

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-153971

(P2007-153971A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/10 (2006.01)	CO8L 23/10	4J002
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-348723 (P2005-348723)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成17年12月2日 (2005.12.2)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100117145 弁理士 小松 純
		(72) 発明者	西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性と耐磨耗性に優れているプロピレン系重合体組成物の提供。

【解決手段】 ゴム状重合体 (A) とプロピレン系重合体 (B) とからなり、(B) が J I S K 7 2 1 5 規定の硬度が 5 0 A ~ 1 0 0 A であり、軟化温度が 1 0 0 ~ 1 5 0 °C であって、かつ (A) が分散相で (B) が連続相であるプロピレン系重合体組成物。該組成物は架橋されていることが好ましく、また、(A) がエチレンと炭素数 3 ~ 2 0 の α -オレフィンを含む、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) であるか主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体及び／または共重合体からなる不飽和ゴムの全オレフィン性二重結合の 5 0 % 以上が水素添加された水素添加ゴム (A-2) から選ばれる一種以上の架橋性ゴム状重合体であることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム状重合体 (A) とプロピレン系重合体 (B) とからなり、(B) が J I S K 7 2 1 5 規定の硬度が 5 0 A ~ 1 0 0 A であり、軟化温度が 1 0 0 ~ 1 5 0 °C であり、かつ (A) が分散相を構成し (B) が連続相を構成していることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

【請求項 2】

架橋されていることを特徴とする請求項 1 に記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項 3】

(A) がエチレンと炭素数 3 ~ 2 0 の α -オレフィンを含有する、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1)、または主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体及び／または共重合体からなる不飽和ゴムの全オレフィン性二重結合の 5 0 % 以上が水素添加された水素添加ゴム (A-2) から選ばれる一種以上の架橋性ゴム状重合体である請求項 1 または 2 に記載のプロピレン系重合体組成物。 10

【請求項 4】

(B) がメタロセン触媒を用いて製造されたプロピレン系重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項 5】

A S T M D - 1 2 3 8 に規定されるメルトフローレート (M F R と称する。条件：温度 2 3 0 °C、荷重 2 . 1 6 k g) の測定において、(B) の M F R と (A) の M F R の比 [M F R (B) / M F R (A)] が 1 ~ 1 0 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。 20

【請求項 6】

(C) 架橋剤により架橋してなる請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

【請求項 7】

更に軟化剤 (D)、ポリオルガノシロキサン及び結晶核剤から選ばれる剤を含有した請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0 0 0 1】

本発明は、プロピレン系重合体組成物に関するものである。更に詳しくは、柔軟性に優れており、かつ卓越した耐磨耗性を有するプロピレン系重合体組成物に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

熱可塑性オレフィン系エラストマー等のゴム状重合体とポリプロピレン (PP) 等の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性エラストマー組成物は、既に公知の技術であり、自動車部品等の用途に広く使用されている。

このような熱可塑性エラストマー組成物として、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (E P D M) により製造されたオレフィン系エラストマー (下記特許文献 1、2 を参照。) を用いる動的架橋技術が知られているが、耐磨耗性が充分でなく、必ずしも市場では満足されていない。 40

一方、柔軟性を改良するための従来技術として、重合型ポリプロピレン系熱可塑性エラストマーを用いたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いたフィルム等の成形体 (特許文献 3 ~ 5 を参照。) が知られている。しかしながら、上記組成物は耐熱性に劣り、産業界では実用的使用に耐えるプロピレン系重合体組成物が求められている。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】特開平 8 - 1 2 0 1 2 7 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 1 3 7 0 0 1 号公報

50

【特許文献3】特開2004-2825号公報

【特許文献4】特開2003-313330号公報

【特許文献5】特開2003-257893号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち柔軟性に優れており、かつ卓越した耐磨耗性を有するプロピレン系重合体組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

10

【0005】

本発明者は、柔軟性及び耐磨耗性に優れたプロピレン系重合体組成物を得るために鋭意検討した結果、特定のポリマーの組み合わせにより、驚くべきことに柔軟性と耐磨耗性が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、ゴム状重合体（A）とプロピレン系重合体（B）とからなり、（B）がJIS K7215規定の硬度が50A～100Aであり、軟化温度が100～150℃であり、かつ（A）が分散相で（B）が連続相であることを特徴とするプロピレン系重合体組成物、とりわけ（A）と（B）とからなる架橋された、プロピレン系重合体組成物を提供するものである。

本発明の態様を示すと以下の通りである。

20

【0006】

（1）ゴム状重合体（A）とプロピレン系重合体（B）とからなり、（B）がJIS K7215規定の硬度が50A～100Aであり、軟化温度が100～150℃であり、かつ（A）が分散相を構成し（B）が連続相を構成していることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

（2）架橋されていることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系重合体組成物。

（3）（A）がエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンを含む、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体（A-1）、または主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体及び／または共重合体からなる不飽和ゴムの全オレフィン性二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴム（A-2）から選ばれる一種以上の架橋性ゴム状重合体である上記（1）または（2）に記載のプロピレン系重合体組成物。

30

（4）（B）がメタロセン触媒を用いて製造されたプロピレン系重合体であることを特徴とする上記（1）～（3）のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

（5）ASTM D-1238に規定されるメルトフローレート（MFRと称する。条件：温度230℃、荷重2.16kg）の測定において、（B）のMFRと（A）のMFRの比 $[MFR(B)/MFR(A)]$ が1～100であることを特徴とする上記（1）～（4）のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

（6）（C）架橋剤により架橋してなる上記（2）～（5）のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

40

（7）更に軟化剤（D）、ポリオルガノシロキサン及び結晶核剤から選ばれる剤を含む上記（1）～（6）のいずれかに記載のプロピレン系重合体組成物。

【発明の効果】

【0007】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、柔軟性と耐磨耗性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明に関して具体的に説明する。

本発明の組成物は、ゴム状重合体（A）と特定のプロピレン系重合体（B）からなる。

ここで、（B）がJIS K7215規定の硬度が50A～100Aであり、軟化温

50

度が100～150℃であることが重要である。柔軟性の指標である上記硬度の要件と耐熱性の指標である上記軟化温度の要件を満足する(B)が組成物中で連続相を形成する場合にのみ柔軟性を保持しつつ、耐磨耗性が向上する。

そして、(A)と(B)が、熱可塑性を維持しつつ、架橋される場合には、柔軟性と耐磨耗性のバランス特性が著しく向上する。

【0009】

以下に本発明の各成分について詳細に説明する。

(A)成分

本発明において、ゴム状重合体(A)は、後述の(B)の硬度と軟化温度を同時に満たさないゴム状重合体であり、例えば、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び該ジエン系ゴムを水素添加した飽和重合体ゴム(水素添加共重合体ゴム)、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等のエチレン・ α -オレフィン共重合体等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

また(A)は、ガラス転移温度(T_g)が-10℃以下であることが好ましい。

そして、(A)の100℃で測定したムーニー粘度(ML)(ISO 289-1985(E)準拠)は、20～150が好ましく、更に好ましくは50～120である。

【0010】

本発明において(A)ゴム状重合体の中で好ましい重合体の一つはエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、エチレンと炭素数が3～20の α -オレフィンとの共重合体が更に好ましい。 α -オレフィンとして、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が好ましく、特に好ましくは炭素数3～12の α -オレフィンであり、とりわけプロピレン、ブテン-1、オクテン-1が最も好ましい。

【0011】

また、(A)は必要に応じて、不飽和結合を有する単量体を含有することができ、例えば、ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン誘導体等の環状ジエン化合物、及びアセチレン類が挙げられる。とりわけエチリデンノルボルネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCP)が最も好ましい。

【0012】

本発明において(A)の好ましい共重合体の一つであるエチレン・ α -オレフィン共重合体(以下、(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体という。)は、公知のメタロセン系触媒を用いて製造することが好ましい。

一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のモノマーである炭素数3～20の α -オレフィンの分布が均一である。

【0013】

本発明において用いられる(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、 α -オレフィンの共重合比率が1～60重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～50重量%、最も好ましくは20～45重量%である。 α -オレフィンの共重合比率は組成物の硬度、引張強度等の観点から60重量%以下が好ましく、一方、柔軟性、機械的強度の観点から1重量%以上が好ましい。

【0014】

(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は、0.8～0.9 g/cm³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体を

10

20

30

40

50

用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低い本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

【0015】

本発明にて用いられる(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐を有していることが望ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている α -オレフィンの比率(重量%)に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度、高強度のエチレン・ α -オレフィン共重合体を得ることができる。長鎖分岐を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体は、米国特許第5278272号明細書等に記載されている。

また、(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、室温以上に熱天秤(DSC)の融点ピークを有することが望ましい。融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では形態が安定しており、取扱い性に優れ、ベタツキも少ない。

【0016】

また、本発明にて用いられる(A)のエチレン・ α -オレフィン共重合体のASTM D-1238に規定されるメルトフローレート(MFR)は、0.01~100g/10分(230℃、2.16kg荷重(0.212Pa))の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましくは0.2~10g/10分である。本発明の組成物は特に架橋される場合には100g/10分以下が好ましく、また、流動性、加工性の観点から0.01g/10分以上が好ましい。

【0017】

本発明において、(A)のもう一つの好ましい共重合体である上記水素添加共重合体は、少なくとも一種の共役ジエン系単量体の単独重合体ゴム、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体とからなる共重合体ゴムであって、ランダム共重合体の全二重結合の水素添加率が50%以上である水素添加共重合体ゴムが好ましく、とりわけ主鎖および側鎖に二重結合を有する重合体及び/または共重合体からなる不飽和重合体ゴムの全オレフィン性二重結合の50%以上が水素添加された水素添加共重合体ゴムであることが好ましい。

上記水素添加共重合体ゴムにおいて、必要に応じて、例えば、オレフィン系、メタクリル酸エステル系、アクリル酸エステル系、不飽和ニトリル系、塩化ビニル系単量体等の共役ジエンと共重合可能な単量体(以下、共重合可能な単量体という。)を共重合することができる。

【0018】

上記共役ジエン系単量体としては、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、クロロプレン等を挙げることができ、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、1,3-ブタジエン、イソプレンが最も好ましい。

【0019】

また、前記芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等を挙げることができ、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。上記芳香族単量体は一種または二種以上併用することができる。芳香族ビニル単量体含有量は、0~80重量%が好ましく、更に好ましくは0~50重量%、最も好ましくは0~30重量%である。

【0020】

(A)としての水素添加共重合体において、水素添加前の共役ジエン単量体部分のビニル結合は、分子内に均一に存在していても、分子鎖に沿って増減あるいは減少してもよいし、また、ビニル結合含有量の異なった、複数個のブロックを含んでいてもよい。そして、芳香族ビニル単量体および/または共重合可能な単量体を含む場合は、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体および/または共重合可能な単量体とはランダムに結合すること

10

20

30

40

50

が好ましいが、ブロック状の芳香族ビニル単量体および／またはブロック状の共重合可能な単量体を含んでもよい。ブロック状の芳香族ビニル重合体の含有率は、全芳香族ビニル単量体中の20重量%以下が好ましく、更に好ましくは10重量%以下である。

【0021】

上記水素添加共重合体ゴム中の全オレフィン性二重結合は、50%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上が水素添加され、そして主鎖の残存二重結合が5%以下、側鎖の残存二重結合が5%以下である。このような水素添加共重合体ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（アクリロニトリルーブタジエン）、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等のジエン系ゴムを部分的または完全に水素添加したゴム状重合体を挙げることができ、特に水素添加ブタジエン系または水素添加イソプレン系ゴムが好ましい。

10

【0022】

このような水素添加共重合体ゴムは、上述のジエン系ゴムを公知の水素添加方法で部分水素添加することにより得られる。例えば、F.L.Ramp,etal,J.Amer.Chem.Soc.,83,4672(1961)記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen,J.Polym.Sci.Polym.Letter Ed.,15,271(1977)記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭42-8704号公報に記載の有機コバルトー有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケルー有機アルミニウム系触媒を用いて水素添加する方法等を挙げることができる。

【0023】

ここで、特に好ましい水素添加の方法は、低温、低圧の温和な条件下で水素添加が可能な触媒を用いる特開昭59-133203号、特開昭60-220147号の各公報あるいは不活性有機溶媒中にて、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物と、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子またはセシウム原子を有する炭化水素化合物とからなる触媒の存在下に水素と接触させる特開昭62-207303号公報に示される方法である。

20

【0024】

また、水素添加共重合体ゴムの25℃における5重量%スチレン溶液粘度（5%SV）は、20～300センチポイズ（cps）の範囲にあることが好ましい。特に好ましい範囲は25～150cpsである。

30

そして、水素添加共重合体ゴムは結晶性を有することが好ましく、その結晶性の指標である吸熱ピーク熱量の制御は、テトラヒドロフラン等の極性化合物の添加または重合温度の制御により行う。吸熱ピーク熱量の低下は、ゴム状重合体製造時に極性化合物を増量するか、または重合温度を低下させて、1,2-ビニル結合を増大させることにより達成される。

本発明にて用いられる（A）のゴム状重合体は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。

【0025】

本発明において、（A）のゴム状重合体中に占めるポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合が30重量%以下であることが好ましく、より好ましくは25重量%以下、更に好ましくは20重量%以下、最も好ましくは15重量%以下、極めて好ましくは10重量%以下である。上記割合が30重量%以下の場合には架橋性が著しく高まり、機械的強度、外観、感触、耐磨耗性及び耐油性が向上する。

40

【0026】

本発明において（A）ゴム状重合体中に占めるポリスチレン換算分子量が15万以下の該重合体の割合を制御する方法として、分子量が15万以下の部分が30重量%以下になるように全体の分子量を高める方法、または分子量15万以下の部分を抽出等の操作で除去する方法、あるいは重合触媒等により選択的に分子量15万以下が生成しない重合方法等が挙げられる。

【0027】

50

(B) 成分

本発明における (B) のプロピレン系重合体は、プロピレンを主体にエチレン系及び／またはブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の炭素数4～20である α -オレフィンを含む共重合体であり、上述の硬度と軟化温度を満足すれば特に制限されない。また (B) は、分子量分布不均一指数 M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量) が5以下であることが好ましく、更に好ましくは3.5以下である。このような条件を満足させるためには通常、メタロセン触媒を用いて重合することが好ましい。

【0028】

そして、本発明にて好適に用いられるプロピレン系重合体のASTM D-1238に規定されるメルトフローレート (MFR) は、0.1～100 g/10分 (230℃、2.16 kg 荷重 (0.212 Pa)) の範囲のものが好ましく用いられる。組成物の耐熱性、機械的強度の観点から100 g/10分以下であることが好ましく、また、流動性、成形加工性の観点から0.1 g/10分以上であることが好ましい。

このような (B) は、結晶性のプロピレン系ポリマーのナノオーダーのラメラネットワークに非晶性のプロピレン系ポリマーが絡み合った構造であり、三井化学 (株) からNOTOの商品名で販売されている。

【0029】

本発明の (A) と (B) からなる組成物において、(A) の比率は1～99重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～80重量%、最も好ましくは20～50重量%である。

本発明の組成物の要件である (A) が分散相で (B) が連続相であるモルフォロジーは、(B) が (A) より量的に多い場合、または (B) が少なくとも (A) のMFRが (B) より小さい場合に達成される。例えば上述のMFRの条件において、(B) のMFRと (A) のMFRの比 $[MFR(B)/MFR(A)]$ が1～100であることが好ましく、更に好ましくは1～50である。

【0030】

(C) 成分

本発明の組成物は、(C) 架橋剤で架橋されることが好ましい。

(C) 架橋剤は、(C-1) 架橋開始剤を必須成分とし、必要に応じて (C-2) 多官能単量体、(C-3) 単官能単量体を含む。上記 (C) 架橋剤は、(A) と (B) の合計100重量部に対し0.001～10重量部、好ましくは0.005～3重量部の量で用いられる。上記範囲内では架橋のレベルが高まり、組成物の外観と機械的強度のバランスが向上する。

【0031】

ここで、(C-1) 架橋開始剤は、有機過酸化物、有機アゾ化合物等のラジカル開始剤等が挙げられ、その具体的な例として、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドおよびm-トリオイルパーオキサイド等の

ジアシルパーオキサイド類；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウリレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；ならびに、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイドおよび1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類を挙げることができる。

10

【0032】

これらの化合物の中では、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシンの3が好ましい。

上記（C-1）は、（C）成分中で好ましくは1～80重量%、更に好ましくは10～50重量%の量が用いられる。架橋性の観点から1重量%以上が好ましく、機械的強度の観点から80重量%以下が好ましい。

【0033】

本発明において、（C）架橋剤に必要なに応じて含まれる（C-2）多官能単量体は、官能基としてラジカル重合性の官能基が好ましく、とりわけビニル基が好ましい。官能基の数は2以上であるが、（C-3）との組み合わせで特に3個以上の官能基を有する場合には有効である。具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリ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、ジイソプロペニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P, P'-ジベンゾイルキジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等

20

30

が好ましく用いられる。特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの多官能単量体は複数のものを併用して用いてもよい。

上記（C-2）は、（C）成分中で好ましくは1～80重量%、更に好ましくは10～50重量%の量が用いられる。架橋性の観点から1重量%以上が好ましく、機械的強度の観点から80重量%以下が好ましい。

【0034】

本発明において用いられる前記（C-3）は、架橋反応速度を制御するために加えるビニル系単量体であり、ラジカル重合性のビニル系単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体等のエステル系単量体、アクリル酸単量体、メタ

40

クリル酸単量体等の不飽和カルボン酸単量体、無水マレイン酸単量体等の不飽和カルボン酸無水物、N-置換マレイミド単量体等を挙げることができる。

上記（C-3）は、（C）成分中で好ましくは1～80重量%、更に好ましくは10～50重量%の量が用いられる。架橋性の観点から1重量%以上が好ましく、機械的強度の観点から80重量%が好ましい。

【0035】

本発明において、最も好ましい（C）架橋剤の組み合わせについては、架橋開始剤として、日本油脂社製、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン（商品名パーヘキサ25B）または日本油脂社製、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシンの3と、多官能単量体として、日本化成（株）製、トリ

50

アリルイソシアヌレート (T A I C) との組み合わせが、機械的強度、後述の (D) が存在するときの (D) の保持性が優れている。

【0036】

(D) 成分

(D) 成分は、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素からなるプロセスオイルが好ましい。とりわけ、パラフィン系炭化水素主体またはゴムとの相容性の観点からナフテン系炭化水素主体のプロセスオイルが好ましい。熱・光安定性の観点から、プロセスオイル中の芳香族系炭化水素の含有量については、ASTM D 2140-97 規定の炭素数比率で 10% 以下であることが好ましく、更に好ましくは 5% 以下、最も好ましくは 1% 以下である。

10

これらの (D) 成分は組成物の硬度、柔軟性の調整用に、(A) と (B) の合計 100 重量部に対して、5~500 重量部、好ましくは 10~150 重量部用いる。上記範囲内では柔軟性と耐ブリード性のバランスが優れる。

【0037】

(E) 成分

本発明において (B) 成分以外の熱可塑性樹脂 (E) を配合することができる。(E) は、(A) と (B) と分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。

20

本発明において、(A) と (B) からなる組成物 100 重量部に対して、(E) は、1~99 重量部が好ましく、更に好ましくは 10~90 重量部、最も好ましくは 20~80 重量部である。

【0038】

本発明において、耐摩耗性が要求される場合は、必要に応じて、JIS-K 2410 規定の 25℃における動粘度が 5000 センチストークス ($5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{sec}$) 以上であるポリオルガノシロキサンを添加することができる。

上記ポリオルガノシロキサンは、粘稠な水飴状からゴム状の様態であり、アルキル、ビニル及び／またはアリール基置換シロキサン単位を含むポリマーであれば特に制約されない。その中でもポリジメチルシロキサンが最も好ましい。

30

【0039】

本発明に用いられるポリオルガノシロキサンの動粘度 (25℃) は、5000 CS ($5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{sec}$) 以上であり、更に好ましくは、1万 CS ($1 \times 10^{-2} \text{ m}^2 / \text{sec}$) 以上 1000 万 CS ($10 \text{ m}^2 / \text{sec}$) 未満、最も好ましくは 5 万 CS ($0.05 \text{ m}^2 / \text{sec}$) 以上 200 万 CS ($2 \text{ m}^2 / \text{sec}$) 未満である。

本発明において、ポリオルガノシロキサンの添加量は、(A) と (B) との合計 100 重量部に対して、0.01~20 重量部であることが好ましく、更に好ましくは 0.1~10 重量部、最も好ましくは 0.5~5 重量部である。

【0040】

本発明の組成物の中でも、高温の圧縮永久歪または機械的強度等の高温ゴム特性が要求される場合は、リン酸エステル塩系、ソルビトール系、カルボン酸塩系で分類される結晶核剤を添加することができる。

40

【0041】

上記結晶核剤の具体例として、リン酸 2、2'-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ナトリウム、ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、ビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール等を挙げることができる。また上記無機フィラーの具体例として、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体 (合金)、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト

50

、ハイドロタルサイト、ゼオライト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、クレー、マイカ、タルク等を挙げることができ、中でも板状フィラーが好ましく、タルク、マイカ、カオリンが特に好ましい。

【0042】

上記結晶核剤の量は、(A)と(B)の合計100重量部に対して、0.01～200重量部が好ましく、更に好ましくは0.1～150重量部、最も好ましくは0.1～100重量部、極めて好ましくは0.1～50重量部である。

10

【0043】

また、本発明の組成物には、その特徴を損ねない程度にその他の無機フィラー、可塑剤、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤を含有することが可能である。

本発明の組成物の製造には、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機、等の一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ効率的に動的架橋を達成するためには2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、(A)と(B)とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加させて、架橋反応を生じせしめ、本発明の組成物を連続的に製造するのに、より適して

20

【0044】

本発明の組成物は、好適な具体例として、次のような加工工程を経由して製造することができる。すなわち、(A)と(B)とをよく混合し、押出機のホッパーに投入する。(C)を、(A)と(B)とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。またオイルを押出機の途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。(A)と(B)の一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱溶解し混練される際に、前記(A)と(C)とが架橋反応し、さらに(D)軟化剤を添加して溶解混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出機から取り出すことにより、本発明の組成物のペレットを得ることができる。

30

【0045】

また特に好ましい溶解押出法は、原料添加部を基点としてダイ方向に長さLを有し、かつ L/D が5から100（但しDはバレル直径）である二軸押出機を用いる方法である。二軸押出機は、その先端部からの距離を異にするメインフィード部とサイドフィード部の複数箇所の供給用部を有し、複数の上記供給用部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ $3D \sim 10D$ であることが好ましい。

【0046】

また本発明において用いられる製造装置の一つの二軸押出機は、二軸同方向回転押出機でも、二軸異方向回転押出機でもよい。また、スクリュウの噛み合わせについては、非噛み合わせ型、部分噛み合わせ型、完全噛み合わせ型があり、いずれの型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転・部分噛み合わせ型スクリュウが好ましい。やや大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリュウが好ましい。さらに大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリュウが好ましい。

40

本発明の組成物の最も好ましい製造法は、(A)と(B)とを溶解混合後、(C)により架橋する方法である。

【0047】

こうして得られた熱可塑性エラストマー組成物は任意の成形方法で各種成型品の製造が可能である。射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等

50

が好ましく用いられる。

【実施例】

【0048】

以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

【0049】

(1) 軟化温度

セイコー電子工業(株)製 TMA 100、SSC 5000を用い、荷重 20 g/mm^2 における直径 1 mm のプローブが $100 \text{ }\mu\text{m}$ 浸入する温度 ($^{\circ}\text{C}$) を軟化温度とした。

10

(2) 柔軟性 (回復角度)

2 mm 厚さのシートを 23°C の室内で 180 度折り曲げ、その状態で水平面に置き、 1 kg の分銅を 10 秒間載せた後に取り除き、形状が十分に回復してから水平面と折り曲げシートとの角度を測定し、回復角度とする。回復角度が小さいほど回復性が高く、高い柔軟性を示す。

【0050】

(3) 耐摩耗性

成形品を圧縮成形してシートを作製し、シートの上にフェルト布を下面に貼り付けた $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ のステンレス板を置き、以下の評価条件でシボが消滅するまでの磨耗往復回数を耐摩耗性の指標とする。

20

装置 : 学振型磨耗試験機

温度条件 : 23°C 雰囲気下

ストローク : 120 mm

周波数 : 1 往復 / 2 秒

荷重 : 1 kg

摩擦物 : 綿布 100% かなきん 3 号 (JIS L 0803 準拠)
三つ折りにして装着

接触面積 : 1 平方 cm

【0051】

(4) モルフォロジー

30

成形体の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真に基づき、(A)、(B)のいずれが分散相でありいずれが連続相であるかの判定を行った。

【0052】

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(A) ゴム状重合体

(A-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体

a) エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン (ENB) 共重合体 (TPE-1)

特開平 3-163088 号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン／プロピレン／ENB の組成比は、 $72/24/4$ (重量比) であり、ムーニー粘度は 100 である。(TPE-1 と称する)

40

b) エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン (ENB) 共重合体 (TPE-2)

通常のコグラー触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン／プロピレン／ENB の組成比は、 $72/24/4$ (重量比) であり、ムーニー粘度は 105 である。(TPE-2 と称する)

c) エチレンとオクテン-1 との共重合体 (TPE-3)

特開平 3-163088 号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン／オクテン-1 の組成比は、 $72/28$ (重量比) であり、ムーニー粘度は 100 である。(TPE-3 と称する)

50

【0053】

(A-2) 水素添加共役ジエン系ゴム

a) 水素添加ブタジエン重合体

WO 01/48079号公報に記載の方法に基づき、ブタジエン重合体を水素添加することにより製造した。ムーニー粘度は100である。(H-BRと称する)

b) 水素添加スチレン・ブタジエン共重合体

WO 01/48079号公報に記載の方法に基づき、スチレン・ブタジエン共重合体を水素添加することにより製造した。前駆体の共重合体のスチレン／ブタジエンの組成比は、70／30(重量比)であり、ムーニー粘度は100である。(H-SBRと称する)

【0054】

10

(B) プロピレン系重合体

(B-1) 硬度、軟化温度の異なる市販のプロピレン系エラストマー

a) 三井化学(株)製 商品名 NOTIO(NTと称する)

b) 日本ポリプロピレン製 重合型TPO(R-TPOと称する)

(B-2) 結晶性ポリプロピレン(PP)

市販のアイソタクチックホモポリプロピレン(PPと称する)

【0055】

(C) 架橋剤

(C-1) 架橋開始剤

2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(POXと称する) 20

(C-2) 多官能単量体

トリアリルイソシアヌレート(TAICと称する)

【0056】

[実施例1～7および比較例1～2]

押出機として、バレル中央部に注入口を有した2軸押出機(40mmφ、L/D=47)を用いた。スクリュウとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリュウを用いた。

表1に記載の組成の混合物を2軸押出機に導入し、160℃で熔融押出を行なった。

このようにして得られた組成物から200℃にて圧縮成形により2mm厚のシートを作成し、各種特性を評価した。 30

その結果を表1に示した。

【0057】

【表 1】

	実施例			比較例			実施例			
	1	2	3	1	2		4	5	6	7
	50 (TPE-3)			1			50 (TPE-1)	50 (TPE-2)	50 (H-BR)	50 (H-SBR)
組 成	(A)				1					
	重量割合 (部)									
	MFR (g/10分)									
	重量割合 (部)	50 (NT)		50 (R-TPO)	50 (PP)			50 (NT)		
	MFR (g/10分)				5					
	硬度 (JIS) (A)	70			100 以上			70		
(C)	軟化温度 (°C)	120	100	90	130			120		
	POX/TAIC(重量比)	0/0	1/2							
	柔軟性 回復角度	良好 21	良好 8	良好 11	不良 31	不良 61	良好 7	良好 13	良好 9	良好 10
評 価	耐摩耗性 (シボ消失回数)	2500	4000	3500	1500	4500	4300	3000	4100	5000
	分散相成分	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のプロピレン系重合体組成物は、自動車用部品、自動車用内装材、エアバッグカバー、機械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大き

10

20

30

40

50

い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC03X AC06X AC07X AC08X AC09X AC11X AE05Y BB05X BB11W BB15X
BG04X BP02X CP034 EK016 EK026 EK036 EK046 EK056 EK066 EL107
EW047 FD02Y FD156 FD207 GC00 GL00 GM00 GM01 GN00 GQ00
GQ01