

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4688541号
(P4688541)

(45) 発行日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 61/06 (2006.01) CO8L 61/06
CO8K 5/14 (2006.01) CO8K 5/14
CO8L 23/00 (2006.01) CO8L 23/00
CO8L 91/00 (2006.01) CO8L 91/00
CO8J 3/22 (2006.01) CO8J 3/22 CEQ

請求項の数 12 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-99482 (P2005-99482)	(73) 特許権者	000250384
(22) 出願日	平成17年3月30日 (2005. 3. 30)		リケンテクノス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-89708 (P2006-89708A)		東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(43) 公開日	平成18年4月6日 (2006. 4. 6)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成19年10月31日 (2007.10.31)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	特願2004-112541 (P2004-112541)	(72) 発明者	小野 直幸
(32) 優先日	平成16年4月6日 (2004. 4. 6)		東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		リケンテクノス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-249233 (P2004-249233)	審査官	久保田 英樹
(32) 優先日	平成16年8月27日 (2004. 8. 27)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋剤マスターバッチ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) フェノール樹脂および臭化フェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物 100重量部、

(b) 結晶性オレフィン系樹脂(ただし、エチレンと不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルとの共重合体を除く) 20~500重量部、および

(c) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0~300重量部

を含むことを特徴とする架橋剤マスターバッチ。

【請求項2】

成分(c)の量が50~300重量部であることを特徴とする、請求項1記載の架橋剤マスターバッチ。

【請求項3】

成分(c)の量が50重量部未満であることを特徴とする、請求項1記載の架橋剤マスターバッチ。

【請求項4】

成分(b)が、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン・オレフィン共重合体およびプロピレン・オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の架橋剤マスターバッチ。

【請求項5】

成分(a)がアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂であることを特徴とする請求項1

10

20

～ 4 のいずれか 1 項記載の架橋剤マスターバッチ。

【請求項 6】

(d) 架橋促進剤を 200 重量部以下の量でさらに含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の架橋剤マスターバッチ。

【請求項 7】

ゴム 100 重量部および請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の架橋剤マスターバッチ 1～280 重量部を含むことを特徴とするゴム組成物または熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 8】

結晶性オレフィン系樹脂を 400 重量部以下の量でさらに含むことを特徴とする請求項 7 記載の組成物。

10

【請求項 9】

さらに架橋促進剤を含み、その量は、成分 (a) 100 重量部に対して 200 重量部以下であり、ただし、架橋剤マスターバッチが成分 (d) を含む場合には、成分 (d) の量との合計が成分 (a) 100 重量部に対して 200 重量部以下であることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の組成物。

【請求項 10】

非芳香族系ゴム用軟化剤を 800 重量部以下の量でさらに含むことを特徴とする請求項 7～9 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 11】

芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体およびその水素添加物、ならびに共役ジエン化合物重合体の水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも一つの重合体を 200 重量部以下の量でさらに含むことを特徴とする請求項 7～10 のいずれか一項記載の組成物。

20

【請求項 12】

有機過酸化物 0.01～0.5 重量部をさらに含むことを特徴とする請求項 7～11 のいずれか 1 項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェノール樹脂系架橋剤を含む架橋剤マスターバッチに関する。特に、本発明は、ゴムの架橋や熱可塑性エラストマーの動的架橋での使用において、取扱いが容易であり、かつ均一な架橋をもたらし、架橋によって得られるゴム組成物や熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪み、成形加工性を改善することができる架橋剤マスターバッチに関する。また、本発明は、該架橋剤マスターバッチを含むゴム組成物または熱可塑性エラストマー組成物にも関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様の成形加工性を有し、かつリサイクル可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

40

【0003】

熱可塑性エラストマーの中でも、芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物のブロック共重合体であるスチレン - ブタジエンブロック共重合体 (SBS) やスチレン - イソプレンブロック共重合体 (SIS) などのスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

【0004】

また、高温の圧縮永久歪みや耐油性が改善されたものとして、オレフィン樹脂及びオレフィン共重合体ゴムからなる組成物を動的架橋して得られる熱可塑性エラストマー組成物も多数知られている。これらの熱可塑性エラストマーでは、ゴム成分として、フェノール樹

50

脂によって架橋するものが広く用いられている。

【0005】

しかし、そのようなフェノール樹脂は硬くて脆く、作業時に粉塵を発生するという問題がある。そこで、フェノール樹脂のマスターバッチが提案されているが、その供給形態はペレットではなく板状のものであり、従って計量に難があり熱可塑性エラストマーとの混練（ゴムとの混練）に用いるには不向きである。

【0006】

また、そのようなフェノール樹脂のマスターバッチでは、ブチルゴムなどのゴムが主成分として使用されている（例えば、特許文献1参照）。ブチルゴムなどのゴムはフェノール樹脂によって架橋するため、そのようなマスターバッチを熱可塑性エラストマーとの混練（動的架橋）に用いると、マスターバッチの分散に先行してマスターバッチ内でのゴムの架橋が生じ、混練物全体の均一な架橋が実現できないという問題がある。

【0007】

【特許文献1】特開平9-12839号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、フェノール樹脂系架橋剤を含む架橋剤マスターバッチであって、取り扱いが容易であり、かつゴムの架橋や熱可塑性エラストマーの動的架橋に際して上記の欠点を有しない架橋剤マスターバッチを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、フェノール樹脂系架橋剤を、フェノール樹脂と反応しない結晶性オレフィン系樹脂と組み合わせることにより、本発明を達成した。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) (a) フェノール樹脂および臭化フェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物 100重量部、

(b) 結晶性オレフィン系樹脂（ただし、エチレンと不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルとの共重合体を除く） 20～500重量部、および

(c) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～300重量部

を含むことを特徴とする架橋剤マスターバッチを提供する。

【0011】

好ましい態様として、

(2) 成分(c)の量が50～300重量部である上記(1)記載の架橋剤マスターバッチ、

(3) 成分(c)の量が50重量部未満である上記(1)記載の架橋剤マスターバッチ、

(4) 成分(b)が、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン・ - オレフィン共重合体およびプロピレン・ - オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも一つである上記(1)～(3)のいずれか一つに記載の架橋剤マスターバッチ、

(5) 成分(a)がアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂である上記(1)～(4)のいずれか一つに記載の架橋剤マスターバッチ、

(6) (d) 架橋促進剤を200重量部以下の量でさらに含む上記(1)～(5)のいずれか一つに記載の架橋剤マスターバッチ、

(7) ゴムの架橋剤マスターバッチである、上記(1)～(6)のいずれか一つに記載の架橋剤マスターバッチ

を挙げることができる。

【0012】

また、本発明は、

(8) ゴム100重量部および上記(1)～(7)のいずれか一つに記載の架橋剤マスタ

ーバッチ 1 ~ 280 重量部を含むことを特徴とするゴム組成物または熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【0013】

好ましい態様として、

(9) 結晶性オレフィン系樹脂を 400 重量部以下の量でさらに含む上記(8)記載の組成物、

(10) さらに架橋促進剤を含み、その量は、成分(a) 100 重量部に対して 200 重量部以下であり、ただし、架橋剤マスターバッチが成分(d)を含む場合には、成分(d)の量との合計が成分(a) 100 重量部に対して 200 重量部以下である上記(8)または(9)記載の組成物、

(11) 非芳香族系ゴム用軟化剤を 800 重量部以下の量でさらに含む上記(8)~(10)のいずれか 1 つに記載の組成物、

(12) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体およびその水素添加物、ならびに共役ジエン化合物重合体の水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも一つの重合体を 200 重量部以下の量でさらに含む上記(8)~(11)のいずれか 1 つに記載の組成物、

(13) 有機過酸化物 0.01 ~ 0.5 重量部をさらに含む上記(8)~(12)のいずれか 1 つに記載の組成物を挙げることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の架橋剤マスターバッチは、ゴムの架橋や熱可塑性エラストマーの動的架橋での使用において、取扱いが容易であり、かつ均一な架橋をもたらし、架橋によって得られるゴム組成物や熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みや成形加工性を改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の架橋剤マスターバッチの構成成分および製造、ならびに該架橋剤マスターバッチを用いて得られる熱可塑性エラストマー組成物およびその用途について詳細に説明する。なお、本発明の架橋剤マスターバッチは、ゴムの架橋剤マスターバッチとして有用であり、熱可塑性エラストマーの動的架橋と同様に、ゴムの架橋においても好適に使用される。以下の説明では、熱可塑性エラストマーの動的架橋での使用およびそれによって得られる熱可塑性エラストマー組成物に関して記載するが、本発明は、本発明の架橋剤マスターバッチをゴムの架橋において使用することおよびそれによって得られるゴム組成物をも包含する。

【0016】

1. 架橋剤マスターバッチの構成成分
成分(a) :

成分(a) はフェノール樹脂および臭化フェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物である。成分(a) は、ゴムを架橋することができるものであれば、いずれのフェノール樹脂および臭化フェノール樹脂も使用することができる。

【0017】

成分(a) は、好ましくは、一般式(I) :

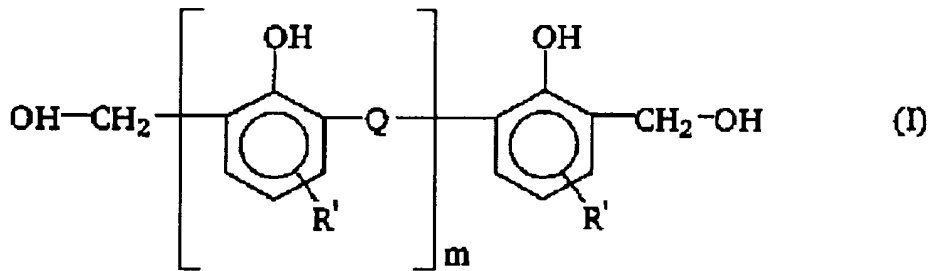
10

20

30

40

【化1】



10

(式中、Qは、 $-CH_2-$ 及び $-CH_2-O-CH_2-$ から成る群から選ばれる二価基であり、 m は0又は1乃至20の正の整数であり、 R' は有機基である)を有するフェノール樹脂およびその水酸基(好ましくは末端水酸基)が臭素で置き換えられたフェノール樹脂である。好ましくは、Qは、二価基 $-CH_2-O-CH_2-$ であり、 m は0又は1乃至10の正の整数であり、 R' は20未満の炭素原子を有する有機基である。なおより好ましくは、 m は0又は1乃至5の正の整数であり、 R' は4乃至12の炭素原子を有する有機基である。

20

【0018】

上記フェノール樹脂の中でも、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、メチロール化アルキルフェノール樹脂、臭素化アルキルフェノール樹脂がより好ましく、特に、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0019】

上記フェノール樹脂は、通常の方法で製造することができ、例えば、アルキル置換フェノール又は非置換フェノールをアルカリ媒体中でアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドと縮合させることにより、又は二官能性フェノールジアルコール類を縮合させることにより製造することができる。あるいは、市販のフェノール樹脂を使用することもできる。

30

【0020】

上記フェノール樹脂の製品例としては、タッキロール201(アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、タッキロール250-I(臭素化率4%の臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、タッキロール250-III(臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、PR-4507(群栄化学工業社製)、Vulkaresat510E(Hoechst社製)、Vulkaresat532E(Hoechst社製)、Vulkaresen E(Hoechst社製)、Vulkaresen 105E(Hoechst社製)、Vulkaresen 130E(Hoechst社製)、Vulkaresol 315E(Hoechst社製)、Amberol ST 137X(Rohm&Haas社製)、スミライトレジンPR-22193(住友デュレズ社製)、Symphorm-C-100(Anchor Chem.社製)、Symphorm-C-1001(Anchor Chem.社製)、タマノル531(荒川化学社製)、Schenectady SP1059(Schenectady Chem.社製)、Schenectady SP1045(Schenectady Chem.社製)、CRR-0803(U.C.C社製)、Schenectady SP1055(Schenectady Chem.社製)、Schenectady SP1056(Schenectady Chem.社製)、CRM-0803(昭和ユニオン合成社製)、Vulkadur A(Bayer社製)が挙げられ、その中でもタッキロール201(アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂)が好ましく使用される。

40

50

【 0 0 2 1 】

成分 (b) :

成分 (b) は結晶性オレフィン系樹脂である。これは、架橋剤である成分 (a) と反応しないため、本発明の架橋剤マスターバッチを使用して熱可塑性エラストマーの動的架橋を行う場合、マスターバッチの分散に先行してマスターバッチ内での架橋が生じるということがなく、ブチルゴムを含むフェノール樹脂マスターバッチと比較して、均一な架橋を実現することができる。

【 0 0 2 2 】

成分 (b) の例としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、4 - メチルペンテン - 1 等のオレフィンの単独重合体、またはこれらのオレフィンを主体とする共重合体が挙げられる。ただし、エチレンと不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルとの共重合体は、その極性故に、溶融時のベタツキが大きく、また金属 (混練機) への粘着が激しい・焼けやすい・臭気がある等の問題があることから、架橋剤マスターバッチの製造性が悪く、製造できたとしてもブロッキングを生じ、好ましくない。また、得られる架橋剤マスターバッチを熱可塑性エラストマーの動的架橋に用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は圧縮永久歪みに劣り、またその成形品はブツを生じ易く、この点でも好ましくない。従って、成分 (b) の結晶性オレフィン系樹脂は、エチレンと不飽和カルボン酸エステル又は酢酸ビニルとの共重合体を除く。

【 0 0 2 3 】

これらの中で特に、エチレンもしくはプロピレンの単独重合体、または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が挙げられ、具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン・ - オレフィン共重合体等の結晶性エチレン系重合体、プロピレンホモ重合体、プロピレン・ - オレフィン共重合体等の結晶性プロピレン系共重合体が挙げられる。ここで、エチレンもしくはプロピレンの共重合体に用いる - オレフィンとしては、炭素数 2 ~ 10 の - オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1、3 - メチルペンテン - 1、オクテン - 1 等が挙げられる。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としては、エチレン・ブテン - 1 共重合体、エチレン・ヘキセン - 1 共重合体、エチレン・オクテン - 1 共重合体等の結晶性エチレン系重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・エチレンランダムブロック共重合体、プロピレン・ブテン - 1 共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン - 1 三元共重合体等の結晶性プロピレン系重合体が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

成分 (b) を合成する際に使用される触媒は、チーグラール・ナッタ系触媒やメタロセン系触媒等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

ゴムとの相容性の点から、メタロセン系触媒で合成されたエチレン系樹脂が成分 (b) として好ましい。また、本発明の架橋剤マスターバッチが、ゴムをポリプロピレン (P P) マトリックス中に分散させている熱可塑性エラストマー組成物の架橋に用いられる場合には、ゴムを完全に P P マトリックス中に分散させた構造を保持させたまま架橋を進行させることができる点から、ポリプロピレンも成分 (b) として好ましい。

【 0 0 2 6 】

成分 (b) は、D S C による融点が、好ましくは 30 ~ 180 、より好ましくは 40 ~ 170 である。ここで、D S C による融点は、示差走査熱量計 (D S C) によって得られるピークトップ融点であり、具体的には、D S C を用い、サンプル量 10 m g を採り、190 で 5 分間保持した後、- 10 まで 10 / 分の降温速度で結晶化させ、- 10 で 5 分間保持した後、10 / 分の昇温速度で 200 まで測定して求める値である。

【 0 0 2 7 】

成分 (b) の配合量は、成分 (a) 100 重量部に対して 20 ~ 500 重量部、好ましくは 80 ~ 350 重量部である。500 重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー

10

20

30

40

50

組成物の圧縮永久歪みが悪化する。20重量部未満では、耐オイルブリード性、耐ブロッキング性および製造性が低下する。

【0028】

成分(c)：

成分(c)は非芳香族系ゴム用軟化剤であり、任意成分として用いられる。好ましくはパラフィンオイルが挙げられ、例えば、炭素数4～155のパラフィン系化合物、好ましくは炭素数4～50のパラフィン系化合物が挙げられる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、ペンタトリアコンタン、ヘキサコンタン、ヘプタコンタン等のn-パラフィン(直鎖状飽和炭化水素)、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、イソヘキサン、イソペンタン、ネオヘキサン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,4-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、イソオクタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、イソノナン、2-メチルノナン、イソデカン、イソウンデカン、イソドデカン、イソトリデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカン、イソオクタデカン、イソナノデカン、イソエイコサン、4-エチル-5-メチルオクタン等のイソパラフィン(分岐状飽和炭化水素)及び、これらの飽和炭化水素の誘導体等を挙げることができる。これらのパラフィンオイルは、室温で液状であるものが好ましく、また2以上の混合物の形態で用いてもよい。

【0029】

室温で液状であるパラフィンオイルの市販品としては、日本油脂株式会社製のNAソルベント(イソパラフィン系炭化水素油)、出光興産株式会社製のPW-90、PW-380(n-パラフィン系プロセスオイル)、出光石油化学株式会社製のIP-ソルベント2835(合成イソパラフィン系炭化水素、99.8wt%以上のイソパラフィン)、三光化学工業株式会社製のネオチオゾール(n-パラフィン系プロセスオイル)等が挙げられる。

【0030】

また、パラフィンオイルには、少量の不飽和炭化水素及びこれらの誘導体が共存していても良い。不飽和炭化水素としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のエチレン系炭化水素、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-オクチン、1-ノニン、1-デシン等のアセチレン系炭化水素を挙げることができる。

【0031】

成分(c)は、好ましくは、37.8における動的粘度が20～500cSt、流動点が-10～-15、引火点(COC)が170～300である。

【0032】

成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して0～300重量部である。300重量部を超えると、オイルブリードが顕著になる。なお、成分(c)の配合量が上記範囲内で比較的多い場合、すなわち成分(c)の量が成分(a)100重量部に対して50～300重量部、好ましくは80～200重量部である場合には、成分(a)および(b)の混練が容易になり、架橋剤マスターバッチの製造性が一層良好である。一方、成分(c)の配合量が上記範囲内で比較的少ない場合、すなわち成分(c)の量が成分(a)1

00重量部に対して50重量部未満、好ましくは10～40重量部である場合には、架橋剤マスターバッチのベタツキが低下し、架橋剤マスターバッチをペレット化したときの耐ブロッキング性が一層良好であるとともに、極めてブツの少ない熱可塑性エラストマー組成物が得られるという利点を有する。

【0033】

成分(d)：

成分(d)は架橋促進剤であり、成分(a)の架橋剤としての機能をより効果的に向上させるために任意成分として用いられる。成分(d)の例として、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび二塩化スズが挙げられる。なお、酸化亜鉛を成分(d)として用いる際には、分散剤として、ステアリン酸金属塩等を併用することができる。上記架橋促進剤の中

10

【0034】

成分(d)の配合量は、配合する場合、成分(a)100重量部に対して、200重量部以下、好ましくは0.3～200重量部、より好ましくは0.3～150重量部、よりさらに好ましくは0.5～80重量部である。成分(d)の配合量が前記上限値を超えると、熱可塑性エラストマー組成物の製造において架橋剤マスターバッチとゴムおよび他の成分との相容性が悪化し、熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みや成形加工性を改善する効果が悪化する。

【0035】

2. 架橋剤マスターバッチの製造

20

本発明の架橋剤マスターバッチは、上記成分(a)～(b)、および必要に応じて成分(c)～(d)を同時にあるいは任意の順に加えて溶融混練することにより製造することができる。溶融混練の方法は特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンブリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、バンブリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、溶融混練の温度は、好ましくは70～170である。

【0036】

こうして製造された架橋剤マスターバッチは、容易にペレット化することができ、熱可塑性エラストマーの動的架橋において架橋剤のマスターバッチとして使用することができる。本発明の架橋剤マスターバッチは、熱可塑性エラストマー組成物の製造において取扱いが容易であり、かつ均一な架橋をもたらす(すなわち、上記熱可塑性エラストマー組成物の成形品においてブツが生じない)、また、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みや成形加工性を改善することができる。

30

【0037】

3. 熱可塑性エラストマー組成物

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ゴムに、必要に応じてその他の成分を加え、これに上記で得られた架橋剤マスターバッチを加えて溶融混練することにより得られる。架橋剤マスターバッチの量は、ゴム100重量部に対して1～280重量部、好ましくは4～200重量部、より好ましくは10～100重量部である。架橋剤マスターバッチの量が上限を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の折り曲げ白化や屈曲疲労が悪化する。溶融混練の方法は、架橋剤マスターバッチの製造に関して上記した方法と同様である。

40

【0038】

ゴムとしては、エチレン系共重合体ゴム(EPDM等)、ブタジエンゴム(BR)、ブチルゴム(IIR)およびニトリルゴム(NBR)が挙げられ、中でもエチレン系共重合体ゴム(EPDM等)が好ましい。

【0039】

上記エチレン系共重合体ゴムとしては、例えば、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等の α -オレフィンとの共重合体、およびこれらと非共役ポリエンとの共重

50

合体が挙げられる。

【0040】

上記非共役ポリエンとしては、非共役ジエンが好ましく、例えば、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB)、1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB)、1, 6 - オクタジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、3, 7 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエン、1, 3 - シクロペンタジエン、1, 4 - シクロヘキサジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - ノルボルネン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン等を挙げることができる。

【0041】

エチレン系共重合体ゴムの具体例としては、例えば、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン - 1 - ブテン共重合体ゴム、エチレン - 1 - ブテン - 非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン - 1 - ブテン共重合体ゴム等が挙げられる。フェノール樹脂による架橋性の点から、エチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体ゴム (EPDM) が好ましい。

【0042】

エチレン系共重合体ゴムの合成に使用される触媒は、チーグラ系触媒やメタロセン系触媒が挙げられるが、メタロセン系触媒系で合成されたエチレン系共重合体ゴムは成分が均一であり、(非共役ポリエン化合物を含む場合は特に非共役ポリエン化合物含有量が一定であることから) 均一な架橋が得られるので特に好ましい。

【0043】

エチレン系共重合体ゴム中のエチレン含有量の範囲は、40 ~ 80 重量%が好ましく、さらに好ましくは50 ~ 75 重量%である。特に60 ~ 75 重量%の範囲では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の製造性と高温での圧縮永久歪み、引張強度のバランスがよく非常に好ましい。また、非共役ポリエン含有量は、0.5 ~ 8 重量%が好ましく、さらに好ましくは4 ~ 8 重量%である。エチレン系共重合体ゴムは、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(125)$ が10 ~ 180 であることが好ましく、より好ましくは20 ~ 160 である。ムーニー粘度 $ML_{1+4}(125)$ が10 未満であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みが悪化し、180 を超えると成形性が低下する。

【0044】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、結晶性オレフィン系樹脂を含み得る。結晶性オレフィン系樹脂は、熱可塑性エラストマー組成物の硬度調節、成形性向上、耐熱性の発現の目的で用いられる。上記結晶性オレフィン系樹脂の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、4 - メチルペンテン - 1 等のオレフィンの単独重合体、またはこれらのオレフィンを主体とする共重合体が挙げられる。これらの中で特に、エチレンもしくはプロピレンの単独重合体、または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が挙げられ、具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体等の結晶性エチレン系重合体、プロピレンホモ重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の結晶性プロピレン系共重合体が挙げられる。ここで、エチレンもしくはプロピレンの共重合体に用いられる α -オレフィンとしては、炭素数2 ~ 10の α -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1、3 - メチルペンテン - 1、オクテン - 1 等が挙げられる。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としては、エチレン・ブテン - 1 共重合体、エチレン・ヘキセン - 1 共重合体、エチレン・オクテン - 1 共重合体等の結晶性エチレン系重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・エチレンランダムブロック共重合体、プロピレン・ブテン - 1 共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン - 1 三元共重合体等の結晶性プロピレン系重合体が挙げられる。

【0045】

結晶性オレフィン系樹脂の量は、ゴム100重量部に対して400重量部以下であり、好

10

20

30

40

50

ましくは300重量部以下、より好ましくは250重量部以下、さらに好ましくは150重量部以下である。また、上記量は好ましくは、ゴム100重量部に対して少なくとも5重量部、より好ましくは少なくとも20重量部、さらに好ましくは少なくとも30重量部である。400重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪み、柔軟性が悪化する。

【0046】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、架橋促進剤を含み得る。架橋促進剤の具体例としては、上記架橋剤マスターバッチにおける成分(d)に関して記載したものが挙げられる。酸化亜鉛が特に好ましい。

【0047】

架橋促進剤の量は、成分(a)100重量部に対して200重量部以下であり、ただし、架橋剤マスターバッチが成分(e)を含む場合には、成分(e)の量との合計が成分(a)100重量部に対して200重量部以下である。すなわち、熱可塑性エラストマー組成物に含まれる架橋促進剤の総量が、成分(a)100重量部に対して200重量部以下であるようにする。好ましくは、上記総量が、成分(a)100重量部に対して0.3~200重量部であり、より好ましくは0.3~150重量部であり、さらに好ましくは0.5~80重量部である。架橋促進剤が多すぎると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下し製造・成形が困難となり、折り曲げ白化性、耐屈曲疲労性、耐オイルブリード性が悪化し、同時に圧縮永久歪みが悪化する。

【0048】

架橋促進剤は、架橋剤マスターバッチ中に成分(d)として含まれるのが、成形品におけるブツ低減の点で好ましいが、架橋剤マスターバッチ中に含めないで、熱可塑性エラストマー組成物の製造時に加えることもできる。また、架橋促進剤の一部を架橋剤マスターバッチ中の成分(d)として加え、残りを熱可塑性エラストマー組成物の製造時に加えることもできる。

【0049】

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、非芳香族系ゴム用軟化剤を含み得る。非芳香族系ゴム用軟化剤は、熱可塑性エラストマー組成物に柔軟性を付与し、また成形加工性を改良する目的で用いられる。非芳香族系ゴム用軟化剤の具体例としては、上記架橋剤マスターバッチにおける成分(c)に関して記載したものが挙げられる。非芳香族系ゴム用軟化剤の量は、ゴム100重量部に対して800重量部以下であり、好ましくは600重量部以下、より好ましくは500重量部以下、さらに好ましくは300重量部以下、さらにより好ましくは200重量部以下、特に好ましくは150重量部以下である。また、上記量は好ましくは、ゴム100重量部に対して少なくとも10重量部、より好ましくは少なくとも20重量部である。前記上限値を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体表面にブリードが生じやすくなる。

【0050】

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体(P-1)およびその水素添加物(P-2)、ならびに共役ジエン化合物重合体の水素添加物(P-3)からなる群から選ばれる少なくとも一つの重合体を含み得る。上記重合体は、パラフィンオイルを保持し、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性を調整するために用いられる。

【0051】

共重合体(P-1)は、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体(P-1-1)、および芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体(P-1-2)を包含する。これらの共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、t-ブチルスチレン、-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-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレン等のうちから1種又は2種以上を選択でき、なかでもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、

10

20

30

40

50

イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種又は2種以上が選ばれ、なかでもブタジエン、イソプレン及びこれらの組合せが好ましい。

【0052】

上記ランダム共重合体(P-1-1)は、芳香族ビニル化合物を3~60重量%、好ましくは5~50重量%含む。数平均分子量は、好ましくは150,000~500,000、より好ましくは、170,000~400,000、更に好ましくは200,000~350,000の範囲であり、分子量分布は10以下である。

【0053】

上記ランダム共重合体(P-1-1)の具体例としては、スチレンとブタジエンとの共重合体(SBR)等が挙げられる。

10

【0054】

上記ブロック共重合体(P-1-2)は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体である。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-A等の構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を挙げることができる。上記ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を5~60重量%、好ましくは20~50重量%含む。

【0055】

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAは、好ましくは、芳香族ビニル化合物のみからなるか、または芳香族ビニル化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。

20

【0056】

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、好ましくは、共役ジエン化合物のみからなるか、または、共役ジエン化合物50重量%以上、好ましくは、70重量%以上と芳香族ビニル化合物との共重合体ブロックである。

【0057】

上記ブロック共重合体(P-1-2)の数平均分子量は、好ましくは5,000~1,500,000、より好ましくは、10,000~550,000、更に好ましくは100,000~400,000の範囲であり、分子量分布は10以下である。ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

30

【0058】

また、これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの)、一部ブロック状又はこれらの任意の組合せでなってもよい。芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

40

【0059】

上記ブロック共重合体(P-1-2)の具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体(SIS)等が挙げられる。

【0060】

上記ブロック共重合体(P-1-2)の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒又はチーグラ型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させることができる。

【0061】

50

上記水素添加物 (P - 2) は、上記ランダム共重合体 (P - 1 - 1) の水素添加物 (P - 2 - 1) および上記ブロック共重合体 (P - 1 - 2) の水素添加物 (P - 2 - 2) を包含する。

【 0 0 6 2 】

水素添加物 (P - 2 - 1) は、上記ランダム共重合体 (P - 1 - 1) を水素添加して得られる水添ランダム共重合体である。

【 0 0 6 3 】

水素添加物 (P - 2 - 1) は、引張特性、耐加熱変形性の観点から、メルトマスフローレート (A S T M D 1 2 3 8 準拠、230、荷重 2 1 . 1 8 N で測定) が 1 2 g / 1 0 分以下のものが好ましく、6 g / 1 0 分以下のものが更に好ましい。

10

【 0 0 6 4 】

水素添加物 (P - 2 - 1) における芳香族ビニル化合物含有量は、柔軟な熱可塑性エラストマー組成物を得るといった目的から、25重量%以下が好ましい。20重量%以下ならより好ましい。また同じ目的から、共役ジエン化合物の炭素-炭素二重結合の少なくとも90%、好ましくは100%が水素添加されたものが好ましい。

【 0 0 6 5 】

水素添加物 (P - 2 - 1) として、例えばダイナロン 1 3 2 0 P (ジェイエスアール社) 等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

水素添加物 (P - 2 - 2) は、上記ブロック共重合体 (P - 1 - 2) を水素添加して得られる水添ブロック共重合体である。

20

【 0 0 6 7 】

水素添加物 (P - 2 - 2) における水素添加率は任意であるが、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B において、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは60%以上である。また、そのマイクロ構造は、任意であり、例えば、ブロック B がブタジエン単独で構成される場合、ポリブタジエンブロックにおいて、1, 2 - ミクロ構造が好ましくは20 ~ 50重量%、特に好ましくは25 ~ 45重量%である。また、1, 2 - 結合を選択的に水素添加した物であっても良い。ブロック B がイソプレンとブタジエンの混合物から構成される場合、1, 2 - ミクロ構造が好ましくは50%未満、より好ましくは25%未満、より更に好ましくは15%未満である。

30

【 0 0 6 8 】

ブロック B がイソプレン単独で構成される場合、ポリイソプレンブロックにおいて、イソプレンの好ましくは70 ~ 100重量%が1, 4 - ミクロ構造を有し、かつイソプレンに由来する脂肪族二重結合の好ましくは少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【 0 0 6 9 】

水素添加物 (P - 2 - 2) は、重合体ブロック A が成分全体の5 ~ 70重量%の割合で存在するのが好ましい。さらに、水素添加物 (P - 2 - 2) 全体の重量平均分子量は、150, 000 ~ 500, 000 が好ましく、さらに好ましくは200, 000 ~ 400, 000 である。重量平均分子量が200, 000 を下回ると、オイルブリードを生じる。

40

【 0 0 7 0 】

水素添加物 (P - 2 - 2) の具体例としては、スチレン - エチレン・ブテン共重合体 (S E B)、スチレン - エチレン・プロピレン共重合体 (S E P)、スチレン - エチレン・ブテン - スチレン共重合体 (S E B S)、スチレン - エチレン・プロピレン - スチレン共重合体 (S E P S)、スチレン - エチレン・エチレン・プロピレン - スチレン共重合体 (S E E P S)、スチレン - ブタジエン・ブチレン - スチレン共重合体 (部分水添スチレン - ブタジエン - スチレン共重合体、S B B S) 等を挙げることができる。

この中でも、柔軟性付与効果に優れ、オイルブリードが極めて少ない点で、スチレン - エチレン・エチレン・プロピレン - スチレン共重合体 (S E E P S) が最も好ましい。

50

【0071】

水素添加物(P-2-2)は、上記ブロック共重合体(P-1-2)を水素添加処理することにより製造される。水素添加処理は、公知の方法により、例えば、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に行うことができる。

【0072】

水素添加物(P-3)は、共役ジエン化合物重合体の水素添加物であり、例えば、ブタジエンの重合体を水素添加して得られる、結晶性エチレンブロックと非晶性エチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体(CEBC)等が挙げられる。水素添加物(P-3)は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

水素添加物(P-3)の重量平均分子量は、500,000以下が好ましく、より好ましくは200,000~450,000である。重量平均分子量が500,000を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の押出・射出成形性が悪化し、重量平均分子量が200,000を下回ると、オイルブリードを生じ、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みが悪化する。

【0073】

上記重合体の中でも、柔軟性付与効果に優れ、オイルブリードが極めて少ない点で、水素添加物(P-2-2)が好ましく、中でもスチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-スチレン共重合体(SEEPS)がさらに好ましく、その中でも分子量の点でセプトン4077、4055(クラレ株式会社製)が最も好ましい。

【0074】

上記重合体の量は、ゴム100重量部に対して200重量部以下であり、好ましくは160重量部以下、より好ましくは120重量部以下、さらに好ましくは80重量部以下、特に好ましくは60重量部以下である。また、上記量は好ましくは、ゴム100重量部に対して少なくとも3重量部、より好ましくは少なくとも5重量部である。前記上限値を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みが悪化する。

【0075】

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、有機過酸化物を含み得る。有機過酸化物は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みをさらに向上させる目的で用いられる。

【0076】

有機過酸化物としては、例えば、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、m-メチルベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、琥珀酸パーオキシド、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、m-トルオイル及びベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチル

10

20

30

40

50

ルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、*p*-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*tert*-ブチルクミルパーオキシドなどを挙げることができる。

【0077】

これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(1分半減期温度147)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン(1分半減期温度179)および2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3(1分半減期温度194)等が好ましい。

10

【0078】

有機過酸化物を熱可塑性エラストマー組成物に配合する場合、その量は、ゴム100重量部に対して0.01~0.5重量部であり、好ましくは0.05~0.3重量部である。配合量が0.5重量部を超えると有機過酸化物による分解反応が優先され、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みが悪化する。

【0079】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、ステアリン酸、シリコンオイル等の離型剤、ポリエチレンワックス等の滑剤、着色剤、顔料、無機充填剤(アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ウァラストナイト、クレー)、発泡剤(有機系、無機系)、難燃剤(金属水和物、赤燐、ポリリン酸アンモニウム、アンチモン、シリコン)などを配合することができる。

20

【0080】

酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-*tert*-*p*-ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。

30

【0081】

発泡剤としては、エクспанセル(エクспанセル社)、マツモトマイクロスフィア(松本油脂製薬社)が好ましい。

4.用途

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、高温領域における圧縮永久歪みに優れ、押出成形性、射出成形性に優れるので、ブロー成形法、押出成形法、射出成形法、熱成形法、弾性溶接(*elastowelding*)法、圧縮成形法等により成形される次のような用途に用いることができる。

【0082】

具体的な用途としては、例えば、自動車部品として、ライティングガasket、3Dエクステンジブロークリーンエアダクト、フーロシールヒンジカバーベリーパン(ロボテックエクストウルージョンガasket)、カップホルダー、サイドブレーキグリップ、シフトノブカバー、シート調整ツマミ、IPスキン、フラップードアシール、ワイヤーハーネスグロメット、ラックアンドピニオンブーツ、サスペンションカバーブーツ(ストラットカバーブーツ)、ガラスガイド、インナーベルトラインシール、ルーフガイド、トランクリッドシール、モールデッドクォーターウィンドガasket、コーナーモールディング、ガラスエンキャプシュレーション(ロボテックエクストウルージョン)、フードシール、ガラスエンキャプシュレーション(射出成形)、ガラスランチャンネル、セカンダリーシール等が挙げられる。また、工業部品としては、高層ビルのカートンウォールガasket、窓枠シール、金属類/補強繊維類への接着、パーキングデッキシール、

40

50

エキスパンションジョイント、地震対策用エキスパンションジョイント、住宅窓ドアシール（例えば共押出等）、住宅ドアシール、手すり表皮、歩行用マット（シート）、足ゴム、洗濯機排水ホース（PPとの二色成形等）、洗濯機フタのシール、エアコンモーターマウント、排水管シール（PPとの二色成形等）、ライザーチューブ、（PVC等）パイプ継手パッキン、キャスターホイール、プリンタロール、ダクトホース、ワイヤー&ケーブル、注射器シュリンジガasket等が挙げられる。さらに、日用品・部品として、スピーカーサラウンド、ヘアブラシグリップ、かみそりグリップ、化粧品グリップ・フット、歯ブラシグリップ、日用品ブラシグリップ、ほうきの毛先、台所用品グリップ、計量スプーングリップ、枝切りバサミグリップ、ガラス耐熱容器フタ、園芸用品グリップ、ハサミグリップ、ステイプラーグリップ、コンピュータマウス、ゴルフバッグ部品、壁塗りコテグリップ、チェーンソーグリップ、スクリュードライバークリップ、ハンマーグリップ、電気ドリルグリップ、研磨機グリップ、目覚まし時計等に好ましく使用できる。

10

【0083】

さらに詳しい具体的な用途としては、例えば、ウェザーシールのような乗り物部品、カップ、カップリングディスク及びダイヤフラムカップのようなブレーキ部品、恒速度継手及びラック伝達継手のようなブーツ、チューブ、シーリングガasket、油圧又は空気圧作動式装置の部品、Oリング、ピストン、弁、弁座、バルブガイド及び他の弾性ポリマー系部品、又は金属/プラスチック組み合わせ物質のような他の物質と組み合わせられた弾性ポリマー、Vベルト、布表面仕上げVを有する切頭されたリブを有する（with truncated ribs containing fabric faced Vs）歯付きベルト、研削短繊維強化V又は短繊維フロック加工されたVを有する成形ゴムを含む伝動ベルト等が挙げられる。

20

【0084】

次に、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例および比較例で用いた試験方法及び原料は以下の通りである。

【0085】

1. 試験方法

(1) 比重：JIS K 7112に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを用いて測定を行った。

30

(2) 硬度：JIS K 7215に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用い、デュロメータ硬さ・タイプAにて測定した。

(3) 耐ブロッキング性：130、予熱2分/加圧2分、圧力50kg/cm²の熱プレスで得られた130×160×2mm厚のシートを2枚重ね、直径70mmの円盤状の500gの錘をのせ、室温（23）で1時間放置した後、2枚のシートのはがれ具合を次の基準で評価した。尚、成分（b）としてポリプロピレンを用いている場合（実施例3）は、プレス温度を180とした。

：特に力を入れなくとも2枚のシートがはがれる。（張り付いていない）

：2枚のシートは張り付いているが、容易にはがすことができる。

x：2枚のシートは張り付いており、はがすのにはかなりの力を要する。

40

(4) 耐オイルブリード性：130、予熱2分/加圧2分、圧力50kg/cm²の熱プレスで得られた130×160×2mm厚のシートをクラフト紙に挟んで直径70mmの円盤状の500gの錘をのせ、室温（23）で168時間放置した後のクラフト紙の状態を目視で観察し、次の基準で評価した。尚、成分（b）としてポリプロピレンを用いている場合（実施例3）は、プレス温度を180とした。

：クラフト紙にオイルブリードの痕跡が認められない。

x：クラフト紙にオイルブリードの痕跡がはっきりと認められる。

(5) 製造性 - 1：容量3Lの加圧ニーダー型ミキサーで架橋剤マスターバッチを製造し（設定温度は90で10分混練）、次の基準で評価した。

：架橋剤マスターバッチが製造機よりきれいに剥がれ、排出された。

50

×：架橋剤マスターバッチが製造機に付着し、排出されない。
 (6) 製造性 - 2：二軸押出機 (L/D = 47、混練温度 170、スクリュウ回転数 300 r.p.m.) で架橋剤マスターバッチを製造し、次の基準で評価した。

- ：負荷が大きくなり、吐出を押出機の搬送能力の限界まで高めることができる
- ：負荷はある程度かかるが、実用的な吐出での製造が可能である。

×：負荷が大きく、製造することができない。
 (7) 製造性 - 3：二軸押出機 (L/D = 47、混練温度 170、スクリュウ回転数 300 r.p.m.) で架橋剤マスターバッチを製造し、次の基準で評価した。

：ダイスから押し出されたストランドを水槽で冷却しながら十分な速度で引き取ることができる。

10

：ダイスから押し出されたストランドの引き取りを速くするとストランドは切れやすいが、冷却や引き取りの条件を調整すれば製造は可能である。

×：ダイスから押し出されたストランドが非常にもろく、条件を調節しても引き取ることができない。

(8) 圧縮永久歪み：熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みを、JIS K 6262 に準拠し、25%変形の条件にて、120 × 22 時間で測定した。試験片として、6.3 mm 厚さのプレスシートを使用した。

(9) 架橋均一性 (ブツの数)：熱可塑性エラストマー組成物を押出成形して 50 mm × 1 mm のシートを作製し、その表面の 50 mm × 100 mm の範囲に存在するブツの数を計測した。ブツ 10 個未満を良好と評価した。ブツの数が少ないほど、熱可塑性エラストマー組成物における架橋が均一に行われたことを示す。

20

【0086】

2. 使用原料

架橋剤マスターバッチ

成分 (a)：Tackiro 201 (田岡化学工業製)、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂

成分 (b)：

(1) ENGAGE 8180 (デュポングエラストマー社製)、メタロセン触媒で重合されたポリエチレン、密度 0.863 g/cm³、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 121)：35、MFR 0.5 g/10分 (ASTM D 1238, 190、2.16 Kg 荷重)、硬度ショア A：66、Tm：49、モノマー：オクテン - 1

30

(2) Novatec BC08AHA (日本ポリケム社製)、プロピレン - エチレンブロック共重合体、密度：0.902 g/cm³、硬さ：94 (Shore A)、MFR (230、21.18 N 荷重)：80 dg/分、重量平均分子量：100,000

比較成分 (b)：

(1) EV150 (三井デュポンポリケミカル (株) 製)、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (EVA)、MFR 30 dg/分、酢酸ビニル含有量 33 重量%、引張強度 9 MPa

(2) WK307 (住友化学製)、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA)、密度 0.94 g/cm³、MFR 7 g/10分 (JIS K 6730 - 1981、190、2.16 Kg 荷重)、硬度ショア A：90、メタクリル酸メチル含量 25 重量%

40

成分 (c)：PW 90 (出光興産社製)、n - パラフィン系オイル、重量平均分子量：540、40 における動的粘度：95.54 cSt、100 における動的粘度：11.25 cSt、流動点：-15、引火点 (COC)：270

成分 (d)：酸化亜鉛 2 種 (堺化学社製)

【0087】

熱可塑性エラストマー組成物

(1) EPDM：Nordel IP 4770R (デュポングエラストマー社製)、メタロセン触媒で合成されたエチレン - プロピレン - 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB) 共重合体ゴム、比重：0.88、ムーニー粘度 ML₁₊₄ (125)：70、重量平均分子量：200,000、エチレン：70%、ENB：4.9%

50

- (2) PP: Novatec BC08AHA (日本ポリケム社製)、プロピレン - エチレンブロック共重合体、密度: 0.902 g/cm^3 、硬さ: 94 (Shore A)、MFR (230、21.18N荷重): 80 dg/分 、重量平均分子量: 100,000
- (3) パラフィンオイル: PW-380 (出光興産社製)、n-パラフィン系オイル、重量平均分子量: 746、動粘度 381.6 cSt (40)、引火点 (COC) 300
- (4) SEEPS: セプトン4077 (クラレ(株)製)、スチレン - エチレン・エチレン・プロピレン - スチレン共重合体、数平均分子量 (Mn): 260,000、重量平均分子量 (Mw): 330,000、スチレン含有量: 30%
- (5) 有機過酸化物: パーヘキサ25B (日本油脂社製)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペロオキシ)-ヘキサン
- (6) 酸化亜鉛: 酸化亜鉛2種 (堺化学社製)

【実施例】

【0088】

実施例1~5および比較例1~5

表1に示す成分を表1に示す量(重量部)で、容量3Lの加圧ニーダータイプのミキサーに投入し、混練温度170で熔融混練をして架橋剤マスターバッチを得、これをペレット化した。得られたペレットを射出成形、及びプレス成形して試験片を作成し、上記(1)~(7)の試験に供した。結果を表1に示す。

【0089】

【表 1】

表 1：架橋剤マスターバッチ

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(a) Tackiro1.201	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(b) EG8180	120	120		120	120	10	550	120		
(b) BC08AHA			120						120	
比較成分 (b) EV150										
比較成分 (b) WK307										
(c) PW-90	100	100	100	30	0	100	100	350	100	100
(d) 酸化亜鉛		20								
評価結果	0.92	0.92	0.92	0.93	0.93	0.93	0.91	0.92	0.9	0.93
比重 (ショアA)	73	74	86	95	40*1	72	67	52	77	82
耐プロッキング性	○	○	○	◎	◎	×	○	×	×	×
耐オイルブリード性	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×
製造性-1	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×
製造性-2	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○
製造性-3	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	◎	○	○
熱可塑性エラストマー組成物の性状*2	○	○	○	○	○	-	×	-	×	×

*1 ショアDの値

*2 表2において両方の評価結果が良好の場合を○、いずれか一方または両方の評価結果が不良の場合を×とする。

実施例 1 ~ 5 および比較例 2、4 および 5 で得られた架橋剤マスターバッチを用いて、実施例 6 ~ 13 および比較例 6 ~ 8 の熱可塑性エラストマー組成物を製造した。また、比較例 9 では、架橋剤マスターバッチの代わりに本発明の成分 (a) のみから成るフェノール樹脂 (製品名 : T a c k i r o l 2 0 1) を使用し、比較例 10 では、架橋剤マスターバッチとして、フェノール樹脂とブチルゴムを含むマスターバッチ (製品名 : T a c k i r o l 2 0 1 M B 3 5 ; ブチルゴム 3 5 重量 %、非臭素化フェノール樹脂 3 0 重量 % およびクレ- 3 5 重量 % を含む) を使用して、熱可塑性エラストマー組成物を製造した。製造は、表 2 に示す成分を表 2 に示す量 (重量部) で、容量 3 L の加圧ニーダー型ミキサーに投入し、設定温度 1 7 0 で 1 0 分間溶融混練することにより行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物を上記 (8) および (9) の試験に供した。結果を表 2 に示す。
【 0 0 9 1 】

表 2：熱可塑性エラストマー組成物

成分	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
E.P.D.M (1)	100	100	100	100	100	100	100	100
P.P (2)	100	100	100	100	100	100	100	100
パラフィンオイル (3)	120	120	120	120	120	120	120	120
架橋剤マスターバッチ	32 (実施例 1の マスターバッチ)	34 (実施例 2の マスターバッチ)	32 (実施例 3の マスターバッチ)	32 (実施例 1の マスターバッチ)	32 (実施例 1の マスターバッチ)	32 (実施例 1の マスターバッチ)	25 (実施例 4の マスターバッチ)	22 (実施例 5の マスターバッチ)
フェノール樹脂								
フェノール樹脂およびブチルゴム を含むマスターバッチ								
SEPS (4)				30	30			
有機過酸化化物 (5)					0.1			
酸化亜鉛 (6)						2		
評価結果	42	37	44	36	35	36	40	41
架橋均一性 (ブツの数)	2	5	1	4	5	8	0	0

10

20

30

40

【表 2 - 2】

成分	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
EPDM (1)	100	100	100	100	100
PP (2)	100	100	100	100	100
パラフィンオイル (3)	120	120	120	120	120
架橋剤マスターバッチ	75 (比較例 2の マスターバッチ)	32 (比較例 4の マスターバッチ)	32 (比較例 5の マスターバッチ)		
フェノール樹脂				10	
フェノール樹脂およびブチルゴムを含むマスターバッチ					29
SEEPS (4)					
有機過酸化物 (5)					
酸化亜鉛 (6)					
評価結果	71	48	46	41	52
圧縮永久歪み(120℃ 22h) (%)	1	21	18	45	36
架橋均一性 (ブンの数)					

10

20

30

40

【0092】

実施例 1 ~ 5 の本発明の架橋剤マスターバッチは、表 1 から明らかなように耐ブロッケン

50

グ性および耐オイルブリード性が良好であり、容易にペレット化することができた。なお、成分(c)を50~300重量部の量で含む実施例1~3の架橋剤マスターバッチは製造性がより良好であり、成分(c)の量が50重量部未満である実施例4および5の架橋剤マスターバッチは、より良好な耐ブロッキング性を有するとともに熱可塑性エラストマー組成物(実施例12および13)におけるブツの数においてもより良好であった。また、表2から明らかのように、本発明の架橋剤マスターバッチは、均一な架橋をもたらすことができるとともに、得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みを改善することができ、架橋剤のマスターバッチとして有用である。

【0093】

一方、比較例1および2の架橋剤マスターバッチは、成分(b)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。表1から明らかのように、成分(b)の量が本発明の下限未満である比較例1の架橋剤マスターバッチは、耐ブロッキング性および耐オイルブリード性に劣り、製造性にも劣る。また、成分(b)を本発明の上限を超える量で含む比較例2の架橋剤マスターバッチは、表2から明らかのように、これを使用して得られる熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みに劣る(比較例6)。比較例3は、成分(c)の配合量を300重量部より多く含む架橋剤マスターバッチである。これは、製造(ペレット化)できるがオイルブリードによりペレットのブロッキング(くっつき)を生じた。したがって、これを架橋剤のマスターバッチとして使用するには、くっつきをほぐす必要があり、取扱いに手間がかかった。

【0094】

比較例4および5は、成分(b)として比較成分(b)、すなわちそれぞれエチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン-メタクリル酸メチル共重合体を使用した例である。表1から明らかのように、耐ブロッキング性、耐オイルブリード性に劣り、また、混練機への付着を生じた。また、比較例4および5の架橋剤マスターバッチを使用して得られた熱可塑性エラストマー組成物は、表2から明らかのように、圧縮永久歪みに劣り、また、その成形品はブツが多かった(比較例7および8)。

【0095】

比較例9は、フェノール樹脂を組成物ではなく単独で熱可塑性エラストマー組成物の動的架橋に使用した例である。フェノール樹脂は硬く、脆い塊状であり、使用に際しては金属へらで崩す必要があった。また、作業中、常に粉塵の発生が問題となった。さらに、表2に示されるように、得られる熱可塑性エラストマー組成物において均一な架橋が得られなかった。

【0096】

比較例10は、本発明の架橋剤マスターバッチの代わりに、ブチルゴムを含むフェノール樹脂マスターバッチを使用した例である。ブチルゴムを含むマスターバッチは瓦板状であり、使用に際して、ギロチンカッターで細かく切断する必要があり、作業上非常に手間がかかった。また、表2に示されるように、ブチルゴムを含むマスターバッチでは、均一な架橋が得られなかった。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-112649(JP,A)
特表平08-500369(JP,A)
特開平07-243120(JP,A)
特開平11-335492(JP,A)
特開平03-188144(JP,A)
特開平04-063852(JP,A)
特開平05-302012(JP,A)
特開平04-261434(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)