

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4806748号
(P4806748)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 21/00 (2006.01) CO8L 21/00
CO8J 3/24 (2006.01) CO8J 3/24 CEQ
CO8L 23/10 (2006.01) CO8L 23/10

請求項の数 2 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-187784
 (22) 出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)
 (65) 公開番号 特開2000-34367(P2000-34367A)
 (43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)
 審査請求日 平成18年6月16日(2006.6.16)
 (31) 優先権主張番号 09/108492
 (32) 優先日 平成10年7月1日(1998.7.1)
 (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 States
 of America

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ランダムプロピレンコポリマーを使用した熱可塑性加硫ゴムの修飾

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性加硫ゴム組成物であって、ゴムを20乃至85重量部、及び、半結晶性ポリプロピレン及びメタロセン触媒より得られたランダムプロピレンコポリマーを合わせて15乃至80重量部含み、前記重量部は前記ゴム、前記ランダムプロピレンコポリマー、及び前記ポリプロピレンの100重量部に基いており、前記ポリプロピレンの前記ランダムプロピレンコポリマーに対する重量比は、100:2乃至100:400であり、前記ランダムプロピレンコポリマーは、前記ランダムプロピレンコポリマーの重量に基づき、80乃至95重量%のプロピレンに由来する繰り返し単位及び5乃至20重量%の一つ以上の2又は4乃至12の炭素原子を有する他の不飽和オレフィンモノマーに由来する繰り返し単位を含み、前記ゴムは、エチレンプロピレンジエンゴム、天然ゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、p-アルキルスチレンと4乃至7の炭素原子を有する少なくとも一つのイソモノオレフィンとのハロゲン化されたゴムポリマー、イソブチレンとジビニルベンゼンとのコポリマー、4乃至8の炭素原子を有する共役ジエンのゴムホモポリマー、又は4乃至8の炭素原子を有する少なくとも一つ以上の共役ジエンに由来する繰り返し単位を少なくとも50重量%有するゴムポリマー、又はこれらの組み合わせを含む、組成物。

【請求項2】

前記ランダムプロピレンコポリマーが、75J/g未満の融解熱を有する、請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明はランダムプロピレンコポリマーを使用した熱可塑性加硫ゴムの修飾に関する。

【 0 0 0 2 】

熱可塑性ポリプロピレン及びゴムに由来する熱可塑性加硫ゴムは、メタロセン触媒のような単部位 (single-site) 触媒で重合されたランダムプロピレンコポリマーで修飾することができる。この修飾は、典型的には、改良された破断点伸び及び靱性を付与する。

【 0 0 0 3 】

【 従来技術 】

熱可塑性加硫ゴムは、熱可塑性相及び架橋されたゴム相からなり、望ましくは、熱可塑性相の熱可塑性加工性及びゴム相の実質的な値の弾性を有する。熱可塑性加硫ゴムのショアー A / D 硬度は、一般に、より硬い熱可塑性相のより軟らかいゴム相に対する比により制御される。熱可塑性加硫ゴムの破断点伸びは、二つの相の親和性、相の大きさ、及び添加された親和化剤を含む多くの要因により制御される。より高い破断点伸び及びより大きい靱性を有するように、熱可塑性加硫ゴム組成物を配合することのできるものが望ましい。靱性は、熱可塑性加硫ゴムの引張試験片を破断点まで伸ばすとき、応力 - 歪曲線より下の部分として定義される。

10

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従来のチーグラナーナッタプロピレンコポリマーで修飾された熱可塑性加硫ゴムよりも、破断点伸び及び靱性などの特性で実質的に異なる熱可塑性加硫ゴムを製造する。破断点伸びが上昇すると、熱可塑性加硫ゴムから製造された物品は、大きい伸び率を示す。

20

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

ポリプロピレン熱可塑性相及び一般にいずれかのゴム相からなる熱可塑性加硫ゴムは、メタロセン触媒を含む単部位触媒で重合されたランダムプロピレンコポリマーで修飾し、熱可塑性加硫ゴムの物理的特性を改良することができる。ランダムプロピレンコポリマーは、他のエチレン性不飽和モノマーを約 5 乃至約 25 重量%、及びより好ましくは他のエチレン性不飽和モノマーを約 6 乃至約 20 重量% 有することができる。好ましいエチレン性不飽和モノマーは、エチレン又は 4 乃至 20 の炭素原子を有するモノオレフィンである。ランダムプロピレンコポリマーの残部は、プロピレンの重合に由来する繰り返し単位であることが望ましい。望ましくは、プロピレンに由来する繰り返し単位は、主に、アイソタクチック又はシンジオタクチック配置のいずれかである。プロピレンに由来する結晶可能な繰り返し単位を有するランダムプロピレンコポリマーは、0 より高い融点を有する。ポリプロピレン熱可塑性樹脂に対するランダムプロピレンコポリマーの相対比は、望ましくは、100 重量部のポリプロピレン熱可塑性樹脂当たり約 2 乃至約 400 重量部のランダムプロピレンコポリマー、及びより望ましくは、100 重量部のポリプロピレン熱可塑性樹脂当たり約 5 乃至約 150 重量部のランダムコポリマーである。プロピレン熱可塑性樹脂は、融点の高いアイソタクチックポリプロピレンが望ましいが、前記ランダムコポリマー以外であればいずれのポリプロピレンでもよい。本明細書の目的に鑑み、本願発明者は、少なくとも 120 の融点を有するポリプロピレン熱可塑性樹脂と、105 未満の融点を有するランダムプロピレンコポリマーを区別する。ゴムは、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、p - メチルスチレンとイソブチレンとのコポリマー、天然ゴム、共役ジエンのホモポリマー、共役ジエン又はこれらの組み合わせのコポリマーのような従来の炭化水素ゴムであり得る。熱可塑性加硫ゴムは、熱可塑性及びゴム相の総計 100 部に基づき、通常、約 15 乃至約 75 部の熱可塑性相及び約 25 乃至約 85 部のゴム相を含む。

30

40

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の熱可塑性加硫ゴムを修飾するために使用されるランダムプロピレンコポリマーは

50

、プロピレンと、ポリマーの中へ統計的に挿入された (statistical insertion) プロピレン以外の少なくとも一つの他のモノマーとのコポリマーである。モノマーは、エチレン及び4乃至20の炭素原子を有する - オレフィンを含む。プロピレン単位の配置は、実質的にアイソタクチック又はシンジオタクチックである。ランダムプロピレンコポリマーは、4未満の多分散性指数 (polydispersity index) の狭い分子量分布を有する。これらは、メタロセン触媒を含む単部位触媒により簡便に製造することができるが、本発明はこれらの触媒に限定するものではなく、ランダムプロピレンコポリマー及びランダムプロピレンコポリマーを含有する熱可塑性加硫ゴム組成物を含むものである。メタロセン触媒は、さらに、ランダムプロピレンコポリマーの製造に関する教示が記載されている米国特許第5,017,714号(本明細書に援用する)に述べられている。ランダムプロピレンコポリマーは、65又は75 J/g未満の融解熱を有する低度の結晶度を有する。

10

【0007】

メタロセン触媒が開発される前は、4又は5未満の多分散性指数を有する狭い分子量分布で約3乃至6重量%の第二のモノマーを有するランダムプロピレンコポリマーを製造することは非常に困難であった。EPDM又はEPRゴムのようなゴム状コポリマーは入手できた。現在では、約2乃至約16又は約20重量%の第二のモノマー(類)を有する熱可塑性ランダムコポリマーを製造することが可能である。先行技術のシュードランダム (pseudorandom) プロピレンコポリマーは、プロピレン原料及び第二のオレフィン原料との重合により製造されたが、前記第二のオレフィンは、一般に2又は4乃至8又は12の炭素原子を有し、比較的一定の原料比を維持した。使用する触媒は、いくつかの部位が他の部位よりも第二のオレフィンをより効率的に組み込むような、いくつかの異なる活性部位を有していた。異なる部位は、異なる鎖長のポリマーをもたらすこともできる。この結果、得られるポリマー中のプロピレンの広い分子量分布と広い組成分布をもたらす。

20

【0008】

本発明のランダムプロピレンコポリマーは、望ましくは狭い組成分布を有する。狭い組成分布のランダムプロピレンコポリマーは重要であると考えられるが、これに制限されない。本発明者らは、狭い組成分布は、エチレンとプロピレンの添加での一つの統計的様式のみが可能である(メタロセンのような)単部位触媒を使用する結果であると考えている。本発明者らは、この故に、二つのポリマー鎖の間でのポリマーの組成に統計的に重大な違いをもたらさないと考える。ポリマーの分子内組成分布は、溶剤中の熱分別により決定される。典型的な溶剤は、ヘキサン又はヘプタンのような飽和炭化水素である。この熱分別法を以下に説明する。典型的には、約75重量%及びより好ましくは85重量%のポリマーを一つ又は二つの隣り合った、可溶画分として分離し、ポリマーの残部は、直前の又は直後の画分とする。これらの画分は、ランダムプロピレンコポリマー成分のエチレン含量の平均重量の20重量%(相対的)未満しか変わらない組成(エチレン含量の重量%)を有する。ランダムプロピレンコポリマーは、上に概説した画分テストに当てはまる場合、狭い組成分布である。

30

【0009】

ランダムプロピレンコポリマーでは、エチレン残基の数及び分布は、エチレン、プロピレン及び任意の量のジエンの統計的重合と一致する。ステレオブロック構造では、互いに隣接するいずれか一つの種類のモノマー残基の数は、同様の組成を有するランダムプロピレンコポリマー中の統計的分布から予測されるよりも大きい。ステレオブロック構造を有する従来のポリマーは、ポリマー中のモノマー残基の統計的分布よりもむしろこれらのブロック構造を有するエチレン残基と一致するエチレン残基分布を有する。ポリマーの分子内組成分布は、隣接するプロピレン残基に関してエチレン残基の位置を示す、C-13 NMRにより決定することができる。ポリマーにとっての、エチレン及びプロピレンの配置の統計的分布は、(1) 単部位メタロセン触媒のような単部位触媒で製造され、エチレンとプロピレンの添加が一つのみ統計的部位で行われて製造される場合、及び(2) 実質的に全てのポリマー鎖に関して一つの重合様式のみが行われる、よく混合され、連続したモノマー原料が攪拌されたタンク重合反応器において製造される場合、及び(3) 触媒が1.2

40

50

未満のエチレン及びプロピレンの反応比の生成物を有する場合に、もたらされる。これらの重合パラメーターは、ランダムプロピレンコポリマーを形成するために必要とされる。

【0010】

ランダムプロピレンコポリマーは、好ましくは一つの融点を有する。融点は、示差走査熱量測定(DSC)により決定される。一般に、ランダムプロピレンコポリマーは約0、25、又は30乃至105の間の融点を有する。好ましくは、融点は、約0、25、又は30、又は40乃至90又は100の間である。最も好ましくは、融点は40乃至90の間である。本出願において、融点は、DSC融点決定でのピークである。ランダムプロピレンコポリマーは、好ましくは約1.5、1.7、又は1.8乃至約3.5、4.0、又は5.0の間の狭い分子量分布(MWD)、及びより好ましくは、約1.5、1.8、又は2.0乃至約2.8又は3.2の間のMWDを有する。

10

【0011】

ランダムプロピレンコポリマーは、望ましくは、アイソタクチックな結晶性 - オレフィン配列、例えば、好ましくはプロピレン配列(NMR)を含む。結晶性は、アニールされたポリマーのサンプルの融解熱により測定されたときに、好ましくは、約2乃至約65%、より好ましくは5乃至40%のホモアイソタクチックポリプロピレンである。

【0012】

ランダムプロピレンコポリマーは、望ましくは、約75又は80乃至95重量%のプロピレンに由来する繰り返し単位、及び約5乃至約20又は25重量%の2又は4乃至8、12、又は20の炭素原子を有する、プロピレン以外の直鎖又は分岐鎖オレフィン、好ましくは、約80乃至約94重量%のプロピレンに由来する繰り返し単位及び約6乃至約20重量%の - オレフィンを含み、最も好ましくは、約80又は82乃至約90又は94重量%のプロピレンに由来する繰り返し単位及び約6又は10乃至約18又は20重量%の - オレフィンを含み、及び、さらにより好ましくは、約84乃至90重量%のプロピレン及び10乃至16重量%の前記 - オレフィンを含む。好ましくは、前記 - オレフィンはエチレンである。

20

【0013】

ランダムプロピレンコポリマーについて詳細に説明したが、(好ましくは)二つ又は二つ以上のランダムプロピレンコポリマーの混合物を添加することは有利である。ランダムプロピレンコポリマー混合物中の各ランダムプロピレンコポリマーは、望ましくは、個々のランダムプロピレンコポリマーの特性の記載を満たすものである。ランダムプロピレンコポリマーは、重量又は数平均分子量が異なり、より好ましくは、プロピレンとの共重合に組み込まれる異なる量のコモノマー、及び、異なる結晶性を有することにより組成が異なる。70より高い融点を有し、93重量%以上のプロピレンに由来する繰り返し単位を有する第一のランダムプロピレンコポリマー、及び、60未満の融点を有し、92%未満のプロピレンに由来する繰り返し単位を有する第二のランダムプロピレンコポリマーを有することが特に有利である。代わりに、第一のランダムプロピレンコポリマーは、アニールしたサンプルの融解熱により測定されたときに、約20又は25乃至約65%のホモアイソタクチックポリプロピレンの結晶性を有することが望ましい。第二のランダムプロピレンコポリマーは、望ましくは第一のランダムプロピレンコポリマーよりも低い結晶性を有することが望ましい。第一のランダムプロピレンコポリマーは、第二のランダムプロピレンコポリマー及び熱可塑性ポリプロピレンと共に使用される場合、界面剤(interfacial agent)として作用すると考えられている。したがって、第一のランダムコポリマーは、分散相の微細な分散という形態及びより微細(より小さい粒子径)な分散に由来することにより得られる特性をもたらす。混合物中の、第一のランダムプロピレンコポリマーの第二のランダムプロピレンコポリマーに対する比は、95:5乃至5:95の範囲であり、好ましくは90:10乃至10:90の範囲である。

30

40

【0014】

本発明者らは、上記のように、二つ、及び二つほどは好ましくないが、二つより多い個々のランダムプロピレンコポリマーからなるランダムプロピレンコポリマーの添加は、熱可

50

塑性加硫ゴムの製造及び特性の改良を導くと考える。製造での改良は、実質的に非晶質なランダムプロピレンコポリマー（ゴム）のペレットを導入する能力を含み、特性での改良は、一つのランダムプロピレンコポリマーの添加により示されるものを超える、引張強さ、破断点伸び、及び低温での衝撃強さでの改良を含む。

【 0 0 1 5 】

本発明のランダムプロピレンコポリマー成分を製造する方法に特定の制限はない。ランダムプロピレンコポリマーは、プロピレン及び2又は4乃至約20の炭素原子を有する - オレフィン、好ましくはエチレンを一段階又は多段階反応器において共重合することにより得ることができる。重合方法は、高圧、スラリー、気相、塊状、又は溶液相、又はこれらの組み合わせを含み、従来のチーグラナータ触媒、又は、単部位のメタロセン触媒系 10
などを使用する。使用する触媒は、高いイソ特異性（isospecificity）を有するものが好ましい。重合は、連続又はバッチ法により実施され得、連鎖移動剤、スカベンジャー、又は使用可能と思われる他の添加剤の使用をも含む。

【 0 0 1 6 】

一般に、以下の記載は、本発明の範囲をいずれの方法にも制限するものではないが、ランダムプロピレンコポリマーの製造を実施するための一つの態様は、次の通りである。(1) 液体プロピレンを攪拌されたタンク反応器へ導入し、(2) 触媒系を蒸気又は液相のいずれかへノズルを通じて導入し、(3) 供給エチレンガスを、当技術分野に周知のいずれかの方法で、反応器の蒸気相へ導入するか、又は液相へ散布し、(4) 反応器は、溶解した - オレフィン、好ましくはエチレンと共に、実質的にプロピレンを含む液相、及び全てのモノ 20
マーの蒸気を含む蒸気相を含み、(5) 反応器温度及び圧力は、気化するプロピレンの還流（自動冷却）、冷却コイル、ジャケットなどにより制御可能であり、(6) 重合速度は、触媒の濃度、温度により制御され、及び(7) ポリマー生成物のエチレン（又は他の - オレフィン）含量を、反応器中のエチレンのプロピレンに対する比で決定し、この比はこれらの成分の反応器への相対的な供給速度を操作することにより制御される。

【 0 0 1 7 】

例えば、ランダムプロピレンコポリマーの典型的な重合方法は、ビス（シクロペンタジエニル）金属化合物及び1) 非配位親和性アニオン活性化剤、又は2) アルモキサン活性化剤のいずれかの存在下での重合からなる。これは、エチレン及びプロピレンを適する重合希釈剤中で触媒と接触する工程を含み、前記触媒は、例えば、好ましい実施態様に従うと、キラ 30
ルなメタロセン触媒、例えば、米国特許第5,198,401号（米国特許審査の目的に沿って本明細書に援用する）に記載されているように、ビス（シクロペンタジエニル）金属化合物及び活性化剤を含む。使用する活性化剤は、アルモキサン活性化剤又は非配位親和性アニオン活性化剤であり得る。

【 0 0 1 8 】

アルモキサン活性化剤は、好ましくは、アルミニウムのメタロセンに対するモル比が約1 : 1乃至約20,000 : 1以上となるような量で使用される。非配位親和性アニオン活性化剤は、好ましくは、ビスシクロペンタジエニル金属化合物の非配位アニオンに対するモル比が10 : 1乃至約1 : 1となるような量で使用される。上記の重合反応は、約5,000以下乃至約1,000,000以上の重量平均分子量及び約1.8乃至約4.5の 40
分子量分布を有するコポリマーを製造するために、約-100乃至約300の温度で、約1秒乃至約10時間の間、触媒系の存在の下、モノマーを反応させることにより行われる。

【 0 0 1 9 】

ある実施態様での方法は、液相（スラリー、溶液、懸濁、又は塊状相、又はこれらの組み合わせ）での触媒系の使用を含み、他の態様に従うと、高圧液相又は気相重合をも使用することができる。気相、スラリー相、又は懸濁相重合を使用する場合、触媒系は、好ましくは担持された触媒系である。例えば、米国特許第5,057,475号（米国特許審査の目的に沿って本明細書に援用する）を参照のこと。このような触媒系は、例えば、スカベンジャーのような他の周知の添加剤をも含む。例えば、米国特許第5,153,157 50

号（米国特許審査の目的のために本明細書に援用する）を参照のこと。これらの方法は、反応容器の種類及び重合の実施様式を制限することなく使用することができる。上記のように、又、担持された触媒系を使用する系についてもいえることであるが、液相方法は、適する重合希釈剤中で、エチレンとプロピレンを触媒系と接触させる工程、及び、所望の分子量及び組成のエチレンプロピレンコポリマーを製造するため十分な時間及び温度で、触媒系の存在の下、モノマーを反応させる工程を含む。

【0020】

ランダムプロピレンコポリマーは、1) 熱可塑性加硫ゴム(TPV)を形成するために使用する成分へ組み込むこと、2) ゴム成分を加硫する前にTPV組成物とブレンドすること、又は、3) 前記TPVの前記加硫の後に添加することが可能である。得られるブレンドの物理的特性は、ランダムプロピレンコポリマーをゴム相の加硫の前に添加するか又は加硫に続いて添加するかにより変動することもあり、又、変動しないこともある。ランダムプロピレンコポリマーは、熱可塑性加硫ゴムの半結晶性ポリプロピレンに対する補足と考えることができ、又、熱可塑性加硫ゴム中の半結晶性ポリプロピレンの代わりに、重量に基づいて、用いることも考えることができる。ランダムプロピレンコポリマーを加硫の前に添加する場合、ランダムプロピレンコポリマーは、ゴム相と熱可塑性相の界面に不均一に存在するかもしれないが、その大部分は得られる熱可塑性加硫ゴムの熱可塑性相に存在することが予想される。ランダムプロピレンコポリマーの割線モジュラスは、半結晶性ポリプロピレンよりも低いので、熱可塑性加硫ゴムの通常の加工/混合温度での熱可塑性加硫ゴム又はその成分と容易にメルトブレンドすることができる(melt-blendable)。

【0021】

熱可塑性加硫ゴム中のポリマーの大部分は、通常のポリプロピレン熱可塑性樹脂、ランダムプロピレンコポリマー、及び架橋可能なゴムである。通常の半結晶性ポリプロピレンの例は、ポリプロピレン、そのコポリマー、及びこれらの混合物である。

【0022】

通常の半結晶性ポリプロピレン及びランダムプロピレンコポリマーの総量は、化合された熱可塑性加硫ゴムの総量に基づき、望ましくは、約6乃至約85重量%、より望ましくは、約7乃至約75、及び、好ましくは、約8乃至約60重量%である。望ましくは、ゴムは約5乃至約70、より望ましくは、約10乃至約50、及び、好ましくは、約15乃至45重量%の熱可塑性加硫ゴムである。望ましくは、TPVに通常加えられる他の成分、例えば、充填剤、油、硬化剤、加工助剤などの量は、TPVの約0、1、2、又は10乃至約87、88、又は89重量%、より望ましくは約0、1、2、又は15乃至約81、82、又は83、及び好ましくは約0、1、2、又は25乃至約75、76、又は79重量%である。

【0023】

少量の他のポリマーもまた、流動性を改良するため、又はポリマー性抗酸化剤のような添加剤として添加することができる。油、充填剤、希釈剤、又は添加剤のような非ポリマー性物質（後に記載する）も大量に存在することができる。ブレンドに加えられるほとんどの成分の量は、1) 従来の半結晶性ポリプロピレン、ランダムプロピレンコポリマー、及びゴムのブレンド100重量部に基づいて、又は、2) ゴムの100重量部に基づいて特

【0024】

半結晶性ポリプロピレン及びランダムプロピレンコポリマーの総量は、半結晶性ポリプロピレン、ランダムプロピレンコポリマー、及びゴムのブレンド100重量部当たり、望ましくは、約15乃至約80重量部、より望ましくは、約25乃至約75重量部、及び、好ましくは、約25乃至約50重量部である。ゴムは、前記ブレンドの100重量部当たり、望ましくは、約20乃至約85重量部、より望ましくは、約25乃至約75重量部、及び、好ましくは、約50乃至約75重量部である。半結晶性ポリプロピレンの量は、ゴムの量に基づいて示すとき、ゴム100重量部当たり、望ましくは、約17.5乃至約320重量部、より望ましくは、約33重量部乃至約300重量部、及び、好ましくは、約3

10

20

30

40

50

3重量部乃至約200重量部である。

【0025】

ランダムプロピレンコポリマーは、熱可塑性加硫ゴム中の通常のポリプロピレン100重量部当たり、望ましくは、約2乃至約400重量部の量で、より望ましくは、ポリプロピレン100重量部当たり約5乃至約150重量部、さらにより望ましくは、通常のポリプロピレン100重量部当たり約10又は25乃至約100重量部、及び、好ましくは、通常のポリプロピレン100重量部当たり約25乃至約80重量部の割合で存在する。従って、ランダムプロピレンコポリマーは、熱可塑性加硫ゴムの熱可塑性相の約4乃至約80、より望ましくは、約4乃至20乃至約60重量%の量で存在する。熱可塑性加硫ゴムの熱可塑性相は、熱可塑性及びゴム相のブレンド（充填剤、油などを含まない）の約15乃至約75%であり得るので、熱可塑性加硫ゴムの総重量に基づく、ランダムプロピレンコポリマーの百分率は、通常のポリプロピレン、ランダムプロピレンコポリマー及びゴム成分（充填剤、油などを含まない）のいずれかと組合せた量に基づき、1又は2乃至約40、50、又は60重量%の範囲を採ることができる。

10

【0026】

本明細書で使用される「ブレンド」及び「熱可塑性加硫ゴム」という語は、半結晶性ポリプロピレンマトリックス中に十分に分散した架橋されたゴムの小さい粒子から半結晶性ポリプロピレン及び部分的乃至十分に架橋されたゴムの共連続相まで乃至これらの組み合わせを含む意味で用いられる。「熱可塑性加硫ゴム」という語は、ゴム相が少なくとも部分的に加硫されている（架橋されている）ことを示す。

20

【0027】

「熱可塑性加硫ゴム」という語は、熱硬化性エラストマーの特性を有し、密閉式ミキサー中で再加工可能な組成物をいう。半結晶性ポリプロピレン相の軟化点又は融点より高い温度に到達した場合、熱可塑性樹脂の従来の成形又は形成条件下で、熱可塑性加硫ゴムが完全に混合、又は融合していることが肉眼上明らかとなるように連続シート及び/又は成形された物品を形成することができる。

【0028】

熱可塑性加硫ゴムのゴム相の動的加硫（硬化）に続いて、望ましくは、20又は50重量%未満の硬化可能なゴムが、沸騰したキシレン中で熱可塑性加硫ゴムの試験片から抽出可能になる。抽出可能なゴムの決定法は、米国特許第4,331,628号に記載されており、本明細書に援用する。

30

【0029】

通常の半結晶ポリプロピレンは、高圧、低圧、又は中間の圧力法、又はチーグラナーナツタ触媒、又はメタロセン触媒により、モノオレフィンモノマー（すなわち、2乃至10の炭素原子）の重合に由来する半結晶性熱可塑性ポリマーを含む。これは、いずれのタクチシティ（すなわち、アイソタクチック及びシンジオタクチック）をも有し得るし、衝撃性を改良した（impact modified）ポリプロピレンのようなコポリマーであってもよい。望ましくは、繰り返し単位へ転換されたモノオレフィンモノマーは、少なくとも80、85又は93%のプロピレンである。ポリプロピレンは、ホモポリマー、反応器コポリマーポリプロピレン、衝撃性を改良したプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、インパクトコポリマーポリプロピレン、及び他の先行技術のポリプロピレンコポリマーであり得る。望ましくは、少なくとも120の融点ピーク及び75、80、又は90 J/g以上の融解熱を有する。

40

【0030】

ゴムは、架橋条件下で反応することができ、架橋され得るいずれのゴムでもよい。これらのゴムは、天然ゴム、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、p-アルキルスチレン及び4乃至7の炭素原子を有するイソモノオレフィン（例えば、イソブチレン）とのハロゲン化（例えば、臭素化）コポリマー、ジビニルベンゼンに由来する繰り返し単位を含むブチルゴム、少なくとも一つの共役ジエンに由来するホモ、又はコポリマー、又はこれらの組み合わせを含み得る。EPDM、ブチル、及びハロブチルゴムは、残基の不飽和度

50

が低いゴムであり、加硫ゴムが良好な熱安定性又は酸化安定性を必要とする時に好ましい。残基の不飽和度が低いゴムは、望ましくは、不飽和を有する繰り返し単位を10重量%未満しか含有しない。望ましくは、アクリルゴム及びエピクロヒドリンゴムはこれらのゴムから除かれる。本発明においては、コポリマーとは、二つ以上のモノマーに由来するポリマーを意味し、ポリマーは、一つ以上の異なるモノマーに由来する繰り返し単位を有するものをいう。

【0031】

ゴムは望ましくは、EPDM型のゴムのようなオレフィンゴムである。EPDM型ゴムは、一般に、2乃至10の炭素原子、好ましくは2乃至4の炭素原子を有する少なくとも2つの異なるモノオレフィンモノマー、及び5乃至20の炭素原子を有する少なくとも一つの不飽和オレフィンに由来する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 $CH_2 = CH - R$ （式中、RはH又は1乃至12の炭素原子を有するアルキルであり、好ましくはエチレン及びプロピレンである）を有する。望ましくは、少なくとも2つのモノオレフィン（及び好ましくはエチレン及びプロピレン）に由来する繰り返し単位は、ポリマー中に25：75乃至75：25（エチレン：プロピレン）の重量比で存在し、ポリマーの約90乃至約99.6重量%を構成する。多不飽和オレフィンは、直鎖、分岐鎖、環状、架橋環、二環式、融合環二環式化合物などで有り得、好ましくは非共役ジエンである。望ましくは非共役不飽和オレフィンに由来する繰り返し単位は、ゴムの約0.4乃至約10重量%である。

【0032】

ゴムは、ブチルゴム、ハロブチルゴム、又は、p-アルキルスチレン及び4乃至7の炭素原子を有するイソモノオレフィンのハロゲン化（例えば臭素化）コポリマーであり得る。「ブチルゴム」は、架橋部位を提供するモノマーの少ない繰り返し単位を含む主にイソブチレンに由来する繰り返し単位からなるポリマーである。架橋部位を提供するモノマーは、共役ジエン又はジビニルベンゼンのような多不飽和モノマーであり得る。望ましくは、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に由来する繰り返し単位であり、繰り返し単位の約0.5乃至約1重量%は、4乃至12の炭素原子を有する一つ以上の多不飽和モノマーである。好ましくは、多不飽和モノマーは、イソプレン又はジビニルベンゼンである。ポリマーは、架橋での反応性をさらに促進するためにハロゲン化され得る。好ましくは、ハロゲンは、ハロゲン化されたポリマーの重量に基づいて、約0.1乃至約10重量%、より好ましくは、約0.5乃至約3.0重量%の量で存在し、ハロゲンは、好ましくは、塩素又は臭素である。約9乃至12の炭素原子を有するp-アルキルスチレン及び4乃至7の炭素原子を有するイソモノオレフィンの臭素化コポリマーは、ハロゲン化前のコポリマーの重量に基づき、望ましくは、約88乃至約99重量%、より望ましくは、約92乃至約98重量%のイソオレフィン、及び約1乃至約12重量%、より望ましくは、約2乃至約8重量%のp-アルキルスチレンを含む。望ましくは、アルキルスチレンは、p-メチルスチレンであり、イソモノオレフィンはイソブチレンである。望ましくは、臭素の量は、ハロゲン化されたコポリマーの重量に基づき、約0.2乃至約8、より望ましくは、約0.2乃至約3重量%である。コポリマーは、相補的な量であり、すなわち、約92乃至約99.8、より望ましくは、約97%乃至約99.8重量%である。これらのポリマーは、エクソン・ケミカル・カンパニー（Exxon Chemical Co.）から入手可能である。

【0033】

天然ゴム又は一つ以上の共役ジエンに由来する合成ホモ又はコポリマーのような他のゴムも、動的加硫に使用することができる。これらのゴムは、EPDM及びブチルゴムよりも不飽和度が高い。天然ゴム及び前記ジエンのホモ又はコポリマーは、熱及び酸化安定性を増加させるために、任意に部分的に水素添加することができる。合成ゴムは、コモノマーにより非極性又は極性であり得る。望ましくは、ジエンのホモ又はコポリマーは、4乃至8の炭素原子を有する少なくとも一つ以上の共役ジエンモノマーに由来する繰り返し単位を少なくとも50重量%有する。コモノマーを使用することができ、8乃至12の炭素原

10

20

30

40

50

子を有するビニル芳香族モノマー（類）及び3乃至8の炭素原子を有するアクリロニトリル又はアルキル置換されたアクリロニトリルモノマー（類）を含む。望ましくは、使用する他のモノマーは、不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含み、ジビニルベンゼン、アルキルアクリレート、及び3乃至20の炭素原子を有する他のモノマーを含む。合成ゴムの例は、合成ポリイソプレン、ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴムなどを含む。アミン官能化された、カルボキシ官能化された、又はエポキシ官能化された合成ゴムも使用することが出来、これらの例は、マレイン酸化されたEPDM及びエポキシ官能化された天然ゴムを含む。これらの物質は入手可能である。

【0034】

本発明の熱可塑性加硫ゴムは、一般に、いずれかの順序で、半結晶性ポリオレフィン（類）（例えば、ポリプロピレン熱可塑性樹脂）、ランダムプロピレンコポリマー、ゴム、及び、他の成分（充填剤、可塑剤、潤滑剤、安定剤など）をポリプロピレン熱可塑性樹脂の融点より高い温度へ上昇された混合器中で溶融混合することにより製造される。任意の充填剤、可塑剤、添加剤などは、この段階又は後に添加することができる。よく混合されたブレンドを形成するのに十分な、溶融状態での混合の後、加硫剤（硬化剤又は架橋剤としても周知）を一般に添加する。ある態様では、溶液中に、例えばゴム加工油のような液体と共に溶液に加硫剤を添加するか、又は他の成分と親和性であるマスターバッチ中に添加することが好ましい。混合中、混合トルク又は混合エネルギー要求量を計測することにより加硫の進行をモニターするのが簡便である。混合トルク又は混合エネルギー曲線が、最大値を通過した後に、一般に、ブレンドの二次加工適性を改良するように或る程度長い間混合を続けることができる。所望であれば、動的加硫が完了した後に、成分のいくつかを添加することができる。ランダムポリプロピレンコポリマーは、加硫の前、加硫中、加硫の後に添加することができる。混合器から取り出した後、加硫されたゴム及び熱可塑性樹脂を含むブレンドを、粉碎し、刻み、押し出し、ペレット化し、射出成形し、又はいずれの適する他の技術によっても加工することができる。一つ以上のゴム相が架橋される前にゴム又は半結晶性ポリプロピレン相中に充填剤及びいずれかの可塑化剤の一部を分散させることが通常望ましい。ゴムの架橋（加硫）は、混合温度、せん断速度、及び硬化剤中に存在する活性化剤の如何により、数分以下で起こり得る。適する硬化温度は、約120又は150乃至約250を含み、より好ましい温度は、約150又は170乃至約225又は250である。混合装置は、バンバリー（Banbury、商標）ミキサー、ブラベンダー（Brabender、商標）ミキサー、マルチロールミル及び特定の混合押出器を含む。

【0035】

熱可塑性加硫ゴムは、種々の添加剤を含む。添加剤は、カーボンブラック、シリカ、二酸化チタン、着色顔料、クレー等の粒状充填剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、安定化剤、分解防止剤、難燃剤、加工助剤、接着剤、粘着付与剤、可塑剤、ワックス、不連続繊維（木材セルロース繊維など）、エクステンダー油などの充填剤を含む。エクステンダー油を使用する場合、これは半結晶性ポリプロピレンとゴムのブレンド100重量部当たり約5乃至約300重量部の量で存在することができる。エクステンダー油（例えば、炭化水素油及びエステル可塑剤）の量は、前記ゴムの100重量部当たり約30乃至約250部、及びより望ましくは約70乃至200重量部として表される。ブラック以外の充填剤が使用される場合、ブラック以外の充填剤とポリマーの間の界面を親和化させるためのカップリング剤を含むことが望ましい。カーボンブラックが存在する場合、所望の量は、ゴム100重量部当たり、約5乃至約250重量部である。

【0036】

動的加硫ゴムの他の成分は、架橋可能なゴム相を架橋又は加硫する硬化剤である。本発明に使用する硬化剤の種類は、架橋するゴムの種類による。各種類のゴムに対する硬化剤は、熱可塑性加硫ゴム中に存在する従来のゴム用のものであり、通常量で使用される。硬化剤は、フェノール樹脂硬化剤や硫黄硬化剤（促進剤と共に使用するか又は促進剤を伴

10

20

30

40

50

ず)、促進剤のみ、過酸化硬化剤、水素化ケイ素及び白金又は過氧化物触媒を使用したヒドロシレーション硬化剤などを含むが、これらに限定されるものではない。

【0037】

本発明の熱可塑性加硫ゴム組成物は、タイヤ、ホース、ベルト、ガスケット、成形品、及び成形部品のような種々の物品を製造するのに有用である。これらは、押出、射出成形、吹込成形、及び圧縮成形技術により物品を製造するのに特に有用である。それらは又、熱可塑性樹脂、特に、ポリオレフィン樹脂を成形するのに有用である。組成物は、通常の混合装置を使用して、熱可塑性樹脂とブレンドして、ゴムで修飾された熱可塑性樹脂を製造することができる。改良された熱可塑性樹脂の特性は、ブレンドされた熱可塑性加硫ゴム組成物の量により変動する。

10

【0038】

組成物の応力-歪特性は、ASTM D412に示されたテスト方法にしたがって決定される。これらの特性は、残留伸び(TS)、極限引張強さ(UTS)、50%モジュラス(M50)、100%モジュラス(M100)、及び破断点伸び(UE)を含む。引張強さは、ASTM D623に従い決定される。硬度は、ASTM D2240に従い、5秒後れでショアーA又はショアーDスケールのいずれかを使用する。圧縮永久歪(CS)は、ASTM D-395、Method Bに従い、100で22時間サンプルを圧縮することにより決定する。オイル・スウェル(OS)(重量の変化の百分率)は、ASTM D-471に従い、別段の指定がない限り24時間125±2の条件で、IRM 903油中に試験片を浸すことにより決定する。特に好ましい本発明の組成物は、ASTM Standards, V. 28、756頁(D1566)により定義されているようなゴムに関する定義に合致する組成物の残留伸びの値の約50%未満の値を有するゴム性組成物である。より好ましい組成物は、60未満のショアーD硬度を有するか、18MPa未満の100%モジュラスを有するか、又は250MPa未満のヤング率を有するゴム性組成物である。

20

【0039】

【実施例】

表I乃至IIIの比較例として使用されるエチレンプロピレンコポリマーの組成を、ASTM D3900に従いエチレン重量%として測定した。表I乃至IIIのランダムプロピレンコポリマーの組成を、以下の方法に従ってエチレン重量%として測定した。約150以上の温度でプレスされたコポリマーの薄い均一なフィルムをパーキン・エルマー(Perkin Elmer) PE1760赤外線分光光度計上にマウントした。600cm⁻¹乃至400cm⁻¹のサンプルのフルスペクトルを記録し、ポリマーのエチレン重量%を以下の等式1に従って計算した。

30

【0040】

エチレン重量% = $82.585 - 111.987X + 30.045X^2$ (等式1)
(式中、Xは1155cm⁻¹でのピーク高さ、722cm⁻¹又は732cm⁻¹のいずれかのうちより高い方のピーク高さとの比である。)

分子量(Mn及びMw)及び分子量分布(MWD)の決定方法は、米国特許4,540,753号(Cozewith, Ju and Verstrate)(米国特許審査の目的に沿って本明細書に援用する)及びこれに引用されている文献及びMarcomolecules, 1988, volume 21, 3360頁(Verstrateら)(米国特許審査の目的に沿って本明細書に援用する)及びこれに引用されている文献に開示されている。

40

【0041】

表I乃至IIIの示差走査熱量測定法は以下の通りである。約200乃至230でプレスされたポリマーのシート約6乃至10mgを、パンチダイで取り出す。これを室温で80乃至100時間アニールする。この時間の終わりに、サンプルを示差走査熱量計(パーキン・エルマー7シリーズ熱分析システム)に配置し、約-50乃至約-70へ冷却する。このサンプルを1分間当たり20で加熱し、最終的な温度を約200乃至約220に到達させる。熱のアウトプットをサンプルの融解ピーク下の面積として記録し、

50

熱のアウトプットは、典型的には、約30乃至約175でピークとなり、そして約0乃至約200の間の温度で生じ、そして融解熱の測定としてジュールで測定する。融点は、サンプルの融解範囲内での最大の熱吸収の温度として記録する。この条件下では、ランダムプロピレンコポリマーの融点及び融解熱は、ポリプロピレンホモポリマーよりも低い。

【0042】

ランダムプロピレンコポリマーの組成分布は、以下に記載したように測定した。約30gのランダムプロピレンコポリマーを側面が約1/8インチ(約3.175mm)の小さな立方体へ切断した。これを、チガバイギー・コーポレーション(Chiba-Geigy Corporation)から入手可能な抗酸化剤、Irganox 1076、50mgと一緒にスクリュウ・キャップで閉じられた厚壁ガラス瓶へ入れる。次に、425mlのヘキサン(ノルマル及びイソ異性体の主混合物(principal mixture))を瓶の内容物に加え、密封した瓶を約23で24時間維持する。この後、溶液を移し、残さを追加のヘキサンでさらに24時間処理する。この後、二つのヘキサン溶液を組み合わせ、蒸発させて、23で溶解可能なポリマー残さを生成する。この残さに425mlの容積を与えるのに十分量のヘキサンを添加し、瓶を覆い付き循環水浴中で、約31で24時間維持する。溶解可能なポリマーを移し、追加量のヘキサンを添加し、さらに24時間約31にし、その後上清を移す。この方法で、40、48、55及び62で溶解可能なポリマーの画分を、各段階の間で約8増大させた温度で得る。さらに、ヘキサンの代わりにヘプタンを約60より高い全ての温度で溶媒として使用する場合、温度を95へ上昇することも可能である。溶解可能なポリマーを乾燥させ、重量を測り、上述のIR技術により、組成及びエチレン含量の重量%を分析する。隣接した温度の上昇段階で得られた溶解可能な画分は、上記の隣接する画分である。

【0043】

S P C - 1乃至S P C - 5は、明細書中に記載されたランダムプロピレンコポリマーの重合方法で製造された。表1は、ポリマー、及びいくつかの比較ポリマーのGPC、組成、ML、及びDSC分析の結果を記載する。E P Rは、エクソン・ケミカル・カンパニーから入手可能である、ピスタロン(Vistalon、商標)457、エチレンプロピレンコポリマーであり、a e P Pは11.7重量%のエチレンを含み、アイソタクチックプロピレン配列を含まない(すなわち、全体として非晶質である)実験用プロピレンコポリマーである。実験用ランダムプロピレンコポリマーM - P P A乃至M - P P E及びM - P P Hは、従来のプロピレンコポリマー及びホモポリマーとともに特徴が示される。表II、温度、及び、特定の温度でのヘキサンに可溶な各ポリマーの百分率である。

【0044】

【表1】

10

20

30

表 I						
SPC	GPC による Mn	GPCによる Mw	IR による エチレン 重量%	融解熱 J/g	DSC (°C) による融点	125°Cでの ML (1+4)
SPC-1	102000	248900	7.3	71.9	84.7	14
SPC-2	124700	265900	11.6	17.1	43.0	23.9
SPC-3	121900	318900	16.4	7.8	42.2	33.1
SPC-4			11.1	25.73	63.4	34.5
SPC-5			14.7	13.2	47.8	38.4
Expt M-PP A			13.1	12.4	52.1	16.4
Expt M-PP B	データなし	データなし	12.1	22.5	54.1	11.6
Expt M-PP C	データなし	データなし	14.9	14.6	52.1	6.4
Expt M-PP D	データなし	データなし	9	40.5	81.8	34.7
Expt M-PP E	データなし	データなし	7.5	41.8	90.2	8.8
Expt M-PP H	データなし	データなし	7.3	35.6	85.1	14
比較のポリマー						
EPR	-	-	46.8	検出せず	検出せず	-
aePP	-	-	11.7	検出せず	検出せず	-
Reflex D100			0	23.9	154°C	
Reflex D1700			0	62.2	158°C	
Reflex D2300			0		156°C	
Reflex D2330			0		-	
Impact Escorene PD 7302			9.5	84.1	163	
Lyondell 51S07A			0	92.9	164.7	

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

表 II プロピレンコポリマーの溶解性				
SPC	23°Cでの溶解性 (重量%)	31°Cでの溶解性 (重量%)	40°Cでの溶解性 (重量%)	48°Cでの溶解性 (重量%)
SPC-1	1.0	2.9	28.3	68.5
SPC-2	6.5	95.7	-	-
SPC-3	51.6	52.3	2.6	-
SPC-4	18.7	83.6	-	-
SPC-5	36.5	64.2	-	-
比較のポリマー				
EPR	101.7	-	-	-
aePP	100.5	-	-	-

10

【 0 0 4 6 】

表IIIは、表IIで得られたプロピレンコポリマーの画分の組成を記載する。ポリマーの総量の4%より多くを有する画分のみを分析した。

20

【 0 0 4 7 】

表IV、後の表で使用する熱可塑性加硫ゴム(TPV類)の組成の特徴を示す。TPV類は、架橋剤に由来する架橋を含み、好ましくは充填剤、油、加工助剤などを含む。

【 0 0 4 8 】

表Vは、ポリプロピレン及びEPDMに由来する未修飾TPVを、1) ポリプロピレンホモポリマー(Lyondell 51S70A)、2) 4つの異なるランダムプロピレンコポリマー(A-D)、及び3) 通常のプロピレンコポリマーで修飾された同一のTPVを比較する。

30

【 0 0 4 9 】

【表3】

表 III 画分でのエチレン重量%					
SPC	23°Cでの溶解性	31°Cでの溶解性	40°Cでの溶解性	48°Cでの溶解性	56°Cでの溶解性
SPC-1	-	-	8.0	7.6	-
SPC-2	12.0	11.2	-	-	-
SPC-3	16.8	16.5	-	-	-
SPC-4	13.2	11.2	-	-	-
SPC-5	14.9	14.6	-	-	-
比較のポリマー					
EPR	46.8				
アタクチック ク ePP	11.8				

10

エチレン含量の決定での実験誤差は約 0.4 重量%絶対単位であると考えられる。

20

【 0 0 5 0 】

【 表 4 】

表 IV 熱可塑性加硫剤:ゴムの種類、ポリプロピレン濃度、及びゴムの濃度			
熱可塑性加硫剤	ゴムの種類	PP 濃度 (重量%)	ゴムの濃度 (重量%)
TPV-1	EPDM	13.4%	28.5%
TPV-2	EPDM	58.3%	14.5%
TPV-3	EPDM	9.4%	26.7%
TPV-4	ニトリル	15.0%	48.0%
TPV-5	ブチル	16.0%	42.0%

30

【 0 0 5 1 】

【 表 5 】

40

表 V								
EPDM/ポリプロピレンTPPVとポリプロピレンのブレンド又は メタロセン触媒されたプロピレンコポリマー又は従来のポリプロピレンコポリマー								
	1C	2C	3C	4	5	6	7	8C
TPV-1	100	100	100	100	100	100	100	100
Lyondell 51S07A		6.7	13.4					
Expt M-PP A				13.4				
Expt M-PP B					13.4			
Expt M-PP C						13.4		
Expt M-PP D							13.4	
Scorene PD9272								13.4
最終的なフラベンダートルク	.	.	650	540	500	510	575	480
PPコポリマー濃度 重量	0.0%	0.0%	0.0%	11.8%	11.8%	11.8%	11.8%	11.8%
PP:PPコポリマー比								
硬度、シヨアー A	61	70	83	61	63	60	70	77
50%モジュラス MPa	1.73	2.67	3.65	1.66	1.83	1.54	2.46	3.12
100%モジュラス MPa	2.45	3.46	4.46	2.25	2.45	2.10	3.16	3.88
引張強さ MPa	5.73	6.95	8.68	6.45	6.63	5.22	10.05	8.39
極限伸び %	401	439	433	530	514	492	585	471
軸性 MJ/m ³	14.0	21.0	25.2	19.7	19.8	16.0	31.4	25.3
残留伸び、100%伸び、10分、室温								
%伸び	7.5%	11.5%	16.0%	8.5%	9.5%	9.0%	11.5%	14.5%
オイル-スウェル 24時間 125°C								
%重量増加	91.2	81.6	71	148.4	146.8	143	118.1	131.4
圧縮永久歪 22時間								
100°Cでの永久歪	23	31	39	47	40	43	37	41

【 0 0 5 2 】

【 表 6 】

10

20

30

40

	9C	10C	11C	12C	13	14	15	16
TPV-1	100	100	100	100	100	100	100	100
Expt M-PP C					3.35	6.7	10	13.4
Expt M-PP D								
Expt M-PP E								
PP:PP コポリマー比	100:0	100:0	100:0	100:0	100:25	100:50	100:75	100:100
最終的なブラベンダーートルク	380	360	390	390	360	360	360	360
物理的特性(非エイジング)								
硬度、シヨアー A	62	62	62	62	61	59	58	58
50%モジュラス MPa	1.70	1.73	1.72	1.72	1.63	1.59	1.53	1.51
100%モジュラス MPa	2.39	2.41	2.40	2.41	2.30	2.22	2.12	2.07
引張強さ MPa	5.43	5.83	5.78	5.19	5.88	5.16	5.05	5.49
極限伸び %	407	443	438	397	433	454	480	542
靱性 MJ/m ³	13.7	15.8	15.6	13.1	14.5	14.7	15.2	18.1
残留伸び、100%伸び、10分、室温								
%伸び	7.5	9.0	7.5	8.0	7.0	8.0	9.0	8.5
圧縮永久歪 22時間								
100°Cでの%永久歪	24.1	26.4	25.6	27.3	29.9	33.1	39.8	46.2
重量増加								
125°Cでの%スウェル	97.4	98.3	97.4	96.4	115.1	131.2	134.6	140.2

TPVブレンドの特性へのランダムプロピレンコポリマー組成物の影響											
	17	18	19	20	21	22	23	24			
TPV-1	100	100	100	100	100	100	100	100			
Expt M-PP C											
Expt M-PP D	3.35	6.7	10.0	13.4							
Expt M-PP E					3.35	6.7	10.0	13.4			
PP:PP コポリマー比	100:25	100:50	100:75	100:100	100:25	100:50	100:75	100:100			
最終的なブラバンダートルク	400	400	430	440	380	380	370	370			
物理的特性(非エイジング)											
硬度、シヨアー A	64	66	67	69	65	67	69	70			
50%モジュラス MPa	1.91	2.13	2.18	2.36	1.97	2.12	2.30	2.45			
100%モジュラス MPa	2.61	2.83	2.89	3.06	2.66	2.82	2.99	3.14			
引張強さ MPa	6.06	7.81	8.22	10.23	6.66	7.43	8.28	8.52			
極限伸び %	451	549	564	639	499	536	568	567			
靱性 MJ/m ³	16.9	24.8	26.4	34.2	20.06	23.5	27.0	27.9			
残留伸び、100%伸び、10分、室温											
%伸び	9.0	10.0	11.0	12.0	9.0	10.0	12.0	12.5			
圧縮永久歪 22 時間											
100°Cでの%永久歪	28.9	35.2	28.2	37.2	29.1	35.2	35.7	36.1			
重量増加											
オイル-スウェル 24 時間 125°C	104.8	145.1	141.7	183.3	106.9	133.8	148.7	157.4			

表 VI

10

20

30

40

表 VI				
TPVブレンドの特性へのランダムポリプロピレンコポリマー組成物の影響				
	25	26	27	28
TPV-1	100.0	100.0	100.0	100.0
Expt M-PPH	3.4	6.7	10.0	13.4
PP:PP コポリマー比	100:25	100:50	100:75	100:100
物理的特性 (非エイジング)				
硬度、ショアーA	65	66	69	70
50%モジュラス MPa	2.00	2.18	2.34	2.47
100%モジュラス MPa	2.70	2.91	3.04	3.18
引張強さ MPa	7.25	8.11	8.90	9.65
極限伸び %	522	548	587	601
靱性 MJ/m ²	22.13	25.46	29.07	31.69
残留伸び、100%伸び、10分、室温				
%伸び	9.5	10.5	11.5	12.0

10

20

【0053】

表VI、TPV中の異なる濃度の4つの異なるランダムポリプロピレンコポリマーの特性を示す。

【0054】

表VIIは、4つの異なる量のランダムポリプロピレンコポリマーを熱可塑性加硫ゴム(TPV)に添加する効果を示す。ランダムポリプロピレンコポリマーの量は、前の表に記載したものより多い。表を左から右へ読むと分かるように、実験用ポリプロピレンコポリマーは、組成物の破断点伸びを増大させ、靱性を増大させ、及び引裂強さを増大させる。熱可塑性ランダムポリプロピレンコポリマーは、これらの実施例の中での熱可塑性相の相対比を増加させるので、ランダムポリプロピレンコポリマーの量が増加するにつれてショアーA硬度及びモジュラスは一般的に増大する。

30

【0055】

表VIIIは、ポリプロピレンホモポリマーを添加する効果を示す、対照の実施例を含む。靱性が増加するのは、極限伸びの増大よりむしろモジュラスの増大によるものである。

【0056】

表IXは、従来のポリプロピレンコポリマーをTPVへ添加する効果を示す。ポリプロピレンホモポリマーを添加したときと同様に、主にモジュラスの増大のために、靱性が増大する。

40

【0057】

【表7】

表 VII					
M-PPコポリマー濃度がPPホモポリマー濃度よりも高いTPV M-PPコポリマーブレンドの物理的特性					
	29C	30	31	32	33
組成 phr					
TPV-1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Expt M-PP D		13.4	26.80	40.20	53.60
PP:PPコポリマー比	100:0	100:100	100:200	100:300	100:400
物理的特性(非エイジング)					
硬度、シヨアー A	61	65	70	71	75
50%モジュラス MPa	1.62	2.20	2.58	2.95	3.26
100%モジュラス MPa	2.31	2.90	3.25	3.58	3.85
引張強さ MPa	5.39	8.42	13.60	17.40	18.80
極限伸び %	424	566	716	776	785
靱性 MJ/m ³	14.07	26.86	45.73	58.58	63.82
残留伸び %伸び	7.5	12.5	15	17	18

【表 8】

表 Ⅷ TPVブレンドへの低密度ポリプロピレンの影響							
	34C	35C	36C	37C	38C	39C	40C
TPV-1	100	100	100	100	100	100	100
Lyondell 51S70A ¹		13.4					
Reflex® D100			13.4				
Reflex® D1700				13.4			
Reflex® D2300						13.4	
Reflex® D2330							13.4
物理的特性(非エイジング)							
硬度、ショアー A	63	81	65	75	63	70	68
50%モジュラス MPa	1.72	3.47	2.00	2.72	1.72	2.21	2.12
100%モジュラス MPa	2.41	4.28	2.65	3.46	2.42	2.87	2.78
引張強さ MPa	5.79	8.61	4.92	7.23	5.61	5.41	4.74
極限伸び %	441	477	402	496	426	440	364
靱性 MJ/m ³	15.7	27.3	13.5	23.5	14.8	16.4	12.1
残留伸び、100%伸び、10分、室温							
%伸び	8.5	16.0	10.0	12.0	8.5	9.5	9.5
圧縮永久歪 22時間							
100°Cでの%永久歪	28.9	38.3	42.0	37.4	27.0	39.0	39.1
%重量増加							
125°Cでの%スウェル	96.3	75.5	128.9	112.0	94.1	130.5	121.2
100°Cでの%スウェル	80.3	59.2	115.0	84.6	80.8	110.3	108.6

10

20

30

【 0 0 5 9 】

【表 9】

表 IX					
非メタロセンポリプロピレンコポリマーとのTPVブレンドの物理的特性					
	41C	42C	43C	44C	45C
TPV-1	100	100	100	100	100
Escorene PD9272		3.34	13.4		
Escorene PD 7032				3.34	13.4
PP:PP コポリマー比	100:0	100:25	100:100	100:25	100:100
最終的なブラベンダー トルク	361	350	320	345	340
物理的特性(非エイジング)					
硬度、ショアー A	63	81	76	67	78
50%モジュラス MPa	1.70	2.02	2.99	2.00	3.08
100%モジュラス MPa	2.38	2.73	3.74	2.71	3.83
引張強さ MPa	5.92	6.12	8.50	6.06	7.34
極限伸び %	462	449	531	438	451
靱性 MJ/m ³	16.6	17.4	28.3	16.8	22.6
引裂強さ(N/mm)	22.28	26.71	36.42	25.32	33.76
残留伸び、100%伸び、10分、室温					
%伸び	7.4	8.5	13.5	9.00	13.0
圧縮永久歪 22 時間					
100°Cでの%永久歪	27.6	29.9	41.5	29.3	37.6
RTでの%永久歪	15.0	17.9	27.3	17.9	22.6
重量増加					
125°Cでの%スウェル	96.2	104.5	137.2	154.1	89.6
60°Cでの%スウェル	65.0	60.6	49.20	57.2	50.5

【 0 0 6 0 】

表Xは、ランダムプロピレンコポリマーの効果がTPV-1(13.4重量%ポリプロピレン)及びTPV-2(58.3重量%ポリプロピレン)の両方で生じることを示す。

【 0 0 6 1 】

表XIは、1) TPV-3(9.4重量%ポリプロピレン)を、2) ランダムプロピレンコポリマーとTPV-3、及び3) 13.4重量%のポリプロピレンを有するTPV-1と比較する。実施例54及び55での靱性の増加は、ポリプロピレンの百分率よりもむしろランダムプロピレンコポリマーによる。

【 0 0 6 2 】

表XIIは、ゴム相の硬化(加硫)の前又は後に、ランダムプロピレンコポリマーを添加する効果を示す。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

50

表XIII、それぞれ、(前の表のTPV-1乃至3で使用したEPDMゴムではなく)ニトリルゴム及びブチルゴムを使用するTPV4及び5に対するランダムプロピレンコポリマーの効果を示す。

【0064】

【表10】

	46C	47	48	49	50	52	52
	4つの平均						
TPV-2	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Expt M-PP D		11.2	24.9	43.9			
Expt M-PP C					11.2	24.9	43.9
PP:PP コポリマー比	100:0	100:19	100:43	100:74	100:19	100:43	100:74
最終的なブラベンダートルク	570	600	640	680	530	500	500
物理的特性(非エイジング)							
硬度、シヨアー D	55.5	55	54	53	53	50	44
50%モジュラス MPa	15.1	14.7	14.1	13.0	13.1	10.8	9.03
100%モジュラス MPa	14.5	14.1	13.5	12.7	12.7	10.8	9.44
引張強さ MPa	16.9	22.0	26.3	27.6	18.1	19.9	20.4
極限伸び %	438	586	715	725	545	678	700
靱性 MJ/m ²	64.9	91.0	119.6	117.8	75.3	89.2	87.2
残留伸び、100%伸び、10分、室温							
%伸び	60.5	58.0	59.5	48.0	54.5	48.5	39.5

【表 1 1】

表 XI				
TPV-3へのランダムプロピレンコポリマーの影響及びTPV-1との比較				
	53C	54	55	56C
TPV-3	100.00	100.0	100.0	
TPV-1				100.00
Expt M-PPD		6.4	13.6	
PP:PP コポリマー比	100:0	100:68	100:144	100:0
最終的なブラベンダー トルク	240	250	275	380
物理的特性(非エイジング)				
硬度、ショアー A	34	41	48	62
50%モジュラス MPa	0.57	0.86	1.08	1.68
100%モジュラス MPa	0.94	1.30	1.55	2.34
引張強さ MPa	2.64	4.31	6.30	5.71
極限伸び %	429	586	730	451
靱性 MJ/m ³	6.8	14.7	24.8	15.8
残留伸び、100%伸び、10分、室温				
%伸び	5.0	6.50	7.00	8.00
圧縮永久歪 22時間				
100°Cでの%永久歪	21.2	29.9	36.7	27.6
重量増加				
125°Cでの%スウェル	133.7	178.5	239.8	95.1
60°Cでの%スウェル	93.5	87.9	72.6	59.9
引裂強さ(N/mm)	10.81	17.29	23.26	22.35

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 1 2】

	57C	58	59	60C	61	62	63	64
TPV-1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Expt M-PP C		13.3	13.3					
Expt M-PP E							13.3	13.3
Expt M-PP D					13.3	13.3		
混合温度 °C	175	175	175	175	175	175	175	175
PP コポリマー / 添加順序	非添加	硬化前	硬化前	非添加	硬化前	硬化後	硬化前	硬化後
コポリマー濃度 重量%	0%	11.8	11.8	0	11.8	11.8	11.8	11.8
PP-PP コポリマー比	100:0	100:100	100:100	100:0	100:100	100:100	100:100	100:100
最終的なブラベンダートルク	440	320	380	400	420	530	310	350
物理的特性								
硬度、シヨアー A	データなし	データなし	データなし	59	70	68	71	70
50%モジュラス MPa	1.6	1.4	1.4	1.5	2.3	2.3	2.5	2.3
100%モジュラス MPa	2.5	2.0	2.0	2.2	3.1	3.1	3.2	3.2
引張強さ MPa	4.7	3.6	4.2	4.5	6.9	7.4	6.4	7.1
靱性 MJ/m ³	7.6	7.6	9.0	8.8	18.3	19.5	17.3	18.2
極限伸び %	265	316	339	311	426	438	416	412
オイルスウェル 24時間 125°C	87.8	123.4	135.2	117.0	158.5	167.7	135.5	152.3
圧縮永久歪 22時間								
100°Cでの%永久歪	24.2	49.6	49.3	32.2	39.4	36.6	39.7	42.1
RTでの%永久歪	13.7	21.1	22.2	16.8	21.0	18.3	20.8	20.5
引裂強さ	18.65	19.50	20.48	21.2	29.3	32.29	29.70	31.75
残留伸び %	5.5	8.0	8.0	6.5	9.5	11.0	11.5	11.5

【 0 0 6 7 】

【 表 1 3 】

10

20

30

40

50

表 XIII					
TPVゴムがニトリルゴム及びブチルゴムであるときの、 TPV及びPP又はPPコポリマーのブレンドの物理的特性					
	65C	66	67	68C	69C
組成、phr					
TPV-4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
TPV-5					
Expt M-PP D		6	12		
Lyondell 51S07A				2	4
PP コポリマー濃度	0.0%	5.7%	10.7%	0.0%	0.0%
PP:PP コポリマー比	100:0	100:40	100:80	100:0	100:0
ゴムの種類	ニトリル	ニトリル	ニトリル	ニトリル	ニトリル
物理的特性(非エイジング)					
硬度、ショアー A	69	71	74	71	73
50%モジュラス MPa	2.39	2.89	3.07	2.94	3.20
100%モジュラス MPa	3.36	3.85	4.01	3.97	4.29
引張強さ MPa	5.58	7.51	9.15	6.44	7.03
極限伸び %	219	283	335	232	236
靱性 MJ/m ³	7.61	12.91	17.76	9.65	10.70
残留伸び %伸び	8.5	12.0	14.0	9.5	11.0

10

20

表 XIII					
TPVゴムがニトリルゴム及びブチルゴムであるときの、 TPV及びPP又はPPコポリマーのブレンドの物理的特性					
	70	71	72	73C	74
組成、phr					
TPV-4					
TPV-5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Expt M-PP D		6	12		
Lyondell 51S07A				2	4
PP コポリマー濃度	0.0%	5.7%	10.7%	0.0%	0.0%
PP:PP コポリマー比	100:0	100:38	100:75	100:0	100:0
ゴムの種類	ブチル	ブチル	ブチル	ブチル	ブチル
物理的特性(非エイジング)					
硬度、ショアー A	57	61	65	61	66
50%モジュラス MPa	1.50	1.84	2.09	1.81	2.06
100%モジュラス MPa	2.24	2.61	2.86	2.62	2.92
引張強さ MPa	6.16	7.44	8.30	6.46	7.11
極限伸び %	343	386	410	336	348
靱性 MJ/m ³	11.33	15.41	18.22	12.28	14.15
残留伸び %伸び	7.5	10.0	12.0	9.5	11.0

10

20

30

【0068】

特許法に鑑み、最善の様式及び好ましい態様を記載したが、本発明の範囲はこれに限定されず、添付の特許請求の範囲のみにより制限される。

【0069】

【発明の効果】

本発明に開示された、メタロセン触媒のような単部位触媒で重合されたランダムプロピレンコポリマーで修飾された、熱可塑性ポリプロピレン及びゴムに由来する熱可塑性加硫ゴムは、改良された破断点伸び及び靱性を付与する。

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・パテツ・インク

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

(74)代理人 100071010

弁理士 山崎 行造

(74)代理人 100107799

弁理士 岡田 希子

(72)発明者 テリー・ファイナーマン

アメリカ合衆国、オハイオ州 44333、アクロン、ケメリ・ロード 1784

(72)発明者 マリア・ディー・エリユル

アメリカ合衆国、オハイオ州 44224、シルバー・レイク・ビレッジ、ケント・ロード 2904

(72)発明者 サビット・アブダウ - サビット

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

(72)発明者 サドヒン・デッタ

アメリカ合衆国、テキサス州 77019、ヒューストン、ドリスクール・ストリート 2203

(72)発明者 エイヴイ・ガドカリ

アメリカ合衆国、テキサス州 77019、ヒューストン、ローズ・ブランチ・コート 13827

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平10-120845(JP,A)

特開平06-057065(JP,A)

特表2002-501555(JP,A)

特開平06-287375(JP,A)

特開平08-127679(JP,A)

特開平05-295180(JP,A)

特開平08-253634(JP,A)

特開平09-012635(JP,A)

特開平10-067815(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16