

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
W O 2012/005270 A 1

(51) 国際特許分類：

C08L 53/02 (2006.01)	C09 J 109/06 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01)	C09J 123/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)	C09 J 125/10 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)	C09J 129/14 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)	C09J 153/02 (2006.01)
C09J11/06 (2006.01)	

(21) 国際出願番号： PCT/JP20 11/065404

(22) 国際出願日： 2011 年 7 月 5 日 (05.07.2011)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2010-157206 2010 年 7 月 9 日 (09.07.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について)：株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 Okayama (JP)-

(72) 発明者：および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)：南出 麻子 (MINAMIDE, Asako) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 増田 未起男 (MASUDA, Mikio) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人：大谷 保 (OHTAM, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称：熱可塑性重合体組成物および成形品

(571) Abstract: Disclosed is a thermoplastic polymer composition having excellent flexibility, mechanical characteristics, and moldability, and even without carrying out primer processing or the like, can adhere to ceramics, metals, and synthetic resins even by means of thermal processing at a low temperature (for example, 190 °C). Further disclosed is a molded article obtained using said thermoplastic polymer composition. Specifically, the thermoplastic polymer composition contains 1-100 masses of a polyvinyl acetal resin (B), 5-100 masses of a polar-group-containing olefin-based copolymer (C), and 0.1-100 masses of a softening agent (D) for every 100 masses of a block copolymer —having a polymer block containing an aromatic vinyl compound unit and a polymer block containing a conjugate diene compound unit —or a thermoplastic elastomer that is the hydrogenation product thereof (A).

(57) 要約：柔軟性、力学特性、成形加工性に優れ、かつ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属または合成樹脂へ低温 (例えば 190 °C 以下) での加熱処理によっても接着できる熱可塑性重合体組成物、および該熱可塑性重合体組成物を用いてなる成形品を提供する。具体的には、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂 (B) 1-100 質量部、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) 5-100 質量部および軟化剤 (D) 0.1-300 質量部とを含有する熱可塑性重合体組成物を提供する。

WO 2012/005270 A1

明 細 書

発 明 の 名 称 : 熱 可 塑 性 重 合 体 組 成 物 お よ び 成 形 品

技 術 分 野

- [0001] 本発明は、柔軟性、力学特性、成形加工性に優れ、かつ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属または合成樹脂と低温で接着することができる熱可塑性重合体組成物、および該熱可塑性重合体組成物を用いてなる成形品に関する。

背 景 技 術

- [0002] 家電製品、電子部品、機械部品、自動車部品などの様々な用途で、耐久性、耐熱性および機械強度に優れたセラミックス、金属、合成樹脂が幅広く使用されている。これらの部材は、用途、部品構成および使用方法などにより、他の構造部材への固定のためや、衝撃吸収、破損防止またはシーリングなどの目的のため、柔軟性に優れたエラストマー部材を接着または複合化して使用する場合がある。
- [0003] このようなエラストマー部材として、柔軟性および力学特性、さらには成形加工性に優れるスチレン系熱可塑性エラストマーが好適に用いられることがある。ここで、スチレン系熱可塑性エラストマーとは、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックと共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物を指す。しかしながら、スチレン系熱可塑性エラストマーは極性が低い材料であるため、セラミックス、金属などに対する接着力が十分でなく、そのままでは熔融接着が困難であるという問題点を有する。そのため、セラミックスや金属とスチレン系熱可塑性エラストマーを接着させるために、接着剤を塗布したり、あらかじめセラミックス、金属、合成樹脂の表面をプライマー処理したりする方法が開示されている（特許文献 1～6 参照）。
- [0004] ところが、特許文献 1～6 に開示された方法は、工程が煩雑であるばかりでなく、生産性も低くなり、製造コストが高くなるという問題がある。

このような問題に対し、セラミックス、金属および合成樹脂に対して優れた接着性を有する、スチレン系熱可塑性エラストマーとポリビニルアセタールを含む熱可塑性重合体組成物が開示されている（特許文献7参照）。この熱可塑性重合体組成物は、接着剤を塗布したり、プライマー処理したりすることなく、加熱処理のみによってセラミックス、金属および合成樹脂に接着させることが可能である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006_291019号公報
特許文献2：特開2006_206715号公報
特許文献3：特開昭63—25005号公報
特許文献4：特開平9—156035号公報
特許文献5：特開2009_227844号公報
特許文献6：特開2010-1364号公報
特許文献7：国際公開第2009/081877号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献7に開示された熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性、成形加工性および接着性に優れるものの、セラミックス、金属または合成樹脂に接着してなる成形品の製造工程において、200℃以上（特にセラミックスや金属を接着する場合には240℃以上）の高温で加熱処理してから接着している。ここで、本発明者らの詳細な検討によると、特許文献7に開示された熱可塑性重合体組成物は、180℃以下の温度では十分な接着力を有さないことが判明した。ところで、射出成形機や押出機内では、該熱可塑性重合体組成物は200℃以上で加熱溶融されても、吐出されると直ちにその表面温度は200℃以下に冷却されてしまうため、接着力が低下する恐れがあった。そのため、既存の射出成形機や押し出し機に別途ヒータ

—を設置し、吐出後も樹脂の温度を200℃以上に保持する必要があった。
また、そもそも200℃以上の高温では多くの合成樹脂部材が溶融・変形するため、同時に加熱される接着部分周辺の合成樹脂部材が破壊されたりするという問題があった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、柔軟性、力学特性、成形加工性に優れ、かつ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属および合成樹脂を低温（例えば190℃以下）での加熱処理によっても接着できる熱可塑性重合体組成物、および該熱可塑性重合体組成物を用いてなる成形品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（A）とポリビニルアセタール樹脂（B）に、さらに極性基含有オレフィン系共重合体（C）および軟化剤（D）とをそれぞれ特定配合比で含有する熱可塑性重合体組成物によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記[1]～[13]を提供するものである。

[1] 芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂（B）1～100質量部、極性基含有オレフィン系共重合体（C）5～100質量部および軟化剤（D）0.1～300質量部とを含有する熱可塑性重合体組成物。

[2] 熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、成分（B）を10～70質量部、成分（C）を10～70質量部、成分（D）を1～200質量部含有する、上記[1]に記載の熱可塑性重合体組成物。

[3] ポリビニルアセタール樹脂（B）が、平均重合度100～4,000

のポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものであって、アセタール化度が55～88モル $\%$ である、上記[1]または[2]に記載の熱可塑性重合体組成物。

[4] ポリビニルアセタール樹脂(B)が、ポリビニルプチラールである、上記[1]～[3]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[5] 極性基含有オレフィン系共重合体(C)が、オレフィン系共重合体単量体と極性基含有共重合性単量体とを重合させてなるオレフィン系共重合体である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[6] 極性基含有オレフィン系共重合体(C)の190℃、荷重2.16kg(21.18N)の条件下におけるメルトフローレート(MFR)が0.1～100g/10分である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[7] 極性基含有オレフィン系共重合体(C)のビカット軟化点が40～100℃である、上記[1]～[6]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[8] 極性基含有オレフィン系共重合体(C)の極性基含有共重合性単量体に由来する構造単位の割合が1～99質量 $\%$ である、上記[5]～[7]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[9] 極性基含有オレフィン系共重合体(C)が、オレフィンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体である、上記[5]～[8]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[10] 上記[1]～[9]のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品。

[11] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる、上記[10]に記載の成形品 $\square$ 。

[12] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックスおよび金属から選択される少なくとも1種に接着してなる、上記[11]に記載の成形品。

[1 3] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる、上記 [1 0] に記載の成形品。

発明の効果

[0008] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性および成形加工性に優れ、かつ、190℃以下での加熱処理でも、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着することが可能であり、これらに接着してなる成形品を提供することができる。また、接着するに際して、被着体にプライマー処理などを施す必要性も無い。

したがって、該成形品の製造工程において、射出成形機や押出機から吐出されたこの熱可塑性重合体組成物の表面温度が190℃以下に冷却されても十分な接着が可能であるため、別途ヒーターを設置することなく既存の設備をそのまま使用できる。また、190℃以下では多くの合成樹脂部材が熔融・変形しないため、同時に加熱される接着部分周辺の合成樹脂部材の破壊を回避することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例5で得られたシート断面の原子間力顕微鏡 (A F M) 画像である。

[図2]比較例1で得られたシート断面の原子間力顕微鏡 (A F M) 画像である。

発明を実施するための形態

[0010] [熱可塑性重合体組成物]

本発明の熱可塑性重合体組成物は、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂 (B) 1～100質量部、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) 5～100質量部および軟化剤 (D) 0.1～300質量部とを含有する。

以下、上記成分 (A) ~ (D) について順に説明する。

[001 1] (熱可塑性エラストマー (A))

本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させる、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー (A) (以下、熱可塑性エラストマー (A) と略称する) は、本発明の熱可塑性重合体組成物に柔軟性や、良好な力学特性および成形加工性などを付与するものであり、該組成物中でマトリックスの役割を果たす。

—芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロック—

芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロック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、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックは、これらの芳香族ビニル化合物の1種のみ由来する構造単位からなっているいてもよいし、2種以上に由来する構造単位からなっているいてもよい。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンが好ましい。

[001 2] ここで、本発明において、「芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロック」とは、好ましくは芳香族ビニル化合物単位80質量%以上を含有する重合体ブロック、より好ましくは芳香族ビニル化合物単位90質量%以上を含有する重合体ブロック、さらに好ましくは芳香族ビニル化合物単位95質量%以上(いずれも、原料の仕込み量換算の値である)を含有する重合体ブロックである。芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物単位のみを有しているてもよいが、本発明の効果を損なわない限り、芳香族ビニル化合物単位と共に、他の共重合性単量体単位を有しているてもよい。

他の共重合性単量体としては、例えば、１－ブテン、ペンテン、ヘキセン、１，３－ブタジエン（以下、単にブタジエンと称することがある。）、イソプレン、メチルビニルエーテルなどが挙げられる。他の共重合性単量体単位を有する場合、その割合は、芳香族ビニル化合物単位および他の共重合性単量体単位の合計量に対して、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下である。

[0013] ー共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックー

共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックを構成する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、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、ブタジエン、イソプレンが好ましい。

共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックは、これらの共役ジエン化合物の１種のみ由来する構造単位からなっているいてもよいし、２種以上に由来する構造単位からなっているいてもよい。特に、ブタジエンまたはイソプレンに由来する構造単位、またはブタジエンおよびイソプレンに由来する構造単位からなっていることが好ましい。

[0014] 共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックを構成する共役ジエンの結合形態は特に制限されない。例えば、ブタジエンの場合には、１，２－結合、１，４－結合を、イソプレンの場合には、１，２－結合、３，４－結合、１，４－結合をとることができる。そのうちでも、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックがブタジエンからなる場合、イソプレンからなる場合、またはブタジエンとイソプレンの両方からなる場合は、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックにおける１，４－結合量の合計が１～９９モル％であることが好ましく、６０～９８モル％であることがより好ましく、８０～９８モル％であることがより好ましく、９０～９８モル％であることがさらに好ましい。

なお、１，４－結合量は、 ^1H －ＮＭＲ測定によって算出できる。

[0015] 本発明において「共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロック」とは

、好ましくは共役ジエン化合物単位 80 モル % 以上を含有する重合体ブロック、より好ましくは共役ジエン化合物単位 90 モル % 以上を含有する重合体ブロック、さらに好ましくは共役ジエン化合物単位 95 モル % 以上 (いずれも、原料の仕込み量換算の値である) を含有する重合体ブロックである。共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックは、共役ジエン化合物単位のみを有していてもよいが、本発明の妨げにならない限り、共役ジエン化合物単位と共に、他の共重合性単量体単位を有していてもよい。

他の共重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンなどが挙げられる。他の共重合性単量体単位を有する場合、その割合は、共役ジエン化合物単位および他の共重合性単量体単位の合計量に対して、好ましくは 20 質量 % 以下、より好ましくは 10 質量 % 以下、さらに好ましくは 5 質量 % 以下である。

[001 6] 熱可塑性エラストマー (A) における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックとの結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはこれらの 2 つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであつてもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

直鎖状の結合形態の例としては、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックを a で、共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックを b で表したとき、 $a-b$ で表されるジブロック共重合体、 $a-d-a$ または $d-a-b$ で表されるトリブロック共重合体、 $a-b-a-b$ で表されるテトラブロック共重合体、 $a-b-a-b-a$ または $b-a-b-a-b$ で表されるペンタブロック共重合体、 $(a-b)_nX$ 型共重合体 (X はカップリング残基を表し、n は 2 以上の整数を表す)、およびこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、トリブロック共重合体が好ましく、 $a-b-a$ で表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

[001 7] 熱可塑性エラストマー (A) は、耐熱性および耐候性を向上させる観点から、共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックの一部または全部が水素添

カ口 (以下、「水添」と略称することがある) されていることが好ましい。その際の共役ジェン化合物を含有する重合体ブロックの水添率は、好ましくは 80% 以上、より好ましくは 90% 以上である。ここで、本明細書において、水添率は、水素添加反応前後のブロック共重合体のヨウ素価を測定して得られる値である。

[001 8] 熱可塑性エラストマー (A) における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量は、その柔軟性、力学特性の観点から、熱可塑性エラストマー (A) 全体に対して、好ましくは 5 ~ 75 質量%、より好ましくは 10 ~ 60 質量%、さらに好ましくは 15 ~ 40 質量% である。

また、熱可塑性エラストマー (A) の重量平均分子量は、その力学特性、成形加工性の観点から、好ましくは 30,000 ~ 300,000、より好ましくは 50,000 ~ 200,000 である。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

熱可塑性エラストマー (A) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、重量平均分子量 50,000 ~ 150,000 の中分子量品と、150,000 ~ 300,000 の高分子量品との 2 種を組み合わせると、力学特性、成形加工性、接着性のバランスをより取り易くなるため好ましい。前記同様の理由で、2 種を組み合わせる場合、前記中分子量品 / 前記高分子量品 (質量比) が、好ましくは 10 / 90 ~ 90 / 10、より好ましくは 20 / 80 ~ 75 / 25、さらに好ましくは 20 / 80 ~ 55 / 45 である。

[001 9] (熱可塑性エラストマー (A) の製造方法)

熱可塑性エラストマー (A) の製造方法としては、特に限定されないが、例えばアニオン重合法により製造することができる。具体的には、

(i) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、前記共役ジェン化合物、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法 ;

(i i) アルキル リチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族 ビニル化合物、前記共役 ジエン化合物を逐次重合させ、次いでカップリング剤を加えてカップリングする方法 ;

(i i i) ジリチウム化合物を開始剤として用い、前記共役 ジエン化合物、次いで前記芳香族 ビニル化合物を逐次重合させる方法などが挙げられる。

[0020] 前記 (i) および (i i) 中のアルキル リチウム化合物としては、例えばメチル リチウム、エチル リチウム、 η -ブチル リチウム、sec-ブチル リチウム、tert-ブチル リチウム、ペンチル リチウムなどが挙げられる。前記 (i i) 中のカップリング剤としては、例えばジクロロメタン、ジプロモメタン、ジクロロエタン、ジプロモエタン、ジプロモベンゼンなどが挙げられる。また、前記 (i i i) 中のジリチウム化合物としては、例えばナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

[0021] これらのアルキル リチウム化合物、ジリチウム化合物などの開始剤やカップリング剤の使用量は、目標とする熱可塑性エラストマー (A) の重量平均分子量により決定されるが、アニオン重合法に用いる芳香族 ビニル化合物および共役 ジエン化合物の合計 100 質量部に対して、通常、アルキル リチウム化合物、ジリチウム化合物などの開始剤は、いずれも 0.01~0.2 質量部用いられる。また、(i i) においては、アニオン重合法に用いる芳香族 ビニル化合物および共役 ジエン化合物の合計 100 質量部に対して、通常、カップリング剤は、0.001~0.8 質量部用いられる。

なお、上記のアニオン重合は、溶媒の存在下で行なうのが好ましい。溶媒としては、開始剤に対して不活性で、重合に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限はなく、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの飽和脂肪族炭化水素 ; トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。また、重合は、上記したいずれの方法による場合も、通常、0~80℃で0.5~50時間行なうのが好ましい。

[0022] 上記アニオン重合の際、有機ルイス塩基を添加することによって、熱可塑性エラストマー (A) の 1,2-結合量および 3,4-結合量を増やすこと

もできる。

該有機ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチルなどのエステル；トリエチルアミン、N，N，N'，N'—テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、N—メチルモルホリンなどのアミン；ピリジンなどの含窒素複素環式芳香族化合物；ジメチルアセトアミドなどのアミド；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサンなどのエーテル；エチレンジリコールジメチルエーテル、ジエチレンジリコールジメチルエーテルなどのダリコールエーテル；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンなどが挙げられる。

[0023] 上記方法により重合を行なった後、反応液に含まれるブロック共重合体を、メタノールなどの該ブロック共重合体の貧溶媒に注いで凝固させるか、または反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥させることにより、未水添の熱可塑性エラストマー（A）を単離することができる。

さらに、上記で得られた未水添の熱可塑性エラストマー（A）を水素添加反応に付すことによって、水添された熱可塑性エラストマー（A）を製造することができる。水素添加反応は、反応および水素添加触媒に対して不活性な溶媒に上記で得られた未水添の熱可塑性エラストマー（A）を溶解させるか、または、未水添の熱可塑性エラストマー（A）を前記の反応液から単離せずにそのまま用い、水素添加触媒の存在下、水素と反応させることにより行うことができる。

水素添加触媒としては、例えばラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの担体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物などとの組み合わせからなるチーダラー系触媒；メタロセン系触媒などが挙げられる。

水素添加反応は、通常、水素圧力0.1～20MPa、反応温度20～250℃、反応時間0.1～100時間の条件で行なうことができる。この方

法による場合、水素添加反応液をメタノールなどの貧溶媒に注いで凝固させるか、または水素添加反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥させることにより、水添された熱可塑性エラストマー（A）を単離することができる。

[0024] また、熱可塑性エラストマー（A）として、本発明の熱可塑性重合体組成物の接着性などの特性を改良するために、熱可塑性ポリウレタンブロックを有する熱可塑性エラストマーを用いてもよい。熱可塑性ポリウレタンブロックを有する熱可塑性エラストマーは、例えば、熱可塑性ポリウレタンエラストマーと、末端に水酸基を含有する芳香族ビニル化合物重合体ブロックと共役ジェン重合体ブロックとを有する熱可塑性エラストマーとを熔融条件下に混練して反応させ、それにより得られる反応生成物から公知の方法で抽出・回収することにより得ることができる。該熱可塑性ポリウレタンとしては、ポリエステル系ポリウレタンが好ましく、脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするポリエステル系ポリウレタンがより好ましい。該熱可塑性ポリウレタンとしては、株式会社クラレ製の「クラミロン（登録商標）」シリーズを用いることができる。

両者の混合割合は、質量比で、熔融混練前の熱可塑性エラストマー（A） / 熱可塑性ポリウレタン = 20 / 80 ~ 80 / 20 が好ましく、30 Z 70 ~ 70 / 30 がより好ましく、40 / 60 ~ 60 / 40 がさらに好ましい。

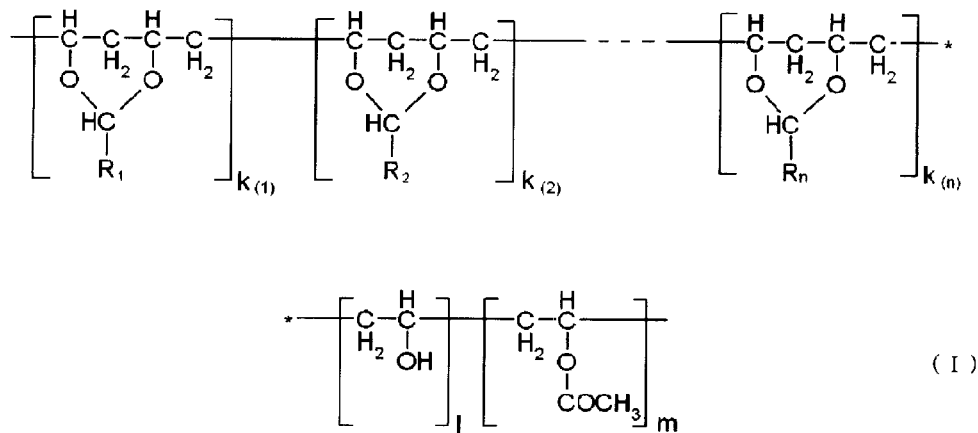
[0025] （ポリビニルアセタール樹脂（B））

本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させるポリビニルアセタール樹脂（B）は、本発明の熱可塑性重合体組成物に接着性を付与するものであり、通常、組成物中にて島状に分散している。該ポリビニルアセタール樹脂（B）が存在することによって、セラミックス、金属または合成樹脂などの被着体の表面にプライマー処理を施さなくても良好に接着することができる。

該ポリビニルアセタール樹脂（B）は、通常、下記式（I）に表される繰り返し単位を有する樹脂である。

[0026]

[化 1]



[0027] 上記式 (I) 中、 n は、アセタール化反応に用いたアルデヒドの種類の数
を表す。 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ は、アセタール化反応に用いたアルデヒドの
アルキル残基または水素原子を表し、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ は、それぞれ []
で表す構成単位の割合 (モル比) を表す。また、 l は、ビニルアルコー
ル単位の割合 (モル比)、 m は、ビニルアセテート単位の割合 (モル比) を
表す。

ただし、 $k_{(1)} + k_{(2)} + \cdots + k_{(n)} + l + m = 1$ であり、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ 、 l 及び m は、いずれかがゼロであってもよい。

各繰返し単位は、特に上記配列順序によって制限されず、ランダムに配列
されていてもよいし、ブロック状に配列されていてもよいし、テーパー状に
配列されていてもよい。

[0028] (ポリビニルアセタール樹脂 (B) の製造方法)

ポリビニルアセタール樹脂 (B) は、例えば、ポリビニルアルコールとア
ルデヒドとを反応させることによって得ることができる。

ポリビニルアセタール樹脂 (B) の製造に用いられるポリビニルアルコー
ルは、平均重合度が、通常、好ましくは 1000~4000、より好ましく
は 1000~3000、より好ましくは 1000~2000、さらに好まし
くは 250~2000 である。ポリビニルアルコールの平均重合度が 10
00 以上であれば、ポリビニルアセタール樹脂 (B) の製造が容易となり、ま

た取り扱い性が良好である。また、ポリビニルアルコールの平均重合度が4,000以下であると、熔融混練する際の熔融粘度が高くなり過ぎることがなく、本発明の熱可塑性重合体組成物の製造が容易である。

ここでポリビニルアルコールの平均重合度は、JIS K 6726に準じて測定したものである。具体的には、ポリビニルアルコールを再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度から求めた値である。

[0029] ポリビニルアルコールの製法は特に限定されず、例えば、ポリ酢酸ビニルなどをアルカリ、酸、アンモニア水などによりけん化して製造されたものを用いることができる。また、市販品を用いてもよい。市販品としては、株式会社クラレ製の「クラレポバール」シリーズなどが挙げられる。ポリビニルアルコールは、完全けん化されたものであってもよいが、部分的にけん化されたものであってもよい。けん化度は、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上である。

[0030] また、上記ポリビニルアルコールとしては、エチレンービニルアルコール共重合体や部分けん化エチレンービニルアルコール共重合体などのビニルアルコールと、ビニルアルコールと共重合可能なモノマーとの共重合体を用いることができる。さらに、一部にカルボン酸などが導入された変性ポリビニルアルコールを用いることができる。これらポリビニルアルコールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] ポリビニルアセタール樹脂 (B) の製造に用いられるアルデヒドは特に制限されない。例えば、ホルムアルデヒド (パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド (パラアセトアルデヒドを含む)、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、*n*-オクタナール、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒド、フルフラール、ダリオキサール、ダルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、

β —フエニルプロピオンアルデヒドなどが挙げられる。これらのアルデヒドは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらアルデヒドのうち、製造容易性の観点から、プチルアルデヒドが好ましく、 n —プチルアルデヒドがより好ましい。

[0032] プチルアルデヒドを用いたアセタール化によって得られるポリビニルアセタール樹脂 (B) を、特に、ポリビニルプチラール (PVB) と称する。

本発明では、ポリビニルアセタール樹脂 (B) 中に存在するアセタール単位のうち、プチラール単位の割合 (下式参照) が、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上、さらに好ましくは0.95以上、特に好ましくは、実質的に1である。

すなわち、前記式 (I) に示されるポリビニルアセタール樹脂 (B) の構造式において、Rのみが C_3H_7 であるとき、 $0.8 \leq k_{(1)} / (k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)})$ であるものが好ましい。

[0033] 本発明に用いられるポリビニルアセタール樹脂 (B) のアセタール化度は、好ましくは55～88モル%である。アセタール化度が55モル%以上のポリビニルアセタール樹脂 (B) は、製造コストが低く、入手が容易であり、また熔融加工性が良好である。一方、アセタール化度が88モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (B) は、製造が非常に容易であり、製造に際し、アセタール化反応に長い時間を要しないので経済的である。

ポリビニルアセタール樹脂 (B) のアセタール化度は、より好ましくは60～88モル%であり、さらに好ましくは70～88モル%であり、特に好ましくは75～85モル%である。ポリビニルアセタール樹脂 (B) のアセタール化度が低いほど、ポリビニルアセタール樹脂 (B) が有する水酸基の割合が大きくなり、セラミックス、金属および合成樹脂に対する接着性において有利となるが、上記範囲のアセタール化度とすることで、熱可塑性エラストマー (A) との親和性や相容性が良好となり、熱可塑性重合体組成物の力学特性に優れるとともに、セラミックス、金属および合成樹脂との接着強度が高くなる。

[0034] ポリビニルアセタール樹脂 (B) のアセタール化度 (モル%) は、以下の式で定義される。

$$\text{アセタール化度 (モル\%)} = \frac{\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2}{\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m} \times 100$$

(上記式中、 n 、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\dots$ 、 $k_{(n)}$ 、 l および m は、前記定義の通りである。)

[0035] なお、ポリビニルアセタール樹脂 (B) のアセタール化度は、JIS K 6728 (1977年) に記載の方法に則って求めることができる。すなわち、ビニルアルコール単位の質量割合 (に) およびビニルアセテート単位の質量割合 (m_0) を滴定によって求め、ビニルアセタール単位の質量割合 (k_0) を $k_0 = 1 - \frac{m_0}{86.1}$ に m_0 によって求める。これからビニルアルコール単位のモル割合 l [$l = \frac{(に/44.1)}{(l_0/44.1 + m_0/86.1 + 2k_0/Mw(\text{アセタール}))}$] およびビニルアセテート単位のモル割合 m [$m = \frac{m_0/86.1}{(に/44.1 + m_0/86.1 + k_0/Mw(\text{アセタール}))}$] を計算し、 $k = 1 - l - m$ の計算式によりビニルアセタール単位のモル割合 ($k = k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}$) を得る。ここで、 $Mw(\text{アセタール})$ は、ビニルアセタール単位ひとつあたりの分子量であり、例えば、ポリビニルプチラールするとき、 $Mw(\text{アセタール}) = Mw(\text{プチラール}) = 142.2$ である。そして、 $\frac{\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2}{\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m} \times 100$ の計算式によって、アセタール化度 (モル%) を求めることができる。

また、ポリビニルアセタール樹脂 (B) のアセタール化度は、ポリビニルアセタール樹脂 (B) を重水素化ジメチルスルホキシドなどの適切な重水素化溶媒に溶解し、 1H -NMR や ^{13}C -NMR を測定して算出してもよい。

[0036] また、ポリビニルアセタール樹脂 (B) としては、ビニルアルコール単位を好ましくは 17 ~ 45 モル% ($0.17 \leq l \leq 0.45$) 含み、ビニルアセテート単位を好ましくは 0 ~ 5 モル% ($0 \leq m \leq 0.05$)、より好ましくは 0 ~ 3 モル% ($0 \leq m \leq 0.03$) 含む。

[0037] ポリビニルアルコールとアルデヒドとの反応（アセタール化反応）は、公知の方法で行うことができる。例えば、ポリビニルアルコールの水溶液とアルデヒドとを酸触媒の存在下でアセタール化反応させて、ポリビニルアセタール樹脂（B）の粒子を析出させる水媒法；ポリビニルアルコールを有機溶媒中に分散させ、酸触媒の存在下、アルデヒドとアセタール化反応させ、得られた反応混合液に、ポリビニルアセタール樹脂（B）に対して貧溶媒である水などを混合することにより、ポリビニルアセタール樹脂（B）を析出させる溶媒法などが挙げられる。

上記酸触媒は特に限定されず、例えば、酢酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸類；硝酸、硫酸、塩酸などの無機酸類；二酸化炭素などの水溶液にした際に酸性を示す気体；陽イオン交換樹脂や金属酸化物などの固体酸触媒などが挙げられる。

[0038] 前記水媒法や溶媒法などにおいて生成したスラリーは、通常、酸触媒によって酸性を呈している。酸触媒を除去する方法として、前記スラリーの水洗を繰り返し、pHを好ましくは5～9、より好ましくは6～9、さらに好ましくは6～8に調整する方法；前記スラリーに中和剤を添加して、pHを好ましくは5～9、より好ましくは6～9、さらに好ましくは6～8に調整する方法；前記スラリーにアルキレンオキサイド類などを添加する方法などが挙げられる。

pHを調整するために用いられる化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア、アンモニア水溶液などが挙げられる。また、前記アルキレンオキサイド類としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド；エチレングリコールジグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類が挙げられる。

[0039] 次に中和により生成した塩、アルデヒドの反応残渣などを除去する。

除去方法は特に制限されず、脱水と水洗を繰り返すなどの方法が通常用いられる。残渣などが除去された含水状態のポリビニルアセタール樹脂 (B) は、必要に応じて乾燥され、必要に応じてパウダー状、顆粒状あるいはペレット状に加工される。

本発明で用いるポリビニルアセタール樹脂 (B) としては、パウダー状、顆粒状あるいはペレット状に加工される際に、減圧状態で脱気することにより、アルデヒドの反応残渣や水分などを低減したものが好ましい。

[0040] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂 (B) を 1 ~ 100 質量部含有する。ポリビニルアセタール樹脂 (B) が 1 質量部より少ないと、セラミックス、金属および合成樹脂との十分な接着性を得ることが難しい。一方、ポリビニルアセタール樹脂 (B) が 100 質量部より多くなると、十分な接着性は得られるが、熱可塑性重合体組成物が硬くなり、柔軟性・力学特性が発現しにくくなる。ポリビニルアセタール樹脂 (B) の含有量は、熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して、好ましくは 5 質量部以上、より好ましくは 10 質量部以上、さらに好ましくは 20 質量部以上、特に好ましくは 25 質量部以上であり、より好ましくは 70 質量部以下、さらに好ましくは 50 質量部以下、特に好ましくは 45 質量部以下である。これらより、ポリビニルアセタール樹脂 (B) の含有量は、熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 70 質量部、より好ましくは 5 ~ 70 質量部、より好ましくは 10 ~ 70 質量部、より好ましくは 10 ~ 50 質量部、さらに好ましくは 20 ~ 50 質量部、特に好ましくは 25 ~ 45 質量部である。

[0041] (極性基含有オレフィン系共重合体 (C))

本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させる極性基含有オレフィン系共重合体 (C) により、本発明の熱可塑性重合体組成物により良好な成形加工性が付与されるのみならず、本発明の熱可塑性重合体組成物が、190℃以下の加熱処理でもセラミックス、金属または合成樹脂などと良好に接着する

ことが可能となる。

このような効果が得られるのは、必ずしも詳細は明らかではないが、成分 (A) ~ (D) を含有する本発明の熱可塑性重合体組成物において、各成分が図 1 に示すような分散状態にあるためであると考えられる。図 1 では、ポリビニルアセタール樹脂 (B) が組成物の表面に広く分布しており、また、成分 (A) と成分 (C)、そして成分 (B) と成分 (C) との結合力が高く、剥離時に各成分の境界部分で破断が起こらないため、上記本発明特有の効果が発現したものと考えられる。一方、図 2 に示すのは、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) を含有しない、成分 (A)、(B) 及び (D) からなる熱可塑性重合体組成物シート断面の原子間力顕微鏡 (AFM) 画像である。図 2 では、内部において、熱可塑性エラストマー (A) 中に、ポリビニルアセタール樹脂 (B) が島状に存在しているが、表面には疎らにしか存在が認められない。このため、上記本発明特有の効果が発現しないと考えられる。極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の極性基としては、例えば、エステル基、水酸基、アミド基や、塩素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。

極性基含有オレフィン系共重合体 (C) としては、オレフィン系共重合性単量体と極性基含有共重合性単量体からなるオレフィン系共重合体が好ましい。該オレフィン系共重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、シクロヘキセンなどが挙げられる。これらの共重合性単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。これらの中でも、エチレン、プロピレンが好ましく、エチレンがより好ましい。また、極性基含有共重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリルアミドなどが挙げられる。これらの極性基含有共重合性単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。これらの中でも、(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

[0042] 前記の極性基含有共重合性単量体として好ましい (メタ) アクリル酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*—プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*—ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸 *n*—オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル ;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*—プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*—ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *n*—ヘキシル、メタクリル酸イソヘキシル、メタクリル酸 *n*—オクチル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これら (メタ) アクリル酸エステルは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルがより好ましく、190℃以下での加熱処理によって高い接着性を得る観点から、アクリル酸メチルがさらに好ましい。

[0043] 本発明に用いられる極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の重合形態は特に制限されず、ランダム共重合体、ブロック共重合体などを用いることができる。中でも、ランダム共重合体が好ましい。

本発明に用いられる極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が有する極性基は、重合後に後処理されていてもよい。例えば、(メタ) アクリル酸の金属イオンによる中和を行ってアイオノマーとしてもよいし、酢酸ビニルの加水分解などを行なってもよい。

[0044] 本発明に用いられる極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の190℃、荷重2.16kg (21.18N) の条件下におけるメルトフローレート (MFR) は、好ましくは0.1~100g/10分、より好ましくは0.1~70g/10分、より好ましくは0.1~50g/10分、より好ましくは1~30g/10分、さらに好ましくは1~20g/10分、特に好ましくは1~10g/分である。極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の上記

条件下におけるMFRが0.1g/10分以上であれば、190℃以下での加熱処理でも、接着強度が十分に得られる。一方、該MFRが100g/10分以下であれば、入手が容易である上、力学特性が発現し易い。

[0045] 本発明に用いられる極性基含有オレフィン系共重合体 (C) のビカッ卜軟化点は、好ましくは40～100℃、より好ましくは45～95℃、より好ましくは45～75℃、さらに好ましくは45～65℃、特に好ましくは45～55℃である。極性基含有オレフィン系共重合体 (C) のビカッ卜軟化点が40℃以上であれば、熱可塑性重合体組成物の力学物性が良好となる。また、該ビカッ卜軟化点が100℃以下であれば、190℃以下の加熱処理でも接着強度が高くなる。

[0046] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が有する極性基含有構造単位の、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が有する全構造単位に対する割合は、好ましくは1～99質量%、より好ましくは1～50質量%であり、さらに好ましくは1～40質量%、特に好ましくは5～30質量%である。極性基含有構造単位の割合がこの範囲であれば、熱可塑性エラストマー (A) との親和性や相容性と共に、ポリビニルアセタール樹脂 (B) との親和性や相容性が良好であり、熱可塑性重合体組成物の力学特性が良好となり、セラミックス、金属および合成樹脂に対する接着性が高くなり、190℃以下での加熱処理でも接着強度が高くなる。

なお、極性基含有構造単位の割合が少なくなるに伴って、熱可塑性重合体組成物の力学特性が低下する傾向となり、極性基含有構造単位の割合が多くなるに伴って、熱可塑性エラストマー (A) との親和性や相容性が低くなる傾向にある。

[0047] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) を5～100質量部含有する。極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が5質量部より少ないと、セラミックス、金属または合成樹脂を190℃以下での加熱処理によって接着させることが難しい。一方、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が

100質量部より多くなると、十分な接着性は得られるが、熱可塑性重合体組成物が硬くなり、柔軟性および力学特性が発現しにくくなる。極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の含有量は、熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは35質量部以上であり、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下である。

これらより、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の含有量は、熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、好ましくは5～70質量部、より好ましくは10～70質量部、さらに好ましくは20～70質量部、特に好ましくは35～60質量部である。

[0048] (軟化剤 (D))

本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させる軟化剤 (D) としては、例えば、一般にゴム、プラスチックに用いられる軟化剤を使用できる。

例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル ; ジオクチルフタレート、ジプチルフタレートなどのフタル酸誘導体 ; ホワイトオイル、ミネラルオイル、エチレンと α -オレフィンのオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリプテン、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソプレンなどが挙げられる。これらの中でもプロセスオイルが好ましく、パラフィン系プロセスオイルがより好ましい。

また、一般的にポリビニルアセタール樹脂と併せて使用される公知の軟化剤、例えば一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステルなどの有機酸エステル系可塑剤 ; 有機リン酸エステル、有機亜リン酸エステルなどのリン酸系可塑剤なども使用できる。

一塩基性有機酸エステルとしては、例えば、トリエチレングリコール—ジカプロン酸エステル、トリエチレングリコール—2—エチル酪酸エステル、トリエチレングリコール— η —オクチル酸エステル、トリエチレングリコール—2—エチルヘキシル酸エステルなどに代表されるトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールな

どのグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カブロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸などの一塩基性有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが挙げられる。

多塩基性有機エステルとしては、例えばセバシン酸ジブチルエステル、アゼライン酸ジオクチルエステル、アジピン酸ジブチルカルビトールエステルなどに代表されるアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの多塩基性有機酸と直鎖状または分岐状アルコールのエステルなどが挙げられる。

有機リン酸エステルとしては、例えばトリブトキシエチルホスフエート、イソデシルフェニルホスフエート、トリイソプロピルホスフエートなどが挙げられる。

軟化剤（D）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、軟化剤（D）を0.1～300質量部含有する。軟化剤（D）が0.1質量部より少ないと、熱可塑性重合体組成物の柔軟性、成形加工性が低下する。好ましくは1質量部以上であり、より好ましくは10質量部以上であり、さらに好ましくは50質量部以上である。一方、軟化剤（D）が300質量部より多くなると、力学特性、セラミックス、金属および合成樹脂に対する接着性が低下する。より好ましくは200質量部以下である。さらに好ましくは150質量部以下である。

これらより、軟化剤（D）の含有量は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、より好ましくは10～200質量部、さらに好ましくは50～200質量部、特に好ましくは50～150質量部である。

[0050] （その他の任意成分）

本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じてオレフィン系重合体、スチレン系重合体、ポリフエニレンエーテ

ル系樹脂、ポリエチレングリコールなど、他の熱可塑性重合体を含有していてもよい。これらの中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物にオレフィン系重合体を含有させると、その成形加工性、力学特性がさらに向上する。このようなオレフィン系重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、プロピレンとエチレンや１－ブテンなどの他の α -オレフィンとのブロック共重合体やランダム共重合体などの１種または２種以上を使用することができる。

他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１００質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、より好ましくは２０質量部以下、さらに好ましくは１０質量部以下である。

[0051] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて、無機充填材を含有することができる。無機充填材は、本発明の熱可塑性重合体組成物の耐熱性、耐候性などの物性の改良、硬度調整、増量剤としての経済性の改善などに有用である。無機充填材としては、特に制限されず、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレー、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラスバルーン、ガラス繊維などが挙げられる。無機充填材は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

無機充填材を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性重合体組成物の柔軟性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１００質量部以下、より好ましくは７０質量部以下、さらに好ましくは３０質量部以下、特に好ましくは１０質量部以下である。

[0052] また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、さらに粘着付与樹脂を含有することができる。粘着付与樹脂としては、例えばロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、芳香族系石油

樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。

粘着付与樹脂を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性重合体組成物の力学特性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して、好ましくは100 質量部以下、より好ましくは70 質量部以下、さらに好ましくは30 質量部以下、特に好ましくは10 質量部以下である。

[0053] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、さらに、発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて酸化防止剤、滑剤、光安定剤、加工助剤、顔料や色素などの着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料などを含有していてもよい。

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系、リン系、ラクトン系、ヒドロキシル系の酸化防止剤などが挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤を含有させる場合、その含有量は、得られる熱可塑性重合体組成物を熔融混練する際に着色しない範囲であることが好ましく、熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して、好ましくは0.1～5 質量部である。

[0054] 本発明の熱可塑性重合体組成物の調製方法に特に制限はない。

本発明の熱可塑性重合体組成物において用いる前記成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で調製してもよく、通常は熔融混練法が用いられる。熔融混練は、例えば、単軸押出機、2 軸押出機、ニーダー、バッチミキサー、ローラー、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いて行うことができ、通常、好ましくは170～270℃で熔融混練することにより、本発明の熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

[0055] こうして得られた本発明の熱可塑性重合体組成物は、JIS K 6253 のJIS-A 法による硬度 (以下、「A 硬度」と称することがある) が、好ましくは93 以下、より好ましくは30～85、さらに好ましくは40～

75、特に好ましくは40～60である。A硬度が高くなりすぎると、良好な柔軟性、弾性、力学特性が得られにくく、合成樹脂、特に無機充填材（ガラス繊維など）を含有する樹脂、セラミックスおよび金属と優れた接着性を有する熱可塑性重合体組成物としての好適な使用が難しくなる傾向にある。ここで、A硬度は、JIS K 6253に準じて測定した値である。

[0056] [成形品]

本発明はまた、前記した本発明の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品を提供する。

本発明の熱可塑性重合体組成物は成形加工性に優れるので、種々の成形品を製造することができる。成形品は、シートやフィルムであってもよい。

成形方法としては、熱可塑性重合体組成物に対して一般に用いられている各種の成形方法が使用できる。具体的には、射出成形法、押出成形法、プレス成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、流延成形法などの任意の成形法を採用できる。また、フィルム、シートの成形に、一般的な、Tダイ法、カレンダー法、インフレーション法、ベルト法なども採用できる。

[0057] 本発明の好ましい実施態様は、当該熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる成形品であり、さらには、当該熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる成形品である。とくに、セラミックスおよび金属から選択される少なくとも1種に接着してなる成形品が好ましい。成形品における熱可塑性重合体組成物の接着力は、通常、人間の手では剥離し難い程度である、20N/25mm以上が好ましい。20N/25mmを下回ると、抵抗感はあるものの簡単に剥がすことができ、実用性の観点からは十分に接着しているとは言えない。ここで、接着力は、実施例に記載の方法でJIS K 6854—2に準じて測定した値である。

[0058] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性および成形加工性に優れ、かつ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属また

は合成樹脂を 190℃以下での加熱処理によって接着させることができる。
したがって、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも 1 種に接着してなる成形品の製造工程において、射出成形機や押出機から吐出されたこの熱可塑性重合体組成物の表面温度が 190℃以下に冷却されても十分な接着が可能であるため、別途ヒーターを設置することなく既存の設備をそのまま使用できる。また、190℃以下では多くの合成樹脂製部材が溶融・変形しないため、同時に加熱される接着部分周辺の合成樹脂部材の破壊を回避することができる。

[0059] 本発明の成形品に使用し得るセラミックスは、非金属系の無機材料を意味し、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物などが挙げられる。例えば、ガラス、セメント類、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛系セラミックス、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、窒化ケイ素、フェライト類などが挙げられる。

本発明の成形品に使用し得る金属は、例えば、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、亜鉛、及びそれらを成分とする合金が挙げられる。また、銅メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ、錫メッキ、亜鉛メッキ、白金メッキ、金メッキ、銀メッキなどメッキによって形成された金属の表面を持つ成形品であってもよい。

本発明の成形品に使用し得る合成樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフエニレンサルファイド樹脂、(メタ)アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、(メタ)アクリロニトリル-スチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-ブタジエンスチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン樹脂、ブタジエンスチレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフエニレンエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、シンジオタクティックポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹

脂などが挙げられる。これらの樹脂は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] 前記合成樹脂は、無機充填材を含有していてもよい。無機充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレー、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラス繊維およびガラスバルーンなどが挙げられる。無機充填材は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ガラス繊維が好ましい。

無機充填材の配合量は、無機充填材を含有する樹脂の加工性と機械的強度が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に前記合成樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．１～１００質量部、より好ましくは１～５０質量部、さらに好ましくは３～４０質量部である。

[0061] 熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属と接着されてなる成形品の製造方法は特に制限されず、熔融接着により接着成形体を製造する方法であればいずれの方法を採用して行ってもよく、例えば、射出インサート成形法、押出しラミネーション法、プレス成形法、熔融注型法などの成形法が挙げられる。

例えば、射出インサート成形法により接着成形体を製造する場合には、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいたガラス板を金型内に配置し、そこに本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して接着成形体を製造する方法が採用される。また、押出しラミネーション法により接着成形体を製造する場合には、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいたガラス板の表面、またはその縁に対して、押出機に取り付けられた所定の形状を有するダイスから押出した熔融状態の熱可塑性重合体組成物を直接押出して接着成形体を製造することもできる。プレス成形法により接着成形体を製造する場合には、射出成形法や押出成形法により、予め本発明の熱可塑性重合体組成物からなる成形品を成形しておき、その成形体を、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいたガラス板に、プレス成形機などを用いて、加

熱 - 加圧して製造することもできる。このとき、ガラスと接着しない面には、必要に応じて、保護や加飾のため、最外層にオレフィン系樹脂や環状オレフィン系樹脂などの非極性樹脂の層を設けてもよい。

[0062] 本発明の熱可塑性重合体組成物が、前記合成樹脂と接着されてなる成形品の製造方法は、特に限定されない。両者を同時に熔融させて共射出成形したり、共射出成形したりすることができる。また、予め成形された一方の成形品の上に熔融コーティングしてもよいし、溶液コーティングしてもよい。他に、二色成形やインサート成形なども採用することができる。

[0063] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記の成形品として広く適用することができる。本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられた上記の成形品において、形状、構造、用途などは特に制限されず、本発明の熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂に接着された構造体であれば、そのいずれもが本発明の範囲に包含される。

例えば、電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材などのハウジング材に、合成樹脂、ガラス繊維を含有する合成樹脂、アルミニウム、マグネシウム合金といった軽金属が用いられるが、これらのハウジング材に本発明の熱可塑性重合体組成物が接着された成形品が挙げられる。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、電子辞書、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジングに接着され、衝撃緩和材、滑り止め防止機能を持った被覆材、防水材、意匠材などの用途に好ましい。

また、自動車や建築物のウィンドウモールやガスケット、ガラスのシーリング材、防腐蚀材など、ガラスと接着された成形体や構造体として広い範囲の用途に有用である。また、自動車や建築物の窓におけるガラスとアルミニウムサッシや金属開口部などとの接合部、太陽電池モジュールなどにおけるガラスと金属製枠体との接続部などにも好適に使用できる。さらには、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器や、ハイブ

リッド自動車、燃料電池自動車などに用いられる二次電池のセパレーターなどにも好適に使用できる。

- [0064] また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、接着剤としても好適に用いられる。さらに、本願実施例に示すように、本発明の熱可塑性重合体組成物は、セラミックス、金属および合成樹脂のいずれに対する接着性も良好であるので、同種材料同士のみならず、異種材料同士を接着する接着剤としても好適に用いられる。しかも、柔軟性も有しているので、異種材料同士の熱膨張係数の相違などに対する緩衝作用も有している。

実施例

- [0065] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例で用いた熱可塑性エラストマー (A)、ポリビニルアセタール樹脂 (B)、極性基含有オレフィン系共重合体 (C)、軟化剤 (D) については、以下のものを用いた。

- [0066] (スチレン系) 熱可塑性エラストマー (A 1)]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン 80 L、開始剤として sec-ブチルリチウム (10 質量% シクロヘキサン溶液) 0.17 L を仕込み、50℃ に昇温した後、スチレン 3.9 L を加えて 3 時間重合させ、引き続いてイソプレン 12.1 L およびブタジエン 10.9 L の混合液を加えて 4 時間重合を行い、さらにスチレン 3.9 L を加えて 3 時間重合を行った。得られた反応液をメタノール 80 L 中に注ぎ、析出した固体を濾別して 50℃ で 20 時間乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、ポリスチレンブロック-ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体 20 kg をシクロヘキサン 200 L に溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン (パラジウム担持量 : 5 質量%) を該共重合体に対して 5 質量% 添加し、水素圧力

2 MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレンブロックポリ（イソプレン/ブタジエン）ブロックポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水素添加物（以下、熱可塑性エラストマー（A1）と称する）を得た。得られた熱可塑性エラストマー（A1）の重量平均分子量は170,000、スチレン含量は32質量%、水添率は97%、分子量分布は1.04、1,4-結合量は95モル%であった。

[0067] （（スチレン系）熱可塑性エラストマー（A2））

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン80L、開始剤としてsec-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）0.34Lを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン4.0Lを加えて3時間重合させ、引き続いてイソプレン14.2Lおよびブタジエン11.6Lの混合液を加えて4時間重合を行い、さらにスチレン4.0Lを加えて3時間重合を行った。得られた反応液をメタノール80L中に注ぎ、析出した固体を濾別して50℃で20時間乾燥することにより、ポリスチレンブロックポリ（イソプレン/ブタジエン）ブロックポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、ポリスチレンブロックポリ（イソプレン/ブタジエン）ブロックポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体20kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2 MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレンブロックポリ（イソプレン/ブタジエン）ブロックポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水素添加物（以下、熱可塑性エラストマー（A2）と称する）を得た。得られた熱可塑性エラストマー（A2）の重量平均分子量は100,000、スチレン含量は30

質量%、水添率は97%、分子量分布は1.02、1,4-結合量は95モル%であった。

[0068] ポリビニルアセタール樹脂 (B1)]

平均重合度500、けん化度99モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、 η -ブチルアルデヒドおよび酸触媒 (塩酸) を添加し、攪拌してアセタール化し、樹脂を析出させた。公知の方法に従ってpH=6になるまで洗浄し、次いでアルカリ性にした水性媒体中に懸濁させて攪拌しながら後処理をし、pH=7になるまで洗浄し、揮発分が0.3%になるまで乾燥することにより、アセタール化度が80モル%のポリビニルアセタール樹脂 (B1) を得た。

[0069] ポリビニルアセタール樹脂 (B2)]

平均重合度1000、けん化度99モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、 η -ブチルアルデヒドならびに酸触媒 (塩酸) を添加し、攪拌してアセタール化し、樹脂を析出させた。公知の方法に従ってpH=6になるまで洗浄し、次いでアルカリ性にした水性媒体中に懸濁させて攪拌しながら後処理をし、pH=7になるまで洗浄し、揮発分が0.3%になるまで乾燥することにより、アセタール化度が80モル%のポリビニルアセタール樹脂 (B2) を得た。

[0070] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C1)]

エチレン-アクリル酸メチル共重合体 「エルバロイ (登録商標) AC 1820 AC」 (アクリル酸メチル含有量 : 20質量%、MFR [190℃、荷重2.16kg (21.18N)] : 8g/10分、ビカツト軟化点 : 54℃、三井・デュポンポリケミカル株式会社製)

[0071] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C2)]

エチレン-アクリル酸メチル共重合体 「エルバロイ (登録商標) AC 1609 AC」 (アクリル酸メチル含有量 : 9質量%、MFR [190℃、荷重2.16kg (21.18N)] : 6g/10分、ビカツト軟化点 : 70℃、三井・デュポンポリケミカル株式会社製)

[0072] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C3)]

エチレン—アクリル酸メチル共重合体 「エルバロイ (登録商標) AC 1125AC」 (アクリル酸メチル含有量 : 25 質量%、MFR [190℃、荷重2.16 kg (21.18 N)] : 0.4 g/10分、ビカツト軟化点 : 48℃、三井・デュポンポリケミカル株式会社製)

[0073] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C4)]

エチレン—アクリル酸エチル共重合体 「エチレン—エチルアクリレートコポリマー NUC_6170」 (アクリル酸エチル含有量 : 18 質量%、MFR [190℃、荷重2.16 kg (21.18 N)] : 6 g/10分、ビカツト軟化点 : 58℃、日本ユニカー株式会社製)

[0074] オレフィン系共重合体 (C'5)]

低密度ポリエチレン 「ノバテックLD LC607K」 (商品名、MFR [190℃、荷重2.16 kg (21.18 N)] : 8 g/10分、ビカツト軟化点 : 89℃、日本ポリエチレン株式会社製)

[0075] 軟化剤 (D1)]

パラフィン系プロセスオイル 「ダイナプロセスPW—90」 (商品名、出光興産株式会社製)

[0076] また、各例で製造した熱可塑性重合体組成物の各物性の測定および評価は、以下のようにして行い、その結果を表1および表2に纏めた。

(メルトフローレート (MFR) の測定)

各例により作製した熱可塑性重合体組成物シートを細かくカットし、JIS K 7210 に準じた方法で、230℃、荷重2.16 kg (21.18 N) の条件下でMFRを測定し、成形加工性評価の指標とした。MFRの値が大きいほど成形加工性に優れる。

(ビカツト軟化点の測定)

JIS K 7206 に準じた方法で、A50法によってビカツト軟化点を測定した。

(硬度の測定)

各例により作製した熱可塑性重合体組成物シートを重ねて厚さ6 mmの試験片を作製し、JIS K 6253 に準じたタイプAデュロメータによりタイプA硬度を測定した。

[0077] (引張破断強度および引張破断伸度)

各例により作製した熱可塑性重合体組成物シートより、JIS K 6251 に準じた方法でダンベル型試験片 (ダンベル状5号形) を作製し、引張速度500 mm/分で、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

[0078] < ガラス板との積層体の作製 >

長さ75 mm×幅25 mm×厚さ1 mmのガラス板の両面の表面を、洗浄液として界面活性剤水溶液、メタノール、アセトン、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、110℃で乾燥させた。該ガラス板、以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物シート、厚さ50 μmのポリエチレンテレフタレート製シートをこの順で重ね、外寸200 mm×200 mm、内寸150 mm×150 mm、厚さ2 mmの金属製スペーサーの中央部に配置した。

この重ねたシートと金属製スペーサーをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、表1または表2に示す温度条件下、荷重20 kgf/cm² (2 N/mm²) で3分間圧縮成形することで、ポリエチレンテレフタレート・熱可塑性重合体組成物シート・ガラス板からなる積層体を得た。

[0079] < アルミニウム板との積層体の作製 >

長さ75 mm×幅25 mm×厚さ1 mmのアルミニウム板の両面の表面を、界面活性剤水溶液、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、65℃で乾燥させた。該アルミニウム板、以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物シート、厚さ50 μmのポリエチレンテレフタレート製シートをこの順で重ね、外寸200 mm×200 mm、内寸150 mm×150 mm、厚さ2 mmの金属製スペーサーの中央部に配置した。

この重ねたシートと金属製スペーサーをポリテトラフルオロエチレン製シ

— トで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて表 1 または表 2 に示す温度条件下、荷重 20 kgf/cm^2 (2 N/mm^2) で 3 分間圧縮成形することで、ポリエチレンテレフタレート・熱可塑性重合体組成物シート・アルミニウム板からなる積層体を得た。

[0080] (接着力の測定)

上記で作製した積層体について、JIS K 6854—2 に準じて、剥離角度 180° および引張速度 50 mm/分 の条件で接着力を測定した。

[0081] 実施例 1～8、比較例 1～7 (熱可塑性重合体組成物シートの作製)

表 1 または表 2 に記載の原料を各表に示す割合にて、バッチミキサーを用いて 230°C およびスクリー回転数 200 rpm の条件下で熔融混練した。得られた混練物を、圧縮成形機を用いて 230°C 、荷重 100 kgf/cm^2 (9.8 N/mm^2) の条件下で 3 分間圧縮成形することで厚さ 1 mm の熱可塑性重合体組成物シートを得た。

上記測定方法に従って、得られた熱可塑性重合体組成物シートの物性および特性を評価した。結果を表 1 および表 2 に示す。

また、実施例 5 で得られた熱可塑性重合体組成物シートの原子間力顕微鏡 (AFM) 画像を図 1 に示し、比較例 1 で得られた熱可塑性重合体組成物シートの原子間力顕微鏡 (AFM) 画像を図 2 に示す。

[0082]

ほ 1]

表 1

			単位	実施例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 成 分	(A1)	質量部	100	100	100	75	50	50	50	50	
	(A2)	質量部				25	50	50	50	50	
	(B1)	質量部	37.5	37.5		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
	(B2)	質量部			30						
	(C1)	質量部	50	10	10	50	50				
	(C2)	質量部						50			
	(C3)	質量部							50		
	(C4)	質量部								50	
	(C'5)	質量部									
	(D1)	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	
MFR			g/10 分	1.2	0.7	0.4	4.3	11	9.9	11	9.8
硬度			度	55	47	45	54	51	54	48	48
引張破断強度			MPa	12	11	11	8.9	8.3	9.0	12	7.9
引張破断伸度			%	820	870	870	770	750	760	800	790
接 着 力	ガラス	240℃	N/25mm	61	63	60	70	91	26	100	91
		180℃	N/25mm	58	22	20	45	60	23	50	26
	アルミ ニウム	240℃	N/25mm	56	57	55	71	86	25	105	93
		180℃	N/25mm	52	21	21	43	55	22	57	27

[0083]

[表 2]

表 2

			単位	比較例						
				1	2	3	4	5	6	7
配 合 成 分	(A1)	質量部		100	100	100	50	100	50	
	(A2)	質量部					50		50	
	(B1)	質量部		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
	(B2)	質量部								
	(C1)	質量部			3	120				50
	(C2)	質量部								
	(C3)	質量部								
	(C4)	質量部								
	(C'5)	質量部						50	50	
	(D1)	質量部		100	100	100	100	100	100	
MFR			g/10 分	0.9	0.5	2.6	9.0	1.3	12	31
硬度			度	57	45	58	41	60	55	90
引張破断強度			MPa	10	11	11	7.5	12	8.3	9.7
引張破断伸度			%	850	890	650	720	810	740	290
接 着 力	ガラス	240℃	N/25mm	67	82	60	2	3	2	40
		180℃	N/25mm	3	3	15	14	3	3	12
	アルミ ニウム	240℃	N/25mm	62	73	45	2	3	3	37
		180℃	N/25mm	2	1	12	15	2	2	9

[0084] 表 1 より、実施例 1～8 で得られた熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性および成形加工性に優れ、かつ、プライマ - 処理などを行わずとも、セラミックス、金属および合成樹脂に対して優れた接着性を有し、特に、190℃以下の低温処理でも、セラミックス、金属、合成樹脂を接着できたことがわかる。これに対し、比較例の熱可塑性重合体組成物は、いずれにおいても180℃では十分な接着性が得られなかった。

実施例 1 と実施例 2 より、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の含有量を、熱可塑性エラストマー (A) 100 質量部に対して 10 質量部から 50 質量部へ増やすことで、180℃での加熱処理をした場合の接着力が大幅に増加したことがわかる。

また、実施例 1 と実施例 4 および 5 から、熱可塑性エラストマー (A) の中分子量品と高分子量品を 2 種併用することで、熱可塑性重合体組成物の M

F Rが高まり、成形加工性が更に向上したことがわかる。実施例 5～8からは、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) のビカット軟化点が 45～65℃ (実施例 5、7 及び 8)、さらには 45～55℃ (実施例 5 及び 7) である場合、180℃又は 240℃で加熱処理した場合の接着力が一層改善されたことがわかる。

表 2 より、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) を含有しない比較例 1 及び 4、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の含有量が少な過ぎる比較例 2、さらには極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の含有量が多過ぎる比較例 3 では、180℃の加熱処理では十分な接着性が得られないことがわかる。

極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の代わりに、極性基を含有しないポリオレフィンを用いた比較例 5 および 6 では、180℃での加熱処理、240℃での加熱処理のいずれによっても、十分な接着性が得られなかった。

熱可塑性エラストマー (A) を含有しない比較例 7 では、良好な力学物性が得られない上、180℃の加熱処理では十分な接着性が得られなかった。

なお、図 1 および図 2 においては、下方がシートの表面方向であり、図 2 では、内部において、熱可塑性エラストマー (成分 (A)) 中に、ポリビニルアセタール樹脂 (成分 (B)) が島状に存在しているが、表面には疎らにしか存在が認められない。一方、図 1 では、表面にエチレン-アクリル酸メチル共重合体 (成分 (C)) とポリビニルアセタール樹脂 (成分 (B)) が存在していることが分かる。詳細は明らかではないが、成分 (A) と成分 (C)、成分 (B) と成分 (C) の結合力が高く、剥離時に各成分の境界部分で破断が起こらない為、成分の分散状態の相違により、実施例で製造した熱可塑性重合体組成物の特性と、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物の特性との間において差が生じたものと推測される。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、自動車や建築物の窓におけるガラスとアルミニウムサッシや金属開口部などとの接合部、太陽電池モジュールなど

におけるガラスと金属製枠体との接続部における接着剤などとして有用である。

本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられた成形品は、電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材などのハウジング材として有用である。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、電子辞書、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジング材として有用である。

また、自動車や建築物のウィンドウモールやガスケット、ガラスのシーリング材、防腐蚀材など、ガラスと接着された成形体や構造体として広い範囲の用途に有用である。

さらには、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器や、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに用いられる二次電池のセパレーターなどとしても有用である。

符号の説明

- [0086] (A) 芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー
- (B) ポリビニルアセタール樹脂
- (C) 極性基含有オレフィン系共重合体

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂 (B) 1~100質量部、極性基含有オレフィン系共重合体 (C) 5~100質量部および軟化剤 (D) 0.1~300質量部とを含有する熱可塑性重合体組成物。
- [請求項2] 熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、成分 (B) を10~70質量部、成分 (C) を10~70質量部、成分 (D) を1~200質量部含有する、請求項1に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項3] ポリビニルアセタール樹脂 (B) が、平均重合度100~4,000のポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものであって、アセタール化度が55~88モル%である、請求項1または2に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項4] ポリビニルアセタール樹脂 (B) が、ポリビニルブチラールである、請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項5] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が、オレフィン系共重合体単量体と極性基含有共重合性単量体とを重合させてなるオレフィン系共重合体である、請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項6] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の190℃、荷重2.16kg (21.18N) の条件下におけるメルトフローレート (MFR) が0.1~100g/10分である、請求項1~5のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項7] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C) のピカット軟化点が40~100℃である、請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項8] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C) の極性基含有共重合性単量

体に由来する構造単位の割合が 1 ~ 99 質量 % である、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

[請求項 9] 極性基含有オレフィン系共重合体 (C) が、オレフィン— (メタ) アクリル酸エステル共重合体である、請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

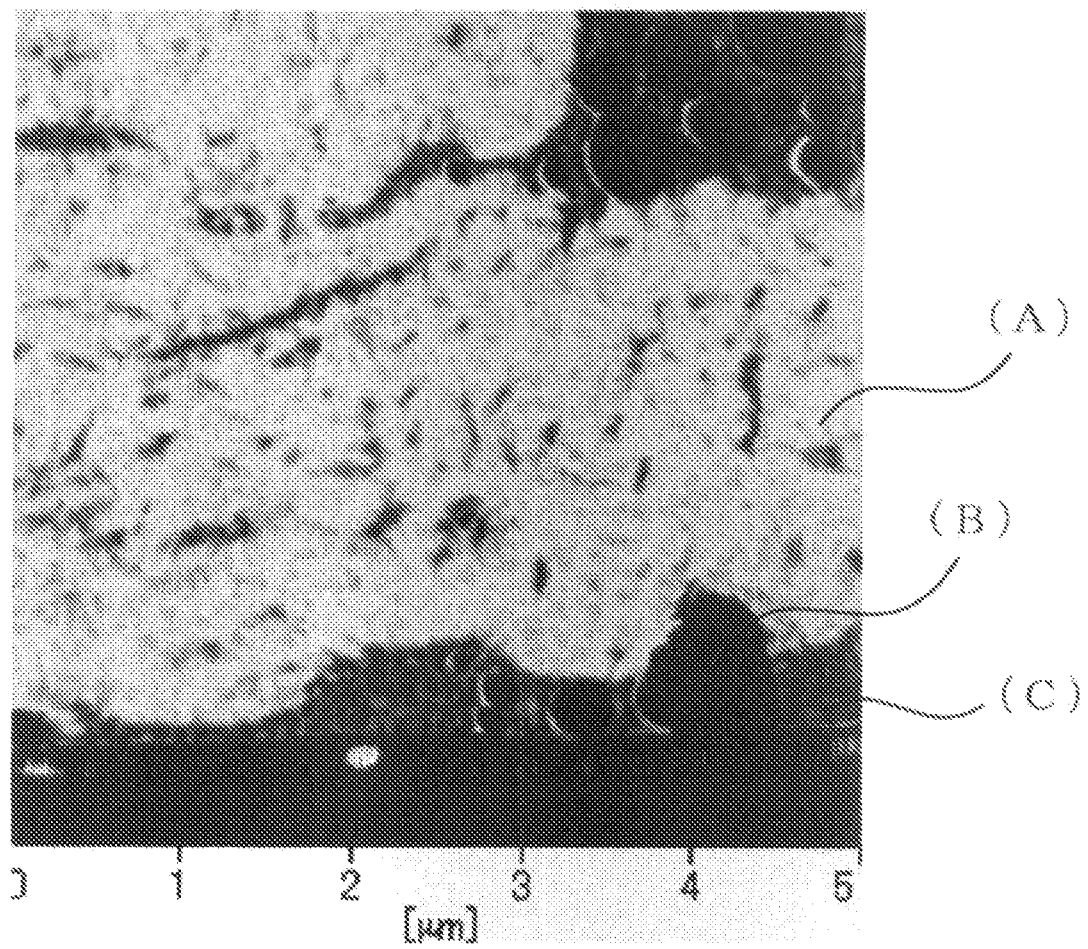
[請求項 10] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品[□]_{IIIo}。

[請求項 11] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも 1 種に接着してなる、請求項 10 に記載の成形品。

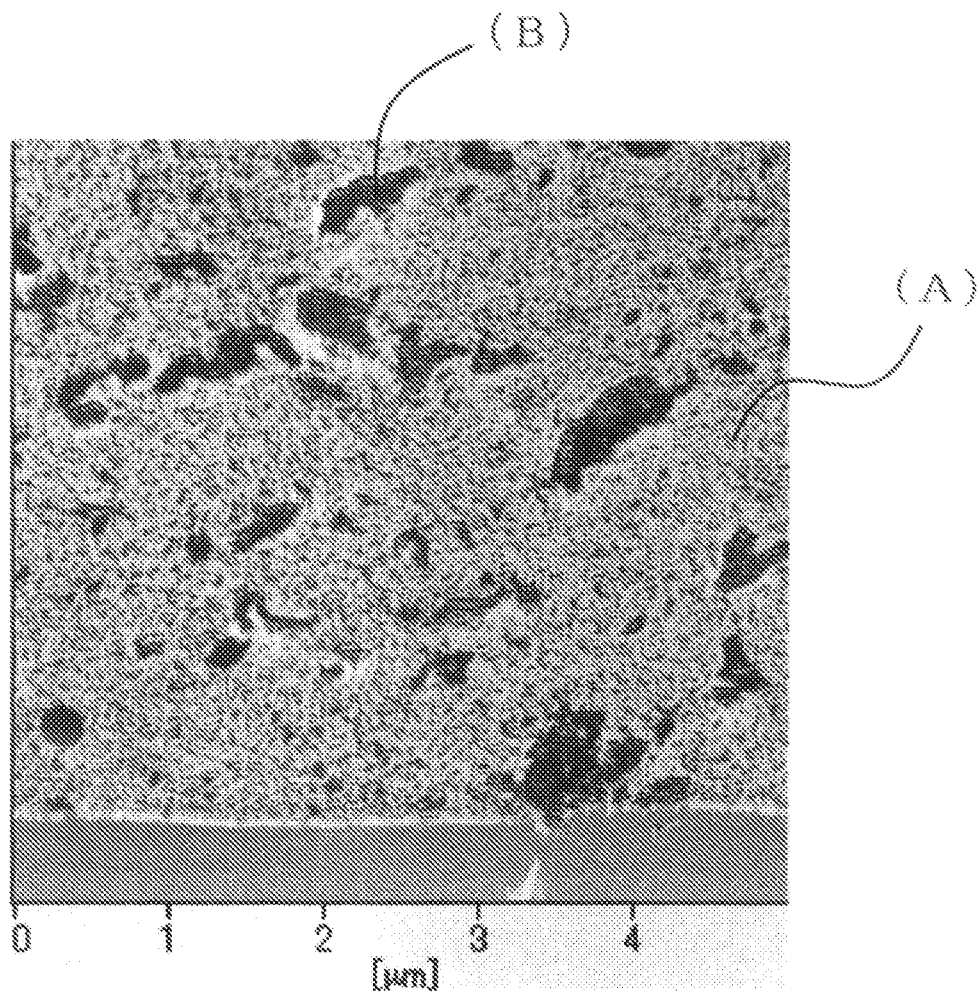
[請求項 12] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックスおよび金属から選択される少なくとも 1 種に接着してなる、請求項 11 に記載の成形品。

[請求項 13] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも 2 種を接着してなる、請求項 10 に記載の成形品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 0 8 L 5 3 / 0 2 (2 0 0 6 . 0 1) i , B 3 2 B 2 5 / 1 4 (2 0 0 6 . 0 1) i , B 3 2 B 2 7 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) i ,
 C 0 8 L 2 3 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 8 L 2 9 / 1 4 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 9 J 1 1 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1) i ,
 C 0 9 J 1 0 9 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 9 J 1 2 3 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 9 J 1 2 5 / 1 0 (2 0 0 6 . 0 1) i ,
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 0 8 L 5 3 / 0 2 , B 3 2 B 2 5 / 1 4 , B 3 2 B 2 7 / 0 0 , C 0 8 L 2 3 / 0 0 , C 0 8 L 2 9 / 1 4 , C 0 9 J 1 1 / 0 6 ,
 C 0 9 J 1 0 9 / 0 6 , C 0 9 J 1 2 3 / 0 0 , C 0 9 J 1 2 5 / 1 0 , C 0 9 J 1 2 9 / 1 4 , C 0 9 J 1 5 3 / 0 2

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/081877 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims ; paragraph s [0007], [0028], [0032], [0040], [0045], [0056], [0060], [0069], [0071], [0086], [0110] & US 2010/0273012 A1 & EP 2223965 A1 & CN 101945943 A	1-5, 7-13 6
Y	JP 2005-82675 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), claim 1; paragraphs [0003], [0054] (Family : none)	6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 12 September, 2011 (12.09.11)

Date of mailing of the international search report
 27 September, 2011 (27.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-118452 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 September 1981 (17.09.1981), entire text (Family : none)	1-13
A	JP 2007-302907 A (Riken Technology Corp.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text (Family : none)	1-13
A	JP 10-101942 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), entire text (Family : none)	1-13
A	wo 2007/122995 AI (Kuraray Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), claims ; paragraphs [0016], [0038], [0067] to [0079], [0087] & US 2010/0174027 AI & EP 2009056 AI & WO 2007/122995 AI & CN 101426854 A	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065404

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Patent Classification (IPC))

C09J1 29/14 (2006.01)i, C09J1 53/02 (2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L53/02 (2006. 01) i , B32B25/14 (2006. 01) i , B32B27/00 (2006. 01) i , C08L23/00 (2006. 01) i ,
C08L29/14 (2006. 01) i , C09J1 1/06 (2006. 01) i , C09J109/06 (2006. 01) i , C09J123/00 (2006. 01) i ,
C09J125/10 (2006. 01) i , C09J129/14 (2006. 01) i , C09J153/02 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L53/02, B32B25/14, B32B27/00, C08L23/00, C08L29/14, C09J1 1/06, C09J109/06, C09J123/00, C09J125/10 ,
C09J129/14, C09J153/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 2009/081877 A1 (株式会社クラレ) 2009. 07. 02, 特許請求の範囲、 [0007] [0028] [0032] [0040] [0045] [0056] [0060] [0069] [0071] [0086] [0110]] & US 2010/0273012 AI & EP 2223965 AI & CN 101945943 A	1-5 ,7-13 6
Y	JP 2005-82675 A (株式会社クラレ) 2005. 03. 31, 請求項1、 [0003] [0054] (ファミリーなし)	6
A	JP 56-118452 A (旭化成工業株式会社) 1981. 09. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-13

❓ C欄の続きにも文献が列挙されている。

📄 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの」
IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの」
I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

T 「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」

X 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」

IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」

I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 2 7 9

C (続 き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-302907 A (リケンテクノス株式会社) 2007. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-101942 A (株式会社クラレ) 1998. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	Wo 2007/122995 A1 (株式会社クラレ) 2007. 11. 01, 特許請求の範囲、 [0016] [0038] [0067] - [0079] [0087] & US 2010/0174027 AI & EP 2009056 AI & wo 2007/122995 AI & CN 101426854 A	9