

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5346285号
(P5346285)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 8 L 23/10	(2006.01)	C O 8 L 23/10	
C O 8 L 23/04	(2006.01)	C O 8 L 23/04	
C O 8 J 3/24	(2006.01)	C O 8 J 3/24	A
C O 8 J 9/04	(2006.01)	C O 8 J 9/04	1 O 1

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-517064 (P2009-517064)	(73) 特許権者	506126071
(86) (22) 出願日	平成19年5月15日(2007.5.15)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(65) 公表番号	特表2009-541543 (P2009-541543A)		チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター
(43) 公表日	平成21年11月26日(2009.11.26)		タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/054678		イタリア国 20127 ミラノ、ヴィア
(87) 国際公開番号	W02007/147687		・ソベルガ 14A
(87) 国際公開日	平成19年12月27日(2007.12.27)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成22年5月12日(2010.5.12)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	06115974.5	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成18年6月23日(2006.6.23)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	60/817,542		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成18年6月29日(2006.6.29)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン熱可塑性加硫エラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも

(i) アルケニル置換アルコキシシラングラフト化剤；及び

(i i) 水；

の存在下において、

(a) 90%より高い量で室温においてキシレン中に不溶のプロピレンホモポリマー、
或いは80%より高い量で室温においてキシレン中に不溶の、90%以上のプロピレンを
含むプロピレンとエチレン及び/又は1種類若しくは複数のC₄~C₁₀-
オレフィンとのコポリマー5~40重量%；及び

(b) 70%より高い量で室温においてキシレン中に可溶の、15重量%以上で40重
量%未満のエチレンを含む、1種類若しくは複数のエチレンコポリマーのエラストマーフ
ラクシオン60~95重量%；

を含み、かつ150MPa以下の曲げ弾性率を有する異相ポリオレフィン組成物(I)を
 動的加硫することによって得られ、45~65%の圧縮歪み値、10を超える破断点伸び
 対圧縮歪み値の比、及び90より低いショアA硬度値を有する熱可塑性加硫エラストマー

。

【請求項 2】

600%を超える破断点伸び値を有する、請求項1に記載の熱可塑性加硫エラストマー

。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の熱可塑性加硫エラストマーを含む製造物品。

【請求項 4】

フィルム又は可撓性ホイル、射出成形物品又は押出し部分物品の形態の、請求項 3 に記載の製造物品。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の熱可塑性加硫エラストマーを発泡させることによって得られる発泡ポリオレフィン組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の発泡ポリオレフィン組成物を含む製造物品。

10

【請求項 7】

(i) 異相ポリオレフィン組成物 (I) を混合にかけ；そして、混合しながら、
 (i i) グラフト化剤によって該異相ポリオレフィン組成物をグラフト化し；そして、
 工程 (i i) が完了した後に、
 (i i i) 混合しながら水を加えてグラフト化組成物を架橋する；
 工程を含み、ここで、異相ポリオレフィン組成物 (I) は、150MPa 以下の曲げ弾性率を有し、

(a) 90%より高い量で室温においてキシレン中に不溶のプロピレンホモポリマー、
或いは80%より高い量で室温においてキシレン中に不溶の、90%以上のプロピレンを
含むプロピレンとエチレン及び/又は1種類若しくは複数のC₄~C₁₀- - オレフィン
 ンとのコポリマー5~40重量%；及び

20

(b) 70%より高い量で室温においてキシレン中に可溶の、15重量%以上で40重
量%未満のエチレンを含む、1種類若しくは複数のエチレンコポリマーの
エラストマーフ
ラクション60~95重量%；

を含む、請求項 1 に記載の熱可塑性加硫エラストマーの製造方法。

【請求項 8】

グラフト化剤がアルケニル置換アルコキシシラン及び有機ペルオキシドを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

架橋工程 (i i i) において、水を i n - s i t u 水生成性架橋剤と一緒に導入する、
 請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 10】

i n - s i t u 水生成性架橋剤が、クエン酸カルシウム四水和物、乳酸カルシウム五水和物、硫酸マグネシウム七水和物、硫酸ナトリウム十水和物、酸化亜鉛とカルボン酸とのブレンド、アジピン酸、ホウ酸、或いはこれらのブレンドからなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、それらの特徴である極めて高い破断点伸び値及び低い圧縮歪みを、低いショ
 アA硬度値と共に有するポリオレフィン熱可塑性加硫エラストマーに関する。

40

【0002】

本発明の組成物は、医療用チューブ、静脈注射用バッグ、備品、ダッシュボード用の外板、ドアパネル、サンバイザー、内装品、窓シール材、ワイヤー及びケーブルのような良好な弾性を有する柔軟で可撓性の製品を製造するため、及び「ボンネット下」自動車製品のような高性能自動車製品、並びに洗浄機及び皿洗い機のダクト用のホース、シール材、及びガasketのような家電製品の部品を製造するために好適である。

【0003】

上記に記載した特徴及び特性は、結晶性プロピレンホモポリマー又はコポリマー、及び低いエチレン含量（雰囲気温度においてキシレン中に可溶のフラクション中において40

50

重量%未満)を有するエラストマーオレフィンポリマーを含む、非架橋の異相ポリオレフィン組成物を動的架橋にかけることによって得られる。

【背景技術】

【0004】

米国特許4,963,612においては、非架橋のポリプロピレンフラクション、及び場合によってはジエンを含む部分的に架橋されているエチレン/プロピレンエラストマーを含む部分的に架橋されているポリオレフィン組成物が記載されている。実施例においては、架橋前のエチレン/プロピレンエラストマーのエチレン含量は、ジエンの不存在下においては60重量%より高く、ジエンが存在している場合においても主要な成分である。実施例においては、上記に記載の組成物が250~410%の範囲の極めて低い破断点伸び値を示すことが示されている。他の部分的に架橋されているポリオレフィン組成物は、米国特許4,948,840及び5,143,978に記載されている。実質的に組成物の製造中に用いられるエラストマーの非架橋アモルファスフラクションから構成される、雰囲気温度においてキシレン中に可溶のフラクションは、40~70%のエチレンを含むエチレン/プロピレンコポリマーであり、更に、エラストマーは、更なるエチレンに富むコポリマーフラクションを含み、これによってエチレン含量が40%超になっている。上記記載の特許の実施例においては、このようにして得られる部分的に架橋されている組成物が比較的低い破断点伸び値を有することが示されている。更に、米国特許4,963,612並びに米国特許4,948,840及び5,143,978においては、フラン誘導体、ジエンイオウ供与体などのような更なる補助薬剤の存在下での有機ペルオキシド処理によって架橋を得ている。

10

20

【0005】

国際特許出願WO-05/005532においては、水生成固体薬剤の存在下においてポリオレフィン組成物をアルコキシシラングラフト化及び更に架橋することによって熱可塑性加硫体を製造する方法が開示されている。エチレン又はエチレン/ - オレフィンコポリマーである場合には、エチレンが架橋性分散相ポリマー中の主成分である。水生成剤としてホウ酸を用いる実施例においては、破断点伸びの高い値は得られない。

【0006】

米国特許出願2005/0059783においては、ポリオレフィン、特にポリエチレン、及びエチレンのコポリマーから出発して熱可塑性加硫体を製造する動的架橋プロセスのために、アルコキシシラン及びペルオキシド並びに場合によっては縮合触媒を用いることが記載されている。架橋は、有機アルコキシシラン、ペルオキシド、及び湿分又は液体水を用いて行われる。実施例においては、500%より低い破断点伸び値が得られている。

30

【0007】

国際特許出願WO-04/055083においては、ポリオレフィン組成物をアルコキシシラングラフト化し、次に固体水生成架橋剤を加えることによって熱可塑性加硫体を製造する方法が開示されている。加工性を改良するためのエキстенダー油の存在下でマトリクスポリマー及び弾性ポリマーをグラフト化剤及び架橋剤と混合することによって、ブレンドが反応器内において得られる。エチレンが弾性ポリマー(共重合体)の主成分であり、更なる充填剤の不存在下で得られる熱可塑性加硫体によっては破断点伸びの高い値は示されない。

40

【0008】

ヨーロッパ特許出願EP-A-0633289においては、35重量%以下の低いエチレン含量を有し、特に架橋エラストマーの低い含量のために、極めて低い曲げ弾性率値、上記記載の文献において記載されている組成物のものよりも高い破断点伸び値、良好な圧縮歪み値及び加工性を有する、柔軟な、部分的に架橋されているポリオレフィン組成物が開示されている。EP-A-0633289の部分的に架橋されているポリオレフィン組成物は、出発物質を、有機ペルオキシド及び補助薬剤を用いる動的架橋にかけることによって得られる。ペルオキシドは、架橋にかけられる組成物の全重量に対して0.5重量%

50

～ 5 重量 % の範囲の量で用いられる。補助薬剤は、シアヌレート、アクリレート、ベンゼン、又はフラン誘導体、及びイオウ供与体であり、組成物の全重量に対して 0 . 1 重量 % ～ 8 重量 % の範囲の量で用いられる。補助薬剤は、有機ペルオキシドの公知の有害な刺激性に加えて、環境的に悪影響を有する物質である。実際、得られる部分的に架橋されているポリオレフィン組成物は、未だ満足できない圧縮歪み値対破断点伸びの比を示す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

改良された環境への影響性を有する 1 工程又は 2 工程の動的加硫プロセスによって得ることのできる、良好な加工性（エキステンダー油の添加を回避する）並びに特にガasket 及びシール材のような射出成形物品のために最適の機械特性のバランスを有する、特にフィルム又は可撓性ホイル、射出成形物品又は押出し部分物品の形態の製造物品を製造するための、かかるエラストマーを含む熱可塑性加硫エラストマー及びポリマー組成物に関する必要性が未だ存在する。以下により詳細に説明する逐次重合プロセスによって得られるポリオレフィン組成物を用いてかかる特性を達成することが特に望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明は、少なくとも

(i) アルケニル置換アルコキシシラングラフト化剤；及び

(i i) 水；

の存在下において、

(a) 結晶性プロピレンホモポリマー、或いはプロピレンと 1 5 重量 % 以下のエチレン又は 1 種類若しくは複数の他の - オレフィンモノマーとのコポリマー、或いはこれらの組み合わせ；及び

(b) 1 5 重量 % 以上で 4 0 重量 % 未満のエチレン、好ましくは 1 5 重量 % ～ 3 8 重量 % 、より好ましくは 1 5 ～ 3 5 重量 % 、特に 2 0 ～ 3 8 、より好ましくは 2 0 ～ 3 5 重量 % のエチレンを含む、エチレンと他の - オレフィンとのコポリマー又は複数のコポリマーの組成物；

を含み、かつ 1 5 0 M P a 以下、好ましくは 1 0 0 M P a より低い曲げ弾性率を有する異相ポリオレフィン組成物 (I) を動的加硫することによって得られ、4 5 ～ 6 5 % 、好ましくは 5 0 ～ 5 5 % の圧縮歪み値、1 0 を超え、好ましくは 1 0 . 5 を超え、より好ましくは 1 1 . 5 を超える破断点伸び対圧縮歪み値の比、及び 9 0 より低く、好ましくは 8 5 より低いショア A 硬度値を有する熱可塑性加硫エラストマーを提供する。6 0 0 より大きく、好ましくは 6 4 0 より大きい破断点伸び値を有する熱可塑性加硫エラストマーが好ましい。

【 0 0 1 1 】

特に、異相組成物 (I) 中の - オレフィンモノマーは、成分 (a) に関しては $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィン、成分 (b) に関しては $C_3 \sim C_{10}$ - オレフィンから選択される。

【 0 0 1 2 】

異相組成物 (I) に関する上記記載の $C_3 \sim C_{10}$ 及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンの例は、プロピレン、ブテン - 1、ペンテン - 1、4 - メチルペンテン、ヘキセン - 1、オクテン - 1 である。好ましいモノマーは、プロピレン及びブテン - 1 である。

【 0 0 1 3 】

成分 (a) のプロピレンコポリマー中の好ましいモノマーはエチレンである。エチレンが成分 (a) 中のモノマーである場合には、好ましくは成分 (a) の 8 重量 % 以下の量で存在する。

【 0 0 1 4 】

成分 (b) のエチレンコポリマー中の好ましいモノマーはプロピレン及び / 又はブテン - 1 である。

【 0 0 1 5 】

(重量%で)

(1) 90%より高い量で雰囲気温度においてキシレン中に不溶のプロピレンホモポリマー、或いは80%より高い量で雰囲気温度においてキシレン中に不溶の、90%以上のプロピレンを含むプロピレンとエチレン及び/又は1種類若しくは複数の $C_4 \sim C_{10}$ -オレフィンとのコポリマー5~40%(成分a);

(2) 40%以下のエチレンを含み、70%より高い量で雰囲気温度においてキシレン中に可溶であるエチレンの1種類以上のコポリマーのエラストマーフラクション60~95%(成分b);

を含む異相組成物(I)が好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

(重量%で)

(1) 上記記載の成分(a)5~40%;

(2) 15~40%のエチレンを含み、雰囲気温度においてキシレン中に可溶であるエチレンとプロピレン及び/又は1種類若しくは複数の $C_4 \sim C_{10}$ -オレフィンとの1種類以上のコポリマーのフラクション60~95%(フラクションb1);及び

(3) 成分(a)及びフラクション(b1)の合計に対して0~30%の、雰囲気温度においてキシレン中に不溶の、エチレンを含むコポリマーフラクション(フラクションb2);

を含む異相組成物(I)が特に好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

かかるポリマー成分及びフラクションの可溶性及び不溶性は、雰囲気温度、即ち25でのキシレン中における可溶又は不溶のフラクションとして定義される。存在する場合には、かかるフラクション(b2)は、成分(a)及びフラクション(b1)の合計に対して好ましくは1重量%より多く、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

【 0 0 1 8 】

好ましくは、異相ポリオレフィン組成物(I)の重量に対する(b1)及び(b2)フラクションの合計の重量%は50%~90%であり、(b2)/(b1)の重量比は0.4より低い。フラクション(b2)中のエチレンの含量は、フラクション(b2)の全重量に対して、好ましくは少なくとも75重量%、より好ましくは少なくとも80重量%である。コポリマーフラクション(b2)中のモノマーは、好ましくはコポリマーフラクション(b1)のものと同一である。コポリマーフラクション(b2)の例は、エチレンとプロピレンとの実質的に線状の半結晶性コポリマーであり、その特定の例は線状低密度ポリエチレン(LLDPE)である。

30

【 0 0 1 9 】

(重量%で)

(a) 90%より高い量で雰囲気温度においてキシレン中に不溶のプロピレンホモポリマー、或いは80%より高い量で雰囲気温度においてキシレン中に不溶の、90%以上のプロピレンを含むプロピレンとエチレン及び/又は1種類若しくは複数の $C_4 \sim C_{10}$ -オレフィンとのコポリマー5~40%(成分a);

40

(b) (1) キシレン可溶フラクションの固有粘度が3.0~5.0 dL/gの範囲である、15~32重量%、好ましくは20~30重量%のエチレンを含み、50重量%より大きい室温におけるキシレン中の溶解度を有する第1のエラストマーコポリマー;及び

(2) キシレン可溶フラクションの固有粘度が4.0~6.5 dL/gの範囲である、32重量%より多く45重量%以下、好ましくは35~40重量%のエチレンを含み、80重量%より大きい室温におけるキシレン中の溶解度を有する第2のエラストマーコポリマー;

を含み、(1)/(2)の重量比が1:5~5:1、好ましくは1:2~4:1、より好ましくは1:1~2:1の範囲である、エチレンとプロピレン及び/又は1種類若しくは複数の $C_4 \sim C_{10}$ -オレフィンとのコポリマーのフラクション60~95%(成分

50

b) ;

を含む異相組成物 (I) がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

かかる異相組成物は、成分 (a) 及び (b) 、或いは成分 (a) 及びフラクション (b 1) 並びに場合によってはフラクション (b 2) 、或いは成分 (a) 、 (b) (1) 、及び (b) (2) を、熔融状態で、即ちそれらの軟化点又は融点よりも高い温度においてブレンドするか、或いはより好ましくは、高立体特異性チーグラ－・ナッタ触媒の存在下で逐次重合することによって製造することができる。特に、用いる触媒系は、 (i) 両方とも塩化マグネシウム上に担持されているチタン化合物及び電子ドナー化合物を含む固体触媒成分、及び (i i) A l - トリアルキル化合物、及び場合によっては電子ドナー化合物を含む。

10

【 0 0 2 1 】

用いることのできる他の触媒は、米国特許 5 , 3 2 4 , 8 0 0 及び E P - A - 0 1 2 9 3 6 8 に記載されているようなメタロセンタイプの触媒であり、例えば米国特許 5 , 1 4 5 , 8 1 9 及び E P - A - 0 4 8 5 8 2 3 に記載されているような橋架ビスインデニルメタロセンが特に有利である。

【 0 0 2 2 】

これらのメタロセン触媒は、特に成分 (b) を製造するために用いることができる。

【 0 0 2 3 】

異相組成物 (I) を製造するための上記記載の逐次重合プロセスは、少なくとも 2 つの段階を含む。 1 以上の段階において、場合によってはかかる 1 種類若しくは複数のコモノマーの存在下でプロピレンを重合して成分 (a) を形成し、 1 以上の更なる段階において、エチレンとかかる 1 種類若しくは複数の C₃ ~ C₁₀ - オレフィンとの混合物を重合して成分 (b) を形成する。

20

【 0 0 2 4 】

重合プロセスは、液相、気相、又は液 / 気相中で行う。種々の重合段階における反応温度は、同一であっても異なってもよく、概して、成分 (a) の製造に関しては 4 0 ~ 9 0 、好ましくは 5 0 ~ 8 0 、成分 (b) の製造に関しては 4 0 ~ 6 0 の範囲である。

【 0 0 2 5 】

逐次重合プロセスの例は、ヨーロッパ特許出願 E P - A - 4 7 2 9 4 6 及び W O - 0 3 / 0 1 1 9 6 2 に記載されている。

30

【 0 0 2 6 】

一例として、異相組成物 (I) は、 0 . 1 ~ 2 0 g / 1 0 分、好ましくは 0 . 2 ~ 1 5 g / 1 0 分の範囲の M F R 値を有する。かかるメルトフローレート値を有する異相組成物は、重合プロセス中に直接得ることができ、或いは別法として、かかる異相組成物は、ペルオキシドのような適当なビスブレーキ剤の存在下で行う化学的ビスブレーキプロセスにかけることができる。かかる化学的ビスブレーキプロセスは、周知の方法にしたがって行われる。

【 0 0 2 7 】

通常、異相組成物 (I) 中の重合エチレンの全含量は、 1 5 ~ 3 5 重量 % 、特に 1 5 ~ 3 0 重量 % の範囲である。

40

【 0 0 2 8 】

異相組成物 (I) の種々の成分及びフラクションの分子量 (1 3 5 においてテトラヒドロナフタレン中の固有粘度を測定することによって求める) は、成分の性質、及び組成物の全体的なメルトフローレートの関数として変動する。特に、固有粘度は、好ましくは次の限界範囲：成分 (a) に関しては 0 . 5 ~ 3 d L / g 、成分 (b) に関しては 2 ~ 8 d L / g の間である。

【 0 0 2 9 】

本発明の組成物は、概して 4 0 % より低く、好ましくは 3 0 % より低い曇り度値を有す

50

る。実際、本発明の組成物は機械特性の最適のバランスを示し、特に、驚くべきことに、極めて低い圧縮歪み値を有すると共に、破断点伸び対圧縮歪み値の比は常に10より高いことが観察され、これは射出成形及び圧縮成形の用途のため、特に低い圧縮歪み値及び高い破断点伸びを必要とするガスケット及びシール材のために明らかに有利である。更に、本発明の熱可塑性加硫体は、必要なペルオキシドの量を減少させ、補助薬剤及び幾つかの場合においては更に加水分解触媒（ルイス酸、通常は有機スズ化合物）の使用を排除するので、食品用途のために好適である。実際、本発明の熱可塑性加硫エラストマーを用いることで、エキстенダー油を加える必要なしに上記の特性を容易に得ることができる。本発明の熱可塑性加硫エラストマーは、動的加硫、即ち非架橋の異相ポリオレフィン組成物を混合プロセスにかけて、混合しながらグラフト化剤及び更に架橋剤を加えることによって製造される。

10

【0030】

一般に、本発明の熱可塑性加硫ポリオレフィン組成物を製造するためのグラフト化剤として、当該技術において公知の任意の有機アルコキシシラン／ペルオキシド薬剤を用いることができる。特に、アルコキシシランモノマーの例は、アルケニル置換アルコキシシランであり、ビニル-トリメトキシシラン（VTMS）及びメタクリロイルプロピル-トリメトキシシラン（VMMS）が特に好適である。アルコキシシランは、概して、異相組成物（I）の全重量に対して1重量％～10重量％、好ましくは2重量％～7重量％の範囲の量で用いる。有機ペルオキシドは、好ましくは、200において1分未満のエチレン-プロピレン-ジエンラバー（EPDM）中での半減期を有する。

20

【0031】

ペルオキシドの例は、1,1'-ビス（tert-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン；ジクミルペルオキシド；n-ブチル-4,4'-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート；2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキササンである。ペルオキシドは、概して、異相組成物（I）の全重量に対して0.05重量％～1重量％、好ましくは0.1重量％～0.8重量％の範囲の量で用いる。

【0032】

ポリオレフィン組成物の加硫のためのグラフト化剤としてアルコキシシラン／ペルオキシドを用いることの1つの有利性は、ペルオキシド／補助薬剤法に対してペルオキシドの使用量が大きく減少することである。

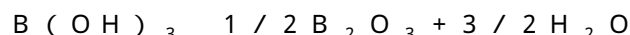
30

【0033】

架橋は、プロセス中に組成物を水又は湿分と接触させることによって得られる。in-situ水生成剤を用いることが特に好ましい。in-situ水生成架橋剤の例は、クエン酸カルシウム四水和物、乳酸カルシウム五水和物、硫酸マグネシウム七水和物、硫酸ナトリウム十水和物、酸化亜鉛とカルボン酸とのブレンド、アジピン酸、ホウ酸、並びにこれらのブレンドである。

【0034】

このタイプの好ましい薬剤は、下式：

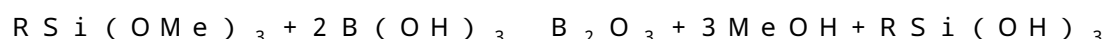


の反応にしたがって、100より高い温度における熱分解によって水を生成して100gあたり43.7gの水を与える化合物であるホウ酸：B(OH)₃である。

40

【0035】

ホウ酸によるアルキル-メトキシシランの加水分解反応は次の通りである：



完全な加水分解のためには、メトキシシラン1モルあたり2モルのホウ酸が必要である。水生成剤は、グラフト化反応が所望の完了度に達した後に導入する。グラフト化及び架橋工程は、バッチ反応器内で逐次的に行うことができる。連続法（例えば単軸又は二軸押出機内）の場合には、架橋剤は、所望のグラフト化度に達する反応器に沿った位置において、更なる供給器によって加える。

【0036】

50

上述したように、本発明の熱可塑性加硫エラストマーは動的加硫によって製造される。かかる動的加硫は、上記記載の非架橋異相ポリオレフィン組成物を、グラフト化剤及び架橋剤の存在下において、それらの成分の軟化点又は融点以上の温度においてブレンドプロセスにかけることから構成される。グラフト化剤は第1のブレンド段階の前又は後に加えることができ、架橋剤は、グラフト段階の後にかかるブレンドを継続しながら加える。ブレンドは、内部ミキサー内、押出機内、或いは内部ミキサー及び押出機を含むシステム内において行うことができる。

【0037】

動的加硫を行う温度は、好ましくは160 ~ 220 の範囲である。グラフト化時間は、好ましくは30秒 ~ 15分の範囲である。架橋時間は、好ましくは5秒 ~ 30分の範囲である。グラフト化及び架橋時間は、内部ミキサーにおいては、それぞれの薬剤を加えた後にトルク値を適切に安定化させるのに必要な時間を測定することによって求めることができる。

10

【0038】

混合及び動的グラフト化並びに架橋にかかる組成物に、無機充填剤、カーボンブラック、染料、可塑剤、安定剤、エキстенダー油、及び一般にエラストマーを含むポリオレフィン組成物において通常的な任意の添加剤を加えることができる。

【0039】

また、本発明の熱可塑性加硫エラストマーは発泡させることができ、本発明の更なる有利性は、熱可塑性加硫エラストマーから、整った形状の潰れていない気泡を有し、優れた機械特性（例えば高い破断点伸び値）を有する発泡ポリオレフィン組成物を得ることができることである。更に、上記記載の発泡ポリオレフィン組成物から製造される製品は、平滑で整った表面を有する。

20

【0040】

本発明による発泡ポリオレフィン組成物の密度は、好ましくは0.2 ~ 0.6 g / cm³ の範囲である。

【0041】

発泡ポリオレフィン組成物を得るためには、当該技術において通常知られている方法及び発泡剤を用いることができる。特に、場合によってはフッ素化及び／又は塩素化されている、その沸点が25より高い炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ジクロロトリフルオロエタン、及び塩化メチレン、或いは25より低い沸点を有する気体又は液体化合物、例えば空気、窒素、二酸化炭素、クロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ブタン、プロパン、及びイソブタンのような物理タイプの発泡剤を用いることができる。用いることのできる他の発泡剤は、熱分解又は化学反応のいずれかによってガスを生成する化学タイプのものである。化学発泡剤の例は、アゾジカルバミド、バリウムアゾジカルボキシレート、フェニルスルホン、重炭酸ナトリウムとクエン酸の混合物、水素化ホウ素ナトリウム、石膏、及び水和アルミナである。

30

【0042】

発泡組成物を製造するために、単軸押出機などの当該技術において通常知られている押出機を用いることができる。物理タイプの発泡剤は、好ましくは、固体ポリマー供給位置から離れた押出機内部の位置（ここではポリマーは溶融し均一な塊の形態である）の溶融ポリマー塊中に注入又は導入する。発泡剤を導入する押出機の区域内的の温度は、好ましくは125 ~ 250 の範囲である。化学タイプの発泡剤は、押出の前に固体ポリマーと機械的にブレンドすることができる。かくして得られた乾燥ブレンドを、次に、130 ~ 200 の温度に保持されている押出機の第1の供給領域中に導入する。適当なダイ、例えば円形の孔を有するダイ又は平坦なダイを備えた押出機の出口において保持される温度は、ポリマーを発泡させるのに適度なものでなければならない。かかる温度は、好ましくは125 ~ 180 の範囲である。ポリマー組成物に加える物理発泡剤の量は、ポリマー組成物に対して好ましくは0.5重量% ~ 30重量%、最も好ましくは0.5重量% ~ 15重量%の範囲である。化学発泡剤の量は、好ましくは0.2% ~ 10%、より好ま

40

50

しくは 0.3% ~ 5% の範囲である。

【0043】

また、押出の前又は後のいずれかにおいて、ポリマーに対して概して 0.05 重量% ~ 3 重量% の範囲の量の 1 種類以上の成核剤（気泡形成核形成剤）をポリマー塊に加えることもできる。上記記載の成核剤の例は、タルク及びコロイダルシリカである。

【0044】

また、必要な可能性のある他の添加剤、染料、及び充填剤を、押出の前又は後に加えることもできる。

【実施例】

【0045】

以下の実施例は、本発明を例示するために与えるものであり、本発明を限定するものではない。

【0046】

本発明の熱可塑性加硫エラストマーについて、報告する特性に関するデータは以下に示す方法にしたがって測定した。成形試験片を必要とする測定については、厚さ 2.5 mm のブランクを得るように熱可塑性加硫体の試料を圧縮成形した。溶融ポリマー塊を二つのプレートの上に配置し、 $T = 180$ において 5 分間予め加熱した。次に 100 bar の圧力を加え、試料を同じ温度において更に 5 分間保持した。次に、ブランクを二つの水冷プレスプレートの上に配置して試料を急冷した。

【0047】

実施例及び明細書において報告する特性に関するデータを得るために用いた方法を以下に列記する。

【0048】

【表 1】

特性	方法
マルチフローレート(MFR)	ISO 1133(230°C/2.16kg)、 異なっていて規定されている場合を除く
密度	ASTM D3575/W
キシレン中の溶解度(XS)	下記参照
曲げ弾性率	ISO 方法 178、速度 2mm/分、ISO 294 にしたがって射出成形された厚さ 4mm、長さ 80mm、幅 10mm の射出成形試験片について測定
破断点引張り伸び	ISO 527/-1、-2、速度 50mm/分、厚さ 2mm のブランクから切断した試験片(タイプ V)について測定
圧縮歪み	ASTM D395 方法 B
硬度(ショア A)	ASTM D-2240
曇り度	ASTM D1003

【0049】

注：キシレン中の溶解度：

2.5 g のポリマーを、135 において 250 mL のキシレン中に攪拌下で溶解した。20 分後、溶液を攪拌下で 25 に冷却し、次に 30 分間沈殿させた。濾紙を用いて沈殿物を濾過し、溶液を窒素流下で蒸発させ、残渣を一定の重量になるまで真空下 80 において乾燥した。次に、室温においてキシレン中に可溶のポリマーの重量%（キシレン可溶分 - XS）を算出した。室温においてキシレン中に不溶のポリマーの重量%を、ポリマーのアイソタクチック指数とみなした。この値は、定義によりポリプロピレンのアイソタクチック指数を構成する、沸騰 n - ヘプタンで抽出することによって測定したアイソタク

10

20

30

40

50

チック指数に実質的に相当する。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 :

塩化マグネシウム上に担持された高収率高特異性チーグラ－・ナッタ触媒の存在下での逐次共重合によって得られた異相ポリオレフィン組成物 (I) を架橋した。かかる組成物 (表 1 の組成物 (a)) は以下の成分 (重量 %) :

(A) 約 4 % のエチレンを含むプロピレンとエチレンとの結晶性コポリマー 3 2 % ;

(B) 雰囲気温度においてキシレン中に不溶の、約 1 5 % のプロピレンを含む主として線状のエチレン / プロピレンコポリマー 3 % ;

(C) 雰囲気温度においてキシレン中に可溶で、2 . 9 5 d L / g の 1 3 5 におけるテトラヒドロナフタレン中の固有粘度を有する、3 0 % のエチレンを含むプロピレン / エチレンアモルファスコポリマー 6 5 % ;

から構成されていた。

【 0 0 5 1 】

更に、上記の組成物 (a) は、上記に記載の方法によって測定して表 1 に報告する特性を有していた。

【 0 0 5 2 】

BrabenderミキサーPlasticorder PL2100内で操作して、加硫を動的に行った。組成物 (a) 及び表 2 に示す添加剤をミキサー中に供給し、2 つの連続工程でグラフト化及び架橋反応を行った。

【 0 0 5 3 】

グラフト化工程においては、

- Akzo ChemicalsからのペルオキシドマスターバッチTrigonox 101/50 (2 , 5 - ビス (t e r t - ブチルペルオキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン、D H B P、シリカ担体上 5 0 %) ;

- OSI specialties(Crompton)によるアルコキシシランVTMS A-171 ; 及び

- ACIMAによる加水分解触媒ジ - n - ブチル - スズ - ジラウレート (D B T L) ;

を、混合室中に装填する前に組成物 (a) と混合した。温度を 1 6 0 に設定し、ブレード速度を 6 0 r p m に設定した。シラングラフト化を 8 分間行った。

【 0 0 5 4 】

次に、Brabender内において水発生剤としてホウ酸を加え、更に 1 0 分間混合することによって架橋工程を動的に行った。

【 0 0 5 5 】

組成物 (a) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 2 に報告する。

【 0 0 5 6 】

実施例 2 :

架橋剤としてホウ酸に代えて水を用いて、実施例 1 を繰り返した。

【 0 0 5 7 】

グラフト化反応が完了した後にBrabender内において大過剰の水を徐々に加え、更に 5 ~ 1 0 分間混合することによって、架橋工程を動的に行った。

【 0 0 5 8 】

組成物 (a) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 2 に報告する。

【 0 0 5 9 】

実施例 3 :

塩化マグネシウム上に担持された高収率高特異性チーグラ－・ナッタ触媒の存在下での逐次共重合によって、異相ポリオレフィン組成物 (I) (表 1 の組成物 (b)) を得た。かかる組成物 (b) は、7 6 重量 % の室温においてキシレン中に可溶のフラクションの含量を有しており、(重量 % で) プロピレンと 3 . 3 % のエチレンとの結晶性コポリマー 1

10

20

30

40

50

7 %、及び 32 % のエチレンを含むプロピレンとエチレンとのエラストマーフラクション 83 % を含んでいた。

【0060】

更に、上記の組成物 (b) は、上記に記載した方法によって測定して表 1 に報告する特性を有していた。

【0061】

BrabenderミキサーPlasticorder PL2100内で操作して、加硫を動的に行った。組成物 (b) 及び表 2 に示す添加剤をミキサー中に供給し、2つの連続工程でグラフト化及び架橋反応を行った。

【0062】

グラフト化工程においては、

- Akzo ChemicalsからのペルオキシドマスターバッチTrigonox 101/50 (2, 5 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン、D H B P、シリカ担体上 50 %) ;

- GE SiliconesによるアルコキシシランVMMS A-174NT ; 及び

- ACIMAによる加水分解触媒ジ - n - ブチル - スズ - ジラウレート (D B T L) ;

を、混合室中に装填する前に組成物 (b) と混合した。温度を 160 に設定し、ブレード速度を 60 rpm に設定した。シラングラフト化を 8 分間行った。

【0063】

次に、Brabender内において水発生剤としてホウ酸を加え、更に 10 分間混合することによって架橋工程を動的に行った。

【0064】

組成物 (b) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 2 に報告する。

【0065】

実施例 4 :

表 2 に報告するように、グラフト化工程においてVMMSに代えてOSI specialtiesによるアルコキシシランVTMS A-171を用いて実施例 3 を繰り返した。

【0066】

成分 (b) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 2 に報告する。

【0067】

実施例 5 :

27 mm の直径及び 17 の長さ / 直径比を有するLeistritz Micro 27二軸押出機内で操作して、組成物 (b) を動的に加硫した。

【0068】

組成物 (b) 及び表 2 に示すグラフト化添加剤を第 1 のブレンダー区域中に供給した。スクリュウの端部から約 1 / 3 の位置に配置されたサイドフィーダーを用いて水を注入する (水供給量 = 20 bar において 90 g / 時) ことによって架橋を行った。最後のブレンダー区域の端部には、ペルオキシドの分解から誘導されるガス及び過剰の水を排気する領域を接続した。

【0069】

グラフト化及び架橋区域において用いたブレンダー時間は、それぞれ、グラフト化工程については 30 秒、架橋については 10 秒であった。温度は押出機に沿って 170 から 210 に上昇させた。

【0070】

成分 (b) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 2 に報告する。

【0071】

比較例 1 (1c) :

10

20

30

40

50

(重量%で)以下の成分:

(A) 70重量%のエチレン及び30重量%の1-オクテンを含むと考えられており、22のムーニー粘度(121においてML1+4)、1.0g/10分のMFR(190/2.16kg)、及び0.885g/cm³の密度を有する、Dow Chemicalによるエチレン-オクテンコポリマーであるEngage 8003 70%;

(B) チーグラ-ナッタ触媒を用いて得られた、33g/10分のMFR(230/2.16kg)ISO1133、及び1390MPaの曲げ弾性率を有するプロピレンホモポリマー30%;

から構成されるポリオレフィン組成物(組成物(c))を、BrabenderミキサーPlasticorder PL2100内で操作して動的に加硫した。組成物(c)及び表1に示す添加剤をミキサー中に供給し、2つの連続工程でグラフト化及び架橋反応を行った。

10

【0072】

グラフト化工程においては、

- Akzo ChemicalsからのペルオキシドマスターバッチTrigonox 101/50(2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、DHP、シリカ担体上50%);

- OSI specialties (Crompton)によるアルコキシシランVTMS A-171; 及び

- ACIMAによる加水分解触媒ジ-n-ブチル-スズ-ジラウレート(DBTL);

を、混合室中に装填する前に組成物(c)と混合した。温度を160に設定し、ブレード速度を60rpmに設定した。シラングラフト化を8分間行った。

20

【0073】

次に、Brabender内において水発生剤としてホウ酸を加え、更に10分間混合することによって架橋工程を動的に行った。

【0074】

組成物(c)及び添加剤の量(重量%)並びに得られた加硫組成物の特性を表3に報告する。

【0075】

比較例2(2c):

(重量%で)以下の成分:

(A) 70重量%のエチレン及び30重量%の1-オクテンを含むと考えられており、22のムーニー粘度(121においてML1+4)、1.0g/10分のMFR(190/2.16kg)、及び0.885g/cm³の密度を有する、Dow Chemicalによるエチレン-オクテンコポリマーであるEngage 8003 60%;

30

(B) 2.5重量%のエチレンを含み、7%のキシレン可溶フラクションXS、及び1.2g/10分のMFR(230/2.16kg)ISO1133を有するランダムプロピレン-エチレンコポリマー40%;

から構成されるポリオレフィン組成物(組成物(d))を、BrabenderミキサーPlasticorder PL2100内で操作して動的に加硫した。組成物(d)及び表1に示す添加剤をミキサー中に供給し、2つの連続工程でグラフト化及び架橋反応を行った。

40

【0076】

グラフト化工程においては、

- Akzo ChemicalsからのペルオキシドマスターバッチTrigonox 101/50(2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、DHP、シリカ担体上50%);

- OSI specialties (Crompton)によるシランVTMS A-171; 及び

- ACIMAによる加水分解触媒ジ-n-ブチル-スズ-ジラウレート(DBTL);

を、混合室中に装填する前に組成物(c)と混合した。温度を160に設定し、ブレード速度を60rpmに設定した。シラングラフト化を8分間行った。

【0077】

次に、Brabender内において水発生剤としてホウ酸を加え、更に10分間混合すること

50

によって架橋工程を動的に行った。

【 0 0 7 8 】

組成物 (d) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 3 に報告する。

【 0 0 7 9 】

比較例 3 (3 c) :

(重量 % で) 以下の成分 :

(A) 7 0 重量 % のエチレン及び 3 0 重量 % の 1 - オクテンを含むと考えられており、22 のムーニー粘度 (1 2 1 において M L 1 + 4)、 $1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分の M F R (1 9 0 / 2.16 kg)}$ 、及び $0.885 \text{ g} / \text{cm}^3$ の密度を有する、Dow Chemical によるエチレン - オクテンコポリマーである Engage 8003 8 0 % ;

(B) 2 . 5 重量 % のエチレンを含み、7 % のキシレン可溶フラクション X S、及び $1.2 \text{ g} / 10 \text{ 分の M F R (2 3 0 / 2.16 kg)}$ I S O 1 1 3 3 を有するランダムプロピレン - エチレンコポリマー 2 0 % ;

から構成されるポリオレフィン組成物 (組成物 (e)) を、Brabender ミキサー Plasticor der PL2100 内で操作して動的に加硫した。組成物 (d) 及び表 1 に示す添加剤をミキサー中に供給し、2 つの連続工程でグラフト化及び架橋反応を行った。

【 0 0 8 0 】

グラフト化工程においては、

- Akzo Chemicals からのペルオキシドマスターバッチ Trigonox 101/50 (2 , 5 - ビス (t e r t - ブチルペルオキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン、D H B P、シリカ担体上 5 0 %) ;

- OSI specialties (Crompton) によるアルコキシシラン VTMS A-171 ; 及び

- ACIMA による加水分解触媒ジ - n - ブチル - スズ - ジラウレート (D B T L) ;

を、混合室中に装填する前に組成物 (c) と混合した。温度を 1 6 0 に設定し、ブレード速度を 6 0 r p m に設定した。シラングラフト化を 8 分間行った。

【 0 0 8 1 】

次に、Brabender 内において水発生剤としてホウ酸を加え、更に 1 0 分間混合することによって架橋工程を動的に行った。

【 0 0 8 2 】

組成物 (e) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 3 に報告する。

【 0 0 8 3 】

比較例 4 (4 c) :

(重量 % で) 以下の成分 :

(A) 7 0 重量 % のエチレン及び 3 0 重量 % の 1 - オクテンを含むと考えられており、22 のムーニー粘度 (1 2 1 において M L 1 + 4)、 $1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分の M F R (1 9 0 / 2.16 kg)}$ 、及び $0.885 \text{ g} / \text{cm}^3$ の密度を有する、Dow Chemical によるエチレン - オクテンコポリマーである Engage 8003 6 0 % ;

(B) 1 1 重量 % のエチレンを含み、2 5 % のキシレン可溶フラクション X S、及び $4 \text{ g} / 10 \text{ 分の M F R (2 3 0 / 2.16 kg)}$ I S O 1 1 3 3 を有し、

- 4 5 重量 % のエチレンを含み、3 . 5 のキシレン可溶フラクションの固有粘度を有するラバーフラクション 2 5 % ;

- 4 % のキシレン可溶フラクション X S を有する結晶性単独重合プロピレンフラクション 7 5 % ;

を含むプロピレンエチレン異相コポリマー 4 0 % ;

から構成されるポリオレフィン組成物 (組成物 (f)) を、Brabender ミキサー Plasticor der PL2100 内で操作して動的に加硫した。組成物 (f) 及び表 3 に示す添加剤をミキサー中に供給し、2 つの連続工程でグラフト化及び架橋反応を行った。

【 0 0 8 4 】

グラフト化工程においては、

- Akzo ChemicalsからのペルオキシドマスターバッチTrigonox 101/50 (2 , 5 - ビス (t e r t - ブチルペルオキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン、D H B P、シリカ担体上 5 0 %) ;

- OSI specialties (Crompton)によるアルコキシシランVTMS A-171 ; 及び

- ACIMAによる加水分解触媒ジ - n - ブチル - スズ - ジラウレート (D B T L) ;

を、混合室中に装填する前に組成物 (c) と混合した。温度を 1 6 0 に設定し、ブレード速度を 6 0 r p m に設定した。シラングラフト化を 8 分間行った。

【 0 0 8 5 】

次に、Brabender内において水発生剤としてホウ酸を加え、更に 1 0 分間混合することによって架橋工程を動的に行った。

【 0 0 8 6 】

組成物 (f) 及び添加剤の量 (重量 %) 並びに得られた加硫組成物の特性を表 3 に報告する。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

表 1

特性	組成物(a)	組成物(b)
マルフローレート(MFR)(230℃/2.16kg)(g/10 分)	0.6	0.6
破断点伸び(%)	1100	730
23℃における曲げ弾性率(MPa)	80	20
圧縮歪み(22 時間-70℃)(%)	90	90
曇り度(%)	---	38.1

【 0 0 8 8 】

10

20

【表 3】

表 2

	実施例	1	2	3	4	5
ポリオレフィン組成物	a	95.5	96.5			
	b			92.3	95.2	97.60
アルコキシラン	VTMS	3.1	3.1		3.1	2.0
	VMMS			5.7		
ペルオキシド	Trigonox 101/50*	0.3	0.3	0.3	0.3	
	Luperox 101**					0.15
架橋剤	B(OH) ₃	1.0		1.6	1.3	
			水			水
触媒	DBTL	0.07	0.07	0.062	0.062	0.07
加硫後の特性						
圧縮歪み(%) (22 時間-23℃)						27
圧縮歪み(%) (22 時間-70℃)		64	56	52	55	51
圧縮歪み(%) (22 時間-100℃)						
破断点伸び(%)		680	645	760	640	697
硬度(ショア A)		90	89	78	78	74
破断点伸び(%) / 圧縮歪み(%) (22 時間-70℃)		10.63	11.52	14.62	11.64	13.7

* 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサノール, DHBP,

シリカ担体上 50%(Akzo Chemicals)

** 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサノール, DHBP, 100%

【 0 0 8 9 】

【表 4】

表 3 : 比較例

	比較例	1c	2c	3c	4c
ポリレフィン組成物	c	96.11			
	d		98.08		
	e			96.74	
	f				98.11
アルキシン	VTMS	1.99	1.19	1.19	1.15
ペルオキシド	Trigonox 101/50*	0.20	0.22	0.22	0.20
架橋剤	B(OH) ₃	1.67	0.44	2.18	0.49
触媒	DBTL	0.04	0.07	0.07	0.03
加硫後の特性					
圧縮歪み(%) (22 時間・23℃)		43			
圧縮歪み(%) (22 時間・70℃)		83	79	85	79
圧縮歪み(%) (22 時間・100℃)			78	72	79
破断点伸び(%)		613	720	427	448
硬度(ショア A)		87	42	41	41
破断点伸び(%) / 圧縮歪み(%) (22 時間・70℃)		7.4	9.1	5	6.1

* 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン, DHBP,
シリカ担体上 50%(Akzo Chemicals)

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 モスカルディ, ジルベルト
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・フォッサート 26
- (72)発明者 コスタンティーニ, エンリコ
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・モンテベッロ 36

審査官 中島 芳人

- (56)参考文献 米国特許第05384369(US, A)
欧州特許出願公開第00619343(EP, A1)
特表2006-509872(JP, A)
特開2000-136284(JP, A)
特表2004-530757(JP, A)
特開平03-149242(JP, A)
特開平03-050252(JP, A)
特開昭51-066334(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L1/00~101/14
C08J 3/