

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5031970号
(P5031970)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月6日 (2012.7.6)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J	3/24	CFGZ
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8J	3/24	CFH
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L	77/00	
	CO8L	83/04	

請求項の数 24 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2002-514233 (P2002-514233)	(73) 特許権者	596012272
(86) (22) 出願日	平成13年7月24日 (2001.7.24)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2004-504468 (P2004-504468A)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(43) 公表日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/023301		2200
(87) 国際公開番号	W02002/008335	(74) 代理人	100110423
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002.1.31)		弁理士 曾我 道治
審査請求日	平成20年7月24日 (2008.7.24)	(74) 代理人	100084010
(31) 優先権主張番号	09/616,625		弁理士 古川 秀利
(32) 優先日	平成12年7月26日 (2000.7.26)	(74) 代理人	100094695
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100118072
			弁理士 醍醐 美知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相溶型ポリアミド樹脂からの熱可塑性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方法であって、前記方法が：

(I) 以下の(A)～(E)を混合すること、

(A) 25 ないし 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；

(B) (B') 少なくとも30の可塑性を有し、分子内に平均で少なくとも2個のアルケニル基を有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび

(B") 5ないし200重量部の強化充填剤、
を含むシリコーン基材；

前記シリコーン基材：前記ポリアミド樹脂の重量比は、35：65ないし85：15である；

(C) 前記ポリアミド樹脂の100重量部毎に、分子内に、エチレン性不飽和基、エポキシ、無水物、シラノール、カルボキシル、ヒドロキシル、1ないし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ばれる少なくとも2個の基を含む800未満の分子量を有する0.1ないし5重量部のカップリング剤である相溶化剤；

(D) 分子内に平均で少なくとも2個のケイ素結合型水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物；および

(E) ヒドロシリル化触媒；

成分(D)および(E)は前記ジオルガノポリシロキサン(B')を加硫するのに充分な

量で存在させる；並びに

(I I) 前記ジオルガノポリシロキサン (B ') を動的に加硫すること、を含む前記方法。

【請求項 2】

前記シリコン基材 (B) : 前記ポリアミド樹脂 (A) の重量比が、35 : 65 ないし 75 : 25 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリアミドが、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 から成る群から選ばれる請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記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とから本質的に成るコポリマー、および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とから本質的に成るコポリマーから成る群から選ばれるゴムであり、前記強化充填剤 (B ") がヒュームドシリカである請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記オルガノヒドリドケイ素成分 (D) が、メチルヒドリドシロキサン単位から本質的に成るポリマー、および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とから本質的に成るコポリマーから成る群から選ばれ、0.5 ないし 1.7 重量パーセントのケイ素に結合した水素を有し、25 で 2 ないし 500 mPa · s の粘度を有し、および前記触媒 (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型錯体である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記シリコン基材 (B) : 前記ポリアミド樹脂 (A) の重量比が、40 : 60 ないし 70 : 30 である請求項 3 に記載の方法。

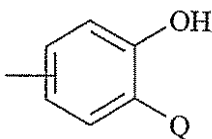
【請求項 7】

前記ポリアミドに前記シリコン基材を加えた 100 重量部当たり 0.02 ないし 5 重量部の安定剤 (F) が、混合段階 (I) で組み入れられ、前記安定剤が、ヒンダードフェノール；チオエステル；ヒンダードアミン；2, 2' - (1, 4 - フェニレン) ビス (4 H - 3, 1 - ベンズオキサジン - 4 - オン) ；および 3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステルから選ばれる請求項 1 ないし 6 のいずれかの 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記安定剤が、分子内に次式の少なくとも 1 個の基を有するヒンダードフェノールである請求項 7 に記載の方法。

【化 1】



(式中、Q は、

(i) 炭化水素基、

(i i) 任意に、硫黄、窒素若しくは酸素から選ばれるヘテロ原子を含む炭化水素基、または

(i i i) (i) 若しくは (i i) のハロゲン置換型変形体、

から選ばれる 1 ないし 24 個の炭素原子を有する一価の有機基であり、

式中、前記式のベンゼン環は少なくとも 1 個の Q 基で更に置換されていてもよい。)

【請求項 9】

前記安定剤が、分子内に次式の少なくとも 1 個の基を有するヒンダードフェノールであ

10

20

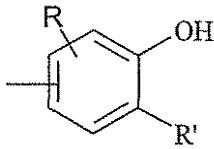
30

40

50

る請求項 8 に記載の方法。

【化 2】



(式中、R は 1 ないし 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、R' は 4 ないし 8 個の炭素原子を有する炭化水素基であり、前記式のベンゼン環は 1 ないし 2 4 個の炭素原子を有する炭化水素基で任意に更に置換されていてもよい。)

10

【請求項 10】

前記相溶化剤が、アリルグリシジルエーテル、アリル無水コハク酸、または $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH} = \text{CH}_2$ から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記相溶化剤が、アリルグリシジルエーテル、アリル無水コハク酸、または $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH} = \text{CH}_2$ から選ばれる請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

難燃剤が混合工程 (I) で組み入れられる請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 13】

請求項 1 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 14】

請求項 2 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 15】

請求項 3 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 16】

請求項 4 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 17】

請求項 5 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

30

【請求項 18】

請求項 6 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 19】

請求項 7 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 20】

請求項 8 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 21】

請求項 9 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 22】

請求項 10 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

40

【請求項 23】

請求項 11 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【請求項 24】

請求項 12 の方法によって製造される熱可塑性エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、シリコン基材がポリアミド樹脂および相溶化剤とブレンドされ、そのシリコン基材の中に含まれるシリコンゴムが混合プロセス過程で動的に加硫される熱可塑性

50

エラストマー組成物に関する。

【0002】

(背景技術)

熱可塑性エラストマー類(TPE類)は、可塑性およびゴム特性を有する高分子材料である。熱可塑性エラストマーはエラストマーの機械的特性を有するが、従来の熱硬化性ゴムとは違って高温で再加工することができる。再加工によって、作製された部材のリサイクルが可能であり廃棄物が大幅に減少するので、このような再加工性は化学架橋型ゴムよりも優れているTPE類の1つの大きな長所である。

【0003】

全般的に、主要な2種類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、周囲温度を超える融点またはガラス転移温度を有する“ハード”可塑性セグメントばかりでなく、室温よりかなり低いガラス転移温度または融点を有する“ソフト”高分子セグメントも含む。これらの系では、ハードセグメントは凝集して明確なミクロ相を形成し、ソフト相に対して物理的架橋部として作用し、それにより室温でゴムの性質を付与する。高温では、ハードセグメントは熔融または軟化するので、このコポリマーは流動可能であり、普通の熱可塑性樹脂のように加工が可能である。

【0004】

それとは別に、エラストマー成分を熱可塑性樹脂と均一に混合することにより、単純ブレンド物(物理的ブレンド物)と呼ばれる熱可塑性エラストマーを得ることができる。エラストマー成分がまた混合過程で架橋されると、熱可塑性加硫物(TPV)として当業界で知られる熱可塑性エラストマーが生成する。TPVの架橋エラストマー相は高温では不溶性で非流動性なので、一般的に、TPV類は、単純ブレンド物と比較して改善された耐油性および耐溶剤性ばかりでなく減少した圧縮永久歪も示す。

【0005】

一般的に、TPVは、動的加硫として知られるプロセスで形成されるが、このプロセスでは、エラストマーと熱可塑性マトリックスとが混合され、エラストマーは混合プロセス過程で架橋剤および/または触媒の助けによって加硫される。多数のそのようなTPV類が当業界では知られており、そのなかには、架橋エラストマー成分はシリコンポリマーが可能であり、一方、熱可塑性成分には有機非シリコンポリマーであるTPV類も挙げられる(即ち、熱可塑性シリコン加硫物またはTPSiV)。そのような材料では、エラストマー成分を種々のメカニズムで加硫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ラジカル開始剤を使用すると、熱可塑性樹脂自体の少なくとも一部分の加硫も引き起こすことがあり、それによって組成物の再加工能力を低下させるかまたは完全に停止することもある(即ち、それは最早、熱可塑性樹脂ではない)ことが明らかになっている。別のケースでは、このペルオキシドは熱可塑性樹脂を部分的に劣化させることがある。このような問題に対処するために、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使うとアルケニル官能性シリコンエラストマーを加硫させることができる。

【0006】

米国特許第4,500,688号の中で、Arklesは、500ないし100,000cSの粘度を有するビニル含有シリコン流体が従来の熱可塑性樹脂の中に分散されている半相互侵入網状構造物(IPN)を開示している。Arklesは、比較的低濃度のシリコンのこれらのIPN類を説明しているに過ぎない。ビニル含有シリコンは、溶融混合過程で水素化ケイ素含有シリコン成分を使用する連鎖延長または架橋メカニズムによって熱可塑性樹脂の中で加硫される。この開示特許は、ビニル含有シリコンが2ないし4個のビニル基を有し、水素化物含有シリコンがビニル官能基の当量より1ないし2倍の当量を有する時は、この連鎖延長手順は熱可塑性組成物を生じることを記載している。一方では、ビニル含有シリコンが2ないし30個のビニル基を有し、水素化物含有シリコンがビニル官能基の当量の2ないし10倍の当量を有する時は、主に架橋反応を行なうシリコンは熱硬化性組成物を生じる。記載されている典型的熱可塑性樹脂には、ポ

10

20

30

40

50

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挙げられる。この開示特許は、米国特許第4,714,739号の中でArklesによって拡張されていて、不飽和基を含み、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ハイブリッドシリコーンの使用が包含される。Arklesは、1ないし40重量パーセント（'739特許の場合には1ないし60%）の範囲のシリコーン流体含量を開示しているけれども、これらの比率、または有機樹脂の具体的性質の重要性については何等の示唆もない。

【0007】

Advanced Elastomer Systemsに付与された特許公報WO 96/01291は、改善された耐油性および圧縮永久歪を有する熱可塑性エラストマーを開示している。これらの系は、加硫性エラストマーコポリマーが、このコポリマーと混和しない高分子キャリアーの中に分散される加硫型ゴム濃厚物を先ず生成することによって調製されるが、この加硫性コポリマーはこの組み合わせ物が混合されている間に動的に加硫される。次に、こうして得られるゴム濃厚物は、更にエンジニアリング熱可塑性樹脂とブレンドして所望のTPEが得られる。考えられるエラストマー成分としてシリコーンゴムが開示されているが、そのようなシリコーンを使った例は示されていない。更に、この開示特許は、高分子キャリアーが加硫性コポリマー用の加硫剤と反応してはならないことを明確に教示している。

10

【0008】

米国特許第4,695,602号の中で、Crosby等は、ヒドロシリル化反応による半-I PN加硫型シリコーンが、大きい曲げ弾性率を有する繊維強化型熱可塑性樹脂の中に分散されている複合物を教示している。使用されるシリコーンは、前述のArklesによって教示されているタイプのものであり、この複合物はI PNを含まない系と比較すると改善された収縮特性および反り特性を示すと言われる。

20

【0009】

米国特許第4,831,071号の中で、Ward等は、変性樹脂が溶融延伸されるとき、平滑な表面で高度の許容差の形状を付与するために高弾性率熱可塑性樹脂の溶融の完全性および強度を改善する方法を開示している。前述のArkles等に付与された開示特許の場合と同じ様に、シリコーン混合物は、樹脂内に分散されたのちヒドロシリル化反応によって加硫され、半-I PNを生成し、こうして得られた組成物は、引き続き押出されて溶融延伸される。

30

【0010】

1995年5月13日に公開され、住友ベークライト社(Sumitomo Bakingite Co.,)に付与された欧州特許出願0651009A1は、不飽和有機(即ち、非シリコーン)ゴム、熱可塑性樹脂、SiH含有架橋剤、ヒドロシリル化触媒、および相溶化剤を含む混合物を動的に加熱することにより製造される熱可塑性エラストマー組成物を開示している。

【0011】

Gornowicz等に付与された米国特許第6,013,715号は、シリコーンゴム(または充填剤入りシリコーンゴム)がポリオレフィンまたはポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂のどちらかに分散され、引き続きこのゴムがその中でヒドロシリル化加硫系によって動的に加硫される場合のTPSiVエラストマーの製造を教示している。こうして得られるエラストマーは、樹脂と、ゴムが加硫されないシリコーンゴムとの対応する単純ブレンド物(物理的ブレンド物)よりも少なくとも25%優れた破断点極限伸びを示し、そして大幅に改善された機械的諸特性を有する。勿論、加硫手順およびそれに必要な加硫剤によって製造の複雑さばかりでなく費用も加わるので、加硫を利用することなく本質的に同じ機械的諸特性を得ることができるならば、多くの用途で加硫が避けられるので前記のことは工業的に極めて重要である。

40

【0012】

1999年9月9日に出願された同時係属出願番号09/393029号は、ポリエステ

50

ル樹脂およびポリアミド樹脂から熱可塑性シリコン加硫物を製造することにより、これらの耐衝撃性は大幅に向上できていて、その場合、エラストマー成分はシリコンゴムとシリカ充填剤とを含むシリコンゴム基材であり、この基材対樹脂の重量比は10:90ないし35:65の範囲であることを開示している。こうして得られる熱可塑性材料は改善された耐衝撃性を有するけれども、エラストマーとして有用であるような充分小さい弾性率を示さない。

【0013】

2000年3月27日に出願された同時係属出願番号09/535,556号は、非変性組成物と比較して改善された機械的諸特性がヒンダードフェノール化合物によって付与される特異的ナイロンを基材とするTPSiVに前記ヒンダードフェノール化合物を組み入れることを開示している。

10

【0014】

前記の公刊物は、マトリックスとして種々の熱可塑性樹脂、およびマトリックスの中で動的に加硫されるシリコンオイルまたはエラストマーから成る分散相を使って組成物を製造することを開示しているけれども、配合物の中に相溶化剤を組み入れることにより引張りおよび/または伸び特性および/または加工性が改善されるポリアミド樹脂を基材とするTPSiVエラストマーの製造を、これらの引用文献も、出願人が知っているいずれの技術も教示していない。

【0015】

(発明の要旨)

20

前記の米国特許第6,013,715号に記載されているタイプのTPSiVエラストマーは、或る種のポリアミド樹脂から製造できるが、その場合、シリコン成分が、ジオルガノポリシロキサンゴムと強化充填剤とを含む基材であることが今や発見された。米国特許第6,013,715号の教示の場合のように、本明細書に開示されているエラストマーも一般的に優れた外観を持ち、ジオルガノポリシロキサンが加硫されていない、対応する単純(物理的)ブレンド物よりも優れた少なくとも25%の伸びも有し、少なくとも25%の引張強さおよび/または伸びも有する。しかしながら、驚くことには、少量の相溶化剤をこの配合物に組み入れると、相溶化剤を含まない同類のTPSiVよりも引張り強さまたは伸びのどちらかが改善されることが判った。それとは別に、相溶化剤を入れると(混合過程での加工トルクの測定で判るように)引張り強さまたは伸びは付随的に劣化することなく熱可塑性エラストマー加硫物の溶融粘度が低下する。本発明のエラストマーは、従来の装置(例えば、押出機、射出成形機)で比較的簡単に加工でき、エネルギー消費が比較的少なく済むので、前記のような低下は製造業者にとって極めて価値がある。更に、前記のArkleesおよびその他の教示とは違って、熱可塑性樹脂の中に分散され、その中で動的に加硫されるシリコン成分は、均一性が劣る組成物を生成する低粘度シリコン流体ではなくて、むしろ高分子量ゴムを含まなければならない。

30

【0016】

従って、本発明は、

(I)以下の(A)~(E)を混合すること、

(A)25 ないし275 の融点またはガラス転移温度を有するレオロジ的に安定なポリアミド樹脂;

40

(B)(B')少なくとも30の可塑性を有し、分子内に平均で少なくとも2個のアルケニル基を有する100重量部のジオルガノポリシロキサンゴムおよび

(B'')5ないし200重量部の強化充填剤、を含むシリコン基材;

前記シリコン基材:前記ポリアミド樹脂の重量比は、35:65ないし85:15である;

(C)前記ポリアミド樹脂の100重量部毎に、分子内に、エチレン性不飽和基、エポキシ、無水物、シラノール、カルボキシル、オキサゾリンまたは1ないし20個の炭素原子を有するアルコキシから独立して選ばれる少なくとも2個の基を含む800未満の分

50

子量を有する 0.1 ないし 5 重量部のカップリング剤である相溶化剤；

(D) 分子内に平均で少なくとも 2 個のケイ素結合型水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物；および

(E) ヒドロシリル化触媒；

成分 (D) および (E) は前記ジオルガノポリシロキサン (B') を加硫するのに充分な量で存在させる；並びに

(II) 前記ジオルガノポリシロキサン (B') を動的に加硫することによって製造される熱可塑性エラストマーに関する。

【0017】

本発明は、更に、前記方法によって製造される熱可塑性エラストマーに関する。

10

【0018】

(発明の詳細な説明)

本発明の成分 (A) は熱可塑性ポリアミド樹脂である。この樹脂は、“ナイロン” と言う総称でよく知られ、ポリマー主鎖に沿ってアミド (即ち、 $-C(O)-NH-$) 結合を含む長鎖の合成ポリマーである。本発明の目的に対して、ポリアミド樹脂は、室温 (即ち、 25) ないし 275 の融点 (m.p.)、または非晶質ならばガラス転移温度 (T_g) を有する。更に高い融点を有するポリアミド (例えば、ナイロン 4/6) から TP Si V エラストマーを製造しようとしたが、物理的諸特性が劣り、そのような生成物の極限伸びは本発明によって必要とされる 25% より低かった。更に、本発明の目的に対して、ポリアミド樹脂は、高温で樹脂ペレットまたは粉末の上に乾燥した不活性ガスを通すことによ

って乾燥されるのが好ましい。許容可能な諸特性および加工に適合する乾燥度は、特定のポリアミドによって決まり、その値は、製造業者によって提示されるのが一般的である、或いは数種類の簡単な試験によって決めることが可能である。ポリアミド樹脂は、水分を約 0.1 重量パーセントしか含まないことが一般的に好ましい。最終的には、後記のように、ポリアミドは、TP Si V エラストマーを製造するのに必要な混合条件のもとでレオロジー的にも安定でなければならない。この安定性は未処理の樹脂について適切な加工温度で評価され、対応する TP Si V を製造するのに概ね必要な時間 (例えば、ボウル型混合機の中で 10 ないし 30 分間) 内で溶融粘度 (混合トルク) の変化が 20% を超えると、このポリアミド樹脂は本発明の範囲外であることを示す。従って、例えば、 198 の融点を有する乾燥ナイロン 11 試料を、窒素ガスパージのもとで約 210 ないし 220 で約 15 分間ボウル型混合機の中で混合すると、測定される混合トルク値は約 200% 増加した。このようなポリアミド樹脂は、本発明の方法に適する対象物ではない。

20

30

【0019】

前記の限定の他に、樹脂 (A) は、ポリマー鎖内に繰返しアミド単位を有するいずれの熱可塑性の結晶性または非晶質高分子量固形ホモポリマー、コポリマーまたはターポリマーでもよい。コポリマーおよびターポリマー系では、繰返し単位の 50 モル% 超がアミド含有単位である。好適なポリアミドの例は、ナイロン 6、ポリエナントラクタム (ナイロン 7)、ポリカプリルラクタム (ナイロン 8)、ポリラウリルラクタム (ナイロン 12) 等のようなポリラクタム；ポリピロリジノン (ナイロン 4) のようなアミノ酸のホモポリマー；ナイロン 6/6、ナイロン 66、ポリヘキサメチレンアゼラミド (ナイロン 6/9)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン 6/10)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (ナイロン 6、I)、ポリヘキサメチレンドデカン酸 (ナイロン 6/12) 等のようなジカルボン酸とジアミンとのコポリアミド；芳香族および部分芳香族ポリアミド；カプロラクタムとヘキサメチレンアジパミドとのコポリマーのようなコポリアミド (ナイロン 6、6/6)、またはターポリアミド (例えばナイロン 6、6/6、6)；ポリエーテルポリアミドのようなブロックコポリマー；またはそれらの混合物である。好ましいポリアミド樹脂は、ナイロン 6、ナイロン 12、ナイロン 6/12 およびナイロン 6/6 である。

40

【0020】

シリコーン基材 (B) は、ジオルガノポリシロキサンゴム (B') と強化充填剤 (B'')

50

との均一ブレンド物である。

【0021】

ジオルガノポリシロキサン(B')は、その分子中に2ないし20個の炭素原子を有する少なくとも2個のアルケニル基を含む高度のコンシステンシー(ゴム)ポリマーまたはコポリマーである。アルケニル基は、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基で具体的に例示される。アルケニル官能基の位置は重要ではなく、それは、分子鎖末端でも、分子鎖の非末端位置或いは両方の位置で結合されることが可能である。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、ジオルガノポリシロキサンゴムの中に0.001ないし3重量パーセント、好ましくは0.01ないし1重量パーセントの濃度で含まれることが好ましい。

10

【0022】

成分(B')の中の残りの(即ち、非アルケニル)ケイ素結合型有機基は、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で選ばれる。これらは、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ないし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ないし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ないし20個の炭素原子を有するアラルキル基；並びに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ないし20個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基で具体的に例示することが可能である。勿論、これらの基は、ジオルガノポリシロキサンゴム(B')が室温より低いガラス温度(glass temperature)(または融点)を有し、従ってゴム体は弾性であるように選ばれれば理解される。メチル基は、成分(B')の中の非不飽和ケイ素結合型有機基の少なくとも50モルパーセント占めるのが好ましく、少なくとも90モルパーセントを占めるのが更に好ましい。

20

【0023】

従って、ポリジオルガノポリシロキサン(B')は、前記の有機基を含むホモポリマーまたはコポリマーが可能である。例には、ジメチルシロキシ単位およびフェニルメチルシロキシ単位を含むゴム；ジメチルシロキシ単位およびジフェニルシロキシ単位を含むゴム；並びに、特に、ジメチルシロキシ単位、ジフェニルシロキシ単位およびフェニルメチルシロキシ単位を含むゴムが挙げられる。これらの分子構造も重要ではなく、この構造は、直鎖および部分分岐状直鎖が例として挙げられ、線状構造が好ましい。

30

【0024】

オルガノポリシロキサン(B')の具体例には：トリメチルシロキシ末端封鎖型ジメチルシロキサン-メチルヘキセニルシロキサンコポリマー；ジメチルヘキセニルシロキシ末端封鎖型ジメチルシロキサン-メチルヘキセ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型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型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型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型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型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型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である同類のコポリマーが挙げられる。低温用途に好ましい系には、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が挙げられ、特にその場合ジメチルシロキサン単位のモル含量は約93%である。

40

【0025】

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物から成ることが可能である。最も好ましくは、成分(B')は、分子の各末端部のビニル基で停止されるポリジメチルシロキサンホモポリマーであり、または主鎖に沿って少なくとも1個のビニル基

50

も含む前記のホモポリマーである。

【0026】

本発明の目的に対して、ジオルガノポリシロキサンの分子量は、アメリカ材料試験協会 (ASTM) 試験方法 926 により測定して少なくとも約 30 のウィリアムス (Williams) 可塑性を示すのに充分である。本明細書で使用される可塑性は、 2 cm^3 の体積で約 10 mm の高さの円柱形試験片に 49 ニュートンの圧縮荷重を 25 で 3 分間負荷したのち、この試験片のミリメートル単位の厚さを 100 倍して定義される。この成分の可塑性が約 30 未満の場合、前述の Arkles によって使用される低粘度流体シロキサンの場合のように、高含量のシリコン (例えば、50 ないし 70 重量パーセント) では本質的にシリコンだけの範囲と本質的に熱可塑性樹脂だけの範囲が存在するように、本発明の方法に従って動的加硫によって製造される TPSiV 類は低い均一性を示してブレンド物は弱く脆くなる。本発明のゴムは、先行技術で採用されているシリコン流体よりも著しく粘稠である。例えば、前述の Arkles によって検討されたシリコンは、 $100,000\text{ cS}$ ($0.1\text{ m}^2/\text{秒}$) の粘度上限を持ち、そのような低粘度の流体の可塑性は、ASTM D926 手順によって簡単には測定されないけれども、この流体が約 24 の可塑性に相当すると測定された。成分 (B') の可塑性には絶対上限はないけれども、従来の混合装置での加工性を工業的に検討すると概ねこの値は制約される。好ましくは、可塑性は約 100 ないし 200、最も好ましくは約 120 ないし 185 であるべきである。

10

【0027】

高度のコンシステンシーの不飽和基含有ポリジオルガノシロキサンの製造方法はよく知られていて、本明細書で詳細に考察する必要はない。例えば、アルケニル - 官能性ポリマーを製造する典型的な方法には、類似のアルケニル - 官能性種の存在で環状および / または線状ジオルガノポリシロキサンの塩基触媒作用による平衡化が含まれる。

20

【0028】

成分 (B'') 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る微粉碎充填剤であり、少なくとも約 $50\text{ m}^2/\text{グラム}$ の比表面積を有するフュームド形態および沈降形態シリカ、シリカエーロゲルおよび二酸化チタンのような微粉碎された熱安定性鉱物から選ばれるのが好ましい。ヒュームド形態のシリカは、最高 $450\text{ m}^2/\text{グラム}$ が可能である高度の表面積によって好ましい強化充填剤であり、50 ないし $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは 200 ないし $380\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するヒュームドシリカが極めて好ましい。シリコンゴム業界で一般的に実施されるように、ヒュームドシリカ充填剤は、その表面が疎水性になるように処理されるのが好ましい。このことは、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体有機ケイ素化合物と反応させることにより達成することができる。シリコンゴム当業界でクリープ防止剤または可塑性とも呼ばれる充填剤処理剤として使用できる化合物には、低分子量液体ヒドロキシ - またはアルコキシ末端基型ポリジオルガノシロキサン、ヘキサオルガノジシロキサン、シクロジメチルシラザンおよびヘキサオルガノジシラザンのような成分が挙げられる。処理用化合物は、2 ないし約 100、更に好ましくは約 2 ないし約 10 の平均重合度 (DP) を有するオリゴマー状ヒドロキシ末端基型ジオルガノポリシロキサンであること、この化合物はシリカ充填剤 100 重量部毎に約 5 ないし 50 重量部の濃度で使用されることが好ましい。成分 (B') が、好ましいビニル官能基またはヘキセニル官能基ポリジメチルシロキサンである場合、このような処理剤はヒドロキシ末端基型ポリジメチルシロキサンであるのが好ましい。

30

40

【0029】

本発明の目的に対して、シリコン基材 (B) を製造するために、5 ないし 200 重量部、好ましくは 5 ないし 150 重量部そして最も好ましくは 20 ないし 100 重量部の強化充填剤 (B'') が、100 重量部のゴム (B') と均一にブレンドされる。このブレンドはシリコンゴム当業界でよく知られている 2 本ロール機、密閉式混合機またはその他の適当な装置を使って室温で実施されるのが一般的である。それとは別に、シリコー

50

ン基材は、更に前述のように、ゴムの動的加硫の前に、混合過程でその場で形成することができる。後者の場合、強化充填剤がジオルガノポリシロキサンゴムの中に十分に分散されるまで、混合温度はポリアミド樹脂の軟化点または融点より低く保たれる。

【0030】

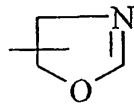
相溶化剤(C)は、カップリング剤である。本発明の目的に対して、カップリング剤である相溶化剤が熱可塑性エラストマーの製造の際に組み入れられる。

【0031】

相溶化剤は、分子内に、エチレン性不飽和基(例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、アクリレートおよびメタクリレート)、エポキシ、無水物、シラノール、ヒドロキシ、1ないし20個、好ましくは1ないし10個、更に好ましくは1ないし4個の炭素原子を有するアルコキシ、カルボキシル、またはオキサゾリンから独立して選ばれる少なくとも2個の基を含む800未満の分子量を有するカップリング剤である。後者の基は、下記の構造式を有し、

【0032】

【化3】



【0033】

式中、環の炭素原子は、1ないし4個の炭素原子を有する炭化水素基から選ばれる1個以上の置換基を含むことが可能である。このカップリング剤が、少なくとも2個の前記の基を含む限り、有機またはシロキサン主体の主鎖構造を有することができ、前記基は末端位置にも主鎖にもまたはその両方にも配置される。シロキサン主鎖の場合、前記官能性有機基(即ち、非シラノール)は、Si-C結合(例えば、トリメチレン、テトラメチレン、ジメチレンのような二価の炭化水素基によって)、あるいはエステル、エーテル若しくはアミドのような酸素および/または窒素のヘテロ原子を含む二価の有機基によってケイ素原子に結合する。これらの基は同じでもよいが、これらの基の少なくとも1個はエチレン性不飽和基、好ましくはビニル基であるのに対して、少なくとも1個の別の基は前記のエポキシ、無水物、アルコキシ、シラノール、ヒドロキシ、カルボキシルまたはオキサゾリン基から選ばれることが一般的に好ましい。

【0034】

好適なカップリング剤の例には、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、1,2-エポキシ-7-オクテン、1,2-エポキシ-9-デセン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、アリル無水コハク酸、ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのようなビニルオキサゾリン誘導体、ガンマ-グリシドオシキプロピルメチルジメトキシシラン、ガンマ-グリシドオシキピル(glycidoxypyl)トリメトキシシラン、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、1,3-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、ポリ(プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、およびとりわけ、

$\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH} = \text{CH}_2$ のような不飽和ジアミドが挙げられる。

【0035】

これらのカップリング剤の濃度は、ポリアミド(A)の100重量部毎に、0.1ないし5重量部、好ましくは0.2ないし3重量部が可能である。

【0039】

シリコーン基材を加える前に、ポリアミド樹脂の融点より高い温度で相溶化剤をポリアミド樹脂と混合することは好ましいことが時々ある。いずれの理論にもメカニズムにも拘束されたくはないけれども、この手順によって、相溶化剤の官能基と、ポリアミド樹脂の

10

20

30

40

50

アミド基または末端基のどちらかとの間で反応が起こり、それによって相溶化効率が最大になると考えられる。それとは別に、相溶化剤をポリアミドとシリコン基材との混合物に加えることは好ましいことが時々ある。いずれの場合でも、好ましい手法は通常の実験によって簡単に決めることができる。

【0043】

オルガノヒドリドケイ素化合物(D)は、本組成物のジオルガノポリシロキサン(B')に対する架橋剤(加硫剤)であり、各分子中に少なくとも2個のケイ素結合型水素原子を含むオルガノポリシロキサンであるが、少なくとも約0.1重量パーセントの水素、好ましくは0.2ないし2パーセント、そして最も好ましくは0.5ないし1.7パーセントの水素がケイ素に結合している。勿論、当業者は、ジオルガノポリシロキサン(B')が加硫されることになっている場合、成分(B')または成分(D)のどちらか、またはその両方は2より大きい官能価を有しなければならないことを理解しているだろう(即ち、これらの官能価の合計は平均で4を超えなければならない)。成分(D)でのケイ素結合型水素の位置は重要ではなく、分子鎖の末端部、分子鎖に沿った非末端位置、またはその両方の位置で結合することが可能である。成分(D)のケイ素結合型有機基は、好ましい実施態様を含めて、ジオルガノポリシロキサン(B')と関連して前述した(非アルケニル)炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基のいずれからも独立して選ばれる。成分(D)の分子構造も重要ではなく、直鎖、部分的分岐状直鎖、分岐状、環状および網状構造が例として挙げられ、線状ポリマーまたはコポリマーが好ましく、この成分はジオルガノポリシロキサン(B')と相溶すべきである(即ち、そのことは成分(B')を加硫させる際に有効である)。

【0044】

成分(D)は次で例示される：

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

トリメチルシロキシ末端封鎖型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型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；

ジメチルヒドリドシロキシ末端封鎖型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型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型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；

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；

$(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、および $\text{SiO}_{4/2}$ の各単位から成るシリコン樹脂；並びに $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ および $\text{SiO}_{4/2}$ の各単位から成るシリコン樹脂、式中、MeおよびPhは、本明細書では以後、各々、メチル基およびフェニル基を表す。

【0045】

特に好ましいオルガノヒドリドケイ素化合物は、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ または $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ のどちらかによって末端停止された RHSiO 単位を含むポリマーまたはコポリマーであり、式中、Rは、独立して1ないし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選ばれる。また、成分(D)の粘度は、25で約0.5ないし1,000 mPa·s、好ましくは2ないし500 mPa·sであることが好ましい。更に、この成分は、0.5ないし1.7重量パーセントの水素がケイ素に結合されているのが好ましい。成分(D)は、メチルヒドリドシロキサン単位から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とから本質的に成るコポリマーから選ばれ、0.5ないし1.7パーセントの水素がケイ素に結合され、25で2ないし500 mPa·sの粘度を有することが極めて好ましい。そ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。

【0046】

成分(D)は、2種類以上の前述の系の組み合わせ物でもよい。オルガノヒドリドケイ素化合物(D)は、その中のSiH対成分(B')の中のSi-アルケニルのモル比が1より大きく、そして好ましくは約50未満、更に好ましくは3ないし30、最も好ましくは4ないし20であるような濃度で使用される。

【0047】

このようなSiH-官能性材料は当業界ではよく知られていて、その多くが市販されている。

【0048】

ヒドロシリル化触媒(E)は、本発明の組成物の中のジオルガノポリシロキサン(B')の加硫を促進させる触媒である。このヒドロシリル化触媒は、次で例示される：即ち、白金黒、シリカ担持型白金、炭素担持型白金、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-ジケトン錯体、白金/ホスフィン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-ブチル)スルフィド錯体等のようなロジウム触媒；並びに炭素担持型パラジウム、塩化パラジウム等のようなパラジウム触媒。成分(E)は、クロロ白金酸；二塩化白金；四塩化白金；クロロ白金酸とジメチルビニルシロキシ末端封鎖型ポリジメチルシロキサンで希釈されたジビニルテトラメチルジシロキサンとの反応から作られる白金錯体触媒であって、Williingに付与された米国特許第3,419,593号に従って製造されること；および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型錯体であって、Brown等に付与された米国特許第5,175,325号に従って製造されること、のような白金系触媒が好ましい。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型錯体が最も好ましい。

【0049】

成分(E)は、成分(B')と(D)との反応を促進させ、それによってジオルガノポリシロキサンを加硫させてエラストマーを形成するのに十分な触媒量で本組成物に加えられ。触媒は、熱可塑性エラストマー組成物の全重量基準で0.1ないし500百万分率(ppm)、好ましくは0.25ないし100ppmの金属原子を提供するように加えられるのが好ましい。

【0050】

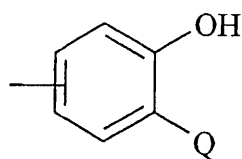
本発明の好ましい実施態様では、安定剤、成分(F)が配合物の中に組み入れられる。安定剤(F)は、ヒンダードフェノール；チオエステル；ヒンダードアミン；2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)；または3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステルから選ばれる少なくとも1種の有機化合物である。

【0051】

本発明の目的に対して、ヒンダードフェノールは、分子内に次式の少なくとも1個の基を有する有機化合物である

【0052】

【化4】



(i)

【0053】

式中、Qは炭化水素基から選ばれる1ないし24個の炭素原子を有する一価の有機基であり、その炭化水素基は、必要に応じて、硫黄、窒素または酸素から選ばれるヘテロ原子ま

10

20

30

40

50

たは前記基のハロゲン置換型変形体を含む。Qの例には、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、シクロアルキルおよびそれらのハロゲン置換型変形体のような基；メトキシまたはt-ブトキシのよう1ないし24個の炭素原子を有するアルコキシ基；およびヘテロ原子を含む2ないし24個の炭素原子を有する炭化水素基（例えば、 $-CH_2-S-R''$ 、 $-CH_2-O-R''$ または $CH_2-C(O)OR''$ 、式中、 R'' は1ないし18個の炭素原子を有する炭化水素基である）が挙げられる。更に、式(i)には明確に示されていないが、ベンゼン環が1個以上の前記のQ基で更に置換されていてもよい。基(i)が化学的に結合している有機化合物の残基は、後記のように、動的加硫に干渉する部分を含まない限り重要ではない。例えば、この残基は、適当な原子価を持つ炭化水素、置換型炭化水素、またはヘテロ原子含有炭化水素基が可能である。式(i)による基は、水素と結合してオルガノフェノールを生成することが可能であることもまた考えられる。ヒンダードフェノール化合物は約3,000未満の数平均分子量を有するのが好ましい。

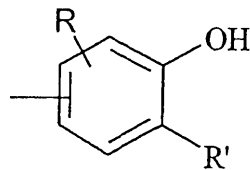
10

【0054】

好ましいヒンダードフェノール化合物は、分子内に次式の少なくとも1個の基を含む。

【0055】

【化5】



20

(ii)

【0056】

(式中、ベンゼン環は必要に応じて1ないし24個の炭素原子を有する炭化水素で更に置換されることが可能である。式(ii)では、Rは1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基であり、R'は4ないし8個の炭素原子を有する炭化水素基である。)

【0057】

対象の化合物が約1,500未満の分子量(MW)を有するように、構造式(i)または(ii)に示している1ないし4個の基が、適切な原子価の有機残基に結合するのが好ましい。4個の前記の基が成分(C)の中に含まれていて、この化合物の分子量が約1,200未満であるのが最も好ましい。このような一価(または多価)有機残基は、酸素、窒素、リンおよび硫黄の1個以上のヘテロ原子を含むことができる。前記式のR'基は、t-ブチル、n-ペンチル、ブテニル、ヘキセニル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルで表すことが可能である。RもR'もt-ブチルであることが好ましい。本発明の目的に対して、式(ii)による基も水素と結合してジオルガノフェノールを生成することができる。

30

【0058】

好適なヒンダードフェノールの非限定の具体例には、1,1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ブタン、N,N'-ヘキサメチレンビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド)、4,4'-チオビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナムアミド)、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメト))メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-第三級ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-

40

50

tert - ブチル - 2 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス(3, 6 - ジ - sec - アミルフェノール)、2 - (4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - (オクチルオキシ)フェノール、2, 4 - ビスオクチルメルカプト - 6 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - オクチルメルカプト - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)イソシアヌレート、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - アミルヒドロキノン、2, 6 - ジ - tert - ブチルヒドロキノン、2, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)アジペート、ベータ - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と一価または多価アルコール(例えば、メタノール、エタノール、n - オクタノール、トリメチルヘキサンジオール、イソオクタノール、オクタデカノール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリトール、トリメチロールプロパン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル)オキササルアミド、3 - チアウンデカノール、3 - チアペンタデカノール)とのエステル、4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ(2.2.2)オクタン、およびベータ(5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロピオン酸と一価または多価アルコール(前記)とのエステルが挙げられる。

【0059】

本発明のチオエステルは、次式



の少なくとも1個の基を有する化合物であり、式中、Gは - CH₂ - CH₂ - C(O)OR'' であり、R'' は、1ないし24個の炭素原子を有する一価の炭化水素基である。好適なチオエステルの具体的な非限定例には、ジステアリル3, 3' - チオジプロピオネート、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネートおよびジ(トリデシル)3, 3' - チオジプロピオネートが挙げられる。

【0060】

本発明のヒンダードアミンは、次式の少なくとも1個の二価基を含む低分子量有機化合物またはポリマーであり、

【0061】

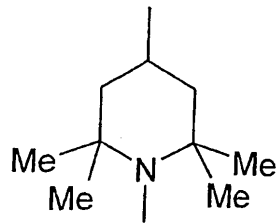
【化6】

10

20

30

40



(iv)

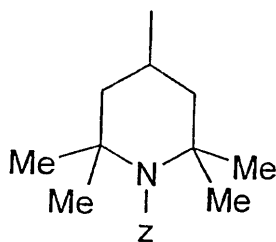
【 0 0 6 2 】

式中、Me は、本明細書ではメチル基を表す。この成分の主鎖は、シリコーンゴムの動的加硫に干渉する官能基を含まない限り、この主鎖は重要ではなく、米国特許第 4, 692, 486 号に開示されているように、低分子および高分子のポリアルキルピペリジン为例に挙げることができる。前記基は次の構造式を有する。

10

【 0 0 6 3 】

【 化 7 】



(v)

20

【 0 0 6 4 】

(式中、Z は、水素、または 1 ないし 2 4 個の炭素原子を有するアルキル基から選ばれ、水素が好ましい。)

【 0 0 6 5 】

好適なヒンダードアミンの具体的非限定例には：モルホリン - 2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンを含む 1, 6 - ヘキサジアミン N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) ポリマー； 2, 4 - ジクロロ - 6 - (4 - モルホリニル) - 1, 3, 5 - トリアジンを含む 1, 6 - ヘキサジアミン N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) ポリマー；ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート；ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート； 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールを含むジメチルスクシネートポリマー；およびポリメチル (プロピル - 3 - オキシ - (2', 2', 6', 6' - テトラメチル - 4' - ピペリジニル) シロキサンが挙げられる。

30

【 0 0 6 6 】

本発明の好ましい安定剤は、テトラキス (メチレン (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナメート)) メタン、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナムアミド) および 1, 1, 3 - トリス (2' - メチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) ブタンである。

40

【 0 0 6 7 】

成分 (F) の非限定の具体例には、商品名 Irganox (登録商標) のもとで Ciba Specialty Chemicals Corporation により販売される種々のヒンダードフェノールが挙げられる：

Irganox (登録商標) 1076 = オクタデシル 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート、

Irganox (登録商標) 1035 = チオジエチレンビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート)、

50

Irganox (登録商標) MD1024 = 1, 2 - ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナモイル) ヒドラジン、

Irganox (登録商標) 1330 = 1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

Irganox (登録商標) 1425WL = カルシウムビス (モノエチル (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ホスホネート) および

Irganox (登録商標) 3114 = 1, 3, 5 - トリス - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン。

好ましいヒンダードフェノールは、Irganox (登録商標) 245 {トリエチレングリコールビス (3 - (3' - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネート) }、Irganox (登録商標) 1098 {N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナムアミド) } および Irganox (登録商標) 1010 {テトラキス (メチレン (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナメート)) メタン} である。

【0068】

ポリアミド (A) とシリコーン基材 (B) との合計 100 重量部毎に、0.02 ないし 5 重量部の安定剤 (F) が使用されるのが好ましい。(A) と (B) との合計 100 重量部毎に、0.1 ないし 0.75 重量部、更に好ましくは 0.475 ないし 0.525 重量部の (F) が加えられるのが好ましい。

【0069】

前記成分の他に、少量の任意添加物 (G) を本発明の組成物に組み入れることができる。好ましくはこの任意添加物は、全組成物を基準として 0.5 ないし 40 重量%、更に好ましくは 0.5 ないし 20 重量% の濃度で加えられる。この任意添加物は、限定はされないが、ガラス繊維や炭素繊維のようなポリアミド樹脂に対する強化充填剤；石英、硫酸バリウム、炭酸カルシウムおよび珪藻土のような増量充填剤；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剤；酸化第二セリウム (ceric oxide) 水和物のような熱安定剤；抗酸化剤；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および有機リン化合物のような難燃剤；並びにその他の難燃剤 (FR) 材料を例示することができる。好ましい FR 添加剤は、ケイ酸カルシウム微粒子であり、2 ないし 30 μm の平均粒度を有するケイ灰石が好ましい。更に、このような任意成分 (G) は、ポリジメチルシロキサンオイルのようなシリコーンゴム成分に対する可塑剤、および/またはポリアミド成分に対する可塑剤が可能である。後者の例には、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ベンジルブチルおよびフタル酸ベンジルのようなフタル酸エステル；トリメリット酸 $C_1 - C_9$ アルキルのようなトリメリット酸エステル；N - シクロヘキシル - p - トルエンスルホンアミド、N - エチル - o, p - トルエンスルホンアミドおよび o - トルエンスルホンアミドのようなスルホンアミド、並びに液体オリゴマー可塑剤が挙げられる。好ましい可塑剤は、ポリアミドの通常の熔融温度で可塑剤の放出を最小限に抑える低揮発性液体である。

【0070】

前記の添加剤は、動的硬化後の最終熱可塑性組成物に加えられるのが一般的であるが、これらの添加剤が動的加硫メカニズムに干渉しないならば、製造中の任意の時点で加えることも可能である。勿論、前記の添加成分は最終組成物の所望の諸特性をさほど損なうことのない濃度でのみ使用される。

【0071】

本発明の方法によると、ポリアミド (A) の中にシリコーン基材 (B) と相溶化剤 (C) とを完全に分散させて、オルガノヒドリドケイ素化合物 (D) と触媒 (E) とを使って前記基材の中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り熱可塑性エラストマーは製造される。本発明の目的に対して、シリコーン基材 (B) : ポリアミド樹脂 (A) の重量比は、35 超 : 65 である。この比率が 35 : 65 以下の場合、これにより得られ

10

20

30

40

50

る加硫物は熱可塑性エラストマーよりもポリアミド樹脂に、より近い弾性率を有するのが一般的であることが判った。もう一方で、前記比率は約85：15より小さくすべきである、と言うのは、組成物が弱くなり易く、この値を超える硬化シリコンエラストマーに似る傾向があるからである。このような上限にも拘らず、組成物のあらゆる所与の組み合わせ物の(B)対(A)の最大比率は、加工性の観点からも制約される、と言うのは、シリコン基材含量が多過ぎると、最早、熱可塑性ではない少なくとも一部分架橋された連続相となるからである。本発明の目的に対して、このような実用的限界は、普通の実験によって簡単に決められ、しかもTPSiVを圧縮成形できる成分(B)の最高濃度を表す。しかしながら、最終熱可塑性エラストマーは、射出成形や押出成形のようなその他の従来の塑性作業で簡単に加工もできることが好ましく、そしてこの場合、成分(B)対(A)の重量比は、たったの約75：25より小さくしなければならない。引き続いて再加工されるこのような好ましい熱可塑性エラストマーは、当初のTPSiVの引張強さおよび伸びの10%以内の対応するこれらの値を有することが多い(即ち、熱可塑性エラストマーは再加工によって殆ど変化しない)。前記の要求事項に適合するシリコン基材の量は、選ばれる特定のポリアミドおよびその他の成分によって決まるけれども、成分(B)対(A)の重量比は、40：60ないし75：25、更に好ましくは40：60ないし70：30であることが好ましい。

【0072】

混合は、ポリアミド樹脂の中に諸成分を均一に分散できる何れかの装置、例えば密閉式混合機または二軸スクルー押出機で実施されるが、後者の押出機が工業的製造には好ましい。その温度は、樹脂を劣化させないように、工業的に良好な混合に適合するような低い温度に保たれるのが好ましい。特定の系によるが、混合の順序は、必ずしも重要と言うわけではなく、例えば、(A)の軟化点(すなわち融点またはガラス転移温度)よりも高い温度で、成分(A)、(C)、(D)および必要に応じて(F)が(B)に加えられ、次いで触媒(E)が導入されると動的加硫が始まる。しかしながら、動的加硫が始まる前に、成分(B)ないし(F)は樹脂(A)の中に十分に分散されるべきである。前述の様に、シリコン基材はその場で形成できることも考えられる。例えば、ポリアミド樹脂とジオルガノポリシロキサソグムとを既に含む混合機に、この樹脂の軟化点よりも低い温度で強化充填剤を加えて、この充填剤を前記ゴムの中に完全に分散することが可能である。次に、この温度を上げてポリアミド樹脂を溶融し、その他の成分を加えると混合/動的加硫が行なわれる。最適温度、混合時間および混合操作のその他の条件は、考慮対象の特定の樹脂およびその他の成分によって決まり、これらは当業者が通常の実験によって決めることが可能である。しかしながら、乾燥窒素、ヘリウムまたはアルゴンのような乾燥した不活性雰囲気(即ち、諸成分との反応に悪影響を及ぼさない、またはその他にヒドロシリル硬化に干渉しない雰囲気)のもとで、混合および動的加硫を行なうことが好ましい。

【0073】

前述のように、本発明の範囲に入るためには、TPSiVエラストマーの引張強さ若しくは伸び、またはその両方は、対応する単純ブレンド物のその値より少なくとも25%超でなければならない。本発明の更なる要件は、後記の試験による測定でTPSiVは少なくとも25%の伸びを有することである。これに関連して、“単純ブレンド物”(または物理的ブレンド物)と言う用語は、樹脂(A)、基材(B)および相溶化剤(C)の重量比がTPSiVの中の比率と同じであるが、硬化剤は使用されていない(即ち、成分(D)若しくは(E)のいずれか、またはその両方は省かれている、従ってこのゴムは加硫されない)組成物を意味する。特定の組成物が前記の規準を満たすかどうかを決めるために、TPSiVの引張強さは、長さ25.4mm、幅3.2mm、そして一般的に厚さ1ないし2mmを有するダンベルについてASTM法D412に準拠して延伸速度50mm/分で測定される。少なくとも3個の前記試料を検討して、試料の不均質性(例えば、ポイド、汚染または混入物)による明らかに低い読み取り値を除いたのち、それらの結果の平均値を出す。次に、これらの値は単純ブレンド組成物から製造された試料の対応する平均引張りおよび伸び値と比較される。単純ブレンド物よりも引張りおよび/または伸びで少な

10

20

30

40

50

くとも25%改善が認められない場合、動的加硫から発生するメリットはなく、そのようなTPSiV類は本発明の範囲には入らない。

【0074】

次に、前記の方法によって製造された熱可塑性エラストマーは、押出、真空成形、射出成形、吹込成形、オーバー成形(overmolding)または圧縮成形のような慣用の技術によって加工することができる。更に、これらの組成物は、機械的諸特性を殆どまたは全く劣化させることなく再加工(リサイクル)することができる。

【0075】

本発明の新規の熱可塑性エラストマーは、電線およびケーブル絶縁材；制振および消音部品；電気コネクタ；自動車部品および器具部品、例えば、ベルト、ホース、エアダクト、ブーツ、ベロー、ガasketおよび燃料配管部品；家具部品；手持ち型機器用の“ソフトタッチ”な握み具(例えば、工具用の把手)；建築用シール材；ピンの栓；医療器具；スポーツ用品；並びに一般的なゴム部品を作製するのに使用することができる。

【0076】

実施例

次の実施例は、本発明の組成物および方法を更に説明するために示されているが、これらは添付の請求の範囲で正確に叙述されている本発明を限定すると解釈すべきではない。別に断らない限り、この実施例の全ての部およびパーセンテージは重量基準であり、全ての測定値は23で得た。なお、下記の実施例のうち、実施例A4、A5、A7、A11、B5及びB6が本発明例であり、その他の実施例は参考例である。

【0077】

材料

本実施例では、参照し易くするためにアルファベット順に列挙した次の材料を使用した。

【0078】

BASE1は、後記で定義されるように、PDMS1：68.78%、約250m²/gの表面積を有するヒュームドシリカ25.8%(Cab-O-Sil(登録商標)MS-75、Cabot社、Tuscola, IL.)、約8の平均重合度(DP)を有するヒドロキシ末端基型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%から作られたシリコンゴム基材である。

【0079】

BASE2は、後記で定義されるように、PDMS1：76.68%、約250m²/gの表面積を有するヒュームドシリカ17.6%、約8の平均重合度(DP)を有するヒドロキシ末端基型ジオルガノポリシロキサン5.7%およびアンモニア0.02%から作られたシリコンゴム基材である。

【0080】

BASE3は、後記で定義されるように、PDMS1：53.68%、約250m²/gの表面積を有するヒュームドシリカ35.5%、約8の平均重合度(DP)を有するヒドロキシ末端基型ジオルガノポリシロキサン10.8%およびアンモニア0.02%から作られたシリコンゴム基材である。

【0081】

BASE4は、後記で定義されるように、PDMS1：87.9%、約250m²/gの表面積を有するヒュームドシリカ10%、約8の平均重合度(DP)を有するヒドロキシ末端基型ジオルガノポリシロキサン2.1%から作られたシリコンゴム基材である。

【0082】

CATALYST1は、1,3-ジエチル-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6%；ジメチルビニル末端型ポリジメチルシロキサン9.2%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。

【0083】

COMPATIBILIZER1は、5,700の数平均分子量を有する(エポキシプロ

10

20

30

40

50

ポキシプロピル)メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマーとして表され、Gene see Polymer Corp. , (Flint市、ミシガン州) により商品名EXP - 29で販売されるエポキシ官能性ポリジメチルシロキサンである。

【0084】

COMPATIBILIZER 2は、8,300の数平均分子量を有し、Gene see Polymer Corp. により商品名EXP - 32で販売される(エポキシプロポキシプロピル)メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマーである。

【0085】

COMPATIBILIZER 3は、4,730の数平均分子量を有するエポキシプロポキシプロピル末端基型ポリジメチルシロキサンとして表され、Gene see Polymer Corp. により商品名GP - 504で販売されるエポキシ末端型シリコーンポリマーである。

10

【0086】

COMPATIBILIZER 4は、Aldrich Chemical Co. , (Milwaukee、WI.) から入手されるアリルグリシジルエーテルである。

【0087】

COMPATIBILIZER 5は、Polysciences, Inc. , (Warrington、PA.) から入手されるアリルコハク酸無水物である。

【0088】

COMPATIBILIZER 6は、600 - 800の数平均分子量を有し、Gelest (Tullytown、PA.) により商品名DMS - Z11で販売される無水コハク酸末端基型ポリジメチルシロキサンである。

20

【0089】

COMPATIBILIZER 7は、900 - 1100の数平均分子量を有し、Gelestにより商品名DMS - E12で販売されるエポキシプロポキシプロピル末端基型ポリジメチルシロキサンである。

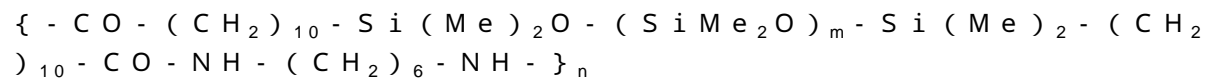
【0090】

COMPATIBILIZER 8は、18,000の数平均分子量を有し、Gelestにより商品名EMS - 232で販売される(エポキシクロヘキシルエチル)メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマーである。

30

【0091】

COMPATIBILIZER 9は、Petroff等に付与された前記の米国特許第5,981,680号に記載されている方法によって作られ、式



を有するシロキサン系ポリアミドである(式中、mは13の平均値を有し、nは、コポリマーの数平均分子量が、ポリスチレン標準物質とテトラヒドロフラン溶媒を使ったゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により14,950であるような数値である)。

【0092】

COMPATIBILIZER 10は、COMPATIBILIZER 9に似ていて、この場合、mは28の平均値を有し、nは、コポリマーの数平均分子量がGPC(前記)によって17,760であるような数値である。

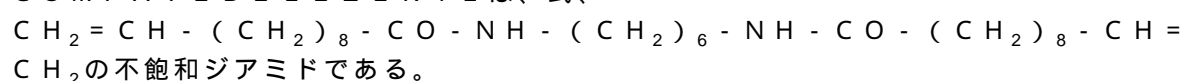
40

【0093】

COMPATIBILIZER 11は、COMPATIBILIZER 9に似ていて、この場合、mは43の平均値を有し、nは、コポリマーの数平均分子量がGPC(前記)によって68,410であるような数値である。

【0094】

COMPATIBILIZER 12は、式、



50

【0095】

COMPATIBILIZER 13は、14の重合度を有するアミノプロピル末端基型ポリジメチルシロキサンである。

【0096】

COMPATIBILIZER 14は、商品名DMS - A12でGelestにより販売されるアミノプロピル末端基型ポリジメチルシロキサンである。

【0097】

COMPATIBILIZER 15は、商品名DBE - C25でGelestにより販売されるエチレンオキシド - ジメチルシロキサン - エチレンオキシドブロックコポリマーである。

10

【0098】

IRGANOX (登録商標) 1010は、Ciba Geigyにより販売されて、テトラキス{メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート)}メタンとして表されるヒンダードフェノール安定剤である。

【0099】

IRGANOX (登録商標) 1098は、N, N' - ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-(tert)-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナムアミド)として表され、Ciba Geigyによって販売されるヒンダードフェノールである。

【0100】

NYLON 12 - Aは、Aldrich Chemical Co., から入手されるナイロン12である; 融点 = 178 。

20

【0101】

NYLON 12 - Bは、Elf Atochem NA, Inc., (Philadelphia, PA.) から販売されるRilsan (登録商標) AMNO、ナイロン12である; 融点 = 175 。

【0102】

NYLON 6 - Aは、DuPontにより商品名Zytel (登録商標) 7301で販売されるナイロン6である; 融点 = 215 - 225 。

【0103】

NYLON 6 - Bは、東レ社 (Toray Industries Inc., 日本国) によりCM1017として販売されるナイロン6である; 融点 = 223 。

30

【0104】

NYLON 6 - Cは、Aldrich Chemical Co., から入手されるナイロン6である; 融点 = 229 。

【0105】

NYLON 6 / 6は、Aldrich Chemical Co., から入手されるナイロン6 / 6である; 融点 = 267 。

【0106】

PDMS 1は、Me₂SiO単位99.81重量%、MeViSiO単位0.16%およびMe₂ViSiO_{1/2}単位0.03%から成るゴムである。環状シロキサンのカリウム触媒作用による平衡化によって製造されるが、この場合、触媒は二酸化炭素によって中和される。このゴムの可塑性は約150である。

40

【0107】

X - LINKER 1は、MeHSiO単位68.4%、Me₂SiO単位28.1%およびMe₃SiO_{1/2}単位3.5%から本質的に成るSiH - 官能性架橋剤であり、粘度は約29 mPa · sである。これは平均式MD₁₆D'₃₉Mに対応し、式中、Mは(CH₃)₃Si - O - であり、Dは - Si(CH₃)₂ - O - であり、およびD'は - Si(H)(CH₃)₃ - O - である。

【0108】

(比較) 例 A 1

50

ローラー式回転翼を使い、乾燥窒素雰囲気のもとで100、60rpm(1分当たりの回転数)でHaake System 9000(登録商標)ポウル型混合機(300mlのポウル)の中に、200gのBASE1を加えることによりマスターバッチを調製した。3分後、1.5gのX-LINKER1を前記混合機にゆっくりと加えてマスターバッチを6分間均質化した。

【0109】

乾燥窒素パージのもとで、NYLON12-A(7.2g:80で4時間乾燥済み)を190、60rpmで混合機に加えた。3分後、前記マスターバッチ(108.7g)を加えて、4分間混合した。最後に、CATALYST1(0.78g)を加えると、加工トルクは最高6,000m-gに上昇したのち、降下したがこのトルクが5,500m-gに達したとき混合を停止した。

10

【0110】

Endura(登録商標)310-2でコーティングしたステンレススチール製金型で、前記材料の試料を約10トンの圧力(99KPa)のもとで225で5分間圧縮成形したのち、3分間、常温圧縮した。長さ25.4mm、幅3.18mmで厚さ1ないし2mmのダンベルについて、ASTM方法D412に準拠して50mm/分の伸長速度で引張り特性を測定した。少なくとも3個の試料を試験し、それらの結果の平均値を出してそれらの結果を表A1に示している。

【0111】

実施例A2

20

比較例A1のように、乾燥済み(4時間/80)NYLON12-A(72g)を混合機に加えた。3分後、COMPATIBILIZER1(2g)を滴下させながら溶融物に加えた。更に4分後、比較例A1に記載しているマスターバッチ(108.7g)を加えたのち、更に4分間混合した。最後に、CATALYST1(0.78g)を滴下させながら加えると、トルクは最大の7,200m-gに上昇したのち降下した。トルクが6,500m-gに達したとき、操作を停止した。こうして得られたTPSiVを再度圧縮成形したのち、試験し、それらの結果を表A1に示している。

【0112】

【表1】

表A1

30

実施例	相溶化剤 (g)	引張り (MPa)	伸び (%)	最終トルク (m-g)
比較例 A1	0	7.3	37	5,500
実施例 A2	COMPATIBILIZER1 EXP-29(2g)	13.6	178	6,500

【0113】

相溶化剤を含むTPSiVによって機械的特性が改善されると同時に、比較的低い加工トルクが保持されたことを表A1から知ることができる。同様な条件のもとでの直前の実験では、相溶化剤が含まれていない時は比較的少量のSiH-官能性架橋剤を使用することによってのみ前記の高レベルの機械的特性を得ることができることが判った。しかしながら、これらの配合物はかなり大きい加工トルクを必要とした(例えば、18,000ないし>20,000m-g)。

40

【0114】

(比較)例A3

比較例A1のように、乾燥した(4時間/80)NYLON12-A(72g)を190で混合機に加えた。3分後、IRGANOX(登録商標)1010(0.2g)を加えた。次に、BASE1(108g)を加えたのち、4分間混合するとトルクは1,80

50

0 m - gまで上昇した。X - L I N K E R 1 (3 . 9 g) を加えたのち、5分間混合した。最後に、C A T A L Y S T 1 (0 . 8 8 g) を加えるとトルクは直ちに上昇し、1 2 , 0 0 0 m - g のトルクで操作を停止した。こうして得られた T P S i V の諸特性を前述のように測定し、表 A 2 に報告している。

【 0 1 1 5 】

実施例 A 4

比較例 A 3 のように、乾燥した (4 時間 / 8 0) N Y L O N 1 2 - A (7 2 g) を混合機に加えた。3分後、C O M P A T I B I L I Z E R 4 (0 . 3 2 g) を溶融ナイロンに加えたのち、混合を更に4分間続けた。I R G A N O X (登録商標) 1 0 1 0 (0 . 2 g) を加え、2分後、B A S E 1 (1 0 8 g) を入れて4分間混合した。トルクが 1 , 8 0 0 m - g まで上昇したのち、C R O S S L I N K E R 1 (3 . 9 g) を加えて、5分間混合した。最後に、C A T A L Y S T 1 (0 . 8 8 g) を加えるとトルクは直ちに上昇し、トルクが 1 2 , 0 0 0 m - g に達した時に操作を停止した。こうして得られた T P S i V の諸特性を前述のように測定し、表 A 2 に報告している。

【 0 1 1 6 】

実施例 A 5

実施例 A 4 の方法に従って T P S i V を調製したが、この場合、0 . 3 2 g の C O M P A T I B I L I Z E R 4 に代えて 0 . 4 g の C O M P A T I B I L I Z E R 5 を使用した。こうして得られた T P S i V の諸特性を前述のように測定し、表 A 2 に報告している。

【 0 1 1 7 】

(比較) 例 A 6

(比較) 例 A 3 のように乾燥した N Y L O N 1 2 - A (7 2 g) を混合機に加えた。3分後、I R G A N O X (登録商標) 1 0 1 0 (0 . 2 g) を混合機に加えた。次に、1 0 8 g の B A S E 1 を加えたのち、4分間混合するとトルクは 1 , 8 0 0 m - g で安定した。X - L I N K E R 1 (1 . 7 5 g) を加え、5分間混合したのち、C A T A L Y S T 1 (0 . 3 9 g) を加えた。6分以内でトルクが 1 4 , 0 0 0 m - g の最大値まで上昇し、トルクが 1 0 , 0 0 0 m - g で横這いになると操作を停止した。こうして得られた T P S i V の諸特性を前述のように測定し、表 A 2 に報告している。

【 0 1 1 8 】

実施例 A 7

T P S i V を (比較) 例 A 6 の方法に従って調製したが、この場合、ナイロンが溶融した3分後に 0 . 4 g の C O M P A T I B I L I Z E R 5 を加えた。こうして得られた T P S i V の諸特性を前述のように測定し、表 A 2 に報告している。

【 0 1 1 9 】

(比較) 例 A 8

(比較) 例 A 3 のように、乾燥した N Y L O N 1 2 - A (7 2 g) を混合機に加えた。3分後、0 . 2 g の I R G A N O X (登録商標) 1 0 1 0 および 1 0 8 g の B A S E 1 を加えたのち、4分間混合した。トルクが 1 , 8 0 0 m - g で安定すると、X - L I N K E R 1 (3 . 5 g) を加えて5分間混合した。最後に、C A T A L Y S T 1 (0 . 7 8 g) を加えた。トルクは直ちに上昇し、1 8 , 0 0 0 m - g のトルクで操作を停止した。こうして得られた T P S i V の諸特性を前述のように測定し、表 A 2 に報告している。

【 0 1 2 0 】

実施例 A 9 - A 1 1

(比較) 例 A 8 のように T P S i V を調製したが、この場合、ナイロンが溶融した3分後に、各々、2 g の C O M P A T I B I L I Z E R 3、2 g の C O M P A T I B I L I Z E R 1 および 0 . 4 g の C O M P A T I B I L I Z E R 5 を加えた。表 A 2 の最後列に記載しているトルクで各操作を停止し、この表もこうして得られた組成物の諸特性を示している。

【 0 1 2 1 】

【 表 2 】

10

20

30

40

50

表A2

実施例	相溶化剤 種類/量(g)	引張り (MPa)	伸び (%)	トルク (m-g)
(比較)例 A3	なし	10.8	100	>12,000
実施例 A4	COMPATIBILIZER4 (0.32g)	13.0	172	>12,000
実施例 A5	COMPATIBILIZER5 (0.4g)	13.7	160	>12,000
(比較)例 A6	なし	9.2	63	10,000*
実施例 A7	COMPATIBILIZER5 (0.4g)	8.2	118	10,000*
(比較)例 A8	なし	14.5	185	>18,000
実施例 A9	COMPATIBILIZER3 (2g)	16.1	211	>18,000
実施例 A10	COMPATIBILIZER1 (2g)	17.4	229	>18,000
実施例 A11	COMPATIBILIZER5 (0.4g)	17.6	255	>18,000

* 観測された最大トルク

【0122】

表2から、本発明の相溶化剤を含んだナイロン系TPSiVは、相溶化剤を含まない系と比較して著しく改善された機械的諸特性を発現したことが判る。

【0123】

実施例A12 - A23

Haake Rheomix (登録商標) 3000 混合機 (ローラー式回転翼; 245 ; 60rpm; 乾燥窒素パージのもとで) のボウルに120gのBASE1を装入した。2分後、80gのNYLON6-B (80 で / 4時間乾燥済み) を加えたのち、この組み合わせ物を2分間混合した。COMPATIBILIZER6 (0.8g) を加えたのち、更に2分後に1.5gのIRGANOX (登録商標) 1098を加えて更に2分間混合する、この時、3.88gのX-LINKER1を加えた。更に4分間後、混合を続けながら0.88gのCATALYST1を滴下させながら加えた。加硫が完了すると直ちに生成物を取り出して250 で5分間圧縮成形したのち、前述のように試験した。これらの結果を表A3に示している (実施例A23)。

【0124】

表A3の第3列に示している相溶化剤 (およびその量)、表A3の第4列に示しているIRGANOX (登録商標) 1098の量および表A3の第2列に示しているナイロン6樹脂を使って前記の手順を次々と実施した。

【0125】

実施例A21 - A24の場合、後記の実施例C1に記載している手順に従って、二軸スクリュウ押出機を使って260 - 270 の加工温度で、各相溶化剤を先ずNYLON6-Aと混合して相溶型ポリアミドを生成した。次に、各相溶型ポリアミドをこれらの配合物の中の樹脂部分として使用したが、添加順序は前述と同じであった。各組成物を250で成形したのち、前述のように試験し、それらの結果を表A3に示している。

【0126】

10

20

30

40

50

【表 3】

表A3

実施例	NYLON	相溶化剤 重量(g) /種類	IRGANOX (商標)1098 含量(g)	引張り (MPa)	伸び (%)	トルク (m-g)
(比較) 例A12	6-A	0	0	9.5	29	4,000
(比較) 例A13	6-A	0	1.5	9.3	31	6,000
A14	6-A	0.8/COM.6	0	16.0	104	6,000
A15	6-A	0.8/COM.6	1.5	16.0	154	9,000
A16	6-A	1.6/COMP.7	1.5	14.8	121	8,300
A17	6-A	0.8/COMP.7	1.5	11.5	66	8,200
A18	6-A	0.8/COMP.1	1.5	11.3	73	7,800
A19	6-A	1.6/COMP.1	1.5	10.6	72	8,000
(比較) 例A20	6-B	0	0	9.0	33	4,000
(比較) 例A21	6-B	0	1.5	9.7	49	4,600
A22	6-B	0.8/COMP.6	0	12.3	53	5,200
A23	6-B	0.8/COMP.6	1.5	16.2	151	6,500

10

20

【 0 1 2 7 】

実施例 A 2 4 - A 2 9

NYLON 1 2 - B および表 A 4 の第 2 列に示している相溶化剤（およびその重量パーセント）から形成された相溶型ポリアミドは、後記の実施例 C 1 に記載しているように、二軸スクリープ押し機で 2 2 0 で調製した。8 0 グラムの各相溶型ポリアミドを次の成分と混合したのち、動的に加硫した（窒素パーズ；2 2 0 ；6 0 r p m）。

30

BASE 1 1 2 0 g
 IRGANOX (登録商標) 1 0 1 0 1 . 0 g
 X - LINKER 1 1 . 9 4 g
 CATALYST 1 0 . 8 g

これらの組成物を成形したのち、前述のように試験してそれらの結果を表 A 4 に示している。

【 0 1 2 8 】

【表 4】

表A4

実施例	樹脂中の相溶化剤の 量及び種類	引張り強さ (MPa)	伸び (%)	最終トルク (m-g)
(比較) 例A24	0%	13.5	187	4,900
A25	1.0%COMPATIBILIZER8	13.3	195	4,300
(比較) 例A26	0.5%COMPATIBILIZER7	13.4	199	4,300
A27	1.0%COMPATIBILIZER7	15.0	260	5,400
(比較) 例A28	2.0%COMPATIBILIZER7	13.7	198	5,500
A29	1.0%COMPATIBILIZER6	14.8	239	4,000

10

【0129】

上記の結果は、相溶化剤を組み入れると、引張りまたは伸びが改善された、または加工トルクが低下したことを示している。これらの結果は、また、各相溶化剤は最適濃度範囲を持つと言う観察結果も示していて、この範囲は通常の実験により容易に決められる（例えば、COMPATIBILIZER7の場合の実施例A27）。

20

【0130】

実施例A30 - A31

実施例A24 - A29の手順を繰返したが、今回はIRGANOX（登録商標）1010を省いた。この場合、相溶化剤を含まない配合物は4,300m-gのトルクを示し、こうして得られたTPSiVの引張りは7.6MPaであり、伸びは44%であった。1%のCOMPATIBILIZER7を含む相溶型ポリアミドを基材とする別の配合物は5,000m-gのトルクを示し、こうして得られたTPSiVの引張りは8.0MPaであり、伸びは58%であった。

【0131】

実施例A32 - A34

ローラー式回転翼を備えたHaake System 9000（登録商標）ポウル型混合機に、窒素パージのもとで210、60rpmでNYLON12-B（80g）を加えた。3分後、基材（base）1（120g）を加えたのち、更に3分間混合した。IRGANOX（登録商標）1010（0.5g）を加えたのち、更に2分間混合した。次にX-LINKER1（1.9g）を加えたのち、2gのCOMPATIBILIZER15を加えた。更に3分間混合したのち、CATALYST1（0.85g）を滴下させながら加えて、トルクが安定した時に操作を停止した。こうして得られたTPSiVの機械的特性を表A5にまとめている（実施例A34）。

30

【0132】

前記手順を繰返したが、今回、COMPATIBILIZER15からCOMPATIBILIZER14に置き換え（実施例A33）、そして今回は相溶化剤を使用しなかった（比較例A32）。これらの組成物を成形して前述のように試験し、それらの結果も表A5に示している。

40

【0133】

【表5】

表A5

実施例名	相溶化剤	引張り強さ (MPa)	伸び (%)	最終トルク (m-g)
(比較) 例A32	なし	13.4	174	6,500
A33	COMPATIBILIZER14	14.2	201	10,500
A34	COMPATIBILIZER15	13.2	191	5,000

【0134】

相溶化剤を組み入れると、少なくとも伸びまたは引張りが改善されるか、或いはトルクが低下することがこの場合でも判る。

【0135】

実施例 B 1 - B 7

NYLON 12 - A (80 g) を、先ず、120 で2時間乾燥したのち、前述のように窒素雰囲気のもとでローラー式回転翼を使って210 / 60 rpmで混合した。IRGANOX (登録商標) 1010 (1.05 g) を入れて約3分間混合したのち、120 g のBASE 1 を、更に約3.5分後に3.07 g のCOMPATIBILIZER 9 を続け、このCOMPATIBILIZER 9 を更に3.5分間に混合した。X-LINKER 1 (3.84 g) を加えると記録された混合トルクは約1,800 m-gであった。4分間混合したのち、1部のCATALYST 1 と約1,000 mPa-S の粘度を有する4部のポリジメチルシロキサンオイルとの混合物4.28 g (286 滴) を3ないし5分間隔で3段階で加えた。トルクは8,800 m-gまで上昇したのち、8,800 m-g で横這いになった。触媒の添加から混合の完了までの合計混合時間は約38分であった。こうして得られたTPSiVの機械的評価を表B1に記録している(実施例B1)。

【0136】

表B1の第2列に示している3グラムの相溶化剤を使って前記の手順を繰返した。この表は相溶化剤を含まなかった組成物の結果も示している(比較例B7)。

【0137】

【表6】

表B1

実施例	相溶化剤	引張り (MPa)	伸び (%)	トルク (m-g)
実施例 B1	COMPATIBILIZER 9	16.7	265	8,700
実施例 B2*	COMPATIBILIZER 9	16.0	254	14,500
実施例 B3*	COMPATIBILIZER10	16.2	241	>19,000
実施例 B4*	COMPATIBILIZER11	15.8	256	11,000
実施例 B5**	COMPATIBILIZER12	18.4	277	>20,000
実施例 B6**	COMPATIBILIZER12	16.7	257	>20,000
(比較)例 B7*	0	14.9	200	15,000

* CATALYST1を希釈しないで1段階で加えた。

** 希釈したCATALYST1を1段階で加えた。

【0138】

実施例 B 8 - B 9

実施例 B 1 に従って、245 で1段階での触媒添加および次の成分を使ってTPSiV (比較例B8) を調製した：

NYLON 6 - C

80 g

10

20

30

40

50

IRGANOX (登録商標) 1010 1 g
 BASE 1 120 g
 X-LINKER 1 3.87 g
 CATALYST 1 0.855 g

【0139】

1.1 gのCOMPATIBILIZER 13も含んだ同じような組成物を調製した(実施例B9)。これらの材料を255 で成形したのち、前述のように試験して、諸特性を表B2に報告している。

【0140】

【表7】

10

表B2

実施例	相溶化剤の量(g)	引張り (MPa)	伸び (%)	最終トルク (m-g)
(比較)例 B8	0	11.0	99	5,200
実施例 B9	1.1	14.6	122	6,000

【0141】

実施例B10 - B11

BASE1 (120 g)をHaake Rheocord (登録商標) 9000ボウル型混合機に導入し(285 / 60 rpm)、各添加の間に間を置くことなく、1.6グラムのCOMPATIBILIZER 7を加えたのち、80 gのNYLON 6 / 6 (80 / 4時間乾燥済み)を加えた。この組み合わせ物を6分間混合した、そして3.8グラムのX-LINKER 1を加えたのち、2.0分間混合した(合計8.0分間)。この時点で、0.86グラムのCATALYST 1を導入するとトルクは3,000 m-gから6,000 m-gへと上昇した。合計15.0分後に混合を停止すると、この時点でトルクは最大値(6,000 m-g)に達していて、最終温度は約275 であった。更なる酸化を防ぐために、こうして得られたTPSiVエラストマーを水道水の入った皿に移した。

20

【0142】

前記の熱可塑性エラストマーを乾燥(80 / 4時間)して、急冷手法で残留水分を取り除き、試料を265 で成形して前述のように試験した。引張り強さは11.2 MPaであり、伸びは40%であった。

30

【0143】

相溶化剤を省いて前記の手順を繰返した。引張り強さは7.1 MPaであり、伸びは9%であった。

【0144】

実施例C1

単孔ストランドダイを備えていて、Haake (登録商標) 9000トルク流量計駆動装置により駆動される18mmのLeistritz (登録商標) 二軸スクリュウ押出機へ、Accurate (登録商標) ペレット供給機を使って供給口からNYLON 12 - Bペレット(乾燥炉で120 で4時間乾燥済み)を供給した(供給速度 = 49.0 g / 分)。この押出機の全ての温度制御ゾーンを220 に設定し、スクリュウ速度を200 rpmに設定した。こうして得られる相溶型ポリアミドの中のCOMPATIBILIZER 2の最終含量が2%となるように、MasterFlex (登録商標) CL蠕動式ポンプにより1.0 g / 分の速度でCOMPATIBILIZER 2を押出機へ注入した。押出された相溶型ポリアミドは5 の水浴に通したのち、Canair Jet ro (登録商標) ペレタイザーの型式304でペレット化した(相溶型ポリアミド1)。流量236 cm³ / 秒の乾燥窒素パージを使って、ローラー式回転翼を備えたHaake Rheomix (登録商標) 3000混合機(自由体積 = 310 cm³; 210 ; 60 rpm)で

40

50

TPSiVを調製した。前記の相溶型ポリアミド1(93.9g)を混合したのち、1.0gのIRGANOX(登録商標)1010を1.1分間でこの操作系に加えた。BASE1(99.4g)を導入(1.7分)したのに続いて3.2gのX-LINKER1を導入した(4.9分)。混合を続けて、CATALYST1(0.725g)を加えて(6.8分)、シリコーンゴムを動的に加硫した。設定温度を200に下げたのち、混合トルクが3,286m-gの定常状態値に達した時、こうして得られたTPSiVを取り出した。このTPSiVを225で5分間圧縮成形したのち、前述のように試験した。平均(5個の測定値)引張り強さは17.6MPaであり、平均伸びは249%であった。

【0145】

10

実施例C2

実施例C1の手順を再現したが、今回はCOMPATIBILIZER3の含量が2%である相溶型ポリアミドを得るためにCOMPATIBILIZER2をCOMPATIBILIZER3に置き換えた(相溶型ポリアミド2)。この相溶型ポリアミド2を使って実施例C1のようにTPSiVを調製したが、この場合、最終混合トルクは3,860m-gであり合計時間は20.0分であった。こうして得られたTPSiVを成形したのち前述のように試験すると、17.8MPaの引張り強さおよび252%の伸びを示した。

【0146】

(比較)例C3

実施例C1の手順を再現したが、今回は相溶化剤を使用しなかった。従って、93.9gの乾燥したNYLON12-Bだけを使って前述のようにTPSiVを調製した。最終トルクは8,210m-gであり、これは実施例C1またはC2で観察された最終トルクの2倍超であった。こうして得られたTPSiVを成形したのち前述のように試験すると、17.4MPaの引張り強さおよび221%の伸びを示した。

20

【0147】

本発明による相溶化剤を入れると、伸びが或る程度は改善されるが、最終TPSiVの混合トルク(熔融粘度)が大幅に低下することが実施例C1ないしC3から判る。

【0148】

実施例D1-D4

次の成分(列挙した順序で混合される)を使って実施例A4(混合温度=220)に記載している方法に従ってTPSiVを調製した：

30

NYLON12-B	80g
COMPATIBILIZER2	2.4g
IRGANOX(登録商標)1010	1g
BASE(表D1に示している通り)	120g
X-LINKER1	1.9g
CATALYST1	0.86g

【0149】

これらの組成物を成形したのち前述のように試験して、それらの結果を表D1に示している。

40

【0150】

【表8】

表D1

実施例	シユーン	引張り (MPa)	伸び (%)	最大トルク (m-g)
実施例D1	BASE3	13.7	170	6,000
実施例D2	BASE1	13.5	194	6,000
実施例D3	BASE2	10.5	132	6,400
実施例D4	BASE4	5.2	47	2,500*

* 混合および加硫の合計時間=75分、

この時間は他の試料より約3倍長い。

10

【0151】

実施例D5 - D10

次の成分（列挙した順序で混合される）を使って実施例A4（混合温度 = 220）に記載している方法に従ってTPSiVを調製した：

NYLON12 - B	80 g
COMPATIBILIZER 2	X（表D2の第2列に示している量）
IRGANOX（登録商標）1010	1 g
BASE1	120 g
X - LINKER 1	Y（表D2の第3列に示している量）
CATALYST 1	0.86 g

20

【0152】

これらの組成物を成形したのち前述のように試験して、それらの結果を表D2に示している。

【0153】

【表9】

表D2

実施例	X(g)	Y(g)	引張り (MPa)	伸び (%)	最大トルク (m-g)
(比較)例 D5	0	1	8.0	81	4,600
D6	0.8	1	9.3	105	4,300
D7	2.4	1	9.9	130	4,600
D8	1.2	1.9	10.7	124	7,000
D9	2.4	1.9	13.7	170	6,000
D10	3.6	1.9	11.1	138	7,800

30

【0154】

実施例D11 - D12

次の成分（列挙した順序で混合される）を使って実施例A4（混合温度 = 220）に記載している方法に従ってTPSiVを調製した：

NYLON12 - B	80 g
COMPATIBILIZER 2	0.8 g
IRGANOX（登録商標）1010	X（表D3の第2列に示している量）
BASE1	120 g
X - LINKER 1	1.9 g
CATALYST 1	0.95 g

40

【0155】

これらの組成物を成形したのち前述のように試験して、それらの結果を表D3に示してい

50

る。

【 0 1 5 6 】

【 表 1 0 】

表D3

実施例	X(g)	引張り (MPa)	伸び (%)	最大トルク (m-g)
実施例 D11	0	7.4	47	6,000
実施例 D12	1	11.4	130	7,000

10

【 0 1 5 7 】

ヒンダードフェノールの添加により機械的諸特性が改善されたことは、表 D 3 から改めて判る。

フロントページの続き

- (72)発明者 ブリュワー、クリストファー・エム
アメリカ合衆国、ミシガン州、フェアウェル、ノース・スーペリアー・ストリート 303
- (72)発明者 チョルバス、イゴール
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ジェーン・ドライブ 3695
- (72)発明者 リー、マイケル・ケイ
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ガブリエル・レーン 2712
- (72)発明者 リー、ヨンジュン
神奈川県平塚市真田386-29
- (72)発明者 リ、ダウエイ
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、オタワ・ストリート 4301
- (72)発明者 中西 康二
千葉県市原市有秋台西1-6-733
- (72)発明者 オルディンスキー、ロバート・エル
アメリカ合衆国、ミシガン州、ベイ・シティ、マルホーランド 990
- (72)発明者 ペトロフ、レーニン・ジェイ
アメリカ合衆国、ミシガン州、ベイ・シティ、イースト・リバーヴュー 3140
- (72)発明者 レイブ、リチャード・エル
アメリカ合衆国、ミシガン州、パーチ・ラン、パート・ロード 10860
- (72)発明者 ロメネスコ、デイヴィッド・ジェイ
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、エルム・コート 4102

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開2000-109696(JP,A)
国際公開第99/045072(WO,A1)
特開平10-036570(JP,A)
特開平08-073664(JP,A)
特表平10-505615(JP,A)
特開平05-320336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/24
C08L 77/00-77/10
C08L 83/04-83/08