

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4444602号
(P4444602)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.		F I
CO8J 5/12	(2006.01)	CO8J 5/12
CO8J 3/24	(2006.01)	CO8J 3/24
CO8L 53/02	(2006.01)	CO8L 53/02
CO8K 5/14	(2006.01)	CO8K 5/14
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04

請求項の数 9 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-306878 (P2003-306878)
 (22) 出願日 平成15年8月29日(2003.8.29)
 (65) 公開番号 特開2005-75896 (P2005-75896A)
 (43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)
 審査請求日 平成18年6月22日(2006.6.22)

(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 中村 文俊
 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 川上 智昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記熱可塑性樹脂組成物からなる成形体と、ポリアセタール樹脂からなる成形体とが熱融着してなる複合成形体。

熱可塑性樹脂組成物：

(A)(a) 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水素添加して得られる水添ブロック共重合体及び/又は、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とからなるエラストマー100重量部に対して、

(b) ゴム用軟化剤5～300重量部、

(c) 有機過酸化物0.01～3重量部、及び

(d) 水酸基を有する、ジエンから誘導される繰り返し単位を含む(共)重合体1～80重量部

を含有する組成物を熔融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物100重量部と、

(B) ウレタン系熱可塑性エラストマー10～1500重量部と、

(C) 石油樹脂10～500重量部と

を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

(a) が、(a - 1) 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 5 ~ 95 重量% と (a - 2) 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% 未満水素添加して得られる水添ブロック共重合体 95 ~ 5 重量% からなる混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合成形体。

【請求項 3】

(a - 1) 水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量が 30,000 ~ 500,000 の範囲であり、(a - 2) 水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量が 10,000 ~ 500,000 の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載の複合成形体。

【請求項 4】

(A) 熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a) 成分 100 重量部に対して、(e) 不飽和グリシジル化合物 1 ~ 20 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【請求項 5】

(A) 熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a) 成分 100 重量部に対して、(f) 不飽和カルボン酸 1 ~ 20 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【請求項 6】

(A) 熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a) 成分 100 重量部に対して、(g) エステル系架橋助剤 0.02 ~ 10 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【請求項 7】

(A) 熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a) 成分 100 重量部に対して、(h) パ - オキサイド分解型オレフィン系樹脂 1 ~ 200 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【請求項 8】

(A) 熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a) 成分 100 重量部に対して、(i) オレフィン系共重合体ゴム 1 ~ 200 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【請求項 9】

(A) 熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a) 成分 100 重量部に対して、(j) 無機充填剤 1 ~ 200 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【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とウレタン系熱可塑性エラストマーとを含有するポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物、その成形体、及びその成形体とポリアセタール樹脂の成形体との複合成形体に関し、特に、柔軟性に富み、ウレタン系熱可塑性エラストマーとの相溶性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を用いたウレタン系熱可塑性エラストマーとのポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物、その成形体、及びそれを用いた複合成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

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

10

20

30

40

50

、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。

【0003】

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 (SBS) やスチレン - イソプレンブロックポリマー (SIS) 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。

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。

10

【0004】

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。)。

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 100 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熔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。

20

【0005】

また、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 SBS 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熔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。)。

しかし、これらの組成物は、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。

30

【0006】

このような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 / また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 (例えば、特許文献 8 参照。) が開示され、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 (例えば、特許文献 9 ~ 10 参照。) が開示されている。

【0007】

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 (例えば、特許文献 11 ~ 14 参照。) が開示されている。

40

【0008】

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。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。

【0009】

また、発明者らは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

50

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（例えば、特許文献15参照。）、ブロック共重合体の水素添加物とエポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物等を含む化合物との組成物であって、柔軟性、耐熱変形性、成形加工性、特に耐油性、高温での機械的特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物（例えば、特許文献16参照。）、さらに2種類のポリウレタン系樹脂とゴム状弾性体組成物からなる耐摩耗性に優れた熱可塑性エラストマー組成物（例えば、特許文献17参照。）の開発を行ってきた。

しかし、上記いずれの発明も特にポリアセタール樹脂との複合成形性に優れた組成物の検討は行っていなかった。

【特許文献1】特開昭59-6236号公報

10

【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

【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

20

【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10-310617号公報

【特許文献17】特開2002-146180号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

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、ウレタン系熱可塑性エラストマーとの相溶性に優れた熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーとからなるポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物、該熱可塑性樹脂組成物からの成形体、及び該熱可塑性樹脂組成物の成形体とポリアセタール樹脂の成形体との熱融着性に優れた複合成形体を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

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、スチレン系熱可塑性エラストマー、好ましくは、高水添率水添ブロック共重合体と低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、液状ポリブタジエン、さらに必要に応じて、各種モノマー等を配合して加熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーを含有する組成物、さらに必要に応じて石油樹脂を含有する組成物が相溶性に優れたポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物となり得ることを見出し、本発明を完成した。

40

【0012】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、(A)(a)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水素添加して得られる水添ブロック共重合体及び/又は、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

50

1個とからなるブロック共重合体とからなるエラストマー100重量部に対して、
(b) ゴム用軟化剤5～300重量部、
(c) 有機過酸化物0.01～3重量部、及び
(d) 官能基を有する、ジエンから誘導される繰り返し単位を含む(共)重合体1～80重量部

を含有する組成物を溶融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物100重量部と、
(B) ウレタン系熱可塑性エラストマー10～1500重量部とを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0013】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、(a)が、(a-1)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5～95重量%と(a-2)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%未満水素添加して得られる水添ブロック共重合体95～5重量%からなる混合物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。

10

【0014】

また、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、(a-1)水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量が30,000～500,000の範囲であり、(a-2)水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量が10,000～500,000の範囲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。

20

【0015】

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、(A)熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a)成分100重量部に対して、(e)不飽和グリシジル化合物又はその誘導体1～20重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0016】

また、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、(A)熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a)成分100重量部に対して、(f)不飽和カルボン酸又はその誘導体1～20重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

30

【0017】

また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明において、(A)熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a)成分100重量部に対して、(g)エステル系架橋助剤0.02～10重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0018】

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、(A)熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a)成分100重量部に対して、(h)パ-オキサイド分解型オレフィン系樹脂1～200重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

40

【0019】

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、(A)熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a)成分100重量部に対して、(i)オレフィン系共重合体ゴム1～200重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0020】

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、(A)熱可塑性エラストマー組成物が、さらに、(a)成分100重量部に対して、(j)無機充填

50

剤 1 ~ 200 重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0021】

また、本発明の第10の発明によれば、第1~9のいずれかの発明において、熱可塑性樹脂組成物が、さらに、(A)熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、(C)石油樹脂10~500重量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0022】

また、本発明の第11の発明によれば、ポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物であることを特徴とする第1~10のいずれかの発明の熱可塑性樹脂組成物が提供される。

10

【0023】

また、本発明の第12の発明によれば、第1~11のいずれか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。

【0024】

また、本発明の第13の発明によれば、第1~10のいずれかの発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体と、ポリアセタール樹脂からなる成形体とを熱融着して得られる複合成形体が提供される。

【発明の効果】

【0025】

本発明のポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物は、耐熱変形性、成形加工性、耐ブリード性、ウレタン系熱可塑性エラストマーとの相溶性に優れる熱可塑性エラストマー組成物(A)と極性基を有する樹脂であるウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)(B)、石油樹脂(C)等からなるポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物であるので、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性、耐ブリード性に優れ、かつポリアセタール樹脂(POM)との熱融着性に優れる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

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. ポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物の構成成分

(A)熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

30

(a)エラストマー

本発明における熱可塑性エラストマー組成物で用いる(a)エラストマー成分は、スチレン系のブロック共重合体及び/又はその水添ブロック共重合体である。

ブロック共重合体成分は、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-共役ジエン化合物ブロック共重合体を挙げることができる。

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。

40

【0027】

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%以上と共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。

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、共役ジエン化合物のみからなるか、または、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。

【0028】

ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは5,000~1,500,000、より好ましくは、10,000~550,000、更に好ましくは100,000~400

50

、000の範囲であり、分子量分布は10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。

【0029】

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。

10

【0030】

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。

【0031】

上記ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体（SIS）等が挙げられる。

20

【0032】

これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、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る。

【0033】

本発明で用いる水添ブロック共重合体としては、次の(a-1)高水添率水添ブロック共重合体と(a-2)低水添率水添ブロック共重合体との混合物からなるエラストマーが好ましい。

【0034】

(a-1)水添ブロック共重合体

(a-1)高水添率水添ブロック共重合体成分は、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90%以上水素化した高水添率水素化物である。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90%以上水添して得られる水添ブロック共重合体を挙げるができる。

30

【0035】

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。

40

【0036】

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。

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。

【0037】

50

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、 α -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。

【0038】

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いるもよい。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。

10

【0039】

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、90%以上である事が好ましい。水添率が90%未満であると柔軟性や透明性が若干悪化する傾向にある。

20

【0040】

成分(a-1)の水素添加物にあって、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、そのミクロ構造は、任意であり、例えば、ポリブタジエンブロックにおいては、1,2-ミクロ構造が好ましくは20~50重量%、特に好ましくは25~45重量%である。ポリイソプレンブロックにおいてはイソプレンの好ましくは70~100重量%が1,4-ミクロ構造を有しているのが好ましい。

【0041】

(a-1)水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は、30,000~500,000、好ましくは100,000~400,000、より好ましくは150,000~350,000、更に好ましくは200,000~350,000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。

30

数平均分子量(M_n)が前記下限値未満であると、耐熱性、耐傷付き性、耐油性が低下する。一方、上限値を超えると、流動性が悪くなり、射出成形ではショートショット、フローマークなどの外観不良が成形品に発生する。また、押出成形では、肌荒れ、目脂などの発生が顕著になる。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。

40

【0042】

成分(a-1)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)等を挙げることができる。

【0043】

(a-2)低水添率水添ブロック共重合体

(a)エラストマーで用いる(a-2)低水添率水添ブロック共重合体成分は、芳香族

50

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の共役ジエンに由来する脂肪族二重結合部分を90%未満水素化した低水添率水素化物である。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-共役ジエン化合物のブロック共重合体の共役ジエンブロックを水素率90%未満水添して得られる水添ブロック共重合体を挙げるができる。ここで、重合体ブロックAは、40重量%以下が好ましい。

【0044】

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAは、芳香族ビニル化合物のみからなる重合体か、芳香族ビニル化合物と50重量%未満の共役ジエン化合物との共重合体であつてもよい。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、共役ジエン化合物のみからなる重合体か、共役ジエン化合物と50重量%未満の芳香族ビニル化合物の共重合体であつてもよい。

10

【0045】

成分(a-2)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ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中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-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

20

【0046】

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるマイクロ構造は、任意に選ぶことができる。ブタジエンブロックにおいては、1,2-マイクロ構造が下限は1%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは10%以上、上限は95%以下、好ましくは80%以下、更に好ましくは75%以下である。

【0047】

また、成分(a-2)の水添共重合体における共役ジエンブロックの共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の水添率は、90%未満であり、好ましくは80%未満、更に好ましくは75%未満、特に好ましくは60%未満である。下限は、3%以上が好ましく、より好ましくは5%以上、更に好ましくは7以上、特に好ましくは9%以上である。また、水添後の1,2-ビニル結合が0.5~12%が好ましく、より好ましくは10%未満、更に好ましくは5%以下、より更に好ましくは3%以下である。水添率が90%を超えると、架橋効率が低下し耐熱性や耐油性が低下する傾向にある。

30

【0048】

上記の構造を有する(a-2)水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は、10,000~500,000、好ましくは10,000~200,000、より好ましくは10,000~150,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は、好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは2以下である。水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖上、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つてもよい。

40

【0049】

数平均分子量(Mn)が前記下限値未満であると、成形物の機械特性、耐熱性、耐傷付き性、耐油性が低下する。一方、上限値を超えると、流動性が悪くなり、射出成形ではショートショット、フローマークなどの外観不良が成形品に発生する。また、押出成形では、肌荒れ、目脂などの発生が顕著になる。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。従つて、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±30%程度のばらつきが有り得る。

【0050】

水素添加率90%未満の(a-2)水添ブロック重合体成分の具体例としては、ブタジ

50

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 (S B B S) 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。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。

【0051】

(a) エラストマー成分中の(a-1)と(a-2)の配合割合は、成分(a)が5~95重量%が好ましく、より好ましくは50~85重量%であり、成分(a-2)が95~5重量%が好ましく、より好ましくは50~15重量%である。成分(a-1)が5重量%未満(成分(a-2)が95重量%を超える)であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械特性が若干低下する。また、熱可塑性樹脂組成物は耐熱性の若干低下、柔軟性、機械特性の若干低下、成形性の若干低下が見られる。一方、成分(a-1)が95重量%を超える(成分(a-2)が5重量%未満である)と、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性が若干低下する。また、流動性が若干不足し、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形性が若干悪化する。熱可塑性樹脂組成物は、相溶性低下による機械特性、成形性の若干悪化が見られる。

10

【0052】

(b) ゴム用軟化剤

本発明における熱可塑性エラストマー組成物に用いる(b)ゴム用軟化剤成分は、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。

20

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が挙げられる。

【0053】

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、イソプロピル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

【0054】

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-ヘブチルフタレート、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。

40

50

【 0 0 5 5 】

トリメリット酸エステル为代表的な例としては、例えば、トリス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、トリス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、トリスオデシルトリメリテートおよびトリスノニルトリメリテート等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

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スオクチルホスフェートが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

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。

【 0 0 5 9 】

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。

【 0 0 6 0 】

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。

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

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)

10

20

30

40

50

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、 α -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。

【0063】

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、カルビトールアセテートおよびエチルカルビ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。

【0064】

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れば、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。

【0065】

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。

【0066】

また、該アクリル系高分子可塑剤の重量平均分子量(Mw)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 mPa·sが好ましく、より好ましくは1,000~6,000 mPa·s、さらに好ましくは3,000~5,000 mPa·sであり、Acetone-Water Toleranceから求めたSP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。

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。

【0067】

成分 (b) の配合量は、成分 (a) 100 重量部に対して、5 ~ 300 重量部であり、好ましくは 20 ~ 150 重量部である。配合量が 5 重量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下する。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が低下し、成形性が悪化する。300 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。また、熱可塑性樹脂組成物もブリードが生じやすくなり、ポリアセタール樹脂との熱融着性も低下する。

【0068】

(c) 有機過酸化物

本発明における熱可塑性エラストマー組成物 (A) で用いる (c) 有機過酸化物成分は、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) および、又は必要に応じて配合する成分 (i) を架橋せしめる働きをする。また、同時に、(d) をグラフト重合させ、必要に応じて配合する成分 (e) ~ (g) を成分 (a) および、又は成分 (i) にグラフト重合させ、熱可塑性樹脂組成物におけるウレタン系エラストマーとの相溶性を向上させる働きをする。さらに、必要に応じて配合する成分 (h) を分解又は架橋して溶融混練時の組成物の流動性をコントロールしてゴム成分の分散を良好にせしめる。

【0069】

成分 (c) 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 - ビス (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。

【0070】

成分 (c) 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、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。また、官能基の導入が不十分になることから得られる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の相容性悪化に起因する成形性の悪化がおこり、ポリアセタール樹脂との熱融着性も低下する。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、成形性が悪化し、得られる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の成形性が悪くなる。

【0071】

(d) 官能基を有する、ジエンから誘導される繰り返し単位を含む (共) 重合体

本発明における熱可塑性エラストマー組成物 (A) に用いる (d) 官能基を有する、ジエンから誘導される繰り返し単位を含む (共) 重合体成分は、熱可塑性エラストマー組成物 (A) を溶融混練する際に、主として成分 (a) 等に有機過酸化物の存在下にグラフト重合し、熱可塑性エラストマー組成物 (A) 中の低分子量物のブリードアウトの抑制効果を発揮すると同時に熱可塑性樹脂組成物において、ウレタン系熱可塑性エラストマーとの

10

20

30

40

50

相溶性を向上させる。

本発明における成分(d)の官能基としては、水酸基、イソシアネート基、カルボキシ基、エポキシ基、アクリロイル基、アミノ基、メルカプト基が挙げられ、特に水酸基が好ましい。ジエンから誘導される繰り返し単位を含む(共)重合体としては、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状スチレン-ブタジエン共重合体、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、液状ポリクロロプレンが挙げられ、特に液状ポリブタジエンが好ましい。また、上記化合物の水素添加物も使用できる。

【0072】

成分(d)における官能基含有量は、好ましくは成分(b)1g当たり0.01~30ミリ当量、さらに好ましくは0.1~5ミリ当量である。官能基の結合位置は分子内または分子末端のいずれでもよいが、分子末端が好ましい。官能基を分子末端に導入する方法は、例えば「反応性ポリマーの合成と応用」、遠藤剛監修、(出版社名:シーエムシー、発行年:1990.7.13、177~178頁)に記載されている。分子内への官能基の導入は、例えば、過酸化物を反応させてエチレン基にエポキシ基を導入した後、アミノ基等のエポキシ基と反応する基を付加させることにより行うことができる。

10

官能基を有する、ジエンから誘導される繰り返し単位を含む(共)重合体、及び/又は、その水素添加物としては、例えば、末端に水酸基を有するポリブタジエンとして、商品名:R-45HT(商標)(出光石油化学株式会社)、末端に水酸基を有するポリブタジエンの水素添加化合物として、商品名:ポリテールH(商標)(三菱化学株式会社)が挙げられ、その中でも末端に水酸基を有するポリブタジエンが好ましい。

20

【0073】

上記末端水酸基含有液状ポリブタジエン成分(d)は、主鎖の微細構造がビニル1,2-結合型、トランス1,4-結合型、シス1,4-結合型からなる、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低温特性が低下するため好ましくない。

【0074】

ここで、末端水酸基含有量(JIS K 1557)は、0.05~3.0mol/kgが好ましく、より好ましくは、0.1~1.5mol/kgの範囲である。

また、液状ポリブタジエンの数平均分子量は、1,000~5,000が好ましく、更に好ましくは2,000~4,000である。数平均分子量が1,000未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱変形性が低下し、5,000を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の相溶性が低下する。

30

【0075】

成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、1~80重量部が好ましく、特に好ましくは3~50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(A)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アマークが成形品に生じ易くなる。また、熱可塑性樹脂組成物においても軟化剤のブリードアウト、剥離や変形及びフロアマークが成形品に生じやすくなりポリアセタール樹脂との熱融着性も低下する。

40

配合量が1重量部未満では熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性や成形性が改良されない。熱可塑性樹脂組成物においては、相溶性の低下により剥離や変形及びフロアマークが成形品に生じやすくなる。

【0076】

(e)不飽和グリシジル化合物又はその誘導体

本発明における熱可塑性エラストマー組成物(A)には、必要に応じて、(e)不飽和グリシジル化合物又はその誘導体成分を配合することができる。成分(e)は、変性剤として使用されるものであり、好ましくは分子中にオレフィンと共重合し得る不飽和基とグリシジル基とを有するグリシジル化合物が用いられ、特に好ましくはグリシジルメタクリレート(GMA)が使用される。該変性剤により、(a)エラストマー成分における水添

50

ブロック共重合体のソフト成分、共重合体ゴム成分、さらには、必要に応じて配合されるパーオキシド架橋型オレフィン系樹脂等の成分が変性され、熱可塑性樹脂組成物におけるウレタン系熱可塑性エラストマーとの相溶性が向上する。

【0077】

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、1~20重量部が好ましく、特に好ましくは1~10重量部である。配合量が20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耐熱変形性、機械特性が悪化するばかりか、ウレタン系熱可塑性エラストマーとの相溶性を改良する効果が認められなくなる。

【0078】

(f)不飽和カルボン酸又はその誘導体

本発明における熱可塑性エラストマー組成物(A)においては、必要に応じて、(f)不飽和カルボン酸又はその誘導体成分を配合することができる。成分(f)は、変性剤として使用されるものであり、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ジカルボン酸又はその誘導体、例えば、酸、ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル誘導体等が挙げられる。特に好ましくは無水マレイン酸(MAH)が用いられる。該変性剤により、成分(a)及び必要に応じて配合される成分(h)のパーオキシド分解型オレフィン系樹脂、好ましくはポリプロピレン等又は必要に応じて配合する(i)成分が変性され、ウレタン系熱可塑性エラストマーとの相溶性を向上させる。

【0079】

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、1~20重量部が好ましく、より好ましくは1~10重量部である。配合量が20重量部を超えると、熱可塑性エラストマー組成物に激しい黄変が生じ、また、耐熱変形性、機械特性が悪化するばかりでなく、ウレタン系熱可塑性エラストマーを配合した際に、該成分の相溶性を改良する効果が認められなくなる。

【0080】

(g)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、(g)エステル系架橋助剤成分を用いることができる。成分(g)は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の上記の(c)有機過酸化物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。また、多量に配合することにより、非芳香族系ゴム用軟化剤、特に、低分子量パラフィン系オイル等を適度に架橋し、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のブリードアウトを抑制することができる。

【0081】

成分(g)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リアクリレート、時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、ビニルブチレ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リアクリレート、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。

【0082】

10

20

30

40

50

成分 (g) の配合量は、配合する場合は、成分 (a) 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 2 ~ 1 0 重量部が好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 3 重量部である。1 0 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。

【 0 0 8 3 】

(h) パーオキシド分解型オレフィン系樹脂

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、(h) パーオキシド分解型オレフィン系樹脂成分を配合することができる。成分 (h) は、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ゴム分散を良好にし、かつ成形品の外観を良好にすると共に、硬度及び収縮率の調整に効果を有するものである。該成分は、パーオキシドの存在下に加熱処理することによって熱分解して分子量を減じ、溶融時の流動性が

10

【 0 0 8 4 】

上記オレフィン系共重合体のホモ部分の D S C 測定による融点は、好ましくは、 T_m が 1 5 0 ~ 1 6 7 、 H_m が 2 5 ~ 8 3 m J / m g の範囲のものである。結晶化度は D S C 測定での T_m 、 H_m から推定することができる。 T_m 、 H_m が上記の範囲外では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐油性や 1 0 0 以上におけるゴム弾性が改良されない。

【 0 0 8 5 】

また、成分 (h) のメルトフローレート (M F R 、 A S T M D - 1 2 3 8 、 L 条件、2 3 0) は、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 0 d g / 分、更に好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 d g / 分である。M F R が 0 . 1 d g / 分未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形性が悪化し、2 0 0 d g / 分を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が悪化する。

20

【 0 0 8 6 】

成分 (h) の配合量は、配合する場合は、成分 (a) 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 2 0 0 重量部が好ましく、より好ましくは 1 ~ 1 0 0 重量部である。2 0 0 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とウレタン系エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の成形性が悪化し、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなり、熱可塑性

30

【 0 0 8 7 】

(i) オレフィン系共重合体ゴム

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、(i) オレフィン系共重合体ゴム成分を配合することができる。成分 (i) は、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン等の - オレフィンが共重合してなるエラストマーあるいはこれらと非共役ジエンとが共重合してなるオレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。

成分 (i) は得られる熱可塑性エラストマー組成物及びウレタン系熱可塑性エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、触感の向上効果を有する。

40

【 0 0 8 8 】

非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1 , 4 - ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン等を挙げることができる。

【 0 0 8 9 】

このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン - 1 - ブテン共重合体ゴム、エチレン - 1 - ブテン - 非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン - 1 - ブテン共重合体ゴム等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

50

成分(i)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、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度の低下が著しくなる。

【0091】

(j)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(A)には、必要に応じて、(j)無機充填剤成分を配合することができる。成分(j)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(j)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、中空ガラスパール、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。

10

【0092】

成分(j)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。

【0093】

(k)その他の成分

なお、本発明における熱可塑性エラストマー組成物は、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-p-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、上記の成分(a)~(i)の合計100重量部に対して、0~3.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~1.0重量部である。

20

30

【0094】

また、本発明における熱可塑性エラストマー組成物は、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、エステル基、カルボキシル基、カルボニル基、酸無水物基、アミノ基、ヒドロキシル基、グリシジル基及びオキサゾリル基よりなる群から選ばれる一つ又はそれ以上の極性基を有する化合物を含有することも可能である。例えば、醜化エチレン-酢酸ビニル共重合体(醜化EVA)、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)等が挙げられる。醜化エチレン-酢酸ビニル共重合体(醜化EVA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)を含有する場合の配合量は、成分(a)100重量部に対し、0.1~100重量部が好ましく、より好ましくは0.1~50重量部である。

40

【0095】

(B)ウレタン系熱可塑性エラストマー

本発明のポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物において用いる(B)ウレタン系熱可塑性エラストマー成分は、一般に、ポリオール、ジイソシアネート、および鎖延長剤から調製される。ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびポリエーテルポリオールが挙げられる。

50

【 0 0 9 6 】

ここで、ポリエステルポリオールとしては、脂肪族ジカルボン酸、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びアゼライン酸等、芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、及びナフタレンジカルボン酸等、脂環族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、及びヘキサヒドロイソフタル酸等、又は、これらの酸エステル、もしくは酸無水物と、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等、もしくは、これらの混合物との脱水縮合反応で得られるポリエステルポリオール；
-カプロラクトン等のラクトンモノマーの開環重合で得られるポリラクトンジオール等が挙げられる。

10

【 0 0 9 7 】

また、ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール等の多価アルコールの1種または2種以上とジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等とを反応させて得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。また、ポリカプロラクトンポリオール（PCL）とポリヘキサメチレンカーボネート（PHL）との共重合体であっても良い。

20

【 0 0 9 8 】

さらに、ポリエステルエーテルポリオールとしては、脂肪族ジカルボン酸、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びアゼライン酸等、芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、及びナフタレンジカルボン酸等、脂環族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、及びヘキサヒドロイソフタル酸等、またはこれらの酸エステル、もしくは酸無水物と、ジエチレングリコール、もしくはプロピレンオキサイド付加物等のグリコール等、又は、これらの混合物との脱水縮合反応で得られる化合物が挙げられる。

30

【 0 0 9 9 】

さらにまた、ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルをそれぞれ重合させて得られるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、及び、これらのコポリエーテルが挙げられる。

上記の各種ポリオールのうち、耐加水分解性の点からポリエーテルポリオールが好ましい。

【 0 1 0 0 】

上記イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1,5-ナフチレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、トリイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネートメチルオクタン、リジンエステルトリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI；HMDI）等が挙げられる。なかでも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）が好ましく用いられる。

40

【 0 1 0 1 】

上記鎖延長剤としては、低分子量ポリオールが使用され、例えば、エチレングリコール

50

、 1, 3 - プロピレングリコール、 1, 2 - プロピレングリコール、 1, 3 - ブタンジオール、 1, 4 - ブタンジオール、 1, 5 - ペンタンジオール、 1, 6 - ヘキサジオール、 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、 ネオペンチルグリコール、 1, 8 - オクタンジオール、 1, 9 - ノナンジオール、 ジエチレングリコール、 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、 グリセリン等の脂肪族ポリオール、 及び、 1, 4 - ジメチロールベンゼン、 ビスフェノール A、 ビスフェノール A のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールが挙げられる。

【 0 1 0 2 】

なお、ウレタン系熱可塑性エラストマーには、クロロホルム不溶残率が 40 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下、更に好ましくは 10 重量%以下である溶解グレードは含まれず、ショア A 95 以下であることが好ましい。

10

ここで、クロロホルム不溶残率は、3 mm 角のペレット状態のサンプル 0.2 g を、20 ミリリットルのクロロホルムを使用して、室温 (23) において 24 時間抽出した後、濾過乾燥して得られた不溶物重量から下記式により算出したものである。

クロロホルム不溶残率 (重量%) = [不溶物重量 (g) / サンプル重量 (g)] × 100

【 0 1 0 3 】

具体的な市販品としては、エステル (ラクトン) 系ポリウレタン共重合体として、C80A10 (武田パーディッシュ社製)、C80A50 (武田パーディッシュ社製)、エステル (アジペート) 系ポリウレタン共重合体として、T-5000V (ディーアイシーバイエルポリマー社製)、TR-3080 (ディーアイシーバイエルポリマー社製)、エーテル系ポリウレタン共重合体として、1180A50 (武田パーディッシュ社製)、T-8180 (ディーアイシーバイエルポリマー社製)、T-8283 (ディーアイシーバイエルポリマー社製) 等、エーテル・エステル系ポリウレタン共重合体としてデスマパンド es KU2-88586 (ディーアイシーバイエルポリマー社製) 等が挙げられ、これらは、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

20

【 0 1 0 4 】

成分 (B) の配合量は、成分 (A) 100 重量部に対して、10 ~ 1500 重量部であり、好ましくは 20 ~ 1200 重量部である。配合量が 10 重量部未満では、添加効果が認められず、1500 重量部を超えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が低下する。熱可塑性エラストマー組成物を配合することにより、得られるポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物の耐油性、耐磨耗性、高温物性例えば高温での引張特性等を飛躍的に向上させることができる。

30

【 0 1 0 5 】

(C) 石油樹脂

本発明のポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物においては、必要に応じて、(C) 石油樹脂成分を加えることができる。成分 (C) は、ポリアセタール樹脂との熱融着性を特異的に向上させる働きをする。

成分 (C) は、石油精製工業、石油化学工業の各種工程で得られる樹脂状物、又は、それらの工程、特にナフサの分解工程にて得られる不飽和炭化水素を原料として共重合して得られる石油樹脂であって、例えば、石油類のスチームクラッキングで副生する C₅ 留分を主に原料とする脂肪族系石油樹脂、C₉ 留分を主原料とする芳香族系石油樹脂、両者を共重合する C₅ C₉ 共重合樹脂、シクロペンタジエン系化合物を主原料とする脂環族系石油樹脂、それらの共重合系石油樹脂、及びそれらの水素添加物である水添石油樹脂が挙げられる。水添石油樹脂は、上記石油樹脂を公知の方法によって水素化することにより得られ、例えば水素化脂肪族系石油樹脂、水素化芳香族系石油樹脂、水素化共重合系石油樹脂及び水素化脂環族系石油樹脂、及び水素化テルペン系樹脂等が挙げられる。

40

本発明で用いる石油樹脂は、これらの中でも水添石油樹脂が好ましく、特にシクロペンタジエン系化合物とスチレン等の芳香族ビニル系化合物とを共重合した石油樹脂を水素添加したものが好ましい。

50

【0106】

成分(C)の配合量は、配合する場合は、成分(A)100重量部に対して、10～500重量部、好ましくは50～300重量部の量である。10重量部未満では添加効果が認められず、500重量部を超えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性と成形性が低下する。石油樹脂を配合することにより、得られるポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物とポリアセタール樹脂との熱融着性を飛躍的に向上させることができる。

【0107】

2. 熱可塑性エラストマー組成物、ポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物の製造

(1) 熱可塑性エラストマー組成物の製造

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

溶融混練の方法は、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、溶融混練の温度は、好ましくは160～220である。

【0108】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物は、ウレタン系エラストマーとの相溶性が良好で、極性基を有する樹脂の柔軟性、押出成形性、射出成形性等を耐熱性の低下、耐油性の低下及び低分子量物のブリードを伴わないで熱可塑性樹脂組成物を形成することができる。

【0109】

(2) ポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物の製造

本発明のポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物は、上記成分(A)、(B)、又は必要に応じて成分(C)、(D)、更に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を加えて各成分を同時にあるいは任意の順に加えて溶融混練することにより製造することができる。

溶融混練の方法は、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、溶融混練の温度は、好ましくは170～200である。

【0110】

3. 複合成形体

本発明で用いるポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物は、柔軟性、耐熱変形性、成形加工性、耐油性、耐磨耗性等に優れ、ポリアセタール樹脂(POM)との熱融着性に優れるため、該熱可塑性樹脂組成物からの成形体とPOMの成形体とを熱融着することにより容易に複合成形体を成形することができる。

【0111】

本発明の複合成形体で用いるPOMは、アセタール単重合体とアセタール共重合体とが含まれる。アセタール単重合体とは、オキシメチレン単位(CH_2O)の繰り返しよりなる重合体であり、ホルムアルデヒド、トリオキサンを単重合させることによって得られる。アセタール共重合体とは、オキシメチレン単位よりなる連鎖中に、オキシアルキレン単位がランダムに挿入された構造を有する重合体である。ポリアセタール共重合体中のオキシアルキレン単位の挿入率は、オキシメチレン単位100モルに対して0.05～50モルが好ましく、より好ましくは0.1～20モルである。オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシトリメチレン単位、

10

20

30

40

50

オキシテトラメチレン単位、オキシブチレン単位、オキシフェニルエチレン単位等が挙げられる。これらのオキシエチレン単位の中でも、ポリアセタール組成物の性能を高めるのに好適な成分は、オキシメチレン単位及びオキシテトラメチレン単位の組み合わせである。

また、オキシメチレン基以外の他の単位との共重合においては、コポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーのいずれでもよく、又、線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよく、さらに、その末端も特に限定されず、その重合度、分岐、架橋度に関しても特に制限はなく、熔融成形加工性を有するものであればよい。さらに、側鎖にニトリル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミド基等の官能基を有する変性ポリアセタール共重合体等であってもよい。また、環状エーテルや環状ホルマール由来の構造を含んでいても良い。

【0112】

熱可塑性樹脂組成物からの具体的な成形体としては、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、ガスカート、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、ガスカート、パッキング、キャスト、グロメット、ローラーカップリンググリップ、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、ベングリップ、自転車グリップ、歯ブラシグリップ等のグリップ材、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。

【0113】

複合成形体の特に好ましい具体的な製品としては、例えば、シフトノブグリップ、ドアグリップ、電動ノコグリップ等が挙げられる。

【実施例】

【0114】

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。

【0115】

(試験方法)

(1) 共役ジエンブロック部分の水素添加率の測定：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¹H-NMR測定を行った。

(2) 比重：JIS K 7112に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを用いて測定を行なった。

(3) 硬度：JIS K 6253に準拠し、デュロメータ硬さ・タイプAにて測定した。試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。

(4) 引張強さ：JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm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500mm/分とした。(室温及び120℃で測定)

(5) 100%応力：JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm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500mm/分とした。

(6) 破断伸び：JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm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500mm/分とした。

(7) 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、

10

20

30

40

50

3号ダンベル型試験片に打ち抜いて使用した。IRM#903号油を使用し、120 × 72時間の重量変化を測定した。

(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/cm²、保圧圧力400kg/cm²、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

【0116】

(11) 熱融着性：図1～3に示す試験片1を用い、180度剥離強度試験により剥離強度で表した。

図1～3において、長さ150mm、巾25mm、厚さ4mmのポリアセタール樹脂(POM)製樹脂板3を下記の射出条件で射出成形にて作成した。樹脂板作成に使用した樹脂は次のとおりである。(樹脂板の射出条件は、使用した樹脂メーカーの推奨射出条件に準拠した。)

射出成形機：日精樹脂工業社製FS-120

成形温度：200～260

金型温度：20～50

射出速度：40～90mm/秒

射出圧力：1000～1700kg/cm²

保圧圧力：400～600kg/cm²

射出時間：4～10秒

冷却時間：30～60秒

【0117】

上記で得られたPOM製樹脂板3の一部に紙4を両面テープで貼り付け、金型内にインサートした後、熱可塑性樹脂組成物を下記条件で射出して、POM製樹脂板3と熱可塑性樹脂組成物板2がAの箇所で熱接着した試験片を作成した。

【0118】

射出成形機：日精樹脂工業社製FS-120

成形温度：200、又は、240

射出温度：40

射出速度：55mm/秒

射出圧力：1400kg/cm²

保圧圧力：0kg/cm²

射出時間：6秒

冷却時間：45秒

【0119】

次に、得られた試験片について、図3のように熱可塑性樹脂組成物板2を折り曲げて2及び3の両端をそれぞれ矢印の方向に引張ることにより、180度剥離強さを測定した。

【0120】

10

20

30

40

50

(実施例及び比較例において用いた試料)

(1) ポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物の構成成分

(A) 熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

(a-1) 高水添率水添ブロック共重合体：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

(a-2) 低水添率水添ブロック共重合体：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%)

(a-3) 無水マレイン酸変性スチレン系ブロック共重合体(変性SEBS)：タフテックM1913 (旭化成株式会社製) 比重：0.92、硬さ：84A、引張強さ：22MPa、伸び：600%

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

(c) 有機過酸化剤(Peroxide)：パーヘキサTMH(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; 日本油脂株式会社製)

(d) 官能基を有する、ジエンから誘導される繰り返し単位を含む(共)重合体：末端水酸基含有液状ポリブタジエンR-45HT (出光石油化学株式会社製)、官能基として水酸基(0.83mol/kg)と共重合反応性不飽和二重結合(1,4結合：80%)を含有、数平均分子量2800

(e) 不飽和グリシジル化合物：グリシジルメタクリレート(GMA) (日本油脂株式会社製)

(f) 不飽和カルボン酸：無水マレイン酸(MAH) (日本油脂株式会社製)

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

(h) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂(PP)：PP-BC8 (ポリプロピレン; 日本ポリケム株式会社製)、結晶化度：Tm166、Hm; 82mJ/mg、MFR; 1.8g/10分

(i) エチレン-ブテン共重合体ゴム(EBR)：エスプレンN0441 (住友化学工業株式会社製)

(j) 炭酸カルシウム(CaCO₃)：NS400 (三共精粉株式会社製)

(k) 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：HP2215 (チバスペシャリティケミカルズ製)

(B) ポリウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)：パンデックスT-5000V (DICバイエル株式会社製)、比重：1.19、硬さ：81A

(B) 成分の比較成分として次の成分を用いた。

比較成分(1)：ポリエステル系熱可塑性エラストマー(COPE)：ハイトレル4057 (東レ・デュポン社製) 比重：1.15、硬さ：40D

比較成分(2)：ポリアミド系熱可塑性エラストマー(COPA)：ペバックス5533 SN01 (アトフィナ・ジャパン社製) 比重：1.01、硬さ：55D

(C) 石油樹脂：アイマーブP-140 (出光石油化学株式会社製)、比重：1.03、軟化点：140

(2) 複合成形体用樹脂：ポリアセタール樹脂(POM)：ジュラコンM-90 (ポリプラスチックス株式会社製) 比重：1.41、曲げ弾性率：2650MPa

【0121】

(熱可塑性エラストマー組成物製造例1~10)

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、熱可塑性エラストマー組成物(E-1~E-10)を得、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

10

20

30

40

50

を作成し、夫々の試験に供した。物性を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

		熱可塑性エラストマー組成物											
		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12
組成物量	成分(a-1) SEPS	重量部	70	70	97	3	70	70	70	70	70	50	0
	成分(a-2) SBBS	重量部	30	30	3	97	30	30	30	30	30	0	0
	成分(a-3) 変性SEBS	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	100
	成分(b) PW90	重量部	70	50	70	70	0	350	70	70	70	70	70
	成分(c) Peroxide	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	3.5	0.1	0	0
	成分(d) R-45HT	重量部	15	15	15	15	15	15	15	15	0	100	0
	成分(e) GMA	重量部	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分(f) MAH	重量部	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分(g) TMPT	重量部	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
	成分(h) PP	重量部	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分(i) EBR	重量部	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	成分(j) CaCO ₃	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0
	成分(k) Antioxidant	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
比重	—	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94	0.91	0.93	0.93	0.93	0.93	0.91	
硬度	—	30	58	28	40	68	3	25	46	35	26	43	
引張り強さ(室温)	MPa	3.6	7.8	0.9	2.1	6.8	0.9	5.2	3.6	4.1	2.8	4.3	
100%応力	MPa	1.3	2.3	—	0.6	1.9	0.7	0.7	—	1.4	1.2	1.1	
破断伸び	%	560	480	80	380	480	430	720	70	550	500	420	
													350

【 0 1 2 3 】

表 1 において、E - 1 ~ E - 4 は、本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物である

10

20

30

40

50

。引張強さ、100%応力、破断伸びで優れた値を示した。

一方、E-5及びE-6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)が少な過ぎると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬さが硬くなりすぎ、成分(b)が多過ぎると、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。

E-7及びE-8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)が少な過ぎると、架橋を十分に達成できず、得られる熱可塑性エラストマー組成物の製造性やペレット形状が悪化する。成分(c)が多過ぎても機械特性が低下し、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性やペレット形状が悪くなる。

10

E-9及びE-10は、成分(d)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(d)が少な過ぎると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の製造性が悪化する。成分(d)が多過ぎると、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。

【0124】

(実施例1~4)

表1の熱可塑性エラストマー組成物(E-1~E-4)、ウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)と石油樹脂とを表2に示す割合でブレンドし、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度220、スクリュウ回転数350rpmで熔融混練をして、ポリ

アセタル樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物を得、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。なお、実施例1は参考例である。

20

【0125】

(比較例1~2)

TPU単独の場合及び石油樹脂単独の場合について、実施例と同様に評価を行った。結果を表2に示す。

【0126】

(比較例3~8)

熱可塑性エラストマー組成物として、E-5~E-10を用いる以外は、実施例2と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得、その評価を行った。その結果を表2に示す。

30

【0127】

(比較例9~10)

成分(B)として、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーを用いる以外は実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得、その評価を行った。その結果を表2に示す。

【0128】

(比較例11~12)

熱可塑性エラストマー組成物として、E-11~E-12を用いる以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得、その評価を行った。その結果を表2に示す。

40

【0129】

【表 2】

熱可塑性樹脂組成物	実施例				比較例											
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	種類	E-1	E-2	E-3	E-4	—	—	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-1	E-11	E-12
(A)熱可塑性エラストマー組成物	重量%	30	10	20	30	—	—	10	10	10	10	10	10	30	30	30
(B)ウレタン系熱可塑性エラストマー	重量%	70 (233)	70 (700)	60 (300)	50 (167)	100	—	70 (700)	70 (700)	70 (700)	70 (700)	70 (700)	70 (700)	—	70	70
比較成分(1)COPE	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—
比較成分(2)COPA	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(C)石油樹脂	重量%	0 (0)	20 (200)	20 (100)	20 (67)	0	100	20 (200)	20 (200)	20 (200)	20 (200)	20 (200)	20 (200)	0	0	0
硬度	A	77	76	58	43	81	93	79	58	68	81	77	71	81	86	79
引張り強さ(室温)	MPa	16.2	15.6	4.5	3.2	35	—	28.5	3.1	10	2.8	8.6	9.5	15.3	22.5	10.8
引張り強さ(120℃)	MPa	3.4	3.0	1.3	0.7	4.1	—	3.5	0	0	0.5	0	0.3	8.7	10.3	2.8
100%応力	MPa	3.7	3.6	2.2	1.3	4.9	—	4.1	0.3	1.9	2.3	1.6	2.1	3.8	6.5	4.8
破断伸び	%	760	740	480	480	530	—	560	280	310	145	340	560	420	350	430
体積変化率	%	65	78	86	115	20	—	83	240	250	35	95	74	35	15	58
射出成形性	—	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○
押出成形性	—	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
耐ブリード性	—	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
熱融着性	MPa	2.2	2.7	2.5	1.7	0.8	—	1.2 剥離	0.1	0.1	1.5	0.1	1.6	0.1	0.5	0.8

(B)成分、(C)成分の括弧内の値は、(A)成分100重量部に対する重量部の値

表2より明らかなように、実施例1～4は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物とTPU、石油樹脂とのポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物である。本発明で得られるポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物は、TPU、石油樹脂との相溶性に優れ、TPU単独(比較例1)、石油樹脂単独(比較例2)の場合に比べ、柔軟性、機械特性、耐油性、成形性、耐ブリード性のバランスに優れ、さらに、POMとの熱融着性に優れている。

一方、成分(b)の配合量が下限未満の熱可塑性エラストマー組成物(E-5)を用いると、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が低下し、成形性が悪化する。成分(b)の配合量が上限を超える熱可塑性エラストマー組成物(E-6)を用いると、熱可塑性樹脂組成物にブリードが生じやすくなり、ポリアセタール樹脂との熱融着性も低下する(比較例3、4)。

成分(c)の配合量が下限未満の熱可塑性エラストマー組成物(E-7)を用いると、架橋を十分達成できず、官能基の導入が不十分になることから得られる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の相溶性悪化に起因する成形性の悪化がおり、ポリアセタール樹脂との熱融着性も低下する。成分(c)の配合量が上限を超える熱可塑性エラストマー組成物(E-8)を用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマーからなる熱可塑性樹脂組成物の成形性が悪くなる(比較例5、6)。

成分(d)の配合量が下限未満の熱可塑性エラストマー組成物(E-9)を用いた熱可塑性樹脂組成物においては、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。成分(d)の配合が上限を超える熱可塑性エラストマー組成物(E-10)を用いると、得られる熱可塑性樹脂組成物においても軟化剤のブリードアウト、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じやすくなりポリアセタール樹脂との熱融着性も低下する(比較例7、8)。

また、ウレタン系熱可塑性エラストマーの代わりにポリエステル系熱可塑性エラストマー及びポリアミド系熱可塑性エラストマーを使用した熱可塑性樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂との熱融着性に劣る(比較例9、10)。

さらに、酸変性SEBSを使用した熱可塑性エラストマー組成物(E-11、E-120)を用いると、ポリアセタール樹脂との熱融着性に劣った(比較例11、12)。

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明は、耐熱変形性、成形加工性、耐ブリード性、ウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)との相溶性に優れる熱可塑性エラストマー組成物とウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)と、必要に応じて石油樹脂とのポリアセタール樹脂との複合成形用熱可塑性樹脂組成物であるので、柔軟性に富み、耐熱変形性、成形加工性、耐ブリード性に優れ、かつポリアセタール樹脂(POM)との熱融着性に優れるため、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。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】剥離強度を測定するための試験片の正面図である。

【図2】剥離強度を測定するための試験片の断面図である。

【図3】剥離強度を測定するための測定方法を説明する図である。

【符号の説明】

【0133】

- 1 試験片
- 2 熱可塑性エラストマー組成物製板
- 3 ポリアセタール樹脂製板
- 4 紙
- A 熱融着部分

10

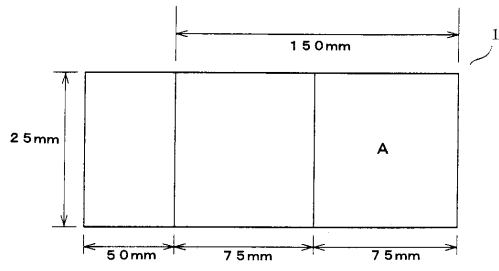
20

30

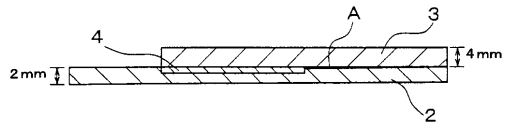
40

50

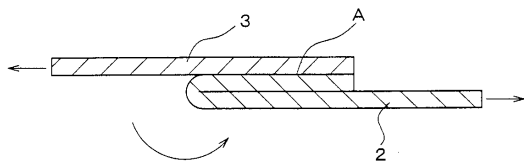
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I
<i>C 0 8 L 15/00</i>	<i>(2006.01)</i>		C 0 8 L 15/00
<i>B 3 2 B 25/00</i>	<i>(2006.01)</i>		B 3 2 B 25/00
<i>B 3 2 B 27/00</i>	<i>(2006.01)</i>		B 3 2 B 27/00
<i>B 2 9 C 65/02</i>	<i>(2006.01)</i>		B 2 9 C 65/02

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

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 5 3 / 0 2 , C 0 8 J 5 / 1 2