

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7028647号
(P7028647)

(45)発行日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(24)登録日 令和4年2月21日(2022.2.21)

(51)国際特許分類

C 08 L	75/08 (2006.01)	C 08 L	75/08
C 08 L	23/04 (2006.01)	C 08 L	23/04
C 08 L	53/02 (2006.01)	C 08 L	53/02
A 43 B	13/04 (2006.01)	A 43 B	13/04

F I

A

請求項の数 12 (全17頁)

(21)出願番号 特願2017-556854(P2017-556854)
 (86)(22)出願日 平成28年4月25日(2016.4.25)
 (65)公表番号 特表2018-515652(P2018-515652)
 A)
 (43)公表日 平成30年6月14日(2018.6.14)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2016/059122
 (87)国際公開番号 WO2016/173961
 (87)国際公開日 平成28年11月3日(2016.11.3)
 審査請求日 平成31年4月24日(2019.4.24)
 (31)優先権主張番号 15166017.2
 (32)優先日 平成27年4月30日(2015.4.30)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
 ピア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
 イッヒスハーフェン カール・ボッシュ
 - ストラーセ 3 8
 (74)代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72)発明者 坂本 航士
 滋賀県栗東市緑 1 - 7 - 1
 審査官 久保 道弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタン及びポリオレフィンを含有するポリマー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性ポリウレタン(A)の質量部とポリオレフィン(B)の質量部の合計を100質量部としたときに、

(A) 60~85質量部の熱可塑性ポリウレタンと、

(B) 15~40質量部のポリオレフィンと、

を含有し、更に、熱可塑性ポリウレタン(A)とポリオレフィン(B)の合計100質量部に対し、

(C) 1~15質量部の、ビニル芳香族モノマーと共にジエンモノマーから得られる水添プロックコポリマーを含み、

前記水添プロックコポリマー(C)はアミン変性水添プロックコポリマーであり、且つ前記ポリオレフィン(B)はポリエチレンであり、且つ成分(B)の質量に基づいて、0~20質量%のリニア低密度ポリエチレン(LLDPE)及び100~80質量%のLDPEから成り、

LLDPEは、1000個のエチレンモノマー単位当たり、10~30の短鎖分枝を持つポリエチレンを意味し、LDPEは、融点が105~115の範囲にあり、密度が0.910~0.930の範囲にあるポリエチレンを意味する、ことを特徴とするポリマー組成物。

【請求項2】

熱可塑性ポリウレタン(A)の質量部とポリオレフィン(B)の質量部の合計を100質

量部としたときに、

i) 熱可塑性ポリウレタン (A) の含有量が、 6 5 ~ 7 5 質量部の範囲であり、
 i i) ポリオレフィン (B) の含有量が、 2 0 ~ 3 5 質量部の範囲であり、
 i i i) 水添プロックコポリマー (C) としてのアミン変性水添プロックコポリマーの含有量が、 5 ~ 1 0 質量部の範囲である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

水添プロックコポリマー (C) は、ブタジエンモノマー由来のブタジエンモノマーウニットを共役ジエンモノマーとして含み、スチレンモノマー由来のスチレンモノマーウニットをビニル芳香族モノマーとして含み、かつ、少なくとも 1 つのブタジエンモノマーウニットが水素化された請求項 1 又は 2 に記載のポリマー組成物。

10

【請求項 4】

水添プロックコポリマー (C) は、共役ジエンモノマー由来の二重結合の水素化率が 9 7 % 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

水添プロックコポリマー (C) は官能基としてアミノ基を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

熱可塑性ポリウレタン (A) は、ジイソシアネートとポリエーテルポリオールから得られたものである請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

20

【請求項 7】

ポリエーテルポリオールがポリテトラヒドロフランを含む請求項 6 に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

熱可塑性ポリウレタン (A) は、 D I N 5 3 5 0 5 に従って測定される硬度が 7 0 ショア A ~ 6 5 ショア D である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

ポリオレフィン (B) の M F R が 1 3 g / 1 0 分以下の範囲にある請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

30

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物に基づく射出又は押出し成形品。

【請求項 11】

成形品中の熱可塑性ポリウレタン (A) 中に、ポリオレフィン (B) の相が分散している請求項 1 0 に記載の成形品。

【請求項 12】

成形品が靴の表底である請求項 1 0 又は 1 1 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、熱可塑性ポリウレタン (A) とポリオレフィン (B) の合計を 1 0 0 質量部とした場合に、 6 0 ~ 8 5 質量部の熱可塑性ポリウレタン (A) と、 1 5 ~ 4 0 質量部のポリオレフィン (B) とを有するポリマー組成物に関する。このポリマー組成物は、熱可塑性ポリウレタン (A) とポリオレフィン (B) の合計 1 0 0 質量部に対し、 1 ~ 1 5 質量部の水素化 (水添、 hydrogenated) ブロックコポリマー (C) を更に含有し、このブロックコポリマー (C) はビニル芳香族モノマーと共に得られる。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

熱可塑性プラスチック材料には多様な用途がある。具体的には、熱可塑性プラスチック材料は、靴底やベルトなどの被服及び靴の分野、ケーブル外装などの電気製品分野、ホース等の日用品分野などで使用されている。

50

【0003】

上記のような材料としては、熱可塑性ポリウレタンやポリアミド系エラストマー（ポリアミドベースのエラストマー）が好ましく用いられている。熱可塑性ポリウレタンは耐摩耗性に優れているが、重量が比較的重い。一方、ポリアミド系エラストマーは重量が軽いものの、耐摩耗性には劣る。

【0004】

熱可塑性プラスチック材料の特性を向上させるために、多様な試みがなされている。例えば、EP0959104B1には、(I) ショア硬度60A～50Dの熱可塑性ポリウレタンと、(II) 非変性（非修飾、unmodified）エチレン-プロピレンゴムとを含む配合物が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】欧州特許0959104号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記のような材料は耐久性、特に過酷な環境下での耐久性に劣っていた。本発明は上記不都合を解決するために成されたものであり、その目的は、多様な環境下での耐久性が向上したポリマー組成物を提供することにある。本発明の組成物の使用により、耐久性に優れた多様な物品、特に、寒冷地域等の多様な環境下での使用に適した物品の製造が可能になる。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記のような目的は、本発明によるポリマー組成物により達成される。このポリマー組成物は、熱可塑性ポリウレタン（A）とポリオレフィン（B）の合計を100質量部としたときに、60～85質量部の熱可塑性ポリウレタン（A）と、15～40質量部のポリオレフィン（B）とを有し、更に、熱可塑性ポリウレタン（A）とポリオレフィン（B）の合計100質量部に対し、1～15質量部の相溶化剤（compatibilizing agent）C）を含む。この相溶化剤（C）は相溶剤（コンパチライザー、compatibilizer）とも称するものであり、ビニル芳香族モノマーと共にジエンモノマーから得られる水添ブロックコポリマーである。以下に詳細に説明する。

30

【発明の効果】

【0008】

上記のような目的が達成される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は切断面のAFM像である（実施例1、220で処理）

【図2】図2は切断面のAFM像である（実施例1、205で処理）

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のポリマー組成物は、熱可塑性ポリウレタン（A）とポリオレフィン（B）の合計を100質量部とした時に、60～85質量部の熱可塑性ポリウレタン（A）と、15～40質量部のポリオレフィン（B）とを含み、更に、熱可塑性ポリウレタン（A）とポリオレフィン（B）の合計100質量部に対し、水添ブロックコポリマーのような相溶剤（C）を1～15質量部含む。このような（A）、（B）及び（C）の質量割合は、温度のような処理条件を変更した場合であっても、組成物中、その半製品（中間製品）、及び/又は、成形品のような最終製品で良好な海島構造を形成する。

【0011】

- 热可塑性ポリウレタン（A）

50

熱可塑性ポリウレタン(T P U とも称する)は特定のポリウレタンに限定されるものではない。例えば、 T P U はイソシアネート(a 1)と、イソシアネートに対し反応性の化合物(a 2)と、任意に鎖延長剤(a 3)とを、任意に触媒(a 4)及び/又は通常使用される助剤(a 5)の存在下で反応させることで好適に得ることができる。

【 0 0 1 2 】

好ましい熱可塑性ポリウレタン(T P U)の製造に通常使用される成分、すなわち、イソシアネート(a 1)、イソシアネートに対し反応性の化合物(a 2)、鎖延長剤(a 3)、更に任意の触媒(a 4)及び/又は通常使用される助剤(a 5)を以下の具体例により説明する。

【 0 0 1 3 】

使用される有機イソシアネート(a 1)は、好ましくは、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族及び/又は芳香族イソシアネート、より好ましくは、トリ、テトラ、ペタン、ヘキサ、ヘプタ、及び/又はオクタメチレンジイソシアネート、2-メチルペントメチレン1,5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン1,4-ジイソシアネート、ペントメチレン1,5-ジイソシアネート、ブチレン1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1,4-及び/又は1,3-ビス(イソシアナト-メチル)シクロヘキサン(HXDI)、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン2,4-及び/又は2,6-ジイソシアネート及び/又はジシクロヘキシルメタン4,4'-, 2,4'-, 及び2,2'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-, 2,4'-, 及び/又は4,4'-ジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、トリレン2,4-及び/又は2,6-ジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジイソシアネート、1,2-ジフェニル-エタンジイソシアネート及び/又はフェニレンジイソシアネート1,6-ジイソシアネートヘキサメチレン(HDI)、4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(H12MDI)である。特に、4,4'-MDIが好ましい。

【 0 0 1 4 】

ここで使用する、イソシアネートに対し反応性の化合物(a 2)は、好ましくは、ポリエステロール、ポリエーテルオール、及び/又はポリカーボネートジオールであり、これらをまとめた用語「ポリオール」も通常使用されている。これらポリオール(a 2)の中でも、成形や押出工程での粘弹性を考慮すると、ポリエーテルオール(ポリエーテルポリオール)が好ましい。特に、ポリテトラヒドロフラン(ポリテトラメチレンエーテルグリコール)がポリエーテルオールとして好ましい。これらポリオールの数平均モル質量は、例えば、0.5 kg/mol以上8 kg/mol以下であり、好ましくは0.6 kg/mol以上5 kg/mol以下であり、特に、0.8 kg/mol以上3 kg/mol以下であって、これらは好ましくは平均官能性(functionality、官能基数)が1.8以上2.3以下、好ましくは1.9以上2.2以下、特に2である。化合物(a 2)は好ましくは第1級ヒドロキシ基のみを有する。本明細書において、「モル質量」とは、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で得られる値である。

【 0 0 1 5 】

好適に使用されうる鎖延長剤(a 3)は、脂肪族、芳香族脂肪族、芳香族及び/又は脂環式化合物であって、そのモル質量は、例えば、0.05 kg/mol以上0.499 kg/mol以下であり、好ましくは二官能性化合物、例えばアルキレンラジカル中に2~10個の炭素を持つアルカンジオール及び/又はジアミンであり、特に、エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、及び/又は、炭素数2~8のジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、オクタ、ノナ、及び/又はデカアルキレングリコールと、好ましくは対応するオリゴ-及び/又はポリプロピレングリコールである。ここでは、鎖延長剤の混合物も使用することができる。化合物(a 3)は、好ましくは、第1級ヒドロキシ基のみを有し、最も好ましくは1,4-ブタンジオールである。

【 0 0 1 6 】

好ましい一実施形態では、触媒(a 4)は特にジイソシアネート(a 1)のNCO基と、

10

20

30

40

50

イソシアネートに対し反応性の化合物 (a 2) 及び鎖延長剤 (a) のヒドロキシ基との間の反応を促進するものであって、ターシャリ アミン、特にトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)エタノール、ジアザビシクロ [2.2.2] オクタンなどであり、他の好ましい実施形態では、有機金属系化合物、例えば、チタン系エステル、鉄化合物（好ましくは鉄アセチルアセトネート）、錫化合物（好ましくは二酢酸錫、ジオクタン酸錫、ジラウリル酸錫又は、脂肪族カルボン酸のジアルキル錫塩、例えば、ジブチル二酢酸錫、ジブチルジラウリル酸錫）である。触媒 (a 4) の量は、好ましくは、イソシアネートに対し反応性の化合物 (a 2) 100 質量部に対し、0.0001 ~ 0.1 質量部である。好ましくは錫触媒を使用し、特に好ましくは、ジオクタン酸錫である。

10

【0017】

触媒 (a 4) に加え、構成成分 (a 1) ~ (a 3) に対し添加される他の材料は、通常使用される助剤 (a 5) である。例えば、表面活性物質（表面活性剤）、充填剤、難燃剤、核剤、抗酸化剤、潤滑剤、離型剤、染料、顔料、加水分解、光、熱又は変色に関する安定剤、無機及び/又は有機フィラー、補強剤、可塑剤が挙げられる。オリゴマーの及び/又はポリマーの脂肪族若しくは芳香族カルボジイミドなどの加水分解安定剤を使用することができる。安定剤は、エージング（老化）に関して安定させるために、TPUに添加することが好ましい。安定剤は、環境の悪影響からプラスチック又はプラスチック混合物を保護する添加剤である。具体例は、一次及び二次酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤、UV 吸収剤、加水分解安定剤、失活剤（クエンチャー）、難燃剤である。商業的に利用可能な安定剤の具体例は、「プラスチック添加剤ハンドブック（Plastics Additive Handbook）、第5版、H.Zweifel, ed., ハンサーパブリッシャー（Hanser Publishers）、ミュンヘン、2001年（[1]），98-136頁に記載されている。上記助剤及び添加剤のより詳細な具体例は、「プラスチック添加剤ハンドブック（Plastics Additive Handbook）、第5版、H. Zweifel, ed., ハンサーパブリッシャー（Hanser Publishers）ミュンヘン、2001年に記載されている。

20

【0018】

構成成分 (a 2) 及び (a 3) のモル割合は、TPUの硬度を調整するために、比較的広い範囲で変更可能である。使用される成分 (a 2) の鎖延長剤 (a 3) の全量に対する成成功的なモル割合は、10 : 1 ~ 1 : 10、特に 1 : 1 ~ 1 : 4 であることが立証されており、TPUの硬度は (a 3) の量が増加すると上昇する。反応は通常の指数で行うことが可能であり、好ましくは、指数が 60 ~ 130、特に好ましくは指数が 80 ~ 110 である。この指数は、成分 (a 1) 中の反応で使用されるイソシアネート基の全数の、イソシアネートに対し反応性の基（すなわち、成分 (a 2) 及び (a 3) の活性水素原子）に対する割合により定義される。この指数が 100 の場合は、1つの活性水素原子、言い換えれば、構成成分 (a 2) 及び (a 3) 中にイソシアネートに対する 1つの活性機能が、構成成分 (a 1) 中の各イソシアネート基に対し存在することになる。100 を超える指数では、OH基よりも多いイソシアネート基が存在することになる。

30

【0019】

TPUは公知の方法で製造可能であり、例えば、1ショットプロセス若しくはプレポリマープロセスを使用して、反応押出機により若しくはベルトプロセスにより連続的に、又は、公知のプレポリマープロセスによるバッチ方式で製造することができる。

40

【0020】

これらのプロセスでは、反応で用いられる成分 (a 1)、(a 2) 及び任意に (a 3)、(a 4) 及び/又は (a 5) は、連続して又は同時に互いに混合することが可能であり、それにより反応が直ちに開始される。押出プロセスでは、構成成分 (a 1) 及び (a 2)、並びに任意に (a 3)、(a 4) 及び/又は (a 5) は、押出機に個別に又は混合物の状態で導入され、好ましくは 100 以上 280 以下の温度、より好ましくは 140 以上 250 以下の温度で反応し、その結果得られたTPUが押出され、冷却され、造粒される。

50

【0021】

より柔らかいTPUは最終製品(成形品など)の耐摩耗性を減少させ、より硬いTPUは最終製品の耐衝撃性を減少させる。従って、好ましいTPUは、硬度が70ショアA～65ショアDの範囲であり、好ましくは80ショアA～65ショアDの範囲、より好ましくは85ショアA～54ショアDの範囲であり、特に、90ショアA～98ショアAの範囲である。

【0022】

- ポリオレフィン(B)

好ましいポリオレフィン(B)は、エチレン、プロピレン、but-1-エン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、イソブレン及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1種のモノマーから得られるポリマーである。上記オレフィンモノマーのホモポリマー又はコポリマーが好ましく、上記オレフィンの少なくとも1種を主モノマーとし、他のモノマー(例えばビニル芳香族等)をコモノマーとしたコポリマーも好ましい。

10

【0023】

ポリオレフィン(B)が、ビニル芳香族モノマーとブタジエンのような芳香族モノマーと共に共役ジエンモノマーを使用して製造される場合、ポリオレフィン(B)は芳香族及び共役ジエンモノマー単位(合計で、質量%)を、以下で説明する水添ブロックコポリマー(C)よりも少ない量で含有する。例えば、ポリオレフィン(B)が、ポリオレフィン(B)の全質量に対し芳香族及び共役ジエンモノマーを合計で10質量%未満含有する一方で、水添ブロックコポリマー(C)は全ブロックコポリマー(C)の質量に対し、ビニル芳香族及び共役ジエンモノマー単位を合計で70質量%以上含有する。

20

【0024】

好ましいポリオレフィンは、ポリエチレンホモポリマー、ポリエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、及び/又はプロピレンコポリマーである。好ましいポリプロピレンは、例えば、二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)と、結晶化ポリプロピレンである。上記ポリオレフィンの好ましい混合物は、例えば、ポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)、及び、異なる種類のポリエチレンの混合物(例えばLDPE/HDPE)である。

【0025】

これらのポリオレフィンの中でも、ポリエチレン(ホモポリマーとコポリマーの両方を含む)から本質的になるポリオレフィン(B)が好ましい。低密度ポリエチレン(PED-LD:LDPE)を含むポリオレフィン(B)がより好ましい。

30

【0026】

LDPEとリニア(直鎖)低密度ポリエチレン(PED-LLD:LLDPE)の混合物をポリオレフィン(B)として用いることもできる。しかし、多量のLLDPEは成形品等の最終製品の低温での強度を低下させる。従って、好ましいポリオレフィン(B)は、40質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは5質量%以下のLLDPEを含むものである。最も好ましくは、ポリオレフィン(B)がLLDPEを含有せず、実質LDPEからなるものである。好ましいポリオレフィン(B)は、MFRが0.5～13.0g/10分、より好ましくは8g/10分未満、特に1～4g/10分のLDPEである。MFR(メルトフローレイト)は、190、2.16kgの条件で、JIS K6922-1に従って測定される値である。

40

【0027】

用語「LLDPE」は、1000個のエチレンモノマー単位当たり、10～30のSCB(短鎖分枝、short chain branches)を持つポリエチレンの意味である。「LDPE」は、通常、融点が105～115の範囲にあり、密度が0.910～0.930の範囲にあるポリエチレンを意味する。

【0028】

- 水添ブロックコポリマー(C)(相溶剤)

相溶剤(C)は、1種以上の水添ブロックコポリマーを含有し、ここで水添ブロックコポ

50

リマーは、1種以上のビニル芳香族モノマーと1種以上の共役ジエンモノマーに基づくものである。全ブロックコポリマー質量に対し、ビニル芳香族モノマー単位と共役ジエンモノマー単位の合計量が70質量%以上となるコポリマーが好ましい。

【0029】

ビニル芳香族モノマーの具体例は、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノ-エチルスチレン、N,N-ジフェニル-p-アミノエチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニル-ナフタレン及び/又はビニルアントラセンなどのビニル芳香族化合物を含む。このようなビニル芳香族化合物は、1種類のみ、又は、2種以上を組合せて使用することができる。特に、コストと機械的強度の面から、スチレンが好ましい。

10

【0030】

共役ジエンは、一対の共役二重結合を持つジ-オレフィンである。共役ジエンの具体例は、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、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、2,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、2,4-オクタジエン、3,5-オクタジエン、1,3-ノナジエン、2,4-ノナジエン、3,5-ノナジエン、1,3-デカジエン、2,4-デカジエン、3,5-デカジエン、及び/又は、1,3-シクロヘキサジエンを含む。このようなジエンは、1種類のみ、又は、2種以上を組合せて使用することができる。特に、1,3-ブタジエンとイソブレンが、それらの作業性と機械的強度の間のバランスの観点から好ましい。

20

【0031】

好ましい水添ブロックコポリマーは、それぞれスチレンモノマーとブタジエンモノマーから導かれる、スチレンモノマー単位とブタジエンモノマー単位の両方を含む。より好ましくは、水添ブロックコポリマーは、部分的又は完全に水添、即ち、1以上のブタジエンモノマー単位が水素化されている。「部分水添コポリマー」は、水素化率(hydrogenation rate、水添率)が少なくとも5%、かつ、97%未満のコポリマーであり、他方、「完全水添コポリマー」は水素化率が97%~100%のコポリマーである。

【0032】

二重結合を多量に含む水添ブロックコポリマーは、TPU(A)の質を低下させる傾向がある。従って、二重結合の数が少ない水添ブロックコポリマー、言い換えれば、高度に水素化された、又は、完全に水素化された(完全水添)コポリマーが好ましく、その水素化率は80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、特に97%以上(完全水添)である。

30

【0033】

ここで、水素化率は、水添ブロックコポリマー中における、共役ジエンモノマー由来の不飽和二重結合の水素化率のことである。言い換えれば、水素化率は、共役ジエンの水素化及び非水素化二重結合の両方(即ち、水素化前の二重結合)に対する、共役ジエンの水素化二重結合の割合のことである。水素化率は、核磁気共鳴(NMR)装置を用い、ブロックコポリマーのNMRスペクトルを水素化前と後で比較することで判定できる。

【0034】

最も好ましい水添ブロックコポリマーは、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレンコポリマー(SBBS)(部分水添)又はスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー(SEBS)、特にSEBSである。この明細書では、用語「SEBS」は、完全に水添されたSBBS(水素化率97%以上)を意味する。好ましくは、スチレン/エチレン(及び/又はエチレン)の質量比が20/80~40/60である。

40

【0035】

水添ブロックコポリマーは、更に、1種以上の官能基を含む場合もある。水添ブロックコポリマー中の官能基の位置は、特に限定されないが、分子鎖中又は1以上の分子末端であり、グラフト化されていてもよい。しかし、官能基が多すぎると、むしろTPU(A)の質を低下させるので、1以上の分子末端(分子端)にのみ官能基を持つコポリマー(C)

50

が好ましい。

【 0 0 3 6 】

官能基の具体例は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン基、酸無水物基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボキシレート基、アミド基、スルホン酸基、スルホネート基、fosfate基、ホスホエステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化シリコン基、アルコキシリコン基、ハロゲン化錫基、ボロン酸基、ホウ素含有基、ボロネート基、アルコキシ錫(スズアルコキシド)基及び/又はペンチル錫基を含む。

【 0 0 3 7 】

これらの官能基の中でも、酸性基は、他の基よりもTPU(A)の質を低下させる傾向があるので、好ましい官能基はアミノ基のような塩基性基である。好ましい水添ブロックコポリマー(C)は、アミン変性(アミン修飾、アミノ基を持つ)水添ブロックコポリマー及び/又は非変性(非修飾)水添ブロックコポリマーを50質量%以上含むものであり、より好ましくは、アミン変性水添ブロックコポリマー及び/又は非変性水添ブロックコポリマーから実質的に構成される水添ブロックコポリマー(C)である。

【 0 0 3 8 】

アミノ基は組成物、半製品、及び/又は最終製品が海島構造を持つように相溶性を向上させるので、特に好ましい水添ブロックコポリマーは、第1級から第3級アミノ基から選択される少なくとも1種の官能基を持つものである。特に、コポリマー(C)の分子末端に結合した第2級アミノ基が官能基として好ましく含まれる。

【 0 0 3 9 】

- 添加剤

本発明のポリマー組成物は、成分(A)~(C)に加え、多様な添加剤を含むことができるこのような添加剤は特に限定されないが、公知の添加剤、例えば、フィラー、着色剤、難燃剤、可塑剤、及び/又は老化防止剤等がある。このような添加剤は、1種類のみ、又は、2種以上を混合して本発明組成物に用いることができる。

【 0 0 4 0 】

- 調整(製造)

成分(A)~(C)及び任意に1種以上の添加剤を、溶媒の存在下又は溶媒の不存在下で、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、混練機(ニーダー)及び/又はバンパリーミキサーなどの混合機により混合すれば、本発明のポリマー組成物を得ることができる。好ましくは、連続して運転可能な押出機、特に高いせん断力を付与可能な二軸スクリュー押出機である。必要であれば、これら成分を100~250で加熱しながら混合してもよく、加熱温度は180~230が好ましく、より好ましくは190~220である。高すぎる温度はTPU(A)を分解し、低すぎる温度はTPU(A)中のポリオレフィン(B)の分散性を悪化させる。

【 0 0 4 1 】

- 形態(モルフォロジー)

本発明のポリマー組成物は、室温では固体となる場合があり、半製品として貯蔵することができる。半製品の形状は特に限定されないが、ペレット形状(ポリマー複合ペレット)とすることができる。このような複合ペレットは、本発明のポリマー組成物を通常用いられる多様な方法でペレット化することで得られる。固体のポリマー組成物では、ポリオレフィン(B)がTPU(A)中に分散している。すなわち、固体ポリマー組成物は、TPU(A)が海を形成し、ポリオレフィン(B)が島を形成した海島構造を持つ。

【 0 0 4 2 】

ポリオレフィン(B)の島(相)は特に限定されないが、ペレットの切断面(断面)に、直径100nm~1000μmの粒子形状として現れる。ここで、粒子形状の意味は、島の断面が円状、橢円状又は矩形形状であって、それらの外周に1又は複数の凹凸パターンがあってもよいし、なくてもよい。

10

20

30

40

50

【0043】

この場合、相溶剤 (C) は平均直径がポリオレフィンよりも小さい島を形成し、相溶剤の島はポリオレフィン-島の表面上に存在する、及び/又は、TPU-海の中に独立して分散されている。

【0044】

これらのポリオレフィンの島の直径は、AFM (原子間力顕微鏡) を用いて測定される値である。粒子 (島) が球状ではない場合、直径は、下記式 (I) を用いて、最大直径と最小直径から得られる。

【0045】

$$d = (L_1 + L_2) / 2 \quad \dots \dots \quad (I)$$

10

【0046】

ここで d は粒子の直径であり、 L_1 は最大直径 (長軸) であり、 L_2 は最小直径 (短軸) である。本発明のポリマー組成物では、平均直径が $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ のポリオレフィン島が好ましく、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である。本発明においては、平均直径の意味は 30 個の島の直径の算術平均である。すなわち、AFM 像から 30 個の島を選択し、30 個の島についてそれぞれ直径を測定し又は式 (I) を用いて直径を得た後、算術平均を算出する。

【0047】

- 機械的特性

本発明のポリマー組成物は、好ましくは $1.03 \sim 1.06$ の密度を持つ。十分な韌性 (toughness) を得るためにには、最終製品 (成形品) は、DIN 53516 に従った磨耗試験下での磨耗損失 (磨耗量) を $30 \sim 70 \text{ mm}^3$ とすることができる。更に、-10 以下であっても柔軟性を維持する最終製品が好ましく、これにより、最終製品を多様な用途に使用することができる。

20

【0048】

- 最終製品

本発明のポリマー組成物は、例えば、造形 (成形、モールディング)、押出成形、射出 (インジェクション) 成形、プレス成形及び/又はブロー成形により、多様な最終製品の製造に使用可能であり。ポリマー組成物又は半製品を成形する際には、ポリマー組成物又は半製品は、好ましくは $100 \sim 250$ 、より好ましくは $180 \sim 230$ 、特に、 $190 \sim 220$ に加熱する。高すぎる温度は TPU (A) を分解し、低すぎる温度は TPU (A) 中のポリオレフィン (B) の分散性を悪化させる。

30

【0049】

加熱及び/又は成形により最終製品を製造した後もなお、本発明のポリマー組成物を用いることで、海島構造が維持される。言換えれば、最終製品中でも、TPU (A) 中にポリオレフィン (B) の島 (相) が分散している。ポリオレフィン (B) の島は $100 \text{ nm} \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲の直径を持つようになり、平均直径は $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である。最終製品においては、相溶剤 (C) もまたポリオレフィンよりも小さい平均直径を持つ島を形成し、相溶剤の島はポリオレフィン島の表面上に存在する、及び/又は、独立して TPU 海中に分散して存在している。

40

【0050】

本発明のポリマー組成物から製造される最終製品は特に限定されない。例えば、最終製品は成形物、好ましくは靴底、ローラー、車の外装 (cladding、クラッディング)、ホース、コーティング、ケーブル、異形材 (プロファイル、profiles)、積層物、建築物や輸送機関の床、プラグコネクタ、ケーブルプラグ、折畳蛇腹、ドラッグケーブル (drag cables)、太陽電池モジュール、ワイパークリーナー、ケーブル外装、ガスケット、伝動ベルト (ドライブベルト)、不織布、減衰要素、ホイル又は繊維である。好ましくは靴底、特に靴の表底 (outsole) である。

【実施例】

【0051】

50

【実施例 1】

70質量部のTPU(A)(BASF社製「エラストラン(Elastollan)1198A50」)、30質量部のポリエチレン樹脂(B)(東ソー社製「ペトロテン(Petrothene)170」、MFR:1.0 g/10分)、及び、10質量部のアミン変性-SBBS(旭化成社製「タフテック(Tuftec)MP10」)をドライブレンド(溶媒を用いず混合)し、二軸押出機(Ikegaki Koki社製、スクリュー直径30mm)に注入した後、220のシリンダー温度、150rpmのスクリュー回転で処理した。上記工程から得られた組成物を、次いで、造粒機を用いて粉碎し、ペレット形状のポリマー複合組成物を得た。

【0052】

この実施例で使用したTPU(エラストラン1198A50)は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをイソシアネートとし、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(Mw=1000)をポリエーテルポリオールとし、1,4-ブタンジオールを鎖延長剤とし、添加剤としてイルガノックス(Ingano x)1010及びイルガノックス1098(BASF SE社製)を用いて製造されたものである。

10

【0053】

80で5時間エージング後、ポリマー複合組成物のペレットをホッパー射出成形機に注入し、220のシリンダー設定温度、25の成形温度で処理し、射出成形板を得た。

【0054】

この板を切断し、160mm×100mm×2mmのサイズの試験片を得た。以下に示すアイソット試験用に、特性ツールを用いて試験片にノッチ(孔)を形成した。

20

【0055】

【実施例2～5】

成分(A)～(C)の量を表1のように変えた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0056】

【実施例6】

相溶剤(C)としてSEBS(旭化成社「タフテック(Tuftec)H1041」)を用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。ここで、SEBSは完全水添されたSBBSであって、アミンのような官能基を持たないものである(非変性、非修飾)。

30

【0057】

【実施例7】

相溶剤(C)としてSBBS(旭化成社「タフテック(Tuftec)P1083」)を用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。このSBBSはアミンのような官能基を持たないブロックコポリマーである(非変性)。

【0058】

【実施例8】

ショア硬度80AのTPU(BASFジャパン社「エラストラン(Elastollan)1180A50」)をTPU(A)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0059】

【実施例9】

ショア硬度64DのTPU(BASFジャパン社「エラストラン(Elastollan)1164D50」)をTPU(A)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

40

【0060】

【実施例10】

ショア硬度70AのTPU(BASFジャパン社「エラストラン(Elastollan)ET870-11V」)をTPU(A)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0061】

【実施例11】

ショア硬度74DのTPU(BASFジャパン社「エラストラン(Elastollan)1174D50」)をTPU(A)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

50

【0062】

[実施例12]

マレイン変性SEBS(旭化成社「タフテック(Tuftec)M1913」)を相溶剤(C)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0063】

[実施例13]

グリシジルメタクリレート(GMA)を官能基として持つSEBSを相溶剤(C)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0064】

[実施例14]

MFRが8.0g/10分のLDPEをポリオレフィン(B)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

10

【0065】

[実施例15]

MFRが13.0g/10分のLDPEをポリオレフィン(B)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0066】

[実施例16]

MFRが1.1g/10分のLLDPEをポリオレフィン(B)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

20

【0067】

[実施例17]

MFRが3.0g/10分のLLDPEをポリオレフィン(B)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0068】

[実施例18]

MFRが8.0g/10分のLLDPEをポリオレフィン(B)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0069】

[実施例19]

ポリプロピレンをポリオレフィン(B)として用い、かつ、ショア硬度56DのTPUをTPU(A)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

30

【0070】

[比較例1]

無水マレイン酸変性LLDPEを相溶剤(C)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0071】

[比較例2]

無水マレイン酸変性mPE(メタロセン触媒ポリエチレン)を相溶剤(C)として用いた以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

40

【0072】

[比較例3~5]

成分(A)~(C)の量を下記表4に示すように変更した以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。

【0073】

- 評価

以下に、実施例1~19及び比較例1~5の試験片を用いて行った評価試験を説明する。

【0074】

[硬度]

硬度の値(ショア硬度)はDIN53505に従って測定した。その結果を表1~4に示

50

す。

【 0 0 7 5 】

【 1 0 0 % M o (1 0 0 % モジュール) 】

1 0 0 % M o は D I N 5 3 5 0 4 - S 2 に従って測定した。その結果を表 1 ~ 4 に示す。

【 0 0 7 6 】

【 引張強度 】

引張強度は D I N 5 3 5 0 4 に従って測定した。その結果を表 1 ~ 4 に示す。

【 0 0 7 7 】

【 アイゾット衝撃試験 (- 1 0 で) における 】

アイゾット衝撃試験は、ノッチを形成した試験片について、- 1 0 で D I N 5 3 5 0 4 に従って行った。結果を表 1 ~ 4 に示す。表中、N B は、アイゾット衝撃試験後に破損が見られなかつたことを示す(無破壊、no breakage)。

10

【 0 0 7 8 】

【 繰返し折り曲げ試験 (- 1 0 で、100,000回) 】

各試験片を- 1 0 で繰返し折り曲げた(最大100,000回)。折り曲げ角度は 9 0 ° とした。100,000回に到達した後も破壊が見慣れなかつたものを N . B と判定した。破壊が起こつたときの数(回数)と共に、表 1 ~ 4 に結果を示す。

【 0 0 7 9 】

【 D I N 5 3 5 1 6 磨耗損失 】

磨耗損失は D I N 5 3 5 1 6 に従って測定した。その結果を表 1 ~ 4 に示す。

20

【 0 0 8 0 】

【 層間 (インターカレーション) 測定 】

射出成形型を用いて厚さ 2 m m の試験片を作製した。型から成形された試験片を取り除いた後、型にポリエチレンの残留層があるか否かを調べた。ポリエチレン残留層は、その貧相な外観により、製品が顧客要求を見た成さないことを意味する。結果を表 1 ~ 4 に示す。O K は残留が無かつたことを意味し、N G は残留があつたことを示す。

【 0 0 8 1 】

30

40

50

【表1】

卷之三

実施例		1	2	3	4	5	6		
A	T P U	(Phr)	70	70	70	80	60	70	
	T P U 硬度	(A/D)	98A	98A	98A	98A	98A	98A	
B	L D P E	(Phr)	30	30	30	20	40	30	
C	相溶剤	(Phr)	10	15	5	5	5	10	
		(-)	アミン 変性 SBBS	アミン 変性SB BS	アミン 変性SB BS	アミン 変性SB BS	アミン 変性 SBBS	SEBS	
硬度		(A/D)	97A	95A	97A	98A	95A	97A	
100% M _o		(MPa)	8	7	10	14	7	12	
引張強度		(MPa)	33	30	35	40	28	36	
密度		(-)	1.06	1.05	1.07	1.09	1.04	1.06	
折り曲げ試験		(回数)	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	
DIN磨耗損失		(mm ³)	35	50	45	40	50	40	
アイゾット(-10°C)		(kJ/m ²)	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	
層間		(-)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	

Phr:質量部

【 0 0 8 2 】

【表2】

2

			7	8	9	10	11	12
A	T P U	(Phr)	70	70	70	70	70	70
	T P U 硬度	(A/D)	98A	80A	64D	70A	74D	98A
B	L D P E		(Phr)	30	30	30	30	30
C	相溶剤	(Phr)	10	10	10	10	10	10
		(-)	SBBS	アミン 変性SB BS	アミン 変性SB BS	アミン 変性SB BS	アミン 変性SB BS	マレイ ン変性 SEBS
性 能 指 標	硬度	(A/D)	97A	92A	57D	85A	60D	97A
	1 0 0 % M o	(MPa)	10	6	15	7	18	10
	引張強度	(MPa)	36	30	40	17	—	30
	密度	(-)	1.06	1.03	1.07	1.01	1.09	1.06
	折り曲げ試 験	(回数)	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	30,000	60,000
	DIN磨耗損失	(mm ³)	50	80	45	120	40	70
	アイゾット (-10°C)	(kJ/m ²)	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.	破壊	N.B.
	層間	(-)	OK	OK	OK	OK	OK	NG

【0083】

【表3】

表3

実施例			13	14	15	16	17	18	19
A	T P U	Phr	70	70	70	70	70	70	70
	T P U 硬度	A/D	98A	98A	98A	98A	98A	98A	56D
B	ポリオレフィン	Phr	30	30	30	30	30	30	30
		種類	LDPE	LDPE	LDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	PP
			Petrot hene170	Petrot hene342	Petrot hene349	Nipolo n-L F21	Nipolo n-L M50	Nipolo n-L M60	Novatec BC8
	M F R	g/10分	1.0	8.0	13.0	1.1	3.0	8.0	1.8
C	相溶剤	Phr	10	10	10	10	10	10	10
		種類	GMA-SEBS	アミン変性S BBS	アミン変性S BBS				
機械的性質	硬度	A/D	96A	95A	94A	94A	94A	94A	57D
	100%Mo	MPa	10	7	7	5	5	5	16
	引張強度	MPa	30	30	33	30	30	25	45
	密度		1.06	1.06	1.06	1.07	1.07	1.07	1.05
	折り曲げ試験	回数	—	N.B.	N.B.	—	—	—	—
	DIN磨耗損失	mm ³	120	45	80	100	110	75	80
	アイソックト(-10°C)	kJ/m ²	—	N.B.	N.B.	破壊	破壊	破壊	破壊
	層間		NG	OK	OK	OK	OK	OK	OK

【0084】

10

20

30

40

50

【表4】

表4

比較例			1	2	3	4	5
A	TPU	(Phr)	70	70	50	70	90
	TPU硬度	(A/D)	98A	98A	98A	98A	98A
B	LDPE	(Phr)	30	30	50	30	10
C	相溶剤 (-)	(Phr)	10	10	10	0	10
		無水 マレイン酸 変性 LLDPE	無水 マレイン酸 変性 mPE	アミン 変性 S B B S	なし	アミン 変性 S B B S	
性 能 的 機 械 的	硬度	(A/D)	96A	95A	95A	98A	98A
	100%Mo	(MPa)	—	—	5	—	12
	引張強度	(MPa)	—	—	20	—	43
	密度	(-)	1.06	1.06	1.02	1.06	1.11
	折り曲げ試 験	(回数)	N.B.	N.B.	10,000	18,000	N.B.
	DIN磨耗損失	(mm ³)	90	100	120	110	45
	アイソット (-10°C)	(kJ/m ²)	—	—	破壊	破壊	N.B.
	層間	(-)	NG	NG	OK	NG	OK

【0085】

[形態的観察]

試験片(実施例1)のクライオ-ウルトラミクロトームブロック断面を、その5 μm × 5 μmの領域について、タッピングモード(Veecoの商標)のAFMを用いて観察した。図1は実施例1のAFM像を示す。図1に示されるように、LDPE(島)/TPU(海)構造が組成物中に形成されLDPE島の表面上により小さい相溶剤の島が存在することが観察された。

【0086】

図2は、二軸押出機中と成形での処理温度を、それぞれ220から205へ変更した以外は、実施例1と同じ方法で作製した試験片のAFM像を示す。図2に示されるように、本発明のポリマー組成物は、処理温度を変えた場合でも海島構造を形成することが確認された。

10

20

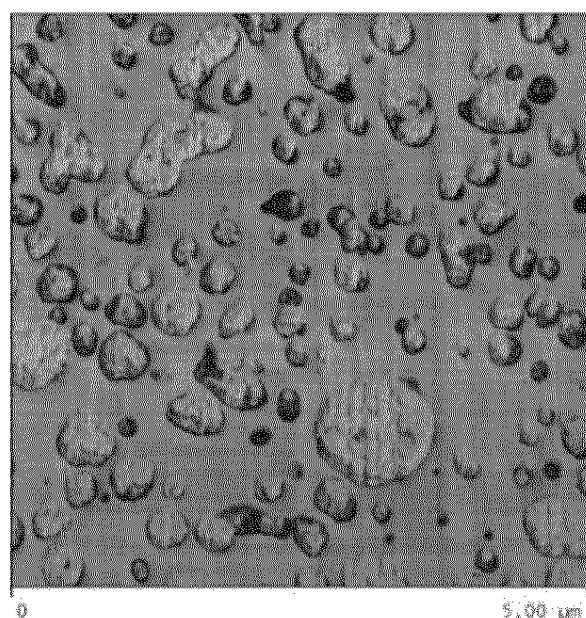
30

40

50

【図面】

【図 1】



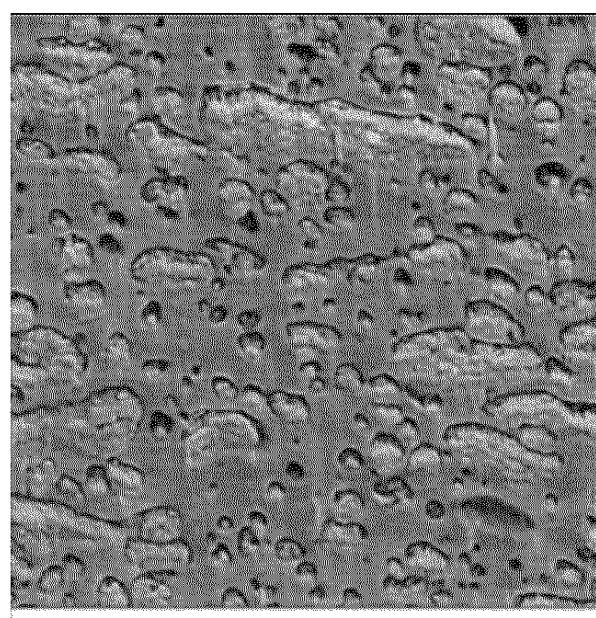
Data type
Z range

Phase

90.00 °

5.00 μm

【図 2】



Data type
Z range

Phase

90.00 °

5.00 μm

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 特開平11-228809 (JP, A)
特開平11-228810 (JP, A)
特開平08-041316 (JP, A)
特開平03-221549 (JP, A)
特開平09-012904 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C08L 23/00 - 23/36
C08L 75/00 - 75/16
C08L 53/00 - 53/02
A43B 13/00 - 13/42