

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4870354号
(P4870354)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 33/04 (2006.01)
 CO8J 3/24 (2006.01)
 CO8K 5/14 (2006.01)
 CO8L 23/08 (2006.01)
 CO8L 67/02 (2006.01)

CO8L 33/04
 CO8J 3/24 CERZ
 CO8K 5/14
 CO8L 23/08
 CO8L 67/02

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-540346 (P2004-540346)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月30日(2003.9.30)
 (65) 公表番号 特表2006-501331 (P2006-501331A)
 (43) 公表日 平成18年1月12日(2006.1.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/031230
 (87) 国際公開番号 W02004/029155
 (87) 国際公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)
 審査請求日 平成18年9月13日(2006.9.13)
 (31) 優先権主張番号 60/414,708
 (32) 優先日 平成14年9月30日(2002.9.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 復代理人 100133721
 弁理士 主代 静義
 (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】 硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンド、その製造方法、およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化可能な熱可塑性エラストマー組成物であって：

(a) 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のポリマ

またはコポリマー、および

(b) 40 ~ 85 重量パーセントの、官能化されていない架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムを、

前記組成物を押出成形または射出成形させる間に前記ゴムを架橋させるために、有効量のペルオキシドフリーラジカル開始剤と、ジエチレングリコールジメタクリレート、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、ポリ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なる群より選択される有機ジエン助剤と、を組合せて含み、

前記官能化されていない架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムと、前記ゴムを架橋させるための有効量のペルオキシドフリーラジカル開始剤および有機ジエン助剤とを組合せたものが、Alpha Technologies Advanced Polymer Analyzer APA2000を使用して、平行プレートダイを用い、ダイギャップが2.583mm、振動数が100.0cpm、歪みが0.500度で、180で測定したときに、最大G'速度になる時間が3.9分以上であり、

10

20

前記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コポリマーが、架橋後、連続相として存在し、前記ゴムが、架橋後、分散相として存在する、ことを特徴とする硬化可能な熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

前記ポリアルキレンフタレートポリエステルのポリマーまたはコポリマーが、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コポリマー、ポリアルキレンテレフタレートのポリエーテルエステル、またはポリアルキレンテレフタレートコポリマーのポリエーテルエステルであり；前記ゴムが、ポリアクリレートエラストマー、またはポリエチレン/アクリレートエラストマーであり；そして、前記開始剤が、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であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記ポリアルキレンフタレートポリエステルのポリマーまたはコポリマーが、ポリブチレンテレフタレートのセグメントとポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールのセグメントとのブロックコポリマーであり、前記ゴムがポリエチレン/メチルアクリレートコポリマーエラストマーであり、前記開始剤が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、そして前記助剤がジエチレングリコールジメタクリレートであることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

20

溶融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物を製造するための方法であって：

(a) 官能化されていない架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムとペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤とを、架橋を促進するには不十分な温度で、溶融押出機または溶融ブレンダーの中で混合する工程であって；

前記混合が、Alpha Technologies Advanced Polymer Analyzer APA2000 を使用して、平行プレートダイを用い、ダイギャップが2.583 mm、振動数が100.0 cpm、歪みが0.500 度で、180 で測定したときに、最大 G ' 速度になる時間が3.9 分以上であることを特徴とする工程；

30

(b) 前記溶融押出機または溶融ブレンダーにポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーを添加し、前記ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーを、架橋前に前記官能化されていない架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムと混合する工程；

(c) 前記架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムに、前記ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーと共にペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤を、前記官能化されていない架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムを架橋させるのに十分な条件と温度で、さらに混合する工程；および

(d) 連続相としての15 ~ 60 重量パーセントの前記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コポリマーと、前記ペルオキシドフリーラジカル開始剤および前記有機ジエン助剤を用いて架橋させた、分散相としての40 ~ 85 重量パーセントの前記ポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムと、からなる溶融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物を回収する工程、を含む

40

前記ポリアルキレンフタレートポリエステルのポリマーまたはコポリマー、前記ゴム、前記有機ジエン助剤、および前記開始剤がそれぞれ、請求項 2 に記載のものであることを特徴とする方法。

【請求項 5】

前記ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーが、ポリブチレンテレフタレートのセグメントとポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールのセグメントとのブロックコ

50

ポリマーであり、前記ゴムが官能化されていないエチレン/メチルアクリレートコポリマーエラストマーであり、前記開始剤が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、そして前記助剤がジエチレングリコールジメタクリレートであることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】

請求項1、2、または3に記載の組成物から製造される造形品または成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンド、その製造、および射出成形または押出成形したゴム物品を製造するためのその使用に関する。本発明を限定することなく、より具体的に説明すれば、本発明は、架橋のためのペルオキシドフリーラジカル開始剤およびジエン-タイプの助剤を組合せた、(i)熱可塑性ポリエステル(たとえば、ポリアルキレンフタレート、たとえばポリエチレンテレフタレート、PET、ポリブチレンテレフタレート、PBT、それらの関連コポリマーなど)または熱可塑性ポリエステルエラストマー(たとえば、ポリエーテルエステル、たとえば、ポリブチレンテレフタレートのセグメントと、長鎖ポリエーテルグリコールセグメントとからなるブロックコポリマーなど)と、(ii)官能化されていない、架橋可能な、ポリアクリレートまたはポリエチレン/アクリレート加硫ゴム(たとえば、ポリアクリレート(ACM)タイプのエラストマー、およびポリエチレン/アクリレート(AEM)タイプのエラストマー)とのブレンドに関する。

【背景技術】

【0002】

硬化可能なポリアクリレートエラストマーを使用して、潤滑油およびグリースに対する優れた耐性を有し、そのために特定の自動車用途などにおいて有用な、高性能ゴム部品を製造することは、当業者には一般的に知られており、商業ベースで受け入れられている。典型的には、そのような製造工程には、ガムラバー(gum rubber)加硫物と架橋のための硬化剤システムとが含まれ、そこでは、レオロジー的性質のために、物理的なブレンド、圧縮成形、およびそれに続く硬化により、熱硬化性の成形部品を製造するが、ランナー、スプルーその他のスクラップはリサイクルすることができないので、その結果、コストを押し上げることになる。カテゴリー的にはこのガムラバー加硫物は、アクリル酸エステルモノマー(たとえば、エチル、ブチル、およびメトキシエチルアクリレート、ならびに幾分かのビニルアセテートを含んでもよい)を共重合させることにより得られるポリアクリレートエラストマー(ACM)であるか、エチレンモノマーとアクリル酸エステルモノマーとの共重合(たとえば、エチレンとメチルアクリレート、その他のモノマーやグラフト物を含んでもよい、たとえば米国特許公報(特許文献1)参照)から得られるポリエチレン/アクリレートエラストマー(AEM)であるか、または、フッ素化アクリル酸系エステルモノマー(たとえば、1,1-ジヒドロペルフルオロ-n-ブチルアクリレート)の重合により得られるポリペルフルオロアルキルアクリレートエラストマー(FPA)であるか、である。また、これも一般的に知られていることであるが、ポリアクリレートエラストマーに、比較的少量の追加のコモノマー、たとえばアクリレートグリシジルエステル、マレイン酸、または酸、ヒドロキシル、エポキシ、イソシアネート、アミン、オキサゾリン、クロロアセテートもしくはジエンなどの反応性基を含むその他のモノマーなどを組み込むことによって、官能性を与えることもできる。次いで、これらの官能化ポリアクリレートエラストマーを、そのポリアクリレートエラストマーの、官能化された反応性部位に共有結合的に結合する官能基を含む、硬化性助剤を使用して、好適に硬化させることが可能である。

【0003】

従来技術による硬化可能なポリアクリレートエラストマーに随伴する1つの問題は、それらが硬化されるかまたは部分的に硬化されている状態において、高粘度で低メルトフロ

10

20

30

40

50

一性であって、固有のレオロジー的限界があるということである。したがって、受容可能な性質を得ようとする、（先に述べたように）直接押出成形または射出成形によって最終製品にするのではなく、物理的に混合し、圧縮成形し、それに続けて硬化させることが通常必要となる。しかしながら、（特許文献2）および米国特許公報（特許文献3）には、ポリエステル樹脂（たとえば、本願特許出願人からハイトレル（Hytrell）（登録商標）の商標で市販されている、セグメント化ポリエーテルエステルエラストマー）と、動的に加硫させた、共有結合架橋のアクリレートゴム（たとえば、本願特許出願人からバマック（Vamac）（登録商標）の商標で市販されている、約1モルパーセントのカルボン酸含有コモノマーを含むエチレン/メチルアクリレートターポリマー）とのブレンドを含む熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。それらの開示における共有結合的架橋は、官能化ポリアクリレートエラストマーに、反応性2官能架橋剤を組合せることによって、得られるものである。しかしながら、それら2官能架橋剤のほとんど全ては、ポリアルキレンフタレートの中のエステル単位とも反応することが可能であり（すなわち、アミン、ヒドロキシルまたはカルボン酸基はエステル基と反応するし、エポキシまたは酸基は、ヒドロキシル末端基に付加する）、そのために、粘度が上昇し、再生産性に欠ける。

10

【0004】

（非特許文献1）においては、9種の熱可塑性樹脂と11種のゴムをベースとして、約100種の熱可塑性加硫組成物を、動的加硫（すなわち、熔融プラスチックを混合しながらゴムを硬化）により調製している。（非特許文献2）において、エチレンビニルアセテート（EVA）ゴムは、ペルオキシド硬化をさせねばならないと主張されているが、ポリブチレンテレフタレート（ポリテトラメチレンテレフタレート、PTMTとも呼ばれる）を熔融混合するのに必要な高い温度で、十分な安定性を示すペルオキシド硬化剤は知られていない。その文献にはさらに、PTMTとACMゴム（エラプリン（Elaprin）（登録商標）AR153）の動的加硫物も開示されているが、後者は、エチルアクリレート/アクリル酸（99/1重量部）コポリマーゴムと、3重量部のビスフェノールAジグリシジルエーテル架橋剤とのブレンドとして市販されている（たとえば、（特許文献4）のp.8参照）。

20

【0005】

上述のような、動的加硫された、ポリエステル、官能化アクリレートゴムおよびゴム相架橋剤のブレンドをベースとした熱可塑性エラストマー組成物とは対照的に、（特許文献5）には、エチレンコポリマーゴム（架橋サイト有り、または無し）と、これもまた好ましい実施態様においては官能化ゴムを架橋せせるポリイソシアネート連鎖延長剤とブレンドした、熔融成形することが可能なポリエチレンテレフタレート系のポリマー組成物が開示され、例が挙げられている。

30

【0006】

米国特許公報（特許文献6）には、実質的にハロゲンを含まない、エラストマーと熱可塑性ポリマーとの架橋ブレンドを含む、ポリマー組成物が開示されている。具体的な例としては、官能化エチレン/メチルアクリレートターポリマーゴム（バマック（Vamac）（登録商標））を、セグメント化ポリエーテルエステルコポリマー（ハイトレル（Hytrell）（登録商標））とブレンドしたものが挙げられている。この参考文献は、照射または、たとえばペルオキシドを使用するような化学架橋を含む、任意の従来の方法により架橋することを教示している。しかしながら、どの例をとっても、助剤（トリアリルシアヌレート）の存在下において、高強度の照射（たとえば、12メガラド）を用いている。それに続けて公表された特許出願（特許文献7）には、ハロゲンフリーの、アルミニウム三水和物を充填した熱可塑性エラストマー組成物が教示されている。比較例1および2には、米国特許公報（特許文献6）の実施例の内容と手順が具体的に引用してあり、さらに、実施例3では、トリアリルシアヌレート助剤の存在下にハイトレル（Hytrell）（登録商標）/バマック（Vamac）（登録商標）ブレンドを架橋させるために、15メガラドのイオン化照射を用いている。この引用文献のp.7には、場合によっては、架

40

50

橋可能なポリマー組成物に、架橋反応を促進するための助剤を添加するのが望ましいとの記述がある。さらにそこで教示されていることは、そのような助剤には通常複数の不飽和基が含まれていて、それらが、ポリマー骨格上に形成された開始ラジカルと反応して、より安定なラジカルを形成し、それがカップリング反応することによって、鎖の切断反応よりも一層容易に架橋を形成すると考えられている。トリアリルシアヌレートは、助剤であると認識されている。照射により誘起される架橋の例とは対照的に、ペルオキシド硬化剤（すなわち、フリーラジカル開始剤）を用いる実施例ではすべて、トリアリルシアヌレートまたはその他の助剤を含んでいない。

【0007】

【特許文献1】米国特許出願公開第2002/0004568A1号明細書

10

【特許文献2】欧州特許第0337976B1号明細書

【特許文献3】米国特許第4,981,908号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0095919A2号明細書

【特許文献5】英国特許第1208585号明細書

【特許文献6】米国特許第4,275,180号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0274888A1号明細書

【特許文献8】米国特許第3,896,078号明細書

【非特許文献1】A.Y.コラン(Coran)、R.P.パーテル(Patel)およびD.ウィリアムス(Williams)、ラバー・ケミストリー・テクノロジー(Rubber Chemistry Technology)中、「ラバー・サーモプラスチック・コンポジション・パートV・セレクトィング・ポリマーズ・フォア・サーモプラスチック・バルカニゼーツ(Rubber-Thermoplastic Compositions. Part V. Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates)」、1982年、第55巻、p. 116~136

20

【非特許文献2】A.Y.コラン(Coran)、R.P.パーテル(Patel)およびD.ウィリアムス(Williams)、ラバー・ケミストリー・テクノロジー(Rubber Chemistry Technology)中、「ラバー・サーモプラスチック・コンポジション・パートV・セレクトィング・ポリマーズ・フォア・サーモプラスチック・バルカニゼーツ(Rubber-Thermoplastic Compositions. Part V. Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates)」、1982年、第55巻、p. 121

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

架橋のためのフリーラジカルペルオキシド開始剤およびジエンまたはより高級のポリエンタイプの硬化性助剤と組合せた、「官能化されていない」ポリアクリレートタイプの加硫物を使用することにより、硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンドを製造することが可能となることが、今や見出された。そのブレンドのその他のポリマー成分は、ポリアルキレンフタレート熱可塑性ポリエステル、特に、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー、たとえば、ポリブチレンテレフタレートのセグメントと長鎖ポリエーテルグリコールのセグメントとからなるブロックコポリマーである。本発明の硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンドは、押出成形または射出成形の間に、出発成分を容易に動的に架橋させることができ、その結果、分散相としての架橋されたポリアクリレートゴムと、連続相としてのポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーとを有する、溶融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物が得られる。さらに、本明細書の実施例においても説明するが、出発物質の選択と、フリーラジカル開始剤の選定により、得られる分散ゴム相および得られる製造物品のポリマーモルホロジーを好適に調節することができる。

40

【0009】

50

したがって本発明は、硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンドを提供するが、該ブレンドは、

(a) 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コポリマー、および

(b) 40 ~ 85 重量パーセントの、架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムを、前記硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンドを押出成形または射出成形させる間に前記ゴムを架橋させるために、有効量のペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤とを組合せて含む。

【0010】

本発明はさらに、熔融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物も提供するが、該ブレンドは、

(a) 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のポリマーまたはコポリマーの連続相、および

(b) 40 ~ 85 重量パーセントの、架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴム分散相を含み、前記ポリアクリレートゴムは、ペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤を用いて架橋される。

【0011】

本発明はさらに、熔融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物を製造するための方法を提供するが、該方法は、

(a) 架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムとペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤とを、架橋を促進するには不十分な温度で、熔融押出機または熔融ブレンダーの中に添加して、混合する工程；

(b) 前記熔融押出機または熔融ブレンダーにポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーを添加し、前記ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーを、架橋前に前記架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムと混合する工程；

(c) 前記架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムと、前記ポリアルキレンフタレートポリエステルポリマーと共にペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤を、前記架橋可能なポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムを架橋させるのに十分な条件と温度で、さらに混合する工程；および

(d) 連続相としての15 ~ 60 重量パーセントの前記ポリアルキレンフタレートポリエステルのポリマーまたはコポリマーと、分散相としての40 ~ 85 重量パーセントの、前記ペルオキシドフリーラジカル開始剤および前記有機ジエン助剤を用いて架橋させた前記ポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート加硫ゴムとを含む熔融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物を回収する工程、を含む。

【0012】

さらに本発明は、熔融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物から製造される付形(shaped)物品または成形(molded)物品を提供するが、該物品は、

(a) 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のポリマーまたはコポリマーの連続相、および

(b) 40 ~ 85 重量パーセントの、ポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレートゴム分散相を含み、前記ポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレートゴムは、ペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤とを用いて架橋される。

【0013】

典型的には、ポリアルキレンフタレートポリエステルのポリマーまたはコポリマーは、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コポリマー、ポリアルキレンテレフタレートのポリエーテルエステル、およびポリアルキレンテレフタレートコポリマーのポリエーテルエステルからなる群より選択されるが、好ましくは、ポリブチレン

10

20

30

40

50

テレフタレートのセグメントとポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールのセグメントとのブロックコポリマーである。典型的には、ポリ（メタ）アクリレートゴムは、ポリアクリレートエラストマーとポリエチレン／アクリレートエラストマーとからなる群より選択されるが、好ましくはエチレン／メチルアクリレートコポリマーエラストマーである。本発明においては、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なる群より好適に選択され、また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 および t - ブチルペルオキシベンゾエートからなる群より選択される。連続の熱可塑性プラスチック相としての、ポリブチレンテレフタレートとポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールのセグメントとのブロックコポリマーと、エチレン／メチルアクリレートコポリマーエラストマー、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）ヘキサノ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からの、特定の組合せにすると、優れた性質を有する高度に分散したゴム相が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の記述および／または請求項において、「コポリマー」という用語は、2種以上のモノマーを含むポリマーを示すのに用い、また、交互に配された主要モノマーで構成されているポリマー、たとえばポリアルキレンテレフタレートポリエステルなどの場合には、「コポリマー」という用語は、主要モノマーの他に、少なくとも1種の追加のモノマーが存在していることを示すのに用いる。「ターポリマー」および／または「ターモノマー」という用語を使用した場合には、そのコポリマーが少なくとも3種の異なったモノマーを有していることを意味している。「実質的に～からなる (consisting essentially of)」という用語は、言及している成分から実質的になっているが、その他の成分も、本発明の実施可能性を損なわない限度において、存在していてもよいことを意味している。「(メタ)アクリル酸」という用語は、メタクリル酸および／またはアクリル酸を包括的に指している。同様にして、「(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレートおよび／またはアクリレートを意味し、また、「ポリ(メタ)アクリレート」という用語は、この両方の対応するタイプのモノマーのいずれかまたは混合物を重合して得られるポリマーを意味する。本明細書で使用する時、「加硫物」という用語および「加硫ゴム」という表現は、硬化させたあるいは部分的に硬化させた、架橋させたあるいは架橋可能なゴム、さらには、硬化可能な架橋ゴム前駆体などを包括的に表しており、それ自体としては、エラストマー、ゴムラバーおよび、当業者には公知のいわゆる軟質加硫物などが含まれる。「有機ジエン助剤」という表現を用いる場合には、2つ以上の不飽和二重結合を有する有機助剤を意味する。本明細書で使用する時、「ゴム相」および「熱可塑性プラスチック相」という表現は、本発明の方法に従って、架橋可能なアクリレートゴムとポリアルキレンテレフタレートポリエステルの出発物質を混合および動的に架橋させることにより得られる、熱可塑性エラストマーブレンド中に存在する、ポリマーモルホロジー相のことを示している。本発明の目的においては、「有効量」のペルオキシドフリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤とは一般に、遅い反応速度を達成させ、それに応じて最大G'速度になる時間を所望の長さとするのに必要な、それらの選択と量を意味する(好ましい実施態様においては、最大G'速度になる時間が、3.9分以上となるような量とすることができる)。

【 0 0 1 5 】

本発明による硬化可能な熱可塑性エラストマーのブレンドには、有機過酸化物フリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤の存在下に、熱可塑性プラスチックと加硫ゴムを混合することが含まれる。好ましくは、熱可塑性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コポリマーを、架橋可能なポリ（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と混合する。本発明によればさらに、この硬化可能な熱可塑性エ

ラストマーブレンドには、そのブレンド中に存在する特定のタイプの硬化システムも含まれている。より具体的には、この硬化剤／システムには、フリーラジカル開始剤と有機ジエン助剤の組合せが含まれる。フリーラジカル開始剤とジエン助剤とを使用すると、官能化ポリマーとするための加硫ゴムを必要とすることなく、メルトブレンドおよび／または溶融成形加工の間に動的に架橋させることが可能な、硬化可能な熱可塑性ブレンドが得られる、ということが今や見出された。したがって、この硬化可能な熱可塑性エラストマーブレンドは、押出成形、射出成形などを行うことができ、そのフリーラジカル開始剤およびジエン助剤は硬化剤／システムとして作用して、その場で、ブレンドの内部でゴム加硫物を架橋させる。

【 0 0 1 6 】

10

本発明により得られる動的に架橋させた生成物は、それ自体、溶融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物となるであろう。したがって、動的に架橋させた生成物は、熱成形可能であり、またリサイクルすることができる。典型的には、こうして得られる溶融加工可能な熱可塑性エラストマーは、熱可塑性ポリエステル相がない場合のその成分ゴム相よりも熱可塑性が大きく、また、そのゴム相が無い場合のその熱可塑性ポリエステル相よりも弾性率が高くなるであろう。さらに、得られる溶融加工可能な熱可塑性エラストマーには、ポリアルキレンフタレートポリエステルのポリマーまたはコポリマーが連続相として存在するのに対し、ポリ(メタ)アクリレートまたはポリエチレン/(メタ)アクリレート架橋ゴムは分散相として存在することになるであろう。

【 0 0 1 7 】

20

本発明による有機過酸化剤とジエン助剤の硬化剤システムを使用することによって、再現性が改良され、動的に架橋させて得られる熱可塑性エラストマー組成物のポリマーモルホロジーおよび物理的性質を調節するのが容易となることを見出された。反応剤の相対量と、とりわけ有機過酸化剤および助剤のタイプを選択することによって、分散している動的に架橋させたゴム相の分散の程度(平均ドメインサイズ)を選択し、調節することが可能である。より詳しくは、また後ほど実施例においても説明するが、比較的中程度または低い初期メルトブレンド温度において、より低い硬化速度を示すような有機過酸化剤と助剤を使用することによって、温度が上昇して架橋が起きるまでの間に、熱可塑性ポリマー相とゴムラバー相を十分に混合することが可能となる。このことが結局は、連続の熱可塑性プラスチック相中に分散させる、架橋ゴム相の分散性の改良につながっている。予想を
30 超えた調節性と再現性があるので、圧縮永久歪み、ショアー硬度、硬化時の弾性率の上昇などの特性を最適化することが可能となった。たとえば、本発明に従えば、25重量パーセントのポリアルキレンテレフタレートと75重量パーセントのポリエチレン/アクリレート分散ゴム相の組成比のところでは、100、22時間において40%以下という最適な圧縮永久歪みとすることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明において有用な熱可塑性成分は、カテゴリー的には、熱可塑性ポリアルキレンフタレートポリエステルまたはその関連のコポリマーならばどのようなものであってもよい。典型的にはそのようなポリマーやコポリマーは、1種または複数のフタル酸異性体、フタル酸無水物、または対応するエステル類と、1種または複数のコモノマージオールとを
40 、当業者が一般的に実施している各種重合方法を用いて重合させることによって調製することができる。主要フタレート異性体がテレフタレートであり、主要ジオールがエチレングリコールまたは1,4-n-ブタンジオールのいずれかであるのが好ましい。1,4-n-ブタンジオールを使用して、ポリブチレンテレフタレートポリマーまたはそのコポリマーを製造するのが最も好ましい。この場合においても、当業者には公知のように、各種のコモノマーを使用することもできる。したがって、その他のジカルボン酸、ジカルボン酸無水物およびそれらのエステルと、その他のジオール、さらにはラクトンなどを、ポリアルキレンテレフタレートと好適に共重合させてもよい。そのようなコポリマーは、PETまたはPBTのランダムコポリマーであっても、あるいはブロックコポリマーであつてもよい。特に好ましいタイプのコポリマーの1つとしては、カテゴリーとしては、実質的
50

にポリブチレンテレフタレート of セグメントと長鎖ポリエーテルグリコールのセグメントとからなるポリエーテルポリエステルであって、本願特許出願人から、商品名ハイトレル (Hytrell) (登録商標) として入手可能なものがある。

【0019】

本発明において有用な、架橋可能なポリマー加硫ゴムは、カテゴリー的には、アクリレートタイプのゴムである。典型的には、そのような加硫物は、2 種以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルまたはそれらの混合物を共重合させることによって得られる直鎖状のコポリマーであるか、または、エチレンと 1 種または複数のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび混合物を共重合させることによって得られる。アクリレートゴムに大量のエチレンが含まれるような場合、アクリレートは 6 . 5 モル % 程度の低含量とすることもできるが、好適な低い圧縮永久歪みを得るためには、アクリレートの量が 20 モル % を超えるようにすべきである。本発明の目的のためには、そのようなポリ (メタ) アクリレートやポリエチレン / (メタ) アクリレートは、実質的に直鎖状のコポリマーであって、それが、有機過酸化物および有機ジエン助剤の硬化剤システムを使用することによって、架橋できるようにする。そのため、これらのポリ (メタ) アクリレートやポリエチレン / (メタ) アクリレートコポリマーの場合には、官能化ターモノマーの存在は必要としない。しかしながら、最終用途での特殊な性質を得るために意識的に添加した少量の官能化モノマーが単に存在しているだけということは、本発明の範囲には入ると考えられるが、ただし、そのような官能性が、フリーラジカル開始剤による動的架橋の間における硬化速度に悪影響を及ぼさない範囲とする。さらに、考慮すべきは、本発明の目的のために、1, 1 - ジヒドロペルフルオロ - n - ブチルアクリレートのようなモノマーからの、ある種のポリペルフルオロアルキルアクリレート (FPA) タイプの加硫物や、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンから得られるフッ素化コポリマーも、アクリレートタイプのゴム加硫物と同等と考えるべきであるということである。架橋可能なアクリレートゴムが、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸または混合物の 1 種または複数のアルキルエステルとからのコポリマーであるのが、最も好ましいが、ここで、アクリル酸エステル (すなわち、アルキルアクリレート) と共重合させるエチレンの相対比は、60 重量パーセント未満とし、アルキルアクリレートがコポリマーの 40 重量パーセントを超えるようにする。

【0020】

本発明において有用な硬化剤システムには、動的架橋温度では急速に分解するが、成分を混合するための熔融温度では分解しないような、フリーラジカル重合開始剤が挙げられる。そのようなものの例を挙げれば、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がある。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であるのが好ましい。

【0021】

本発明において有用な架橋のための助剤は、有機ジエンであって、当業者には周知のものである。助剤としては、たとえば、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、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、などを使用することができる。好適な助剤は、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、またはトリアリルイソシアヌレートのいずれかである。

【0022】

成分を実際に混合し、それに続けて原理上は動的に架橋させるが、その方法は、当業者

10

20

30

40

50

が一般的に実施している通常のメルトブレンド装置を用い、バッチ式であっても連続式であってもよい。その工程を、溶融押出機または射出成形装置中で連続的に実施するのが好ましい。大事なことは、低温でゆっくりと硬化させることのメリットが得られるように工程を運ぶことであり、それによって、架橋させる前に十分な混合と分散をさせることができる。このようにすると、高度の分散が得られた後で、高温にすることで、ゴム相を架橋させることになる。

【0023】

本発明による動的に架橋させた熱可塑性エラストマー組成物は、当業者公知の各種のタイプの充填剤、顔料、安定剤、抗酸化剤などを添加することにより、好都合のように変性させることができる。溶融加工可能な熱可塑性エラストマー組成物をポリアミドと抗酸化剤を組合せたもので安定化するのが好ましいが、これについては、米国特許公報（特許文献8）に教示がある。

【0024】

以下の実施例を提示することにより、本発明の各種の態様と特徴をより多く、より詳しく説明する。したがって、これらの記載は本発明の違いと利点をさらに説明することを目的としているのであって、不当に本発明を限定することを意味するものではない。

【実施例】

【0025】

（実施例1～16）

本発明による、一連の16種のブレンドを調製し、評価した。使用した熱可塑性プラスチックは、ポリエーテルエステルブロックコポリマーであって、そのメルトフロー速度（ISO133）は18g/10分、溶融温度（ISO3146C）は203℃、密度（ISO1183）は1.19g/cm³であった。そのポリエーテルエステルブロックコポリマーは、ポリブチレンテレフタレートの固い（結晶性）セグメントと、長鎖ポリエーテルグリコールの柔らかい（非晶質）セグメントとからなり、本願特許出願人から、商品名ハイトレル（Hytrel）（登録商標）として市販されているものである。使用したポリアクリレートゴムは、エチレンと63重量%のメチルアクリレートを共重合させて得られる、ポリエチレン/アクリレートエラストマー（ガムラバータイプ）であって、本願特許出願人から、商品名バマック（Vamac）（登録商標）として市販されているものである。各種のペルオキシドタイプのフリーラジカル開始剤を、選択したジエン助剤と各種の濃度で組合せてブレンドを調製したが、詳しくは下記の表1を参照されたい。さらにペルオキシドの特徴を示すために、1時間のフリーラジカル半減期に対応する、それぞれの温度を表1に示した。

【0026】

特定のペルオキシドと助剤を使用したときのエラストマーの硬化速度を求めるために、ガムラバーと有機過酸化剤と助剤のブレンドを、最高混合温度約90℃で約2分間かけて、ブラベンダーミキサーで調製した。これらの条件は、使用したペルオキシドと助剤との具体的な組合せでは、顕著な架橋反応が起きるような温度や時間よりは、十分に低いものである。次いで、それらブレンドの硬化速度を、Alpha Technologies Advanced Polymer Analyzer APA2000を使用して求めたが、その条件は、平行プレートダイ、ダイギャップ2.583mm、振動数100.0cpm、歪み0.500度、温度180℃であった。APAアナライザー中でサンプルを合計で16分間硬化させて、各種の粘度関連データを採取した。最大G'速度になる時間m.m（すなわち、硬化過程の間で、弾性率の増加速度が最大になる点までの経過時間、デシマル分で表す）を使用してエラストマーの硬化速度を表したが、それを表1に示す。このパラメーターが、実際の熱可塑プラスチック/エラストマーの押出し混合過程における動的加硫条件と、最も相関性があるように思われる。

【0027】

次いで、系列（corollary）組成物（すなわち、エラストマー相中のペルオキシドと助剤が、エラストマーの硬化速度実験に使用したのと同じ濃度であるもの）を、熱

10

20

30

40

50

可塑性プラスチック相の存在下で、動的に混合し、架橋させた。それらのサンプルは、ベルストーフ (Berstorff) 25 mm 2 軸スクリー押出機を用いて混合した。この混合操作では、ガムラバーを押出機のパレル 1 の中に、約 100 に温度調節したオーガータイプのエラストマーフィーダーを使用して、速度調節しながら計量仕込みした。2 軸スクリー押出機のゾーン 1 ~ 3 も、100 になるよう調節した。液状の助剤は、押出機のパレル 2 に、ペルオキシドはパレル 3 の中にポンプ仕込みしたが、これらの液体はギアミキサーを用いてガムラバーの中に混ぜ込んだ。助剤がポンプ仕込みできないような場合には、オーガータイプのエラストマーフィーダーに仕込む前に、それをガムラバーの中にミルブレンドしたが、ペルオキシドは全ての場合において、押出機のパレル 3 の中にポンプ注入した。オーガータイプのフィーダーと 2 軸スクリー押出機のパレル 1 ~ 3 は、低温に抑えて、熱可塑性プラスチック相が入る前にエラストマーの硬化が起きるのを防いだ。押出機のパレル 4 ~ 8 は 225 に調節した。ポリエーテルエステルブロックコポリマーの熱可塑性プラスチック相を押出機のパレル 4 にフィードしたが、減量フィーダーと押出機のサイドスタッパーを使用して、速度を調節した。熱可塑性プラスチック相を添加したところより後に、一連の強力な混練りブロックを設けた。この混練りブロックにより、熱可塑性プラスチック相の中にエラストマーを分散させると同時に、温度を上昇させて硬化が起きるようにした。押出機の反応ゾーンの先に真空ポートを設けて、揮発分を除去できるようにした。材料は 4 穴のストランドダイを通して押出機から排出し、水冷後に切断してペレットの形状とした。押出機の出口ダイにおける熔融温度は、250 ~ 260 であった。

【0028】

次いでその材料を、80 の脱水乾燥機の中で 16 時間乾燥させてから、射出成形により、3 インチ x 3 インチ x 1 / 8 インチのブラックと、1 / 8 インチのミクロ引張試験片とを作成した。射出成形パレル温度は 225 になるよう調節した。射出時間および射出圧は、成形部品に充分に充填できるように選んだ。

【0029】

次いで、ASTM D395 - 89「テスト・メソッド・B - コンプレッション・セット・アンダー・コンスタント・ディフレクション・イン・エア (Test Method B - Compression Set Under Constant Deflection in Air)」に従って、サンプルの圧縮永久歪みを測定した。その条件は 100 、22 時間であった。試験の前に、ブラックに 120 で 16 時間のアニーリングを行って、サンプルを圧縮永久歪みの試験条件下にしている間に、熱可塑性ポリエーテルエステル連続相の結晶化の影響が、圧縮永久歪みの結果に出ないようにした。圧縮永久歪み試験のために、3 インチ x 3 インチ x 1 / 8 インチのブラックから、適切な直径 (1.14 インチ ± 0.02 インチ) の円板を切り出し、重ね合わせて適切な高さ (0.49 インチ ± 0.02 インチ) になるようにした。粒度を TEM 分析するために、それぞれのサンプルの一部を、ブラックの流れとは垂直な方向に切り出した。ライヘルト - ユング (Reichert - Jung) クライオウルトラミクロトーム (cryoultramicrotome) で温度設定約 90 で、ダイヤモンドナイフ使用して厚み 90 ナノメートルの試料を得た。切片を銅メッシュグリッドの上に並べて、RuO₄ 蒸気に 2 時間暴露させた (ポリエステルを染色するため)。JEOL 1200EX トランスミッション・エレクトロン・マイクロスコプ (Transmission Electron Microscope) を使用し、120 KV の操作電圧で画像を得て、シートフィルム上に記録した。次いでその TEM 写真を目視により観察して、ゴム相の典型的な粒度を主観的な数値として得た。ショアー A 硬度は、ASTM D2240 - 5 に従って測定した。

【0030】

個々の組成物と得られた結果を表 1 に示す。図 3 に、得られたパーセント圧縮永久歪みと平均ゴム粒度を、最大硬化速度となるまでの時間の関数としてプロットした。この結果から、最大 G' 速度になる時間が長い場合に、目的とする低い圧縮永久歪み値が得られる

が、このことから、圧縮永久歪み値が高いサンプルに比較して、動的加硫の際の硬化が遅いことを示していることが判る。図 1 および 2 は、いずれも本発明の方法によって得られたゴム物品の TEM 写真であるが、それぞれ（フリーラジカル開始剤の反応速度が比較的高いもので、その結果比較的大きなドメインのポリマーモルホロジーとなっているもの）と、（フリーラジカル開始剤の反応速度が比較的低いもので、その結果比較的高い分散度のドメインのポリマーモルホロジーとなっているもの）である。これらのデータをまとめれば、本発明においては、1 時間の半減期となるのが 125 、好ましくは 140 、またはさらには 152 のペルオキシドを使用すれば、100 、22 時間での圧縮永久歪みが 46 以下であって、同時にショアー A 硬度を 59 以上とすることができることがわかる。このことは、ペルオキシド、助剤、およびエラストマーを選択して、最大硬化速度となるまでの時間（最大 G' 速度になる時間、デシマル分）が 3.9 分以上（好ましくは、8 分近くまたはそれ以上）と遅くなるようにすると、特に顕著となる。

10

【0031】

（実施例 17 ~ 20）

実施例 1 ~ 16 と同様な方法で、ポリエーテルエステルブロックコポリマーとポリエチレン/アクリレートエラストマーのさらに 4 種のブレンドのシリーズを調製し、評価した。4 種の助剤は、1 時間半減期となる温度が 152 と 140 と、比較的高く、その結果、最大 G' 速度になる時間が比較的に長いことと示されるように、硬化速度が比較的に遅いことが特徴である。この場合もまた、表 2 に示したように、最大 G' 速度になる時間が長い場合に、目的とする低い圧縮永久歪み値が得られるが、このことから、圧縮永久歪み値が高いサンプルに比較して、動的加硫の際の硬化が遅いことを示していることが判る。

20

【0032】

【表 1】

表 1

実施例 番号	E/MA 組成物 熱可塑性 プラスチック相	ハイトレル® (%) ⁽¹⁾	ペルオキシドの種類	ペルオキシド (E/MA に 対する 重量%)	ペルオキシド (1 時間 T1/2 の 温度)(°C)	助剤の種類	助剤 (E/MA 組成物に 対する%)	ショア-A 硬度 (射出成形)	アニーリング済み 射出成形品、 圧縮永久歪み (100°C、 22 時間)(%)	イラストマー硬化: 最大 G' 速度 になる時間 (m.m)	典型的 粒度 (μm)
1	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2	152	ジエチレングリコールジメタクリレート	3.85	59	41	0.6	4.0
2	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2.5	152	ジエチレングリコールジメタクリレート	5.66	63	41	0.5	6.0
3	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	0.75	125	ジエチレングリコールジメタクリレート	3.85			0.5	
4	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	1.5	125	ジエチレングリコールジメタクリレート	5.66	63	46	0.5	6.0
5	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2	152	ジエチレングリコールジメタクリレート	3.85	60	31	8.5	1.5
6	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2.5	152	ジエチレングリコールジメタクリレート	5.66	62	30	8.3	1.0
7	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	0.75	125	ジエチレングリコールジメタクリレート	3.85			0.9	
8	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	1.5	125	ジエチレングリコールジメタクリレート	5.66			0.8	
9	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2	152	N,N'-m-フェニレンジメタクリレート	1.96	65	41	0.7	7.0
10	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	0.75	125	N,N'-m-フェニレンジメタクリレート	1.96	64	46	0.4	6.0
11	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2.5	152	N,N'-m-フェニレンジメタクリレート	3.85	65	39	0.7	3.0
12	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	1.5	125	N,N'-m-フェニレンジメタクリレート	3.85	69	44	0.4	6.0
13	E/63MA ハイトレル® 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - ブチルペルオキシ)ヘキサン-3	2	152	トリアリルイソシアヌレート	1.96	66	36	4.2	5.0
14	E/63MA ハイトレル® 5526	25	<i>t</i> -ブチルペルオキシヘンゾ I-ト	0.75	125	トリアリルイソシアヌレート	1.96			0.8	

【表 2】

15	E/63MA	ハイトレ [®] 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> - フタル [®] オキシ)ヘキシン-3	2.5	152	トリアリルイソシアレート	3.85	69	36	3.9	5.0
16	E/63MA	ハイトレ [®] 5526	25	<i>t</i> -フタル [®] オキシヘキシン-3 エー ト	1.5	125	トリアリルイソシアレート	3.85	68	42	0.8	7.0

(1) E/MA+ハイトレ[®] のみを基準とした重量%
* 圧縮永久歪み欄が空白になっているサンプルは、組成物の粘着性が高すぎて、ペレット化して射出成形装置に供給することができないために、射出成形できなかったものである

【表 3】

表 2

実施例 番号	E/MA ゴムの タイプ	熱可塑性 プラスチック相	ハイトレル [®] (%) ⁽¹⁾	ペルオキシドの種類	ペルオキシド (E/MA に 対する重 量%)	ペルオキシド (1 時間 T1/2 の温 度)(°C)	助剤の種類	助剤 (E/MA ゴムに対 する%)	ショア-A 硬度 (射出成形)	アニーリング済み 射出成形品、 圧縮永久歪み (100°C、 22 時間)(%)	エラストマー硬化: 最大 G'速度 になる時間 (m.m)	典型的 粒度 (μm)
17		ハイトレル [®] 5526	25	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	152	エチレングリコールジメタクリレート	2.9	64	33	約 6.6	
18		ハイトレル [®] 5526	25	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	152	ジエチレングリコールジメタクリレート	3.5	65	32	約 7	
19		ハイトレル [®] 5526	25	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	152	ポリエチレングリコール(200) ジメタクリレート	4.8	64	33	約 7.5	
20		ハイトレル [®] 5526	25	2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン	2.5	140	ジエチレングリコールジメタクリレート	3.5	64	40	約 3.2	

⁽¹⁾ E/MA + ハイトレル[®] のみを基準とした重量%

(実施例 2 1 ~ 2 2)

実施例 1 ~ 1 6 に記載の手順を使用して、下記の熱可塑性プラスチックをブレンドして得られる熱可塑性プラスチック相を用いて、下記の 1 組の動的に混合したエラストマー相を調製、架橋させた。

【 0 0 3 6 】

【表 4】

ブレンド	A	B	
VCX-1012(エチレン/63%メチルアクリレート・エラストマー)	46.5%	69.8%	
ハイトレル®5556(ブチレン/ポリ(アルキレンエーテル)フタレート)	50%	25%	10
抗酸化剤マスターバッチ*	2%	2%	
アズテック(Aztec®)DYBPペルオキシド**	2.9% ⁽¹⁾	2.9% ⁽¹⁾	
サートマー(Sartomer®)SR231***	4.3% ⁽¹⁾	4.3% ⁽¹⁾	
リコラブ(Licolub®)WE40****(潤滑剤)	0.5%		

⁽¹⁾ E/MAに対するパーセント

* 抗酸化剤マスターバッチの構成:

10%イルガノックス(Irganox®)565;2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール

15%ウルトラノックス(Ultrinox®)626;ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト

75%ハイトレル®5556

** アズテック(Aztec®)DYBP(CAS 1068-27-5):ペルオキシド硬化剤;2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3

*** サートマー(Sartomer®)SR231(CAS 2358-84-1):ジエチレングリコールジメタクリレート、助剤

**** リコラブ(Licolub®)WE40:「モンタン酸の錯体エステル」、モンタンワックス、離型剤として使用

【図面の簡単な説明】

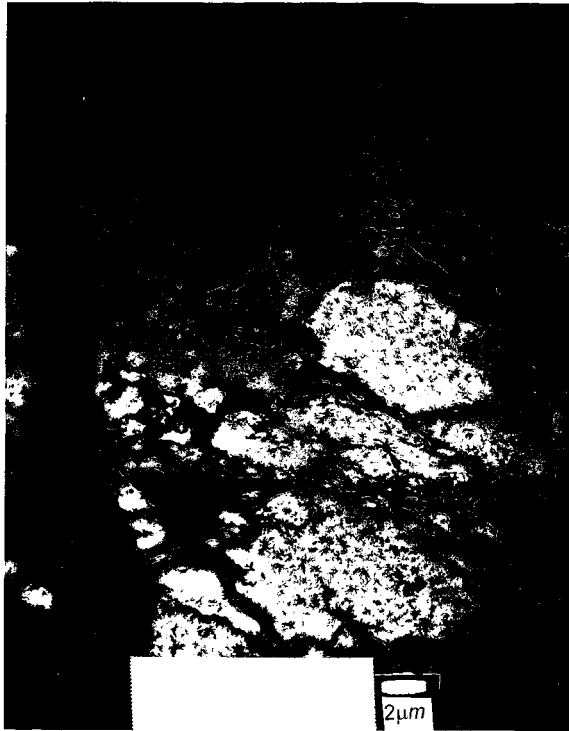
【 0 0 3 7 】

【図 1】本発明の方法により得られたゴム物品の T E M 写真を示す図である(フリーラジカル開始剤の反応速度が比較的高く、そのため比較的大きなドメインポリマーモルホロジーとなっている)。

【図 2】本発明の方法により得られたゴム物品の T E M 写真を示す図である(フリーラジカル開始剤の反応速度が比較的低く、そのため比較的高度に分散したドメインポリマーモルホロジーとなっている)。

【図 3】最大硬化速度となるまでの時間が増加するにつれて、ゴムの粒度が直線的に減少し、また圧縮永久歪みが漸近的に低下することを重ねてプロットして、本発明の特徴を示した図である。

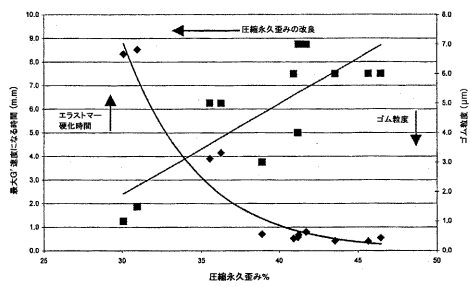
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 ハーバート バーノン ベンドラー
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン クロスフォーク ドライブ 29
04

(72)発明者 ウォン チュン シン
カナダ ケー7エム 5エー7 オンタリオ キングストン ホルゲート クレセント 745

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭62-169849(JP,A)
特開昭63-175047(JP,A)
特開昭63-254160(JP,A)
米国特許第04275180(US,A)
特開2004-051903(JP,A)
特開2000-351889(JP,A)
大木道則ら編, 化学辞典, 日本, 東京化学同人, 1995年 5月10日, 第565頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14

C08J 3/00- 3/28

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)