

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4615636号  
(P4615636)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011. 1. 19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010. 10. 29)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00  
**CO8L 21/00 (2006.01)** CO8L 21/00

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-356261  
 (22) 出願日 平成9年12月9日(1997. 12. 9)  
 (65) 公開番号 特開平10-176108  
 (43) 公開日 平成10年6月30日(1998. 6. 30)  
 審査請求日 平成16年12月9日(2004. 12. 9)  
 (31) 優先権主張番号 08/768, 543  
 (32) 優先日 平成8年12月18日(1996. 12. 18)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591162239  
 アドバンスド エラストマー システムズ  
 , エル. ビー.  
 アメリカ合衆国、オハイオ州 44311  
 -1059、アクロン、サウス・メイン・  
 ストリート 388  
 388 South Main Stre  
 et, Akron, Ohio 44311  
 -1059, United Stetes  
 of America

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分系熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 総組成物の40乃至70重量%の、  
 (a) (a) 及び(b)の全体の25乃至75重量%の、アクリルゴム；ニトリルゴム；  
 水素化ニトリルゴム；アクリレートとエチレンとのコポリマー；エチレンとアクリレート  
 とカルボン酸とのターポリマー；及びそれらの組合せから成る群から選ばれる極性ゴム並  
 びに

(b) (a) 及び(b)の全体の75乃至25重量%の、ブチルゴム；ハロゲン化ブチル  
 ゴム、；EPDMゴム、；イソブチレンと、アルキルがC1 - 4を有するアルキルスチレ  
 ンとのコポリマー；及びそれらの組合せから成る群から選ばれる非極性ゴムのブレンドで  
 あり、硬化性ゴムの少なくとも90%がゴム溶媒において抽出可能でない程度まで、(a)  
 ) 及び(b) が動的に硬化されているブレンド並びに

(B) 組成物の30乃至60重量%の、ナイロン、ポリエステル、ポリフェニレンオキシ  
 ド、及びそれらのコポリマーから成る群から選ばれる高融点熱可塑性ポリマー  
 からなる熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

(A) 総組成物の20乃至75重量%のC2 - 8ポリオレフィン熱可塑性ポリマー、並び  
 に

(B) 総組成物の80乃至25重量%の、

(a) (a) 及び(b)の全体の25乃至約75重量%の、アクリルゴム；ニトリルゴム

10

20

；水素化ニトリルゴム；アクリレートとエチレンとのコポリマー；エチレンとアクリレートとカルボン酸とのターポリマー；及びそれらの組合せから成る群から選ばれる極性ゴム並びに

(b)(a)及び(b)の全体の75乃至25重量%の、イソブチレンとアルキルスチレンとのコポリマー、またはイソブチレンとアルキルスチレンとのハロゲン化コポリマーを含有する非極性ゴムの硬化されたブレンド

からなる熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般に、高い最終使用温度、特に高温の油中での高い最終使用温度、及び油中での膨潤に対する良好な抵抗を有するポリアミド又はポリエステルのような高融点熱可塑性ポリマー（エンジニアリング樹脂）に基づく組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン、熱可塑性エラストマー中の可塑性成分として使用される場合、150より低い最高最終使用温度を有していた。従って、これらの組成物は、高温にさらされ低い油膨潤が望ましい自動車のボンネット下の用途における最終使用が制限される。

【0003】

コラン(Coran)及びペイテル(Patel)の米国特許第4,409,365号は、良好な油抵抗を有し、モノオレフィンゴムとニトリルゴムを含む熱可塑性ゴムブレンドに関する。

【0004】

プイダック(Puydak)、ヘイズルトン(Hazelton)、及びオウハディ(Ouhadi)の米国特許第5,073,597号は、良好な引張り強度を有し、結晶性ポリオレフィン樹脂のマトリックス中に第1のブチル又はハロブチルゴムに基づくエラストマー及び第2のEPM及び/又はEPDMエラストマーを含む動的に加硫された組成物に関する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高温にさらされ低い油膨潤が望ましい用途での使用に適する熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

動的に加硫された高融点多成分系熱可塑性エラストマー組成物は、 $C_2 \sim C_8$ モノマーから製造されたポリマー、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリオレフィン熱可塑性ポリマー、及び高融点熱可塑性ポリマー、例えば、ポリエステル又は特定のポリアミドのようなエンジニアリング樹脂と、それらの内部に非極性ゴム又は極性ゴム、又はそれらの組み合わせとのブレンドを含む。好ましい熱可塑性エラストマー組成物は、1種以上の高融点熱可塑性ポリマーを1種以上の極性ゴム及び1種以上の非極性ゴムと共に含む。

【0007】

熱可塑性エラストマー組成物は、様々な方法により、ゴムとポリオレフィン熱可塑性ポリマーのブレンドを動的に加硫することによって、ゴムと高融点熱可塑性ポリマーのブレンドを動的に加硫することによって、及びその後2つのブレンドを一緒にブレンドすることによって配合することができる。あるいは、2つの異なる熱可塑性ポリマーをブレンドしてそれにゴムを添加しそして動的に加硫することができる。ブレンド手段にかかわらず、ポリマーブレンド内のゴム、例えば、極性及び/又は非極性ゴムの量は、広い範囲内渡って変化することができ、同様にポリオレフィン熱可塑性ポリマーと高融点ポリマーの量はお互いに広い範囲内渡って変化することができる。さらに別の配合方法は、非極性ゴムと極性ゴムを1種以上の高融点熱可塑性ポリマーと共にブレンドしてそしてゴムを動的に加

10

20

30

40

50

硫させる。従来の加硫剤及び促進剤を一般に使用して動的加硫中の硬化を促進し、それによって高い硬化度、例えば少なくとも90%の硬化度が容易に得られる。さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物はその内部に可塑剤、充填剤、プロセス油などのような一般的で従来の添加剤を含むことができる。本発明の動的に加硫された熱可塑性エラストマー組成物は低い油膨潤と高い融点を示す。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

動的に硬化された多成分系熱可塑性エラストマー組成物は一般に少なくとも1種の高融点熱可塑性ポリマー、即ち、エンジニアリング樹脂、及び所望により少なくとも1種のポリオレフィン熱可塑性ポリマーを含む。高融点ポリマーは、150以上、望ましくは175以上、そして好ましくは200以上の融点を有するものであり、従って一般にポリオレフィン熱可塑性ポリマーを含まない。そのような高融点ポリマーは種々のエンジニアリング樹脂、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、それらのコポリマーなどが含まれるが、ポリアミドとポリエステルが好ましい。

#### 【0009】

適する熱可塑性ポリアミドポリマーには、ポリマー鎖内に繰り返しアミド単位を有するホモポリマー、コポリマー、及びターポリマーのような、熱可塑性の結晶質又は非晶質の高分子量固体ポリマーが含まれる。繊維形成性ナイロン及び成形グレードナイロンの両方が適するポリアミド樹脂である。市販のナイロンを本発明の実施において有利に使用することができる。適するポリアミドの例は、ナイロン6、ポリプロピオラクタム(ナイロン3)、ポリエナントラクタム(ナイロン7)、ポリカプリルラクタム(ナイロン8)、ポリラウリラクタム(ナイロン12)などのようなポリラクタム；ポリアミノウンデカン酸(ナイロン11)のようなアミノ酸のホモポリマー；ポリピロリジノン(ナイロン4)、ナイロン6,6、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン4,6)、ポリテトラメチレンオキサミド(ナイロン4,2)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(ナイロン6,9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6,10)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6,10)、ポリヘキサメチレンドデカン酸(ナイロン6,12)などのようなジカルボン酸とジアミンのコポリアミド；芳香族ポリアミド及び部分的に芳香族のポリアミド；カプロラクタムとヘキサメチレンアジパミドのコポリアミド(ナイロン6/6,6)のようなコポリアミド、又はターポリアミド、例えば、ナイロン6/6,6/6,10；ポリエーテルポリアミドのようなブロックコポリマー；又はそれらの混合物が含まれる。適するポリアミドの別の例は、エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)、第2版、第11巻、315~476頁に記載されている。本発明において使用される好ましいポリアミドは、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6,6、ナイロン6,9、ナイロン6,10、及びナイロン6/6,6である。非常に好ましいナイロンはナイロン6である。ポリアミドは一般に約10,000乃至約100,000の数平均分子量を有し、望ましくは約30,000乃至約50,000の数平均分子量を有する。

#### 【0010】

ポリエステルポリマーには、ポリエステルホモポリマー、ポリエステルコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー、又はポリカーボネート、その他、及びそれらの混合物が含まれる。種々のポリエステルが芳香族又は脂肪族又はそれらの組み合わせであり、一般に、合計で2乃至12個の炭素原子、望ましくは約2乃至約4個の炭素原子を有するグリコールのようなジオールと合計で2乃至20個の炭素原子、望ましくは約3乃至約15個の炭素原子を有する脂肪族二酸又は合計で約8乃至約15個の炭素原子を有する芳香族二酸との反応から直接的に又は間接的に誘導される。一般に、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンイソフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのような芳香族ポリエステルが好ましい。非常に好ましいポリエステルはポリブチレンテレフタレートである。種々のポリカーボネートも使用でき、これらは炭酸のエステルである。適するポリカーボネートはビスフェノールAに基づくも

10

20

30

40

50

の、即ち、ポリ（カルボニルジオキシ 1, 4 - フェニレンイソプロピリデン - 1, 4 - フェニレン）である。種々のエステルポリマーには、少なくとも 1 つのポリエステルのブロック及び少なくとも 1 つのゴム状のブロックを含むもののようなブロックポリエステルも含まれ、ゴム状のブロックは 2 乃至 6 個の炭素原子を有するグリコール、例えば、ポリエチレングリコール、又は 2 乃至 6 個の炭素原子を有するアルキレンオキシドから誘導されたポリエーテルのようなものである。好ましいブロックコポリエステルは、デュポン(Dupont)から Hytrel として入手可能なポリブチレンテレフタレート - ポリエチレングリコールである。

#### 【0011】

ポリフェニレンオキシドは種々の市販の源から誘導することができ、一般に、150 以上、望ましくは 175 以上、そして好ましくは 200 以上の融点又はガラス転移温度を有するような分子量を有する。

10

#### 【0012】

1 種以上の高融点熱可塑性ポリマー、例えば、ナイロン及び/又はポリエステルの量は、1 種以上の高融点熱可塑性ポリマーの総重量及び 1 種以上のポリオレフィン熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて、一般に約 5 乃至約 95 重量%であり、望ましくは約 30 乃至約 70 重量%であり、好ましくは約 40 乃至約 60 重量%である。

#### 【0013】

1 種以上のポリオレフィン熱可塑性ポリマーは 2 乃至 8 個の炭素原子を有する - オレフィンモノマーから製造又は誘導される。そのようなポリマーは、従来技術に従って製造された望ましくは結晶性の高分子量固体ポリマーである。さらに、そのようなポリマーは一般にアイソタクチック及びシンジオタクチック樹脂である。適するポリオレフィン熱可塑性ポリマーの例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（1 - ブテン）、ポリ（1 - ペンテン）、ポリ（1 - ヘキセン）、ポリ（2 - メチル - 1 - プロペン）、ポリ（3 - メチル - 1 - ペンテン）、ポリ（4 - メチル - 1 - ペンテン）、ポリ（5 - メチル - 1 - ヘキセン）、及びそれらの混合物が含まれ、ポリプロピレンが好ましい。

20

#### 【0014】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物中において使用される 1 種以上のポリオレフィン熱可塑性ポリマーの量は、1 種以上のポリオレフィン熱可塑性ポリマー及び 1 種以上の高融点熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて、約 5 乃至約 95 重量%であり、望ましくは約 30 乃至約 70 重量%であり、好ましくは約 40 乃至約 60 重量%である。

30

#### 【0015】

本発明の非極性ゴムは、一般に、EPDM 型ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、及びイソブチレンと 9 乃至 20 個の炭素原子を有するアルキルスチレンとのコポリマー、並びにそれらのハロゲン化されたコポリマーである。「非極性」ハロブチルゴムは、一般に、ゴム中に約 8 重量%以下、望ましくは約 5 重量%以下、好ましくは約 3 重量%以下のハロゲンを有する。

#### 【0016】

EPDM 型ゴムは、2 乃至 10 個の炭素原子、好ましくは 2 乃至 4 個の炭素原子を有する少なくとも 2 種類のモノオレフィンモノマーと 5 乃至 20 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種の非共役ポリ不飽和(polyunsaturated)オレフィンの重合から誘導されたターポリマーである。前記モノオレフィンは、望ましくは、式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$  によって表され、式中、R は H 又は 1 ~ 8 の炭素原子のアルキルであり、好ましくはエチレン及びプロピレンである。エチレンとプロピレンが 50 : 50 乃至 75 : 25（エチレン/プロピレン）の重量比率で存在し、ポリマーの約 90 乃至約 98 重量%を構成するのが好ましい。非共役ポリ不飽和オレフィンは、直鎖、枝分かれ、環式、架橋環式、二環式、融合環式、その他でよい。非共役ジエンであるのが好ましい。非共役ジエンの量はゴムの約 2 乃至約 10 重量%であるのが望ましい。

40

#### 【0017】

ブチルゴムは、主にイソブチレンに由来する繰返し単位から成るが、架橋のための部位

50

を提供する共役ジエンの繰り返し単位も少量含むポリマーである。ブチルゴムの約 90 乃至約 99.5 重量%がイソブチレンの重合から誘導された繰り返し単位であり、繰り返し単位の約 0.5 乃至約 10 重量%がブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、その他のような 4 乃至 8 個の炭素原子を有する共役ジエンから誘導されるのが望ましく、イソプレンが好ましい。このポリマーはハロゲン化して架橋中の反応性をさらに改善することができる。ハロゲンが、ハロゲン化されたブチルゴムの総重量に基づいて、約 0.1 乃至約 8 重量%の量で存在するのが好ましく、約 0.5 乃至約 3.0 重量%の量で存在するのがより好ましい。ハロゲンは塩素又は臭素であるのが好ましい。

#### 【0018】

もう 1 つの適するそして一般に非常に望ましいゴムは、イソブチレンとアルキルスチレンのコポリマーであって、ポリマーの約 85 乃至約 99.5 重量%そして好ましくは約 88 又は 90 重量%から 98 重量%までがイソブチレンから誘導された繰り返し単位であり、ポリマーの約 0.5 乃至約 15 重量%、より好ましくは約 2 重量%から約 10 又は 12 重量%までがアルキルスチレンから誘導された繰り返し単位であるコポリマーである。アルキル基がメチルスチレンのように 1 乃至 4 個の炭素原子を有するのが好ましく、そしてパラ-アルキルスチレンが好ましい。ポリマーが、ハロゲン化されたコポリマーの総重量に基づいて、約 0.1 乃至約 5 重量%、そして望ましくは約 0.5 乃至約 2.0 重量%のハロゲンを含むようにハロゲン化されるのが望ましい。ハロゲンが臭素であるのが好ましい。このポリマーは約 30 乃至約 50 の 100 でのムーニー ML (1 + 4) 粘度を有するのが望ましい。そのようなポリマーは米国特許第 5,162,445 号に記載されており、エクソン・ケミカル (Exxon Chemical) から Exxpro ゴムとして入手することができる。

#### 【0019】

好ましい非極性ゴムにはイソブチレンとアルキルスチレンのハロゲン化コポリマーが含まれる。

#### 【0020】

1 種以上の極性ゴムには、アクリルゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、エチレン-アクリレートターポリマーであって、ターモノマーがゴムの硬化部位を提供するもの、その他が含まれる。種々のニトリルゴムが好ましい。「極性ゴム」という用語は、ニトリルゴム、アクリルゴム、又はアクリルゴムのコポリマーの場合のように窒素又は酸素のような水素及び炭素以外の原子をゴムが含んでいることを意味する。

#### 【0021】

アクリルゴムは、アルキル部分が 1 乃至 10 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートであり、アルキル部分が 1 乃至 4 個の炭素原子を有するのが好ましい。特定の例には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチル-ヘキシルアクリレートなどのポリマーが含まれる。

#### 【0022】

その他の適するアクリルゴムには、エチレンと上述のアルキルアクリレートのコポリマーであって、エチレンの量が望ましくは高いもの、例えば、エチレンの量が、コポリマー中のエチレン及びアクリレート繰り返し基の総モル数に基づいて、約 10 乃至約 90 モル%、望ましくは約 30 乃至約 70 モル%、そして好ましくは約 40 乃至約 60 モル%であるものが含まれる。

#### 【0023】

その他のアクリレートコポリマーには、エチレン-アクリレート-カルボン酸のターポリマーであって、不飽和酸が 2 乃至 15 個の炭素原子、望ましくは 2 乃至 10 個の炭素原子を有するものが含まれる。そのようなエチレン-アクリレート-カルボン酸のターポリマーはデュポンから入手可能である。より詳細に述べると、そのようなターポリマーは、ターポリマー中の繰り返し基の総数に基づいて、一般に約 35 乃至約 80 モル%、望ましくは約 45 乃至約 55 モル%のエチレン繰り返し基、一般に約 0.5 乃至約 10 モル%、望ましくは約 2 乃至約 8 モル%の酸繰り返し基、そして一般に約 10 乃至約 60 モル%

、望ましくは約 37 乃至約 50 モル%のアルキルアクリレート繰り返し基を含む。これらの繰り返し基は一般に酸官能性を有する。特定の市販の化合物はデュポンによって製造された Vamac G であり、これは一般に約 50 モル%のエチレン、約 45 モル%のメチルアクリレート、及び約 5 モル%の酸官能性を有する。

【0024】

ニトリルゴムは、アクリロニトリルと 4 乃至 8 個の炭素原子を有する共役ジエンとのコポリマーであり、共役ジエンはブタジエンが非常に好ましい。これらのコポリマー中のアクリロニトリル繰り返し単位の量は非常に広範囲に変化でき、例えば、約 10 乃至約 60 重量%であり、好ましくは約 20 乃至約 35 重量%である。そのようなポリマーは本技術分野において公知であり、本質的に良好な油抵抗を有している。

10

【0025】

1 種以上の非極性ゴム又は極性ゴム又はそれらの組み合わせの量は、ブレンド中、即ち、最終の多成分系熱可塑性エラストマー組成物中の 1 種以上のゴム及び 1 種以上の熱可塑性ポリマー（高融点ポリマーとポリオレフィンポリマー）の総重量に基づいて、一般に約 10 乃至約 90 重量%であり、望ましくは約 25 乃至約 80 重量%であり、好ましくは約 40 乃至約 70 重量%である。極性ゴムと非極性ゴムの両方が本発明の多成分系熱可塑性エラストマー組成物中において使用される場合、非極性ゴムの量は、非極性ゴムと極性ゴムの総重量に基づいて、約 25 乃至約 75 重量%であり、望ましくは約 40 乃至約 60 重量%である。従って、極性ゴムの量は約 75 乃至約 25 重量%であり、望ましくは約 60 乃至約 40 重量%である。

20

【0026】

1 種以上の高融点熱可塑性ポリマーのような第 1 のブレンド内において及び 1 種以上のポリオレフィン熱可塑性ポリマーのような第 2 のブレンド内において、1 種以上のゴム、例えば、非極性、極性、又は両方のような多くの組み合わせ可能である。さらに、非極性ゴム、又は極性ゴム、又は両方を、1 種以上の高融点熱可塑性ポリマー及び 1 種以上のポリオレフィン熱可塑性ポリマーを含む既にブレンドされている混合物に添加することができる。本発明のさらに別の多成分系熱可塑性エラストマー組成物は、極性ゴム並びに非極性ゴムを 1 種以上の高融点熱可塑性ポリマーに添加することによって製造できる。極性と非極性の両方のゴムを含む 1 種以上の高融点熱可塑性ポリマーのこの態様は、組成物が全体的に高融点であるため好ましい。さらに別の多成分系熱可塑性エラストマー組成物は、1 種以上のポリオレフィンを、極性ゴム並びにイソブチレンとアルキルスチレンのコポリマーのような非極性ゴムと共に含むものである。この熱可塑性エラストマー組成物は一般に最も低い全体的融点を有する。

30

【0027】

本発明の様々なブレンド又はブレブレンドにかかわらず、ゴム成分は、最終の多成分系熱可塑性エラストマー組成物の調製中の任意の段階において、好ましくは動的加硫(dynamic vulcanization)によって、硬化させることができる。例えば、2 つのブレンドが別々に製造される場合、例えば、一方が高融点熱可塑性ポリマーを含み他方がポリオレフィン熱可塑性ポリマーを含む場合、各々のブレンドを別々に動的加硫させ、その後一緒にブレンドすることができる。あるいは、これら 2 つの異なるブレンドを一緒にブレンドして、その後ゴムをその中で動的に加硫させることができる。従って、本発明が、多数の異なる熱可塑性プラスチック - ゴムブレブレンド又は最終ブレンドの形成に関して適用可能なだけでなく、その内部のゴムの硬化を任意の段階で広く起こし得ることは明らかである。非常に好ましい最終ブレンドは、イソブチレンとメチルスチレンのハロゲン化されたコポリマーのような非極性ゴムの硬化したもの及び硬化した極性ゴムをナイロン又はポリエステルのような 1 種以上の高融点熱可塑性ポリマーと共に含む。

40

【0028】

ゴムに対して適当な従来の硬化剤又は加硫剤を使用して本発明の極性及び / 又は非極性ゴムを硬化させることができる。例には、硫黄及び硫黄加硫剤；ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキサ

50

ン、及び 2, 2 - ビス ( t - ブチルペルオキシ ) ジイソプロピルベンゼンのような種々の有機ペルオキシド ; ヒドロシレーション (hydrosilation) 硬化剤 ; 酸化亜鉛又は酸化マグネシウムのような金属酸化物 ; 種々のマレイミドのような助硬化剤 ; 及び類似物が含まれ、これらは全て米国特許第 5, 073, 597 号に記載されている。さらに、本技術分野及び文献中において公知の種々のフェノール樹脂も使用でき、様々なフェノール - ホルムアルデヒド樹脂が、 “ The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM : Part I. Evidence for Methylene Crosslinks ”、マーティン・バン・デュイン (Martin Van Duin) 及びアニコ・スーファンソング (Aniko Souphnonthong) 著、Rubber Chemistry and Technology、第 68 巻、717 ~ 727 頁 ( 1995 ) に記載されている。

【 0029 】

一般にポリマー光安定剤として使用することができる特定のヒンダードアミンがハロブチルゴムに対して硬化剤として機能することも判明した。そのようなクラスの硬化剤には、Chimassorb 944 LD (これは N, N - ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル ) - 1, 6 - ヘキサンジアミン及び 2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンと 2, 4, 4 - トリメチル - 1, 2 - ペンタミンの付加物と間の縮合生成物ポリマーというケミカル・アブストラクトサービス名称を有する。

【 0030 】

硬化剤の量は、本技術分野においてはよく知られているように、使用される種類及び特に所望の硬化の程度によって一般に変化する。例えば、硫黄の量は、ゴム 100 重量部当たり一般に約 1 乃至 5 重量部であり、好ましくは約 2 乃至約 3 重量部である。ペルオキシド硬化剤の量は一般に約 0.1 乃至約 2.0 重量部であり、フェノール硬化剤樹脂の量は一般に約 2 乃至約 10 重量部であり、そしてヒンダードアミンの量は約 0.1 乃至約 2 重量部であり、これらは全て極性又は非極性ゴムの 100 重量部に基づく。

【 0031 】

ハロゲン化ブチルゴム又はその他のハロゲン化ゴムが使用される場合は常に、少量の酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属酸化物化合物をハロゲン化ゴム 100 重量部当たり約 3 重量部以下、望ましくは約 2 重量部以下の量で使用してハロゲン化水素の掃去剤として作用させる。本技術分野及び文献中において公知のもののような従来の助触媒 ( 促進剤 ) も使用することができる。例えば、塩化第一錫、サリチル酸、パラ - トルエンスルホン酸、塩化亜鉛などのような種々のフリーデル - クラフツ触媒の適当量を使用することができる。

【 0032 】

硬化剤と促進剤の量は、硬化の程度が、硬化性ゴムの少なくとも 95 又は 96 %、好ましくは少なくとも 97 又は 98 % が 23 においてその特定のゴムに対して適する溶媒中に抽出されないようになるようなものである。適する溶媒には、キシレン、シクロヘキサン、アセトン、ヘキサン、トルエンなどが含まれる。

【 0033 】

本発明の種々のブレンド又は組成物は従来の又は適する量の様々な添加剤を含むことができる。例えば、クレー、シリカ、タルク、酸化亜鉛などのような種々の補強剤又は充填剤を使用することができる。さらに、二酸化チタン、カーボンブラック、その他のような種々の着色剤又は顔料も使用できる。その他の添加剤には、種々の酸化防止剤、種々の紫外線安定剤、例えば、種々のヒンダードアミン、種々の安定剤、種々のプロセス油、種々の潤滑剤、例えば、オレアミド、種々の静電防止剤、種々のワックス、種々の難燃剤、種々の可塑剤、及び本技術分野において公知の種々のその他の添加剤が含まれる。

【 0034 】

上述したように、本発明の種々のブレンドは動的に加硫される。動的な加硫とは、本発明の組成物の極性及び / 又は非極性ゴムを熱可塑性ポリマーの融点より高い温度を含むブレンドの溶融条件下の硬化温度において剪断条件下に加硫することを意味する。その結果、ゴムは、1 種以上の熱可塑性ポリマーとブレンドされながら一般に架橋する。したがって、ゴムは、熱可塑性ポリマー、例えば、ポリエステルのマトリックス内部において「ミ

10

20

30

40

50

クロゲル」の微細粒子として同時に架橋され分散されることができる。高剪断の源には、ブラベンダー(Brabender)ミキサー、パンバリー(Banbury)ミキサー、二軸スクリュウ押し機を含む押し機などが含まれる。

【0035】

本発明の組成物のユニークな特徴は、エラストマー性のゴム部分は架橋されているが、組成物は、押し、射出成形、圧縮成形などのような従来の熱可塑性ポリマー成形技術及び装置によって加工及び再加工できるということである。

本発明の熱可塑性エラストマーの1つの利点は、ばり、スクラップ、その他を回収して再加工できるということである。

【0036】

動的加硫は、一般に、1種以上の極性及び/又は非極性ゴム、種々の熱可塑性ポリマー、種々の促進剤、その他をブラベンダーのような混合装置に添加すること、組成物を熱可塑性ポリマーの融点よりも高い温度まで熱すること、及び混合することを含む。混合温度は一般に約180乃至約260であり、望ましくは約200乃至約230である。硬化剤を添加した後、トルク曲線が安定するまで組成物を混合するが、その時からさらに短時間、例えば、約2分間さらに組成物を混合する。混合と硬化の後、熱可塑性エラストマー組成物をブラベンダーミキサーから取り出し、ミキサーに戻して再び混合し、その後再び取り出してパンケーキの形状に冷圧プレスし、その後試験用のブラックに圧縮成形する。

【0037】

本発明の多成分系熱可塑性エラストマー組成物は、良好な高温抵抗、例えば、150で70時間において、約55又は50以下、望ましくは約45以下、そして好ましくは約40、35、又は30以下の値のような低い油膨潤を含む、様々な望ましい特性を有している。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は高い融点を有するのが望ましく、特に少なくとも1種の高融点熱可塑性ポリマーのみを含む組成物又はさらに少量のポリオレフィン、例えば、全ての熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて約20重量%以下、好ましくは約10重量%以下のポリオレフィンを含むそのような組成物が望ましい。そのような融点は150以上であり、望ましくは175以上であり、好ましくは200以上である。これらの特性は本発明の熱可塑性エラストマー組成物を、シール、チューブ、ホース、ガasket、ダイアフラムなどのような自動車用の多くの高温での用途、特に、熱と油にしばしば遭遇するボンネット下の用途に対して適するものとする。

【0038】

本発明は以下の実施例を参照することによってよりよく理解されるだろう。実施例は説明のためのものであり、本発明の範囲を限定するためのものではない。

【0039】

【実施例】

実施例1~8

表1に示す2種類のゴムを初めに70rpm及び160のブラベンダー中において一定の粘度まで一緒にブレンドし3分間混合し、酸化亜鉛及びステアリン酸亜鉛をその後添加しrpmを上昇させて温度を180で制御した。ピークに達した後混合を3分間続けた。その後サンプルをブラベンダーから取り出しその後の調製のために冷圧プレス(cold press)中でプレスした。

【0040】

熱可塑性加硫物(thermoplastic vulcanizates)(TPV)を調製するために、ポリオレフィンのみを含む組成物に対してはゴムブレンドを100rpm及び180で混合した。エンジニアリング樹脂、例えば、ナイロン6、PBT、を含む組成物に対しては混合を220~240で行った。初めの溶融後、混合物をさらに3分間混合し、その後硬化剤を添加した。1分後、さらに酸化亜鉛とステアリン酸亜鉛を添加した。硬化のピークから3分間混合を続けた。幾つかのサンプルにおいては、この時表中に示すその他の成分を添加し、混合をさらに2分間続けた。混合物をブラベンダーから取り出し、その混合器に戻



しさらに 1 分間混合を行った。混合物をその後冷圧プレスし、プラスチックマトリックスとしてポリプロピレンのみを含む組成物については 2 0 0 で圧縮成形し、ポリアミド又はポリエステルを含む組成物については 2 5 0 乃至 2 6 0 で圧縮成形した。

【 0 0 4 1 】

実施例 1 ~ 8 の組成及びそれらの物理的データを表 1 に示す。実施例 1、2、3、及び 5 は、極性及び非極性のゴムの混合物とポリオレフィン又はエンジニアリング熱可塑性樹脂の一方から製造された生成物を示す。実施例 4、6、7、及び 8 は、同様なゴムの混合物とポリオレフィンとエンジニアリング樹脂の混合物とから製造された生成物を示す。油膨潤（重量変化のパーセンテージ）は A S T M D - 4 7 1 に従ってサンプルを A S T M 3 油に示されている時間と温度で浸漬することによって決定した。

10

【 0 0 4 2 】

【表 1】

表 1

マスターバッチ	1	2	3	4	5	6	7	8
プロモプチルゴム	50	-	-	-	-	-	-	-
Exxpro ゴム	-	50	50	50	50	50	50	50
NBR	-	-	-	-	-	-	-	50
HNBR (水素化NBR)	50	50	50	50	50	50	50	-
酸化亜鉛 / ステアリン酸亜鉛	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5
ポリプロピレン	67	67	-	33	-	33	-	33
ナイロン 6	-	-	-	-	-	-	33	33
PBT	-	-	-	-	67	33	-	-
ナイロン 12	-	-	67	33	-	-	33	-
SP-1045(フェノール樹脂)	8	8	4	8	8	8	4	8
酸化亜鉛 / ステアリン酸亜鉛	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5
MgO	1	-	1	1	-	-	1	-
硬度、ショア-D	42	41	41	33	41	40	38	37
引張強さ psi	1970	2660	2050	2120	1830	1460	2360	2080
100%モジュラス、psi	-	1420	1420	1400	-	1250	1780	1500
極限伸び(UE)、%	250	360	260	260	120	160	200	210
残留伸び、%	35	27	65	36	23	22	56	-
油膨潤、125°Cで70時間%	-	74	38	70	41	49	40	61
油膨潤、150°Cで70時間%	-	-	51	118	45	66	56	86

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

マスターバッチ	9	10	11	12	13	14	15	16
Exxpro ゴム	50	50	50	50	50	50	50	50
NBR、Kynac 38.50	50	50	50	50	50	50	-	-
H N B R	0	0	0	0	0	0	50	50
酸化亜鉛 / ステアリン酸亜鉛	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	.34/.34	.17/.17		-	-
ナイロン 6	67	67	67	67	67	67	-	-
ナイロン 12	-	-	-	-	-	-	67	-
P B T	-	-	-	-	-	-	-	67
Chimassorb 9446LD	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
SP-1045	8	4	4	4	4	4	4	8
酸化亜鉛 / ステアリン酸亜鉛	1/1	0.5/0.5	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	1/1	1/1
M g O	1	1	1	1	1	1	1	-
ステアリン酸 マグネシウム	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-
ショア D 硬度	51	50	48	47	49	48	41	41
引張強さ	2770	1600	2920	3010	3080	2540	2050	1830
100%モジュラス、psi	2770	-	2790	2370	2470	2390	1420	-
極限伸び、%	100	40	230	220	170	130	260	120
残留伸び、%	-	-	58	60	60	F	65	23
油膨潤、125°Cで70時間%	17	26	28	26	25	27	38	41
油膨潤、150°Cで70時間%	25	29	32	30	29	29	51	45

## 【 0 0 4 4 】

## 実施例 9 ~ 1 6

実施例 9 ~ 1 6 の混合の手順は実施例 1 ~ 8 用のものと同じであった。実施例 1 0 ~ 1 5 は硬化剤を変えたので違った手順で混合した。初めにゴムブレンドを上述したように混合した。TPVを調製するために、このゴムブレンドを100rpm及び220 で混合した。最初の溶融後、混合物をさらに3分間混合し、その後フェノール樹脂を添加し、その後追加量の酸化亜鉛とステアリン酸亜鉛を添加し、その後Chimassorb 994 LD、即ち、ポリ{6-[1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ]-S-トリア

10

20

30

40

50

ジン - 2 , 4 - ジイル } { [ ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノール ] ヘキサメチレン [ ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノール ] } を添加した。

【 0 0 4 5 】

硬化ピークから 3 分間混合を続け、その後、示されているように、ステアリン酸マグネシウムを添加し、混合をさらに 2 分間続けた。混合物をブラベンダーから取り出し、冷圧プレスし、混合器に戻し、さらに 1 分間混合した。その後、混合物を冷圧プレスし、250 ~ 260 において圧縮成形した。

【 0 0 4 6 】

実施例 9 ~ 16 は、ゴムとエンジニアリング熱可塑性樹脂との混合物を使用した。

10

【 0 0 4 7 】

表 2 から明らかなように、イソブチレンとアルキルスチレンのハロゲン化コポリマー ( E x x p r o ゴム ) とニトリルゴムの組み合わせを使用したとき、非常に低い油膨潤値と共に良好な物理的特性が得られた。

【 0 0 4 8 】

【表 3】

表 3

サンプル	17	18	19
Exxpro ゴム	30	30	30
ナイロン 6 ポリアミド	20	20	20
アクリルゴム	30	-	-
ナイロン 6 ポリアミド	20	20	20
Vamac G	-	30	30
Uniplex 214*	-	-	10
Diak - 1**	0.25	0.25	0.25
酸化亜鉛	0.5	0.5	0.5
MgO	0.6	0.6	0.6
MD 1024***	0.8	0.8	0.8
沃化カリウム	0.2	0.2	0.2
ショア-D 硬度	51	48	35
極限引張強さ psi	3540	3260	2670
100%モジュラス psi	2800	2680	2060
UE %	190	170	190
油膨潤 150℃で70時間 %	25	43	36
圧縮永久歪 150℃で22時間 %	54	67	-

\* Uniplex 214 - N-ブチルベンゼンスルホンアミド

\*\* Diak No.1 - ヘキサメチレンジアミンカルバメート

\*\*\* Irganox MD1024 N,N'-ビス [3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパニル-ヒドラジン

#### 【0049】

##### 実施例 17、18、及び 19

80rpm及び220 のブラベンダー中においてマスターバッチを製造するために個々のゴムを初めにポリアミド中でトルクが安定するまで混合し、その後さらに2分間混合した。ブレンドをブラベンダーから取り出し、冷圧プレスした。これらの単純なブレンドからTPVを製造するために、異なる複数のブレンドを80rpm及び220 において5分間一緒に混合し、その後混合開始から5分後に硬化剤をDIAK及び酸化亜鉛と共に添加し、トルクが最大になったときに、安定剤、即ち、MgO、MD-1024、及び沃化カリウムを添加した。溶融時にUniplex可塑剤を添加した。

#### 【0050】

高融点熱可塑性ポリマーのみが使用された実施例 17～19においては良好な物理的特性が低い油膨潤値と共に得られた。

## フロントページの続き

(73)特許権者 599134676

エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク

アメリカ合衆国、テキサス州 77520-5200、ベイトウン、ベイウェイ・ドライブ 5200

(74)代理人 100071010

弁理士 山崎 行造

(72)発明者 ラマン・パテル

アメリカ合衆国、オハイオ州 44313、アクロン、サン・バレー・ドライブ 578

(72)発明者 サベット・アブドゥ サベット

アメリカ合衆国、オハイオ州 44313、アクロン、クノールウッド・レーン 3568

(72)発明者 フシーエン・チャン ワン

アメリカ合衆国、テキサス州 77401、ベライア、カレッジ・ストリート 536

審査官 宮本 純

(56)参考文献 特開昭61-291638(JP, A)

米国特許第04409365(US, A)

欧州特許出願公開第00050471(EP, A1)

特開平08-217923(JP, A)

特開平06-057052(JP, A)

特開平06-009826(JP, A)

国際公開第96/001291(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 7/00-101/16