

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818424.9

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315942C

[22] 申请日 2003.7.25 [21] 申请号 03818424.9

[30] 优先权

[32] 2002.7.31 [33] JP [31] 224158/2002

[32] 2002.12.12 [33] JP [31] 360859/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009445 2003.7.25

[87] 国际公布 WO2004/011551 英 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.31

[73] 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京千代田区

[72] 发明人 池田新也

[56] 参考文献

JP 11 - 199714 A 1999.7.27

CN 1120342 A 1996.4.10

CN 1281485 A 2001.1.24

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹 雯 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

热塑性弹性体成形体

[57] 摘要

提供由硬度低，但压缩永久形变优异，具有足够的拉伸强度的热塑性弹性体组合物形成的成形体。含有(a)具有重均分子量为 14,000 – 100,000 的聚芳香族乙烯基嵌段两个以上的。芳香族乙烯 – 异戊二烯嵌段共聚物 55 – 95 重量%，(b)芳香族乙烯 – 异戊二烯双嵌段共聚物 0 – 40 重量% 和(c)重均分子量为 5,000 – 300,000 聚异戊二烯 5 – 33 重量%，相对于(a), (b) 和(c)的合计量芳香族乙烯基单体单元含量为 14 – 30 重量% 的热塑性弹性体组合物的成形体。该成形体以自动化器材、办公器材的进纸滚筒、排纸滚筒等的滚筒构件为代表，发挥其特性可广泛适于各种用途。

1. 一种成形体，其含有热塑性弹性体组合物，该热塑性弹性体组合物含有：(a) 具有 2 个以上的重均分子量为 14,000-100,000 的聚芳香族乙烯基嵌段的、芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 55-95 重量%，(b)芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 1-40 重量%和(c)重均分子量为 5,000-300,000 聚异戊二烯 5-33 重量%，其中，相对于(a)，(b)和(c)的合计量芳香族乙烯基单体单元含量为 14-30 重量%。
2. 根据权利要求 1 所述的成形体，芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 (a) 的芳香族乙烯基单体单元含量为 17-50 重量%。
3. 根据权利要求 1 所述的成形体，芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 (a) 的重均分子量为 120,000-1,200,000。
4. 根据权利要求 1 所述的成形体，芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 (b) 中的聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量为 14,000-100,000。
5. 根据权利要求 1 所述的成形体，芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 (b) 的芳香族乙烯基单体单元含量为 17-50 重量%。
6. 根据权利要求 1 所述的成形体，芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 (b) 的重均分子量为 60,000-250,000。
7. 根据权利要求 1 所述的成形体，其中芳香族乙烯基单体是苯乙烯。
8. 根据权利要求 1 所述的成形体，热塑性弹性体组合物含有，芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 (a) 55-89 重量%、芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 (b) 1-35 重量%和聚异戊二烯 (c) 10-30 重量%。
9. 根据权利要求 1 所述的成形体，其是由注射成形得到的。
10. 一种具有以权利要求 1 所述的成形体作为弹性体的滚筒。
11. 根据权利要求 10 所述的滚筒，其是进纸滚筒或是排纸滚筒。

## 热塑性弹性体成形体

### 技术领域

本发明涉及低硬度但压缩永久形变优异，具有足够的拉伸强度的热塑性弹性体成形体。

### 背景技术

通常，热塑性弹性体与交联橡胶相比，因无需交联反应工序，对生产方面有利，且易重复利用。另外，热塑性弹性体一般不配合交联剂即可使用，因此是卫生的聚合物。

作为像这样的热塑性弹性体，已知的有苯乙烯类热塑性弹性体，烯烃类热塑性弹性体，氯乙烯类热塑性弹性体，聚氨基甲酸酯类热塑性弹性体，聚酰胺类热塑性弹性体等，它们与硫化橡胶相比，一般硬度高，压缩永久形变大。

通过在热塑性弹性体中配合交联剂进行交联反应，可改进压缩永久形变，但是，硬度会进一步升高。

另外，在热塑性弹性体中配合大量的增塑剂，虽可得到低硬度的成形体，但通常会产生拉伸强度降低，增塑剂从得到的成形体中渗出的问题。

因此，在解决象那样的问题，降低硬度的同时、一直对获得压缩永久形变小的热塑性弹性体进行研究。

例如，公开了由苯乙烯类嵌段共聚物，低分子量聚烯烃类柔软剂、增塑剂和聚烯烃类加工助剂形成的热塑性弹性体组合物（参照特开昭61-243852号公报）。但是，像这样的热塑性弹性体组合物的硬度，JIS A硬度是50-75，依然高。

另外，公开了由至少含有2个聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚物的加氢物，低分子量的共轭二烯烃类聚合物的加氢物和聚烯烃类树脂形成的热塑性弹性体组合物（参照特开平8-41283号公报）。但是，具体展示的热塑性弹性体组合物，其压缩永久形变良好，拉伸强度优异，但其硬度，JIS A硬度超过70。

进一步，公开了将有聚芳香族乙烯基嵌段和聚共轭二烯烃嵌段的

嵌段共聚物加氢物，非芳香族油脂和聚烯烃类树脂，以特定的顺序，用双轴挤压机捏合得到的热塑性弹性体组合物（参照特开 2000-44691 号公报号公报）。但是，具体展示的热塑性弹性体组合物，JIA A 硬度是 22 的低硬度，且，压缩永久形变也良好，但是拉伸强度差，约是 4MPa 左右。

如上，期望得到硬度降低的，压缩永久形变小的热塑性弹性体，但低硬度化是有限度的，另外，在减少渗出的方法中通过配合相当量的油脂虽可实现足够的低硬度化，但不得不得到拉伸强度不够的热塑性弹性体。

### 发明的内容

鉴于上述情况，本发明的目的是提供含有低硬度、但压缩永久形变优异，具有足够的拉伸强度的热塑性弹性体组合物的成形体。

本发明者们经过专心探讨的结果，发现了使用以特定量比例含有具有 2 个以上的特定重均分子量的聚芳香族乙烯基嵌段的，芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物与特定分子量的聚异戊二烯的热塑性弹性体组合物的话，可以达成上述目的，基于该见解完成了本发明。

依据本发明，提供含有(a)具有 2 个以上重均分子量为 14,000-100,000 的聚芳香族乙烯基嵌段的，芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 55-95 重量%，(b)芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 0-40 重量% 和(c)重均分子量为 5000-300000 的聚异戊二烯 5-33 重量%，相对于(a)，(b)和(c)的合计量芳香族乙烯基单体单元含量为 14-30 重量% 的热塑性弹性体组合物的成形体。

于是，依据本发明，提供含有低硬度，但压缩永久形变优异，具有足够的拉伸强度的热塑性弹性体组合物的成形体，该成形体，发挥其特性可适于各种用途。例如，适合用于作为自动化器材，办公用器材中的排纸滚筒，进纸滚筒等的滚筒构件。

### 实施发明的最佳方案

本发明的成形体，含有(a)具有 2 个以上重均分子量为 14,000-100,000 的聚芳香族乙烯基嵌段的，芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 55-95 重量%，(b)芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物 0-40 重量% 和(c)

重均分子量为 5,000-300,000 聚异戊二烯 5-33 重量%，相对于(a), (b) 和(c)的合计量芳香族乙烯基单体单元含量为 14-30 重量%的热塑性弹性体组合物。

本发明中使用的芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(a) (以下, 称为[a 成分]), 具有 2 个以上的聚芳香族乙烯基嵌段, 至少有 3 个聚合物嵌段。

所谓(a)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段, 是在(a)成分的聚合物链中, 含有以芳香族乙烯基单体单元为主要构成单元的部分。聚芳香族乙烯基嵌段优选芳香族乙烯基单体单元含量 80 重量%以上的, 特别优选芳香族乙烯基单体单独聚合的聚合物。

作为芳香族乙烯基单体, 可列举苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 邻-甲基苯乙烯, 间-甲基苯乙烯, 对-甲基苯乙烯, 2, 4-二甲基苯乙烯, 乙基苯乙烯, 对-叔丁基苯乙烯等。其中, 可优选使用苯乙烯。

(a)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段, 只要是在对本发明的效果无实质上的妨碍的范围内, 可以是芳香族乙烯基单体与能够同芳香族乙烯基单体共聚合的单体的共聚物。作为可与芳香族乙烯基单体共聚合的单体, 优选举出, 1, 3-丁二烯, 异戊二烯, 2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯, 1, 3-戊二烯等的共轭二烯单体。

(a)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量需要是 14,000-100,000, 更优选为 16,000-80,000, 特别优选为 22,000-50,000。聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量如果太小的话, 热塑性弹性体组合物的压缩永久形变差, 相反如果太大的话, 热塑性弹性体组合物的流动性变差, 注射成形性差。

(a)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ ), 优选 2 以下, 更优选 1.5 以下。

所谓(a)成分中的聚异戊二烯嵌段, 是在(a)成分的聚合物链中, 含有以异戊二烯单元为主要构成单元的部分。聚异戊二烯嵌段优选异戊二烯单元含量 80 重量%以上的, 特别优选异戊二烯单独聚合的聚合物。

(a)成分中的聚异戊二烯嵌段, 只要是在对本发明的效果无实质上的妨碍的范围内, 可以是异戊二烯与能够同异戊二烯共聚合的单体的共聚物。可与异戊二烯共聚合的单体, 优选举出上述的芳香族乙烯基

单体；1，3-丁二烯，2，3-二甲基-1，3-丁二烯，1，3-戊二烯等的异戊二烯之外的共轭二烯单体。

(a)成分的芳香族乙烯基单体单元含量，通常是 15-75 重量%，优选 17-50 重量%，更优选 20-40 重量%。

对在(a)成分中异戊二烯单元中的乙烯基键含量，没有特别限定，一般，50 重量%以下，优选 20 重量%以下，更优选 5-10 重量%。

(a)成分的重均分子量，优选 120,000-1,200,000，更优选 140,000-1,000,000，特别优选 160,000-800,000。

(a)成分的重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ )，优选 2 以下，更优选 1.5 以下。

热塑性弹性体组合物中的(a)成分的比例需要是，55-95 重量%，优选 55-89 重量%，更优选 55-85 重量%。这个比例如果太少的话，成形体的拉伸强度会大为降低，压缩永久形变差，相反如果多的话，硬度就会升高。

芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物(b)(以下，也称为 [b 成分])是，含有仅由 1 个聚芳香族乙烯基嵌段和仅由 1 个聚异戊二烯嵌段的嵌段共聚物。

所谓(b)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段，是在(b)成分的聚合物链中，含有以芳香族乙烯基单体单元为主要构成单元的部分。聚芳香族乙烯基嵌段优选芳香族乙烯基单体单元含量 80 重量%以上的，更优选仅由芳香族乙烯基单体单元构成的聚合物。

作为芳香族乙烯基单体，可举出与上述相同的单体。其中，可优选使用苯乙烯。

(b)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段，只要是在对本发明的效果无实质上的妨碍的范围内，可以是芳香族乙烯基单体与能够同芳香族乙烯基单体共聚合的单体的共聚物。作为可与芳香族乙烯基单体共聚合的单体，可优选举出，1，3-丁二烯，异戊二烯，2，3-二甲基-1，3-丁二烯，1，3-戊二烯等的共轭二烯单体。

(b)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量，也与(a)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段一样，优选是 14,000-100,000，更优选为 16,000-80,000，特别优选为 22,000-50,000。

(b)成分中的聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分

子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ )，优选 2 以下，更优选 1.5 以下。

所谓(b)成分中的聚异戊二烯嵌段，是在(b)成分的聚合物链中，含有以异戊二烯单元为主要构成单元的部分。聚异戊二烯嵌段优选异戊二烯单元含量 80 重量% 以上的，更优选仅由异戊二烯单元构成的聚合物。该异戊二烯单元含量太少的话，成形体的硬度有增高的趋势。

(b)成分中的聚异戊二烯嵌段，只要是在对本发明的效果无实质上的妨碍的范围内，可以是异戊二烯与能够同异戊二烯共聚合的单体的共聚物。可与异戊二烯共聚合的单体，优选可举出上述的芳香族乙烯基单体，1, 3-丁二烯，2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯，1, 3-戊二烯等的异戊二烯之外的共轭二烯单体。

(b)成分的芳香族乙烯基单体单元含量，通常是 15-75 重量%，优选 17-50 重量%，更优选 20-40 重量%。

对在(b)成分中的异戊二烯单元中的乙烯键含量，没有特别限定，一般，50 重量% 以下，优选 20 重量% 以下，更优选 5-10 重量%。

(b)成分的重均分子量，优选 60,000-250,000，更优选 70,000-230,000，特别优选 80,000-220,000。

(b)成分的重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ )，优选 2 以下，更优选 1.5 以下。

热塑性弹性体组合物中的(b)成分的比例需要是，0-40 重量%，优选 1-35 重量%，更优选 5-30 重量%。(b)成分如果太多的话，成形体的拉伸强度会大为降低，压缩永久形变差。

(a)成分的制备方法无特别限定，可采用以往公知的制备方法，例如可采用如下方法，通过阴离子活性聚合法，将聚芳香族乙烯基嵌段和聚异戊二烯嵌段，分别依次聚合的方法，或制备了活性的具有活性末端的嵌段共聚物后，使其与偶合剂反应作为制备偶合的嵌段共聚物的方法。

(b)成分的制备方法无特别限定，可采用以往公知的制备方法，例如可采用如下方法，通过阴离子活性聚合法，将聚芳香族乙烯基嵌段和聚异戊二烯嵌段，依次聚合的方法。

此外，(a)成分和(b)成分，如上述可分别各自制备，或如下，可将各自的聚合工序统一为 1 个，制备(a)成分和(b)成分的混合物。

使用阴离子活性聚合法，通过第一，在聚合溶剂中，使用阴离子

聚合引发剂聚合芳香族乙烯基单体，生成活性的具有活性末端的聚芳香族乙烯基嵌段（也称为[第1工序]。）；第二，从聚芳香族乙烯基嵌段的活性的活性末端聚合异戊二烯，得到活性的具有活性末端的芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物（也称为[第2工序]。）；第三，活性的具有活性末端的芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物的一部分与偶合剂反应，生成偶合的芳香族乙烯-异戊二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物（相当于(a)成分，也称为[第3工序]。）；第四，活性的具有活性末端的芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物的剩余部分用聚合终止剂，使其活性的活性末端失活，生成芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物（相当于(b)成分，也称为[第4工序]。）；可制备(a)成分和(b)成分的混合物。以下，按顺序具体的说明。

在第1工序中，在聚合溶剂中，使用阴离子聚合引发剂聚合芳香族乙烯基单体，生成具有活性的活性末端的聚芳香族乙烯基嵌段。

作为聚合溶剂，只要对聚合引发剂它是非活性的就无特别限定，例如，可使用链烃溶剂，环烃溶剂或是它们的混合溶剂。作为链烃溶剂，可例举有正丁烷，异丁烷，正己烷，1-丁烯，异丁烯，反式-2-丁烯，顺式-2-丁烯，1-戊烯，反式-2-戊烯，顺式-2-戊烯，正戊烷，反式-2-戊烷，新戊烷以及它们的混合物等。作为环烃溶剂，可例举有苯，甲苯，二甲苯，环己烷等。从容易控制聚合温度及聚合物的分子量的出发点，将链烃溶剂和环烃溶剂混合后使用，优选重量比5:95-50:50，更优选重量比10:90-40:60。

聚合溶剂的用量是，用于聚合的单体每100重量份，一般，100-1000重量份，优选150-400重量份。

阴离子聚合引发剂，没有特别限定，可使用用于芳香族乙烯基单体及异戊二烯的聚合的公知的引发剂，作为其合适的例子，可举出甲基锂，正丙基锂，正丁基锂，仲丁基锂等的有机单锂引发剂。其中优选正丁基锂。聚合引发剂的用量，依据通常的方法，为得到具有所期望的重均分子量的聚合物，可适宜决定。

另外，从容易进行对聚合速度的调节，及容易制备分子量分布窄的聚合物的观点，优选在极性化合物存在下进行聚合。作为极性化合物，优选使用在25℃测定的比电容率为2.5-5.0的芳香醚，脂肪醚或叔胺类。作为这样的极性化合物的具体例子可以举出，二苯醚，茴香

醚等的芳香醚；二乙醚，二丁醚等的脂肪醚；三甲胺，三乙胺，三丙胺等的叔单胺类；四甲基乙二胺，四乙基乙二胺等的聚叔胺类。其中，可优选使用四甲基乙二胺。

极性化合物的用量，相对于 1 摩尔的阴离子聚合引发剂，优选 0.05-0.5 摩尔，更优选 0.01-0.1 的范围。

在第 2 工序中，异戊二烯从聚芳香族乙烯基嵌段的活性的活性末端聚合，得到活性的具有活性末端的芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物。在这里，为了抑制异戊二烯剧烈的反应热的生成，最好一边反应一边连续添加。

在第 3 工序中，活性的具有活性末端的芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物的一部分与偶合剂反应，生成偶合的芳香族乙烯-异戊二烯-芳香族乙烯嵌段共聚物（相当于 (a) 成分）。

作为偶合剂是与聚合物分子的活性末端反应，具有与该聚合物分子 2 个以上的结合部位的化合物。

作为有 2 个反应部位的 2 官能性偶合剂，可举出二氯硅烷，一甲基二氯硅烷，二甲基二氯硅烷等的 2 官能性卤代硅烷；二苯基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷等的 2 官能性烷氧基硅烷；二氯乙烷，二溴乙烷，二氯甲烷，二溴甲烷等的 2 官能性卤代烷烃；二氯化锡，一甲基二氯化锡，二甲基二氯化锡，一乙基二氯化锡，二乙基二氯化锡，一丁基二氯化锡，二丁基二氯化锡等的 2 官能性卤化锡；苯甲酸，CO，2-氯丙烯等。

作为有 3 个以上反应部位的 3 官能性以上偶合剂，可举出三氯乙烷，三氯丙烷等的 3 官能性卤代烷烃；四氯硅烷，四溴硅烷等的 4 官能性卤代硅烷；四甲氧基硅烷，四乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷等的 4 官能性烷氧基硅烷；四氯化锡，四溴化锡等的 4 官能性锡化物等。

在这其中，优选 2 官能性偶合剂，更优选二甲基二氯硅烷。

偶合剂的用量是使偶合的芳香族乙烯-异戊二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物（相当于 (a) 成分）的量在所期望的范围内，可适宜决定。

在第 4 工序中，活性的具有活性末端的芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物的剩余部分用聚合终止剂，使其活性的活性末端失活，生成芳香族乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物（相当于 (b) 成分）。

作为聚合终止剂，可使用在阴离子活性聚合中通常使用的终止剂，

可例举的有水，及甲醇，乙醇等的醇类，盐酸，醋酸等的无机酸或有机酸等。

通过以上的方法，可以得到含有（a）成分和（b）成分的溶液。在该溶液中，根据需要加入抗老化剂，然后利用如蒸汽提馏那样的公知的聚合物分离法分离聚合物，经干燥工序得到（a）成分和（b）成分的混合物。

制备上述的（a）成分和（b）成分的混合物时，（a）成分相对于（a）成分和（b）成分的合计量的比例为，50 重量%以上，优选 60 重量%，特别优选 70 重量%。如果这个比例太少的话，制备本发明中的热塑性弹性体组合物时，就会有必要追加其他途径制备的（a）成分的情况。该比例可依据偶合剂的用量来调整。

本发明使用的聚异戊二烯（c）（以下也称为（c）成分）的重均分子量需要是在 5,000-300,000，优选 10,000-250,000，更优选 30,000-200,000 的范围内。该重均分子量如果太小的话，拉伸强度会大为降低，成形体表面发黏，相反如果太大的话，硬度就会升高，压缩永久形变变差。

（c）成分的重均分子量（M<sub>w</sub>）和数均分子量（M<sub>n</sub>）的比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>），优选 2 以下，更优选 1.5 以下。

（c）成分是在其聚合物链中，含有以异戊二烯单元为主的构成单元。（c）成分优选异戊二烯单元含量 80 重量%以上的，特别优选仅含有异戊二烯单元的聚合物。

（c）成分优选异戊二烯的单独聚合物，只要是在对本发明的效果无实质上的妨碍的范围内，可以是异戊二烯，及可与异戊二烯共聚合的单体的共聚物。可与异戊二烯共聚合的单体，优选举出上述的芳香族乙烯基单体，及丁二烯，1, 3-戊二烯等的异戊二烯之外的共轭二烯单体。

对在（c）成分中的异戊二烯嵌段中的乙烯基键含量，没有特别限定，一般，50 重量%以下，优选 20 重量%以下，更优选 5-10 重量%。

（c）成分的制备方法无特别限定，可采用以往公知的制备方法，例如，可采用在聚合溶剂中，使用上述的阴离子聚合引发剂聚合异戊二烯的方法。

热塑性弹性体组合物中（c）成分的比例需要是 5-33 重量%，优

选 10-30 重量%，更优选 15-30 重量%。(c) 成分如果太少的话，硬度会升高，相反如果太多的话，拉伸强度降低，成形体表面易发黏。

在本发明使用的热塑性弹性体组合物中，相对于 (a) 成分、(b) 成分和 (c) 成分的合计量，芳香族乙烯基单体单元的含量必须是在 14-30 重量% 范围内。该含量优选 14-28 重量%，更优选 16-25 重量% 的范围。该含量如果太少的话，压缩永久形变差，相反如果太多的话，硬度会升高。

作为本发明使用的热塑性弹性体组合物的物理参数，在 JIS K-6301 中的 70℃，22 小时后的压缩永久形变优选 60% 以下，更优选 40% 以下，硬度 (JIS A) 优选 40 以下，更优选 10-30，且拉伸强度 (JIS K6301) 优选 6MPa 以上，更优选 8MPa 以上。满足这些物理参数的热塑性弹性体组合物，能提供低硬度，但压缩永久形变优异，具有足够的拉伸强度的成形体。

为得到所期望的物理参数，在满足上述的组成的必要条件之中，特别是，优选调整 (a) 成分中的聚芳香族乙烯基嵌段的重均分子量和 (c) 成分的含量在优选的范围内。

本发明使用的热塑性弹性体组合物的制备方法无特别限定。即可以经过捏合分别制备的 (a) 成分，(b) 成分和 (c) 成分来制备，或是也可以经过将它们在溶液状态混合，经分离聚合物，干燥来制备。

在作为制备的 (a) 成分和 (b) 成分的混合物物品中，也可以混合通过其他途径制备的 (c) 成分来制备。

在本发明使用的热塑性弹性体组合物中，进一步根据需要，除 (a) 成分，(b) 成分和 (c) 成分以外的弹性体之外，可含有要求量的以往公知的热塑性树脂，填充剂，强化纤维，柔软剂，发泡剂，发泡助剂，抗氧化剂，阻燃剂，抗菌剂，光稳定剂，紫外线吸收剂，染料，颜料，润滑剂，内部脱模剂，防结块剂，滑动剂，防静电剂，交联剂，交联助剂，硫化剂，硫化促进剂等的配合剂。

作为 (a) 成分，(b) 成分和 (c) 成分以外的弹性体，可以举出的有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物，苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物，苯乙烯-丁二烯无规共聚物，丙烯腈-丁二烯共聚物，乙烯-丙烯共聚物，乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物，乙烯-丁烯共聚物，乙烯-辛烯共聚物，乙烯-醋酸乙烯共

聚物，乙烯-丙烯酸酯共聚物，氯化聚乙烯，聚丁二烯橡胶，聚异丁烯橡胶，聚异戊二烯橡胶，天然橡胶，丙烯酸橡胶，氯丁二烯相交，硅橡胶，含氟橡胶，聚氨酯橡胶，聚氨基甲基酸酯类热塑性弹性体，聚酰胺类热塑性弹性体，聚酯类热塑性弹性体，聚烯烃类热塑性弹性体等。

作为热塑性树脂，可以例举聚乙烯及其改性物，聚丙烯，聚氯乙烯，聚苯乙烯，丙烯腈-苯乙烯共聚物，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，聚亚苯基醚等。

作为填充剂，可以例举有碳黑，粘土，硅藻土，二氧化硅，滑石，硫酸钡，碳酸钙，碳酸镁，金属氧化物，云母，石墨，氢氧化铝，各种金属粉，木粉，玻璃粉，陶瓷粉等之外，还有玻璃球形瓶，二氧化硅球形瓶等的无机中空填充物；含有聚苯乙烯，聚偏二氟乙烯，聚偏二氟乙烯聚合物等的有机中空填充物。

作为强化纤维，可以举出稻草，毛，玻璃纤维，金属纤维，其他各种聚合物纤维等的短纤维和长纤维。

作为柔软剂，可以举出芳香族类操作油，石蜡类操作油，环烷类操作油等的伸展油；聚丁烯，聚异丁烯等的液体聚合物等。

作为发泡剂，可以举出碳酸氢钠，碳酸钠，碳酸氢铵，碳酸铵，亚硝酸铵等的无机发泡剂，N, N'-二甲基-N, N'-二亚硝基对苯二酰胺，N, N'-二亚硝基亚戊基四胺等的亚硝基化合物；偶氮甲酰胺，偶氮二异丁腈，偶氮二环己腈，偶氮二氨基苯，偶氮二羧酸钡盐等的偶氮化合物；苯磺酰肼，甲苯磺酰肼，p, p'-氧双(苯磺酰肼)，二苯砜-3, 3'-二磺酰肼等的磺酰肼化合物；叠氮钙，4, 4'-二苯基二磺酰叠氮化物，对甲苯磺酰基叠氮化物等的叠氮化合物。

发泡助剂起降低发泡剂的分解温度，促进分解，使气泡匀化等作用。作为发泡助剂，可以例举水杨酸，苯二酸，硬脂酸，草酸等的有机酸，尿素或是其衍生物等。

作为抗氧化剂，可以例举 2, 6-二-叔-丁基-对甲苯酚，季戊四醇四[3-(3, 5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]等的位阻酚类化合物；二月桂基硫代二丙酸酯，二硬脂酰基硫代二丙酸酯等的硫代二羧酸酯类；三(壬基苯酚基)磷酸盐，4, 4'-亚丁基-双-(3-甲基-6-叔丁基苯基)二十三烷基磷酸盐等的亚磷酸盐类。

本发明的成形体，含有上述的热塑性弹性体组合物，该热塑性弹性体组合物利用注射成形法（嵌入成形法，双色成形法，夹层成形法，气体喷射成形法等），挤压成形法，填充成形法，T 模具薄膜成形法，层压成形法，吹塑成形法，中空成形法，压缩成形法，压延成形法，旋转成形法，传递成形法，真空成形法、粉末薄壳成形法等的成形方法成形。

成形方法可按照成形品的形状，选择适当的成形方法，作为上述的热塑性弹性体组合物的成形方法，特别优选注射成形法。

本发明的成形体，因含有压缩永久形变优异的，具有足够的拉伸强度的低硬度的热塑性弹性体组合物，除用于自动化器材，办公用器材之外，可以适当用于各种用途的滚筒。

本发明的滚筒，以含有上述的热塑性弹性体组合物构成的成形体作为弹性体。滚筒一般由轴体和上述弹性体构成。

作为轴体的材料，可例举出铁，不锈钢等的金属；6-尼龙，6，6-尼龙，聚缩醛，聚碳酸酯，聚苯醚等的热塑性树脂；环氧树脂，酚醛树脂，聚氨基甲酸酯树脂等的热固性树脂。

轴体的形状，无特别限定，为能形成所要求的滚筒形状，可适当选择。轴体的表面形状，即可以形成光滑的，也可以形成波状或齿轮状的凹凸的形状。

轴体，可预先用喷净法，喷砂法，砂纸等将其表面粗糙化，也可涂布增加与弹性体的粘接性的涂层剂。

滚筒的形状无特别限定，一般是圆筒状或是圆柱状。

滚筒的表面形状，即可以形成平滑的，也可以形成齿轮状，压花刀状，或是褶皱加工面状的凹凸形状。

滚筒表面的凹凸，可以预先在金属模内表面使用形成特定的凹凸面的成型金属模成形，也可以通过喷净法，喷砂法，砂纸等抛光处理成形后的滚筒表面成形。

本发明的滚筒，即可以是仅具有一层的含有上述的热塑性弹性体组合物的弹性体层的单层构造，也可以是具有含有上述的热塑性弹性体组合物以外的成分构成层的多层构造。

含有上述的热塑性弹性体组合物的弹性体层的厚度，无特别限定，一般是 0.5mm 以上，优选 1mm-10cm。

多层构造的情况，可以含有由以往公知的橡胶，热塑性弹性体，热塑性树脂，或是热固性树脂等构成的层。这种情况，优选含有上述的热塑性弹性体组合物的弹性体层在滚筒的最外层附近形成。

滚筒的制造方法，无特别限定，可以是在成型金属模中，安装使用以往公知的材料预先制造的滚筒，及轴体，使上述的热塑性弹性体组合物夹入成形，或是使上述的热塑性弹性体组合物形成滚筒状后，嵌入轴体制造，或是在轴体周围挤压上述的热塑性弹性体组合物进行制造。

在滚筒的最外表面，根据需要，可实施树脂涂布，电晕放电或蒸镀等的表面处理。

### 实施例

下面，举实施例来更具体说明本发明。另外，实施例，比较例，以及参考例中的份和%，无特殊说明时，为重量标准。

#### (聚合物的特性数据的测定)

聚合物的重均分子量是，以四氢呋喃为载体，以聚苯乙烯换算值通过高效液相凝胶渗透色谱法来测定

(a) 成分和(b) 成分的比例是，通过高效液相凝胶渗透色谱法得到的各共聚物的峰面积来求得的。

共聚物的组成通过<sup>1</sup>H-NMR 测定。

#### (评价物理性质所用样品的制备)

使用注射成形机(Nissei Plastic 公司制 FS80S12ASE)，进料所得的片状物，形成厚 2mm，各边 9cm 的正方形平板。以该平板作为测定硬度和拉伸强度的样品。

将得到的片状物用金属模，在 140℃5 分钟内，压缩成形，室温下冷却后，将用于测定压缩永久形变的试验片从金属模中脱模出来。

#### (物理性质评价方法)

样品的硬度是，以 JIS K6301 为标准，用 JIS A 硬度计测定。

样品的拉伸强度是，以 JIS K6301 为标准，用 500cm/分钟的拉伸速度使之拉伸，以断裂时的应力(MPa)表示。

样品的压缩永久形变，以 JIS K6301 为标准，以 25% 压缩、在 70℃22 小时热处理后的压缩永久形变率(%)表示。

### (滚筒的评价方法)

#### (1) 摩擦系数

用 HEIDON 摩擦试验机(新东化学公司制), 在负荷 100g, 速度 100mm/秒的条件下, 测定进纸前(初期)和进纸 1000 张后的滚筒表面的摩擦系数。摩擦系数的数值从上述试验机上读出。

#### (2) 耐摩性

用 HEIDON 摩损试验机(新东化学公司制), 以负荷 100g, 在 1000 号耐水纸上以速度 6000/秒往复运动, 测定 1000 次后的滚筒表面的磨损量, 以 1000 次后的实施例 1 的耐摩性为 100 表示该指数。指数越大耐摩性越是优异。

#### (3) 拉力(单位: g)

将滚筒安装在复印机的送纸部位, 用测力传感器测定通过滚筒时的纸上所施加的力。测定在进纸前(初期)和进纸 1000 张后进行。数值越大拉力越大。

#### (参考例 1)

使用耐压反应器, 将环己烷 112 份、及 N, N, N', N' -四甲基乙二胺(缩写为[TMEDA])0.000728 份和苯乙烯 11.7 份在 40℃搅拌的时候, 添加 0.0267 份引发剂正丁基锂, 聚合温度一边上升到 50℃, 一边聚合 1 小时。此时的苯乙烯的聚合转化率为 100%。提取反应液的一部分, 用凝胶渗透色谱法测定聚苯乙烯嵌段的重均分子量, 如表 1 所示。

接下来, 控制温度使反应温度在 50℃到 60℃之间添加异戊二烯 36.3 份 1 小时, 添加结束后再聚合 1 小时。此时的聚合转化率为 100%。提取反应液的一部分, 用凝胶渗透色谱法测定苯乙烯-异戊二烯双嵌段共聚物(相当于(b)成分)的重均分子量, 如表 1 所示。

接着, 添加作为偶合剂的二甲基二氯硅烷 0.0242 份进行 2 小时的偶合反应, 生成苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(相当于(a)成分)。之后, 向反应器中添加作为聚合终止剂的甲醇 0.04 份混匀, 得到含有(a)成分和(b)成分构成的芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(在表中记为[(a)+(b)成分] I)。提取反应液的一部分, 测定上述组合物 I 中的苯乙烯单元含量, 用凝胶渗透色谱法测定组合物总体的重均分子量, 和(a)成分和(b)成分的重量比, 结果如表 1

所示。

(参考例 2-5)

TMEDA、正丁基锂、苯乙烯、异戊二烯、二甲基二氯硅烷和甲醇的量除了如表 1 所示的变化之外，其他与参考例 1 相同，得到含有 (a) 成分和 (b) 成分的芳香族乙烯-异戊二烯嵌段共聚物组合物 II-V。结果如表 1 所示。

表1

参考例						
	1	2	3	4	5	
(a)+(b) 成分	I	II	III	IV	V	
聚合处方(分)						
TMEDA( $\times 10^{-4}$ )	7.28	8.81	15.94	19.32	15.67	
正丁基锂( $\times 10^{-2}$ )	2.67	3.24	5.86	7.10	5.76	
苯乙烯	11.7	11.6	13.7	8.6	13.7	
异戊二烯	36.3	36.4	34.3	39.4	34.3	
二甲基二氯硅烷( $\times 10^{-2}$ )	2.42	2.93	5.19	6.79	2.03	
甲醇( $\times 10^{-2}$ )	4	4.85	8.78	10.64	8.63	
(a)+(b) 成分的特性数值						
总重量分子量( $\times 10^3$ )	307	262	171	158	125	
总体苯乙烯单元含量(%)	24.28	24.28	28.57	18	28.57	
(a) 成分的重均分子量( $\times 10^3$ )	332	275	182	162	184	
(a) 成分中的聚苯乙烯嵌段重均分子量( $\times 10^3$ )	31	26	21	13	21	
(a) 成分的含量(%)	85	90	88	95	35	
(b) 成分的重均分子量( $\times 10^3$ )	168	139	92	82	93	
(b) 成分中的聚苯乙烯嵌段重均分子量( $\times 10^3$ )	31	26	21	13	21	
(b) 成分的含量(%)	15	10	12	5	65	

(参考例 6)

使用耐压反应器，将环己烷 112 份、TMEDA0.00364 份和正丁基锂 0.134 份在 40℃搅拌的时候，一边用 1 小时添加异戊二烯 48 份，一边升温到 60℃的聚合温度，异戊二烯添加完成后维持温度 60℃聚合 1 小时。异戊二烯的聚合转化率是 100%。之后，向反应器中加入作为聚合终止剂的甲醇 0.2 份混匀后，得到聚异戊二烯 (i)。聚异戊二烯 (i) 的重均分子量是 40,000。

(参考例 7)

除 TMEDA 的量变更为 0.000909 份，正丁基锂的量变更为 0.0334 份之外其他与参考例 6 相同，得到聚异戊二烯 (ii)。聚异戊二烯 (ii) 的重均分子量是 171,000.

(实施例 1)

向 85 重量份芳香族乙烯基-异戊二烯嵌段共聚物组合物 I 的 30% 环己烷溶液中，加入 15 重量份的聚异戊二烯 (i) 的 30% 环己烷溶液，再加入 0.3 重量份的抗氧化剂 2, 6-二-叔丁基-对甲苯酚进行混合，将混合溶液缓慢少量地滴入到 85-95℃加热的温水中使溶剂挥发。将所得到的析出物粉碎，85℃热风干燥。

将上述粉碎物，送料进入在挤压机的前端装备有水中热切装置的单轴挤压机，得到含有平均直径为 5mm 左右的，由表 2 中所示的热塑性弹性体组合物形成的片状物。

用该片状物，如上所述，得到测定平板及压缩永久形变的试验片状物，测定该成形体的硬度，拉伸强度和压缩永久形变。结果如表 2 所示。

(实施例 2-4)

除表 2 所示的配合处方变更以外，其他与实施例 1 相同，测定成形体的硬度，拉伸强度和压缩永久形变。结果如表 2 所示。

(比较例 1)

不配合 (c) 成分的聚异戊二烯，除表 2 所示的配合处方变更以外，其他与实施例 1 相同得到成形体。测定成形体的硬度，拉伸强度和压缩永久形变。结果如表 2 所示。

(比较例 2)

使用聚苯乙烯嵌段的重均分子量比本发明规定的范围小的 (a) 成

分，除表 2 所述的配合处方变更以外，其他与实施例 1 相同，测定成形体的硬度，拉伸强度和压缩永久形变。结果如表 2 所示。

(比较例 3)

使 (a) 成分的配合比例较本发明规定的范围小、(b) 成分的配合比例较本发明规定的范围大，除表 2 所述的配合处方变更以外，其他与实施例 1 相同，测定成形体的硬度，拉伸强度和压缩永久形变。结果如表 2 所示。

表2

	实施例				比较例		
	1	2	3	4	1	2	3
弹性体组合物							
总体的重均分子量 ( $\times 10^3$ )	267	287	227	229	171	140	112
总体组合物中的苯乙烯单元含量 (%)	20.64	20.64	17.00	20.64	28.57	15.3	24.28
各成分的特性数值							
(a) + (b) 成分的种类	I	I	I	II	III	IV	V
(a) 成分的重均分子量 ( $\times 10^3$ )	332	332	332	275	182	162	184
(a) 成分的含量 (%)	72.25	72.25	59.5	76.5	88	80.75	29.75
(b) 成分的重均分子量 ( $\times 10^3$ )	168	168	168	139	92	82	93
(b) 成分的含量 (%)	12.75	12.75	10.5	8.5	12	4.25	55.25
(c) 成分的种类	(i)	(ii)	(i)	(i)	-	(i)	(i)
(c) 成分的重均分子量 ( $\times 10^3$ )	40	171	40	40	-	40	40
(c) 成分的含量 (%)	15	15	30	15	0	15	15
成形体的物理参数							
硬度(JIS-A)	27	31	16	27	71	29	15
拉伸强度(MPa)	9.2	8.7	8.1	13.3	30	9	1.5
压缩永久形变 (%)	20	27	17	39	90	95	85

依据表 2，可知如下情况。

含有没有配合 (c) 成分的聚异戊二烯的比较例 1 的弹性体组合物形成的成形体，拉伸强度优异，但硬度高，压缩性变差。

含有配合了聚苯乙烯嵌段的重均分子量比本发明规定的范围小的 (a) 成分的比较例 2 的弹性体组合物形成的成形体，硬度较低，也有足够的拉伸强度，但压缩永久形变差。

含有 (a) 成分的配合比例较本发明规定的范围小、(b) 成分的配合比例较本发明规定的范围大的比较例 3 的弹性体组合物的成形体，硬度低，但拉伸强度和压缩永久形变差。

与这些比较例相比，含有本发明规定范围内的弹性体组合物形成的成形体，硬度低，压缩永久形变优异，有足够的拉伸强度（实施例 1-4）。

另外，实施例 1-4 中使用的片状物都是，难于成块的、易于使用的片状物。

#### (实施例 5)

使用注射成形机 (Nissei Plastic 公司制 FS80S12ASE)，提供含有实施例 1 中得到的热塑性弹性体组合物形成的片状物，嵌入成形，制作由直径 20mm、长 36mm 的圆柱状金属轴体和外径 28mm、内径 20mm、长 26mm 的圆筒状弹性体构成的滚筒。

对滚筒进行评价，其结果如表 3 所示。

#### (实施例 6)

除使用含有实施例 2 中得到热塑性弹性体组合物形成的片状物以外，其他与实施例 5 相同，制作滚筒。对滚筒进行评价，其结果如表 3 所示。

#### (实施例 7)

除使用含有实施例 3 中得到热塑性弹性体组合物形成的片状物以外，其他与实施例 5 相同，制作滚筒。对滚筒进行评价，其结果如表 3 所示。

#### (实施例 8)

除使用含有实施例 4 中得到热塑性弹性体组合物的片状物以外，其他与实施例 5 相同，制作滚筒。对滚筒进行评价，其结果如表 3 所示。

## (比较例4)

调制下述的配合的硫化橡胶组合物。使上述硫化橡胶组合物，在160℃20分钟的条件下加压硫化，制作由直径20mm、长36mm的圆柱状金属轴体和外径28mm、内径20mm、长26mm的圆筒状加硫橡胶构成的滚筒。对滚筒进行评价，其结果如表3所示。

## (配合处方)

配合剂	用量(份)
EPDM	100
石蜡类油	90
活性氧化锌	3
硬脂酸	1
二氧化硅	20
粘土	20
FEF 碳黑	1
氧化钛	8
γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	1.5
硫磺	1.5
硫化促进剂	
二硫化四甲基秋兰姆	0.5
二苯并噻唑基·二硫化物	1.5
二-正丁基·二硫代氨基甲酸锌	0.5
巯基苯并噻唑	0.5

表 3

	实施例				比较例
	5	6	7	8	4
<u>摩擦系数</u>					
初期	1.35	1.2	1.5	1.3	1.06
进纸 1000 张后	1.3	1.15	1.4	1.25	0.89
<u>耐摩性</u>	100	94	102	99	57
<u>拉力(g)</u>					
初期	130	112	136	124	90
进纸 1000 张后	121	95	130	116	67

依据表 3，可知如下情况。

制造硫化橡胶的比较例 4 的滚筒，其摩擦系数和拉力小，且在反复使用后，这些特性数值都大幅降低。另外，耐摩性也差。

与比较例相比，本发明的滚筒，摩擦系数和拉力大，且即使反复使用后，这些特性数值不易降低。另外，耐摩性也优异。因此，本发明的滚筒可适于用作排纸滚筒，进纸滚筒等的滚筒构件。

### 产业实用性

本发明的滚筒，因将压缩永久形变优异，具有足够拉伸强度且硬度低的热塑性弹性体组合物形成的成形体作为滚筒的构成杆件，可合适地用作复印机、传真机，记录器、自动现金存取机、印刷机、检票机等的自动化器材、办公用器材、产业器材的进纸滚筒、排纸滚筒、加压辊、定形用滚筒、排出用滚筒、分离用滚筒、扫除机用滚筒、显影用滚筒、电阻滚筒、静电滚筒、防再进滚筒、进料用滚筒、印刷用滚筒、送纸币用滚筒。其中，更优选用作于进纸滚筒和排纸滚筒。

本发明的成形体，除滚筒以外，还可有效使用其特性，可广泛用于以下用途，薄膜、托盘、饮料容器的栓、餐具等的食品用途；单层的或是叠层的聚丙烯或聚乙烯的薄膜的胶粘片·保护膜用途；防褥疮垫、靠垫等的日用杂货用途；无线电操纵轮胎、玩偶等的玩具用途；球类、球拍等的握柄、冲击吸收材料等的体育用品用途；橡皮指套、办公桌垫等的文具用途；雨刮、气囊装置套的汽车内外装具用途；建

筑薄板、防水薄板等的土木·建筑用途；麦克风手柄、扬声器的边缘、各种唱片·光盘·磁带的架子、硬盘驱动器的绝缘包装、HDD 用主轴电动机等的各种电动机的绝缘盒、手提电话的防水包装等的音视器材·信息相关器材·信息输送器材等的防震·避振用途、电冰箱用垫圈等的家用电器用途；衣料用途；各种鞋、鞋、鞋垫等的鞋的用途；纺织品用途；输液管、药拴、测量管、医疗仪器的垫圈·盖等的医疗用途；纸尿布·生理用品等的卫生用品等的用途。其他，可以广泛应用于化学·矿业用物资器材、包装运输用物资器材、农·牧·渔业物资器材等的领域，以及作为各种密封材料、垫圈、封口材料、冲击吸收材料，缓冲材料等。