

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3752793号
(P3752793)

(45) 発行日 平成18年3月8日(2006.3.8)

(24) 登録日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/24 (2006.01)

C O 8 J 3/24 C E S Z

C O 8 L 21/00 (2006.01)

C O 8 L 21/00

C O 8 L 23/00 (2006.01)

C O 8 L 23/00

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平9-218420	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成9年8月13日(1997.8.13)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開平11-60749		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成11年3月5日(1999.3.5)	(74) 代理人	100086759
審査請求日	平成15年9月2日(2003.9.2)		弁理士 渡辺 喜平
		(74) 代理人	100098213
			弁理士 樋口 武
		(72) 発明者	水野 善久
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			日本合成ゴム株式会
			社内
		(72) 発明者	前田 稔
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			日本合成ゴム株式会
			社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマーの製造方法および熱可塑性エラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記重合体成分(A)および(B)を下記配合量で、下記添加物(イ)及び(ロ)、および下記追加重合体(ニ)の存在下、動的に熱処理をすることを特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

重合体成分

(A) オレフィン系樹脂 10 ~ 90 重量%

(B) イソブレン - イソブチレンゴム、又はアクリロニトリル - ブタジエンゴム 90 ~ 10 重量%

添加物

(イ) ハロゲン化ポリオレフィン

(ロ) フェノール樹脂系架橋剤

追加重合体

(ニ) プロピレン系低結晶質重合体

【請求項2】

下記重合体成分(A)および(B)を下記配合量で、下記添加物(イ)及び(ロ)、および下記追加重合体(ハ)および(ニ)の存在下、動的に熱処理をすることを特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

重合体成分

(A) オレフィン系樹脂 10 ~ 90 重量%

10

20

(B) 被架橋性ゴム 90 ~ 100 重量 %
添加物

(イ) ハロゲン化ポリオレフィン

(ロ) フェノール樹脂系架橋剤

追加重合体

(ハ) 水添ジエン系重合体

(ニ) プロピレン系低結晶質重合体

【請求項 3】

前記 (ハ) 水添ジエン系重合体が、下記 (ハ - 1) 成分、(ハ - 2) 成分又は (ハ - 3) 成分であり、かつ水添率が 90 重量 % 以上である請求項 2 記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。 10

(ハ - 1) 成分：共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合部分を主体とする重合体を水素添加することにより得られるもの

(ハ - 2) 成分：下記の (P)、(Q) および (R) の各ブロックを主成分とする共重合体を水素添加することにより得られるもの

(P)；芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック

(Q)；ビニル結合含有量が 25 ~ 95 重量 % の共役ジエンブロック

(R)；ビニル結合含有量が 25 重量 % 未満のポリブタジエン重合体ブロック

(ハ - 3) 成分：(S) ビニル結合含有量が 25 重量 % 以下であるポリブタジエン重合体ブロックと、(T) 共役ジエン重合体ブロックまたはビニル芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含有量が 25 ~ 95 重量 % である重合体ブロックとが、(S) - (T) - (S)、または (S) - (T) に配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分 90 重量 % 以上を水素添加することにより得られるもの 20

【請求項 4】

前記 (B) 被架橋性ゴムがイソブチレン - イソブレンゴム、エチレン - プロピレン (-ジエン) ゴム、またはアクリロニトリル - ブタジエンゴムである請求項 2 又は 3 記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項 5】

前記 (イ) ハロゲン化ポリオレフィンがハロゲン化ポリエチレンである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。 30

【請求項 6】

前記ハロゲン化ポリエチレンのハロゲン含有量が 5 ~ 50 重量 % である請求項 5 記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項 7】

前記 (イ) ハロゲン化ポリオレフィンが無定形重合体または結晶性重合体である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載の製造方法により得られる熱可塑性エラストマー。

【請求項 9】

ハロゲン化重金属を実質的に含まない請求項 8 記載の熱可塑性エラストマー。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性エラストマーの製造方法およびその方法により得られる熱可塑性エラストマーに関する。

さらに詳しくは、材料物性と成形加工性との両立が要求される、たとえば、自動車の内・外装部品等の各種工業用部品や、輸液用チューブ等の各種医療用機器の分野で有効に用いられる熱可塑性エラストマーの製造方法およびその方法により得られる熱可塑性エラストマーに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

オレフィン系の樹脂とゴムとを動的に熱処理することで得られる動的架橋型熱可塑性エラストマーの架橋剤として、フェノール樹脂を主成分とする樹脂架橋剤が知られている。このフェノール樹脂を主成分とする樹脂架橋剤は、得られる熱可塑性エラストマーを高架橋密度とすることが可能なため、低圧縮永久歪みで高強度のものを提供することが可能である。このような樹脂架橋剤はその架橋反応の過程においてハロゲンの存在を必要とし、一般にはそのハロゲンとしてハロゲン化金属が用いられる。しかしながらハロゲン化金属は重金属の化合物が多く、環境への影響が大きい。

また、このような樹脂架橋剤を用いた動的架橋型熱可塑性エラストマーの製造においては、樹脂架橋剤の架橋反応が、通常動的架橋に用いられる過酸化物の反応と比較して遅いため、ゴムの分散と架橋とのバランスを取ることが困難で、弾性回復性、機械的強度などの材料物性と成形加工性との両立を図ることは困難であるという問題があった。

10

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、重金属による環境汚染の問題が無く、弾性回復性および機械的強度等の材料物性と成形加工性とのバランスに優れた熱可塑性エラストマーとその簡便で効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

上記目的を達成するため、本発明によれば、下記を要旨とする熱可塑性エラストマーの製造方法およびその方法により得られる熱可塑性エラストマーが提供される。

20

[1] 下記重合体成分 (A) および (B) を下記配合量で、下記添加物 (イ) 及び (ロ) 、および下記追加重合体 (ニ) の存在下、動的に熱処理をすることを特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

重合体成分

(A) オレフィン系樹脂 1 0 ~ 9 0 重量 %

(B) イソプレン - イソブチレンゴム又はアクリロニトリル - ブタジエンゴム 9 0 ~ 1 0 重量 %

添加物

(イ) ハロゲン化ポリオレフィン

30

(ロ) フェノール樹脂系架橋剤

追加重合体

(ニ) プロピレン系低結晶質重合体

[2] 下記重合体成分 (A) および (B) を下記配合量で、下記添加物 (イ) 及び (ロ) 、および下記追加重合体 (ハ) および (ニ) の存在下、動的に熱処理をすることを特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

重合体成分

(A) オレフィン系樹脂 1 0 ~ 9 0 重量 %

(B) 被架橋性ゴム 9 0 ~ 1 0 重量 %

添加物

40

(イ) ハロゲン化ポリオレフィン

(ロ) フェノール樹脂系架橋剤

追加重合体

(ハ) 水添ジエン系重合体

(ニ) プロピレン系低結晶質重合体

[3] 前記 (ハ) 水添ジエン系重合体が、下記 (ハ - 1) 成分、(ハ - 2) 成分又は (ハ - 3) 成分であり、かつ水添率が 9 0 重量 % 以上である [2] 記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

(ハ - 1) 成分：共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合部分を主体とする重合体を水素添加することにより得られるもの

50

(ハ - 2) 成分：下記の (P)、(Q) および (R) の各ブロックを主成分とする共重合体を水素添加することにより得られるもの

(P)；芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック

(Q)；ビニル結合含有量が 25 ~ 95 重量% の共役ジエンブロック

(R)；ビニル結合含有量が 25 重量% 未満のポリブタジエン重合体ブロック

(ハ - 3) 成分：(S) ビニル結合含有量が 25 重量% 以下であるポリブタジエン重合体ブロックと、(T) 共役ジエン重合体ブロックまたはビニル芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含有量が 25 ~ 95 重量% である重合体ブロックとが、(S) - (T) - (S)、または (S) - (T) に配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分 90 重量% 以上を水素添加することにより得られるもの

10

[4] 前記 (B) 被架橋性ゴムがイソブチレン - イソプレンゴム、エチレン - プロピレン (- ジエン) ゴム、またはアクリロニトリル - ブタジエンゴムである [2] 又は [3] 記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

[5] 前記 (イ) ハロゲン化ポリオレフィンがハロゲン化ポリエチレンである [1] ~ [4] のいずれか記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

[6] 前記ハロゲン化ポリエチレンのハロゲン含有量が 5 ~ 50 重量% である [5] 記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

[7] 前記 (イ) ハロゲン化ポリオレフィンが無定形重合体または結晶性重合体である [1] ~ [6] のいずれか記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

20

[8] [1] ~ [7] のいずれか記載の製造方法により得られる熱可塑性エラストマー。

[9] ハロゲン化重金属を実質的に含まない [8] 記載の熱可塑性エラストマー。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明の熱可塑性エラストマーの製造方法は、前記重合体成分 (A) および (B) を所定の配合量で、前記添加物 (イ) および (ロ)、または前記添加物 (イ) および (ロ)、さらに前記追加重合体 (ハ) 及び / 又は (ニ) の存在下、動的に熱処理をすることに特徴を有する。

【0006】

以下、各構成要素ごとに具体的に説明する。

30

1. 重合体成分

1. オレフィン系樹脂 (A)

本発明に用いられる (A) オレフィン系樹脂は、結晶性のエチレンもしくはプロピレンの単独重合体またはこのエチレンもしくはプロピレンを主体とする結晶性の共重合体である。

【0007】

例えば、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 - オクテン共重合体などの結晶性エチレン系重合体、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 元共重合体等のエチレンまたはプロピレンの重合体、またはこの成分が主成分である結晶性ポリオレフィン共重合体が挙げられる。

40

【0008】

このような (A) オレフィン系樹脂は得られる熱可塑性エラストマーの成形加工性の観

50

点から高結晶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。したがって、これらのオレフィン系樹脂では、密度が 0.89 g/cm^3 を越えることが好ましい。この場合、密度が 0.89 g/cm^3 以下では得られる熱可塑性エラストマーの目的とする十分な機械的強度を付与することが不十分となり、好ましくない。

【0009】

2. 被架橋性ゴム (B)

本発明に用いられる (B) 被架橋性ゴムとは、本発明に用いられる添加物の (ロ) 成分であるフェノール系樹脂によりポリマー中の不飽和結合と橋架け反応を生じるものを意味する。例えば、エチレン - プロピレン (- ジエン) ゴム、イソブチレン - イソプレンゴム、10
 アクリロニトリル - ブタジエンゴム、エチレン - 1 - ブテンゴム - ジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、スチレン - イソプレンゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ポリブタジエン、アクリルゴム、クロロプレンゴム、および上記ゴムの水素添加物、官能基変性体などが挙げられる。上記ゴム中で好ましいのは、イソブチレン - イソプレンゴム、エチレン - プロピレン (- ジエン) ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴムである。

【0010】

イソブチレン - イソプレンゴムは、0.5 ~ 15 モル % 好ましくは 0.8 ~ 5.0 モル % のイソプレンを含有するイソブチレン / イソプレンのゴム状無定形共重合体である。

【0011】

エチレン - プロピレン (- ジエン) 共重合ゴムにおいて、エチレン / プロピレンのモル比としては、50 / 50 ~ 90 / 10 で共重合されていることが好ましく、非共役ジエンとしてはエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4 - ヘキサジエンが好ましく、ヨウ素価表示で 40 以下となるような量で存在することが好ましい。これらの共重合ゴムは、ムーニー粘度 $ML_{1+4, 100}$ が 10 ~ 500 であることが好ましく、30
 0 ~ 400 であることがさらに好ましい。

【0012】

エチレン - プロピレン (- ジエン) 共重合ゴムにおいて、エチレン成分の含有量が 50 モル % 未満で、プロピレンの含有量が 50 モル % を超えると、このオレフィン系共重合体の機械的強度が不足することになり好ましくなく、エチレン成分の含有量が 90 モル % を超え、プロピレン成分の含有量が 10 モル % 未満である则该ゴムの柔軟性が不足し好ましくない。また、ムーニー粘度 $ML_{1+4, 100}$ が 10 未満であると強度が低くなり、500 を超えるとオレフィン系樹脂との分散不良が生じ好ましくない。30

【0013】

エチレン - プロピレン (- ジエン) 共重合ゴムは、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸またはその誘導体 (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)、マレイン酸またはその誘導体 (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共重合体を使用することもできる。

エチレン - プロピレン (- ジエン) 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。40

また、エチレン - プロピレン (- ジエン) 共重合ゴムは、単独でまたは 2 種以上を併用することができる。

【0014】

本発明に用いられるアクリロニトリル - ブタジエン系ゴムとしてはアクリロニトリル、メタアクリロニトリルのような、不飽和ニトリルとブタジエンのような共役ジエンを共重合した共重合体ゴムであり、その結合、不飽和ニトリル量は 10 ~ 50 重量 % が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 40 重量 % である。ニトリル系ゴム中の、不飽和ニトリル含有量が 10 重量 % 未満であると、アクリロニトリル - ブタジエン系ゴムの特徴である耐油性が充分でなく、また 50 重量 % を超えると組成物の耐寒性が劣る。50

【 0 0 1 5 】

アクリロニトリル - ブタジエン系ゴムを得るための重合は、通常の乳化重合で行われ、単量体、乳化剤、開始剤、分子量調節剤およびその他の重合薬剤は反応開始前に全量添加しても、反応開始後任意に分割添加してもよく、また反応途中に温度や攪拌などの操作条件を任意に変更することもできる。

【 0 0 1 6 】

重合方式は連続式、回文式のいずれであってもよい。得られた重合体の分子量は特に制限はないが、ムーニー粘度 ($ML_{1+4, 100}$) は 20 ~ 120 が好ましい。20 未満ではゴム弾性に乏しく、また 120 を超えると加工性が劣る。

アクリロニトリル - ブタジエン系ゴムが重合段階で 2 官能モノマーを共重合することにより部分架橋させたもの、また可塑剤が添加されたものも使用することができる。さらに、単独でまたは 2 種以上のアクリロニトリル - ブタジエン系ゴムを併用することができる。

以上の被架橋性ゴム (B) は単独でも 2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 1 7 】

3. 重合体成分の配合量

本発明に用いられる重合体成分 (A) および (B) の好ましい配合量は、(A) オレフィン系樹脂が 10 ~ 90 重量%、好ましくは 15 ~ 60 重量%、さらに好ましくは 15 ~ 50 重量%、(B) 被架橋性ゴムが 90 ~ 10 重量%、好ましくは 85 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 85 ~ 50 重量%である。(A) 成分が 10 重量%未満であると、得られる熱可塑性エラストマーの成形加工性が劣る。(B) 成分が 10 重量%未満であると熱可塑性エラストマーの柔軟性が劣るので好ましくない。

【 0 0 1 8 】

II. 添加物

1. ハロゲン化ポリオレフィン (イ)

本発明に用いられる添加物の必須成分である (イ) ハロゲン化ポリオレフィンとは炭素数 2 ~ 8 のオレフィン、たとえばエチレンやプロピレンに臭素や塩素などのハロゲンを付加したものである。(イ) ハロゲン化ポリオレフィンの好ましいハロゲン含有量は 5 ~ 50 重量%さらに好ましくは 20 ~ 45 重量%である。付加されるハロゲンは、臭素、塩素およびそれらの混成であり、塩素が好ましい。(イ) ハロゲン化ポリオレフィンは無定形重合体であっても結晶性重合体であっても良い。

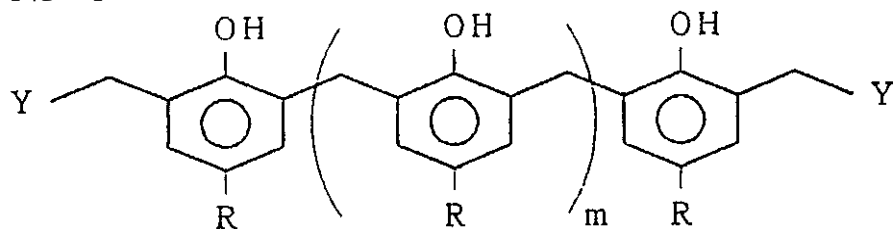
【 0 0 1 9 】

2. フェノール樹脂系架橋剤 (ロ)

本発明に用いられる添加物の必須成分である (ロ) フェノール系架橋剤は下記式 (1) に示す物質である。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】



(1)

40

【 0 0 2 1 】

〔式 (1) 中、m は 0 ~ 10 の整数、Y は水酸基であり、R は炭素数 1 ~ 15 の飽和炭化水素基である。〕

【 0 0 2 2 】

上記物質は、例えば、米国特許 3287440 号および同 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ものである。そし

50

てこの架橋剤は、アルカリ触媒中において、置換フェノールとアルデヒドの縮重合により得られる。

フェノール系樹脂架橋剤は酸化亜鉛や酸化マグネシウムのような金属酸化物とステアリン酸の分散剤またはステアリン酸カルシウムのような金属のステアリン酸塩を併用することが好ましい。

【0023】

3. 添加物の配合量

(イ) ハロゲン化オレフィンの好ましい配合量は重合体成分の合計量((A)+(B))100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、さらに好ましくは0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~3重量部である。(イ)成分が0.01重量部未満であると(B)被架橋性ゴムに十分架橋させることができないので好ましくない。また、(イ)成分が10重量部を超えると動的熱処理時にハロゲンガスが発生し機器が腐食する危険性があり好ましくない。

10

(ロ) フェノール樹脂系架橋剤の配合量は、重合体成分の合計量((A)+(B))100重量部に対して0.1~15重量部が好ましく、0.3~10重量部がさらに好ましく、0.5~8重量部が特に好ましい。架橋剤の配合量が0.1重量部未満であると、動的架橋における架橋度が低く、得られる熱可塑性エラストマーの耐油性、形状回復性が充分でなく、また15重量部を超えると、得られる熱エラストマーの柔軟性が損なわれる。

【0024】

4. 追加重合体(ハ)および(ニ)

20

本発明においては、前記(イ)および(ロ)成分の他に任意成分として(ハ)水添ジエン系重合体および/または(ニ)プロピレン系低結晶質重合体を追加して配合することが好ましい。これらの成分を加えることにより柔軟性と成形加工性のバランスが向上する。

【0025】

(1) 水添ジエン系重合体(ハ)

本発明に用いられる(ハ)水添ジエン系重合体は、共役ジエン化合物を主体とする重合体を水素添加したものであり、例えば共役ジエンの単独重合体、共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックからなるブロック共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン/芳香族ビニル化合物の共重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエン化合物の重合体ブロックと共役ジエン/芳香族ビニル化合物の共重合体ブロックからなるブロック共重合体またはこれらの官能基変性体などのジエン系重合体(以下、「水添前重合体」ともいう)の水素添加物が挙げられ、特に以下の(i)(ハ-1)、(ii)(ハ-2)または(iii)(ハ-3)に示す水添共役ジエン系重合体が好ましい。

30

【0026】

(i)(ハ-1)成分

(ハ-1)成分は共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合部分を主体とする重合体を水素添加することにより得られる物である。

ここで、(ハ-1)成分に用いられる共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、1,3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましく、また芳香族ビニル化合物としては、スチレン、メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、スチレン、メチルスチレンが好ましい。

40

【0027】

前記水添前重合体のランダム共重合部分の水添前重合体中での割合は、好ましくは50

50

重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上である。このランダム共重合部分の割合が50重量%未満の場合、柔軟性が低下する。また上記ランダム共重合部分において、ランダム共重合部分中の全共役ジエンに対する側鎖に不飽和結合を有する共役ジエンの割合は、好ましくは15重量%以上、より好ましくは20重量%以上である。共役ジエンの割合が15重量%未満の場合、柔軟性が十分ではなく好ましくない。

水添前重合体を構成する共役ジエン化合物/芳香族ビニル化合物の割合は、本発明においては特に制限はないが、好ましくは95/5~40/60、さらに好ましくは93/7~50/50である。

【0028】

(ハ-1)成分は、上述のようにランダム共重合部分を主体とする重合体を水添することによって得られるが、水添前重合体の分子鎖中に、下記のような重合体ブロックが含まれていてもよい。水添前重合体に含まれてもよい重合体ブロックとしては、芳香族ビニル化合物重合体、1,4-結合を主体とするポリブタジエン重合体、および芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなり芳香族ビニル化合物が漸増するテーパー状重合体などが挙げられる。これらの重合体ブロックが存在すると、(ハ-1)成分の物性上の特徴は若干損なわれるものの、材料のブロッキング性が低下することにより取扱い性が向上するため、工業的に有用な場合がある。水添前重合体における前記重合体ブロックの全分子鎖中の割合は、特に制限はないが、50重量%以下が好ましく、40重量%以下がさらに好ましい。重合体ブロックの割合が50重量%を越えると、柔軟性の低下が大きくなる。

【0029】

前記水添前重合体は、カップリング剤の使用により重合体分子鎖がカップリング剤残基を介して延長または分岐された重合体であってもよい。

この際用いられるカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、メチルジクロロシラン、四塩化ケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブromoエタン、1,4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0030】

(ハ-1)水添ジエン系重合体において、分子鎖中の共役ジエン部分の二重結合の水素添加率は、好ましくは80重量%、さらに好ましくは85重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。80重量%未満では、耐候性が不十分となる。

さらに、(ハ-1)水添ジエン系重合体は、数平均分子量が好ましくは5万~70万、さらに好ましくは5万~60万であり、5万未満であると機械的強度が不十分であり、一方70万を越えると流動性が不足し成形加工性が不十分なものとなる。

【0031】

(ii)(ハ-2)

(ハ-2)成分は下記の(P)、(Q)および(R)の各ブロックを主成分とする共重合体である。

ここで、(ハ-2)成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物、共役ジエンは、上記(ハ-1)成分を得るために用いられるものと同様である。

(ハ-2)成分の水添ジエン系重合体を構成する好ましい(P)ブロックは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックであり、詳細には芳香族ビニル化合物の単独重合体、または芳香族ビニル化合物を(P)ブロック中に90重量%以上有する共役ジエンとの共重合体の共役ジエン部分の80重量%以上が水素化された重合体ブロックが好ましい。(P)ブロック中の芳香族ビニル化合物含量が90重量%未満であると、強度、耐候性が低下する。(ハ-2)成分中の(P)ブロックの好ましい含量は5~60重量%、さらに好ましくは10~55重量%である。また(P)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.2万~4.2万である。5重量%未満であると耐熱性、機械的強度が劣る。一方60重量%を越えると、加工性、柔軟性が劣る。

【 0 0 3 2 】

また、(ハ - 2) 水添ジエン系共重合体を構成する (Q) ブロックの好ましい含量は、30 ~ 90 重量%、さらに好ましくは 35 ~ 80 重量%である。(Q) ブロックの含量が 30 重量%未満であると、柔軟性が低下し、一方 90 重量%を超えると加工性、機械的強度が低下する。

【 0 0 3 3 】

(Q) ブロックに含まれる水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含有量は、好ましくは 25 ~ 95 重量%、より好ましくは 30 ~ 90 重量%である。(Q) ブロックとなる水素添加前の共役ジエンブロックのうち、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、ビニル結合含有量が 25 重量%未満であると、水素化されるとポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われ、一方 95 重量%を超えると、水素化されるとガラス転移温度が高くなり、ゴムの性質が失われて好ましくない。

10

(Q) ブロックの好ましい数平均分子量は 1.5 万 ~ 6.3 万、さらに好ましくは 3.5 万 ~ 4.2 万であって、共役ジエン部分の二重結合を 80 重量%以上水素化された共役ジエン重合体ブロックである。

【 0 0 3 4 】

さらに、(ハ - 2) 成分を得るためのブロック共重合体を構成する (R) ブロックは、ビニル結合含有量が好ましくは 25 重量%未満、さらに好ましくは 20 重量%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。ビニル結合含有量が 25 重量%以上であると、水素化されると樹脂的性質が失われ、またブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。上記ブロック共重合体中における (R) ブロックの含有量は、好ましくは 5 ~ 60 重量%、さらに好ましくは 5 ~ 50 重量%である。(R) ブロックの含有量が 5 重量%未満であると、(ハ - 2) 成分の力学的性質が劣り、一方 60 重量%を超えると、ゴムの性質が失われ好ましくない。

20

【 0 0 3 5 】

(R) ブロックの好ましい数平均分子量は、0.25 万から 4.2 万であってポリブタジエンブロックのこのブタジエン部分の二重結合を 80 重量%以上水素化された重合体ブロックである。

【 0 0 3 6 】

また、(ハ - 2) 成分を構成するブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体ブロック (P)、(Q) または (R) のうち、少なくとも 1 つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式 (2) および (3) に示すような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

30

$$\{ (P) - (Q) - (R) \}_n - X \quad \dots \quad (2)$$

$$\{ (P) - (Q) - (R) \}_X \{ (P) - (Q) \} \quad \dots \quad (3)$$

〔式 (2) 〓 (3) 中、n は 2 ~ 4 の整数、X はカップリング剤残基を示し、使用されるカップリング剤も、(ハ - 1) 成分で使用されるものと同様である〕

以上のブロック共重合体の水素添加されることにより、このブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である (ハ - 2) 成分が得られる。

40

【 0 0 3 7 】

ここに、共役ジエンの二重結合は、その 80 重量%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは 90 重量%以上、さらに好ましくは 95 ~ 100 重量%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が 80 重量%未満であると、得られる熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。

【 0 0 3 8 】

(ハ - 2) 成分の数平均分子量は好ましくは 5 万 ~ 70 万であり、さらに好ましくは 10 万 ~ 60 万である。5 万未満であると耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70 万を越えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ハ - 2) 成分は、例えば特開平 2 - 133406 号公報に開示されている方法によって得ることができる。

50

【 0 0 3 9 】

(iii) (ハ - 3) 成分

(ハ - 3) 成分は、(S) ビニル結合含有量が 2.5 重量 % 以下であるポリブタジエン重合体ブロック（以下「(S) ブロック」ともいう）と、(T) 共役ジエン重合体ブロックまたはビニル芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含有量が 2.5 ~ 9.5 重量 % である重合体ブロック（以下「(T) ブロック」ともいう）とが、(S) - (T) - (S)、または (S) - (T) のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分 8.0 重量 % 以上を水素添加することにより得られるものである。

ここで、(ハ - 3) 成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物および共役ジエンとしては、上記 (ハ - 1) 成分を得るために用いられるものとして例示した化合物を挙げることができる。

10

【 0 0 4 0 】

(ハ - 3) 成分中の (S) ブロックは、水素添加により通常の低密度ポリエチレン (LDPE) に類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。ブロック (S) 中の 1, 2 - ビニル結合含有量は、通常 2.5 重量 % 以下であるが、好ましくは 2.0 重量 % 以下、さらに好ましくは 1.5 重量 % 以下である。ブロック (S) 中の 1, 2 - ビニル結合含有量が 2.5 重量 % を越えると、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、機械的強度が劣る。

【 0 0 4 1 】

また、(T) ブロックは、共役ジエン重合体ブロックまたはビニル芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加によりゴム状のエチレン - ブテン - 1 共重合体ブロックまたはビニル芳香族化合物 - エチレン - ブテン - 1 共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

20

なお、(T) ブロックに使用されるビニル芳香族化合物の使用量は、(T) ブロックを構成するモノマーの好ましくは 3.5 重量 % 以下、さらに好ましくは 3.0 重量 % 以下、特に好ましくは 2.5 重量 % 以下であり、3.5 重量 % を超えると (T) ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。

また (T) ブロックの共役ジエン部分のビニル結合含有量は、好ましくは 2.5 ~ 9.5 重量 %、さらに好ましくは 2.5 ~ 7.5 重量 %、特に好ましくは 2.5 ~ 5.5 重量 % であり、2.5 重量 % 未満または 9.5 重量 % を超えると、水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン - 1 連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、柔軟性が劣る。

30

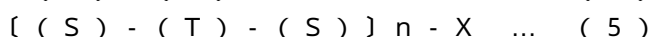
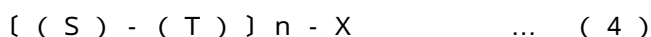
【 0 0 4 2 】

また、(ハ - 3) 成分を得るためのブロック共重合体において、(S) ブロックと (T) ブロックの割合は、通常、(S) ブロック 5 ~ 9.0 重量 %、好ましくは 1.0 ~ 8.0 重量 %、(T) ブロック 9.5 ~ 1.0 重量 %、好ましくは 9.0 ~ 2.0 重量 % [ただし、(S) + (T) = 10.0 重量 %] である。(S) ブロックが 5 重量 % 未満、(T) ブロックが 9.5 重量 % を超えると、結晶性の重合体ブロックが不足し、(ハ - 3) 成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、(S) ブロックが 9.0 重量 % を超え、(T) ブロックが 1.0 重量 % 未満であると、(ハ - 3) 成分の硬度が上昇し、好ましくない。

40

【 0 0 4 3 】

なお、(S) ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.25 万 ~ 6.3 万、さらに好ましくは 1 万 ~ 4.8 万である。また (T) ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.5 万 ~ 6.6.5 万、さらに好ましくは 2 万 ~ 5.4 万である。なお、(ハ - 3) 成分を得るためのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して (S) ブロックおよび (T) ブロックのうち、少なくとも 1 つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式 (4) および (5) に示すように、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。



50

(式(4)、(5)中、nおよびXは上記と同義である。)

【0044】

また、カップリング剤も、上記(ハ-1)成分に使用される化合物と同様なものが挙げられる。

以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、このブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ハ-3)成分が得られる。

【0045】

ここに、共役ジエンの二重結合は、その80重量%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95~100重量%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が80重量%未満であると、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。

【0046】

(ハ-3)成分の数平均分子量は好ましくは5万~70万であり、さらに好ましくは10万から60万である。5万未満であると耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を越えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ハ-3)成分は、例えば特開平3-1289576号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0047】

本発明で(ハ)成分として用いる各水添ジエン系重合体は、官能基で変性した変性水添ブロック重合体でもよい。

このような変性水添ブロック重合体は、水添ブロック重合体に、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有してなるものである。

【0048】

この官能基を含有させる方法としては、(i)官能基を含有する、共役ジエンまたはビニル芳香族化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック共重合体を得、重合完結後、脱保護を行う手法で重合中に付加させる方法、(ii)官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって水添ブロック重合体に付加させる方法、(iii)官能基を含有する単量体を用い、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、水添ブロック重合体をニーダー、ミキサー、押出機などを用いて混練りして、官能基を付加させる方法などが挙げられる。

【0049】

これらのいずれの方法を用いても、効率的に官能基を含有させることができるが、工業的には前記(i)~(iii)の方法が簡便であり、効果的である。

この変性水添ブロック重合体中の官能基の量は、通常、水添ブロック重合体を構成する分子に対して0.01~10モル%、好ましくは0.1~8モル%、さらに好ましくは0.15~5モル%である。

【0050】

水添ブロック重合体に官能基を付加する単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、ヒドロキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0051】

(2) プロピレン系低結晶質重合体(ニ)

本発明に用いられる(ニ)プロピレン系低結晶質重合体(以下、「(ニ)低結晶質重合体」ともいう。)は、プロピレンの非晶質もしくは低結晶質の単独重合体またはこのプロピレンを主体とする非晶質もしくは低結晶質の共重合体である。

例えば、ア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/

10

20

30

40

50

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非晶質ポリオレフィン重合体または低結晶質ポリオレフィン重合体が挙げられ、特にアタクチックポリプロピレン非晶質重合体またはアタクチックポリプロピレン低結晶質重合体、プロピレン / エチレン非晶質共重合体またはプロピレン / エチレン低結晶質共重合体およびプロピレン / 1 - ブテン非晶質共重合体またはプロピレン / 1 - ブテン低結晶質共重合体が好ましい。

10

【0052】

これらの(二)低結晶質重合体においてプロピレン単位の含有量は、プロピレン単位と - オレフィンとの合計 100 モル% に対して、通常、50 モル% 以上、好ましくは 55 モル% 以上であることが好ましい。また、プロピレン / - オレフィン共重合体の場合、ランダム共重合体でもブロック共重合体でも良いが、少なくともプロピレン単位の結合様式はアタクチック構造が主体であることが好ましい。

【0053】

上記の(二)低結晶質重合体とは、結晶成分を含まない非晶質重合体、低結晶性重合体または結晶成分を部分的に含む非晶質重合体である。このような(二)低結晶質重合体においては、結晶化度と密度は密接に関係し、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。すなわち、これらの重合体では、密度が 0.89 g / cm^3 以下である必要があり、好ましくは $0.85 \sim 0.88 \text{ g / cm}^3$ である。この場合、密度が 0.89 g / cm^3 を超えると得られる熱可塑性エラストマーの目的とする十分な柔軟性を付与することが不十分となり、好ましくない。

20

【0054】

また、(二)成分の熔融粘度は特に制限はないが、本発明における熱可塑性エラストマーの成形性向上の観点から低粘度のものが好ましい。具体的には 190 における熔融粘度が好ましくは $50,000 \text{ cP}$ 以下、さらに好ましくは $100 \sim 30,000 \text{ cP}$ 、特に好ましくは $200 \sim 20,000 \text{ cP}$ である。

30

【0055】

本発明において、上記(二)低結晶質重合体は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記(二)低結晶質重合体として、結晶性ポリプロピレン製造時に副生するアタクチックポリプロピレンを用いてもよいし、原料から生産して用いてもよい。原料から生産する場合、例えば、塩化マグネシウムに担持したチタン担持型触媒とトリエチルアルミニウムを用いて水素の存在下 / または水素の非存在下で、原料モノマーを重合して得ることができる。原料供給の安定性および品質の安定性の観点から、原料から生産された所定の低結晶質重合体を使用するのが好ましい。例えば、アメリカのレキセン (Rexene) 社製のレクスタック (REXTAC)、宇部レキセン社製のCAPおよびウベタックAPAO等の市販品を用いることができる。

40

【0056】

(3) 追加重合体(八)、(二)の配合量

本発明において(八)成分の好ましい配合量は、(A) + (B) = 100 重量部に対して 1 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 40 重量部である。(八)成分を添加することにより柔軟性と弾性回復性や力学特性などとのバランスが向上するが、100 重量部を超えると耐熱性および成形加工性が劣るので好ましくない。

【0057】

本発明において(二)成分の好ましい配合量は、(A)オレフィン系樹脂に対し 1 ~ 2

50

00重量部、さらに好ましくは20～150重量部である。(二)成分を添加することにより柔軟性と成形加工性のバランスが向上するが、200重量部を超えると材料の耐熱性が劣るので好ましくない。

【0058】

(4) 軟化剤、可塑剤

本発明では、ブリードアウトしない範囲で通常ゴムに用いられる軟化剤、可塑剤を添加することもできる。例えば、アロマトニック系、ナフテン系、パラフィン系の石油系軟化剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバゲート、トリクレジルフォスフェート、アジピン酸系ポリエステル、ポリエーテル系の可塑剤などが用いられる。

10

【0059】

さらに用途に応じ、機械的強度、柔軟性、成形性を阻害しない程度の量の酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、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・防かび剤、粘着付与剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、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、フッ素樹脂などの充填剤ゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合することができる。

【0060】

III. 動的熱処理

本発明の熱可塑性エラストマーの製造方法は前記(A)オレフィン系樹脂、(B)被架橋性ゴムを熔融混合し、(イ)ハロゲン化ポリオレフィンおよび(ロ)フェノール樹脂系架橋剤、必要に応じ(ハ)水添ジエン系重合体および/または(ニ)プロピレン系低結晶質重合体の存在下で動的熱処理を施すものである。

20

動的熱処理に用いる装置は、加圧式ニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダーなど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など連続式の混練機、またはこれらの機器を組み合わせ使用することが出来る。例えば下記(1)～(4)のいずれの方法であってもよい。

【0061】

(1)重合体成分(A)および(B)を上記バッチ式混練機を用い、(A)成分が十分に溶解する温度とした後、添加物(イ)および(ロ)を加え動的に熱処理する。

30

(2)重合体成分(A)および(B)を上記バッチ式混練機を用い、(A)成分が十分に溶解する温度とし十分にブレンドする(一段目)。二段目に連続式の混練機を用い、1段目のブレンド物と添加物(イ)および(ロ)を投入し動的に熱処理する。

(3)重合体成分(A)および(B)並びに添加物(ロ)を上記バッチ式混練機を用い、(A)成分が十分に溶解する温度とし十分にブレンドする(一段目)。二段目に連続式の混練機を用い、1段目のブレンド物と添加物(イ)を投入し動的に熱処理する。

(4)重合体成分(A)および(B)並びに添加物(イ)および(ロ)を連続式の混練機に投入し、動的に熱処理する。

【0062】

また、上記において必要に応じて、追加重合体(H)、(ニ)またはゴム用の軟化剤や可塑剤、金属酸化物、各種添加剤などをいずれの段階で加えても良い。

40

なお、重合体成分(A)および(B)が溶解した状態で添加物(イ)および(ロ)の存在下で動的に熱処理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。

【0063】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、以下の方法によった。

50

【 0 0 6 4 】

〔 J I S A 硬度 〕

J I S K 6 3 0 1 に準拠して測定した。

〔 弾性回復性 〕

弾性回復性の指標として圧縮永久歪を用いた。

測定条件は、7 0 × 2 2 時間、2 5 % 圧縮の条件であり、圧縮永久歪みの小さいほど、弾性回復性がよい。

〔 引張強さおよび最大伸び 〕

J I S K 6 3 0 1 に準拠して測定した。

〔 流動性 〕

M F R を下記の条件にて流動性を測定した。

温度 ; 2 3 0

荷重 ; 1 0 k g

また、本実施例では、重合体成分 (A) および (B) 、添加物 (イ) および (ロ) 、並びに追加重合体 (ハ) および (ニ) として、以下のものを用いた。

【 0 0 6 5 】

〔 (A) 成分 〕

P P 1

プロピレン - エチレンブロックポリマー (日本ポリケム社製、B C 0 3 G S)

P P 2

プロピレン - エチレンランダムポリマー (日本ポリケム社製、F L 2 5 R)

P P 3

プロピレン - エチレンランダムポリマー (日本ポリケム社製、E X 6)

P P 4

ポリプロピレン (日本ポリケム社製、M A 0 3)

P E 1

低密度ポリエチレン (日本ポリケム社製、L J 8 0 0)

P E 2

線状低密度ポリエチレン (日本ポリケム社製、U J 3 7 0)

P E 3

高密度ポリエチレン (日本ポリケム社製、H J 3 8 0)

【 0 0 6 6 】

〔 (B) 成分 〕

I I R 1

イソブレン - イソブチレン共重合ゴム (日本合成ゴム社製、B u t y l 2 6 8)

I I R 2

イソブレン - イソブチレン共重合ゴム (日本合成ゴム社製、B u t y l 3 6 5)

E P 1

エチレン - プロピレン - エチリデンノルボルネン共重合ゴム (パラフィン系オイル 7 0 p h r 油展) (日本合成ゴム社製、E P 9 8 A)

E P 2

エチレン - プロピレン - エチリデンノルボルネン共重合ゴム (日本合成ゴム社製、E P 5 7 P)

E P 3

エチレン - プロピレン - ジシクロペンタジエン共重合ゴム (日本合成ゴム社製、E P 5 F)

N B R 1

アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴム (日本合成ゴム社製、N 2 3 0 S)

N B R 2

アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴム (日本合成ゴム社製、N 2 5 0 S)

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

〔 (イ) 成分 〕

C L P E 1

塩素化ポリエチレン (昭和電工社製、エラスレン 3 0 1 A)

C L P E 2

塩素化ポリエチレン (昭和電工社製、エラスレン 3 0 3 B)

【 0 0 6 8 】

〔 (ロ) 成分 〕

P R 1

アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂 (田岡化学社製、タッキロール 2 0 1)

10

【 0 0 6 9 】

〔 (ハ) 成分 〕

水添ジエン系共重合体 a

水添ブロック共重合体 a は日本合成ゴム社製のもので、a - b 構造 (a はポリスチレンブロック、b はスチレンとブタジエンの共重合体ブロックのブタジエン部の二重結合を水添したもの) を有し、全結合スチレンは 1 0 重量 %、a 部のスチレン量 6 重量 %、水添前のブタジエン部のビニル量 (1 , 2 - 結合量) が 8 0 重量 % で、全分子量 3 0 0 , 0 0 0 の水添ブロック共重合体。

水添ジエン系共重合体 b

水添ブロック共重合体 b は日本合成ゴム社製のもので、d - e - f 構造 (d はポリスチレンブロック、e は 1 , 2 - ビニル含量の多いポリブタジエン、f は 1 , 2 - ビニル含量の少ないポリブタジエンで e および f はブタジエン部の二重結合が水添されている) を有し、e 部のビニル量が 3 9 重量 %、f 部のビニル量が 1 5 重量 % で、全分子量が 1 5 0 , 0 0 0 の水添ブロック共重合体。

20

水添ジエン系共重合体 c

水添ブロック共重合体 c は日本合成ゴム社製のもので、g - h - g 構造 (g は 1 , 2 - ビニル含量の少ないポリブタジエン、h は 1 , 2 - ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている) を有し、g 部のビニル量が 1 5 重量 %、h 部のビニル含量が 3 5 重量 % で、全分子量が 3 0 0 , 0 0 0 の水添ブロック共重合体。

30

水添ジエン系共重合体 d

水添ブロック共重合体 d は日本合成ゴム社製のもので、g - h - g 構造 (g は 1 , 2 - ビニル含量の少ないポリブタジエン、h は 1 , 2 - ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている) を有し、g 部のビニル量が 1 5 重量 %、h 部のビニル含量が 8 0 重量 % で、全分子量が 3 0 0 , 0 0 0 の水添ブロック共重合体。

【 0 0 7 0 】

S E B S

スチレン - ブタジエン - スチレン共重合体の水素添加物 (シェル社製、K r a y t o n G 1 6 5 7)

40

S E P S

スチレン - イソプレン - スチレン共重合体の水素添加物 (クラレ社製、ハイブラー H V S - 3)

【 0 0 7 1 】

〔 (ニ) 成分 〕

A P A O 1

ポリプロピレン系低結晶質重合体 (宇部レキセン社製、U T 2 1 8 0)

A P A O 2

プロピレン - エチレン系低結晶質重合体 (宇部レキセン社製、U T 2 5 8 5)

A P A O 3

50

プロピレン - ブテン系低結晶質重合体（宇部レキセン社製、U T 2 7 8 0 ）

【 0 0 7 2 】

〔その他の成分〕

可塑剤 1

パラフィン系軟化剤（出光興産社製、P W - 9 0 ）

可塑剤 2

ジオクチルフタレート（新日本理化社製、D O P ）

無機フィラー

炭酸カルシウム（白石工業社製、シルバー W ）

P R 2

臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂（田岡化学社製、タッキロール 2 5 0 - 1 ）

亜鉛華

酸化亜鉛（堺化学社製、一号亜鉛華）

S T

ステアリン酸（花王社製、ルナック S - 3 0 ）

【 0 0 7 3 】

〔動的熱処理〕

本実施例で用いた動的熱処理方法を以下に示す。

（ 1 ）：（ A ） 、 （ B ） 、 （ イ ） および （ ロ ） 成分および必要に応じて （ ハ ） および / ま
たは （ ニ ） 成分、可塑剤、無機フィラーなどを所定量計量した。 20

（ 2 ）：加圧式ニーダー（モリヤマ社製、内容量 1 0 L ）およびフィーダールーダーを所
定温度（ニーダー：1 6 0 、フィーダールーダー：ホッパージャケット 1 0 0 、シリ
ンダー 2 2 0 、ダイヘッド 2 4 0 ）に加熱した。

（ 3 ）：（ A ） および （ B ） 、 必要に応じて （ ニ ） 成分を 1 6 0 に加熱した加圧式ニー
ダー（森山製作所社製）へ投入した。

（ 4 ）：1 8 0 秒ほど混練し、投入したポリマー成分が熔融混合したのを確認した後、（
ロ）成分および金属酸化物（亜鉛華）および脂肪酸（ステアリン酸）を投入し十分に混合
したことを確認後、ニーダーより排出した。

（ 5 ）：ニーダーより排出された混合物を、排出後直ちにフィーダールーダーのホッパー
へ投入し、押し出すことにより（フィーダー部回転数 1 0 r p m 、ルーダー部回転数 5 0
r p m ）ペレットを作成した。 30

（ 6 ）：（ 5 ）で作成したペレットおよび（イ）成分、必要に応じて（ハ）成分を所定量
混合した。

（ 7 ）：二軸押出機（P C M 4 5 、池貝社製）を所定温度（2 3 0 ）に加熱した。

（ 8 ）：押出機へブレンド物を所定量投入すると共に、シリンダー途中より必要に応じて
可塑剤を投入して、動的熱処理を行った。

【 0 0 7 4 】

〔評価用サンプルの製造方法〕

射出成形機（日本製鋼製、J S W - 1 0 0 ）で 2 m m 厚のシートを作成した。 40

引張試験用のサンプルおよび圧縮永久歪みの試験用のサンプルはシートより打ち抜いて
試験に用いた。

【 0 0 7 5 】

〔実施例 1 ～ 1 7 、参考例 1 ～ 4 7 および比較例 1 ～ 5 〕

表 1 ～ 7 に示す配合処方により、以下の手順に従い熱可塑性エラストマーを調製した。

実施例 1 ～ 1 7 と比較例 1 ～ 5 との比較から明かなように、本発明は（ B ）被架橋性ゴ
ムの種類を問わず、（イ）および（ロ）成分の存在下で動的に熱処理を施す製造法により
調製されている場合に機械的強度や弾性回復性に優れている。比較例 1 ～ 5 は本発明で必
須成分である（イ）成分が含まれていないので機械的強度や弾性回復性に劣り好ましくな
い。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

参考例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)成分												
PP-1	10	20	30	50	90	30	30	30	30	30	30	30
PP-2												
PP-3												
PP-4												
PE-1												
PE-2												
PE-3												
(B)成分												
IIR-1	90	80	70	50	10	70	70	70	70	70	70	70
IIR-2												
EP-1												
EP-2												
EP-3												
NBR-1												
NBR-3												
(イ)成分												
CLPE-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.01	1	10	0.3	0.3	0.3	
CLPE-2												0.3
(ロ)成分												
PR-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.1	0.8	0.8	0.1	3	15	0.8
(ハ)成分												
水添ジエン系共重合体a												
水添ジエン系共重合体b												
水添ジエン系共重合体c												
水添ジエン系共重合体d												
SEBS												
SEPS												
(ニ)成分												
APAO-1												
APAO-2												
APAO-3												
その他成分												
亜鉛華	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ステアリン酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
可塑剤-1												
可塑剤-2												
無機フィラー												
Hs	59	72	82	95	98	81	85	87	80	85	88	83
TB(Kg/cm)	51	59	70	86	110	65	75	77	67	77	81	69
EB(%)	670	560	480	380	250	520	450	430	520	430	410	470
CS(%)	38	41	46	65		51	41	37	49	41	37	47
MFR	12	25	30	52	65	33	27	22	38	28	15	30

10

20

30

【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

参考例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
(A)成分												
PP-1	30							30	30	30	30	30
PP-2		30										
PP-3			30									
PP-4				30								
PE-1					30							
PE-2						30						
PE-3							30					
(B)成分												
IIR-1	70	70	70	70	70	70	70					
IIR-2								70				
EP-1									70			
EP-2										70		
EP-3											70	
NBR-1												70
NBR-3												
(イ)成分												
CLPE-1		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CLPE-2	1											
(ロ)成分												
PR-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(ハ)成分												
水添ジエン系共重合体a												
水添ジエン系共重合体b												
水添ジエン系共重合体c												
水添ジエン系共重合体d												
SEBS												
SEPS												
(ニ)成分												
APAO-1												
APAO-2												
APAO-3												
その他成分												
亜鉛華	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ステアリン酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
可塑剤-1												
可塑剤-2												
無機フィラー												
Hs	85	79	82	80	70	73	76	81	66	78	77	85
TB(Kg/cm)	75	68	72	65	65	67	71	67	60	65	64	78
EB(%)	450	460	450	470	520	510	490	490	420	410	390	480
CS(%)	41	45	44	44	42	43	40	49	32	38	37	43
MFR	27	35	18	38	41	39	42	37	45	12	10	41

【 0 0 7 8 】

【 表 3 】

10

20

30

参考例	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
(A)成分												
PP-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
PP-2												
PP-3												
PP-4												
PE-1												
PE-2												
PE-3												
(B)成分												
IIR-1		70	70			70	70	70	70	70	70	70
IIR-2												
EP-1				70								
EP-2												
EP-3												
NBR-1					70							
NBR-3	70											
(イ)成分												
CLPE-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CLPE-2												
(ロ)成分												
PR-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(ハ)成分												
水添ジエン系共重合体a						25						
水添ジエン系共重合体b							25					
水添ジエン系共重合体c								25				
水添ジエン系共重合体d									25			50
SEBS										25		
SEPS											25	
(ニ)成分												
APAO-1												
APAO-2												
APAO-3												
その他成分												
亜鉛華	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ステアリン酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
可塑剤-1		20	40	20								
可塑剤-2					20							
無機フィラー												
Hs	83	62	42	68	75	67	77	78	72	69	70	68
TB(Kg/cm)	70	55	36	56	61	52	75	72	65	55	51	60
EB(%)	460	560	590	580	520	720	520	550	560	690	710	610
CS(%)	44	43	41	62	39	58	42	46	45	59	60	44
MFR	39	51	78	35	58	38	10	19	25	32	33	31

【 0 0 7 9 】

【 表 4 】

10

20

30

参考例	37	38	39	40	41	42	43	44	45
(A)成分									
PP-1	30	30	30	30	30	30	18	18	18
PP-2									
PP-3									
PP-4									
PE-1									
PE-2									
PE-3									
(B)成分									
IIR-1				70					
IIR-2									
EP-1	70				70		82		
EP-2		70						82	
EP-3									
NBR-1			70			70			82
NBR-3									
(イ)成分									
CLPE-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CLPE-2									
(ロ)成分									
PR-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(ハ)成分									
水添ジエン系共重合体a									
水添ジエン系共重合体b									
水添ジエン系共重合体c									
水添ジエン系共重合体d	25	25	25	25	25	25			
SEBS									
SEPS									
(ニ)成分									
APAO-1									
APAO-2							18	18	
APAO-3									
その他成分									
亜鉛華	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ステアリン酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
可塑剤-1				20	20			20	
可塑剤-2						20			20
無機フィラー									
Hs	56	68	75	58	68	64	59	49	61
TB(Kg/cm)	51	61	65	51	61	52	58	50	53
EB(%)	550	580	550	670	580	620	520	650	670
CS(%)	35	35	41	42	35	39	35	33	42
MFR	51	28	50	36	28	75	52	65	73

【 0 0 8 0 】

【 表 5 】

10

20

30

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
(A)成分	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
PP-1																	
PP-2																	
PP-3																	
PP-4																	
PE-1																	
PE-2																	
PE-3																	
(B)成分	82	82	82		82	82	82	82	82	82	82				82		
IIR-1																	
IIR-2												82					
EP-1												82				82	
EP-2																	
EP-3																	
NBR-1				82										82			82
NBR-3																	
(イ)成分	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CLPE-1																	
CLPE-2																	
(ロ)成分	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
PR-1																	
(ハ)成分						30	30	30									
水添ジエン系共重合体a																	
水添ジエン系共重合体b																	
水添ジエン系共重合体c																	
水添ジエン系共重合体d																	
SEBS										30	30	30	30	30	30	30	30
SEPS											30						
(二)成分	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
APAO-1																	
APAO-2																	
APAO-3																	
その他成分	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
亜鉛華	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
スチレン酸					20										20		20
可塑剤-1																	
可塑剤-2																	
無機フイラー																	
Hs	64	60	62	75	52	52	65	66	60	57	58	66	57	65	50	56	55
TB(Kg/cm)	35	32	34	65	27	35	41	40	32	29	33	58	51	61	25	47	48
EB(%)	550	580	620	520	600	720	570	590	610	650	640	520	610	550	707	650	620
CS(%)	48	47	48	45	49	56	47	48	49	51	48	38	36	38	52	39	41
MFR	22	20	21	55	30	28	15	19	25	31	31	50	61	72	39	52	91

【 0 0 8 1 】

【 表 6 】

10

20

30

40

参考例	46	47
(A)成分		
PP-1	30	30
PP-2		
PP-3		
PP-4		
PE-1		
PE-2		
PE-3		
(B)成分		
IIR-1	70	70
IIR-2		
EP-1		
EP-2		
EP-3		
NBR-1		
NBR-3		
(イ)成分		
CLPE-1	0.3	0.3
CLPE-2		
(ロ)成分		
PR-1	0.8	0.8
(ハ)成分		
水添ジエン系共重合体a		
水添ジエン系共重合体b		
水添ジエン系共重合体c		
水添ジエン系共重合体d		
SEBS		
SEPS		
(ニ)成分		
APAO-1		
APAO-2		
APAO-3		
その他成分		
亜鉛華	1.2	1.2
ステアリン酸	0.8	0.8
可塑剤-1		20
可塑剤-2		
無機フィラー	20	20
Hs	88	72
TB(Kg/cm)	65	54
EB(%)	420	510
CS(%)	45	44
MFR	27	38

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【 表 7 】

比較例	1	2	3	4	5
(A)成分					
PP-1	30	30	30	30	30
PP-2					
PP-3					
PP-4					
PE-1					
PE-2					
PE-3					
(B)成分					
IIR-1	70	70	70		
IIR-2					
EP-1				70	
EP-2					
EP-3					
NBR-1					70
NBR-3					
(イ)成分					
CLPE-1					
CLPE-2					
(ロ)成分					
PR-1		0.8			
(ハ)成分					
水添ジエン系共重合体a					
水添ジエン系共重合体b					
水添ジエン系共重合体c					
水添ジエン系共重合体d					
SEBS					
SEPS					
(ニ)成分					
APAO-1					
APAO-2					
APAO-3					
その他成分					
亜鉛華	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ステアリン酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
可塑剤-1					
可塑剤-2					
無機フィラー					
PR-2			0.8	0.8	0.8
Hs	65	64	78	75	81
TB(Kg/cm)	12	11	45	44	48
EB(%)	1200	1300	600	610	660
CS(%)	100	100	72	69	75
MFR	85	87	48	51	55

【 0 0 8 3 】

【 発明の効果 】

以上説明したように本発明によって、重金属による環境汚染の問題がなく、弾性回復性および機械的強度等の材料物性と、成形加工性とのバランスに優れた熱可塑性エラストマーおよびその簡便で効率的な製造方法が提供される。

本発明の熱可塑性エラストマーは、機械的強度、弾性回復性などの材料物性を損なうことなく、成形加工性が付与されていることを生かして、従来の加硫ゴムや軟質塩化ビニル系樹脂が使用されている、自動車の内・外装部品、弱電部品のパッキンやハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品、制振材、医療用容器およびその栓体、輸液用チューブなどに使用することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 亨

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

日本合成ゴム株式会社内

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 9 9 0 3 3 (J P , A)

特開平 0 4 - 3 5 6 5 5 0 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 0 2 0 1 2 (J P , A)

特開平 0 4 - 0 6 3 8 5 0 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 2 9 6 6 3 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 9 5 2 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 3/24

C08L 7/00- 23/36