

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4597365号  
(P4597365)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 23/00	(2006.01)	CO8L 23/00
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05

請求項の数 10 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2000-534610 (P2000-534610)
(86) (22) 出願日	平成10年4月6日(1998.4.6)
(65) 公表番号	特表2002-505366 (P2002-505366A)
(43) 公表日	平成14年2月19日(2002.2.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US1998/006915
(87) 國際公開番号	W01999/045072
(87) 國際公開日	平成11年9月10日(1999.9.10)
審査請求日	平成16年12月14日(2004.12.14)
(31) 優先権主張番号	09/034,089
(32) 優先日	平成10年3月3日(1998.3.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	590001418 ダウ コーニング コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国、48686-0994 ミシガン州、ミッドランド、ウェスト サルズバーグ ロード 2200
(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 晃 100072040 弁理士 浅村 肇 100090701 弁理士 小堀 貞文 100102897 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性のシリコーンエラストマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

熱可塑性エラストマーの製造法であって、

(I) まず、次の：

(A) ポリオレフィン又はポリ(ブチレンテレフタレート)から選ばれる熱可塑性樹脂

(B) ビニル基またはヘキセニル基を一分子あたり平均少なくとも2個有し、可塑度が100~200であるジオルガノポリシロキサンであって、該ビニル基またはヘキセニル基は、ジオルガノポリシロキサン中に0.001~3重量%存在する、該ジオルガノポリシロキサン。

(C) 一分子あたり平均少なくとも2個のケイ素結合水素基を含んでいるオルガノヒドリドケイ素化合物、

(D) 強化用充填材、および

(E) ヒドロシリル化触媒

を混合し、この場合成分(C)および(E)は該ジオルガノポリシロキサン(B)を硬化させるのに十分な量で存在し；そして

(II) 該ジオルガノポリシロキサン(B)を動的に硬化させる、工程を含んで成り、

ここで、該ジオルガノポリシロキサン(B)の量は、引張強度または伸度から選ばれる該熱可塑性エラストマーの少なくとも一つの性質が、該ジオルガノポリシロキサンが硬化

10

20

されていない対応するブレンドのそれぞれの性質より少なくとも 25% 大きく、かつ該熱可塑性エラストマーが少なくとも 25% の伸度を有するそのような量であり、しかも、成分 (B) および (D) 100 重量部当たり 10 ~ 50 重量部の、該ジオルガノポリシロキサン (B) が含まれ、しかも、

充填材 (D) がヒュームドシリカであって、ジオルガノポリシロキサン (B) の 100 重量部につき 5 ~ 150 重量部のレベルで存在しており、

混合工程および動的硬化工程が不活性雰囲気下で行われる、  
上記の製造法。

【請求項 2】

ジオルガノポリシロキサン (B) が、ジメチルシロキサン単位とメチルビニルシロキサン単位より本質的に成るコポリマー又はジメチルシロキサン単位とメチルヘキセニルシロキサン単位より本質的に成るコポリマーから選ばれるガムである、請求項 1 に記載の方法。  
10

【請求項 3】

オルガノヒドリドケイ素成分 (C) が、ケイ素原子に結合した水素原子が 0.5 ~ 1.7 重量パーセントであり、そして 25 ~ 2 ~ 500 mPa · s の粘度を有する、ジメチルシロキサン単位とメチルヒドリドシロキサン単位より本質的に成るコポリマー、又はメチルヒドリドシロキサン単位より本質的に成るポリマーから選ばれる、請求項 1 または 2 に記載の方法。  
20

【請求項 4】

触媒 (E) が塩化第一白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和された錯体である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

熱可塑性樹脂 (A) が成分 (A) ~ (E) の総量の 25 ~ 60 重量パーセントを構成する、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂がポリプロピレン樹脂又はポリエチレン樹脂から選ばれる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂がポリ (ブチレンテレフタレート) 樹脂である、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の方法。  
30

【請求項 8】

混合工程および動的硬化工程が該樹脂の融点よりも高いが、200 よりは低い温度で行われる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

混合工程および動的硬化工程が該樹脂の融点よりも高いが、280 よりは低い温度で行われる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

混合工程および動的硬化工程が二軸スクリュー押出機中で行われる、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の方法。  
40

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、シリコーンガム (silicone gum) がポリオレフィンまたはポリ (ブチレンテレフタレート) から選ばれる熱可塑性樹脂中に分散され、その中に加硫されている熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

(発明の背景)

熱可塑性エラストマー類 (TPE 類) は、プラスチックとゴムの性質の両方を有する高分子物質である。それらはエラストマーの機械的性質を有するが、通常のゴムとは違って昇温  
50

下で再加工が可能である。この再加工性は、それが二次加工された成形品のリサイクルを可能にし、スクラップを相当減少させるので、化学的に架橋されたゴムを越えるTPE類の主要な利点である。

#### 【0003】

一般に、二つの主たるタイプの熱可塑性エラストマーが知られている。ブロックコポリマーの熱可塑性エラストマーは、周囲温度より高い融点またはガラス転移温度を有する可塑性の「ハード」セグメント、並びに室温より相当低いガラス転移温度または融点を有する高分子の「ソフト」セグメントを含む。これらの系において、ハードセグメントは凝集して明瞭なミクロ相を形成して、ソフト相の物理的架橋として作用し、それによって室温でゴムの特性が付与される。昇温下では、ハードセグメントが溶融または軟化して、そのコポリマーを普通の熱可塑性樹脂のように流動させ、加工できるようにする。

10

#### 【0004】

あるいはまた、エラストマー成分と熱可塑性樹脂とを均一に混合することによって、単純ブレンド(物理的ブレンド)と称される熱可塑性エラストマーを得ることができる。混合中にエラストマー成分も架橋される場合、この技術分野で熱可塑性加硫物(TPV)として知られる熱可塑性エラストマーが生ずる。TPVの架橋エラストマー相は昇温下では不溶性かつ非流動性であるから、TPV類は一般に改良された耐油性および耐溶剤性、さらには単純ブレンドに対して減少した圧縮永久歪を示す。

#### 【0005】

TPVは、典型的には、エラストマーと熱可塑性マトリックスとが混合され、そのエラストマーが混合過程で架橋剤および/または触媒の助けをかりて硬化される、動的加硫(dynamic vulcanization)として知られる方法で形成される。架橋エラストマー成分はシリコーンポリマーであることができ、一方熱可塑性成分は有機の非シリコーンポリマーであるある種のもの(即ち、熱可塑性シリコーン加硫物またはTPSiV)を含めて、多数のそのようなTPV類がこの技術分野で知られている。このような材料において、エラストマー成分はこれを色々な機構で硬化させることができるが、有機ペルオキシドのような非特異性の触媒の使用は、熱可塑性樹脂自体をも少なくとも一部硬化させることができ、その結果その組成物の再加工能が低下するか、または完全に損なわれる(即ち、それは最早熱可塑性エラストマーではなくなる)ことが明らかにされている。他のケースでは、ペルオキシドは熱可塑性樹脂の一部分解をもたらす可能性がある。これらの問題に取り組むために、オルガノヒドリドケイ素化合物のようなエラストマー特異性架橋剤を、アルケニル官能性エラストマーを硬化させるのに用いることができる。

20

#### 【0006】

アークルス(Arkles)は、米国特許第4,500,688号明細書において、500~100,000cSの粘度を有するビニル基含有シリコーン油が通常の熱可塑性樹脂中に分散されている半相互侵入網状構造物(semi-interpenetrating networks:IPN)を開示している。アークルスは比較的低シリコーンレベルのこれらIPNを例証しているに過ぎない。そのビニル基含有シリコーンは、溶融混合中に、熱可塑性樹脂中ににおいて、水素化ケイ素含有シリコーン成分を用いる鎖延長または架橋機構に従って加硫される。この開示は、その鎖延長法は、ビニル基含有シリコーンが2~4個のビニル基を有し、また水素化物含有シリコーンがビニル官能基の当量数の1~2倍の当量数を有するとき、熱可塑性の組成物をもたらすと述べている。他方、主として架橋反応を受けるシリコーンは、ビニル基含有シリコーンが2~30個のビニル基を有し、そして水素化物含有シリコーンがビニル官能基の当量数の2~10倍の当量数を有するときは、熱可塑性組成物をもたらす。挙げられている典型的な熱可塑性樹脂に、ポリアミド、ポリウレタン、スチレン系樹脂、ポリアセタールおよびポリカーボネートがある。この開示は、米国特許第4,714,739号明細書において、アークルスによって、不飽和基を含み、そして水素化物含有シリコーンを不飽和官能基を有する有機ポリマーと反応させることによって製造されるヒドリドシリコーンの使用を含むように拡張されている。アークルスは1~40重量パーセント(米国特許第4,714,739号明細書の場合、1~60%)の範囲のシリコーン油含有量を

30

40

50

開示しているけれども、これらの割合に関する臨界性に関しては、示唆するところが全くない。

#### 【 0 0 0 7 】

アドバンスド・エラストマー・システムズ社 (Advanced Elastomer Systems) に付与されたWO96/01291号明細書には、改良された耐油性と圧縮永久歪を有する熱可塑性エラストマーが開示される。これらの系は、硬化性のエラストマーコポリマーがこのコポリマーと混和性がない高分子キャリアー中に分散されている硬化したゴム濃厚物をまず形成することによって調製され、この場合その硬化性コポリマーは、この組み合わせが混合されている間に動的に加硫される。得られるゴム濃厚物は、順次、エンジニアリング熱可塑性樹脂とブレンドされて所望とされるTPEを与える。可能なエラストマー成分としてシリコーンゴムが開示されるが、そのようなシリコーンを利用している例は与えられていない。さらに、この刊行物は、その高分子キャリアーは硬化性コポリマーの硬化剤と反応してはならないことを明確に教示している。

#### 【 0 0 0 8 】

上記の刊行物は、マトリックスとしての色々な熱可塑性樹脂と、動的に加硫されるシリコーンエラストマーより成る分散相とを使用する組成物の製造を開示しているけれども、これらの文献も、出願人が知るいかなる技術も、ある種特定の熱可塑性樹脂だけがその分散したシリコーン成分の硬化から利益を受けることを教示していない。即ち、TPSiVの、そのTPSiVに対応する、熱可塑性樹脂と未硬化シリコーンとの単純ブレンドに対する機械的性質における改善は、ある種特定の熱可塑性樹脂だけに生ずるものであるとの指摘はない。このことは、勿論、加硫法とその加硫に必要とされる硬化剤は両方に対して複雑さを付け加えるものであり、そしてまた製造と加硫の経費は、それを使用しなくとも本質的に同じ機械的性質を得ることができるとするならば、多くの用途で避けられることになるから、商業的に極めて重要なものである。

#### 【 0 0 0 9 】

##### (発明の概要)

分散シリコーン相が熱可塑性樹脂中でヒドロシリル化 (hydrosilation) 機構で硬化される多くの従来法組成物は、そのエラストマーコポリマー成分の加硫から利益をほとんどまたは全く受けないことがここに発見された。例えば、ポリスチレン (PS) またはポリエチレンテレフタレート (PET) のような熱可塑性樹脂の特定の種に基づくこれらの組成物は、一般に、それぞれの熱可塑性樹脂と未硬化シリコーンポリマーとの対応する単純ブレンドの値とは本質的に違わない引張強度と伸度を示す。これら熱可塑性樹脂に基づく組成物は高シリコーン含有量では外観が貧弱なことが多く、また低い機械的強度と伸度を示す。これに対して、本発明の方法によれば、TPSiVをある種特定の熱可塑性樹脂とシリコーンガムから製造するときは、対応する単純ブレンドに対して引張強度と伸度に有意な増加が達成される。かくして、前記で引用したアークルスの教示とは違って、熱可塑性樹脂中に分散されるシリコーンポリマーは、均一性に乏しい組成物をもたらす低粘度シリコーン油ではなく、高分子量ガムでなければならない。さらに、TPSiVを製造するためにそのようなガムを本発明の特定の樹脂と組み合わせて使用するときでも、シリコーン含有量には臨界的範囲が存在し、その範囲で上記の改善された引張強度および伸度の性質が実現されることが見いだされた。その上、WO96/01291号明細書の教示とは反対に、本組成物の熱可塑性樹脂成分の多くは、以下において定義されるように、オルガノヒドリドケイ素化合物 (硬化剤) に対して反応性である。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明は、従って、熱可塑性エラストマーであって、

##### (I) 次の：

(A) ポリオレフィンおよびポリ (ブチレンテレフタレート) より成る群から選ばれる熱可塑性樹脂、  
(B) 可塑度が少なくとも 30 である、分子中に平均少なくとも 2 個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、

10

20

30

40

50

## 【0011】

(C) 分子中に平均少なくとも 2 個のケイ素結合水素基を含んでいるオルガノヒドリドケイ素化合物、

(D) 任意成分としての強化用充填材、および

(E) ヒドロシリル化触媒

を混合し、この場合成分 (C) および (E) はそのジオルガノポリシロキサン (B) を硬化させるのに十分な量で存在し；そして

## 【0012】

(II) 上記ジオルガノポリシロキサン (B) を動的に硬化させる工程を含んで成り、

10

## 【0013】

ここで、使用される上記ジオルガノポリシロキサン (B) の量は、引張強度または伸度から選ばれる熱可塑性エラストマーの少なくとも一つの性質が、そのジオルガノポリシロキサンが硬化されていない対応する単純ブレンドのそれぞれの性質よりも少なくとも 25% 大きく、かつ上記熱可塑性エラストマーが少なくとも 25% の伸度を有するそのような量である、

方法によって製造される上記の熱可塑性エラストマーに関する。

## 【0014】

(発明の詳しい説明)

本発明の成分 (A) は、室温 (RT) よりも高い融点 ( $T_m$ ) を有するポリオレフィン樹脂またはポリ (ブチレンテレフタレート) 樹脂から選ばれる熱可塑性樹脂、または 2 種以上のそのような樹脂のブレンドである。この成分は架橋されないポリマーまたはコポリマーであって、それは標準の周囲条件下では個体であるが、その融点よりも高い温度に加熱されると、剪断応力を適用すると容易に流動 (即ち、溶融流動) するものである。

20

## 【0015】

ポリオレフィン樹脂は、オレフィンのホモポリマー、並びに 1 種以上のオレフィン相互の、および / またはそれらオレフィンと共重合可能な、約 40 モルパーセントまでの 1 種以上のモノマーとの共重合体 (interpolymer) から選ぶことができる。適したポリオレフィンの例に、とりわけ、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、イソブチレン、ヘキセン、1,4-メチルペンテン - 1、ペンテン - 1、オクテン - 1、ノネン - 1 およびデセン - 1 のホモポリマーがある。これらのポリオレフィンは、この技術分野でよく知られているように、ペルオキシド系触媒、チーグラー - ナッタ触媒またはメタロセン触媒を用いて製造することができる。2 種以上の上記オレフィンのコポリマーも成分 (A) として使用することができるが、それらはまた、例えばビニル化合物若しくはジエン化合物、またはオレフィンと共重合することができる他のそのような化合物と共重合させることもできる。

30

## 【0016】

適したコポリマーの特定の例は、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - ブテン - 1 コポリマー、エチレン - ヘキセン - 1 コポリマー、エチレン - オクテン - 1 コポリマー、エチレン - ブテン - 1 コポリマー、およびエチレンと 2 種以上の上記オレフィンとの共重合体のようなエチレン系コポリマーである。

40

## 【0017】

ポリオレフィンは、また、上記ホモポリマーまたはコポリマーの 2 種以上のブレンドであつてもよい。例えば、このブレンドは上記系の 1 種と次のものの 1 種以上との均一な混合物であることができる：とりわけ、ポリプロピレン、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブテン - 1、並びにエチレン - アクリル酸コポリマー、エチレン / アクリル酸コポリマー、エチレン / メチルアクリレートコポリマー、エチレン / エチルアクリレートコポリマー、エチレン / 酢酸ビニルコポリマー、エチレン / アクリル酸 / エチルアクリレートターポリマーおよびエチレン / アクリル酸 / 酢酸ビニルターポリマーのような極性モノマー含有オレフィンコポリマー。

## 【0018】

50

好ましいポリオレフィンに、低圧法による実質的に線状のエチレンホモポリマー、およびエチレンと3~10個の炭素原子を有するアルファ-オレフィンとの共重合体のようなポリエチレン(PE)系ポリマーがある。そのような共重合体は、この技術分野で線状低密度ポリエチレン(LLDPE)として知られている。これらの系は、好ましくは約0.85~0.97g/cc、さらに好ましくは0.875~0.930g/ccの密度と約60,000~約1,000,000の重量平均分子量を有する。

【0019】

他の好ましいポリオレフィンに、アタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチックPPを含めてPP樹脂がある。これらは、典型的には、プロピレンのホモポリマーまたはプロピレンと少割合のエチレンとのコポリマーである。このようなPP系はプロピレン単位とランダムに重合されたエチレンを含んでいてもよいし、或いは多数のエチレン単位がブロックコポリマーを形成するように結合されていてもよい。

10

【0020】

本発明のポリ(ブチレンテレフタレート)(PBT)樹脂は、1,4-ブタンジオールとテレフタル酸との間の縮合反応で製造されるポリマーである。これらの反応体は、結晶化度、透明性、その他の各種特性を変えるために他のグリコールまたはポリオールと共に重合することもできる。例えば、1,4-ブタンジオールとテレフタル酸とは、この技術分野で知られているように、少量のネオペンチルグリコールまたはトリメチロールプロパンと共に重合することができる。他の系に、ポリ(テトラメチレンオキシド)およびポリ(エチレンオキシド)のようなPBTとポリアルキレングリコールとのブロックコポリマーがある。PBT樹脂は、また、ポリカーボネートおよびポリエステルのような他の熱可塑性樹脂とブレンドして、成分(A)としての使用に適したアロイを形成することもできる。

20

【0021】

上記のポリマーおよびコポリマーはこの技術分野で周知であり、従ってその更なる説明は不用であると考えられる。

【0022】

熱可塑性エラストマーを上記の樹脂から下記で説明される本発明の方法に従って製造すると、それらは一般に良好な外観を有し、しかもジオルガノポリシロキサンが硬化されていない対応する単純ブレンドよりも25%大きい引張強度および/または伸度を有する。これに対して、ポリスチレン(PS)およびポリエチレンテレフタレート(PET)のようなある種特定の他の樹脂をジオルガノポリシロキサンおよびその硬化剤と配合し、そしてそのジオルガノポリシロキサンを下記の方法に従って動的に加硫するときは、得られる熱可塑性エラストマーは一体性がほとんどなく、引張強度が低く、また伸度も小さく、一般に単純ブレンドに匹敵するものとなる。

30

【0023】

ジオルガノポリシロキサン(B)は、その分子中に炭素原子2~20個のアルケニル基を少なくとも2個含む高稠度(ガム)のポリマーまたはコポリマーである。そのアルケニル基として、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニルおよびデセニルが特に例示される。このアルケニル官能基の位置は格別重要な訳ではなく、それは分子鎖末端、分子鎖上の非末端位置またはその両位置に結合されていることができる。アルケニル基はビニル基またはヘキセニル基であること、およびこの基はそのジオルガノポリシロキサンガムの中に0.001~3重量パーセント、好ましくは0.01~1重量パーセントのレベルで存在することが好ましい。

40

【0024】

成分(B)中の残りの(即ち、非アルケニル)ケイ素結合有機基は、脂肪族不飽和を含まない炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基から独立に選ばれる。これらの基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシルのような1~20個の炭素原子を有するアルキル基；シクロヘキシルおよびシクロヘプチルのようなシクロアルキル基；フェニル、トリルおよびキシリルのような6~12個の炭素原子を有するアリール基；ベンジルおよびフェネチルのような7~20個の炭素原子を有するアラルキル基；並びに

50

3, 3, 3-トリフルオロプロピルおよびクロロメチルのような1~20個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基が特に例示される。これらの基はジオルガノポリシロキサンガム(B)が室温より低いガラス温度(または融点)を有し、従ってそのガムがエラストマーとなるように選ばれることは勿論了解されるだろう。メチル基が成分(B)中の非不飽和ケイ素結合有機基の少なくとも85モルパーセントを構成するのが好ましく、少なくとも90モルパーセントを構成するのがさらに好ましい。

【0025】

かくして、ポリジオルガノシロキサン(B)はそのような有機基を含んでいるホモポリマー、コポリマーまたはターポリマーであることができる。例を挙げると、とりわけ、ジメチルシロキシ単位とフェニルメチルシロキシ単位を含んで成るガム；ジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位を含んで成るガム；およびジメチルシロキシ単位と、ジフェニルシロキシ単位と、フェニルメチルシロキシ単位を含んで成るガムがある。その分子構造も格別重要な訳ではなく、直鎖構造と一部分枝した直鎖構造が例として挙げられるが、線状構造が好ましい。

10

【0026】

オルガノポリシロキサン(B)の特定の例に次のものがある：ジメチルシロキサン単位とメチルヘキセニルシロキサン単位より本質的に成るコポリマー；トリメチルシロキシ末端封鎖基付きジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；トリメチルシロキシ末端封鎖基付きメチルフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；ジメチルビニルシロキシ末端封鎖基付きジメチルポリシロキサン；ジメチルビニルシロキシ末端封鎖基付きジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；ジメチルビニルシロキシ末端封鎖基付きメチルフェニルポリシロキサン；ジメチルビニルシロキシ末端封鎖基付きメチルフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；および少なくとも1個の末端基がジメチルヒドロキシシロキシ基である同様のコポリマー。低温用途に好ましい系に、メチルフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマーおよびジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー、特にジメチルシロキサン単位のモル含有量が約93%である同コポリマーがある。

20

【0027】

成分(B)も2種以上のオルガノポリシロキサンの組み合わせより成ることができる。成分(B)は、分子の各末端がビニル基で終わっているポリジメチルシロキサンホモポリマーであるか、またはその主鎖に沿って少なくとも1個のビニル基も含んでいるそのようなホモポリマーであるのが最も好ましい。

30

【0028】

本発明の目的に対し、ジオルガノポリシロキサンガムの分子量は、アメリカ材料試験協会(ASTM)試験法926で測定して少なくとも約30のウイリアムス可塑度数(Williams plasticity number)を与えるのに十分な分子量である。本発明で用いられる可塑度数は、49ニュートンの圧縮荷重に25で3分間付された後の、容積2cm<sup>3</sup>、高さ10mmの円柱状試験体のミリメートルで表した厚さ×100と定義される。この成分の可塑度が前記で引用したアーケルスにより用いられた低粘度流体シロキサンの場合のように約30未満であるときは、本発明の方法による動的加硫で製造されるTPSiV類が示す均一性は、高シリコーン含有量(例えば、30~70重量パーセント)では本質的にシリコーンだけの領域と本質的に熱可塑性樹脂だけの領域が存在するほど貧弱で、従ってそのブレンドは弱く、かつ碎けやすい。成分(B)の可塑度には絶対上限は存在しないけれども、常用の混合装置での加工性についての実際上の考慮点がこの値を一般に制限する。好ましくは、その可塑度数は約100~200であるべきであり、約120~185が最も好ましい。

40

【0029】

高稠度の不飽和基含有ポリジオルガノシロキサンを製造する方法は周知であって、それらを本明細書で詳細に議論する必要はない。例えば、アルケニル官能性ポリマーの典型的な製造法は、環状および/または線状のジオルガノポリシロキサンを、同様のアルケニル官

50

能性種の存在下で、塩基触媒の作用により平衡化することを含んで成る。

【0030】

オルガノヒドリドケイ素化合物( C )は、本発明組成物のジオルガノポリシロキサン( B )の架橋剤( 硬化剤 )であって、それは各分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含むが、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも約0.2重量パーセント、好ましくは0.2~2重量パーセント、最も好ましくは0.5~1.7重量パーセント有するオルガノポリシロキサンである。当業者であれば、勿論、成分( B )か成分( C )のいずれかまたはその両者は、ジオルガノポリシロキサン( B )が硬化されるべきならば、2より大きい官能価を有しなければならない( 即ち、これら官能価の和は平均で4より大でなければならない )ことは認められるだろう。成分( C )中のケイ素結合水素原子の位置は格別重要な訳ではなく、その水素原子は分子鎖の末端、分子鎖に沿った非末端位置またはその両位置に結合されていることができる。成分( C )のケイ素原子に結合した有機基は、ジオルガノシロキサン( B )の好ましい態様を含めて、そのジオルガノシロキサン( B )に関連して上記で説明した炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基の全てから独立に選ばれる。成分( C )の分子構造も格別重要な訳ではなく、直鎖、一部分枝した直鎖、分枝鎖、環状鎖の各構造および網状構造が例として挙げられるが、線状のポリマーまたはコポリマーが好ましい。この成分はジオルガノポリシロキサン( B )と相溶性であるべきである( 即ち、そのことが成分( B )を硬化させる際に有効である )。

【0031】

成分( C )の例として次のものが挙げられる :

$\text{PhSi(OSiMe}_2\text{H})_3$ ののような低分子量シロキサン ;

トリメチルシロキシ末端封鎖基付きメチルヒドリドポリシロキサン ;

トリメチルシロキシ末端封鎖基付きジメチルシロキサン - メチルヒドリドシロキサンコポリマー ;

【0032】

ジメチルヒドリドシロキシ末端封鎖基付きジメチルポリシロキサン ;

ジメチル水素シロキシ末端封鎖基付きメチル水素ポリシロキサン ;

ジメチルヒドリドシロキシ末端封鎖基付きジメチルシロキサン - メチルヒドリドシロキサンコポリマー ;

環状メチル水素ポリシロキサン ;

【0033】

環状ジメチルシロキサン - メチルヒドリドシロキサンコポリマー ;

テトラキス( ジメチル水素シロキシ )シラン ;

$(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位より構成されるシリコーン樹脂 ; および

$(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位より構成されるシリコーン樹脂

【0034】

但し、上記の式におけるMeおよびPhは、ここ以降メチル基およびフェニル基をそれぞれ意味する。

【0035】

特に好ましいオルガノヒドリドケイ素化合物は、末端が $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ か $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ のいずれかで終わっている $\text{RHSiO}$ 単位( 式中、Rは1~20個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基またはトリフルオロプロピル基、好ましくはメチル基から独立に選ばれる )を有するポリマーまたはコポリマーである。また、成分( C )の粘度は2.5において約0.5~1.000mPa·s、好ましくは2~500mPa·sであるのが好ましい。さらに、この成分はケイ素原子に結合した水素原子を0.5~1.7重量パーセント有しているのが好ましい。成分( C )は、ケイ素原子に結合した水素原子が0.5~1.7パーセントで、粘度が2.5において2~500mPa·sである、メチルヒドリドシロキサン単位より本質的に成るポリマーまたはジメチルシロキサン単位とメチルヒドリドシロキサン単位より本質的

10

20

30

40

50

に成るコポリマーから選ばれるのが極めて好ましい。このような極めて好ましい系は、トリメチルシロキシ基またはジメチルヒドリドシロキシ基から選ばれる末端基を有すると理解される。

【 0 0 3 6 】

成分 ( C ) は、また、上記系の 2 種以上の組み合わせであってもよい。このオルガノヒドリドケイ素化合物 ( C ) は、その中の SiH の成分 ( B ) 中の Si - アルケニルに対するモル比が 1 より大、好ましくは約 50 より小、さらに好ましくは 3 ~ 20 、最も好ましくは 6 ~ 12 となるようなレベルで使用される。

【 0 0 3 7 】

これらの SiH - 官能性物質はこの技術分野で周知であって、それらの多くは商業的に入手可能である。

10

【 0 0 3 8 】

本発明の組成物は強化用充填材 ( D ) を含んでいることも好ましく、これらの組成物はこの充填材を用いていないものに対して改善された機械的性質を有している。

場合によって加えられるこの成分はジオルガノポリシロキサン ( B ) を強化することが知られている任意の充填材であり、少なくとも約  $50 \text{ m}^2 / \text{グラム}$  の比表面積を有するヒュームド形態または沈降形態のシリカ、シリカエーロゲルおよび二酸化チタンのような微細な熱安定性の鉱物材料から選ばれるのが好ましい。ヒュームド形態のシリカが、 $450 \text{ m}^2 / \text{グラム}$  までであることができるその高表面積に基づいて好ましい強化用充填材であり、そして  $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  、最も好ましくは  $200 \sim 380 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有するヒュームドシリカが極めて好ましい。充填材 ( D ) が使用されるとき、それは成分 ( B ) の各 100 重量部につき 200 重量部まで、好ましくは 5 ~ 150 重量部、最も好ましくは 20 ~ 100 重量部のレベルで加えられる。

20

【 0 0 3 9 】

ヒュームドシリカ充填材を用いる場合、それは、シリコーンゴム技術分野で一般的に行われているように、その表面を疎水性にするように処理されるのが好ましい。これは、シリカをシラノール基またはシラノール基の加水分解性前駆体を含む液状有機ケイ素化合物と反応させることによって成し遂げることができる。シリコーンゴムの技術分野で抗クレープ剤 ( anti-creping agent ) または可塑剤とも称される充填材処理剤として使用することができる化合物に、低分子量の液状ヒドロキシ - またはアルコキシ末端基付きポリジオルガノシロキサン類、ヘキサオルガノジシロキサン類、シクロジメチルシラザン類およびヘキサオルガノジシラザン類がある。処理用化合物は、平均重合度 ( DP ) が 2 ~ 約 100 、さらに好ましくは約 2 ~ 約 10 であるオリゴマー性のヒドロキシ末端基付きジオルガノポリシロキサンであるのが好ましく、そしてそれはシリカ充填材の各 100 重量部につき約 5 ~ 50 重量部のレベルで使用される。成分 ( B ) が好ましいビニル官能性またはヘキセニル官能性ポリジメチルシロキサンである場合、この処理剤はヒドロキシ末端基付きポリジメチルシロキサンであるのが好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

ヒドロシリル化触媒 ( E ) は、本発明組成物中のジオルガノポリシロキサン ( B ) の硬化を促進する触媒である。このヒドロシリル化触媒として、白金ブラック、シリカ担持白金、炭素担持白金、クロロ白金酸、クロロ白金酸のアルコール溶液、白金 / オレフィン錯体、白金 / アルケニルシロキサン錯体、白金 / ベーター - ジケトン錯体、白金 / ホスフィド錯体等のような白金触媒；塩化ロジウムおよび塩化ロジウム / ジ ( n - プチル ) スルフィド錯体等のようなロジウム触媒；並びに炭素担持パラジウム、塩化パラジウム等のようなパラジウム触媒が例示される。成分 ( E ) は、クロロ白金酸；二塩化白金；四塩化白金；ウイリング ( Willing ) に付与された米国特許第 3,419,593 号明細書に従って製造される、クロロ白金酸と、ジメチルビニルシロキシ末端封鎖基付きポリジメチルシロキサンで希釈されているジビニルテトラメチルジシロキサンとを反応させることによって製造される白金錯体触媒；およびブラウン ( Brown ) 等に付与された米国特許第 5,175,325 号明細書に従って製造される、塩化第一白金とジビニルテトラメチルジシロキサ

40

50

ンとの中和された錯体のような白金系触媒であるのが好ましい。これらの米国特許をここで引用することによって本明細書に組み入れる。触媒( E )は塩化第一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のが最も好ましい。

#### 【 0 0 4 1 】

成分( E )は成分( B )と( C )との反応を促進し、それによってジオルガノポリシロキサンを硬化させるのに十分な触媒量で本発明の組成物に加えられる。例えば、触媒は、典型的には、熱可塑性エラストマー組成物の総重量基準で 100 万部当たり約 0.1 ~ 500 部( ppm )、好ましくは 0.25 ~ 50 ppm の金属原子を与えるように加えられる。

#### 【 0 0 4 2 】

上記の主成分( A ) ~ ( E )に加えて、少量( 即ち、総組成物の 50 重量パーセント未満 )の、所望によって加えられる添加剤( F )を本発明の TPSiV 組成物に添入することができる。この所望によって加えられる添加剤として、限定する訳ではないが、石英、炭酸カルシウムおよび珪藻土のような增量用充填材、酸化鉄および酸化チタンのような顔料、カーボンブラックおよび微粉碎金属のような導電性充填材、水和酸化第二セリウムのような熱安定剤、ハロゲン化炭化水素、アルミナ三水和物、水酸化マグネシウム、有機リン化合物および他の難燃剤( FR )のような難燃剤を例示することができる。これらの添加剤は、典型的には、動的硬化後の最終 TPSiV 組成物に加えられるが、それらは動的加硫機構を妨害しないと言う条件で、製造の任意の時点に加えることもできる。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明の方法によれば、熱可塑性エラストマーは、好ましくは、ジオルガノポリシロキサン( B )および場合によって加えられる成分( D )を熱可塑性樹脂( A )中に完全に分散させ、そしてオルガノヒドリドケイ素化合物( C )および触媒( E )を用いてそのジオルガノポリシロキサンを動的に加硫することによって製造される。混合は、密閉式ミキサーまたは二軸スクリュー押出機のような、上記成分を上記樹脂中に均一に分散させることができる任意の装置中で行われる。商業的製造には後者の二軸スクリュー押出機が好ましく、この場合その温度は、樹脂を分解させないように、実際上良好な混合を許容する程度の低い温度に保持されるのが好ましい。混合の順序は格別重要なわけではなく、例えば成分( B ) ~ ( D )を別個に導入し、そして動的加硫が始まる前に熱可塑性樹脂と混合することができる。しかし、成分( B ) ~ ( D )は、触媒( E )が加えられ、そして動的加硫が始まる前に熱可塑性樹脂( A )に十分に分散されるべきである。混合操作の最適の温度、混合時間および他の条件は、考えられている特定の樹脂および他の成分に依存するが、これらはこの技術分野の当業者が日常的な実験で決めるものである。

#### 【 0 0 4 4 】

一つの好ましい混合法では、熱可塑性樹脂( A )が、まず、密閉式ミキサー中で、この樹脂の融点よりも高い温度 ~ その融点よりも約 100 高い温度である制御された温度で溶融され、そして成分( B ) ~ ( D )のマスターブレンドが約 2 ~ 10 分間混合される。かくして、例えば、この範囲は、樹脂のそれぞれの融点から PP および PE では 200 まで、また PBT では 280 までである。このマスターブレンドは、ジオルガノポリシロキサン( B )をオルガノヒドリドケイ素化合物( C )、充填材( D )( 使用される場合 )、および成分( B )に対する任意成分としての抑制剤、安定剤、可塑剤または他の添加剤とを混合することにより調製することができ、その場合この混合は、例えば二本ロール機で室温において行われる。ガム、充填材および各種添加剤のそのような混合物は、シリコーンゴムの技術分野ではゴム基剤として知られるもので、硬化剤( C )はこれをその基剤中に含めてもよいし、或いは硬化直前に加えてもよい。低デュロメーター硬度( 即ち、より軟らかい )を有する熱可塑性エラストマーが望まれるときは、シリコーン基剤に、成分( B )および( D ) 100 重量部当たり約 10 ~ 50 重量部の、 25 において約 10,000 ~ 100,000 mPa·s の粘度を有するジオルガノポリシロキサン流体を含めることができる。マスターブレンドを導入すると、それにつれて組成物の粘度が上昇し、次いで横ばい状態になる。均一な分散物が得られたら、触媒( E )を加えると、混合が続けられるにつれて粘度が再び上昇し、次いで横ばい状態になり、そしてそのシリコーンガムが定常状

10

20

30

40

50

態の溶融粘度を再び確立するのに十分な時間、典型的には約1～30分間動的に加硫される。PBTの場合は、全ての混合と動的硬化を窒素のような不活性（即ち、非酸化性）雰囲気下で行うのが特に好ましい。

【0045】

もう一つの好ましい態様においては、上記のマスターブレンド（即ち、成分（B）、（D）、および場合によって（C））がミキサーに導入され、次いで熱可塑性樹脂が加えられ、そしてその系が上記のように動的に硬化される。

【0046】

もう一つの好ましい態様では、上記の混合が二軸スクリュー押出機中で行われるが、この場合樹脂（A）はホッパーを通して押出機に供給され、そして成分（B）～（E）がその押出機に導入され、その際触媒（E）は下流の最も遠い位置に別個に供給される。この方法の変法では、充填材が樹脂と共にホッパーを通して導入される。押出機の大きさは混合と硬化をワンパスで成し遂げるのに十分な大きさであるのが好ましい。

【0047】

前記のように、本発明の範囲内となるためには、TPSiVの引張強度若しくは伸度、またはその両者は、対応する単純ブレンドのそれより少なくとも25%大きくなければならない。本発明の更なる要件は、TPSiVが後記の試験法で測定して少なくとも25%の伸度を有すると言うことである。これに関連して、用語「単純ブレンド」は熱可塑性樹脂（A）、ジオルガノポリシロキサン（B）および使用される場合は充填材（D）の重量割合がTPSiV中の割合と同一であるが、硬化剤が用いられない（即ち、成分（C）か（E）のいずれか、またはその両者が省かれ、従ってガムは硬化されない）組成物を意味する。特定の組成物が上記の基準を満たすかどうかを決定するために、TPSiVの引張強度を、長さ25.4mm、幅3.2mmを有し、そして典型的な厚さが1～2mmであるダンベルについて、ASTM法D412に従って、50mm/分の伸張速度で測定する。3個のそのような試料を評価し、そして最大読み値を有する試料を引張強度値および伸度値の比較のために選ぶ。これらの値を、次に、単純ブレンド組成物から調製した最大引張強度を有する試料の対応する値と比較する。シリコーン成分のレベルが低すぎると、単純ブレンドを越える少なくとも25%の引張強度および/または伸度の改善は実現されず、少なくとも強度に関しては動的加硫に由来する利益はないことが観察された。この要件に整合するジオルガノポリシロキサンの範囲は、選択される特定の熱可塑性樹脂および他の成分に依存するが、成分（A）～（E）の総重量基準で約25～75%、さらに好ましくは25～60%の熱可塑性樹脂（A）を用いるのが好ましい。しかし、シリコーン含有量の上限は、そのレベルが高すぎると少なくとも一部架橋した組成物がもたらされるので、加工性を考慮することによって決められる。この限界が、TPSiVを成形および押し出しのような常用のプラスチック操作で容易に加工できるようにする成分（B）、および使用される場合は成分（D）の最大レベルである。こうして再加工された本発明の熱可塑性エラストマーは、典型的には、初期TPSiVの機械的性質とほぼ同じ機械的性質を有する。

【0048】

上記の方法で製造される熱可塑性エラストマーは、次いで、押出法、真空成形法、射出成形法、吹込成形法または圧縮成形法のような常用の方法で加工してプラスチック成形品を製造することができる。さらに、これらの組成物は機械的性質をほとんどまたは全く劣化させずに再加工（リサイクル）することができる。

【0049】

本発明の新規な熱可塑性エラストマーは、電線・ケーブルの絶縁、封止、自動車およびそのアプライアンス成形品、ベルトおよびホース、構造物用シール、瓶のクロージャーおよび一般的なゴム用途に使用することができる。

【0050】

（実施例）

次の実施例は、本発明の組成物および方法をさらに例証するために提示されるものであるが、これらを添付特許請求の範囲で明確に叙述される本発明を限定するものと解すべきで

10

20

30

40

50

はない。これらの実施例において、全ての部および百分率は、否定することが指摘されていない限りは、重量を基準とするものであり、また測定は全て 25 で得られたものである。

#### 【 0 0 5 1 】

##### 材料

実施例では、参照を容易にするためにアルファベット順に挙げられる次の材料が用いられた：

#### 【 0 0 5 2 】

BASE 1 は、後記で定義される PDMS 1 : 68.7 %、表面積約 250 m<sup>2</sup> / g のヒュームドシリカ 25.8 %、平均重合度 (DP) 約 4 のヒドロキシ末端基付きジオルガノポリシロキサン 5.4 % および炭酸アンモニウム 0.02 % から製造されたシリコーンゴム基剤である。

10

#### 【 0 0 5 3 】

BASE 2 は、PDMS 1 : 59.3 %、表面積約 250 m<sup>2</sup> / g のヒュームドシリカ 32.6 %、モル比 16 : 61 : 41 : 8 : 1 の  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$  単位、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  単位、 $\text{CH}_3\text{ViSiO}_{2/2}$  単位、 $\text{PhSiO}_{3/2}$  単位および  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  (式中の Vi はここ以降ビニル基を意味する) より本質的に成る樹脂 2.1 % および平均重合度 (DP) 約 4 のヒドロキシ末端基付きジオルガノポリシロキサン 5.9 % から製造されたシリコーン基剤である。

#### 【 0 0 5 4 】

BASE 3 は、平均重合度 (DP) 約 4 のヒドロキシ末端基付きポリジメチルシロキサン流体 4 %、PDMS 1 : 57 % および後記の SILICA 39 % より成るシリコーンゴム粉末である。この粉末は、ここに引用することによって取込まれる、ロメネスコ (Romenesko) 等に付与された米国特許第 5,391,594 号明細書に記載される方法により製造された。

20

#### 【 0 0 5 5 】

BASE 4 は、後記で定義される PDMS 1 : 76.6 %、表面積約 250 m<sup>2</sup> / g のヒュームドシリカ 17.6 %、平均重合度 (DP) 約 4 のヒドロキシ末端基付きジオルガノポリシロキサン 5.7 % および炭酸アンモニウム 0.02 % から製造されたシリコーンゴム基剤である。

#### 【 0 0 5 6 】

CAS はステアリン酸カルシウムである。

30

#### 【 0 0 5 7 】

CATALYST 1 は、1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの白金錯体 1.5 %；テトラメチルジビニルジシロキサン 5.0 %；ジメチルビニル末端基付きポリジメチルシロキサン 93 %；および 6 個以上のジメチルシロキサン単位を有するジメチルシクロポリシロキサン 0.5 % である。

#### 【 0 0 5 8 】

CATALYST 2 は、1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの白金錯体 0.62 %；テトラメチルジビニルジシロキサン 7.4 %；ジメチルビニル末端基付きポリジメチルシロキサン 92 %；および 6 個以上のジメチルシロキサン単位を有するジメチルシクロポリシロキサン 0.6 % である。

40

#### 【 0 0 5 9 】

EPDM は、オハイオ州 (OH)、アクロン (Akron) のポリサー社 (Polysar) が販売するエチレン-プロピレン-ジエンモノマーのターポリマー・ポリサー<sup>TM</sup> (Polysar<sup>TM</sup>) EPDM 585 である。

#### 【 0 0 6 0 】

HTA は、可塑度約 165 であるヒドロキシ末端基付きポリジメチルシロキサンガム 50 % とセリウム水和物 50 % とのブレンドである。

#### 【 0 0 6 1 】

PBT 1 は、融点 227 のポリ (ブチレンテレフタレート) 樹脂であって、アルドリッチ社 (Aldrich) ( ウィスコンシン州 [WI] 、ミルウォーキー [Milwaukee] ) によって販売

50

されている。

【0062】

PBT 2 は、 ニュー・ジャージー州 (NJ) 、 ブリッジポート (Bridgeport) の BASF 社が販売する、 融点 227 のポリ ( ブチレンテレフタレート ) 樹脂・ウルトラデュア <sup>TM</sup> ( UltraDur <sup>TM</sup> ) B4500 である。

【0063】

PDMS 1 は、  $Me_2SiO$  単位 99.6 重量 % 、  $MeViSiO$  単位 0.16 重量 % および  $Me_2ViSiO_{1/2}$  単位 0.17 重量 % より成るガムである。環状シロキサンのカリウム触媒の作用による平衡化で製造されたが、この場合その触媒は二酸化炭素で中和されている。このガムは可塑度が約 150 である。

10

【0064】

PDMS 2 は、 PDMS 1 と同様のガムであるが、二酸化炭素とシリルホスフェートとの両者で中和された。このガムの可塑度は約 150 である。

【0065】

PDMS 3 は、 粘度が約 60,000 mPa·s である、 線状のトリメチルシロキシ末端基付きポリジメチルシロキサン流体である。

【0066】

PDMS 4 は、 粘度が約 100 mPa·s である、 線状のトリメチルシロキシ末端基付きポリジメチルシロキサン流体である。

20

【0067】

PDMS 5 は、 粘度が約 2,000 mPa·s である、 線状のジメチルビニルシロキシ末端基付きポリジメチルシロキサン流体である。

【0068】

PE は メルトイインデックス 4 の低密度ポリエチレン (LDPE) 樹脂・5004IM であって、 ミシガン州 (MI) 、 ミッドランド (Midland) のダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co.) によって販売されている。

【0069】

PE 2 は、 ダウ・ケミカル社が商標名ダウレックス <sup>TM</sup> ( DOWLEX <sup>TM</sup> ) 2035 で販売する、 エチレンのオクテン系コポリマーである線状の低密度ポリエチレンである。

30

【0070】

PEROXIDE は、 デラウェア州 (DE) 、 ウィルミントン (Wilmington) のハーキュレス社 (Hercules) が販売するジクミルペルオキシド触媒・ダイ - カップ (Di-Cap : 登録商標) R である。

【0071】

PET は、 テキサス州 (TX) 、 ヒューストン (Houston) のシェル社 (Shell) が販売する、 品番 8006 のポリ ( エチレンテレフタレート ) 樹脂である。

【0072】

POE は、 ミシガン州、 ミッドランドのダウ・ケミカル社が販売する、 ポリオレフィンエラストマー・エンゲージ <sup>TM</sup> ( Engage <sup>TM</sup> ) 8401 である。

40

【0073】

PP は メルトイインデックス 35 、 融点 150 のポリプロピレン樹脂・エスコレン <sup>TM</sup> ( Escorene <sup>TM</sup> ) 3445 であって、 テキサス州、 ヒューストンのエクソン社 (Exxon) によって販売されている。

【0074】

PP 2 は、 メルトイインデックス 2.2 のアモコ <sup>TM</sup> ( Amoco <sup>TM</sup> ) 6284 · ポリプロピレン樹脂であって、 アモコ社 (Amoco) ( イリノイ州 [IL] 、 シカゴ [Chicago] ) によって販売されている。

【0075】

PS は、 ミシガン州、 ミッドランドのダウ・ケミカル社が販売する、 ガラス転移温度 95 のポリスチレン樹脂・スタイロン (Styron : 登録商標) 612 である。

50

## 【0076】

PTFEは、デラウェア州、威尔ミントンのE. I. DuPont社 (E. I. DuPont) が販売するポリテトラフルオロエチレン粉末・テフロン (TEFLON: 登録商標) 6 Cである。

## 【0077】

SEBSは、テキサス州、ヒューストンのシェル社が販売する、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー・クレイトン<sup>TM</sup> (Kraton<sup>TM</sup>) 1652である。

## 【0078】

SILICAは、表面積約250m<sup>2</sup>/gのヒュームドシリカ充填材であって、イリノイ州、ツスコラ (Tuscola) のキャボット社 (Cabot Corp.) によって商標名カブ-オ-シリ (Ca B-O-Si: 登録商標) MS-75で販売されている。

10

## 【0079】

STABは、チバ・ガイギー社 (Ciba-Geigy) (添加剤部 [Additives Division]、ニュー・ヨーク州 [NY]、ホーソーン [Hawthorne]) が販売する、テトラキス {メチレン (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナメート} メタンと記載される安定剤・イルガノックス<sup>TM</sup> (IRGANOX<sup>TM</sup>) 1010である。

## 【0080】

X-LINKER 1は、MeHSiO単位65.6%、Me<sub>2</sub>SiO単位32.3%およびMe<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位1.8%より本質的に成るSiH官能性架橋剤である。

## 【0081】

X-LINKER 2は、MeHSiO単位36.4%、Me<sub>2</sub>SiO単位23.6%およびMe<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位1.5%より本質的に成るSiH官能性架橋剤である。

20

## 【0082】

X-LINKER 3は、ケイ素結合水素の含有量が約1.6重量パーセントである液状のトリメチルシロキシ末端基付きポリメチル水素シロキサンより本質的に成るSiH官能性架橋剤である。

## 【0083】

X-LINKER 4は、30モル%の1-オクテンを、触媒としてH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を用いて、上記のX-LINKER 3により、約1.1重量パーセントのケイ素結合水素含有量を有する生成物を与えるようにシリル化することによって製造されたSiH官能性架橋剤である。

## 【0084】

30

## 試料の調製

本発明の熱可塑性エラストマーおよび比較例の製造は、シグマブレードを装備する60mLのハーケ (Haake) 密閉式ミキサー (指摘されるときは除く) 中で指示された時間と温度において行われた。典型的な手順では、熱可塑性樹脂を予熱された上記ミキサーに加え、約2~3分間溶融させた。ジオルガノポリシロキサンガム (即ち、シリコーン基剤) を加え、2~10分間混合し、そこで架橋剤と触媒を加え、そしてシリコーン成分の動的加硫を可能にするように、混合を一般に約50~100rpmのブレード速度で続けた。あるいはまた、上記基剤をまず加え、そして上記樹脂を硬化剤 (C) および触媒の添加前にその基剤と混合した。

## 【0085】

40

熱可塑性樹脂の反応性は、TPSiV類の製造に用いられた温度と同じ温度で同様の手順で測定された。この場合、樹脂を溶融し、X-KINKER 1を加え、そして定常状態のトルクが達成された後にCATALYST 2を加えた。各成分の正確な量を下記に示す。

## 【0086】

上記の手順に従って所定の熱可塑性エラストマーを製造した後、その組成物を指示された温度で約5~10分間圧縮成形し、そして加圧下で放冷して厚さ約1~2mmのスラブを与えた。これらのスラブを室温で少なくとも16時間貯蔵し、次いでASTM (アメリカ材料試験協会) ダイを用いて試験長25.4mm、試験幅3.2mmを有するダンベルに切断した。三つのそのような試料を、ASTM D412と同様の方法で、シンテク<sup>TM</sup> (Sintech<sup>TM</sup>) 機 (ノース・カロライナ州 [NC]、リサーチ・トライアングル・パーク [Research Triangle Park]) を用いて測定した。

50

e Park] のMTSシステムズ社 [MTS Systems Corp.] を用いて、試験速度 50 mm / 分で試験した。公称引張強度（即ち、初期断面積に基づく）および同破断伸度を、最大引張強度値を有する試料について報告した。ポリエチレン試料の場合、引張強度および伸度の平均値を三つのバー各々に基づいて計算したが、これらの値は最大値に近かった。幾つかの場合には、50%伸度におけるモジュラスも計算した（50%Mod.）。POE試料の場合、その引張試験速度は 500 mm / 分であった。

## 【0087】

デュロメーター硬度は、ショア A（軟質）かショア D（硬質）試験機（ニュー・ヨーク州 [NY]、ニュー・ヨーク [New York] のショア・インスツルメント・アンド・マニュファクチャリング社 [Shore Instrument & Mfg.]）のいずれかを用いて測定した。

10

## 【0088】

加えて、圧縮永久歪はASTM法D395、方法 B により指示された温度で測定された。

## 【0089】

（比較）例 I

PET (66.7 g) を上記の密閉式ミキサーに 275 で加えた。X-LINKER 1 (1.2 g) を加え、数分間混合した。トルクは 175 m-g において安定であった。CATALYST 2 (0.04 g) を加え、4 分間混合した。そのトルクは変化しなかった（即ち、非反応性であった）。

## 【0090】

## （比較）例 I I ~ V

20

熱可塑性エラストマーをPETから製造したが、この場合この樹脂 40 g が 275 で 2 分間溶融され、そして 26.7 g のガム（表 1）または基剤（表 2）が 2 分間混合された。X-LINKER 1 を加え（3 分）、次いで CATALYST 2 を導入した。この組成物を、分散したポリジメチルシロキサンガム（または基剤）が硬化するように 3 分間混合した。処方と得られた引張特性をガムだけを用いた系については表 1 に、シリコーン成分として基剤を用いた系については表 2 に報告する。

## 【0091】

表 1

(比較) 例	I I		I I I		30
	動的硬化	単純ブレンド	動的硬化	単純ブレンド	
PET/PDMS 2 比	60 / 40		60 / 40		
<u>組成</u>					
PDMS 2	40		40		
PET	60		60		
X-LINKER 1	1.8		0		
CATALYST 2	0.07		0		
<u>性質</u>					
デュロメーター、D	37		27		
引張強度 (MPa)	7.0		1.2		
伸度 (%)	8		2		

## 【0092】

表2

(比較) 例	IV	V
	動的硬化	単純ブレンド
PET/BASE 1 比	60/40	60/40
<u>組成</u>		
BASE 1	40	40
PET	60	60
X-LINKER 1	1.8	0
CATALYST 2	0.07	0
<u>性質</u>		
デュロメーター、D	41	37
引張強度 (MPa)	8.0	2.6
伸度 (%)	9	2

## 【0093】

20

表1および2は、低伸度を持つ材料がPETとガムか基剤のいずれかとのブレンドから得られたことを示している。さらに、これらの組成物は均一ではなかった。

## 【0094】

## (比較) 例 V 1

PS樹脂 (66.72g) を前記ミキサーに190で加え、そしてトルクが横ばい状態になり始めたときX-LINKER 1 (1.19g) を約4分間にわたって加えると、トルクは600m-gに戻った。CATALYST 2 (0.06g) を加えたが、トルクの増加は観察されなかった(即ち、非反応性であった)。

## 【0095】

## (比較) 例 V I I

30

PS樹脂 (33.3g) を前記ミキサーに185で加え、そしてBASE 1 (33.3g) をそのPS樹脂と5分間混合した。(185~190における) トルクは約400m-gであった。この単純ブレンドを圧縮成形したが、試験するには脆すぎた。

## 【0096】

## (比較) 例 V I I I

PS樹脂 (33.3g) を前記ミキサーに185で加え、そしてBASE 1 (33.3g) と75rpmで2分間混合した。X-LINKER 1 (1.16g) を加え、約3分間混合した。トルクは185~190において480m-gであった。CATALYST 2 (0.06g) を加えると、トルクは直ちに1,120m-gまで増加した。3分後にブレンドを熱いミキサーから取り出し、そして圧縮成形した。ダイから取り出したとき一つの試料は破損したが、二つの試料を試験した。その伸度は非常に小さく、5%であった。引張強度は5.3MPaであったが、この材料は非常に脆く、使用可能なTPエラストマーではなかった。

40

## 【0097】

## (比較) 例 I X

EPDM (35g) とPP (15g) とを190で15分間混合した。PEROXIDE (0.55g) を0.25gずつ增量して加えた。トルクは700m-gから1,400m-gまで増加した。この生成物の試料を圧縮成形して引張強度10MPa、伸度470%を有する非シリコーン系ゴム材料を得た。

## 【0098】

## (比較) 例 X

50

PDMS 1 ( 35 g ) と PP ( 15 g ) とを 190 で 15 分間混合した。PEROXIDEを 0.1 g だけ加えたとき、溶融加工することができないゴム状粉末が形成された。

#### 【 0099 】

##### ( 比較 ) 例 X I

PP ( 5.3 部 ) を前記ミキサーに 160 で加え、そして SEBS ( 41.3 部 ) をその PP と 6 分間混合した。PDMS 5 ( 20.9 部 ) を加えた。トルクが 1,400 m-g からゼロまで落ち、一方そのプラスチック組成物はミキサーのブレードに付着し、従ってその流体を均一なブレンドを与えるように分散させることができなかった。この混合物に、1 部の X-LINKER 1 を加え、そして 3 分間混合した後 0.6 部の CATALYST 2 を導入し、この組み合わせを 3 分間動的に硬化させた。この生成物は粘着性のゴム状物で、成形されたスラブはシリコーン成分とプラスチック成分の島を示した。PDMS 5 ( 流体 ) を用いて熱可塑性エラストマーを製造するさらに 2 回の試みは、同様の貧弱な成形物をもたらした。

10

#### 【 0100 】

##### 実施例 1 ~ 7

熱可塑性エラストマーを製造したが、この場合 PP 樹脂は 155 で 2 分間溶融され、そして基剤 ( 表 3 ) またはガム ( 表 4 ) と X-LINKER 1 とのマスター バッチが 5 分間混合された。次に、 CATALYST 2 を導入し、そしてこの組成物を分散したポリジメチルシロキサン基剤 ( またはガム ) が硬化するように、トルク値が定常状態に達するまで ( 4 ~ 10 分 ) 混合した。硬化中に、トルクが増加し、その溶融物の温度が 175 ~ 185 に上昇した。前記のように、この溶融物温度を PP が分解しないように ( 即ち、約 200 未満となるように ) 制御することが重要である。それらの処方と得られた引張特性を、基剤を用いた系について表 3 に、またシリコーン成分としてガムだけを用いた系については表 4 に報告する。上記の樹脂および基剤 ( またはガム ) のみを用いた上記系の単純ブレンドも同様の条件下で調製し、そしてこれらの組成物も表 3 および 4 に示す。

20

#### 【 0101 】

表3

ブレンダのタイプ 動的硬化 単純アレット 動的硬化 単純アレット 動的硬化 単純アレット

	(比較) 例1	実施例2	実施例3	実施例4
<b>組成</b>				
<b>BASE 1</b>	15	30	50	70
<b>PP</b>	85	70	50	30
<b>X-LINKER 1</b>	0.3	0.5	0.9	1.3
<b>CATALYST 2</b>	0.1	0.1	0.1	0.07
<b>性質</b>				
引張強度(MPa)	58 21.6	60 17.4	57 12.5	49 14.1
伸度(%)	32	510	226	312
<b>50% Mod.(MPa)</b>	--	--	15.6	9.1

表 4

ブレンドのタイプ  
動的硬化 単純ブレンド 動的硬化 単純ブレンド 動的硬化 単純ブレンド

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
<b>組成</b>			
<b>PDMS 2</b>	30	50	50
<b>PP</b>	70	50	30
<b>X-LINKER 1</b>	0.5	0.9	0
<b>CATALYST 2</b>	0.1	0.1	0
<b>性質</b>			
テュロメーター, D	55	40	40
引張強度 (MPa)	15.5	7.3	8.2
伸度 (%)	238	4	60
<b>50% Mod. (MPa)</b>	14.2	--	7.0

nm = 測定不能 (未硬化シリコーン基剤のように挙動した)

## 【0103】

表3から、TPSiVが単純ブレンドの引張強度値と伸度値より少なくとも25%大きい引張強度値と伸度値を有する場合、シリコーン基剤の含有量には臨界的下限（即ち、15%より大であるが、30%よりは小さい）が存在することが分かる。同様に、約70%と言うシリコーン基剤添加の上限が観察された。85%のBASE 1を含むPPから製造されたTPSiV類は溶融加工性ではなかった。

## 【0104】

さらに、2.1049gの、実施例3のTPSiV(PP/BASE 1の50/50ブレンド)の試料を120メッシュのアルミニウム製スクリーンの袋に入れ、その袋を300mLのフラスコ中の200mLの沸騰しているキシレン中に22時間吊しておいた。この袋を真空オーブン中で100において一晩乾燥してゲル含有量を測定した。PPは全て溶解し、そして

ブレンド中の原シリコーン基剤の 93.8 % は残った。これらの条件下では、対照のポリプロピレンは完全に溶解した（即ち、ゲル 0 %）。これはTPSiV中のシリコーン成分が硬化したことを示している。

【0105】

実施例 8

BASE 1 (32.4 g) とPTFE (1 g) とを 185 で 3 分間混合した。PP (21.6 g) を加え、3 分間混合した。X-LINKER 1 を色々な量で加え、2 ~ 3 分間混合し、そこでCATALYST 2 (0.06 g) を導入し、そしてその混合物を、その温度を 195 未満に保ちながら定常状態が達成されるまで硬化させた。表 5 にこれら試料の試験結果を示す。この表 5 には、X-LINKER 1 中のSiHの、PDMS 1 中のSiViに対するモル比が示される。ここで、Vi 10 はここ以降ビニル基を意味する。

【0106】

表 5

SiH/SiVi (モル比)	4.8	2.4	1.2	6	3
<u>性質</u>					
デュロメーター、D	3.9	3.3	4.5	4.4	4.3
引張強度 (MPa)	10.9	9.1	14.9	10.5	7.3
伸度 (%)	210	53	324	152	66

【0107】

実施例 9

TPSiVを上記のようにして製造したが、この場合ガムと充填材は別個に加えられた。PDMS 2 (27.2 部)、X-LINKER 1 (0.5 部) およびPP (21.7 部) のマスターバッチを 175 で混合した。SILICA (5.2 部) を加えた。5 分後に、そのシリコーン相をCATALYST 1 (0.09 部) により動的に硬化させて、ショア D デュロメーター硬度 39、引張強度 7.8 MPa および伸度 104 % を有する熱可塑性エラストマーを得た。 20

【0108】

実施例 10 ~ 17

熱可塑性エラストマーを製造したが、この場合PE樹脂は 150 で 3 分間溶融された。BASE 2、HTA およびX-LINKER 1 を予備混合してマスターバッチを形成し、これを次いで上記の樹脂と 5 分間混合した。CATALYST 2 を導入し、そしてこの組成物を、分散したポリジメチルシロキサン基剤が硬化するように 10 分間混合した。処方および得られた平均引張特性を表 6 に報告する。上記系の単純ブレンドも同様の条件下で調製したが、この場合樹脂と基剤のみが混合された。これらの組成物も表 6 に示される。

【0109】

【 0 1 1 0 】

表 6  
ブレンドのタイプ  
単純アレント、  
動的硬化  
単純アレント、  
動的硬化  
単純アレント、  
動的硬化  
単純アレント、  
動的硬化

組成	実施例10			実施例11			実施例12			実施例13		
	BASE 2	PE	HTA	X-LINKER 1	CATALYST 2	性質	引張強度 (MPa)	伸度 (%)	テクロジー, A	テクロジー, B	テクロジー, C	テクロジー, D
80	80	0	0.8	0.8	0.1	80	1.6	3.9	110	76	76	76
20	20	0.8	0	0	0	70	30	22	356	80	84	86
						70	40	0.7	0	0.1	0	0.1
						60	40	0	0.6	0.1	0	0.1
						60	40	0.7	0	0	0.6	0.5
						50	50	0	0	0	50	50
						50	50	0	0.5	0	0.5	0.5
						50	50	0.5	0.5	0	0.5	0.5

ブレンドのタイプ 単純 ブレンド	実施例14			実施例15			実施例16			実施例17			(比較) 例17
	動的硬化	単純 ブレンド	動的硬化	単純 ブレンド	動的硬化	単純 ブレンド	動的硬化	単純 ブレンド	動的硬化	単純 ブレンド	動的硬化		
<b>BASE 2</b>	40	40	30	30	20	20	20	20	10	10	10	10	
<b>PE</b>	60	60	70	70	80	80	80	80	90	90	90	90	
<b>HTA</b>	0	0.4	0	0.3	0	0.2	0	0.2	0	0	0.1	0.1	
<b>X-LINKER 1</b>	0	0.4	0	0.3	0	0.2	0	0.2	0	0	0.1	0.1	
<b>CATALYST 2</b>	0	0.1	0	0.1	0	0.1	0	0.1	0	0	0.1	0.1	
<b>性質</b>													
引張強度 (MPa)	4.5	7.53	8.9	7.4	8.2	8.2	8.9	8.9	9.3	9.3	9.3	9.3	
伸度 (%) △ヨコ×ヨコ, Δ	14	178	80	134	84	84	308	308	220	220	112	112	
	92	94	93	93	91	91	91	91	90	90	96	96	

表6 (続き)

## 【0111】

表6から、TPSiVが単純ブレンドの引張強度値と伸度値より少なくとも25%大きい引張強度値と伸度値を有する場合、シリコーン基剤の含有量には臨界的下限（即ち、約10%より大）が存在することが分かる。同様に、約80%と言うシリコーン基剤添加の上限が観察された。90%のBASE 2を含むPEから製造されたTPSiV類は溶融加工性ではなかった。

## 【0112】

### 実施例 1 8

PDMS 3 ( 3 0 部 ) 、 HTA ( 1 部 ) 、 X-LINKER 1 ( 1 部 ) および BASE 2 ( 1 0 0 部 ) からマスター バッチを調製した。このマスター バッチ ( 7 0 部 ) を前記の密閉式ミキサー中で PE ( 3 0 部 ) とブレンドし、そして CATALYST 2 ( 0 . 1 部 ) により触媒して 7 8 ショア A のデュロメーター硬度、平均引張強度 4 . 8 MPa および平均伸度 2 4 4 % を有する TPSiV を得た。PDMS 3 を省いた対応する TPSiV は 8 4 ショア A のデュロメーター硬度、平均強度 8 . 6 MPa および平均伸度 3 5 6 % を示した。

### 【 0 1 1 3 】

### 実施例 1 9 ~ 2 6

熱可塑性エラストマーを製造したが、この場合 PBT 2 樹脂は約 2 3 0 で、典型的には約 2 分間溶融され、基剤 ( 表 7 ) またはガム ( 表 8 ) が約 3 分間混合された。X-LINKER 1 を加え ( 3 分 ) 、次いで CATALYST 2 を導入した。この組成物を、分散されたポリジメチルシリコサン基剤 ( またはガム ) が硬化されるように 3 ~ 2 0 分間混合した。処方および得られた引張特性を、基剤を用いた系については表 7 に、シリコーン成分としてガムだけを用いた系については表 8 に報告する。実施例 2 2 について、時間 ( t ) の関数としての代表的なトルク ( T ) の曲線を図 1 に示す。図 1 において、PBT 2 樹脂の添加と溶融は点 ( a ) と ( b ) との間の曲線によって表され、点 ( b ) の時間に BASE 1 が加えられた。点 ( c ) において X-LINKER 1 が導入され、点 ( d ) において CATALYST 2 が導入され、そして動的硬化はその組成物が時間 ( e ) においてミキサーから取り出されるまで進行した。

### 【 0 1 1 4 】

上記系の単純ブレンドも同様の条件下で調製したが、この場合樹脂と基剤 ( またはガム ) だけが用いられた。これらの比較組成物も表 7 および 8 に示される。

### 【 0 1 1 5 】

さらに、上記ミキサー中で PBT 2 ( 7 5 g ) を 2 3 0 で溶融し、そして X-LINKER 1 ( 1 . 8 g ) を加えた。トルクは 3 2 0 m - g において 5 分間一定であった。次いで、 CATALYST 2 ( 0 . 0 1 5 g ) を加えると、そのトルクは 1 , 3 0 0 m - g まで増加した ( 即ち、 PBT 2 は架橋剤に対して反応性であった ) 。

### 【 0 1 1 6 】

10

20

表7

ブレンンドのタイプ

動的硬化

単純アレゾン<sup>®</sup>

動的硬化

単純アレゾン<sup>®</sup>

実施例19

実施例20

実施例21

シリコーン	30/70	30/70	40/60	40/60	60/40	60/40
<u>組成</u>						
<b>BASE 1</b>	70	70	60	60	40	40
<b>PBT 2</b>	30*	30*	40*	40*	60	60
<b>X-LINKER 1</b>	2.1	0	2.1	0	1.4	0
<b>CATALYST 2</b>	0.2	0	0.2	0	0.04	0

性質

テルモマー, D	31	--	37	15	39	45
引張強度 (MPa)	13.5	0.5	15.0	3.3	16.0	11.7
50%セグメント (MPa)	5.7	--	7.7	--	15.7	--
伸度 (%)	255	20	258	10	55	8

\* 使用樹脂はPBT 1 であった。

表7 (続き)

シリコーン	実施例22		(比較) 例23		単純ガラスト	動的硬化	単純ガラスト
	70/30	70/30	85/15	85/15			
<u>組成</u>							
<b>BASE 1</b>	30	30	15	15			
<b>PBT 2</b>	70	70	85	85			
<b>X-LINKER 1</b>	1.4	0	1.5	0			
<b>CATALYST 2</b>	0.07	0	1.5	0			
<u>性質</u>							
$\tau_{\text{引張強度}}$ , D	56	53	65	64			
引張強度 (MPa)	22.0	17.5	30.1	30.4			
<b>50% モジック強度 (MPa)</b>	--	--	--	--			
伸度 (%)	48	17	11	11			

【 0 1 1 8 】

表8

組成	単純ブレンド		動的硬化		単純ブレンド		動的硬化		単純ブレンド		動的硬化	
	実施例24	実施例25	実施例24	実施例25	実施例24	実施例25	実施例24	実施例25	実施例24	実施例25	実施例24	実施例25
<b>PDMS 1</b>	70	70	60	60	40	40	40	40	40	40	40	40
<b>PBT 2</b>	30	30	40	40	60	60	60	60	60	60	60	60
<b>X-LINKER 1</b>	0	1.8	0	1.8	0	0	0	0	0	0	1.8	1.8
<b>CATALYST 2</b>	0	0.07	0	0.07	0	0.07	0	0	0	0	0.07	0.07
<b>性質</b>												
テラス構造, D	nm	16	nm	25	44	44	46	46	46	46	46	46
引張強度 (MPa)	nm	3.8	nm	3.8	15.3	15.3	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
<b>50 % シリコーン基剤 (MPa)</b>	--	2.6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
伸度 (%)	nm	120	nm	31	6	6	55	55	55	55	55	55
圧縮永久歪 (%) (150°C/24 時間)	--	44.2	--	62.1	--	--	91.3	91.3	91.3	91.3	91.3	91.3

nm = 測定不能、試料は一體性を欠いていた。

## 【0119】

表7から、この場合も、TPSiVが単純ブレンドの引張強度値と伸度値より少なくとも25%大きい引張強度値と伸度値を有する場合、シリコーン基剤の含有量には臨界的下限（即ち、約15%より大であるが、30%未満）が存在することが分かる。同様に、約70%より大と言うシリコーン基剤添加の上限が観察された（即ち、85%のシリコーン基剤を含有するTPSiVは溶融加工性でなかった）。

## 【0120】

実施例27～32

POEをローラーブレードを具える前記ミキサー（60または300mLのボール）に加え、160において60rpmで運転した。このプラスチックが溶融したら、BASE 1（またはBASE 3）を加え、約3分間混合し、そこでX-LINKER 1を加えた。4分間混合した後、CATALYST 1を加えた。これら成分の相対量を表9（BASE 1について）と表10（BASE 3について）に示す。トルクは実施例28の製造（動的硬化）中に300m-gから約1000m-gまで増加した。それらの成分を32分間混合し、次いでそのブレンドをミキサーから取り出した。その動的硬化組成物および対応する単純ブレンド組成物の機械的試験結果を、BASE 1およびBASE 3をそれぞれ用いた組成物について表9および10に報告する。

【0121】

表9

	実施例27	実施例28	実施例29
<b>組成</b>			
<b>BASE 1</b>	30	30	50
<b>POE</b>	70	70	50
<b>X-LINKER 1</b>	0.9	0	1.5
<b>CATALYST 1</b>	0.35	0	0.35
<b>性質</b>			
引張強度, A	74	68	56
引張強度 (Mpa)	7.2	3.1	14.2
伸度 (%)	742	448	1008
50% Mod. (Mpa)	2.3	1.7	2.2

【 0 1 2 2 】

表10 ブレンドのタイプ  
実施例30 実施例31 実施例32  
動的硬化 単純ブレンド 動的硬化 単純ブレンド 動的硬化 単純ブレンド

組成	BASE 3	30	30	50	50	70	70
POE	70	70	50	50	30	30	30
X-LINKER 1	0.9	0	1.5	0	2.3	0	0
CATALYST 1	0.62	0	0.35	0	0.35	0	0
性質							
テコロメータ, A	81	81	80	77	75	75	75
引張強度 (Mpa)	8.1	4.9	7.3	2.1	10.3	1.0	1.0
伸度 (%)	675	762	450	72	497	12	12
50% Mod. (Mpa)	3.2	2.5	2.9	2.1	2.2	nm	nm

nm = 測定不能

【0 1 2 3】

実施例33～35

実施例27～32の手順を繰り返したが、この場合基剤の代わりにPDMS 2がシリコーン成分として用いられた。これら実施例の割合とその物理試験結果を表11に示す。POE / PDMS 2の70 / 30ブレンド(比較例33)の場合、その動的に硬化された組成物は、実際は、単純ブレンドよりも小さい引張強度と伸度を示した。従って、このシリコーン成分を

、またはそれより少ない量のこのシリコーン成分を含有するそのようなPOE組成物は、本発明の範囲外である。

## 【0124】

別の実験において、POEを上記の硬化剤および触媒と(比較)例(I)と同様の実験で混合したが、非反応性であることが見いだされた。

## 【0125】

表11

ブレンンドのタイプ (比較) 例33	実施例34		実施例35	
	動的硬化	単純ブレンド <sup>1</sup>	動的硬化	単純ブレンド <sup>1</sup>
<b>組成</b>				
<b>PDMS 2</b>	30	30	50	50
<b>POE</b>	70	70	50	30
<b>X-LINKER 1</b>	0.9	0	1.5	0
<b>CATALYST 1</b>	0.35	0	0.35	0
<b>性質</b>				
テュロメーター, $\Delta$	68	65	57	52
引張強度 (MPa)	7.2	8.8	7.5	4.3
伸度 (%)	1002	1445	895	652
50% Mod. (MPa)	2.0	2.0	1.4	0.7

nm = 測定不能

10

20

30

40

50

## 【0126】

## 実施例36～47

ポリプロピレン樹脂に基づく一連のTPSiVを製造した。その成分と割合を表12に示す。

実施例43の製造は次に示される手順を例証するものである：

## 【0127】

BASE 1 (140g)をハーケモデル3000混合ボール(300mL)に、160において、ローラーブレードを60rpmで用いて加えた。1分後に、PP2(60g)を加えた。

約5分間混合した後、温度が160から約175まで上昇し、そこで1.14gのSTABを加えた。これを約2分間混合し、そして4.8gのCASを加えた。CASの添加後にX-KINKER 4(4.3g)を約3分間加えた。この架橋剤の添加後、CATALYST 2(0.6g)を5分間加えた。そのトルクは約4,000m-gから約11,000m-gまで速やかに上昇し、またそのシリコーンゴム相の動的硬化中に温度が約5分で177から約210まで上昇した。試料を前記のように試験した。その結果も表12に示す。

## 【0128】

10

表 1.2

【 0 1 2 9 】

組成	実施例 3 6	実施例 3 7	実施例 3 8	実施例 3 9	実施例 4 0	実施例 4 1	実施例 4 2	実施例 4 3	実施例 4 4	実施例 4 5	実施例 4 6	実施例 4 7
	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<b>PP 2</b>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<b>BASE 1</b>	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
<b>STAB</b>	0.55	0.57	0.57	0.56	0.57	0.58	0.56	0.57	0.57	0.56	0.58	0.55
<b>CAS</b>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
<b>X-LINKER 1</b>	1.04	2.22	3.2									
<b>X-LINKER 3</b>				1.03	2.12	3.15			1.02	2.15	3.14	
<b>X-LINKER 4</b>												
<b>X-LINKER 2</b>											1.16	2.20
<b>CATALYST 2</b>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表12 (続き)

性能	実施例			実施例			実施例			実施例			実施例			実施例		
	3 6	3 7	3 8	3 9	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7						
デュロメーター(A)	91	91	92	93	91	91	92	91	94	90	88	90						
引張強度(MPa)	10.2	12.0	11.0	8.5	10.0	8.7	12.7	16.0	14.4	11.5	11.4	10.5						
伸度(%)	233	323	258	153	204	192	389	508	442	305	267	276						
50% モジュラス(MPa)	5.3	5.4	5.6	5.6	5.7	5.2	5.4	6.2	6.1	5.3	5.7	4.8						

## 【0130】

## 実施例48

PBT 1 ( 1 9 . 2 g ) を 2 3 0 で前記ミキサーに加えた。PBTが溶融したら、BASE 1 ( 2 8 . 8 g ) を加え、5分間混合した。X-LINKER 1 ( 1 . 1 2 g ) を加え、3分間混合した。次いで、CATALYST 1 ( 0 . 0 9 g ) を加えると、トルクが 6 0 0 m-g から 1 8 0 0 m-g まで増加し、また温度が 2 5 0 まで上昇した。このブレンドを CATALYST 1 の添加 2 分後にミキサーから取り出した。得られた TPSiV を成形し、試験すると、6 . 2 MPa の引張強

40

30

10

20

JP

度値と45%の伸度が得られた。

#### 【0131】

上記の実験を繰り返したが、この場合CATALYST 1の添加後にそのブレンドが250で19分間混合された。得られたTPSiVを成形し、試験すると、12.8 MPaの引張強度値と140%の伸度が得られた。

#### 【0132】

##### 実施例49

ガスの入口と出口が取り付けられたアルミニウムブロックを加工し、そして上記の混合ボールに挿入して、次の混合中に強力な窒素バージを与えた。PBT 1 (19.2 g)を22.5で加え、そしてこの樹脂が溶融した後にSTAB (0.2 g)を加えた。BASE 1 (28.8 g)を導入し、そして約3分後にX-LINKER 1 (1.0 g)を加え、3分間混合し、そこでCATALYST 1 (0.09 g)を加えた。そのシリコーン相が硬化するにつれてトルクが350 m-gから2800 m-gまで増加した。CATALYST 1の添加後にこの材料を18分間混合すると、そのトルクが約270の温度において約2000 m-gの平衡値に達した。試料を圧縮成形すると、16.7 MPaの極限引張強度と222%の伸度が得られた。引張強度値と伸度値に観察された変動は、STABを含まず且つ混合中に窒素でバージされなかった同様の系に比較してかなり低下せしめられた。

#### 【0133】

##### 実施例50

PE、BASE 3 およびX-LINKER 1 のマスターバッチを、PEをホッパーから、ライストリツ・マイクロ (Leistritz Micro) 18二軸スクリュー押出機 (ニュー・ジャージー州 [ NJ ] 、サマービル [ Somerville ] のアメリカン・ライストリツ・エクストルーダー社 [ American Leistritz Extruder Corp. ] ; スクリュー直径 = 18 mm、L / D = 40 : 1、共回転スクリュー；以下の表13におけるスクリュー構成を参照されたい) の要素GFF2-30-90にわたるゾーン1に1.6 kg / 時の速度で供給することによって調製した。押出機のバレル温度は全てのゾーンで180であった。BASE 3を押出機にその要素GFF2-30-90にわたるゾーン1において4.0 kg / 時の速度で供給し、そしてX-LINKERを要素GFA2-20-30にわたるゾーン5において0.036 kg / 時で加えた。得られたマスターバッチをペレット化した。

#### 【0134】

このマスターバッチペレットを採集し、次いで上記押出機に要素GFF2-30-90にわたるゾーン1において2.9 kg / 時でフィードバックした。全ゾーンのバレル温度を180に保持した。前もってPDMS 4 中20%のレベルに希釀されたCATALYST 2を要素GFA2-20-30にわたるゾーン5において0.023 kg / 時の速度で加えた。トルクは約5,700 m-gから約7,500 m-gまで増加した。最終生成物を成形すると、それは8.0 MPaの平均引張強度、246%の平均伸度および88のショアAデュロメーター硬度を有していた。

#### 【0135】

表13：スクリュー構成；ホッパーからダイまでの下流に向かう順序

スクリュー要素	ゾーン	
GFF2-30-90	1	
GFA2-20-60	2	
KB4-2-20-90度		
GFA2-15-30		
KB4-2-20-30度	3	
KB4-2-20-60度		
バイ-ローバルミキサー20-90度		
KB4-2-20-30度		10
GFA2-20-30	4	
KB4-2-20-30度		
KB4-2-20-60度		
KB4-2-20-90度		
KB4-2-20-60L度、逆		
GFA2-20-30	5	
KB4-2-20-60度		
KB4-2-20-60度		
KB4-2-20-90度		
ZSS-17.5-15スロット付き整流子	6	
スペーサー5		20
GFA2-20-20		
GFA2-20-20		
GFA2-20-90	7	
GFA2-15-30	8	
GFA2-15-60		

## 【0136】

表13において、GFAまたはGFFで示される要素は搬送タイプの要素であって、次のとおり表される：例えば、GFA-2-15-60において、G = 共回転、F = 搬送、A = 自由噛み合い、またはF = 自由カットであり得る、2 = ねじ山数、15 = ピッチ、60 = スクリュー要素の長さ (mm) である。KB4で示される要素は混練プロックタイプの混合要素であって、次のとおり表される：例えば、KB4-2-30-30度において、KB = 混練プロック、4 = 混練セグメント数、2 = ねじ山数、20 = 混練プロックの長さ、30 = 個々の混練セグメントの捩れ角、30の後に表示がないことは前進搬送であることを想定し、30の後にLがある場合、それは後退搬送であることを示し、バイ-ローバル (Bi-Lobal) ミキサーは長さ20mmのもう一つのタイプの混合ミキサーである。ZSS-17.5-15は長さ15mmのスロット付き整流子 (slotted restrictor) であって、このスクリューの設計ではその後に5mmのスペーサーが続く。

## 【0137】

## 実施例51

本発明のポリエチレン系熱可塑性エラストマーを、次の仕様：スクリュー直径 = 30mm；L / D = 15 : 1；最大トルク = 222Nm；スクリュー速度 = 165rpm；冷却された水浴急冷タンク；ストランドペレタイザーを有する共回転式ワーナー・アンド・フライダー (Werner & Pfleider) 二軸スクリュー押出機で製造した。

## 【0138】

PE2を重量計量式の「減量示差 (weight loss differential)」供給装置を用いて17.5g / 分の速度で供給し、BASE4を電動式「スクリュー・ラム」ポンプを用いて7.2g / 分で供給し、X-LINKER1を二筒式ピストンポンプを用いて0.18g / 分の速度で供給し、そしてCATALYST1を約1Pa-sの粘度を有するポリジメチルシロキサン油中で7倍に希釈された分散液として導入した。ここで、この分散液は上記押出機に二筒式ピストンポン

10

20

30

40

50

フも用いて 0.037 g / 分の速度で供給された。押出機の運転条件は次のとおりであった：ホッパーゾーンは水冷された；ゾーン 1 および 2 の温度 = 180 ；ゾーン 3 の温度 = 165 ；ゾーン 3 中の実溶融物温度および押出物温度（即ち、触媒添加後）= 195 ；典型的な運転トルク = 40 Nm。

## 【 0 1 3 9 】

表14

<u>スクリュー要素</u>	
ホッパー：	SE42/42
	KB45/5/20
	KB45/5/14
	KB45/5/14R
	SE20/20
	KB45/5/28
	KB45/5/20
	KB45/5/20
	KB45/5/20
	KB45/5/14R
	SE20/10
	SME (14 mm, ギア 45)
	KB45/5/20
	KB45/5/14
	KB45/5/14R
	TME (14 mm, ギア-ニュートラル) 触媒注入
	TME (14 mm, ギア-ニュートラル)
	KB45/5/42
	KB45/5/28
	KB45/5/28
	KB45/5/20
	KB45/5/20
	KB45/5/14R
ダイ：	SE20/20

## 【 0 1 4 0 】

得られた押出物を前記のように成形し、試験すると、9.78 MPaの引張強度と 704 % の伸度を有していた。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、ビニル官能性ポリジメチルシロキサンゴム組成物のポリ（ブチレンテレフタレート）樹脂への分散と、それに続くそのポリジメチルシロキサンの動的加硫中の、トルク（T）の時間（t）の関数としてのプロットである。

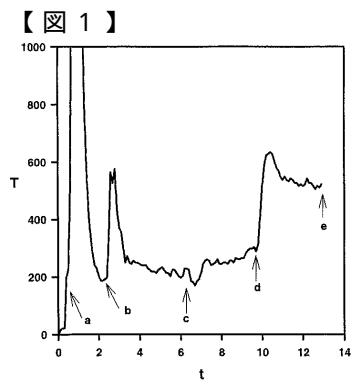


Fig. 1

---

フロントページの続き

(72)発明者 ゴルノヴィクズ、ジェラルド、エイ  
アメリカ合衆国 ミシガン、ミドランド、 ブリストル コート 4613  
(72)発明者 ラプトン、ケビン、イー<sup>1</sup>  
アメリカ合衆国 ミシガン、ミドランド、 バーリントン ドライブ 2111  
(72)発明者 ロメネスコ、デビッド、ジェイ  
アメリカ合衆国 ミシガン、ミドランド、 エルム コート 4102  
(72)発明者 ストラブル、キム  
アメリカ合衆国 ミシガン、ミドランド、 ヒューロン 4415  
(72)発明者 ズアン、ホンシイ  
アメリカ合衆国 ミシガン、ミドランド、 アダムズ ストリート 802

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開昭58-189257 (JP, A)  
特開平07-053874 (JP, A)  
米国特許第05648426 (US, A)  
特開平02-189341 (JP, A)  
特開平01-158043 (JP, A)  
特開平09-272741 (JP, A)  
特開昭64-103636 (JP, A)  
特表平10-505615 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16  
C08K 3/00- 13/08  
C08G 77/00- 77/62