

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3981760号

(P3981760)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl. F I

CO8L 23/04	(2006.01)	CO8L 23/04
CO8L 53/02	(2006.01)	CO8L 53/02
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22
B32B 25/08	(2006.01)	B32B 25/08

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-82971 (P2002-82971)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成14年3月25日 (2002.3.25)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-277620 (P2003-277620A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成15年10月2日 (2003.10.2)	(74) 代理人	100093285
審査請求日	平成16年8月27日 (2004.8.27)		弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	重松 広信
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	和田木 健
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合体製造用樹脂組成物及び複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄加硫ゴム組成物と積層又は接触して用いられる樹脂組成物であって、下記成分(A)、成分(B)に加え、さらに成分(C)および/または成分(D)を含有し、成分(A)と成分(C)と成分(D)の合計量100重量%に対する成分(C)と成分(D)の含有量が10~90重量%であり、成分(A)と成分(C)と成分(D)の合計量100重量部あたりの成分(B)の含有量が0.1~20重量部である複合体製造用樹脂組成物。

(A) オレフィン系熱可塑性樹脂

(B) 下記成分(b1)~(b3)から選ばれる少なくとも一種の無機化合物

(b1) 酸化マグネシウム

(b2) 水酸化カルシウム

(b3) 酸化亜鉛

(C) エチレン - オレフィン系共重合体ゴム

(D) ビニル芳香族化合物 - 共役ジエン化合物ブロック共重合体および/または該共重合体の水素添加物

【請求項2】

前記成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)を含有する樹脂組成物であって、成分(A)と成分(C)と成分(D)の合計量100重量%に対して、成分(C)と成分(D)の含有量が10~90重量%であり、成分(A)と成分(C)と成分(D)の合計量100重量部あたりの成分(B)の含有量が0.1~20重量部である請求項1

に記載の複合体製造用樹脂組成物。

【請求項 3】

成分 (B) が酸化マグネシウムである請求項 1 または 2 記載の複合体製造用樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の複合体製造用樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とを積層又は接触してなる複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合体製造用樹脂組成物および複合体に関するものである。更に詳しくは、本発明は、硫黄加硫ゴム組成物に積層又は接触して用いられる樹脂組成物であって、黄変などの変色が低減した複合体製造用樹脂組成物および該樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とを積層又は接触してなる複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

硫黄加硫ゴム組成物からなる層と熱可塑性樹脂からなる層を積層してなる複合体（例えば、特開 2000-94582 号公報）は、ウインドシールドガセットやウエザーストリップなどの自動車部品、スポーツシューズなどのスポーツ用品などの用途に広く用いられている。しかしながら、従来の該複合体の熱可塑性樹脂からなる層は、時間の経過により黄変などの変色を生じることがあり、複合体の外観を悪化させることがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、硫黄加硫ゴム組成物に積層又は接触して用いられる樹脂組成物であって、黄変などの変色が低減した複合体製造用樹脂組成物および該樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とを積層又は接触してなる複合体に関するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の第一は、硫黄加硫ゴム組成物と積層又は接触して用いられる樹脂組成物であって、下記成分 (A)、成分 (B) に加え、さらに成分 (C) および / または成分 (D) を含有し、成分 (A) と成分 (C) と成分 (D) の合計量 100 重量% に対する成分 (C) と成分 (D) の含有量が 10 ~ 90 重量% であり、成分 (A) と成分 (C) と成分 (D) の合計量 100 重量部あたりの成分 (B) の含有量が 0.1 ~ 20 重量部である複合体製造用樹脂組成物に係るものである。

(A) オレフィン系熱可塑性樹脂

(B) 下記成分 (b1) ~ (b3) から選ばれる少なくとも一種の無機化合物

(b1) 酸化マグネシウム

(b2) 水酸化カルシウム

(b3) 酸化亜鉛

(C) エチレン - オレフィン系共重合体ゴム

(D) ビニル芳香族化合物 - 共役ジエン化合物ブロック共重合体および / または該共重合体の水素添加物

また、本発明の第二は、上記複合体製造用樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とを積層又は接触してなる複合体に係るものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の成分 (A) は、熱可塑性樹脂であり、具体的にはオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルに代表されるビニル系樹脂、ポリメチルメタクリレートに代表されるアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂などがあげられる。

10

20

30

40

50

【0006】

硫黄加硫ゴム組成物中のゴムがオレフィン系ゴムの場合は、熱融着が可能であるという観点から、成分(A)としては、オレフィン系樹脂が好ましい。オレフィン系樹脂としては、エチレンから誘導される繰り返し単位を主成分とするエチレン系樹脂、プロピレンから誘導される繰り返し単位を主成分とするプロピレン系樹脂などがあげられ、エチレン系樹脂としては、エチレン単重合体；エチレン-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-オクテン共重合体などのエチレンと炭素原子数が3~20のオレフィンとの共重合体などをあげることができ、プロピレン系樹脂としては、プロピレン単重合体；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、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体などのプロピレンと炭素原子数が2~20のオレフィン(ただしプロピレンは除く。)との共重合体などをあげることができる。オレフィン系樹脂としては、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂が好ましく、プロピレン系樹脂がより好ましい。

10

【0007】

成分(B)は、下記成分(b1)~(b3)から選ばれる少なくとも一種の無機化合物である。

(b1) 酸化マグネシウム

(b2) 水酸化カルシウム

(b3) 酸化亜鉛

成分(B)の中では、変色の低減効果をより高める観点から、(b1)酸化マグネシウムが好ましい。

20

【0008】

本発明の樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、変色の低減効果や複合体の外観を高める観点から、成分(A)100重量部あたり0.1~20重量部が好ましい。

【0009】

本発明の樹脂組成物は、成分(A)及び成分(B)に加えて、下記成分(C)を含有してもよく、成分(C)を配合することにより、柔軟性を高めることができ、また、硫黄加硫ゴム組成物との熱融着性を高めることができる。

(C) エチレン-オレフィン系共重合体ゴム

【0010】

成分(C)としては、エチレン-オレフィン共重合体ゴム、エチレン-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムなどをあげることができる。オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどがあげられ、なかでもプロピレンが好ましい。また、非共役ジエンとしては、たとえば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-ノルボルネンなどがあげられる。

30

【0011】

成分(C)のエチレンから誘導される繰り返し単位の含有量と、オレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量の重量比(エチレン単位量/オレフィン単位量)は、好ましくは90/10~30/70であり、より好ましくは85/15~45/55である。また、エチレン-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを用いる場合、成分(C)の非共役ジエンから誘導される繰り返し単位の含有量としては、ヨウ素価が好ましくは5~40である。なお、エチレン-オレフィン共重合体ゴムとエチレン-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを混合して用いてもよい。また、成分(C)として油展ゴムを用いてもよい。

40

【0012】

成分(C)の100のムーニー粘度(ML₁₊₄100)は、複合体の機械的強度や複合体の外観を高める観点から、好ましくは10~350であり、より好ましくは30~300である。

【0013】

50

本発明の樹脂組成物において成分(C)を含有する場合、成分(C)の含有量は、成分(A)と成分(C)の合計量100重量%に対して、好ましくは10~90重量%であり、より好ましくは20~70重量%である。また、成分(B)の含有量は、変色の低減効果や複合体の外観を高める観点から、成分(A)と成分(C)の合計量100重量部あたり、好ましくは0.1~20重量部である。

【0014】

本発明の樹脂組成物は、成分(A)及び成分(B)に加えて、下記成分(D)を含有してもよく、成分(D)を配合することにより、柔軟性を高めることができ、また、硫黄加硫ゴム組成物との熱融着性を高めることができる。

(D)ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体および/または該共重合体の水素添加物

10

【0015】

成分(D)のビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエンなどがあげられ、中でもスチレンが好ましい。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-ブタジエンなどがあげられ、中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0016】

成分(D)の構造としては、一般式(A-B)_n、A-(B-A)_n、B-(A-B)_n (但し、Aはビニル芳香族化合物から誘導される繰り返し単位を主成分とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエン化合物から誘導される繰り返し単位を主成分とする重合体ブロックであり、AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。また、nは1以上の整数である。)で表わされる線状ブロック構造、あるいは、該線状ブロック構造の重合体に分岐剤を添加することにより得られ、一般式[(A-B)_n]_m-X、[A-(B-A)_n]_m-X、[B-(A-B)_n]_m-X (但し、A、Bは前記と同じであり、Xは分岐剤残基を示す。また、nは1以上、mは3以上の整数である。)で表わされる分岐状(ラジアル)ブロック構造をあげることができる。ここで分岐剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロ珪素、ブチルトリクロロ珪素、テトラクロロ錫、ジメチルクロロ珪素、1,2-ジプロモエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、トリレンジイソシアネートなどをあげることができる。

20

30

【0017】

成分(D)の数平均分子量は、通常5000~500000であり、好ましくは、10000~300000である。5000以下では、機械的強度が低くなることがあり、500000以上では、重合溶液の粘度が高くなるので、低濃度で重合する必要があり、生産性が低下することがある。成分(D)のビニル芳香族化合物から誘導される繰り返し単位の含有量は、10~50重量%が好ましい。

【0018】

成分(D)としては、耐光性、熱安定性等の観点から、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物が好ましい。

【0019】

本発明の樹脂組成物において成分(D)を含有する場合、成分(D)の含有量は、成分(A)と成分(D)の合計量100重量%に対して、好ましくは10~90重量%であり、より好ましくは20~70重量%である。また、成分(B)の含有量は、変色の低減効果や複合体の外観を高める観点から、成分(A)と成分(D)の合計量100重量部あたり、好ましくは0.1~20重量部である。

40

【0020】

本発明の樹脂組成物は、成分(A)および成分(B)に加え、成分(C)および成分(D)を含有していてもよい。成分(C)および成分(D)を含有する場合、成分(C)および成分(D)の含有量は、成分(A)と成分(C)と成分(D)の合計量100重量%に対して、好ましくは10~90重量%であり、より好ましくは20~70重量%である。

50

成分(C)と成分(D)の含有量の割合としては、成分(C)/成分(D)は95/5~5/95(重量比)であることが好ましい。また、成分(B)の含有量は、変色の低減効果や複合体の外観を高める観点から、成分(A)と成分(C)と成分(D)の合計量100重量部あたり、好ましくは0.1~20重量部である。

【0021】

本発明の樹脂組成物が、成分(C)および/または成分(D)を含有する場合、本発明の樹脂組成物は動的熱処理されていてもよい。動的熱処理とは、成分(C)および/または成分(D)を、有機過酸化剤などの架橋剤の存在下で、成分(A)と熔融混練することである。なお、成分(B)や必要に応じて添加される他の成分は、動的熱処理前に配合してもよく、動的熱処理後に配合してもよい。混練装置としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンパリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサーなど、公知のものを使用する。これらの中では、非開放型の装置を用いるのが好ましい。

10

【0022】

本発明の樹脂組成物は、タルク、炭酸カルシウムなどの無機フィラー；可塑剤；鉱物油系軟化剤；難燃剤；滑剤；帯電防止剤；耐熱安定剤；耐光安定剤；老化防止剤などの熱可塑性樹脂に通常配合される添加剤を配合してもよい。

【0023】

本発明の樹脂組成物の調整方法としては、公知の方法が用いられ、成分(A)および成分(B)および必要に応じて配合される他の成分を、ドライブレンドしてもよく、オープンロール、バンパリーミキサー、押出機などを用いて熔融混練してもよい。

20

【0024】

本発明の樹脂組成物は、硫黄加硫ゴム組成物積層又は接触して用いられる樹脂組成物である。該硫黄加硫ゴム組成物とは、架橋剤として硫黄または含硫黄化合物により加硫可能なゴム組成物であって、ゴムの具体例としては、エチレン-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげることができる。これらの中では、耐熱性及び耐候性の観点から、エチレン-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムが好ましい。エチレン-オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの具体例としては、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムなどをあげることができる。なお、該硫黄加硫ゴム組成物には、カーボンブラック、無機フィラー、鉱物油系軟化剤、加硫助剤、加硫促進助剤、老化防止剤などのゴム用添加剤を添加してもよい。

30

【0025】

本発明の複合体は、本発明の樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とを積層又は接触してなる複合体である。ここでいう複合体とは、本発明の樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とが積層又は接触していればよく、プライマーなどの接着剤での接着、熱融着、圧着などにより両層を固着した複合体の他、両層を接触させて移動可能な状態の複合体も含む。本発明の複合体としては、例えば、加硫ゴム組成物の層と本発明の樹脂組成物の層とを熱融着して得られる複合体、加硫ゴム組成物と樹脂組成物が圧着されている複合体をあげることができ、該複合体は、パッキン、シール材などの自動車内装部品及び自動車外装部品、防水シートなどに用いることができる。

40

【0026】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって説明する。

[硫黄加硫ゴムシートの調整]

エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン系共重合体ゴム(住友化学工業株式会社製「エスプレン512F」)100重量部、亜鉛華1号(堺化学工業株式会社製「酸化亜鉛2種」)5重量部、ステアリン酸(旭電化工業株式会社製「アデカ脂肪酸SA-400」)1重量部、FEFカーボン(旭カーボン株式会社製「旭60G」)120重量部およびパラフィン系プロセスオイル(出光興産社製「ダイアナPW380」)80

50

重量部を、ミキサー内温度が70 のバンバリーミキサーに投入し、5分間熔融混練した。最終ミキサー内温度は160 であった。該混練物306重量部、加硫促進剤ZnBDC（川口化学工業株式会社製「アクセルBZ」）1.5重量部、加硫促進剤TMTD（川口化学工業株式会社製「アクセルTMT」）0.8重量部、加硫促進剤MBT（川口化学工業株式会社製「アクセルM」）1.5重量部および硫黄（細井化学工業株式会社製「硫黄200M」）1.5重量部をロールにて、温度40 で10分間熔融混練し、未加硫ゴム組成物を作成した。次に、この未加硫ゴム組成物を、プレス成形機を用いて、160、20分間の条件で加熱処理することにより、厚み2mmの硫黄加硫ゴムシートを作成した。

【0027】

10

実施例1～4

ポリプロピレン（住友化学工業株式会社製「ノーブレンY101C」、メルトフローインデックス（温度230、荷重21.18N）=12g/10分）20重量部、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体ゴム（住友化学工業株式会社製「エスプレンX1812」、エチレン/プロピレン重量比=79/21、ヨウ素価=12）80重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキササン0.2重量部を、ミキサー内温度が70 のバンバリーミキサーに投入し、12分間熔融混合し、動的に熱処理した。ついで、パラフィン系プロセスオイル（出光興産社製「ダイアナPW380」）5重量部、酸化チタン（石原産業株式会社製「タイペークR550」）0.5重量部および表1記載の化合物を所定量添加して、更に5分間混合した。最終ミキサー内温度は180 であった。更に単軸押出機にて造粒を行い、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。該熱可塑性エラストマー組成物について、下記の方法により変色性を評価した。結果を表1に示す。100時間経過後も変色はほとんど認められず良好な結果を示した。

20

【0028】

比較例1

実施例1～4における表1の化合物を用いなかったこと以外は、実施例と同様に行った。結果を表1に示す。100時間経過後に黄色に変色した。

【0029】

[変色性の評価法]

30

得られた熱可塑性エラストマー組成物を20mm 押出機により、厚み0.7mmの押し出しシートを作成した。該シートと硫黄加硫ゴムシートとを重ね合わせた後、該多層シートを厚みが2.6mmの金枠内にセットし、175 の熱板上で5分間熱融着し、更に5分間室温にて冷却し、熱可塑性エラストマー組成物と硫黄加硫ゴムとの複合体を得た。該複合体を紫外線フェードメーター（ブラックパネル温度=83）もちいて100時間経時させ、経時前後の該複合体の変色の程度を、JIS K 7105に従って、色差（E）および黄変度（YI）にて評価を行った。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
化合物の種類	酸化マグネシウム	酸化マグネシウム	水酸化カルシウム	酸化亜鉛	—
化合物の添加量 (重量部)	3	10	10	10	—
ΔE	14.3	3.8	15.9	15.3	28.3
$\Delta Y I$	34.8	9.0	40.8	38.7	70.9

10

酸化マグネシウム；協和化学工業株式会社製「キョーワマグ150」

水酸化カルシウム；井上石灰工業株式会社製「NICC3000」

酸化亜鉛；正同化学工業株式会社製「活性亜鉛華AZO」

【0031】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、硫黄加硫ゴム組成物に積層又は接触して用いられる樹脂組成物であって、黄変などの変色が低減した複合体製造用樹脂組成物および該樹脂組成物からなる層と硫黄加硫ゴム組成物からなる層とを積層又は接触してなる複合体を提供することができた。

20

フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開2001-002836(JP,A)
特開平04-338533(JP,A)
特開平07-040508(JP,A)
特開平10-324118(JP,A)
特開2000-094582(JP,A)
特開2001-139829(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16

B32B 25/08