

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-546852

(P2008-546852A)

(43) 公表日 平成20年12月25日 (2008.12.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 3/10 (2006.01)</b>	C09K 3/10 E	4 F 2 0 6
<b>B29C 45/16 (2006.01)</b>	C09K 3/10 Z	4 H 0 1 7
	C09K 3/10 G	
	B29C 45/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

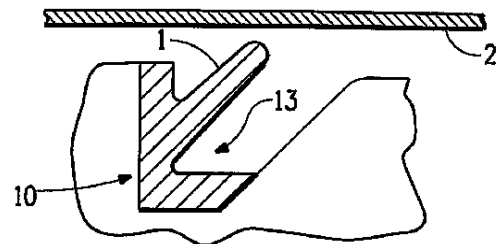
(21) 出願番号	特願2008-505430 (P2008-505430)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年4月4日 (2006.4.4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成19年10月9日 (2007.10.9)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/012396		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02006/107906		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成18年10月12日 (2006.10.12)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
(31) 優先権主張番号	05290759.9		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成17年4月6日 (2005.4.6)		7
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シーリングエレメント

## (57) 【要約】

本発明は、特に自動車産業での使用のための、TPVから製造された屈曲シールを提供する。





## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

TPVを含むポリマー材料から製造される固定シールであって、該TPVは、

(1)(A)約15～60重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

(B)ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている、約40～85重量パーセントのポリエチレン/(メタ)アクリレートゴム分散相とを含むTPV；

(2)25～60重量%のポリアミド樹脂および75～40重量%のゴム構成材料を含むTPVであって、前記ゴム構成材料が20～80重量%の水素化ニトリル基含有ゴムおよび80～20重量%のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中に架橋粒子の形態で分散され；前記水素化ニトリル基含有ゴムが10～60重量%のビニルニトリル、15～90重量%の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエンと共重合可能な0～75重量%のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素化ニトリル基含有ゴムが120またはそれ未満のヨウ素価を有し；前記アクリルゴムがアルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物との共重合体であるTPV；

(3)(I)(C)25～275の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー的に安定なポリアミド樹脂、

(D)(D')少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニル基をその分子中に有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび(D'')5～200重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベース対前記ポリアミド樹脂の重量比が35：65超～85：15であるシリコーンベース、

(E)前記ポリアミド樹脂100重量部当たり、(i)エチレン系不飽和基、エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1～20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも2つの基をその分子中に含有する、800未満の分子量を有する0.1～5重量部のカップリング剤、(ii)エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、1～20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも1つの基をその分子中に有する0.1～10重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または(iii)少なくとも1つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択された少なくとも1つのブロックとを含む0.1～10重量部の共重合体から選択される相溶化剤、

(F)平均少なくとも2つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(G)ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料(F)および(G)が前記ジオルガノポリシロキサン(D')を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II)前記ジオルガノポリシロキサン(D')を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造されるTPV；

(4)(I)(H)50容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、23～300の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

(I)(I')少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニル基をその分子中に有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび、任意選択的に、(I'')200重量部以下の強化フィラーを含むシリコーンエラストマーであって、前記シリコーンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が35：65～85：15



であるシリコンエラストマー、

( J ) グリシジルエステル相溶化剤、

( K ) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

( L ) ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料 ( K ) および ( L ) が前記ジオルガノポリシロキサン ( I ' ) を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

( I I ) 前記ジオルガノポリシロキサン ( I ' ) を動的に加硫させる工程と

を含む方法によって製造された T P V ;

10

( 5 ) 20 ~ 70 重量 % の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 ( M ) 、

2 ~ 60 重量 % の架橋アクリレートゴム、

0 . 5 ~ 20 重量 % のアイオノマー、ならびに

1 ~ 30 重量 % のエチレン、ブチルアクリレート ( B A ) およびグリシジルメタクリレート ( G M A ) の三元共重合体

を含む T P V であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする T P V ;

( 6 ) 20 ~ 80 重量 % の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 ( M ) 、

2 ~ 60 重量 % の架橋アクリレートゴム、

0 ~ 20 重量 % のアイオノマー、ならびに

0 ~ 30 重量 % のエチレン、ブチルアクリレート ( B A ) およびグリシジルメタクリレート ( G M A ) の三元共重合体

を含む T P V であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする T P V ; および

( 7 ) 上記 T P V ( 1 ) ~ ( 6 ) の混合物

から選択され、

該シールは屈曲シールであることを特徴とする固定シール。

20

【請求項 2】

T P V ( 1 ) を含み、T P V ( 1 ) の連続相のポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体 ( A ) がポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート共重合体、およびコポリエーテル - エステルブロック共重合体エラストマーまたはコポリエステル - エステルブロック共重合体エラストマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の固定シール。

30

【請求項 3】

T P V ( 1 ) を含み、有機ジエン助剤がジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N , N ' - m - フェニレンジマレイミド、およびトリアリルイソシアヌレートから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の固定シール。

【請求項 4】

T P V ( 1 ) を含み、フリーラジカル開始剤が 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキサン、または t - ブチルペルオキシベンゾエートから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の固定シール。

40

【請求項 5】

T P V ( 1 ) を含み、該 T P V が以下の特徴：

ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体 ( A ) がポリ ( ブチレンテレフタレート ) のセグメントとポリ ( テトラメチレングリコール ) のセグメントとのブロック共重合体であり、ゴム ( B ) がエチレン / メチルアクリレート共重合体エラストマーであり、過氧化物フリーラジカル開始剤が 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3 であり、そして有機ジエン助剤がジエチレングリコールジメタクリレートである

50



を有することを特徴とする請求項 1 に記載の固定シール。

【請求項 6】

最大シール変形を制限し、それによって材料上の塑性歪みを低減するボスを有することを特徴とする請求項 1 に記載の固定シール。

【請求項 7】

T P V をモールド成形するか、押し出しするかまたは造形して屈曲シールを形成する工程を含む固定屈曲シールの製造方法であって、T P V が

( A ) 約 1 5 ~ 6 0 重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

( B ) 約 4 0 ~ 8 5 重量パーセントのポリエチレン / ( メタ ) アクリレートゴム分散相であって、ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている分散相とを含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 8】

射出成形の工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

第 1 ポリマー材料から製造される第 1 構成部材と、

T P V から製造される固定屈曲シールを含むシーリング構成部材とを含む二部材成形品であって、T P V が

( 1 ) ( A ) 約 1 5 ~ 6 0 重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

20

( B ) ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている、約 4 0 ~ 8 5 重量パーセントのポリエチレン / ( メタ ) アクリレートゴム分散相とを含む T P V ;

( 2 ) 2 5 ~ 6 0 重量 % のポリアミド樹脂および 7 5 ~ 4 0 重量 % のゴム構成材料を含む T P V であって、前記ゴム構成材料が 2 0 ~ 8 0 重量 % の水素化ニトリル基含有ゴムおよび 8 0 ~ 2 0 重量 % のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中に架橋粒子の形態で分散され ; 前記水素化ニトリル基含有ゴムが 1 0 ~ 6 0 重量 % のビニルニトリル、1 5 ~ 9 0 重量 % の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエンと共重合可能な 0 ~ 7 5 重量 % のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素化ニトリル基含有ゴムが 1 2 0 またはそれ未満のヨウ素価を有し ; 前記アクリルゴムがアルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有 ( メタ ) アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物との共重合体である T P V ;

30

( 3 ) ( I ) ( C ) 2 5 ~ 2 7 5 の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー的に安定なポリアミド樹脂、

( D ) ( D ' ) 少なくとも 3 0 の可塑性を有し、そして平均少なくとも 2 つのアルケニル基をその分子中に有する 1 0 0 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび ( D " ) 5 ~ 2 0 0 重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベース対前記ポリアミド樹脂の重量比が 3 5 : 6 5 超 ~ 8 5 : 1 5 であるシリコーンベース、

40

( E ) 前記ポリアミド樹脂 1 0 0 重量部当たり、( i ) エチレン系不飽和基、エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1 ~ 2 0 個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも 2 つの基をその分子中に含有する、8 0 0 未満の分子量を有する 0 . 1 ~ 5 重量部のカップリング剤、( i i ) エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、1 ~ 2 0 個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも 1 つの基をその分子中に含有する 0 . 1 ~ 1 0 重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または ( i i i ) 少なくとも 1 つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択される少なくとも 1 つの

50



ブロックとを含む 0.1 ~ 10 重量部の共重合体から選択される相溶化剤、

(F) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(G) ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料 (F) および (G) が前記ジオルガノポリシロキサン (D') を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (D') を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造される TPV ;

(4) (I) (H) 50 容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、23 ~ 300 の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

10

(I) (I') 少なくとも 30 の可塑性を有し、そして平均少なくとも 2 つのアルケニル基をその分子中に有する 100 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび、任意選択的に、(I'') 200 重量部以下の強化フィラーを含むシリコンエラストマーであって、前記シリコンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が 35 : 65 ~ 85 : 15 であるシリコンエラストマー、

(J) グリシジルエステル相溶化剤、

(K) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(L) ヒドロシリル化触媒

20

を混合する工程であって、

構成材料 (K) および (L) が前記ジオルガノポリシロキサン (I') を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (I') を動的に加硫させる工程とを含む方法によって製造される TPV ;

(5) 20 ~ 70 重量%の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 (M)、

2 ~ 60 重量%の架橋アクリレートゴム、

0.5 ~ 20 重量%のアイオノマー、ならびに

1 ~ 30 重量%のエチレン、ブチルアクリレート (BA) およびグリシジルメタクリレート (GMA) の三元共重合体

30

を含む TPV であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする TPV ;、

(6) 20 ~ 80 重量%の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 (M)、

2 ~ 60 重量%の架橋アクリレートゴム、

0 ~ 20 重量%のアイオノマー、ならびに

0 ~ 30 重量%のエチレン、ブチルアクリレート (BA) およびグリシジルメタクリレート (GMA) の三元共重合体

を含む TPV であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする TPV ; および

(7) 上記 TPV (1) ~ (6) の混合物

40

から選択されることを特徴とする二部材成形品。

#### 【請求項 10】

第 1 構成部材がナイロン、LCP、PET、PBT、PCT、ポリカーボネート、PVC、ABS、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの混合物から選択されるポリマー材料を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の二部材成形品。

#### 【請求項 11】

TPV (1) を含み、該 TPV の連続相のポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体 (A) がポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート共重合体、およびコポリエーテル - エステルブロック共重合体エラストマーまたはコポリエステル - エステルブロック共重合体エラストマーからなる群から選択されることを

50



特徴とする請求項 9 に記載の二部材成形品。

【請求項 12】

TPV(1)を含み、有機ジエン助剤がジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、およびトリアリルイソシアヌレートから選択されることを特徴とする請求項 9 に記載の二部材成形品。

【請求項 13】

TPV(1)を含み、フリーラジカル開始剤が 2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、または t-ブチルペルオキシベンゾエートから選択されることを特徴とする請求項 9 に記載の二部材成形品。

【請求項 14】

TPV(1)を含み、該 TPV が以下の特徴：

ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体(A)がポリ(ブチレンテレフタレート)のセグメントとポリ(テトラメチレングリコール)のセグメントとのブロック共重合体であり、ゴム(B)がエチレン/メチルアクリレート共重合体エラストマーであり、過氧化物フリーラジカル開始剤が 2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 であり、そして有機ジエン助剤がジエチレングリコールジメタクリレートである

を有することを特徴とする請求項 9 に記載の二部材成形品。

【請求項 15】

一体二部材成形品が形成されるように、

第 1 ポリマー材料をモールドへ射出成形して第 1 構成部材を形成する工程と、

TPA をモールドへ射出成形してシーリング構成部材を形成する工程とを含み、TPV が、

(A) 約 15 ~ 60 重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

(B) 約 40 ~ 85 重量パーセントのポリエチレン/(メタ)アクリレートゴム分散相であって、ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている分散相とを含むことを特徴とする二部材成形品の製造方法。

【請求項 16】

第 1 構成部材がナイロン、LCP、PET、PBT、PCT、ポリカーボネート、ABS、PVC、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの混合物から選択されるポリマー材料を含むことを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

TPV の連続相のポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体(A)がポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート共重合体、およびコポリエーテル-エステルブロック共重合体エラストマーまたはコポリエステル-エステルブロック共重合体エラストマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

有機ジエン助剤がジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、およびトリアリルイソシアヌレートから選択されることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

フリーラジカル開始剤が 2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、または t-ブチルペルオキシベンゾエートから選択されることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】



TPVが以下の特徴：

ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体（A）がポリ（ブチレンテレフタレート）のセグメントとポリ（テトラメチレングリコール）のセグメントとのブロック共重合体であり、ゴム（B）がエチレン／メチルアクリレート共重合体エラストマーであり、過氧化物フリーラジカル開始剤が2，5 - ジメチル - 2，5 - ジ - （t - ブチルペルオキシ）ヘキシン - 3であり、そして有機ジエン助剤がジエチレングリコールジメタクリレートである

を有することを特徴とする請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、シール、特に熱可塑性加硫物から製造されたシールの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

シールは、ギャップを閉鎖する（シールする）、またはジョイント流体密封（流体はガスか液体かのどちらかである）を成すためのデバイスである。シールは一般に、2つの表面にタイトに適合して流体密封ジョイントを形成することができる弾力的な（通常エラストメリック）形態である。シールは固定シールおよび運動用シールへ分けることができる。固定シールは、シールとシールが相互作用する表面との間に相対的な運動が全くない使用向けにデザインされたシールである。運動用シールは、シールとそれが相互作用する表面の少なくとも1つとの間に相対的な運動、例えばハウジングに対するシャフトの回転運動、またはシリンダーでの棒もしくはピストンの往復運動がある使用向けにデザインされたシールである。

20

【0003】

特に自動車産業における、ジョイントでのシールは通常、ゴムおよび高性能エラストマー（シリコーン、バマック（Vamac）（登録商標）、ヴィトン（Vitron）（登録商標）など）のような、加硫材料（熱硬化性樹脂）から製造される。加硫材料は成形され、次に架橋を形成するために加硫されなければならない。熱可塑性部品と相まって加硫物から製造されたシールの使用はそれ故、シールの造形、加硫および最後に組立の工程をはじめとする幾つかの工程を必要とし、それによってシールは熱可塑性部品に組み立てられなければならない、それは部品とシールを形成するであろう。

30

【0004】

熱可塑性加硫物（TPV）は、連続の熱可塑性樹脂相とその中に分散された加硫エラストマーの相とからなるブレンドである。TPVは、架橋ゴムの多くの望ましい特性を熱可塑性エラストマーの幾らかの特性と組み合わせている。TPVの例は（特許文献1）（本願特許出願人）に開示されており、それは、（a）15～60重量%のポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体と、（b）40～85重量%の架橋性ポリ（メタ）アクリレートまたはポリエチレン／（メタ）アクリレート加硫物ゴムとを、硬化性の熱可塑性エラストメリックブレンドの押出または射出成形中にゴムを架橋させるのに有効な量の過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤と組み合わせて含む硬化性の熱可塑性ブレンドを開示している。硬化性ブレンドが溶融押出されるとき、結果は、熱可塑性樹脂のように多くの方法で加工することができるが、架橋ゴムの特性を有するTPVである。

40

【0005】

通常の加硫物（熱硬化性樹脂）と対照的に、TPVはさらに硬化することなく射出成形することができる。これはTPVからのシールの製造を大いに容易にする。それはまた、TPVから形成されたシールが、2工程射出プロセスを用いて、熱可塑性部品で「オーバーモールド」され得ることを意味する。熱可塑性樹脂は、TPVが射出されるであろうモールドの部分でそれが満たすのを仕切りが防いで、モールドへ射出される。仕切りは次に取り除かれ、TPVはモールドの残りの部分へ射出される。これは、2つの部品：構造熱

50



可塑性部品およびTPVのシーリング部品の単一部品を形成し、その中でシーリング部品は構造熱可塑性部品と一体になっており、こうして組立工程を排除し、一体成形品を製造する。

#### 【0006】

しかしながら、TPVは、シールでのそれらの使用を制限する他の欠点に苦しむ。自動車用途での通常のシールは、いわゆる「O-リング」シールなどの、圧縮シールである。圧縮シールでのシーリング力はエラストメリック材料の圧縮に専ら由来する。TPVは不満足な圧縮永久歪み（ほぼ30%程度のまたは30%より大きい）に悩まされ、TPVから製造された圧縮シールが圧縮後にその元の形状に完全には戻らず、不満足なシール性能をもたらすことを意味する。不満足な圧縮永久歪みの問題は高温で悪化する。

10

#### 【0007】

熱可塑性樹脂の容易さで加工することができる、そしてそれにもかかわらず長期にわたってシール性能を維持することができる材料から製造されたシールに対するニーズは依然として存在する。

#### 【0008】

【特許文献1】国際公開第2004/029155号パンフレット

【特許文献2】米国特許第4,996,264号明細書

【特許文献3】米国特許第6,362,287号明細書

【特許文献4】米国特許第6,569,985号明細書

【特許文献5】米国特許第4,981,908号明細書

【特許文献6】米国特許第5,824,421号明細書

【特許文献7】米国特許第5,731,380号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2004/0056427A1号明細書

【特許文献9】米国特許第6,559,633号明細書

【特許文献10】国際公開第03/089772号パンフレット

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

第1態様で、本発明は、TPVを含むかまたは本質的にTPVからなるポリマー材料から製造された固定シールであって、TPVが

30

(1)(A)約15~60重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

(B)ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている、約40~85重量パーセントのポリエチレン/(メタ)アクリレートゴム分散相を含むTPV；

(2)25~60重量%のポリアミド樹脂および75~40重量%のゴム構成材料を含むTPVであって、前記ゴム構成材料が20~80重量%の水素化ニトリル基含有ゴムおよび80~20重量%のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中に架橋粒子の形態で分散され；前記水素化ニトリル基含有ゴムが10~60重量%のビニルニトリル、15~90重量%の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエンと共重合可能な0~75重量%のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素化ニトリル基含有ゴムが120またはそれ未満のヨウ素価を有し；前記アクリルゴムがアルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物との共重合体であるTPV；

40

(3)(I)(C)25~275の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー的に安定なポリアミド樹脂、

(D)(D')少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニ

50



ル基をその分子中に有する 100 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび (D'') 5 ~ 200 重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベース対前記ポリアミド樹脂の重量比が 35 : 65 超 ~ 85 : 15 であるシリコーンベース、

(E) 前記ポリアミド樹脂 100 重量部当たり、(i) エチレン系不飽和基、エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも 2 つの基をその分子中に含有する、800 未満の分子量を有する 0.1 ~ 5 重量部のカップリング剤、(ii) エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも 1 つの基をその分子中に有する 0.1 ~ 10 重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または (iii) 少なくとも 1 つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択される少なくとも 1 つのブロックとを含む 0.1 ~ 10 重量部の共重合体から選択された相溶化剤、

(F) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(G) ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料 (F) および (G) が前記ジオルガノポリシロキサン (D') を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (D') を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造される TPV ;

(4) (I) (H) 50 容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、23 ~ 300 の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

(I) (I') 少なくとも 30 の可塑性を有し、そして平均少なくとも 2 つのアルケニル基をその分子中に有する 100 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび、任意選択的に、(I'') 200 重量部以下の強化フィラーを含むシリコーンエラストマーであって、前記シリコーンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が 35 : 65 ~ 85 : 15 であるシリコーンエラストマー、

(J) グリシジルエステル相溶化剤、

(K) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(L) ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料 (K) および (L) が前記ジオルガノポリシロキサン (I') を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (I') を動的に加硫させる工程とを含む方法によって製造される TPV ;

(5) 20 ~ 70 重量%の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 (M)、

2 ~ 60 重量%の架橋アクリレートゴム、

0.5 ~ 20 重量%のアイオノマー、ならびに

1 ~ 30 重量%のエチレン、ブチルアクリレート (BA) およびグリシジルメタクリレート (GMA) の三元共重合体

を含む TPV であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする TPV ;、

(6) 20 ~ 80 重量%の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 (M)、

2 ~ 60 重量%の架橋アクリレートゴム、

0 ~ 20 重量%のアイオノマー、ならびに

0 ~ 30 重量%のエチレン、ブチルアクリレート (BA) およびグリシジルメタクリレート (GMA) の三元共重合体

を含む TPV であって、

10

20

30

40

50



重量百分率が上記原料の合計を基準とするTPV；、および

(7) 上記TPV(1)～(6)の混合物；

から選択され、屈曲シールである固定シールを提供する。

【0010】

第2態様で、本発明は、TPVをモールド成形するか、押し出しするかまたは造形して屈曲シールを形成する工程を含む固定屈曲シールの製造方法であって、TPVが

(1) (A) 約15～60重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

(B) ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている、約40～85重量パーセントのポリエチレン/(メタ)アクリレートゴム分散相とを含むTPV；

(2) 25～60重量%のポリアミド樹脂および75～40重量%のゴム構成材料を含むTPVであって、前記ゴム構成材料が20～80重量%の水素化ニトリル基含有ゴムおよび80～20重量%のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中に架橋粒子の形態で分散され；前記水素化ニトリル基含有ゴムが10～60重量%のビニルニトリル、15～90重量%の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエンと共重合可能な0～75重量%のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素化ニトリル基含有ゴムが120またはそれ未満のヨウ素価を有し；前記アクリルゴムがアルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物との共重合体であるTPV；

(3) (I) (C) 25～275の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー的に安定なポリアミド樹脂、

(D) (D') 少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニル基をその分子中に有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび(D'') 5～200重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベース対前記ポリアミド樹脂の重量比が35：65超～85：15であるシリコーンベース、

(E) 前記ポリアミド樹脂100重量部当たり、(i) エチレン系不飽和基、エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1～20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも2つの基をその分子中に含有する、800未満の分子量を有する0.1～5重量部のカップリング剤、(ii) エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、1～20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも1つの基をその分子中に有する0.1～10重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または(iii) 少なくとも1つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択される少なくとも1つのブロックとを含む0.1～10重量部の共重合体から選択される相溶化剤、

(F) 平均少なくとも2つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(G) ヒドロシリル化触媒を混合する工程であって、

構成材料(F)および(G)が前記ジオルガノポリシロキサン(D')を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン(D')を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造されるTPV；

(4) (I) (H) 50容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、23～300の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

(I) (I') 少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニ

10

20

30

40

50



ル基をその分子中に有する 100 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび、任意選択的に、(I'') 200 重量部以下の強化フィラーを含むシリコンエラストマーであって、前記シリコンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が 35 : 65 ~ 85 : 15 であるシリコンエラストマー、

(J) グリシジルエステル相溶化剤、

(K) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(L) ヒドロシリル化触媒  
を混合する工程であって、

構成材料 (K) および (L) が前記ジオルガノポリシロキサン (I') を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (I') を動的に加硫させる工程とを含む方法によって製造される TPV ;

(5) 20 ~ 70 重量%の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 (M)、

2 ~ 60 重量%の架橋アクリレートゴム、

0.5 ~ 20 重量%のアイオノマー、ならびに

1 ~ 30 重量%のエチレン、ブチルアクリレート (BA) およびグリシジルメタクリレート (GMA) の三元共重合体を含む TPV であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする TPV ;

(6) 20 ~ 80 重量%の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 (M)、

2 ~ 60 重量%の架橋アクリレートゴム、

0 ~ 20 重量%のアイオノマー、ならびに

0 ~ 30 重量%のエチレン、ブチルアクリレート (BA) およびグリシジルメタクリレート (GMA) の三元共重合体を含む TPV であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする TPV ;、および

(7) 上記 TPV (1) ~ (6) の混合物 ;

から選択される方法を提供する。

#### 【0011】

第 3 態様で、本発明は、

第 1 ポリマー材料から製造される第 1 構成部材と、

(1) (A) 約 15 ~ 60 重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、

(B) ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている、約 40 ~ 85 重量パーセントのポリエチレン / (メタ) アクリレートゴム分散相とを含む TPV ;

(2) 25 ~ 60 重量%のポリアミド樹脂および 75 ~ 40 重量%のゴム構成材料を含む TPV であって、前記ゴム構成材料が 20 ~ 80 重量%の水素化ニトリル基含有ゴムおよび 80 ~ 20 重量%のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中に架橋粒子の形態で分散され ; 前記水素化ニトリル基含有ゴムが 10 ~ 60 重量%のビニルニトリル、15 ~ 90 重量%の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエンと共重合可能な 0 ~ 75 重量%のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素化ニトリル基含有ゴムが 120 またはそれ未満のヨウ素価を有し ; 前記アクリルゴムがアルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有 (メタ) アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物との共重合体である TPV ;

(3) (I) (C) 25 ~ 275 の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー



的に安定なポリアミド樹脂、

(D)(D')少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニル基をその分子中に有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび(D'')5~200重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベース対前記ポリアミド樹脂の重量比が35:65超~85:15であるシリコーンベース、

(E)前記ポリアミド樹脂100重量部当たり、(i)エチレン系不飽和基、エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1~20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも2つの基をその分子中に含有する、800未満の分子量を有する0.1~5重量部のカップリング剤、(ii)エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、1~20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも1つの基をその分子中に有する0.1~10重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または(iii)少なくとも1つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択される少なくとも1つのブロックとを含む0.1~10重量部の共重合体から選択される相溶化剤、

(F)平均少なくとも2つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(G)ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料(F)および(G)が前記ジオルガノポリシロキサン(D')を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II)前記ジオルガノポリシロキサン(D')を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造されるTPV；

(4)(I)(H)50容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、23~300の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

(I)(I')少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニル基をその分子中に有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび、任意選択的に、(I'')200重量部以下の強化フィラーを含むシリコーンエラストマーであって、前記シリコーンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が35:65~85:15であるシリコーンエラストマー、

(J)グリシジルエステル相溶化剤、

(K)平均少なくとも2つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(L)ヒドロシリル化触媒

を混合する工程であって、

構成材料(K)および(L)が前記ジオルガノポリシロキサン(I')を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II)前記ジオルガノポリシロキサン(I')を動的に加硫させる工程とを含む方法によって製造されるTPV；

(5)20~70重量%の2つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物(M)、

2~60重量%の架橋アクリレートゴム、

0.5~20重量%のアイオノマー、ならびに

1~30重量%のエチレン、ブチルアクリレート(BA)およびグリシジルメタクリレート(GMA)の三元共重合体を含むTPVであって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とするTPV；

(6)20~80重量%の2つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物(M)、

2~60重量%の架橋アクリレートゴム、

0~20重量%のアイオノマー、ならびに

0~30重量%のエチレン、ブチルアクリレート(BA)およびグリシジルメタクリレ

10

20

30

40

50



ート ( G M A ) の三元共重合体  
を含む T P V であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする T P V ; および

( 7 ) 上記 T P V ( 1 ) ~ ( 6 ) の混合物 ;

から選択される T P V を含むかまたは本質的にそうした T P V からなるポリマー材料から  
製造された固定屈曲シールを含むシーリング構成部材と  
を含む二部材成形品であって、

一体二部材成形品を製造するために構造用構成部材およびシーリング構成部材と一緒に  
接合されている ( 好ましくはオーバーモルディングによって ) 二部材成形品を提供する  
。

10

#### 【 0 0 1 2 】

第 4 態様で、本発明は、

第 1 ポリマー材料をモールドへ射出成形して第 1 構成部材を形成する工程と、

T P V をモールドへ射出成形してシーリング構成部材を形成する工程と

を含む、二部材成形品の製造方法であって、 T P V が

( 1 ) ( A ) 約 1 5 ~ 6 0 重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポ  
リマーまたは共重合体連続相と、

( B ) ゴムが過氧化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されてい  
る、約 4 0 ~ 8 5 重量パーセントのポリエチレン / ( メタ ) アクリレートゴム分散相と  
を含む T P V ;

20

( 2 ) 2 5 ~ 6 0 重量 % のポリアミド樹脂および 7 5 ~ 4 0 重量 % のゴム構成材料を含  
む T P V であって、前記ゴム構成材料が 2 0 ~ 8 0 重量 % の水素化ニトリル基含有ゴムお  
よび 8 0 ~ 2 0 重量 % のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中  
に架橋粒子の形態で分散され ; 前記水素化ニトリル基含有ゴムが 1 0 ~ 6 0 重量 % のビニ  
ルニトリル、 1 5 ~ 9 0 重量 % の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエ  
ンと共重合可能な 0 ~ 7 5 重量 % のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素  
化ニトリル基含有ゴムが 1 2 0 またはそれ未満のヨウ素価を有し ; 前記アクリルゴムがア  
ルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される  
少なくとも 1 つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジ  
エニル基含有 ( メタ ) アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロ  
ゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物から  
なる群から選択される少なくとも 1 つの化合物との共重合体である T P V ;

30

( 3 ) ( I ) ( C ) 2 5 ~ 2 7 5 の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー  
的に安定なポリアミド樹脂、

( D ) ( D ' ) 少なくとも 3 0 の可塑性を有し、そして平均少なくとも 2 つのアルケニ  
ル基をその分子中に有する 1 0 0 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび ( D " )  
5 ~ 2 0 0 重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベ  
ース対前記ポリアミド樹脂の重量比が 3 5 : 6 5 超 ~ 8 5 : 1 5 であるシリコーンベース、

( E ) 前記ポリアミド樹脂 1 0 0 重量部当たり、( i ) エチレン系不飽和基、エポキシ  
、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する  
アルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも 2 つの基をその分子中  
に含有する、 8 0 0 未満の分子量を有する 0 . 1 ~ 5 重量部のカップリング剤、( i i )  
エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有す  
るアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも 1 つの基をその分子中に有す  
る 0 . 1 ~ 1 0 重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または ( i i i ) 少なくとも  
1 つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、  
ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択される少なくとも 1 つの  
ブロックとを含む 0 . 1 ~ 1 0 重量部の共重合体から選択される相溶化剤、

40

( F ) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケ  
イ素化合物、ならびに

50



( G ) ヒドロシリル化触媒  
を混合する工程であって、

構成材料 ( F ) および ( G ) が前記ジオルガノポリシロキサン ( D ' ) を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

( I I ) 前記ジオルガノポリシロキサン ( D ' ) を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造される T P V ;

( 4 ) ( I ) ( H ) 5 0 容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、 2 3 ~ 3 0 0 の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

( I ) ( I ' ) 少なくとも 3 0 の可塑性を有し、そして平均少なくとも 2 つのアルケニル基をその分子中に有する 1 0 0 重量部のジオルガノポリシロキサングムおよび、任意選択的に、 ( I " ) 2 0 0 重量部以下の強化フィラーを含むシリコンエラストマーであって、前記シリコンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が 3 5 : 6 5 ~ 8 5 : 1 5 であるシリコンエラストマー、

( J ) グリシジルエステル相溶化剤、

( K ) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

( L ) ヒドロシリル化触媒  
を混合する工程であって、

構成材料 ( K ) および ( L ) が前記ジオルガノポリシロキサン ( I ' ) を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

( I I ) 前記ジオルガノポリシロキサン ( I ' ) を動的に加硫させる工程とを含む方法によって製造される T P V ;

( 5 ) 2 0 ~ 7 0 重量 % の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 ( M ) 、  
2 ~ 6 0 重量 % の架橋アクリレートゴム、

0 . 5 ~ 2 0 重量 % のアイオノマー、ならびに

1 ~ 3 0 重量 % のエチレン、ブチルアクリレート ( B A ) およびグリシジルメタクリレート ( G M A ) の三元共重合体

を含む T P V であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする T P V ;

( 6 ) 2 0 ~ 8 0 重量 % の 2 つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物 ( M ) 、  
2 ~ 6 0 重量 % の架橋アクリレートゴム、

0 ~ 2 0 重量 % のアイオノマー、ならびに

0 ~ 3 0 重量 % のエチレン、ブチルアクリレート ( B A ) およびグリシジルメタクリレート ( G M A ) の三元共重合体

を含む T P V であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とする T P V ; および

( 7 ) 上記 T P V ( 1 ) ~ ( 6 ) の混合物 ;

から選択される方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

( 定義 )

共重合体は、 2 つ以上のモノマーを含有するポリマーを意味する。ポリアルキレンテレフタレートポリエステルなどのような、交互の必須モノマーに由来するポリマーのケースでは、用語「共重合体」は、必須モノマー以外の少なくとも 1 つの追加モノマーの存在を意味するために用いられる。

【 0 0 1 4 】

三元共重合体は、共重合体が少なくとも 3 つの異なるモノマーを有することを意味する。

【 0 0 1 5 】

加硫物および語句「加硫物ゴム」は本明細書で用いるところでは、架橋ゴムの硬化性前

10

20

30

40

50



駆体だけでなく硬化または部分硬化の、架橋または架橋性ゴムの総称であること、およびそのようなものとしてエラストマー、ゴム状物質および当該技術で一般に認められるようないわゆるソフト加硫物を含むことを意図される。

【 0 0 1 6 】

熱可塑性加硫物（ＴＰＶ）は、その中に分散された加硫エラストマーの相と共に連続の熱可塑性樹脂相からなるポリマーのブレンドを意味する。ＴＰＶは、熱可塑性樹脂のように（例えばモールド成形、押出および造形によって）加工することができる。

【 0 0 1 7 】

有機ジエン助剤は、２つ以上の不飽和二重結合を含有する有機助剤を意味することを意図される。

10

【 0 0 1 8 】

アクリレートはアルキル基でのアクリル酸のエステルを意味する。本発明では１～４個の炭素原子を有するアルキル基でのアクリレートが好ましい。

【 0 0 1 9 】

用語「（メタ）アクリル酸」は、包括的にメタクリル酸および／またはアクリル酸を意味する。同様に、用語「（メタ）アクリレート」はメタクリレートおよび／またはアクリレートを意味し、「ポリ（メタ）アクリレート」は、相当する両タイプのモノマーのどちらかまたは混合物の重合に由来するポリマーを意味する。

【 0 0 2 0 】

表現「ゴム相」および「熱可塑性樹脂相」は本明細書で用いるところでは、本発明の方法に従って、架橋性アクリレートゴムおよびポリアルキレンフタレートポリエステル出発原料の混合および動的架橋に由来する生成熱可塑性エラストメリックブレンド中に存在するポリマー形態学的相に言及し、該相を意味する。

20

【 0 0 2 1 】

圧縮永久歪み：圧縮永久歪みは、所与の変形に対するエラストマーの応答の弾性構成材料対粘性構成材料の比の測定値である。負荷が除去された後に断面が測定される。圧縮永久歪みは、指定負荷下におよび指定温度で一定時間後に、回復されない変形の方法での元の厚さの百分率である。この試験は、円筒ディスクまたはＯ－リングで行われてもよい。標準負荷による所与の期間の圧縮後に、サンプルは取り出され、測定前に室温で３０分間放冷される。負荷がエラストマーから解除された後、変形の方法での最終厚さと変形の方法での元の厚さとの差が圧縮永久歪みと考えられる。圧縮永久歪みは、次の通り百分率で表される。

30

【 0 0 2 2 】

【 数 １ 】

$$\%CS = \frac{\text{元の厚さ} - \text{回復厚さ}}{\text{元の厚さ}} \times 100$$

【 0 0 2 3 】

圧縮永久歪みが低ければ低いほど、エラストマーはより弾性である（すなわち、理想的なエラストマーは圧縮後にその元の体積に正確に戻り、それ故０％の圧縮永久歪みを有する）。加硫ゴムは典型的には２０％の圧縮永久歪みを有し、熱可塑性加硫物はほぼ３０％程度またはそれ以上である。

40

【 0 0 2 4 】

（省略形）

ＴＰＶ：熱可塑性加硫物

ＬＣＰ：液晶ポリマー

ＰＥＴ：ポリエチレンテレフタレート

ＰＢＴ：ポリブチレンテレフタレート

50



P C T : ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート

A B S : アクリロニトリル、ブタジエン、およびスチレンの共重合体

P V C : ポリ塩化ビニル

【 0 0 2 5 】

本明細書で言及されるすべての公文書は参照により援用される。

【 0 0 2 6 】

本発明者らは驚くべきことに、特に高温（すなわち、約 1 5 0 より高い、特に約 1 7 5 より上）で、T P V の不満足な圧縮永久歪みの問題が圧縮シールよりむしろ屈曲シールを製造することによって、T P V のシールの製造において克服できることを発見した。これは、自動車産業などの、高温および油暴露用途での固定シールの製造における T P V の使用を可能にし、それによってその後の硬化なしでの射出成形、特にオーバーモルディングの可能性などの、T P V の利点の享受を可能にする。オーバーモルディングを用いることによって、2 つの異なるポリマー材料を一体成形品にすることができる。例えば、熱可塑性「ハード」ピースを、2 工程射出法を用いて、T P V シーリングエレメントで一体成形品として成形することができる。

【 0 0 2 7 】

表現「屈曲シール」は、シーリング面が柔軟なリップの形態にある任意のシールを包含することを意図される。該表現は表現「リップシール」と同等である。屈曲シール（1 0 ）は、図 1 A、1 B、1 C に示されるように、柔軟なリップ（1）と共に「中空」セクション（1 3）を用いる。屈曲シール（1 0）のリップ（1）はシーリング面と組み立てられてそれに p のプレロード界面圧力を与える。シールに作用する流体（ガスまたは液体）圧力（P）はそのとき界面圧力を  $P + p$  に増加させる。このタイプの典型的なシールは、U - リング、V - リングおよびその変形、ならびに C - リングおよびその誘導物などの、単一の柔軟なリップ付きシールである。屈曲シールは、低歪みに有利に圧縮力を最小にする。中空チューブはまた屈曲シールとしての機能も果たす。

【 0 0 2 8 】

本発明の屈曲シールに使用されるべき T P V は下記から選択される。

【 0 0 2 9 】

（T P V（1）を含むかまたは本質的に T P V（1）からなる屈曲シール）

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、

（A）約 1 5 ~ 6 0 重量パーセントのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体連続相と、（B）約 4 0 ~ 8 5 重量パーセントのポリエチレン /（メタ）アクリレートゴム分散相であって、ゴムが過酸化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋されている分散相を含む T P V（1）を含むか、または T P V（1）から製造される。かかる T P V は（特許文献 1）（本願特許出願人）に記載されている。

【 0 0 3 0 】

好ましい実施形態では、T P V（1）の連続相のポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体（A）は、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート共重合体、およびコポリエーテル - エステルブロック共重合体エラストマーまたはコポリエステル - エステルブロック共重合体エラストマーなどの、ブロックコポリエステルエラストマーからなる群から選択される。

【 0 0 3 1 】

さらなる好ましい実施形態では、T P V（1）での有機ジエン助剤は、ジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N, N' - m - フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、テトラメチレンジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどからなる群から選択される。好ましくは有機ジエン助剤は、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N, N' - m - フェニレンジマレイミド、およびトリアリルイソシアヌレートから選択される。



## 【 0 0 3 2 】

TPV ( 1 ) に使用されるフリーラジカル開始剤は好ましくは、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3、 t - ブチルペルオキシベンゾエート、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン、ジクミルペルオキシド、 - ビス ( t - ブチルペルオキシ ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサンなどからなる群から選択される。好ましいフリーラジカル開始剤は 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキサン、または t - ブチルペルオキシベンゾエートである。

## 【 0 0 3 3 】

10

特に好ましい実施形態では、TPV ( 1 ) は以下の特徴：

ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体 ( A ) はポリ ( ブチレンテレフタレート ) のセグメントとポリ ( テトラメチレングリコール ) のセグメントとのブロック共重合体であり、ゴム ( B ) はエチレン / メチルアクリレート共重合体エラストマーであり、過氧化物フリーラジカル開始剤は 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3 であり、そして有機ジエン助剤はジエチレングリコールジメタクリレートである

を有する。

## 【 0 0 3 4 】

20

ポリ ( ブチレンテレフタレート ) のセグメントとポリ ( テトラメチレングリコール ) のセグメントとのブロック共重合体の、エチレン / メチルアクリレート共重合体エラストマー、 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3 または 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキサン・フリーラジカル開始剤およびジエチレングリコールジメタクリレート助剤との具体的な組み合わせは、優れた特性の高度に分散されたゴム相を生み出す。

## 【 0 0 3 5 】

特に好ましい実施形態では、TPV ( 1 ) は次の組成：

ポリ ( ブチレンテレフタレート ) のセグメントとポリ ( テトラメチレングリコール ) のセグメントとのブロック共重合体である 2 5 重量 % のポリアルキレンフタレートポリエステルまたは共重合体、

30

ゴムが 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3 である過氧化物フリーラジカル開始剤およびジエチレングリコールジメタクリレートである有機ジエン助剤で動的架橋されている、エチレン / メチルアクリレート共重合体エラストマーである 7 5 重量 % のゴム

を有する。

## 【 0 0 3 6 】

別の特に好ましい実施形態では、TPV ( 1 ) は次の組成：

ポリ ( ブチレンテレフタレート ) のセグメントとポリ ( テトラメチレングリコール ) のセグメントとのブロック共重合体である 5 0 重量 % のポリアルキレンフタレートポリエステルまたは共重合体、

40

ゴムが 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3 である過氧化物フリーラジカル開始剤およびジエチレングリコールジメタクリレートである有機ジエン助剤で動的架橋されている、エチレン / メチルメタクリレート共重合体エラストマーである 5 0 重量 % のゴム

を有する。

## 【 0 0 3 7 】

TPV は、( 特許文献 1 ) に記載されているものなどの方法を用いて配合されてもよい。例は、

( a ) 有意な架橋を推進するのに不十分な温度で溶融押出機または溶融ブレンダーに架橋性ポリエチレン / ( メタ ) アクリレート加硫物ゴム、過氧化物フリーラジカル開始剤お

50



よび有機ジエン助剤を加え、混合する工程と、

(b) ポリアルキレンテレフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体を溶融押出機または溶融ブレンダーに加え、ポリアルキレンテレフタレートポリエステルポリマーを架橋前に架橋性ポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫物ゴムと混合する工程と、

(c) 過酸化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤入り架橋性ポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫物ゴムの、架橋性ポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫物ゴスを架橋させるのに十分な条件および温度でポリアルキレンテレフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体とさらに混合する工程と、

(d) 15~60重量パーセントのポリアルキレンテレフタレートポリエステルポリマーまたは共重合体を連続相として、および過酸化物フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で架橋された40~85重量パーセントのポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫物ゴスを分散相として含むTPVを回収する工程とを含む方法である。

10

#### 【0038】

(TPV(2)を含むかまたは本質的にTPV(2)からなる屈曲シール)

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、

25~60重量%のポリアミド樹脂および75~40重量%のゴム構成材料を含むTPV(2)であって、前記ゴム構成材料が20~80重量%の水素化ニトリル基含有ゴムおよび80~20重量%のアクリルゴムを含み、前記ゴム構成材料が前記ポリアミド樹脂中に架橋粒子の形態で分散され；前記水素化ニトリル基含有ゴムが10~60重量%のビニルニトリル、15~90重量%の共役ジエンならびにビニルニトリルおよび前記共役ジエンと共重合可能な0~75重量%のモノマーを含有する水素化共重合体であり、前記水素化ニトリル基含有ゴムが120またはそれ未満のヨウ素価を有し；前記アクリルゴムがアルキルアセテートおよびアルコキシ置換アルキルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1つのアクリレートの非共役ジエン、共役ジエン、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有(メタ)アクリレート、エポキシ基含有エチレン系不飽和化合物、活性ハロゲン含有エチレン系不飽和化合物およびカルボキシル基含有エチレン系不飽和化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物との共重合体である

20

TPV(2)を含むか、またはTPV(2)から製造される。

30

#### 【0039】

TPV(2)でのポリアミド樹脂は好ましくは、約160~約250の融点を有するポリアミド樹脂から選択される。

#### 【0040】

好ましくは、TPV(2)の水素化ニトリル基含有ゴムは、100gのゴム当たり少なくとも $5 \times 10^{-3}$ モル当量の量で、カルボキシル基、エポキシ基、および第一級、第二級または第三級アミノ基からなるクラスから選択される少なくとも1つの官能基を含有する。

#### 【0041】

好ましくは、TPV(2)のアクリルゴムは、100gのゴム当たり少なくとも $1 \times 10^{-2}$ モル当量の量で、カルボキシル基およびエポキシ基からなるクラスから選択される少なくとも1つの官能基を含有する。

40

#### 【0042】

好ましくは、TPV(2)の架橋ゴム粒子は5 $\mu$ mまたはそれ未満の直径を有する。

#### 【0043】

好ましくは、TPV(2)の架橋ゴム粒子は、全体ゴム構成材料の量を基準として80重量%のメチルエチルケトン不溶性内容物を有する。

#### 【0044】

かかるTPVは米国特許公報(特許文献2)に記載されている。

#### 【0045】

(TPV(3)を含むかまたは本質的にTPV(3)からなる屈曲シール)

50



好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、

(I) (C) 25 ~ 275 の融点またはガラス転移温度を有するレオロジー的に安定なポリアミド樹脂、

(D) (D') 少なくとも30の可塑性を有し、そして平均少なくとも2つのアルケニル基をその分子中に有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび(D'') 5 ~ 200重量部の強化フィラーを含むシリコーンベースであって、前記シリコーンベース対前記ポリアミド樹脂の重量比が35 : 65超 ~ 85 : 15であるシリコーンベース、

(E) 前記ポリアミド樹脂100重量部当たり、(i) エチレン系不飽和基、エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1 ~ 20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから独立して選択される少なくとも2つの基をその分子中に含有する、800未満の分子量を有する0.1 ~ 5重量部のカップリング剤、(ii) エポキシ、酸無水物、シラノール、カルボキシル、アミン、1 ~ 20個の炭素原子を有するアルコキシまたはオキサゾリンから選択される少なくとも1つの基をその分子中に有する0.1 ~ 10重量部の官能性ジオルガノポリシロキサン、または(iii) 少なくとも1つのジオルガノポリシロキサンプロックとポリアミド、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネートおよびポリアクリレートから選択される少なくとも1つのブロックとを含む0.1 ~ 10重量部の共重合体から選択される相溶化剤、

(F) 平均少なくとも2つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(G) ヒドロシリル化触媒  
を混合する工程であって、

構成材料(F)および(G)が前記ジオルガノポリシロキサン(D')を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン(D')を動的に硬化させる工程とを含む方法によって製造されるTPV(3)を含むか、またはTPV(3)から製造される。

#### 【0046】

好ましい実施形態では、TPV(3)での前記シリコーンベース(D)対前期ポリアミド樹脂(C)の重量比は約35 : 65超 ~ 約75 : 25である。好ましくは、該比は約40 : 60 ~ 70 : 30である。

#### 【0047】

好ましくは、TPB(3)でのポリアミド(C)は、ナイロン6、ナイロン6/6、ナイロン6/12およびナイロン12からなる群から選択される。

#### 【0048】

好ましくは、ジオルガノポリシロキサン(D')は、本質的にジメチルシロキサン単位およびメチルビニルシロキサン単位からなる共重合体ならびに本質的にジメチルシロキサン単位およびメチルヘキセニルシロキサン単位からなる共重合体からなる群から選択されるゴムであり、そして前記強化フィラー(D'')は溶融シリカである。

#### 【0049】

好ましくは、有機ヒドリドケイ素構成材料(F)は、ケイ素に結合した0.5 ~ 1.7重量パーセントの水素を有し、そして25で2 ~ 500 mPa・秒の粘度を有する、本質的にメチルヒドリドシロキサン単位からなるポリマーならびに本質的にジメチルシロキサン単位およびメチルヒドリドシロキサン単位からなる共重合体からなる群から選択され、そして前記触媒(G)は二塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和錯体である。

#### 【0050】

好ましくは、ヒンダードフェノール(E)は1,200未満の分子量を有し、式

#### 【0051】

10

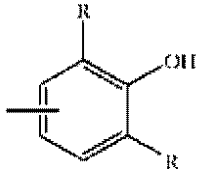
20

30

40



## 【化 1】



## 【 0 0 5 2 】

(式中、R および R' は第三ブチル基である)

の 2 ~ 4 つの基を含有する。より好ましくは、ヒンダードフェノール (E) は、トリエチレングリコールビス (3 - (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネート)、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド) およびテトラキス (メチレン (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマート)) メタンからなる群から選択される。

## 【 0 0 5 3 】

TPV (3) として好適な TPV の例は、米国特許公報 (特許文献 3) に記載されている。

## 【 0 0 5 4 】

(TPV (4) を含むかまたは本質的に TPV (4) からなる屈曲シール)

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、

(I) (H) 50 容量パーセントより多いポリエステル樹脂を含む熱可塑性樹脂であって、23 ~ 300 の軟化点を有する熱可塑性樹脂、

(I) (I') 少なくとも 30 の可塑性を有し、そして平均少なくとも 2 つのアルケニル基をその分子中に有する 100 重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび、任意選択的に、(I'') 200 重量部以下の強化フィラーを含むシリコンエラストマーであって、前記シリコンエラストマー対前記熱可塑性樹脂の重量比が 35 : 65 ~ 85 : 15 であるシリコンエラストマー、

(J) グリシジルエステル相溶化剤、

(K) 平均少なくとも 2 つのケイ素結合水素基をその分子中に含有する有機ヒドリドケイ素化合物、ならびに

(L) ヒドロシリル化触媒を混合する工程であって、

構成材料 (K) および (L) が前記ジオルガノポリシロキサン (I') を硬化させるのに十分な量で存在する工程と、

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (I') を動的に加硫させる工程とを含む方法によって製造される TPV (4) を含むか、または TPV (4) から製造される。

## 【 0 0 5 5 】

好ましい実施形態では、TPV (4) でのポリエステル樹脂は、ポリ (ブチレンテレフタレート)、ポリ (エチレンテレフタレート)、ポリ (トリメチレンテレフタレート)、ポリ (エチレンナフタレート)、ポリ (ブチレンナフタレート) またはポリ (シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート) から選択される。

## 【 0 0 5 6 】

好ましくは、TPV (4) において、ジオルガノポリシロキサン (I') は、本質的にジメチルシロキサン単位およびメチルビニルシロキサン単位からなる共重合体または本質的にジメチルシロキサン単位およびメチルヘキセニルシロキサン単位からなる共重合体から選択されるゴムであり、そして前記強化フィラー (I'') は溶融シリカである。

## 【 0 0 5 7 】

好ましくは、TPV (4) において、グリシジルエステル相溶化剤 (J) は、1 つまたは複数のグリシジルエステルモノマーの繰り返し単位を含むグリシジルエステルポリマー



である。特に好ましくは、グリシジルエステルポリマーは、1つまたは複数のグリシジルエステルモノマーに由来する第1繰り返し単位および1つまたは複数のアルファ・オレフィンモノマーに由来する第2繰り返し単位を含む。より好ましくは、グリシジルエステルポリマーは、オレフィン・グリシジル(メタ)アクリレートポリマー、オレフィン・酢酸ビニル・グリシジル(メタ)アクリレートポリマーおよびオレフィン・グリシジル(メタ)アクリレート・アルキル(メタ)アクリレートポリマーから選択される。

#### 【0058】

好ましくは、TPV(4)において、有機ヒドリドケイ素構成材料(K)は、ケイ素に結合した0.5~1.7重量パーセントの水素を有し、そして25で2~500mPa・秒の粘度を有する、本質的にメチルヒドリドシロキサン単位からなるポリマーならびに本質的にジメチルシロキサン単位およびメチルヒドリドシロキサン単位からなる共重合体ポリマーからなる群から選択され、そして触媒(L)は二塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和錯体である。

10

#### 【0059】

好ましくは、TPV(4)において、前記シリコンエラストマー(I)対前記樹脂(H)の重量比は約40:60~約70:30である。

#### 【0060】

TPV(4)として好適なTPVの例は、米国特許公報(特許文献4)に記載されている。

#### 【0061】

20

(TPV(5)を含むかまたは本質的にTPV(5)からなる屈曲シール)

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、

20~70重量%の2つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物(M)、

2~60重量%の架橋アクリレートゴム、

0.5~20重量%のアイオノマー、ならびに

1~30重量%のエチレン、ブチルアクリレート(BA)およびグリシジルメタクリレート(GMA)の三元共重合体

を含むTPV(5)であって、

重量百分率が上記原料の合計を基準とするTPV(5)を含むか、またはTPV(5)から製造される。

30

#### 【0062】

好ましくは、TPV(5)において、混合物(M)は2つの構成材料(M1)および(M2)の混合物であってもよい。

#### 【0063】

(M1)は、コポリエーテル・エステルブロック共重合体エラストマーまたはコポリエステル・エステルブロック共重合体エラストマーなどのブロックコポリエステルエラストマーである。コポリエーテル・エステルエラストマーおよびコポリエステル・エステルエラストマーは、それらの記載が参照により本明細書に援用される、例えば、米国特許公報(特許文献5)、米国特許公報(特許文献6)および米国特許公報(特許文献7)に記載されている。好ましくは(M1)は、ポリ(ブチレンテレフタレート)およびポリ(テトラメチレングリコール)のブロック共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート)およびエチレンオキシドキャップドポリ(プロピレングリコール)のブロック共重合体、ならびにかかる共重合体の混合物から選択される。最も好ましくは(M1)はポリ(ブチレンテレフタレート)のセグメントとポリ(テトラメチレングリコール)のセグメントとのブロック共重合体である。好適なブロックコポリエステルエラストマーは、商品名ハイトレル(Hytrel)(登録商標)(本願特許出願人、米国ウィルミントン(Wilmington、USA))およびアーニッテル(Arnitel)(登録商標)(DSM、オランダ国(DSM、Netherlands))で販売されている。ブロックコポリエステルエラストマー(A1)は好ましくは、全体ポリマーブレンドに関して約5~約60重量%で存在する。

40

50



## 【 0 0 6 4 】

( M 2 ) はポリ ( ブチレンテレフタレート ) ( P B T ) である。好ましくは P B T は少なくとも約 7 5 0 0、最も好ましくは約 1 5 0 0 0 より大きい、好ましくは約 1 5 0 0 0 0 未満の数平均分子量を有する。約 2 5 0 0 0 の数平均分子量の P B T を使用することが特に好ましい。好適な P B T 構成材料は、商品名クラスチン ( C r a s t i n ) ( 登録商標 ) ( 本願特許出願人、米国ウィルミントン )、ポカン ( P o c a n ) ( 登録商標 ) ( ランクセス、独国 ( L a n x e s s , G e r m a n y ) ) およびアーナイト ( A r n i t e ) ( 登録商標 ) ( D S M、オランダ国 ) で販売されている。P B T は好ましくは、全体ポリマーブレンドに関して約 2 ~ 約 6 0 重量 % で存在する。

## 【 0 0 6 5 】

好ましくは T P V ( 5 ) でのゴムは、ポリ ( メタ ) アクリレートおよびエチレンとメチルアクリレートとの混合ポリマーから選択され、最も好ましくはそれはエチレンとメチルアクリレートとの混合ポリマーである。ゴムはフリーラジカル開始剤 ( 有機過酸化物などの ) および有機ジエン助剤で架橋される。好ましくはゴムは、エチレンおよび 6 3 重量 % のメチルアクリレートの共重合に由来する、エチレンとメチルアクリレートとの混合ポリマーである。好適なゴムは商品名パマック ( 登録商標 ) ( 本願特許出願人、米国ウィルミントン ) で販売されている。

## 【 0 0 6 6 】

T P V ( 5 ) での有機ジエン助剤は好ましくは、ジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N , N ' - m - フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、テトラメチレンジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどからなる群から選択される。好ましくは、有機ジエン助剤は、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、N , N ' - m - フェニレンジマレイミド、およびトリアリルイソシアヌレートから選択される。有機ジエン助剤は、ゴムを基準として、好ましくは約 0 . 5 ~ 6 重量 %、より好ましくは約 1 . 5 ~ 4 重量 % で存在する。

## 【 0 0 6 7 】

T P V ( 5 ) でのフリーラジカル開始剤は好ましくは有機過酸化物である。より好ましくは過酸化物は、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3、t - ブチルペルオキシベンゾエート、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキサン、ジクミルペルオキシド、  
- ビス ( t - ブチルペルオキシ ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサンなどからなる群から選択される。好ましいフリーラジカル開始剤は 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキサン、および t - ブチルペルオキシベンゾエートである。フリーラジカル開始剤は好ましくは、ゴムを基準として、約 0 . 5 ~ 3 重量 %、より好ましくは約 0 . 7 5 ~ 2 . 5 重量 % で存在する。

## 【 0 0 6 8 】

T P V ( 5 ) から製造された屈曲シールの別の好ましい実施形態では、架橋または架橋性ゴムは、架橋させることができる反応性化学基を持った少なくとも 1 つの他のモノマーと一緒にエチレンおよびメチルアクリレートの共重合体を含む。ジアミン架橋剤と架橋させることができるカルボキシレート基を持ったモノマーが特に好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

T P V ( 5 ) でのアイオノマーは好ましくは、エチレンおよびメタクリル酸のランダム共重合体 [ ポリ ( エチレン - コ - メタクリル酸 ) ] から選択される。酸部分はプロトン形であってもよいが、Na<sup>+</sup> および Zn<sup>++</sup> から選択される対イオンで、好ましくは Na<sup>+</sup> で、好ましくは約 1 0 ~ 1 0 0 モル %、より好ましくは約 2 5 ~ 8 0 モル %、特に好ましくは約 3 0 ~ 7 0 モル % 中和されている。特に好ましいアイオノマーは 5 0 ~ 9 5 重量 % のエチレン、5 ~ 1 5 重量 % のアクリル酸またはメタクリル酸、ならびに 0 ~ 3 5 重量 % のメチルアクリレート、イソ - ブチルアクリレートおよび n - ブチルアクリレートの少な

10

20

30

40

50



くとも1つから選択される部分を含み、酸基は、ナトリウムおよび亜鉛から選択される少なくとも1つの金属イオン、好ましくはナトリウムの対イオンで30～70%中和されている。好適なアイオノマーは商品名サーリン(Surlyn)(登録商標)(本願特許出願人、米国ウィルミントン)で購入されてもよい。

#### 【0070】

TPV(5)での三元共重合体は好ましくは、エチレン、ブチルアクリレート(BA)およびグリシジルメタクリレート(GMA)の三元共重合体であって、3成分が次の重量百分率またはほぼ次の百分率:エチレン50～98重量%、BA1～40重量%、およびGMA1～15重量%で存在する三元共重合体から選択される。次の組成:エチレン55～88重量%、BA10～35重量%、およびGMA2～10重量%を有する三元共重合体が特に好ましい。好適な三元共重合体は商品名エルバロイ(Elvaloy)(登録商標)(本願特許出願人、米国ウィルミントン)で購入されてもよい。

10

#### 【0071】

特に好ましくは、本発明の屈曲シールは次の組成;

ポリ(ブチレンテレフタレート)およびポリ(テトラメチレングリコール)のブロック共重合体から選択される、約12～約55重量%のコポリエーテル-エステルブロック共重合体エラストマー、

約2～約50重量%のPBT、

フリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤で動的架橋された、約2～約45重量%のエチレンとメチルアクリレートとの混合ポリマー、

20

50～95重量%(好ましくは60～85重量%)のエチレン、5～15重量%(好ましくは7～13重量%)のアクリル酸またはメタクリル酸、および0～35重量%(好ましくは10～25重量%)のn-ブチルアクリレートのランダム共重合体であって、酸部分がNa<sup>+</sup>およびZn<sup>++</sup>から選択される対イオン、より好ましくはNa<sup>+</sup>で約25～85モル%、より好ましくは約30～70モル%中和されているランダム共重合体から選択される約0.5～約12重量%のアイオノマー、ならびに

50～98重量%のエチレン、1～40重量%のn-ブチルアクリレート、および1～15重量%のグリシジルメタクリレートの約1～約25重量%の三元共重合体を有するTPV(5)であって、

コポリエーテル-エステルブロック共重合体エラストマーおよびPBTの合計が約45～約65重量%であるTPV(5)から製造される。

30

#### 【0072】

(TPV(6))を含むかまたは本質的にTPV(6)からなる屈曲シール)

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、

20～80重量%の2つ以上のポリアルキレンフタレートの混合物(M)、

2～60重量%の架橋アクリレートゴム、

0～20重量%のアイオノマー、ならびに

0～30重量%のエチレン、ブチルアクリレート(BA)およびグリシジルメタクリレート(GMA)の三元共重合体

を含むTPV(6)であって、

40

重量百分率が上記原料の合計を基準とするTPV(6)を含むか、または本質的にTPV(6)からなる。

#### 【0073】

TPV(6)のための好ましい成分は、TPV(5)について上に記載されたようなものである。

#### 【0074】

(TPV(1)～(6)の混合物を含む屈曲シール)

(1)～(6)として上にリストされたTPVは任意の割合で混合されてもよい。特に好ましい混合物は、TPV(1)および(5)、TPV(1)および(6)、TPV(1)、(5)および(6)、ならびにTPV(2)および(3)である。

50



## 【 0 0 7 5 】

( 本発明のシールの好ましい実施形態 )

本発明の屈曲シールは、TPVで用いることができる任意のモールド成形、押出または造形技法で製造されてもよい。射出成形が特に好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、シーリング部品のTPVとは異なるポリマーから製造された別の熱可塑性部品で「オーバーモールド」される。このようにして二部材成形品が製造される。例えば、非エラストメリックまたはより少ないエラストメリックポリマーの構造用部品は、TPVの固定屈曲シールから製造されたシーリング部品で一体的に成形され(「オーバーモールドされ」)得る。かかるオーバーモールド部品で、他の熱可塑性部品が構造機能を果たすべきである場合、それはTPV屈曲シール部品のそれより大きい弾性率を有することが好ましい。非エラストメリックまたはより少ないエラストメリック熱可塑性樹脂は、例えば、ナイロン、ポリアセタール、LCP、PET、PBT、PCT、コポリエーテルエステルブロック共重合体エラストマー、ポリカーボネート、ABS、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン(ポリプロピレンおよびポリエチレンなどの)、およびこれらの混合物を含んでもよいしまたはそれらから選択されてもよい。非エラストメリックまたはより少ないエラストメリック熱可塑性樹脂は、モールドを部分的に満たすように、すなわち、モールドにゲートを置くことによって、モールドへ射出される。その後直ちに、TPVがモールドの満たされていない部分を満たすために射出される(TPVを2番目に射出することが好ましいが、これらの工程は逆にすることもできる)。このようにして屈曲シーリング部材が、より少ないエラストメリック構造ポリマーと一体成形されている一体部品が形成される。

## 【 0 0 7 7 】

かかるオーバーモールドされた二部材部品では、第1ポリマー材料およびTPV構成材料は2つの構成材料間の接合が最大にされるように化学的に相溶性であることが好ましい。例えば、TPV(1)は、PET、PBT、PCTおよびLCP、ならびにコポリエーテルエステルなどのポリエステルとうまくペアになる。TPV(2)およびTPV(3)はポリアミドとうまくペアになる。TPV(4)、TPV(5)およびTPV(6)は、PET、PBT、PCTおよびLCP、ならびにコポリエーテルエステルなどのポリエステルとうまくペアになる。

## 【 0 0 7 8 】

屈曲シールの例は、例えば、米国特許公報(特許文献8)、米国特許公報(特許文献9)および(特許文献10)に開示されている。

## 【 0 0 7 9 】

好ましい実施形態では、本発明の屈曲シールは、耐熱性および/または耐油性が必要とされる任意の環境で、特に内燃機関エンジン、より具体的には自動車産業で、特にボンネットの中でおよび自動車のエンジンでおよびエンジン周りで使用される。

## 【 0 0 8 0 】

かかるシールを使用することができる場合の例には、空気取入口システム、エンジン冷却システム、パワーステアリングシステム、排気システム、燃料システム、エアコンシステム、油システム、ブレーキシステム、圧縮空気システム、電気システム(例えば、自動車システムセンサー)、真空システムおよび油圧システムにおいて挙げることができる。

## 【 0 0 8 1 】

図2A、2Bおよび2Cは屈曲シール(10)の幾つかの例を示す。数字(2)はシーリング面を示す。

## 【 0 0 8 2 】

リップシールの概略図は図3に示される。好ましい実施形態では、垂直線とリップ(1)との間の角度「アルファ」は約30°~約60°、より好ましくは約40°~約50°、特に好ましくは約45°である。45°角度はシール力を最適化する。

## 【 0 0 8 3 】



好ましい実施形態では、ボス(3)がシール(10)に追加される。これの一例は図4に示される。図4に示される好ましい実施形態によれば、ボス(3)は最大シール変形を制限し、それによってシーリング面(2)がシールに適用されるときに材料上での塑性歪みを減らす。

【0084】

図5に示される、追加の好ましい実施形態では、ボス(3)は、それにシール(1)が成形されているまたは貼り付けられている堅い部品上に存在してもよく、こうして面(2)がシールに適用されるときに歪みをシール上に限定する。シーリング力は大きい下向き矢印で示される。

【0085】

図6に示される、別の好ましい実施形態では、ボス(3)はシーリング面(2)上に存在してもよい。シーリング力は大きい下向き矢印で示される。

【実施例】

【0086】

試験片をTPVで作り、圧縮シールのような圧縮力と比べて、屈曲シールのような屈曲力にかけたときのTPVの改良された挙動を実証するために次の試験にかけた。

【0087】

圧縮試験はASTM(米国材料試験協会)D 395-B-2に従った。一般原理を図7(A)に示す。TPVのサンプルを、プレートから直径26×厚さ2mmのディスクヘダイ切断した。これらのディスクの3つを6mmの全体厚さのために積み重ねた。力(F)をサンプルに加えて厚さを25%だけ減少させた。必要とされる力は初期シーリング力であった。サンプルを圧力下に150で50時間維持した。時間と共に、厚さの25%低減を維持するために必要とされる力は減少した。50時間の終わりに、力(F)を書き留めた。保持力を初期力の百分率として記録した。2つの商業的に入手可能なTPV:デュポン(DuPont)<sup>TM</sup>ETPV 90A01HSおよびデュポン<sup>TM</sup>ETPV 60A01HSLを試験した。150で50時間後に、保持力は、それぞれ、初期力の15%および19%であった。

【0088】

屈曲試験は次の通り行った:試験の一般原理を図7(B)に示す。サンプルは、寸法80×10×2mmを有するTPVのストリップであった。これらのストリップの2つを積み重ねて、4mmの全体厚さを与えた。スパン[図7(B)でのs]は50mmであった。横力(F)を、10mm屈曲(偏位)が到達されるまでサンプルに加えた。必要とされる力は初期シーリング力であった。屈曲を150で50時間維持した。50時間の終わりに、力(F)を書き留めた。保持力を初期力の百分率として記録した。2つの商業的に入手可能なTPV:デュポン<sup>TM</sup>ETPV 90A01HSおよびデュポン<sup>TM</sup>ETPV 60A01HSLを試験した。150で50時間後に、保持屈曲力は、それぞれ、初期力の59%および78%であった。

【0089】

これらの結果を、150で50時間後の保持シーリング力を示す図8で棒グラフとして図解する。縦線で満たされた棒は、デュポン<sup>TM</sup>ETPV 90A01HSについての圧縮試験(15%)に関して保持シーリング力を示し、それは屈曲試験(59%)下で同じ材料についての保持シーリング力を示す斑点で満たされた棒と比較することができる。波線で満たされた棒は、圧縮試験(19%)に関してデュポン<sup>TM</sup>ETPV 60A01HSLについての保持シーリング力を示し、それは屈曲試験(78%)下で同じ材料についての保持力を示す平行線模様(またはチェック)で満たされた棒と比較することができる。明らかに保持シーリング力は屈曲力下で両TPVについて著しく高い。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1A】屈曲シールの一般原理を例示する。

【図1B】屈曲シールの一般原理を例示する。

10

20

30

40

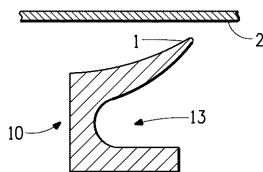
50



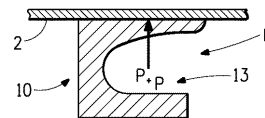
- 【図 1 C】 屈曲シールの一般原理を例示する。
- 【図 2 A】 本発明による屈曲シールの例を示す。
- 【図 2 B】 本発明による屈曲シールの例を示す。
- 【図 2 C】 本発明による屈曲シールの例を示す。
- 【図 3】 垂直からの角度アルファを示す、リップシールの概略図を示す。
- 【図 4】 ボスを有するリップシールの概略図を示す。
- 【図 5】 シールが貼り付けられる部品上に存在するボスがシールの変形を画定するリップシール配置の概略図を示す。
- 【図 6】 シーリング面上に存在するボスがシールの変形を画定するリップシール配置の概略図を示す。
- 【図 7 A】 圧縮試験 7 A の原理を図式的に示す。
- 【図 7 B】 屈曲試験 7 B の原理を図式的に示す。
- 【図 8】 2 つの商業的に入手可能な T P V の圧縮および屈曲に関して、1 5 0 で 5 0 時間後の保持力を示す。縦線：デュポン<sup>TM</sup> E T P V 9 0 A 0 1 H S についての圧縮試験；波線：デュポン<sup>TM</sup> E T P V 6 0 A 0 1 H S L についての圧縮試験；斑点：デュポン<sup>TM</sup> E T P V 9 0 A 0 1 H S についての屈曲試験；デュポン<sup>TM</sup> E T P V 6 0 A 0 1 H S L についての屈曲試験。

10

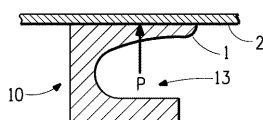
【図 1 A】



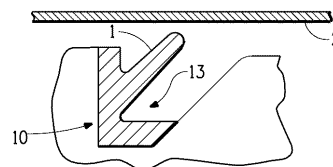
【図 1 C】



【図 1 B】

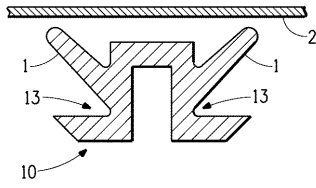


【図 2 A】

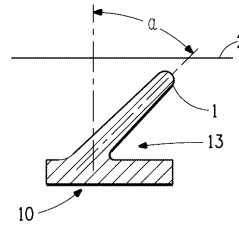




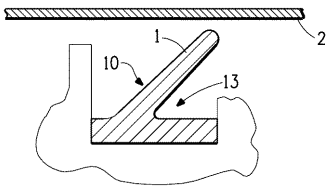
【図 2 B】



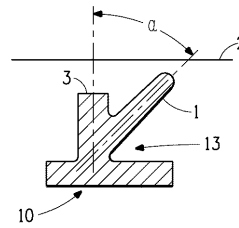
【図 3】



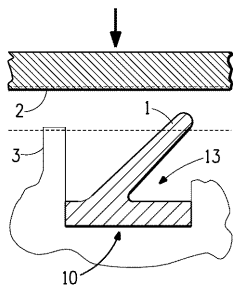
【図 2 C】



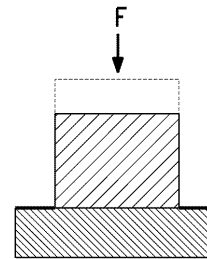
【図 4】



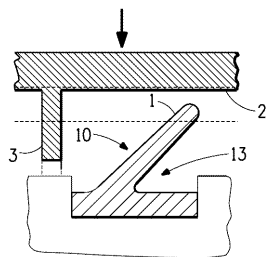
【図 5】



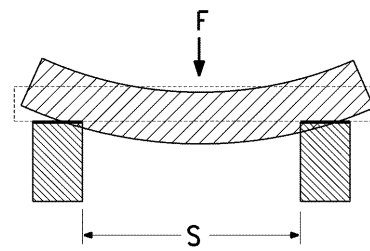
【図 7 A】



【図 6】

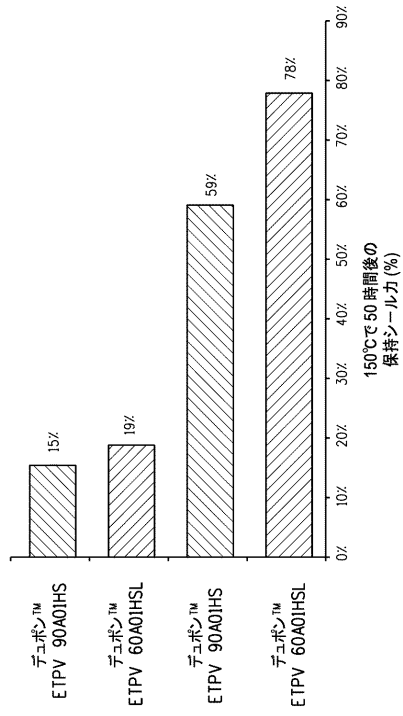


【図 7 B】



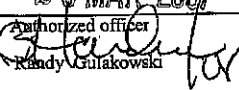


【図 8】





## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/US06/12396		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC: <b>B32B 27/34( 2006.01),27/36( 2006.01)</b>  USPC: 428/474.4,447,480 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 428/474.4, 447, 480  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 2004/0115450 A1 (BENDLER et al) 17 June 2004 (17.06.2004), see entire reference.	1-20		
Y	US 4,096,207 A (SAXON et al) 20 June 1978 (20.06.1978), see entire document.	1-20		
A — T	US 2006/0186583 A1 (VAN MEERBEEK et al) 24 August 2006 (24.08.2006), see abstract, paragraph 74.	1-20		
Y	US 5,936,038 A (CORAN et al) 10 August 1999 (10.08.1999), see entire document.	1-20		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           * Special categories of cited documents:            "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier application or patent published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 23 February 2007 (23.02.2007)		Date of mailing of the international search report 20 MAR 2007		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer  Randy Gulakowski Telephone No. 571-272-1700		



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 オルバー イー・オッテルステッド

スイス シーエイチ - 1 2 3 6 カルティグニールート ドゥ モーリン - デ - ラ - ラッテ 1  
2 4 シー

(72)発明者 ティエリー ドニス

フランス エフ - 7 5 0 0 6 パリ リュー ドゥブイットレン 1

Fターム(参考) 4F206 AA24 AA45 AB03 AB04 AD05 AH13 JA07 JB22 JB28 JN12  
4H017 AA03 AA04 AB01 AB15 AB17 AC03 AC17 AD01