

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4473094号  
(P4473094)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L 53/00
CO8K 5/14	(2006.01)	CO8K 5/14
CO8L 47/00	(2006.01)	CO8L 47/00
CO8L 55/00	(2006.01)	CO8L 55/00
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00

請求項の数 11 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-310661 (P2004-310661)  
 (22) 出願日 平成16年10月26日(2004.10.26)  
 (65) 公開番号 特開2005-264139 (P2005-264139A)  
 (43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)  
 審査請求日 平成19年4月12日(2007.4.12)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-44131 (P2004-44131)  
 (32) 優先日 平成16年2月20日(2004.2.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000250384  
 リケンテクノス株式会社  
 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号  
 (74) 代理人 100101856  
 弁理士 赤澤 日出夫  
 (74) 代理人 100101111  
 弁理士 ▲橋▼場 満枝  
 (72) 発明者 田坂 道久  
 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号  
 リケンテクノス株式会社内  
 (72) 発明者 高橋 哲史  
 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号  
 リケンテクノス株式会社内

審査官 渡辺 陽子

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及びそれを用いた熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 水添ブロック共重合体100重量部、  
 (b) 有機過酸化物0.01~3重量部、及び  
 (c) 液状ポリブタジエンに無水マレイン酸を反応させて得られたマレイン化液状ポリブタジエン1~80重量部

を含有する熱可塑性エラストマー組成物であって、

前記成分(c)のポリブタジエンが次の(i)~(iii)のすべてを満たすことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

(i) 成分(c)のポリブタジエンのマイクロ構造におけるビニル1,2-結合が30重量%以下であり、かつ、成分(c)のポリブタジエンのマイクロ構造におけるシス1,4-結合が40重量%以上である。

(ii) 成分(c)のポリブタジエンのDIN ISO 3682に準じた酸価が70~90(mg KOH/g)である。

(iii) 成分(c)のポリブタジエンのDIN 53214にて測定した粘度(20)が6~9 Pa·sである。

【請求項2】

成分(a)が、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックを50%以上水素添加して得られる水添ブロック共重合体

及び/又は共役ジエンブロック共重合体の水素添加物であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】

成分(a)が、(i)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックを90%以上水素添加して得られる水添ブロック共重合体95~5重量部と(ii)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックを50%以上90%未満水素添加して得られる水添ブロック共重合体5~95重量%とからなることを特徴とする請求項1または2

10

【請求項4】

成分(a)のポリスチレン換算の数平均分子量が50,000~400,000の範囲であることを特徴とする請求項2又は3に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】

(d)ゴム用軟化剤1~350重量部を更に含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】

(e)エステル系架橋助剤0.02~10重量部を更に含有することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20

【請求項7】

(f)イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系重合体ブロックから構成されるイソブチレン系ブロック共重合体1~500重量部を更に含有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項8】

(g)無機充填剤1~200重量部を更に含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項9】

請求項1~8のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物5~75重量%と極性基を有する樹脂95~25重量%からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

30

【請求項10】

極性基を有する樹脂が、アイオノマー、アクリルゴム、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メタアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、鹼化エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、生分解性ポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアセタール、ニトリル-ブタジエンゴム及び部分架橋ニトリル-ブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求項9に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】

請求項9又は10に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物及び該熱可塑性エラストマー組成物を用いた熱可塑性樹脂組成物(アロイ化物)に関し、特に、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れ、さらに極性基を有する樹脂との相溶性に優れ、柔軟性に優れるため極性基を有する樹脂をより柔らかくすることができる熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いた柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少ない熱可塑性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性及びリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

## 【 0 0 0 3 】

熱可塑性エラストマーの中でも、芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物のブロック共重合体であるスチレン - ブタジエンブロックポリマー ( S B S ) やスチレン - イソプレンブロックポリマー ( S I S ) などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

10

## 【 0 0 0 4 】

また、これらのエラストマー中のスチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加したエラストマー組成物は、耐熱老化性 ( 熱安定性 ) および耐候性を向上させたエラストマーとして、さらに広く多用されている。

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマー組成物は、未だゴムの特性、例えば、耐油性、加熱加圧変形率 ( 圧縮永久歪み ) や高温時のゴム弾性に問題があり、この点を改良するものとして、上記ブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を架橋させて得られる架橋体が提案されている ( 例えば、特許文献 1 ~ 5 参照 ) 。

20

## 【 0 0 0 6 】

また、上記特許文献に開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は、高温時、特に 1 0 0 における圧縮永久歪みが未だに不十分であり、機械強度が低下し易いという問題があり、従来加硫ゴム用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。また押出成形では高温時の溶融張力が低いために形状保持性が悪化し、射出成形では成形サイクルが長くなるなど、成形加工面の問題点も多い。

## 【 0 0 0 7 】

更に、これらの熱可塑性エラストマーをポリアミド系重合体、ポリエステル系重合体又はポリウレタン系重合体等の極性基を有する樹脂と配合する試みがなされ、例えば水添 S B S ブロックコポリマー、オレフィン系エラストマー、ジエン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、可塑化ポリ塩化ビニルから選ばれる熱可塑性重合体とポリエステル系熱可塑性エラストマーあるいはポリエーテルブロックアミドとの溶融ブレンド物が提案されている ( 例えば、特許文献 6 ~ 7 参照 ) 。

30

## 【 0 0 0 8 】

しかし、該組成物は、圧縮永久歪みと硬さとの特性バランスが悪く、また、相溶性が不十分であるために屈曲疲労特性や耐磨耗性が悪いという欠点を有していた。

## 【 0 0 0 9 】

この問題点を解決するために、ブロック共重合体の水素添加誘導体とポリエステル系樹脂を含む組成物に、エポキシ基、酸無水物基、又はオキサゾリン基を含有する変性ポリスチレン系樹脂及び / 又は変性ポリオレフィン系樹脂を添加することによって、相溶性を改善し、柔軟性、耐熱性、耐薬品性に優れた組成物が開示され ( 例えば、特許文献 8 参照 ) 、ブロック共重合体の水素添加誘導体とカルボン酸基若しくはその誘導体基を含有する水素添加誘導体、更にポリオレフィン樹脂と熱可塑性ポリエステルからなる組成物が開示されている ( 例えば、特許文献 9 ~ 1 0 参照 ) 。

40

## 【 0 0 1 0 】

また、ブロック共重合体の水素添加誘導体とカルボン酸基若しくはその誘導体基を含有する水素添加誘導体、更に熱可塑性ポリウレタンからなる組成物が開示され ( 例えば、特許文献 1 1 ~ 1 4 参照 ) 、ブロック共重合体の水素添加誘導体とエポキシ基、又は、その誘導体基を含有する水素添加誘導体、更に熱可塑性ポリウレタンからなる組成物が開示されている ( 例えば、特許文献 1 5 参照 ) 。さらに、カルボキシル化ポリブタジエン等のジ

50

カルボン酸無水物基を有する加硫エラストマーとポリアミドブロックを有する熱可塑性エラストマーとを直接接触させて高い剥離強度の成形品を得る技術が開示されている（例えば、特許文献16参照。）。

【0011】

しかし、いずれの組成物も、熱可塑性エラストマーとの相溶性が未だ十分でなく、高温時、特に100以上における引張特性が悪化し、更に、圧縮永久歪みと硬さとの特性バランスが悪いという欠点を有していた。また、熱可塑性エラストマーとのアロイ比率によっては、射出成形では表層剥離やフローマークが発生し、押出成形では目脂や肌荒れが発生するなど、成形性が悪化し、更に、低分子量成分がブリードするという欠点をも有していた。

10

【0012】

さらにまた、本発明者らは、ブロック共重合体の水素添加物等、エステル系化合物、有機過酸化物からなる熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂との熱可塑性樹脂組成物（例えば、特許文献17参照。）、ブロック共重合体の水素添加物、ゴム用軟化剤、有機過酸化物、末端に水酸基を有する液状ポリブタジエンからなる熱可塑性エラストマー組成物とポリアセタール樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物（例えば、特許文献18参照。）、高水添率水添ブロック共重合体と低水添率水添ブロック共重合体の水添率の異なる2種類の水添ブロック共重合体の特定割合のエラストマー混合物にゴム用軟化剤、有機過酸化物、末端に水酸基を有する液状ポリブタジエン、さらに必要に応じて、各種モノマーを配合して加熱処理することにより、エラストマーにモノマー等をグラフト重合させ、極性基を有する樹脂との相溶性に優れた熱可塑性エラストマー組成物（特許文献19参照。）を発明しているが、成形条件によっては極性基を有する樹脂とのアロイの成形加工時に発生ガスが多くなり、作業環境が悪化し、場合によっては成形品内部に気泡が発生しやすいなどの不具合が問題になっていた。

20

【特許文献1】特開昭59-6236号公報

【特許文献2】特開昭63-57662号公報

【特許文献3】特公平3-49927号公報

【特許文献4】特公平3-11291号公報

【特許文献5】特公平6-13628号公報

【特許文献6】特開平1-139241号公報

30

【特許文献7】特開平3-100045号公報

【特許文献8】特開平5-214209号公報

【特許文献9】特公平5-75016号公報

【特許文献10】特開平1-230660号公報

【特許文献11】特開平3-234745号公報

【特許文献12】特開平3-234755号公報

【特許文献13】特開平5-171003号公報

【特許文献14】特開平7-126474号公報

【特許文献15】特開平2-97554号公報

【特許文献16】特開平6-238827号公報

40

【特許文献17】特開2003-20382号公報

【特許文献18】特開2003-268193号公報

【特許文献19】特開2003-286384号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れ、さらに極性基を有する樹脂との相溶性に優れ、柔軟性に優れるため極性基を有する樹脂をより柔らかくすることができる熱可塑性エラストマー組成物、及びそれを用いた柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少な

50

い熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、水添ブロック共重合体、有機過酸化物、カルボキシル化液状ポリブタジエン、さらに必要に応じて、ゴム用軟化剤や極性基含有樹脂との相容性に優れ有機過酸化物に不活性なイソブチレン系ブロック共重合体等を配合して加熱処理することにより、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れ、さらに極性基を有する樹脂との相溶性に優れ、柔軟性に優れるため極性基を有する樹脂をより柔らかくすることができる熱可塑性エラストマー組成物、及びそれを用いた柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少ない熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

10

【0015】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、

(a) 水添ブロック共重合体100重量部、

(b) 有機過酸化物0.01～3重量部、及び

(c) カルボキシル化液状ポリブタジエン1～80重量部

を含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0016】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、成分(c)のポリブタジエンのミクロ構造におけるビニル1,2-結合が30重量%以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

20

【0017】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、成分(c)のポリブタジエンのミクロ構造におけるシス1,4-結合が40重量%以上であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0018】

また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、成分(a)が、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックを50%以上水素添加して得られる水添ブロック共重合体及び/又は共役ジエンブロック共重合体の水素添加物であることを特徴とする請求項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が提供される。

30

【0019】

また、本発明の第5の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、成分(a)が、(i)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックを90%以上水素添加して得られる水添ブロック共重合体95～5重量部と(ii)芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックを50%以上90%未満水素添加して得られる水添ブロック共重合体5～95重量%とからなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

40

【0020】

また、本発明の第6の発明によれば、第4又は5の発明において、成分(a)のポリスチレン換算の数平均分子量が50,000～400,000の範囲であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0021】

また、本発明の第7の発明によれば、第1～6のいずれかの発明において、(d)ゴム用軟化剤1～350重量部を更に含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

50

## 【 0 0 2 2 】

また、本発明の第 8 の発明によれば、第 1 ~ 7 のいずれかの発明において、( e ) エステル系架橋助剤 0 . 0 2 ~ 1 0 重量部を更に含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

## 【 0 0 2 3 】

また、本発明の第 9 の発明によれば、第 1 ~ 8 のいずれかの発明において、( f ) イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系重合体ブロックから構成されるイソブチレン系ブロック共重合体 1 ~ 5 0 0 重量部を更に含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

## 【 0 0 2 4 】

また、本発明の第 1 0 の発明によれば、第 1 ~ 9 のいずれかの発明において、( g ) 無機充填剤 1 ~ 2 0 0 重量部を更に含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

## 【 0 0 2 5 】

また、本発明の第 1 1 の発明によれば、第 1 ~ 1 0 のいずれかの発明の熱可塑性エラストマー組成物 5 ~ 7 5 重量%と極性基を有する樹脂 9 5 ~ 2 5 重量%からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

## 【 0 0 2 6 】

また、本発明の第 1 2 の発明によれば、第 1 1 の発明において、極性基を有する樹脂が、アイオノマー、アクリルゴム、エチレン - エチルアクリレート共重合体、エチレン - メタアクリレート共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、鹼化エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、生分解性ポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアセタール、ニトリル - ブタジエンゴム及び部分架橋ニトリル - ブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

## 【 0 0 2 7 】

また、本発明の第 1 3 の発明によれば、第 1 1 又は 1 2 の発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体が提供される。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 8 】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れ、さらに極性基を有する樹脂との相溶性に優れ、柔軟性に優れるため極性基を有する樹脂をより柔らかくすることができる特徴を有する。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少ない特徴を有する。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 9 】

本発明を構成する成分、製造方法、用途について以下に詳細に説明する。

## 1 . 熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

## ( a ) 水添ブロック共重合体

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いる水添ブロック共重合体 ( a ) 成分としては、スチレン系水添ブロック共重合体及び / 又は共役ジエンブロック共重合体の水素添加物を挙げることができる。

## 【 0 0 3 0 】

上記スチレン系水添ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A の少なくとも 2 個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の少なくとも 1 個とからなるブロック共重合体の共役ジエンブロックにおける共役ジエンに由来する脂肪族二重結合部分を 5 0 % 以上水素添加して得られる水素化物である。例えば、A - B - A、B - A - B - A、A - B - A - B - A 等の構造を有する芳香族ビニル化合物 - 共役

10

20

30

40

50

ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエンブロックを水添率50%以上水添して得られる水添ブロック共重合体を挙げることができる。

【0031】

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAは、好ましくは、芳香族ビニル化合物のみからなるか、または芳香族ビニル化合物50重量%以上、好ましくは、70重量%以上と水素添加された共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。

【0032】

水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、好ましくは、水素添加された共役ジエン化合物のみからなるか、または、水素添加された共役ジエン化合物50重量%以上、好ましくは、70重量%以上と芳香族ビニル化合物との共重合体ブロックである。

10

【0033】

上記ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を5~60重量%、好ましくは、20~50重量%含む。

【0034】

ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレン等のうちから1種又は2種以上を選択でき、なかでもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種又は2種以上が選ばれ、なかでもブタジエン、イソプレン及びこれらの組合せが好ましい。

20

【0035】

また、これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの)、一部ブロック状又はこれらの任意の組合せでなってもよい。芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0036】

これらのブロック共重合体は、公知の方法、例えば、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒又はチーグラマー型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができ、水添ブロック共重合体は、上記ブロック共重合体を公知の方法で水素化して得られる。水素化は、主に共役ジエンブロックの共役ジエンに由来する脂肪族二重結合を水素化するもので、その水添率は、50%以上である必要がある。水添率が50%未満であると柔軟性や透明性が悪化する傾向にある。

30

【0037】

水添ブロック共重合体(a)のポリスチレン換算の数平均分子量( $M_n$ )は、50,000~400,000、好ましくは60,000~350,000、より好ましくは65,000~300,000の範囲であり、分子量分布(重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ ))は、好ましくは5以下、より好ましくは2以下である。ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

40

数平均分子量( $M_n$ )が前記下限値未満であると、熱可塑性エラストマーでは機械特性、極性基を有する樹脂とのアロイでは、同じく機械特性、耐傷付き性が低下する。一方、上限値を超えると、成形加工性が悪化する。なお、本発明における分子量はGPCにより、分子量が既知であるポリスチレンを基準として求めた値である。従って、該値は相対的な値であり、絶対値ではなく、更に、基準サンプル、装置、データ処理方法等GPCの各条件により $\pm 30\%$ 程度のばらつきが有り得る。

【0038】

50

成分(a)の水添ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-エチレン・ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-スチレン共重合体(SEEPS)、部分水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBBS)、部分水添スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、部分水添スチレン-イソブレン・ブタジエン-スチレン共重合体等を挙げることができる。本発明においては、該芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0039】

成分(a)として、微妙な成形加工性の調整(射出成形では製品ゲート付近の不具合やフローマーク、押出成形では、目脂低減や製品末端の不具合(図面では鋭利な部分が丸くなる不具合)など)が必要な場合は、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物の2種以上の混合物を用いることができ、その場合は、共役ジエンブロックを90%以上水添した高水添率水添ブロック共重合体(i)95~5重量%と、共役ジエンブロックを50%以上90%未満水添した低水添率水添ブロック共重合体(ii)5~95重量%との混合物が好ましい。

#### 【0040】

上記成分(i)の高水添率水添ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-エチレン・ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-スチレン共重合体(SEEPS)等を挙げることができる。上記成分(ii)の低水添率水添ブロック共重合体成分の具体例としては、ブタジエンブロックの1,2-結合が選択的に水素添加された部分水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBBS)等を挙げることができる。また、部分水添スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、部分水添スチレン-イソブレン・ブタジエン-スチレン共重合体等も挙げられる。

#### 【0041】

(i)と(ii)の配合割合は、成分(i)が好ましくは95~5重量%であり、より好ましくは85~50重量%である。一方、成分(ii)が好ましくは5~95重量%であり、より好ましくは15~50重量%である。

成分(i)と(ii)が上記比率にあることにより成形加工性が向上する。特に押出成形では生産量を向上させても製品外観が悪化しにくいという利点が得られる。

#### 【0042】

上記共役ジエンブロック共重合体の水素添加物は、例えば、ブタジエンのブロック共重合体を水素添加して得られる結晶性エチレンブロックと非晶性エチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体(CEBC)等が挙げられる。本発明においては、共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

また、共役ジエンブロック共重合体の水素添加物の重量平均分子量は、150,000以下が好ましく、さらに好ましくは30,000~120,000である。重量平均分子量が150,000を超えると、成形性が悪化する。

#### 【0043】

##### (b)有機過酸化物

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いる有機過酸化物(b)成分は、ラジカルを発生せしめ、そのラジカルを連鎖的に反応させて、成分(a)を架橋すると同時に成分(a)に成分(c)をグラフト重合させる働きをし、極性基含有樹脂との相溶性を向上させる働きをする。

#### 【0044】

成分(b)としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ピ

10

20

30

40

50

ス (tert - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1 - ビス (tert - 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、n - ブチル - 4, 4 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p - クロロベンゾイルパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシド等を挙げることができる。これらのうちで、臭気性、着色性、スコーチ安全性の観点から、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (tert - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3, 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が特に好ましい。

10

## 【0045】

成分 (b) の配合量は、成分 (a) 100 重量部に対して、0.01 ~ 3 重量部、好ましくは 0.05 ~ 1.5 重量部である。配合量が 0.01 重量部未満では、成分 (c) の成分 (a) へのグラフト重合が充分達成できず、ベタツキ性が悪化するうえ、架橋を充分達成できず、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、耐油性が悪化する。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物への成分 (c) のグラフト重合による導入が充分でないことから極性基を有する樹脂とのアロイ化物の相容性が悪いために成形性が悪くなる。一方、3 重量部を超えても、得られる熱可塑性エラストマーの機械特性、成形品のベタツキや成形性が悪化し、得られる熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂とのアロイ化物の成形性が悪くなる。

20

## 【0046】

## (c) カルボキシル化液状ポリブタジエン

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるカルボキシル化液状ポリブタジエン (c) 成分は、エラストマー組成物を溶融処理する際に、主として (a) 成分に有機過酸化物の存在下にグラフト重合し、極性基含有樹脂との相溶性を向上させる機能を果たす。従来技術にあるような無水マレイン酸、末端水酸基含有液状ポリブタジエン等では厳しい成形条件によつてのガス発生や成形品への気泡混入等の不具合があり、本発明ではその不具合を成分 (c) を使用することで解決した。

成分 (c) は、ポリブタジエンにおける主鎖のミクロ構造がビニル 1, 2 - 結合理型、トランス 1, 4 - 結合理型、シス 1, 4 - 結合理型からなる、室温において透明な液状の重合体である。ここで、ビニル 1, 2 - 結合は 30 重量% 以下であることが好ましく、ビニル 1, 2 - 結合が 30 重量% を超えては、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性、成形加工性が悪化するうえアロイ化物の柔軟性と成形性が悪化するため好ましくない。また、シス 1, 4 - 結合は、40 重量% 以上であることが好ましく、シス 1, 4 - 結合が 40 重量% 未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性や成形加工性が低下するうえアロイ化物の柔軟性、耐熱性や成形性が悪化するため好ましくない。

30

## 【0047】

カルボキシル化液状ポリブタジエン (c) 成分は、液状ポリブタジエンにカルボキシル基導入化合物を反応させて得られ、液状ポリブタジエンを構成する 1, 3 - ブタジエンとカルボキシル基導入化合物との比率は、1, 3 - ブタジエン 80 ~ 98 重量% とカルボキシル基導入化合物 2 ~ 20 重量% であることが好ましい。

40

## 【0048】

反応に用いる液状ポリブタジエンは、数平均として分子量 500 ~ 10,000 であることが好ましく、より好ましくは 1,000 ~ 7,000 であり、分子量分布は広いことが望ましい。また、液状ポリブタジエンは、DIN 53241 に準じ測定したヨウ素価、ヨウ素 30 ~ 500 g / 物質 100 g を有することがより好ましい。さらに、液状ポリブタジエンは、シス - 二重結合 70 ~ 90%、トランス - 二重結合 10 ~ 30% 及びビニル二重結合 0 ~ 3% の分子構造を有するものであることが好ましい。

## 【0049】

50

カルボキシル基導入化合物としては、エチレン系不飽和ジカルボキシ化合物、例えば、エチレン系不飽和ジカルボン酸、その無水物又はモノエステルを使用することができる。具体的化合物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3,6-テトラヒドロフタル酸、無水イタコン酸、1,2-ジメチルマレイン酸無水物、マレイン酸モノメチルエステル又はマレイン酸モノエチルエステル等を挙げる事ができる。これらの中でも経済性及び反応性の理由から、無水マレイン酸が好ましい。

【0050】

ポリブタジエンと無水マレイン酸からなるポリブタジエン/無水マレイン酸-付加生成物の製造は公知の方法で行うことができる。

【0051】

また、マレイン化液状ポリブタジエンのDIN ISO 3682に準じた酸価は、50~120 (mg KOH/g)が好ましく、更に好ましくは70~90 (mg KOH/g)である。酸価が50 (mg KOH/g)未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の極性基含有樹脂との相溶性が低下し、120 (mg KOH/g)を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物及び熱可塑性樹脂組成物の耐熱変形性が低下する。

【0052】

さらに、マレイン化液状ポリブタジエンのマレイン化率は粘度とのかねあいがあるが、6~20%が好ましく、より好ましくは6~15%、さらに好ましくは7~10%である。

【0053】

また、マレイン化液状ポリブタジエンのDIN 53214にて測定した粘度(20 )は、3~16 Pa·sが好ましく、より好ましくは5~13 Pa·sであり、さらに好ましくは6~9 Pa·sである。

【0054】

さらに、マレイン化液状ポリブタジエンのビニル-二重結合は30%以下であり、シス-二重結合が上記範囲にあるものはシス-二重結合が上記下限未満である液状ポリブタジエンに比べて高い柔軟性と上記のような高いマレイン化率(酸価)を持つ。そのため得られる熱可塑性エラストマー組成物は柔軟性に富み、十分に極性が付与されているため極性基を有する樹脂とのアロイ化物はより柔軟化が可能、柔軟性の調整が容易であり、かつ相容性に優れる。

シス-二重結合が上記下限未満である液状ポリブタジエンはマレイン化率上昇と共に急激に粘度が上昇するが、シス-二重結合が上記範囲にあるものは粘度上昇が少ない。粘度が上記範囲のように低いことから、反応性が高くなり成分(a)へのグラフト率が高くなる。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂とのアロイ化物の成形加工時に発生ガスが少ないため、作業環境が良好であり成形品内部に気泡が発生することがない。また、熱可塑性エラストマー組成物を製造する際の取り扱いも容易である。

【0055】

マレイン化液状ポリブタジエンの市販品としては、例えば、デグサ社製 POLYVEST OC 800S (登録商標)、1200Sが挙げられる。

【0056】

成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、1~80重量部であり、好ましくは5~60重量部である。配合量が80重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物のベタツキ性が顕著になり、耐熱変形性が低下し、成形加工時にガスが発生したり、ドロダウが顕著になったり、離型性が悪化する。また、アロイ化物においてもブリードによるベタツキ性が顕著になり、耐熱変形性が低下し、成形加工時にガスが発生したり、ドロダウが顕著になったり、離型性が悪化する。配合量が1重量部未満ではアロイ化物において、相溶性の低下により剥離や変形及びフローマークが成形品に生じやすくなる。

【0057】

(d) ゴム用軟化剤

10

20

30

40

50

本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、ゴム用軟化剤（d）成分を用いることができる。（d）成分は、非芳香族系ゴム用軟化剤成分でも芳香族系ゴム用軟化剤成分でもかまわず、また、エステル系可塑剤も使用できるが、特に、非芳香族系の鉱物油、エステル系可塑剤が好ましい。

【0058】

上記非芳香族系の鉱物油軟化剤としては、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるパラフィン系の軟化剤、特に、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を挙げることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせさせた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものはパラフィン系、ナフテン環炭素数が30～40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

10

【0059】

本発明の非芳香族系ゴム用軟化剤として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は、区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。本発明の非芳香族系ゴム用軟化剤としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。また、液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン等が挙げられる。

【0060】

これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8における動的粘度が20～50,000 cSt、好ましくは20～1,000 cSt、100における動的粘度が5～1,500 cSt、好ましくは5～100 cSt、流動点が-10～-25、引火点（COC）が170～350を示すのが好ましい。さらに、重量平均分子量が100～2,000のものが好ましい。

20

これらの中でも、一般に入手可能な非芳香族系ゴム用軟化剤として、出光興産（株）のPW-90、PW-380などの脂肪族パラフィンオイルが挙げられる。

【0061】

上記エステル系可塑剤の中で、環状可塑剤としては、例えば、無水フタル酸エステルおよびトリメリット酸エステル、さらにはN-シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミド、ジベンジルセバケート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジ-t-オクチルフェニルエーテル、ジプロパンジオールジベンゾエート、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、イソプロピリデンジフェノキシプロパノール、アルキル化ナフタレン、ポリエチレングリコールジベンゾエート、o,p-トルエンスルホンアミド、トリメチルペンタンジオールジベンゾエートおよびトリメチルペンタンジオール・モノイソブチレート・モノベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、無水フタル酸エステル及びトリメリット酸エステルが好ましい。

30

【0062】

無水フタル酸エステルの代表的な例としては、例えば、ブチルオクチルフタレート、ブチル・2-エチルヘキシルフタレート、ブチル・n-オクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジ-トリデシルフタレート、n-ヘキシル・n-デシルフタレート、n-オクチル・n-デシルフタレート、アルキル・ベンジルフタレート、ビス(4-メチル-1,2-ペンチル)フタレート、ブチル・ベンジルフタレート、ブチル・シクロヘキシルフタレート、ジ(2-ブトキシエチル)フタレート、シクロヘキシル・イソデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジエチルイソフタレート、ジ-n-ヘプチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジ(2-メトキシエチル)フタレート、ジメチルイソフタレート、ジノニルフタレート、ジオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)イソフタレート、混合ジオクチルフタレート、ジフェニルフタレート、2-(エチルヘキシル)イソブチルフタレート、ブチル・フタリルブ

40

50

チルグリコレート、エチル（およびメチル）フタリルエチルグリコレート、ポリプロピレングリコール・ビス（アミル）フタレート、ヘキシル・イソデシルフタレート、イソデシル・トリデシルフタレート、イソオクチル・イソデシルフタレート等が挙げられる。

【0063】

トリメリット酸エステル为代表的な例としては、例えば、トリイソオクチルトリメリテート、トリ-*n*-オクチル・*n*-デシルトリメリテート、トリオクチルトリメリテート、トリ（2-エチルヘキシル）トリメリテート（TOTM）、トリ-*n*-ヘキシル・*n*-デシルトリメリテート、トリ-*n*-ヘキシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテートおよびトリイソノニルトリメリテート等が挙げられる。

【0064】

また、非環状可塑剤としては、リン酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、クエン酸エステル、アセチルクエン酸エステル、ミリスチン酸エステル、リシノレイン酸エステル、アセチルリシノレイン酸エステル、セバシン酸エステル、ステアリン酸エステル、エポキシ化エステル、さらには、1,4-ブタンジオール・ジカプリレート、ブトキシエチルペラルゴネート・ジ〔（ブトキシエトキシ）エトキシ〕メタン、ジブチルタータレート、ジエチレングリコールジペラルゴネート、ジイソオクチルジグリコレート、イソデシルノナノエート、テトラエチレングリコール・ジ（2-エチル-ブチレート）、トリエチレングリコール・ジ（2-エチル-ヘキサノエート）、トリエチレングリコールジペラルゴネート及び分岐脂肪族二価アルコールのエステル化合物である2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート（TXIB）、アクリル系高分子等が挙げられる。

【0065】

リン酸エステルの代表的な例としては、例えば、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、メチルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリ（2-ブトキシエチル）ホスフェート、トリ（2-クロロエチル）ホスフェート、トリ（2-クロロプロピル）ホスフェートおよびトリオクチルホスフェートが挙げられる。

【0066】

アジピン酸エステルの代表的な例としては、例えば、ジ〔2-（2-ブトキシエトキシ）エチル〕アジペート、ジ（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソノニルアジペート（DINA）、ジイソデシルアジペート、ジオクチルアジペート（ジイソオクチルアジペートを含む）、*n*-ヘキシル・*n*-デシルアジペート、*n*-オクチル・*n*-デシルアジペートおよびジ-*n*-ヘプチルアジペートが挙げられる。

【0067】

セバシン酸エステルの代表的な例としては、例えば、ジブチルセバケート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジブトキシエチルセバケート、ジイソオクチルセバケートおよびジイソプロピルセバケートが挙げられる。

【0068】

アゼライン酸エステルの代表的な例としては、例えば、ジ（2-エチルヘキシル）アゼラエート、ジシクロヘキシルアゼラエート、ジイソブチルアゼラエートおよびジイソオクチルアゼラエートが挙げられる。

【0069】

アクリル系高分子可塑剤としては、（i）ラジカル重合性単量体と（ii）改質用化合物との混合物を、重合開始剤の存在下または非存在下に、反応させて得られる反応生成物からなる重合体が挙げられる。この重合体は、（ii）改質用化合物の重合体への結合様式がエステル結合である重合体が好ましく、（i）ラジカル重合性単量体として（メタ）アクリル酸を用い、かつ（ii）改質用化合物として脂肪族または脂環式アルコールを用いる重合体であってもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 0 】

アクリル系高分子可塑剤において、ラジカル重合性単量体 ( i ) としては、(メタ)アクリル酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノ及びジアルキルエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；エチレン、プロピレン等のアルケン；ブタジエン、イソプレン等のジエン；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライドおよびアリルアルコール等が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 1 】

また、改質用化合物 ( i i ) としては、シクロヘキシルアルコール等のシクロアルカノール；イソプロピルアルコール等のアルカノール；フルオロアルキルアルコール等のハロゲン基含有アルコール；エチレングリコール、ブタンジオール等のアルキレンジオール；シクロヘキサジオール、シクロヘキシルジメタノール等のシクロアルキレンジオール；末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル等のポリマー等の水酸基含有改質剤、シクロヘキシルカルボン酸、シクロヘキシルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、フルオロアルキルジカルボン酸、無水マレイン酸およびフマル酸等のカルボキシル基含有化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルプロピレングリコールアセテート、カルピトールアセテートおよびエチルカルピトールアセテート等のエステル基含有改質剤、シクロヘキセン、シクロペンテンおよびイソブテン等のアルケンが挙げられる。

20

## 【 0 0 7 2 】

上記 ( i ) と ( i i ) の組合せにおけるアクリル系重合体の例としては、( i ) の(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸またはマレイン酸のモノアルキルエステル等と、( i i ) の水酸基を有する化合物を用い、エステル化反応により、重合体に改質用化合物が導入された重合体を得られる。また、( i ) のメチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレート等のエステル基含有単量体と( i i ) の水酸基を有する化合物を用い、エステル交換反応をさせることにより、機能性重合体を得られる。さらに、( i ) の2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたはヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの水酸基含有単量体と( i i ) のカルボキシル基またはエステル基含有化合物との反応によるエステル結合の形成により、機能性基を導入された重合体を得られる。さらにまた、( i ) の(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有単量体と( i i ) のアルケンを用いることによりカルボキシル基がエチレン性不飽和結合に付加反応してエステル結合が形成され、改質用化合物が導入した重合体を得られる。

30

## 【 0 0 7 3 】

本発明で用いることのできるアクリル系高分子可塑剤においては、上記 ( i ) としては、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、メソオキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートが好ましく、中でもエチルアクリレートが主成分であることが最適である。

40

## 【 0 0 7 4 】

また、該アクリル系高分子可塑剤の重量平均分子量 ( M w ) は、500 ~ 10,000 が好ましく、より好ましくは1,000 ~ 6,000、さらに好ましくは1,000 ~ 3,000であり、粘度は、100 ~ 9,000 m P a · s が好ましく、より好ましくは1,000 ~ 6,000 m P a · s、さらに好ましくは3,000 ~ 5,000 m P a · s であり、Acetone - Water Tolerance から求めた S P 値は、10.5 ~ 16.5 が好ましく、より好ましくは13 ~ 16、さらに好ましくは14 ~ 16である。

50

## 【0075】

これらのエステル系化合物である可塑剤の中では、DINP、DINA、TOTMが特に好ましい。

## 【0076】

成分(d)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~350重量部であり、好ましくは5~25重量部である。配合量が350重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしやすく、剥離や変形及びフロマーが成形品に生じ易くなる。さらに加工時の発生ガスが顕著になる。また、アロイ化物もブリードが生じやすくなる。

## 【0077】

(e)エステル系架橋助剤

本発明における熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、エステル系架橋助剤(e)成分を用いることができる。成分(e)は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の上記の有機過酸化物(b)による架橋処理に際して配合することができ、これにより均一、かつ、効率的な架橋反応を行うことができる。

## 【0078】

成分(e)の具体例としては、例えば、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールの繰返し数が9~14の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、アリルメタクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレートのような多官能性メタクリレート化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメリロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートのような多官能性アクリレート化合物、ビニルブチラート又はビニルステアレートのような多官能性ビニル化合物を挙げることができる。これらは単独あるいは2種類以上を組み合わせても良い。これらの架橋助剤のうち、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラ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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレートが特に好ましい。

## 【0079】

成分(e)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、好ましくは0.02~10重量部が好ましく、より好ましくは0.1~3重量部である。10重量部を超えると、自己重合性により架橋の度合が低下して効果が得られなくなる。

## 【0080】

(f)イソブチレン系ブロック共重合体

本発明における熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、イソブチレン系ブロック共重合体(f)成分を用いることができる。(f)成分は、イソブチレン系重合体ブロック及び芳香族ビニル系重合体ブロックから構成されるイソブチレン系ブロック共重合体であり、本発明の熱可塑性樹脂組成物で用いる極性基を有する樹脂との相容性に優れる。(f)成分は、有機過酸化物に不活性な熱可塑性エラストマーであり、(f)成分を添加することで、極性基含有樹脂との相溶性を低下させることなく成形加工性と柔軟性を向上させることができる。

## 【0081】

本発明で使用されるイソブチレン系ブロック共重合体は、イソブチレンを主体とするユニットと芳香族ビニル化合物を主体とするユニットを有しているものであれば、いずれの構造を有するものも使用可能であるが、物性のバランスと合成の簡便さから、(芳香族ビニル化合物を主体とするユニット-イソブチレンを主体とするユニット-芳香族ビニル化合物を主体とするユニット)の構造を有するトリブロック体、(イソブチレンを主体とす

10

20

30

40

50

るユニット - 芳香族ビニル化合物を主体とするユニット) の構造を有するジブロック体、またはこれらの混合物を用いることができる。ブロック共重合体のイソブチレンを主体とするユニットと芳香族ビニル化合物芳香族ビニル化合物を主体とするユニットの割合に特に制限はないが、物性のバランスから、イソブチレンを主体とする単量体 95 ~ 20 重量部と芳香族ビニル化合物芳香族ビニル化合物を主体とする単量体 5 ~ 80 重量部が好ましく、さらにイソブチレンを主体とする単量体 90 ~ 60 重量部と芳香族ビニル化合物芳香族ビニル化合物を主体とする単量体 10 ~ 40 重量部が好ましい。

【0082】

イソブチレン系ブロック共重合体の数平均分子量は、特に制限はないが、30,000 ~ 500,000 が好ましく、50,000 ~ 400,000 が特に好ましい。数平均分子量が30,000未満の場合、機械特性が低下、また、500,000を超える場合、成形性が悪化する。

10

【0083】

上記芳香族ビニル系重合体ブロックで用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*i*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、インデンが好ましく、その中から2種以上選んでもよい。

【0084】

イソブチレン系ブロック共重合体の具体例としては、鐘淵化学(株)製の103T(重量平均分子量 = 100,000)又は073T(重量平均分子量 = 65,000)等を挙げることができる。

20

【0085】

成分(f)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~500重量部が好ましく、より好ましくは50~500重量部である。配合量が500重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物のベタツキ性が顕著になり、耐熱変形性が低下し、ドロウダウンが顕著になったり、離型性が悪化する。

【0086】

(g) 無機充填剤

本発明における熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて、無機充填剤(g)成分を配合することができる。成分(g)は、熱可塑性エラストマー組成物及び熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。成分(g)としては、ウォラストナイト、緑泥石、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ガラス繊維、中空ガラスバルーン、炭素繊維、チタン酸カルシウム繊維、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)等が挙げられる。これらのうち、炭酸カルシウム、ウォラストナイト、緑泥石、タルクが特に好ましい。

30

【0087】

成分(g)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~200重量部が好ましく、より好ましくは1~100重量部である。200重量部を超えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、ゴムのな感触の製品が得られなくなる。

40

【0088】

(h) その他の成分

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、リン系、フェノール系、硫黄系など各種の酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤など各種の耐候剤、銅害防止剤、変性シリコンオイル、シリコンオイル、ワックス、酸アミド、脂肪酸、脂肪酸金属塩など各種の滑剤、芳香族リン酸金属塩系、ゲルオール系など各種の造核剤、グリセリン脂肪酸エステル系などの各種の可塑剤、各種の着色剤など

50

の添加剤等を使用することができる。なお成形品表面にブリードアウトするなどのトラブルを防止するため、本発明の熱可塑性エラストマー組成物との相容性の高いものが好ましい。

【0089】

## 2. 熱可塑性エラストマー組成物の製造

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分(a)~(c)、又は必要に応じて成分(d)~(h)等を加えて、各成分を同時にあるいは任意の順に加えて熔融混練することにより製造することができる。

【0090】

熔融混練の方法は、特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、パンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、パンバリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、熔融混練の温度は、好ましくは160~220である。

【0091】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れ、さらに極性基を有する樹脂との相溶性に優れ、柔軟性に優れるため極性基を有する樹脂をより柔らかくすることができるので各種成形材料等として用いることができ、特に極性基含有樹脂の改質剤として用いることができる。

【0092】

## 3. 熱可塑性樹脂組成物

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記で得られた熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂を含有する組成物であり、熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂との相溶性が良好で、その結果柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少ない特徴を有する。

【0093】

本発明で用いることのできる極性基を有する樹脂としては、極性基を有している熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴムであれば、特に制限はなく、例えば、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PECT)、グリコール変性PET(PETG)等)、ポリアミド系樹脂(PA)、ポリカーボネート(PC)、エチレンとビニル基含有単量体との共重合体を主成分とする樹脂、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、部分架橋ニトリル-ブタジエンゴム、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)、ポリエステル系熱可塑性エラストマー(COPE)、ポリアミド系熱可塑性エラストマー(COAE)、ポリアセタール(POM)、生分解性ポリエステル系樹脂、アクリルゴム等が挙げられる。これらの樹脂及びゴムは、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0094】

これらの中では、特に、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)、ポリエステル系熱可塑性エラストマー(COPE)、ポリアミド系樹脂(PA)、ポリアミド系熱可塑性エラストマー(COAE)、アイオノマー、エチレンとビニル基含有単量体との共重合体を主成分とする樹脂、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ポリアセタール(POM)が好ましい。

【0095】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中の熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂との組成割合は、熱可塑性エラストマー組成物が5~75重量%、好ましくは10~65重量%であり、極性基を有する樹脂が95~25重量%、好ましくは85~35重量%である。熱可塑性エラストマー組成物が5重量%未満(極性基を有する樹脂が95重量%超)では、柔軟性が発現せず、成形性も改良されず、熱可塑性エラストマー組成物が75重量%を超える(極性基を有する樹脂が25重量%未満)では、機械特性が不十分である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 6 】

## 4 . 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、上記の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法と同様の方法で製造することができる。すなわち、熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂、更に必要に応じて、上記の熱可塑性エラストマー組成物で用いた酸化防止剤等の任意成分を加えて熔融混練することにより製造することができる。

## 【 0 0 9 7 】

熔融混練の方法は、特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、パンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、パンバリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、熔融混練の温度は、用いる樹脂によって異なるが好ましくは160～250 である。

## 【 0 0 9 8 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物であるアロイ化物は、柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少なく、耐熱変形性、成形加工性に優れ、特に耐油性、耐磨耗性、高温での機械的特性に優れ、特に、電線・電気部品、工業機械部品、医療機器部品、食品関連部品、自動車部品、建材等に使用することができる。

## 【 0 0 9 9 】

具体的には、電線・電気部品としては、例えば、コネクタ、スイッチカバー、プラグ、ガスケット、グロメット、ケーブルジャケットカールコード、電線絶縁被覆等が挙げられ、工業機械部品としては、例えば、耐圧ホース、ダイヤフラム、ガスケット、パッキング、キャスター、グロメット、ローラーカップリンググリッパ、ホース等が挙げられ、医療機器・食品関連部品としては、例えば、シリンジチップ、薬栓、グロメット、採血管キャップ、キャップシール等が挙げられ、自動車部品としては、例えば、CVJブーツ、ラックアンドピニオンブーツ、ショックアブソーバダストブーツ、バキュームコネクタ、エアダクト、チューブ、ランチャンネル、グロメット、ハンドルカバー、エアバッグアウターカバーステアリング、マッドガード等が挙げられ、建材としては、例えば、窓枠シール、エクспанションジョイント、スポンジシール、手摺被覆、階段滑り止め等が挙げられる。また、その他の用途として、例えば、ペングリッパ、自転車グリッパ、歯ブラシグリッパ等のグリッパ材、おもちゃ用部品、マット類、ゴーグル、防塵・防毒マスク、靴底等が挙げられる。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 0 0 】

本発明を以下の実施例、比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明で用いた物性の測定法及び試料を以下に示す。

## 【 0 1 0 1 】

## 1 . 試験方法

( 1 ) 比重 : J I S K 7 1 1 2 に準拠し、試験片はゲル状または固体サンプルを用いて測定を行なった。

( 2 ) 硬度 : J I S K 6 2 5 3 に準拠し、デュロメータ硬さ・タイプA ( 表中 数字の後に「 A 」と表記 ) 、タイプD ( 表中、数字の後に「 D 」と表記 ) にて測定した。試験片は6 . 3 mm厚プレスシートを用いた。

( 3 ) 引張強さ : J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片は1 mm厚プレスシートを、3号ダンベル型試験片に打ち抜いて使用した。引張速度は5 0 0 mm / 分とした。( 室温で測定 )

( 4 ) 1 0 0 % モジュラス : J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片は1 mm厚プレスシートを、3号ダンベル型試験片に打ち抜いて使用した。引張速度は5 0 0 mm / 分とした。

( 5 ) 伸び : J I S K 6 2 5 1 に準拠し、試験片は1 mm厚プレスシートを、3号ダ

10

20

30

40

50

ンベル型試験片に打ち抜いて使用した。引張速度は500mm/分

(6) 成形時ガス発生：型締め力50tの射出成形機でノズル温度220でパージした時の発生ガスをマスクや保護メガネを着けずに観察し、次の基準で評価した。

：僅かなガス発生はあるが、ガスで眼や喉に違和感を感じない

x：発生ガスが多く、ガスで眼や喉が痛くなる

(7) 成形品ベタツキ：50t射出成形機で成形した50mm×88mm×3mmのシートを目視で観察し、次の基準で評価した。

：重ねてもシートどうしが粘着するほどのベタツキがない

x：重ねてシートが粘着するか、もしくは手触りでベタツキがある

(8) 射出成形性：型締め圧120トンの射出成形機を用い、成形温度220、金型温度40、射出速度55mm/秒、射出圧力600kg/cm<sup>2</sup>、保圧圧力400kg/cm<sup>2</sup>、射出時間6秒、冷却時間45秒で13.5×13.5×2mmのシートを成形した。デラミネーション、表層剥離、変形及び著しく外観を悪化させるようなフローマークの有無を目視により判断し、次の基準で評価した。

：良い

x：悪い

(9) 押出成形性：50mm×1mmのシートを押出成形し、ドロウダウン性、表面外観や形状を観察し、次の基準で評価した。

：良い

x：悪い

(10) 耐ブリード性：折り曲げてクリップで固定した押出シートを室温と110の雰囲気中で168時間放置し、低分子量物のブリード及びブルーミングの有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

：良い

x：悪い

(11) 耐熱性(圧縮永久歪み)：JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚さプレスシートを使用した。25%変形の条件にて、70×72時間で測定し、次の基準で評価した。

：50%未満

x：50%以上

(12) 耐油性(体積変化率)：JIS K 6258に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打ち抜いて使用した。IRM#902オイルを使用し、70×72時間の体積変化を測定し、次の基準で評価した。

：100%未満

x：100%以上

(13) 共役ジエンブロック部分の水素添加率：試料をNMRサンプル管(5mm)に採取し、重水素化クロロホルムを添加後、十分に溶解し、核磁気共鳴装置(NMR)日本電子製GSX-400型を用い常温、400MHz、3029回の積算にて<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、水素添加率を求めた。

## 【0102】

2. 実施例及び比較例において用いた試料

(1) 水添ブロック共重合体(a-1)：セプトン4077(SEPS;クラレ株式会社製) スチレン含有量：30重量%、数平均分子量：260,000、重量平均分子量：320,000、分子量分布：1.23、水素添加率：90%以上

(2) 水添ブロック共重合体(a-2)：タフテックPシリーズJT90C(SBBS;旭化成株式会社製) スチレン含有量：30重量%、数平均分子量：99,000、重量平均分子量：110,000、分子量分布：1.11、ブタジエンブロックの水素添加率：75.1%、(1,2-ブタジエンの水素添加率：92.7%、1,4-ブタジエンの水素添加率：61.0%)

(3) 水添ブロック共重合体(a-3)：クレイトン1652(SEBS)(商標;クレ

10

20

30

40

50

イトンポリマー(ジャパン株式会社製)、スチレン含有量29重量%、数平均分子量90,000、重量平均分子量120,000、分子量分布1.33、水素添加率90%以上

(4) 水添ブロック共重合体(a-4): ダイナロンDR6210B(CEBC)(商標; JSR株式会社製)、スチレン含有量0重量%、数平均分子量180,000、重量平均分子量230,000、分子量分布1.27、水素添加率90%以上

(5) 有機過酸化物(b): パーヘキサ25B(2,5-ジメチル2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン; 日本油脂株式会社製)

(6) カルボキシル化液状ポリブタジエン(c): マレイン化液状ポリブタジエン(製品名 POLYVEST OC-800S(デグサ社製)) ポリブタジエンにおける1,4-シス二重結合: 75%、1,4-トランス二重結合: 24%、ビニル結合: 1%、マレイン化率: 7.5%、数平均分子量: 3300(GPC)、重量平均分子量: 13,600(GPC)、粘度(20): 6~9 Pa·s(DIN53214にて測定)、酸価: 70~90 mg KOH/g、ヨウ素価: 380~420 g/100 g、(チグラー-ナッタ触媒で重合)

(7) 成分(c)の比較成分-1: エポキシ化液状ポリブタジエン(製品名: E-1000-8(新日本石油化学株式会社製)) ビニル結合: 56-61%、トランス結合: 15-17%

(8) 成分(c)の比較成分-2: メタクリル化液状ポリブタジエン(製品名: MM-1000-80(新日本石油化学株式会社製)) ビニル結合: 56-61%、トランス結合: 15-17%

(9) 成分(c)の比較成分-3: 水酸基含有液状ポリブタジエン(製品名: G-2000(日本曹達株式会社製)) 1,2ビニル結合: 85%以上、1,4-トランス結合: 15%以下、Mn: 2000、粘度: 80-250 P/45、水酸基: 35-55 KOH mg/g

(10) 成分(c)の比較成分-4: 無水マレイン酸(MAH(関東化学社製))

(11) 成分(c)の比較成分-5: カルボン酸変性液状ポリイソブレン(製品名: クラプレンLIR-410(クラレ社製)) 重量平均分子量: 25,000、カルボン酸含有量: 10個/1分子、Tg: -59

(12) ゴム用軟化剤(d): PW90(出光石油化学株式会社製) 数平均分子量: 980

(13) エステル系架橋助剤(e): NK3G(Trimethylol Propane Trimethacrylate; 新中村化学株式会社製) 分子量: 338

(14) イソブチレン系ブロック共重合体(f): SIBSTER 103T(SIBS; 鐘淵化学工業株式会社製) スチレン含有量: 31重量%、数平均分子量: 96,000、重量平均分子量: 105,000、分子量分布: 1.09、硬さ: 57A、不飽和結合: 0%(リビングカチオン重合によって得られるスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体)

(15) 炭酸カルシウム(g): NS400(三共精粉株式会社製)

(16) ヒンダードフェノール/フォスファイト/ラクトン系複合酸化防止剤(h): HP2215(チバスペシャリティケミカルズ製)

#### 【0103】

(17) 極性基を有する樹脂

(i) ポリエステル系熱可塑性エラストマー(COPE): ハイトレル4056(東レ・デュポン株式会社製)

(ii) ポリアミド系熱可塑性エラストマー(COAE): ベバックス5533SN01(東レ株式会社製)

(iii) アイオノマー: ハイミラン1554(三井・デュポンポリケミカル株式会社製)

(iv) ポリアミド(PA6): グリロンR47HWNZ(エムスジャパン社製)

(v) ポリエチレンテレフタレート(PET): SA-1346P(ユニチカ株式会社製)

10

20

30

40

50

- )
- (v i) ポリブチレンテレフタレート (PBT) : 1401X04 (東レ株式会社製)
  - (v i i) エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (EVA) : エバフレックスEV - 40LX (三井・デュポンポリケミカル株式会社製)
  - (v i i i) エチレン - エチルアクリレート共重合体 (EEA) : NUC - 6170 (日本ユニカー株式会社製)
  - (i x) 鹸化エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (ケン化EVA) : メルセンH6051 (東ソー株式会社製)
  - (x) ニトリル - ブタジエンゴム (NBR) : PNC - 38 (JSR株式会社製)
  - (x i) ポリアセタール (POM) : ジュラコンM90S (ポリプラスチック株式会社製)

10

**【0104】**

(実施例1~7、比較例1~9)

表1に示す量の各成分を用い、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度180、スクリー回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表1に示す。

**【0105】**

【表 1】

	実施例										比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
成分(a-1) SEPS	100	50	100	0	0	50	0	50	50	50	50	100	100	100	100	100			
成分(a-2) SBBS	0	50	0	100	0	0	0	50	50	50	50	0	0	0	0	0			
成分(a-3) SEBS	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
成分(a-4) CEBC	0	0	0	0	100	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
成分(b) パーキザ5B	1.35	0.6	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	0	3.3	0.6	0.6	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35			
成分(c) OC-800S	50	17	50	50	50	50	17	17	17	0	100	-	-	-	-	-			
比較成分(c-1) E-1000-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-			
比較成分(c-2) MM-1000-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
比較成分(c-3) G-2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-			
比較成分(c-4) MAH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-			
比較成分(c-5) LJR-410	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50			
成分(d) PW-90	-	135	55	55	55	55	55	135	135	135	135	-	-	-	-	55			
成分(e) NK3G	-	1.1	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	1.1	1.1	1.1	1.1	-	-	-	2.4	2.4			
成分(f) SIBS	-	65	400	400	400	400	400	65	65	65	65	-	-	-	400	400			
成分(g) NS-400	-	35	100	100	100	100	100	35	35	35	35	-	-	-	100	100			
成分(h) HP2215	0.2	0.5	1	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	1	1			
比重	0.93	0.93	0.96	0.96	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93			
硬度	55	15	47	47	50	53	53	14	23	17	11	60	61	61	48	50			
引張強さ	MPa	11.7	5.7	6.8	5.9	6.3	6.4	5.8	5.4	6	4.7	6.4	6.1	6.8	3.8	4.2			
100%モジュラス	MPa	1.4	0.9	1.3	1.3	1.4	1.5	0.9	1.1	0.9	0.8	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4			
伸び	%	450	500	470	500	520	480	520	430	510	500	310	290	300	380	420			
成形時ガス発生	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	×	×			
成形品への割れ	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○			
射出成形性	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×	×			
押出成形性	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×	×			
耐熱性(圧縮永久歪み)	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×	○			
耐油性(体積変化率)	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	×	×			

熱可塑性エラストマー組成物

評価結果

表 1 より明らかなように、実施例 1 ~ 7 の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、任意成分である成分 ( d ) ~ ( h ) の有無にかかわらず、いずれの熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。

【 0 1 0 7 】

一方、比較例 1 及び 2 は、成分 ( b ) の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分 ( b ) が下限未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成分 ( c ) の成分 ( a ) へのグラフト重合が充分達成できず、ベタツキ性が悪化するうえ、架橋を十分達成できず、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、耐油性が悪化する。成分 ( b ) が上限を超えると、機械特性が低下し、得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしやすく、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。さらに、加工時の発生ガスが顕著になる。

10

比較例 3 及び 4 は、成分 ( c ) の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分 ( c ) が下限未満では、樹脂との相容性発現に必要な極性基をグラフトできない。成分 ( c ) が上限を超えると、機械特性が低下し、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械特性、成形性の低下が見られ、また、ペレット形状や成形性が悪くなる。

比較例 5 ~ 9 は、成分 ( c ) のカルボキシル化液状ポリブタジエンに代えて、比較成分として、エポキシ化液状ポリブタジエン ( 比較例 5 )、メタクリル化液状ポリブタジエン ( 比較例 6 )、水酸基含有ポリブタジエン ( 比較例 7 )、無水マレイン酸 ( 比較例 8 )、カルボン酸変性液状ポリイソブレン ( 比較例 9 ) を配合したものである。成分 ( c ) としてカルボキシル化液状ポリブタジエンを用いないと、成形性、耐熱性、硬度、伸びの点で劣る。

20

【 0 1 0 8 】

( 実施例 8 ~ 1 4 、 比較例 1 0 )

実施例 1 ~ 7 で得られた熱可塑性エラストマー組成物とポリエステル系熱可塑性エラストマー ( C O P E ) を 4 0 : 6 0 ( 重量 % ) の割合でブレンドし、L / D が 4 7 の二軸押出機に投入して、混練温度 2 2 0 、スクリュウ回転数 3 5 0 r p m で熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表 2 に示す。また、比較例 1 0 として、C O P E 単独の場合の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 9 】

30

【表 2】

樹脂組成物	種類	実施例										比較例									
		8	9	10	11	12	13	14	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19			
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
熱可塑性エラストマー組成物	重量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
	種類	COPE																			
極性基含有樹脂	重量部	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
	種類	COPE																			
樹脂組成物	比重	1.07	1.07	1.08	1.08	1.07	1.05	1.05	1.16	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.05	1.05			
	比重	82	66	79	79	80	80	80	27D	66	67	64	84	85	85	76	77	77			
	引張強さ	8.6	7.6	7.8	7.7	8.1	7.7	7.0	28	7.6	7.6	7.5	7.1	7.5	7.3	6.5	7.2	7.2			
	100%モジュラス	6	5.8	5.9	5.9	6.1	5.8	5.8	9	5.8	5.8	5.7	5.4	5.3	5.2	5.3	5.7	5.7			
	伸び	720	740	730	740	680	640	610	900	760	710	740	610	620	620	630	600	600			
	射出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
	押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
	耐フリット性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

表2より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、COPEとの相溶性に優れ、比較例10に示すCOPE単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたCOPE熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0111】

(比較例11～19)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とCOPEを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例8～14と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表2に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、COPEとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0112】

(実施例15～21、比較例20)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とポリアミド系熱可塑性エラストマー(COAE)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度220、スクリー回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表3に示す。また、比較例20として、COAE単独の場合の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0113】

20

【 表 3 】

樹脂組成物		実施例										比較例									
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29					
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
極性基含有樹脂	種類	COAE																			
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60			
比重	—	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.97	0.97	1.01	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97			
硬度	シヤ/A	95	93	95	95	94	94	94	55D	93	96	94	91	96	96	96	86	86			
引張強さ	MPa	12.4	11.5	11.6	11.5	10.2	9.7	10.0	44	11.5	11.4	11.5	11.3	10.5	10.1	10.3	8.7	8.5			
100%モジュラス	MPa	4.8	4.6	4.7	4.7	4.5	4.3	4.3	7	4.6	4.6	4.6	4.5	4.3	4.3	4.2	3.8	3.8			
伸び	%	450	470	460	740	380	360	320	450	480	440	470	470	350	340	330	320	350			
射出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
押出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
耐フリット性	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	○	○	○			

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

表3より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、COAEとの相溶性に優れ、比較例20に示すCOAE単独の場合に比べ、柔軟性、機械特性、成形性、耐ブリード性のバランスに優れたCOAE系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0115】

(比較例21～29)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とCOAEを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例15～21と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表3に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、COAEとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0116】

(実施例22～28、比較例30)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とアイオノマーとを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度190、スクリー回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表4に示す。また、比較例30として、アイオノマー単独の場合の評価を行った。その結果を表4に示す。

【0117】

20

【表 4】

樹脂組成物		実施例										比較例									
		22	23	24	25	26	27	28	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39			
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
極性基含有樹脂	種類	アイオマー																			
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
比重	—	0.94	0.94	0.95	0.95	0.94	0.92	0.92	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.92	0.92			
硬度	MPa	93	87	95	95	93	93	93	55D	87	90	88	85	95	95	96	88	88			
引張強さ	MPa	8.4	7.4	7.6	7.4	7.1	6.7	8.0	27	7.4	7.3	7.4	7.2	6.8	6.9	6.9	6.3	5.3			
100%モジュラス	MPa	5.4	5.2	5.3	5.3	5.2	4.9	5.0	8	5.2	5.2	5.2	5.1	4.8	4.6	4.6	4.4	4.5			
伸び	%	410	430	420	430	410	390	370	390	440	400	430	430	280	280	270	370	330			
射出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
押出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
耐アブレーション性	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	○	○	○			

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

表4より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、アイオノマーとの相溶性に優れ、比較例30に示すアイオノマー単独の場合に比べ、機械特性、成形性、耐ブリード性に優れたアイオノマー系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0119】

(比較例31～39)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とアイオノマーを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例22～28と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表4に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、アイオノマーとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0120】

(実施例29～35、比較例40)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とナイロン6(PA6)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度240、スクリー回転数350rpmで溶融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表5に示す。また、比較例40として、PA6単独の場合の評価を行った。その結果を表5に示す。

【0121】

20

【 表 5 】

樹脂組成物	種類	実施例										比較例									
		29	30	31	32	33	34	35	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49			
熱可塑性エラストマー組成物	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
	種類	PA6	PA6	PA6																	
極性基含有樹脂	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
評価結果	比重	1.01	1.01	1.03	1.03	1.02	1	1	1.07	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1	1			
	硬度	93	95	97	97	97	97	97	75D	92	95	94	97	96	96	96	95	89			
	引張強さ	15.1	14.1	14.3	14.1	12.3	11.7	12.0	55	14.1	14.1	14.2	14	12.3	12.5	13	10	11.5			
	100%モジュラス	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0	0.4	0.4	0.4	0.3	0.6	0.6	0.6	0	0			
	伸び	220	240	220	230	220	210	180	60	240	200	240	230	110	80	90	110	150			
	射出成形性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
	押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
耐アブレーション性	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

表5より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、PA6との相溶性に優れ、比較例40に示すPA6単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたPA6系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0123】

(比較例41～49)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とPA6を40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例29～35と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表5に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、PA6との相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0124】

(実施例36～42、比較例50)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とポリエチレンテレフタレート(PET)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度240、スクリュウ回転数350rpmで溶融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表6に示す。また、比較例50として、PET単独の場合の評価を行った。その結果を表6に示す。

【0125】

20

【表 6】

樹脂組成物	実施例										比較例									
	36	37	38	39	40	41	42	50	51	52	53	54	55	65	57	58	59			
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9		
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
極性基含有樹脂	種類	PET																		
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
比重	—	1.18	1.18	1.19	1.19	1.18	1.16	1.16	1.34	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.16	1.16		
硬度	MPa	95	88	95	95	95	95	95	57D	88	91	89	87	96	96	91	93	93		
引張強さ	MPa	15.3	14.4	14.5	14.4	10.3	9.8	10.0	56	14.4	14.3	14.4	14.2	12.6	13.2	13.2	9.7	8.2		
100%モジュラス	MPa	6	5.8	5.9	5.9	5.6	5.3	5.4	9	5.8	5.8	5.8	5.7	5.4	5.3	5.1	5.1	4.8		
伸び	%	330	350	340	350	280	270	230	250	360	320	350	350	220	210	220	250	240		
射出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
押出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
耐フリット性	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○		

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

表6より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、PETとの相溶性に優れ、比較例50に示すPET単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたPET系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0127】

(比較例51～59)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とPETを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例36～42と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表6に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、PETとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0128】

(実施例43～49、比較例60)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とポリブチレンテレフタレート(PBT)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度240、スクリュウ回転数350rpmで溶融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表7に示す。また、比較例60として、PBT単独の場合の評価を行った。その結果を表7に示す。

【0129】

20

【表 7】

樹脂組成物	種類	実施例										比較例									
		43	44	45	46	47	48	49	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69			
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
極性基含有樹脂	種類	PBT																			
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
比重	—	1.16	1.16	1.17	1.17	1.16	1.14	1.14	1.31	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.14	1.14			
硬度	シヤ/A	97	97	97	97	97	97	97	75D	93	95	92	97	97	97	97	91	92			
引張強さ	MPa	15.1	14.1	14.3	14.1	13.2	12.5	12.0	55	14.1	14.1	14.2	14	13	13.6	13	11.5	10.8			
100%モジュラス	MPa	6.6	6.4	6.5	6.5	6.3	6.0	6.0	10	6.4	6.4	6.4	6.3	5.5	5.7	5.6	5.6	5.5			
伸び	%	270	290	280	290	250	240	190	150	300	260	290	290	130	130	150	140	160			
射出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
押出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
耐クラック性	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	○	○	○			

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

50

表7より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、PBTとの相溶性に優れ、比較例60に示すPBT単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたPBT系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

**【0131】**

(比較例61～69)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とPBTとを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例43～49と同様にして得られたペレットを用いて射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表7に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、PBTとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

**【0132】**

(実施例50～56、比較例70)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度190、スクリュウ回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表8に示す。また、比較例70として、EVA単独の場合の評価を行った。その結果を表8に示す。

**【0133】**

20

【 表 8 】

樹脂組成物		実施例										比較例									
		50	51	52	53	54	55	56	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79			
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
極性基含有樹脂	種類	EVA																			
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
比重	—	0.95	0.95	0.97	0.97	0.96	0.94	0.94	0.97	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.94	0.94			
硬度	シヤA	49	33	46	46	47	47	47	45	33	36	34	31	53	53	44	41	41			
引張強さ	MPa	3.6	2.6	2.8	2.6	2.8	2.7	4.0	7	2.6	2.5	2.6	2.4	3.2	3	2.9	0.8	1.9			
100%モジュラス	MPa	2.1	1.9	2	2	2.1	2.0	2.1	2.5	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.9	1.7	1.7			
伸び	%	780	800	790	800	880	840	830	1000	810	770	800	800	660	640	640	830	820			
射出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
押出成形性	目視	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
耐フリート性	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○			

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

表 8 より明らかなように、実施例 1 ~ 7 の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、EVA との相溶性に優れ、比較例 70 に示す EVA 単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れた EVA 系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【 0 1 3 5 】

( 比較例 7 1 ~ 7 9 )

比較例 1 ~ 9 で得られた熱可塑性エラストマー組成物と EVA とを 40 : 60 (重量%) の割合でブレンドした組成物から実施例 50 ~ 56 と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表 8 に示す。比較例 1 ~ 9 の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、EVA との相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【 0 1 3 6 】

( 実施例 5 7 ~ 6 3 、 比較例 8 0 )

実施例 1 ~ 7 で得られた熱可塑性エラストマー組成物とエチレン - エチルアクリレート共重合体 (EEA) とを 40 : 60 (重量%) の割合でブレンドし、L/D が 47 の二軸押出機に投入して、混練温度 190 、スクリー回転数 350 rpm で熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表 9 に示す。また、比較例 80 として、EEA 単独の場合の評価を行った。その結果を表 9 に示す。

【 0 1 3 7 】

20

【表 9】

樹脂組成物		実施例											比較例						
		57	58	59	60	61	62	63	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	種類	EEA																	
極性基含有樹脂	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	—	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94	0.92	0.92	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.92	0.92	
	シフトA	89	73	85	85	86	86	86	31D	72	76	73	71	93	92	91	82	81	
評価結果	比重	4.7	3.7	3.9	3.8	4.2	4.0	5.0	11.8	3.8	3.7	3.8	3.6	4	4.1	4.1	3.2	3.1	
	硬度	3.8	3.6	3.8	3.8	3.7	3.5	3.5	5.4	3.6	3.7	3.6	3.6	3.4	3.2	3.4	3	3.4	
	引張強さ	660	680	670	680	560	530	500	800	690	650	680	680	540	520	520	460	450	
	100%モジュラス	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	伸び	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	射出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
耐フリット性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○		

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

50

表9より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、E E Aとの相溶性に優れ、比較例80に示すE E A単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたE E A系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0139】

(比較例81～89)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とE E Aとを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例57～63と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表9に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、E E Aとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0140】

(実施例64～70、比較例90)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物と鹼化エチレン-酢酸ビニル共重合体(ケン化EVA)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度200、スクリー回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表10に示す。また、比較例90として、ケン化EVA単独の場合の評価を行った。その結果を表10に示す。

【0141】

20

【表 10】

樹脂組成物		実施例												比較例															
		64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89		
熱可塑性エラストマー 組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
極性基含有樹脂	種類	カン化EVA																											
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
評価結果	比重	0.94	0.94	0.95	0.95	0.94	0.92	0.92	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.92	0.95	0.95	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.92	0.92	
	硬度	77	61	73	73	71	71	71	60	64	61	59	80	81	81	66	69	91	91	91	91	61	59	80	81	66	69		
	引張強さ	4.8	3.8	4	3.8	3.6	3.4	4.0	3.8	3.7	3.8	3.6	4.3	4	4.1	1.8	2.9	12	12	12	12	3.8	3.6	4.3	4	4.1	1.8	2.9	
	100%モジュラス	3	2.8	2.9	2.9	2.8	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.7	2.6	2.5	2.6	2.1	2.5	4	4	4	4	2.8	2.7	2.6	2.5	2.6	2.1	2.5	
	伸び	620	640	620	630	430	410	390	640	610	640	640	500	480	520	390	360	730	730	730	730	640	640	640	480	520	390	360	
	射出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アブレーション性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【 0 1 4 2 】

10

20

30

40

50

表10より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ケン化EVAとの相溶性に優れ、比較例90に示すケン化EVA単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたケン化EVA系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0143】

(比較例91～99)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とケン化EVAとを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例64～70と同様にして得られたペレットを用いて射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表10に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、ケン化EVAとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【0144】

(実施例71～77、比較例100)

実施例1～7で得られた熱可塑性エラストマー組成物とニトリルゴム(NBR)とを40：60(重量%)の割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度190、スクリー回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表11に示す。また、比較例100として、NBR単独の場合の評価を行った。その結果を表11に示す。

【0145】

20

【表 1 1】

樹脂組成物		実施例										比較例									
		71	72	73	74	75	76	77	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109			
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
極性基含有樹脂	種類	NBR																			
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
評価結果	比重	0.97	0.97	0.98	0.98	0.97	0.95	0.95	1	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.95	0.95			
	硬度	66	50	63	63	58	58	58	73	49	53	51	48	70	68	69	53	56			
	引張強さ	5.4	4.5	4.6	4.5	4.1	3.9	4.0	14.8	4.5	4.4	4.5	4.3	4.5	4.9	4.4	2.3	2.1			
	100%モジュラス	3.6	3.4	3.5	3.5	3.2	3.0	3.2	5	3.4	3.4	3.4	3.3	3.1	3.2	3	2.8	2.6			
	伸び	480	500	490	500	320	300	290	500	510	470	500	500	350	380	340	280	220			
	射出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
	押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
	耐フリット性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○			

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

50

表 1 1 より明らかなように、実施例 1 ~ 7 の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、NBR との相溶性に優れ、比較例 1 0 0 に示す NBR 単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れた NBR 系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【 0 1 4 7 】

( 比較例 1 0 1 ~ 1 0 9 )

比較例 1 ~ 9 で得られた熱可塑性エラストマー組成物と NBR とを 4 0 : 6 0 ( 重量 % ) の割合でブレンドした組成物から実施例 7 1 ~ 7 7 と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表 1 1 に示す。比較例 1 ~ 9 の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、NBR との相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

10

【 0 1 4 8 】

( 実施例 7 8 ~ 8 4 、 比較例 1 1 0 )

実施例 1 ~ 7 で得られた熱可塑性エラストマー組成物とポリアセタール ( POM ) とを 4 0 : 6 0 ( 重量 % ) の割合でブレンドし、L/D が 4 7 の二軸押出機に投入して、混練温度 2 4 0 、スクリー回転数 3 5 0 r p m で溶融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表 1 2 に示す。また、比較例 1 1 0 として、POM 単独の場合の評価を行った。その結果を表 1 2 に示す。

【 0 1 4 9 】

20

【表 1 2】

樹脂組成物		実施例										比較例									
		78	79	80	81	82	83	84	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119			
熱可塑性エラストマー組成物	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	—	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9			
	重量部	40	40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
極性基含有樹脂	種類	POM																			
	重量部	60	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
評価結果	比重	1.22	1.22	1.23	1.23	1.21	1.19	1.19	1.41	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.19	1.19			
	硬度	97	92	97	97	95	95	95	80D	90	91	92	90	97	97	97	90	87			
	引張強さ	16.3	15.3	15.5	15.3	13.5	12.8	14.0	60	15.3	15.3	15.4	15.2	13.9	14.5	14.3	12	12.6			
	100%モジュラス	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.4	0.4	0.4	0.3	0.6	0.5	0.6	0.2	0.4			
	伸び	220	240	220	230	200	190	150	60	240	200	240	230	80	100	120	180	150			
	射出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	×	×			
	押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×			
	耐アロード性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○			

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

50

表12より明らかなように、実施例1～7の本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、POMとの相溶性に優れ、比較例110に示すPOM単独の場合に比べ、柔軟性と機械特性、成形性、耐ブリード性とのバランスに優れたNBR系熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0151】

(比較例111～119)

比較例1～9で得られた熱可塑性エラストマー組成物とPOMとを40：60(重量%)の割合でブレンドした組成物から実施例78～84と同様にして得られたペレットの物性及び射出成形性、押出成形性、耐ブリード性を評価した。その結果を表12に示す。比較例1～9の本発明の範囲外の熱可塑性エラストマー組成物は、POMとの相溶性に劣り、成形性又は耐ブリード性が悪化した。

【産業上の利用可能性】

【0152】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れ、さらに極性基を有する樹脂との相溶性に優れ、柔軟性に優れるため極性基を有する樹脂をより柔らかくすることができるため、各種成形材料等として用いることができ、特に極性基含有樹脂の改質剤として用いることができる。該熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂との熱可塑性樹脂組成物は、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性に優れる熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いた柔軟性に富み、耐ブリード性に優れ、さらに、成形加工時、発生ガスや成形品への気泡混入が少ないため、電線・電気部品、工業機械部品、医療機器・食品関連部品、自動車部品、建材等の分野に使用することができる。

10

20

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00  
C 0 8 J 3/24 (2006.01) C 0 8 J 3/24

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 2 6 8 1 7 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 0 2 0 3 8 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 8 8 3 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 6 8 1 9 3 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 5 1 2 1 9 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 L