを示す。

【0099】

上述の実施例で述べられた添加剤は、熱可塑性エラストマーで不可欠であるわけではなく、それらの加工性を向上させるのに役立つ。それらは、上の表1に述べられた物理的特性に対していかなる実質的な影響も及ぼさない。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 8 J	5/00	(2006.01)	C 0 8 J	3/20 Z
C 0 9 J	131/04	(2006.01)	C 0 8 J	5/00
			C 0 9 J	131/04

(72)発明者 カイ・ファルンホルン
ドイツ・D - 5 1 3 7 5・レーフェルクーゼン・テンベルホーファー・シュトラッセ・3 2

(72)発明者 ヨルク・メルティンカート
ドイツ・D - 8 3 0 2 4・ローゼンハイム・ホッペンビフラー・シュトラッセ・3 2

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2004 - 051903 (JP, A)
特開2000 - 351889 (JP, A)
特開昭63 - 120750 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 3 1 / 0 4
C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 4
C 0 8 K 5 / 1 4
C 0 8 J 3 / 2 0 - 3 / 2 6
C 0 9 J 1 3 1 / 0 4