

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3760864号
(P3760864)

(45) 発行日 平成18年3月29日(2006.3.29)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 8 L	23/08	(2006.01)	C O 8 L 23/08
C O 8 J	9/04	(2006.01)	C O 8 J 9/04 1 O 1
C O 8 L	23/04	(2006.01)	C O 8 L 23/04
C O 8 L	53/02	(2006.01)	C O 8 L 53/02

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-564275 (P2001-564275)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成13年3月1日(2001.3.1)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/001566		東京都中央区築地五丁目6番10号
(87) 国際公開番号	W02001/064784	(74) 代理人	100094190
(87) 国際公開日	平成13年9月7日(2001.9.7)		弁理士 小島 清路
審査請求日	平成17年4月20日(2005.4.20)	(74) 代理人	100111752
(31) 優先権主張番号	特願2000-56554 (P2000-56554)		弁理士 谷口 直也
(32) 優先日	平成12年3月1日(2000.3.1)	(72) 発明者	森川 明彦
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区築地2丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	鼎 健太郎
			東京都中央区築地2丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物並びにこれを用いた発泡体及び発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、両末端ブロックが下記Aであり、中間ブロックが下記Bであるブロック共重合体を水素添加して得られ、該A及び該Bの合計を100質量%とした場合に、該Aが5~90質量%、該Bが10~95質量%であり、該Aの1,2-ビニル基含量は25モル%未満であり、該Bの1,2-ビニル基含量は25モル%以上であり、該ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万~70万であるブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成していることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

A; 下記Bを下回る1,2-ビニル基含量を有するブタジエン重合体ブロック

B; 上記Aを超える1,2-ビニル基含量を有する、共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック

【請求項2】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)は、非共役ジエンを含む三元共重合体である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】

上記三元共重合体のヨウ素価は40以下である請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成

10

20

物。

【請求項 4】

上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を沸騰 n - ヘキサンに溶解させた場合の不溶分が 10 質量%以上である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)の合計を 100 質量%とした場合に、炭素数 3 以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン共重合体を 10 質量%以下含有する請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 6】

上記ブロック共重合体(3)は、上記結晶性エチレン系重合体ブロックを、両末端に備える請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 7】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)の合計を 100 質量%とした場合に、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)は 10 ~ 94 質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)は 5 ~ 80 質量%であり、該ブロック共重合体(3)は 1 ~ 80 質量%である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 8】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)との合計を 100 質量部とした場合に、200 質量部以下の鉱物油系軟化剤を含有する請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 9】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、両末端ブロックが下記 A であり、中間ブロックが下記 B であるブロック共重合体を水素添加して得られ、該 A 及び該 B の合計を 100 質量%とした場合に、該 A が 5 ~ 90 質量%、該 B が 10 ~ 95 質量%であり、該 A の 1, 2 - ビニル基含量は 25 モル%未満であり、該 B の 1, 2 - ビニル基含量は 25 モル%以上であり、該ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも 80 %が飽和され、数平均分子量が 5 万 ~ 70 万であるブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とすることを特徴とする発泡体。

A ; 下記 B を下回る 1, 2 - ビニル基含量を有するブタジエン重合体ブロック

B ; 上記 A を超える 1, 2 - ビニル基含量を有する、共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族 - 共役ジエンランダム共重合体ブロック

【請求項 10】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、両末端ブロックが下記 A であり、中間ブロックが下記 B であるブロック共重合体を水素添加して得られ、該 A 及び該 B の合計を 100 質量%とした場合に、該 A が 5 ~ 90 質量%、該 B が 10 ~ 95 質量%であり、該 A の 1, 2 - ビニル基含量は 25 モル%未満であり、該 B の 1, 2 - ビニル基含量は 25 モル%以上であり、該ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも 80 %が飽和され、数平均分子量が 5 万 ~ 70 万であるブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物に、該熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して発泡剤 0.01 ~ 20 質量部を配合し、その後、発泡させることを特徴とする発泡体の製造方法。

A ; 下記 B を下回る 1, 2 - ビニル基含量を有するブタジエン重合体ブロック

10

20

30

40

50

B ; 上記 A を超える 1 , 2 - ビニル基含量を有する、共役ジエン重合体ブロック及び / 又はビニル芳香族 - 共役ジエンランダム共重合体ブロック

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物並びにこれを用いた発泡体及び発泡体の製造方法に関する。更に詳しくは、化学架橋によらない 3 次元網目構造を有し、優れた弾性回復性及び柔軟性を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。また、この熱可塑性エラストマー組成物から形成され、均一に発泡しており、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、弾性回復性及び柔軟性に優れ、更には、表面外観に優れた発泡体及びこの発泡体の製造方法に関する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、自動車内装部品、自動車外装部品、弱電部品、その他の工業部品、建材、スポーツ用品等に好適に利用することができる。また、本発明の発泡体は、自動車用ウエザーストリップ、電化製品用防振材等に好適に利用することができる。

10

背景技術

近年、自動車等のウエザーストリップや、家電製品や、情報機器等の振動及び騒音に対する緩衝材等として発泡成形体が広く要求されている。中でも、簡便に成形でき、且つ発泡体を得ることのできる熱可塑性エラストマー組成物が必要とされている。このような熱可塑性エラストマーとして、動的架橋熱可塑性エラストマーが挙げられる。このようなエラストマー（例えば、特開平 6 - 7 3 2 2 2 号公報等）から得られる発泡体は、それ以前より知られる発泡体と比較して柔軟性は良好である。

20

しかし、このエラストマー中に含有される架橋ゴム成分は均一に発泡させることができない。即ち、結晶性ポリオレフィン部分のみ、均一に発泡するため荒れた気泡構造となる。更に、発泡体表面においてガス抜けが起こるため、外表面を平滑に保つことができず、外観に劣る。この他、このエラストマーは臭気及び変色を十分に防止することができず、また、製造プロセスが複雑であること、使用できる架橋剤が高価であることや、使用する架橋剤等による汚染のために用途に限られる等解決すべき課題を多く有する。一方、オレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーは溶融させることで均一に発泡させることができるが、得られる発泡体は、架橋構造を有さないため圧縮による永久歪みが大きいという問題がある。

本発明は上記問題点を解決するものであり、組成物全体にわたって均一に発泡させることができ、且つ圧縮永久歪みの小さい熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。更に、この熱可塑性エラストマー組成物から得られ、圧縮永久歪みが小さく、独立気泡性が高く、且つ発泡気泡形状が均一であり、架橋剤を用いないため架橋剤による汚染がなく、更には、柔軟性に富み、表面外観に優れる発泡体およびその製造方法を提供することを目的とする。

30

発明の開示

本発明は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体中において、結晶性ポリエチレン系樹脂が化学架橋によらない 3 次元網目構造を構成するという知見、及び、この 3 次元網目構造により、化学架橋を有する熱可塑性エラストマーに匹敵する弾性回復性が得られ、且つ、溶融時には結晶性ポリエチレン系樹脂による 3 次元網目構造は完全溶融するという知見により完成された。

40

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）と、結晶性ポリエチレン系樹脂（２）と、上記ブロック共重合体（３）と、を主成分とし、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂（２）及び該ブロック共重合体（３）が 3 次元網目構造を形成していることを特徴とする。

上記「エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）」（以下、単に「EAO系共重合体（１）」ともいう）は、エチレンと、エチレンを除く α -オレフィンを主成分とする共重合体である。このEAO共重合体に含まれるエチレンと α -オレフィンの合計を100モル%とした場合に、エチレン含有量は50～90モル%であることが好ましい。エチレン含

50

有量が90モル%を超えて含有されると柔軟性が不足し易く、一方、50モル%未満であると機械的強度が不足し易く好ましくない。

このEAO系共重合体(1)としては、エチレン・プロピレン共重合体の他、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ブテン-1・非共役ジエン三元共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン・非共役ジエン三元共重合体のようなオレフィンを主成分とする弾性共重合体を用いることができる。これらは2種以上を混合して用いることができる。また、EAO系共重合体(1)を構成する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い。これらの非共役ジエンは、EAO共重合体のヨウ素価が40以下となる量で存在することが好ましい。

10

これらのEAO系共重合体(1)のムーニー粘度は10~500ML1+4(100)(以下、ムーニー粘度はローター形状L形、予熱時間1分、ローター作動時間4分、試験温度100において測定した値である)であることが好ましく、30~400であることがより好ましい。ムーニー粘度が10未満であると機械的強度及び弾性回復性が小さくなり易く、500を超えて大きいと結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の分散性が低下し易く好ましくない。

上記「結晶性ポリエチレン系樹脂(2)」は、エチレンを主構成成分とし、このエチレン含有量は90~100モル%である。また、この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を、沸騰n-ヘキサンに溶解させた場合に10質量%以上(より好ましくは20質量%以上、通常、95質量%以下)が不溶であることが好ましい。不溶分が10質量%未満であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形加工性が損なわれる場合がある。更に、DSCによる結晶の融解ピークが100以上であることが好ましい。

20

この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)としては、ポリエチレン、エチレン含有量が90モル%以上であり、プロピレン、ブテン-1、4-メチル-ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数が3~6である α -オレフィンとの共重合体等を挙げることができる。尚、このうちポリエチレンは、高圧法及び低圧法のいずれの方法により得られた樹脂であってもよい。これらは2種以上が混合されていてもよい。

上記「ブロック共重合体(3)」は、EAO系共重合体(1)と結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)を繋ぐことができるため、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)がEAO系共重合体(1)中において3次元網目構造を形成できると考えられる。

30

ブロック共重合体(3)の共重合体が備える結晶性エチレン系重合体ブロックとしては、エチレン含有量が50%以上である共重合体及びエチレンの単独重合体を挙げることができる。また、ブロック共重合体(3)は両末端に結晶性エチレン系重合体ブロックを備えることが好ましい。このように両末端に備えることにより、特に、均一な3次元網目構造を得ることができる。尚、EAO系重合体中に形成されるこの3次元網目構造は、通常、主に結晶性ポリエチレン系樹脂(2)とブロック共重合体(3)からなる。即ち、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)は3次元網目構造を各々構成している。

更に、このブロック共重合体(3)は、各末端ブロックがA(Bを下回る1,2-ビニル基含量を有するブタジエン重合体ブロック)であり、中間ブロックがB(Aを超える1,2-ビニル基含量を有する、共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック)であるブロック共重合体を水素添加して得られ、A及びBの合計を100質量%とした場合に、Aが5~90質量%(より好ましくは10~80質量%)であり、Aの1,2-ビニル基含量は25モル%未満であり、Bの1,2-ビニル基含量は25モル%以上であり、ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万~70万であることが好ましい。

40

上記「ブロック共重合体(3)」は、両末端にA(以下、「Aブロック」という)を備え、2つのAブロックの間にB(以下、「Bブロック」という)を備える共重合体を水素添

50

加することにより得られるブロック共重合体である。即ち、A及びBの各ブロックは水素添加前のブロックである。

ブロック共重合体(3)中のAブロック及びBブロックの合計を100質量%とした場合の各ブロックの含有量は、Aブロックが5～90質量%(より好ましくは10～80質量%)であることが好ましい。Aブロックが5質量%未満(Bブロックが95質量%を超える)であると、マトリックスとなるEAO系共重合体(1)に対して相対的に十分な結晶性を呈し難く、3次元網目構造を形成し難くなる。90質量%(Bブロックが10質量%未満)を超えると、過度に硬度が上昇し好ましくない。

上記「A」はブタジエンを主成分(Aブロック全体の90質量%以上、好ましくは95質量%以上)とする1,3-ブタジエン重合体ブロックである。また、Aブロックの1,2-ビニル基含量は25モル%未満(より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下)であることが好ましい。Aブロックの1,2-ビニル基含量が25モル%以上であると、水素添加後の結晶の融点の降下が著しく、機械的強度が低下し易い。このAブロックの数平均分子量は25000～630000(より好ましくは100000～480000)であることが好ましい。ブロック共重合体(3)中においては、Aブロックは水素添加されて、低密度ポリメチレンに類似の構造を示す。

上記「B」は、共役ジエン化合物を主成分(Bブロック全体の50質量%以上、好ましくは60質量%以上)とする共役ジエン重合体ブロックである。この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。中でも、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンを使用することが好ましく、1,3-ブタジエンを使用することが特に好ましい。Bブロックはこれらの2種以上から構成されていてもよい。また、Bブロックの1,2-ビニル基含量は25モル%以上(好ましくは25～95モル%、更に好ましくは25～90モル%、とりわけ好ましくは25～85モル%、特に好ましくは25～75モル%、最も好ましくは25～55モル%)であることが好ましい。25モル%未満では樹脂状の性状となり柔軟性が低下し易い。更に、Bブロックに含有される1,2-ビニル基含量はAブロックの1,2-ビニル基含量を超える。1,2-ビニル基含量がAブロックを下回ると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下し易い。このBブロックの数平均分子量は5000～665000(より好ましくは20000～540000)であることが好ましい。

更に、Bブロック中にビニル芳香族重合体ブロックを含有する場合、ビニル芳香族重合体ブロックの含有量は、Bブロック全体を100質量%とした場合に、35質量%以下(より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下)であることが好ましい。ビニル芳香族重合体ブロックを含有させることによりガラス転移温度が上昇し、低温特性及び柔軟性が低下し易い。このBブロックは、水素添加によりゴム状のエチレン-ブテン-1共重合体ブロックあるい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。

また、水素添加後に得られるブロック共重合体(3)に含まれる二重結合は、水素添加前の全ての二重結合の少なくとも80%(より好ましくは90%、更に好ましくは95～100%)が飽和されていることが好ましい。80%未満では熱安定性及び耐久性が低下し易い。

ブロック共重合体(3)の数平均分子量は50000～700000(より好ましくは100000～600000)であることが好ましい。50000未満では耐熱性、強度、流動性及び加工性が低下し易く、700000を超えると流動性、加工性及び柔軟性が低下し易い。本発明に使用されるブロック共重合体(3)は、例えば、特開平3-1289576号公報に開示される方法によって得ることができる。

尚、上記ブロック共重合体(3)としては、複数のブロック共重合体(3)がカップリング剤残基を介して連結されて含有されてもよい。即ち、 $[A-B-A-X]_n-(A-B$

10

20

30

40

50

- A)〔但し、 n は2～4の整数、 X はカップリング剤残基を示す〕であってもよい。更に、カップリング剤残基が、Aブロック及びBブロックに対して分子量が十分に小さく、ブロック共重合体(3)の結晶性に影響しない範囲であれば $[A-B-X]_n-(B-A)$ 〔但し、 n は2～4の整数、 X はカップリング剤残基を示す〕であってもよい。即ち、相対的に小さなカップリング剤残基を略して記載した場合に、 $[A-B]_n-A$ であってもよい。カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、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等を使用することができる。

また、上記ブロック共重合体(3)は、官能基で変性された変性水素添加ブロック重合体であってもよい。この官能基としては、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の群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。変性方法は公知の方法を使用することができる。この変性水素添加ブロック重合体中の官能基の含有量は、水素添加ブロック重合体を構成する構成単位全体を100モル%とした場合に、0.01～10モル%（より好ましくは0.1～8モル%、更に好ましくは0.15～5モル%）であることが好ましい。官能基を導入するために使用できる好ましい単量体としては、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、ヒドロキシエチルメタクリレート、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等を挙げることができる。

本発明におけるEAO系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の各含有割合は、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体(1)は10～94質量%（より好ましくは20～94質量%、更に好ましくは25～94質量%、更に好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～94質量%）であり、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)は5～80質量%（より好ましくは5～50質量%、更に好ましくは5～30質量%）であり、ブロック共重合体(3)は1～80質量%（より好ましくは2～50質量%、特に好ましくは3～30質量%）であることが好ましい。EAO系共重合体(1)の含有量が10質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、94質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の含有量が5質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、80質量%を超えると十分な弾性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。また、ブロック共重合体(3)の含有量が1質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、80質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。

また、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体(1)は40～94質量%（より好ましくは50～94質量%）であり、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の合計が6～60質量%であり（より好ましくは6～50質量%）、且つ、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が20～80質量%（より好ましくは30～70質量%）である場合に特に安定して3次元網目構造を得ることができる。

尚、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、結晶性 α -オレフィン系重合体を添加することができる。これにより得られる熱可塑性エラストマー組成物の表面をより平滑にすることができる。この結晶性 α -オレフィン共重合体としては、炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とするものが好ましく、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチル-ペンテン-1、ポリヘキセン-1、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体等を挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いる

10

20

30

40

50

ことができる。但し、この結晶性 α -オレフィン共重合体の混合割合は、EAO共重合体、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、ブロック共重合体(3)及び結晶性 α -オレフィン共重合体の合計量を100質量%とした場合に、10質量%以下、更に好ましくは5質量%未満(特に好ましくは4質量%以下)とすることが好ましい。10質量%以下とすることにより特に安定した3次元網目構造を得ることができ、また、特に圧縮永久歪みの小さい組成物を得ることができる。

また、EAO系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の合計を100質量部とした場合に、200質量部以下(より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは50質量部以下)の鉱物油系軟化剤を含有させることができる。鉱物油系軟化剤としては、ナフテン系、パラフィン系の鉱物油等を挙げることができる。鉱物油系軟化剤を含有させることにより、加工性及び柔軟性を向上させることができる。この添加方法及び添加する工程は限定されない。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、EAO系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、を良好に分散することができれば特に限定されない。例えば、密閉型混練り機(ロールミル、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等)、一軸押出機、二軸押出機及び連続式混練り機等により、適宜の温度に加熱し、その後、適宜のせん断応力を与えながら混練りし、十分に均一に混合することにより得ることができる。混練温度は、少なくともブロック共重合体(3)が溶融する温度であることが好ましく、通常、120~280 とすることが好ましい。溶融混練り時間は、溶融混練りする機械にもよるが10秒~60分とすることが好ましい。

この熱可塑性エラストマー組成物には、用途に応じて機械的強度、柔軟性及び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、防菌剤、防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラック、乾式シリカ、湿式シリカ、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、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤或いはイソブチレン-イソプレン共重合体などのゴム質重合体、熱可塑性樹脂等を適宜配合することができる。

本発明の発泡体は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、本発明における上記ブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び本発明における上記ブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とすることを特徴とする。本発明の発泡体は、化学架橋によらない3次元網目構造を有し、弾性回復性及び柔軟性に優れ、均一に発泡しており、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、表面外観に優れる。

また、本発明の発泡体の製造方法は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、本発明における上記ブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び本発明における上記ブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物に、該熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して発泡剤0.01~20質量部を配合し、その後、発泡させることを特徴とする。

上記「発泡剤」としては、熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤及び中空粒子型発泡剤等を挙げることができる。この発泡剤は製造法により選択することができる。これら発泡剤は1種単独あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

熱分解型発泡剤としては、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ系発泡剤;アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム等、バリウムアゾジカルボキシレートのアゾ系発泡剤; p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス(ベンゼ

10

20

30

40

50

ンスルホニルヒドラジド)、p-トルエンスルホニルセミカルバジド等のスルホヒドラジド系発泡剤;トリヒドラジノトリアジン等のトリアジン系発泡剤;5-フェニルテトラゾール、アゾビステトラゾールジグアニジン、アゾビステトラゾールアミノグアニジン等のテトラゾール系発泡剤;炭酸水素ナトリウム等の無機系発泡剤が挙げられる。これらの発泡剤は2種以上を混合して用いてもよい。これら熱分解型発泡剤の添加量は、発泡剤の種類及び目標発泡倍率等により選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

更に、揮発型発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン及びペンタン等の脂肪族炭化水素類;シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類;クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類;二酸化炭素、窒素、空気等の無機ガス;水等を挙げることができる。これらの発泡剤は2種以上を混合して用いてもよい。これら揮発型発泡剤の添加量は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

また、中空粒子型発泡剤とは、膨張剤を内包し、熱可塑性樹脂を外殻成分とする熱可塑性樹脂熱膨張性微小球である。この中空粒子型発泡剤を構成する膨張剤としては、上記揮発型発泡剤と同様なものを挙げることができる。熱膨張性微小球に占める膨張剤の割合は5~30質量部が好ましい。一方、熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレート、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、クロロプレン、ビニルピリジン等からなるホモポリマー又はコポリマー等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。この熱可塑性樹脂は、ジビニルベンゼン、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアヌレート等の架橋剤で架橋又は架橋可能にされてもよい。この中空粒子型発泡剤(未膨張の微小球状態)の質量平均粒子径は、通常は1~100 μm であることが好ましい。

これらの発泡剤(熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤及び中空粒子型発泡剤)においては生成される気泡径を調整するために、必要に応じて重炭酸ソーダ、クエン酸又はタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。この発泡核剤は、通常、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、0.01~1質量部とすることが好ましい。

また、発泡剤の添加方法及び発泡体の成形方法等は特に限定されない。例えば、1 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機内で溶融混練りした後、押し出して得ることができる。また、2 熱可塑性エラストマー組成物にドライブレンドにより発泡剤を添加して、溶融押出機により押し出して得ることができる。更に、3 溶融押出機中において溶融状態の熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を圧入した後、押し出して得ることができる。また、4 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とを溶融押出機内で溶融混練りした後、射出成形して得ることができる。更に、5 熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を添加した後、射出成形して得ることができる。また、6 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機で溶融混練りした後、プレス用金型に入れ、加熱プレス成形して得ることができる。更に、7 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とをパッチ式混練機で溶融混練りした後、カレンダー成形した後加熱して得ることができる。

発明の実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。但し、これらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

〔 1 〕 熱可塑性エラストマー組成物の調製

表 1 に示す原料を、表 1 に示す割合で混合し、10 リットル加圧型ニーダー（株式会社森山製作所製）にて、設定温度 150 、練り時間 15 分、回転数（前）32 回 / 分、（後）28 回 / 分で熔融混練りを行った。得られた熔融状態の組成物を、フィーダールーダー（株式会社森山製作所製）にてペレット化することで目的とする熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、得られた熱可塑性エラストマー組成物を、射出成形機（東芝機械株式会社製、型式「IS - 90B」）により厚さ 2 mm、長さ 120 mm、幅 120 mm のシート状に成形した。尚、比較例 7 のみは有機過酸化物及び架橋助剤を除く表 1 に示す原料を上記におけると同様に混練し、ペレット化した。その後、得られたペレット状物に有機過酸化物及び架橋助剤を配合し、ヘンシェルミキサーにて 30 秒混合した。その後、二軸押出機（株式会社池貝社製、型式「PCM - 45」、同方向完全噛み合い型スクリーであり、スクリーフライト部の長さ L とスクリー直径 D との比である L/D が 33.5 である）を用いて、230 で 2 分間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押し出して、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、上記と同様にシート状に成形した。

表 1

組 成 物 番 号			実 験 例					比 較 例						
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
組 成	E A O系共重合体 (1)		68	68	58	50	68	70	70	50	58	85	80	
	結晶性ポリエチレン系樹脂 (2)		10	15	10	30	12	—	30	—	10	—	—	
	ブロック共重合体 (3)		17	17	17	20	17	—	20	17	—	20	—	
	BC5CW		5	—	5	—	3	30	—	30	15	5	—	
	老化防止剤		0.2					0.2						
組 成	軟化剤		—	—	10	—	—	—	—	10	—	—	—	
	有機過酸化物		—					—						
	架橋助剤		—					—						
物 性	MFR (g/10min)		7	5.2	14	3.2	4	50	2.5	3.5	44	23	45	20
	JIS-A硬さ		62	56	59	73	58	85	72	84	58	55	47	71
	100%モジュラス (MPa)		2	1.6	1.4	2.2	1.8	3.2	2	3.6	1.5	1.4	1	2.6
	300%モジュラス (MPa)		3.1	2.4	2.2	12.9	2.7	4.5	2.8	5	2.1	2.3	1.5	4.5
	破断強さ (MPa)		5.7	5.3	6	16	5.5	6.6	11	11	5	7	11	8.3
	破断伸び (%)		930	900	1000	890	920	770	950	800	980	870	940	640
	圧縮永久歪み (%)		41	33	37	38	35	86	50	62	65	67	66	37
	3次元網目構造の有無		有る					無い						

尚、表 1 に示す各原料は以下のものである。

〔 1 〕 EAO系共重合体(1)

エチレン - プロピレン - 5 - エチリデンノルボルネン共重合ゴム(J S R 株式会社製、品名「 E P 9 8 A 」、エチレン含有量 7 9 モル%、プロピレン含有量 2 1 モル%、ヨウ素化 1 5、パラフィン系オイル 7 5 p h r 油展)

〔 2 〕 結晶性ポリエチレン系樹脂(2) ;

線状低密度ポリエチレン(L L D P E)(日本ポリケム株式会社製、品名「 U F 4 2 3 」

10

20

30

40

50

)

〔 3 〕ブロック共重合体 (3) ;

水素添加ジエン系共重合体 (J S R 株式会社製、品名「ダイナロン D R 6 2 0 0 P」)

〔 4 〕 B C 5 C W ;

結晶性 α - オレフィン共重合体として、プロピレン - エチレンブロックポリマー (日本ポリケム株式会社製、品名「 B C 5 C W」)

〔 5 〕老化防止剤 ;

ペンタエリスリチル - テトラキス〔 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート) 〕 (日本チバガイギー株式会社製、品名「イルガノックス 1 0 1 0」)

〔 6 〕軟化剤

鉱物油系軟化剤 (パラフィン系) (出光興産株式会社製、品名「 P W 3 8 0」)

〔 7 〕有機過酸化物

2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン (日本油脂株式会社製、品名「パーヘキサ 2 5 B」)

〔 8 〕架橋助剤

ジビニルベンゼン、純度 5 5 % (三共化成株式会社)

〔 2 〕シート状の熱可塑性エラストマー組成物の評価

a) 3 次元網目構造の有無の確認

得られたシート状の熱可塑性エラストマー組成物を、ミクロトームを用いて厚み方向の薄膜片を作製し、次いで、 RuO_4 等により染色した後、透過型電子顕微鏡により 2 0 0 0 倍の写真を撮影し、この写真から 3 次元網目構造の形成の有無を確かめた。

b) 機械的強度及び流動性の評価

得られたシート状の熱可塑性エラストマー組成物を、ダンベルカッターにより所定の形状に打ち抜いた試験片を使用し、J I S - A 硬さ、破断引張強さ、破断伸びを測定した。また、圧縮永久歪みについては直径 2 8 . 7 m m に打ち抜いた試験片を 6 枚重ねて測定に供した。更に、流動性をメルトフローレート (以下、単に「 M F R」という) を測定した。得られた結果を表 1 に併記する。

尚、各測定値は、以下の方法により測定した。

J I S - A 硬さ ; J I S K 6 3 0 1 に準ずる方法。

破断引張強さ ; J I S K 6 3 0 1 に準ずる方法。

破断伸び ; J I S K 6 3 0 1 に準ずる方法。

圧縮永久歪み ; J I S K 6 3 0 1 に準ずる方法。

流動性 ; M F R、温度 2 3 0 、荷重 1 0 k g で測定する方法。

表 1 の結果より、本発明品である実施例 1 ~ 5 ではいずれも、比較例 1 ~ 6 に比べて圧縮永久歪みが小さく、優れた弾性回復性を備える組成物が得られている。尚、実施例 1、2 及び 5 を比べると、結晶性を有する α - オレフィン系共重合体 (B C 5 C W) の含有量が少ない方が、圧縮永久歪みは小さい、即ち弾性回復力は優れた組成物が得られることが分かる。また、表 1 の実施例 1 ~ 5 ではいずれにおいても図 1 に示すような電子顕微鏡写真で 3 次元網目構造が確認された。更に、図 2 に示すように実施例 1 の熱可塑性エラストマー組成物について測定した応力 - 歪み曲線では S 字状カーブが確認された。この S 字状カーブは実施例 2 ~ 5 においても確認された。尚、比較例 7 は化学架橋を有する組成物である。

〔 3 〕発泡体の形成

〔 1 〕で得られた各熱可塑性エラストマー組成物に、表 2 に示す発泡剤を表 2 に示す割合で混合し、表 2 に示す方法により発泡させて発泡体を得た。

尚、表 2 に示した発泡剤は以下に示すものである。

A C # 3 ; 熱分解型発泡剤、(永和化成工業株式会社製、品名「ビニホール A C # 3」、熱分解温度 2 0 8)

E E 2 0 6 ; 熱分解型発泡剤、(永和化成工業株式会社製、品名「ポリスレン E E 2 0 6

10

20

30

40

50

」、熱分解温度 200 ()

092 ; 中空粒子型発泡剤、(エクспанセル社製、品名「EXPANCEL - 092 (DU) - 120」、最大熱膨張温度 180 ()

更に、表 2 に示す方法は各々以下に示す方法である。

方法 A ;

熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して湿潤剤 1 質量部、及び発泡剤を添加して攪拌混合し、マスターバッチを得る。このマスターバッチを直径 40 mm 単軸押出機 (田辺プラスチック機械株式会社製、L / D = 28、幅 20 mm、高さ 1.5 mm の口金 T - ダイ、発泡温度 220 、回転数 20 rpm、フルフライトスクリー) に入れて押出発泡させて発泡体を得た。

10

方法 B ;

方法 A と同様にマスターバッチを得、これを射出成型機 (東芝機械株式会社製、型式「IS - 90B」、平板金型 = 長さ 100 mm、幅 100 mm、高さ 3.5 ~ 6.5 mm、発泡温度 220) に入れて射出成形発泡にて発泡体を得た。

方法 C ;

熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に、160 に設定した電熱ロール (関西ロール株式会社製) を用いて発泡剤を添加して発泡剤を含有する熱可塑性エラストマー組成物をシート状に成形した。このシートを 10 cm 四方、厚さ 0.5 cm の金型に入れて、220 の電熱プレス成形機で 10 分加熱加圧して金型発泡を行い発泡体を得た。

表 2

		実 施 例										比較例
		6	7	8	9	10	11	12	13			
発 泡 体	熱可塑性 エラストマ組成物	表1における 組成物番号	1	1	2	3	4	1	1	1	7	
		量比	100								100	
	発泡剤	AC#3	0.5	—								—
		EE206	—	2	2	2	2	2	—	2		
		092	—								3	
	発 泡 方 法		A				B	C	A	A		
	発 泡 倍 率		1.7	1.7	1.8	1.6	2.0	1.6	1.8	2.0	1.1	
	発 泡 体 表 面		平滑								荒れ	
	発泡セル状態		均一								不均一	

〔 4 〕 発泡体の評価

〔 3 〕 で得られた発泡体の、発泡倍率及び発泡セルの状態、発泡体の表面状態を各々評価した。この結果を表 2 に併記する。尚、発泡倍率は発泡前の比重と発泡後の比重を各々測定し、「発泡倍率 = 発泡前比重 / 発泡後比重」により算出した。また、発泡セルは透過型電子顕微鏡により、100 倍の写真を撮影し、この写真より目視にて評価した。また、発泡体の表面状態も目視にて評価した。尚、実施例 1 の電子顕微鏡写真を図 3 に示した。図 3 の電子顕微鏡写真より、本発明の発泡体は、発泡気泡が均一な大きさ及び形状であることが分かる。また、発泡体全体にわたって均一に発泡していることが分かる。また、高

10

20

30

40

50

い倍率で発泡していることも分かる。また、表 2 の結果より、表面外観に優れていることが分かる。これに対して、比較例 8 の発泡体は比較例 7 の組成物を用いた発泡体であるが、発泡倍率が低く、発泡セルが不均一で表面外観に劣る（荒れている）ことが分かる。

産業上の利用可能性

本発明によると、化学架橋によらない 3 次元網目構造を形成することにより優れた弾性回復性を有し、溶融時にはこの 3 次元網目構造が解消され優れた加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。また、本発明によると、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、弾性回復性、柔軟性及び表面外観に優れた発泡体を得ることができる。更に、本発明の発泡体の製造方法によると、上記のような発泡体を安定して得ることができる。

10

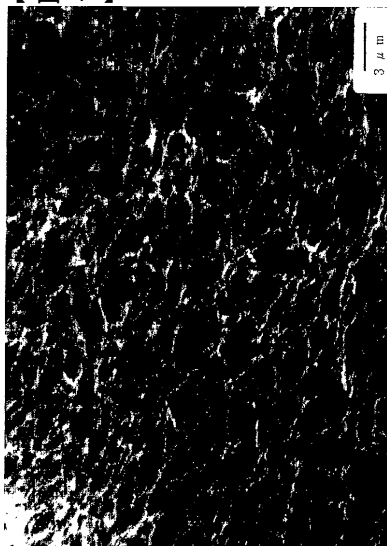
【図面の簡単な説明】

第 1 図は、実施例 1 の熱可塑性エラストマー組成物の射出成形体の断面を 2 0 0 0 倍に拡大した写真を示す図である。

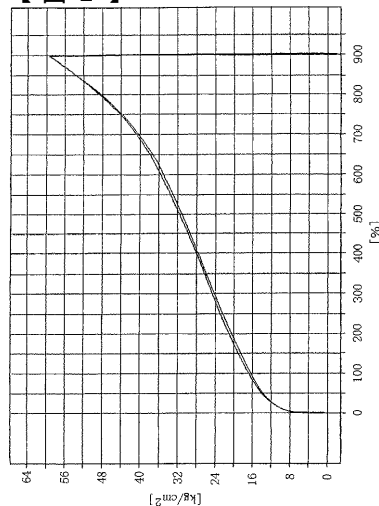
第 2 図は、実験例 1 の熱可塑性エラストマー組成物の応力 - 歪み曲線である。

第 3 図は、実験例 1 の発泡体の断面を 1 0 0 倍に拡大した写真を示す図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 中西 英雄
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 前田 稔
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 三谷 祥子

- (56)参考文献 特開平03-121840(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16

C08J9/00-9/42