

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3572735号

(P3572735)

(45) 発行日 平成16年10月6日(2004.10.6)

(24) 登録日 平成16年7月9日(2004.7.9)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08L 23/16	C08L 23/16
//(C08L 23/16	C08L 23/16
C08L 53:00	C08L 53:00
C08L 23:10	C08L 23:10
C08L 23:08)	C08L 23:08

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-209135
 (22) 出願日 平成7年7月25日(1995.7.25)
 (65) 公開番号 特開平9-40824
 (43) 公開日 平成9年2月10日(1997.2.10)
 審査請求日 平成14年6月24日(2002.6.24)

(73) 特許権者 000004178
 JSR株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100103539
 弁理士 衡田 直行
 (72) 発明者 水野 善久
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内
 (72) 発明者 安田 直史
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内
 (72) 発明者 鴨志田 洋一
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(イ) エチレンとプロピレンを主成分とする共重合ゴム10～90重量%、
 (ロ) 水添共役ジエン系共重合体もしくはその官能基変性体1～80重量%、
 (ハ) 炭素数3以上の - オレフィン系を主成分とする結晶性 - オレフィン系重合体3～80重量%、
 (ニ) エチレンと炭素数4以上の - オレフィン系を主成分とする共重合ゴム5～80重量%

〔ただし、(イ) + (ロ) + (ハ) + (ニ) = 100重量%〕、および、

(ホ) (イ) 成分100重量部に対して0～200重量部の鉱物油系軟化剤からなる熱可塑性エラストマー組成物であって、

上記(ロ)成分が、(G) ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロックと、(H) 共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物 - 共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25～95%である重合体ブロックとが、(G) - (H) - (G)、または(G) - (H) のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分の80%以上を水素添加することにより得られる水素共役ジエン系共重合体もしくはその官能基変性体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】

上記(ロ)成分中の上記(G)ブロックと(H)ブロックの重量比((G)/(H))が

20

5 / 9 5 ~ 9 0 / 1 0 である請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】

上記(ロ)成分中の上記(G)ブロックにおける 1, 2 - ビニル結合含量が 2 0 % 以下である請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

上記(ニ)成分が、エチレン・1 - ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1 - ブテン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン共重合体、エチレン・1 - オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・1 - ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - ヘキセン共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン・1 - オクテン共重合体、エチレン・1 - ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1 - ブテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - オクテン・ジシクロペンタジエン共重合体、およびエチレン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、エチレンとプロピレンを主成分とする共重合ゴムと炭素数 3 以上の α -オレフィン系を主成分とする結晶性 α -オレフィン系共重合体にエチレンと炭素数 4 以上の β -オレフィンを主成分とする共重合ゴムおよび特定の構造をもつ水添ジエン共重合体を配合することにより、高強度を有しかつ柔軟性に富んだ熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

20

【従来の技術】

軟質の PVC は、機械的強度と柔軟性のバランスが良くコストパフォーマンスに優れた材料であるが、地球環境といった観点よりその使用が制限され、その一部がオレフィン系の熱可塑性エラストマーなどへの代替が進んでいる。

従来よりオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は既知の方法によりゴム部分を動的に硬化させることにより得られている。この方法により、EPM および / または EPDM の持つ耐寒性、耐候性、耐薬品性を損なうことなく機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることが可能である。

30

しかしながら、動的に硬化させる際の架橋剤あるいは架橋助剤に起因する臭気や変色の問題が生じている。一方、動的硬化を施さなければ十分な機械的強度を得ることが出来ない。

さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、一般に柔軟性に乏しく、“ゴムらしさ”に欠けるといわれている。そのため鉱物油系の軟化剤をブレンドし、柔軟性を付与することも行われているが、多量の軟化剤の添加は、機械的強度などの物性の低下や、軟化剤の溶出の問題を引き起こすので、採用には制約を受けている。

【発明が解決しようとする課題】

40

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、柔軟性や流動性を付与した、十分な機械的強度を示す熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0002】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(イ)エチレンとプロピレンを主成分とする共重合ゴム 10 ~ 90 重量%、(ロ)水添共役ジエン系共重合体もしくはその官能基変性体 1 ~ 80 重量%、(ハ)炭素数 3 以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体 3 ~ 80 重量%、(ニ)エチレンと炭素数 4 以上の β -オレフィンを主成分とする共重合ゴム 5 ~ 80 重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100 重量%〕、および、(ホ)(イ)成分 100 重量部に対して 0 ~ 200 重量部の鉱物油系軟化剤からなる熱可塑性エラスト

50

マー組成物であって、上記(ロ)成分が、(G)ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロックと、(H)共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%である重合体ブロックとが、(G)-(H)-(G)、または(G)-(H)のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分の80%以上を水素添加することにより得られる水素共役ジエン系共重合体もしくはその官能基変性体である熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

【0003】

(イ)成分のエチレンとプロピレンを主成分とする共重合ゴムとしては、例えばエチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合ゴムのような無定形の弾性共重合体が用いられる。

前記非共役ジエンとしては、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、3,6-ジメチル-1,7-オクタジエン、4,5-ジメチル-1,7-オクタジエン、5-メチル-1,8-ノナジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン等を挙げることができ、特に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましい。

これらのエチレン・プロピレン系共重合ゴムにおいて、エチレン単位とプロピレン単位との合計量当り、エチレン単位の含有量は、通常50モル%以上90モル%未満、好ましくは60モル%以上90モル%未満である。この場合、エチレン単位の含有量が50モル%未満、プロピレンの含有量が50モル%を越えると、共重合ゴムの機械的強度が低下する傾向があり、またエチレン単位の含有量が90モル%以上、プロピレンの含有量が10モル%以下であると、共重合ゴムの柔軟性が低下し、いずれも好ましくない。また、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合ゴムの場合、非共役ジエンの含有量は、ヨウ素価で好ましくは40以下、さらに好ましくは5~30、特に好ましくは7~20である。

これらの共重合ゴムは、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100)$ (以下、「ムーニー粘度」と略記する)は通常10~500、好ましくは30~400である。

また、ムーニー粘度が10未満ではエラストマー組成物の機械的強度が低下する傾向があり、また500を超えると、炭素数3以上の α -オレフィン系を主成分とする結晶性重合体などとの分散不良を来すおそれがあり好ましくない。

(イ)成分の好ましい硬度は、JIS-A型硬度計で70以下である。硬度が70を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不足するので好ましくない。

(イ)成分の重合方法は特に制限されないが、バナジウム系触媒、チタン系触媒、メタロセン系触媒などの公知の触媒の存在下で重合される。

【0004】

また、エチレン-プロピレン系共重合ゴムの水素原子の一部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されたハロゲン化共重合ゴム：あるいはエチレン-プロピレン系共重合ゴム、ハロゲン化共重合ゴムに対して、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸もしくはその誘導体(例えばメチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等)、マレイン酸もしくはその誘導体(例えば無水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチル等)、共役ジエン(例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等)等の不飽和モノマーがグラフト重合したグラフト共重合体を使用することもできる。また、エチレン-プロピレン系共重合ゴムは、単独でまたは2種以上を併用することができる。

【0005】

(ロ)水添共役ジエン系共重合体は、該重合体中の共役ジエン単位の二重結合の少なくとも80%が水素添加された重合体である。このような水添共役ジエン系重合体としては、例えばスチレン/ブタジエンブロック共重合体、スチレン/イソプレンブロック共重合体等のビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体の水素添加物；ポリブタジエン、ポリイソプレン等の共役ジエンの単独重合体の水素添加物；ビニル芳香族化合物と共

10

20

30

40

50

役ジエンとのランダム共重合体の水素添加物などを挙げることができ、特に以下の(ロ-3)に示す水添共役ジエン系重合体が好ましい。

【0019】

(ロ-3)成分

(ロ-3)水添ジエン系共重合体(以下「(ロ-3)成分」ともいう)は、(G)ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(以下「(G)ブロック」ともいう)と、(H)共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%である重合体ブロック(以下「(H)ブロック」ともいう)とが、(G)-(H)-(G)、または(G)-(H)のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分80%以上を水素添加することにより得られるものである。

10

【0020】

ここで、(ロ-3)成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物および共役ジエンとしては、以下のものを挙げることができる。

ビニル芳香族化合物としては、スチレン、*t*-ブチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特にスチレン、*m*-メチルスチレンが好ましい。

共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、より好ましくは1,3-ブタジエンである。

20

(ロ-3)成分中の(G)ブロックは、水素添加により通常の低密度ポリエチレン(LDPE)に類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。ブロック(G)中の1,2-ビニル結合含量は、通常25%以下であるが、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下であることが望ましい。ブロック(G)中の1,2-ビニル結合含量が25%を越えた場合には、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、機械的強度が劣る。

【0021】

また、(H)ブロックは、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加によりゴム状のエチレン-ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

30

【0022】

なお、(H)ブロックに使用されるビニル芳香族化合物の使用量は、(H)ブロックを構成するモノマーの35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えると(H)ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。

また(H)ブロックの共役ジエン部分のビニル結合量は、25~95%、好ましくは25~75%さらに好ましくは25~55%であり、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、柔軟性が劣る。

40

【0023】

また、(ロ-3)成分を得るためのブロック共重合体において、(G)ブロックと(H)ブロックの割合は、通常、(G)ブロック5~90重量%、好ましくは10~80重量%、(H)ブロック95~10重量%、好ましくは90~20重量%〔ただし、(G)+(H)=100重量%〕である。(G)ブロックが5重量%未満、(H)ブロックが95重量%を超える場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、(ロ-3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、(G)ブロックが90重量%を超え、(H)ブロックが

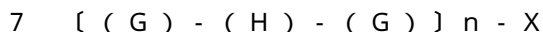
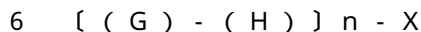
50

10重量%未満の場合には、(ロ-3)成分の硬度が上昇し、好ましくない。

なお、(G)ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.25万~63万、より好ましくは1万~48万である。また(H)ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.5万~66.5万、より好ましくは2万~54万である。

【0024】

なお、(ロ-3)成分を得るためのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して(G)ブロックおよび(H)ブロックのうち、少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式6~7で表されるように、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。



(式6~7中、nおよびXは上記に同じ)

また、カップリング剤も、上記(ロ-1)成分に使用される化合物と同様なものが挙げられる。

【0025】

以上のブロック共重合体の水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロ-3)成分が得られる。

ここに、共役ジエンの二重結合は、その80%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が80%未満では、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。

(ロ-3)成分の平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万から60万である。5万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を越えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロ-3)成分は、例えば特開平3-1289576号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0026】

本発明で(ロ)成分として用いる各水添ジエン系重合体は、官能基で変性した変性水添ブロック重合体でもよい。

かかる変性水添ブロック重合体は、水添ブロック重合体に、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有してなせるものである。

この官能基を含有させる方法としては、1 官能基を含有する、共役ジエンあるいはビニル芳香族化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック共重合体を得、重合完結後、脱保護を行う手法で重合中に付加させる方法、2 官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって水添ブロック重合体に付加させる方法、3 官能基を含有する単量体を用い、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、水添ブロック重合体をニーダー、ミキサー、押出機などを用いて混練りして、官能基を付加させる方法などが挙げられる。

これらのいずれの方法を用いても、効率的に官能基を含有させることができるが、工業的には前記1~3の方法が簡便であり、効果的である。

この変性水添ブロック重合体中の官能基の量は、通常、水添ブロック重合体を構成する分子に対して0.01~10モル%、好ましくは0.1~8モル%、さらに好ましくは0.15~5モル%である。

水添ブロック重合体に官能基を付加する単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、ヒドロキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0027】

10

20

30

40

50

次に、本発明の組成物に使用される(八)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体としては、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ヘキセン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体などが挙げられる。これらのうち、ポリプロピレン、ランダムもしくはブロックのエチレン-プロピレン共重合体が好ましい。

(八)成分は結晶性であり、具体的にはn-デカン不溶分が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上のものである。

n-デカン不溶分が50重量%未満のものを用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形加工性が損なわれる場合がある。

【0028】

次に、本発明に使用される(二)エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンを主成分とする共重合ゴムは、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体、エチレン・1-ブテン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-ブテン・1-オクテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・1-オクテン共重合体、エチレン・1-ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体等が例示できる。

(二)成分の重合方法は特に制限されないが、バナジウム系触媒、チタン系触媒、メタロセン系触媒などの公知の触媒の存在下で重合される。

これらエチレン系共重合体は2種以上の混合物であってもよい。該共重合体のMFRは、特に制限されるものではないが、好ましくは0.1~200g/10分である。

(二)成分のエチレン-炭素数4以上の α -オレフィン共重合ゴムは、エチレン含有量が90モル%未満であること、もしくは硬度がJIS-A型硬度計で70を越え93以下であることが好ましい。

エチレン含有量が90モル%を超える、あるいは硬度が93以上であると該共重合ゴムの柔軟性が不足し好ましくない。また、硬度が70以下であると得られる組成物の機械的強度が不足するので好ましくない。

【0029】

本発明の組成物に使用される上記(イ)~(八)成分の配合量は、(イ)エチレン-プロピレン系共重合ゴムが10重量%を超え90重量%以下、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは50~75重量%、(ロ)特定の構造をもつ水添ジエン系共重合体が1~80重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは30~60重量%、(ハ)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体が3~80重量%、好ましくは20~40重量%、(ニ)エチレン-炭素数4以上の α -オレフィン系共重合ゴムが5~80重量%、好ましくは8~30重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕である。ここで、(イ)エチレン-プロピレン系共重合ゴムの配合量が10重量%以下であると、得られる組成物のゴム弾性および柔軟性が悪化するようになる。一方(イ)成分が90重量%を超えると、得られる組成物の成形加工性、機械的強度が悪化する。さらに、(ハ)成分が3重量%以下であると、得られる組成物の耐熱性が悪化する。また(ニ)成分が5重量%以下であると、得られる組成物の機械的強度が低下する。

【0030】

本発明に用いる(ホ)成分の鉱物油系軟化剤としては、ナフテン油、パラフィン系鉱物油を用いることができる。このような油展により、加工性、柔軟性がさらに向上する。この場合、油展量は、(イ)エチレン-プロピレン系共重合ゴム100重量部あたり0~200重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは0~50重量部である。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造は、各成分の良好な分散が得られれば、如何なる方法を採用してもよく、特に限定されるものではない。

通常、ゴム・樹脂工業に使用されるロールミル、パンパリーミキサー、加圧ニーダーなどの密閉型混練り機、または一軸押出機、二軸押出機などによって、対象ポリマーを熔融混練する。

なお、本発明の組成物の製造において、混合温度（混練り温度）は、少なくとも（ロ）、（ハ）および（ニ）の成分が熔融する温度であり、通常、120～280の範囲である。

【0032】

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以上の（イ）成分、（ロ）成分、（ハ）成分、（ニ）成分、（ホ）成分のほかに、用途に応じ、機械的強度、柔軟性、成形性を阻害しない程度の量の酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化剤、防菌剤、防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの充填剤、イソブチレン-イソプレン共重合体などのゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合することができる。

【0033】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度を損なうことなく、柔軟性、成形加工性が付与されていることを生かして、従来の軟質塩化ビニル系樹脂が使用されている、自動車の内・外装部品、弱電部品のパッキンやハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品などに使用することができる。

【0034】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および％は特に断らないかぎり重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、以下の方法によった。

【0035】

JIS A 硬度

JIS K 6301 に準拠して測定した。

弾性回復性

次の代用特性、永久伸びが良好なものを良とした。

永久伸び；JIS K 6301 に準拠し、100％伸長下で10分間保持し、その後、伸張を解除し、10分間放置後の伸び率から求めた。永久歪の小さいほど、弾性回復性が良い。

50％モジュラス（M50）、引張強さおよび最大伸び

JIS K 6301 に準拠して測定した。

流動性

MFRを下記の条件にて流動性を測定した。

温度；230

荷重；5kg

【0036】

実施例および比較例で用いたポリマーは以下のものである。

10

20

30

40

EP 1

エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合ゴム (パラフィン系オイル70phr油展) [日本合成ゴム製、EP98A]

EP 2

エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合ゴム
[日本合成ゴム製、EP75F]

EP 3

エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合ゴム
[日本合成ゴム製、EP57P]

10

EP 4

エチレン-プロピレン共重合ゴム [日本合成ゴム製、EP07P]

PP 1

プロピレン-エチレンブロックポリマー [三菱化学製、BC5C]

PP 2

プロピレン-エチレンランダムポリマー [三菱化学製、EX6]

20

PP 3

ポリプロピレン [三菱化学製、FL6CK]

EBM 1

エチレン-1-ブテン共重合体 [日本合成ゴム製、EBM2041]

EBM 2

エチレン-1-ブテン共重合体 [日本合成ゴム製、EBM1021]

30

EH

エチレン・1-ヘキセン共重合体
[エクソン・ケミカル製、EXACT2010]

EO

エチレン・1-オクテン共重合体
[ダウ・ケミカル製、ENGAGE 8100]

40

水添ジエン系共重合体 C 水添ブロック共重合体 C は日本合成ゴム株式会社製のもので、G-H-G 構造 (G は 1, 2 - ビニル含量の少ないポリブタジエン、H は 1, 2 - ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている) を有し、G 部のビニル量が 15%、H 部のビニル含量が 35% で、全分子量が 300,000 の水添ブロック共重合体。

PE 1

低密度ポリエチレン [三菱化学製、LC500]

鉱物油系可塑剤

パラフィン系軟化剤 [出光興産製 PW-380]

フィラー

50

炭酸カルシウム〔白石カルシウム製、白艶華CC〕

【0037】

その他の添加剤として、下記のものを用意した。

無機フィラー；炭酸カルシウム、富士タルク製

【0038】

実施例1～18、比較例1～5

表1、表2に示す配合処方により、以下の手順に従い組成物を調整した。

まず、ペール状のEPDMを120（IIRは20）のロールでシート化、必要に応じて油展し、シートカッターで5mm角のペレットを作成する。所定の温度に設定した一軸押出機（日本プラコン製）へ所定の混合比でブレンドしたオレフィン系共重合ゴム、特定の構造を持つ水添ジエン共重合体、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、必要に応じて老防、無機フィラーなどを連続的に供給し、ペレットを作成した。

10

【0039】

得られたペレットを180のロールでシート化し、最終的にプレス成形機で2mm厚のシートを作製し、試験に供した。

硬度JIS A、永久伸びおよび引張強さの評価については、シートからダンベルカッターにて所定の試験片を打ち抜いた。さらに、圧縮永久歪の評価については、前記射出成形機にて作製した2mm厚のテストピースを用い、打抜き後、積み重ねによって規定の寸法になるように調整し、試験に供した。結果を表1、2に示す。

【0040】

実施例1～18と比較例1～5との比較から明らかなように、本発明の組成物は、以下の点で優れている。

20

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は機械的な強度を損なうことなく柔軟な性質を発現し、弾性回復性に優れると共に、成形加工に必要な流動性も良好である。また、軟化剤の添加量も少量で済むので、これらの成分のブリードアウトの問題も生じない。

比較例1は、(ロ)および(ニ)成分が含まれていないので、機械的強度が大きく劣っている。比較例2は、(ニ)成分が含まれていないので、弾性回復性等が実施例と比較して劣っている。比較例3、4は、(ロ)成分が含まれていないため、実施例と比較すると機械的強度等が劣り、好ましくない。比較例5は、(ニ)成分の代わりに低密度ポリエチレンを用いた例であり、実施例1と比較すると諸物性が劣り、好ましくない。

30

【0041】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物によれば、柔軟性および流動性に優れるとともに、機械的強度や弾性回復性も良好である。

また、鉱物油系の軟化剤を含まない、あるいは少量の添加で済むことから、軟化剤の溶出による汚染の問題も生じず、軟化剤の多量の添加による機械的強度および弾性回復性の低下の問題もない。

したがって、軟質塩化ビニル樹脂が使用されている、自動車の内・外装部品、弱電部品のパッキンハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品、ガスケットシール部品などに使用することが出来る。

40

【表1】

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
EP1		60	50	53	53	40	40	60	53	60	60	60	60		60	60	60	60	60
EP2													60						
EP3														60					
EP4															60				
水添ジエン系共重合体C		20	20	20	20	20	20	10	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PP1		5	10	7	13	10	20	10	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
PP2																			
PP3																5			
EBM1		15	10	20	14	30	20	20	27	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
EBM2											15								
EH												15							
EO																			
鉱物油系軟化剤 フィラー PE1																		20	20
硬度 J I S A		58	61	62	66	70	75	60	63	59	56	53	65	66	62	58	60	49	59
永久伸び (%)		10	12	11	13	12	13	11	13	11	13	10	15	14	14	10	12	8	10
M50 (kgf/cm ²)		13	16	15	20	18	23	14	16	15	12	10	20	21	18	13	15	7	13
引張強さ (kgf/cm ²)		146	125	157	132	200	180	115	125	132	126	132	121	119	100	132	135	105	142
最大伸び (%)		760	730	820	700	780	740	700	760	700	780	710	700	710	750	770	700	930	760
MFR (g/10min)		6.6	8.8	8.2	9.2	8.8	9.7	7.2	7.2	10.3	8.2	11.3	3.2	2.9	6.0	6.9	6.1	17.3	6.1

【表 2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
EP 1 EP 2 EP 3 EP 4	60	60	60	60	60
水添ジエン系共重合体 C		20			20
PP 1 PP 2 PP 3	40	20	20	20	5
EBM1 EBM2 EH EO			20	20	
鉍物油系軟化剤 フィラー PE 1					15
硬度 J I S A	85	84	65	63	61
永久伸び (%)	20	19	13	14	13
M50 (kgf/cm ²)	31	32	28	21	18
引張強さ (kgf/cm ²)	66	110	86	92	125
最大伸び (%)	770	800	650	660	800
MFR (g/10min)	50.5	3.5	3.3	3.5	4.9

10

20

フロントページの続き

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特開平06-136191(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L1/00-101/16