

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6965645号
(P6965645)

(45) 発行日 令和3年11月10日 (2021. 11. 10)

(24) 登録日 令和3年10月25日 (2021. 10. 25)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 23/26 (2006. 01) C O 8 L 23/26
C O 8 L 23/16 (2006. 01) C O 8 L 23/16

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2017-170440 (P2017-170440)	(73) 特許権者	515107720
(22) 出願日	平成29年9月5日 (2017. 9. 5)		M C P P イノベーション合同会社
(65) 公開番号	特開2019-44112 (P2019-44112A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成31年3月22日 (2019. 3. 22)	(74) 代理人	100086911
審査請求日	令和2年3月12日 (2020. 3. 12)		弁理士 重野 剛
		(74) 代理人	100144967
			弁理士 重野 隆之
		(72) 発明者	戸田 麻奈美
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
		(72) 発明者	広田 保史
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
		審査官	松元 洋
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物及び複合成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 (A)、(B) 及び (C) を含み、デュロ A 硬度が 30 ~ 90 である複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

成分 (A) : エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

成分 (B) : 0.1 ~ 250 g / 10 分のメルトフローレート (MFR、230、荷重 21.2 N、JIS K 7210 準拠)、及び 1.0 ~ 2.4 cN のメルトテンションを有する、融点が 157 以下の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレン

成分 (C) : 架橋剤

【請求項 2】

前記成分 (B) が長鎖分岐構造を有する歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンである請求項 1 に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】

前記成分 (A) 及び (B) の合計 100 質量部に対し、前記成分 (A) を 45 ~ 85 質量部、前記成分 (B) を 15 ~ 55 質量部含む、請求項 1 又は 2 に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

前記成分 (C) が、有機過酸化物、フェノール樹脂、水素化ケイ素化合物、多官能ビニル化合物、多官能 (メタ) アクリレート化合物及び塩化錫よりなる群から選択される少なくとも 1 種であり、且つ前記成分 (A) 及び前記成分 (B) の合計 100 質量部に対し該

10

20

成分（Ｃ）を０．０５～２０質量部含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項５】

下記成分（Ｄ）を、前記成分（Ａ）及び前記成分（Ｂ）の合計１００質量部に対し５～２００質量部含む請求項１～４のいずれか１項に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

成分（Ｄ）：炭化水素系ゴム用軟化剤

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物と、オレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物とを含む複合成形体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物及びこの複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物を用いた複合成形体に関する。詳しくは、本発明は、高い流動性と圧縮永久歪みを兼備すると共に、複合成形体に成形するための融着性に優れた複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物とこの複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物を用いた複合成形体に関する。

【背景技術】

20

【０００２】

従来、自動車部品、電気・電子部品、建築部品等において、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体（ＥＰＤＭ）のゴム配合物からなる押出し加硫成形品が、低硬度且つゴム弾性が要求される部品において一般的に用いられていた。ところが近年、生産性、環境対応性及び軽量化の見地から、これらの分野において、加硫工程が不要な熱可塑性エラストマー組成物が使用され始めている。

【０００３】

例えば、熱可塑性を与えるポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂と、ゴム弾性を与えるエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムを含む混合物と、柔軟性と流動性を与える軟化剤の混合物を、架橋剤の存在下に動的熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物が、加硫工程が不要でありながらも、ゴムの軟質材料としての特性を示し、熱可塑性樹脂と同様の成形加工性を有することが知られている。このような熱可塑性エラストマー組成物は動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物と呼ばれ、製造工程の合理化やリサイクル性等の観点から、自動車部品、建材、家電用品、医療用機器部品、電線、雑貨等の幅広い分野で注目されている。また、動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の内部構造は、動的架橋によってポリオレフィン樹脂が海、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムが島である海島構造となることが知られている。

30

【０００４】

例えば、特許文献１には、加硫ゴム成形体との接着性に優れた熱可塑性エラストマー組成物として、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（Ａ）、融点が１４０℃以上であり、ＪＩＳ Ｋ ７１２２に準拠して測定した融解熱量が７５Ｊ／ｇ以上である α -オレフィン系熱可塑性樹脂（Ｂ）、ＪＩＳ Ｋ ７１２２に準拠して測定した融解熱量が１５Ｊ／ｇ以下である α -オレフィン系樹脂（Ｃ）、及び架橋剤（Ｄ）を含有する原料組成物から製造され、そして、少なくとも前記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂（Ｂ）を含有する海相中に、少なくとも前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリオレフィン共重合体（Ａ）を含有する島相が分散している海島構造を有する熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。

40

【０００５】

一方で、特許文献２及び３には、熱可塑性エラストマー組成物に歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンを配合することで、射出発泡成形時の諸性能、例えば発泡特性、柔軟性、

50

耐熱性等を改善する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-193969号公報

【特許文献2】特開2011-102028号公報

【特許文献3】特開2015-098542号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来の熱可塑性エラストマー組成物では、加硫ゴムに比較して圧縮永久歪みを指標とするゴム弾性に劣る点で十分とは言えず、より高い圧縮永久歪みが要求されるような厳しい用途においては加硫ゴムからの代替が進んでいない。

また、二色成形などの多層成形体や複合成形体に成形される場合には、高い融着強度と良好な圧縮永久歪み特性を有することが重要であり、かつ、成形材料として高い流動性が求められる。

【0008】

このような要求特性に対して、例えば、特許文献1に記載の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物において、高い流動性を発現させるべく、分子量の低い高流動性ポリプロピレンを使用すると圧縮永久歪みが悪化する傾向があった。

【0009】

一方、特許文献2及び特許文献3は、歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンの配合により、射出発泡成形における諸性能の向上を開示するに留まり、融着強度、圧縮永久歪みの向上についての示唆はない。

【0010】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされてものであり、その目的は、オレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物等の相手材との融着強度が高く、流動性及び圧縮永久歪みに優れる複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物及びこれを用いた複合成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、従来、触感が硬質であり、高流動性の熱可塑性エラストマー組成物には不向きと考えられていたポリプロピレン系樹脂、その中でも、歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを、架橋剤の存在下に動的架橋して得られる熱可塑性エラストマー組成物が、高い流動性を有する領域でも、高い圧縮永久歪みを発現し、且つ融着強度にも優れることを見出した。そして、この熱可塑性エラストマー組成物が、複合成形体に特に有用な熱可塑性エラストマー組成物であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、以下の[1]～[6]に存する。

【0012】

[1] 下記成分(A)、(B)及び(C)を含み、デュロA硬度が30～90である複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

成分(A)：エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

成分(B)：0.1～250g/10分のメルトフローレート(MFR、230、荷重21.2N、JIS K7210準拠)、及び1.0～2.4cNのメルトテンションを有する、融点が以下の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレン

成分(C)：架橋剤

【0013】

[2] 前記成分(B)が長鎖分岐構造を有する歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンである[1]に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 4 】

[3] 前記成分 (A) 及び (B) の合計 1 0 0 質量部に対し、前記成分 (A) を 4 5 ~ 8 5 質量部、前記成分 (B) を 1 5 ~ 5 5 質量部含む、[1] 又は [2] に記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 5 】

[4] 前記成分 (C) が、有機過酸化物、フェノール樹脂、水素化ケイ素化合物、多官能ビニル化合物、多官能 (メタ) アクリレート化合物及び塩化錫よりなる群から選択される少なくとも 1 種であり、且つ前記成分 (A) 及び前記成分 (B) の合計 1 0 0 質量部に対し該成分 (C) を 0 . 0 5 ~ 2 0 質量部含む、[1] ~ [3] のいずれかに記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

10

【 0 0 1 6 】

[5] 下記成分 (D) を、前記成分 (A) 及び前記成分 (B) の合計 1 0 0 質量部に対し 5 ~ 2 0 0 質量部含む [1] ~ [4] のいずれかに記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

成分 (D) : 炭化水素系ゴム用軟化剤

【 0 0 1 7 】

[6] [1] ~ [5] のいずれかに記載の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物と、オレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物とを含む複合成形体。

【 発明の効果 】

20

【 0 0 1 8 】

本発明の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、高い流動性を維持しつつ、良好な圧縮永久歪み特性と、オレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物等の相手材に対する高い融着強度を発現するため、ゴム弾性と高い層間密着性が要求される分野に好適な商品価値の高い複合成形体を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。尚、本明細書において、「 ~ 」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

30

【 0 0 2 0 】

[複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物]

本発明の複合成形体用動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物 (以下、「本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物」と称す場合がある。) は、下記成分 (A) 、 (B) 及び (C) を含み、デュロ A 硬度が 3 0 ~ 9 0 であることを特徴とし、好ましくは更に下記成分 (D) を含む。

成分 (A) : エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

成分 (B) : 0 . 1 ~ 2 5 0 g / 1 0 分のメルトフローレート (M F R 、 2 3 0 、荷重 2 1 . 2 N 、 J I S K 7 2 1 0 準拠) 、及び 1 . 0 ~ 2 0 c N のメルトテンションを有する、融点が 1 5 7 以下の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレン

40

成分 (C) : 架橋剤

成分 (D) : 炭化水素系ゴム用軟化剤

【 0 0 2 1 】

< メカニズム >

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が、流動性と圧縮永久歪みに優れ、複合成形体としたときに高い融着強度を示す、という効果を奏するメカニズムは、成分 (B) の歪み硬化性により、動的熱処理段階で成分 (A) の粒径を小さくことができ、高い流動性と良好なゴム弾性を得ると共に、成分 (B) がポリプロピレン樹脂としては比較

50

的融点が高いことにより、高い融着強度を得ることができることによると推定される。更には成分(D)により、流動性をより高めることができることによると推定される。

【0022】

<成分(A)>

成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムは、共重合成分としてエチレンと α -オレフィンと非共役ジエン化合物とを含有する共重合体である。エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムには、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムと炭化水素系ゴム用軟化剤との混合物(以下、「油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム」と称することもある。)である油展タイプのものと、炭化水素系ゴム用軟化剤を含まない非油展タイプのものがあり、本実施形態では油展タイプの共重合体ゴムを意図しているが、低油展タイプあるいは非油展タイプのものも好適に用いることができる。すなわち、本発明において、成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムは、油展タイプと非油展タイプのいずれでも使用可能であり、非油展タイプのもの又は油展タイプのものの1種類のみを単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよく、油展タイプの1種又は2種以上と非油展タイプの1種又は2種以上とを任意の組み合わせ及び比率で用いることもできる。

10

なお、ここで、成分(A)が油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムである場合、この油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムに含まれる炭化水素系ゴム用軟化剤は、成分(D)としての炭化水素系ゴム用軟化剤に含まれるものである。

20

【0023】

成分(A)中の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-オクタデセン等の炭素数3~20、より好ましくは炭素数3~8の α -オレフィンが挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、動的架橋時の架橋剤による架橋性やブルームアウト抑制等の観点から、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテンが好ましく、より好ましくはプロピレン、1-ブテンである。なお、 α -オレフィンは、1種類のみを単独で、又は2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

30

【0024】

成分(A)中の非共役ジエン化合物としては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロオクタジエン、1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ビニリデンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)等のエチリデンノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)等のメチレンノルボルネン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、動的架橋時の架橋剤による架橋性等の観点から、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニリデンノルボルネンが好ましく、より好ましくはジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ビニリデンノルボルネンである。なお、非共役ジエンは、1種類のみを単独で、又は2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

40

【0025】

エチレン・ α -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・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、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・1,4-ヘキサジエン共重

50

合体ゴム、エチレン・プロピレン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体ゴム等のエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム（EPDM）や、エチレン・1 - ブテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体ゴムなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、動的架橋時の架橋剤による架橋性やブルームアウト抑制等の観点から、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム（EPDM）が好ましい。なお、エチレン・ α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムは、1種類のみを単独で、又は2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【0026】

エチレン・ α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム中のエチレン単位の含有量は、特に限定されないが、50～90質量%が好ましく、より好ましくは55～85質量%であり、さらに好ましくは60～80質量%である。エチレン単位の含有量が上記好ましい範囲内であると、機械的強度やゴム弾性に優れる動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が得られ易い傾向にある。

10

【0027】

また、エチレン・ α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム中の α - オレフィン単位の含有量は、特に限定されないが、10～50質量%が好ましく、より好ましくは15～45質量%、さらに好ましくは20～40質量%である。 α - オレフィン単位の含有量が上記好ましい範囲内であると、機械的強度、適度な柔軟性、ゴム弾性に優れる動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が得られ易い傾向にある。

20

【0028】

さらに、エチレン・ α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム中の非共役ジエン単位の含有量は、特に限定されないが、0.5～30質量%が好ましく、より好ましくは1～20質量%であり、さらに好ましくは2～10質量%である。非共役ジエン単位の含有量が上記好ましい範囲内であると、架橋性や成形性の調整が容易となり、機械的強度やゴム弾性に優れる動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が得られ易い傾向にある。

【0029】

なお、成分（A）の各構成単位の含有量は、赤外分光法により求めることができる。

【0030】

本発明において、成分（A）としては、特に、エチレン単位の含有量が55～75質量%であり、プロピレン単位の含有量が15～40質量%であり、ジシクロペンタジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、及びビニリデンノルボルネンよりなる群から選択される少なくとも1種の非共役ジエン単位の含有量が1～10質量%のエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム共重合体が好ましい。

30

【0031】

なお、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム（EPDM）等の成分（A）の製造方法としては、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法が適用することができる。例えば、チーグラ-ナッタ系触媒、メタロセン系錯体や非メタロセン系錯体等の錯体系触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等でEPDMを製造することができる。ここで、チーグラ-ナッタ系触媒は、チタン化合物やバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒であり、メタロセン系錯体触媒は、チタン、ジルコニウム等の遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒とからなる高活性の重合触媒である。一般的には、主に脂肪族炭化水素を溶媒とした溶液重合法が採用されており、一部ではモノマーを主溶剤としたスラリー重合法も採用されている。また、モノマーガス中で分散剤として種々の不活性材料（例えば、カーボンブラック）を用いて重合反応を進める気相重合法も工業化されている。溶液重合法による合成は、気相重合法と異なり、ポリマー中にカーボンブラック等を含まないためブルームアウトの抑制に優れる。さらに、メタロセン錯体触媒を用いるとブルームアウトの抑制効果が一層良好な結果となる。一方、気相重合法による合成は、溶液重合法やスラリー重合法より高分子量のポリマーを合成でき、その結果、ムーニー粘度を高くすることができ、耐油性、圧縮永久歪みの向上に有効である。

40

50

【0032】

成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法(GPC法)によるポリプロピレン換算の質量平均分子量は、特に限定されないが、100,000以上が好ましく、より好ましくは200,000以上であり、さらに好ましくは300,000以上であり、1,000,000以下が好ましく、より好ましくは900,000以下であり、さらに好ましくは800,000以下である。成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの質量平均分子量が上記好ましい範囲内であると、成形性や加工性等が向上し、また、成分(D)の炭化水素系ゴム用軟化剤のブリードアウトが抑制され易くなる傾向にある。

【0033】

なお、本明細書において、成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのGPC法に基づくポリプロピレン換算の質量平均分子量の測定条件は、以下の通りである。

機器 : Waters 150C
 カラム : Shodex AD806MS $\times$ 3 (8.0mm内径 $\times$ 300mm長さ)
 検出器 : IR (分散型、3.42 μ m)
 溶媒 : ODCB (o-ジクロロベンゼン)
 温度 : 140
 流速 : 1.0 mL / 分
 注入量 : 200 μ L
 濃度 : 10 mg / mL
 校正試料 : 多分散標準ポリエチレン
 校正法 : Mark-Houwink式を用いてポリプロピレン換算

【0034】

成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの密度は、特に限定されないが、0.850 g / cm³以上であることが好ましく、より好ましくは0.860 g / cm³以上であり、一方、0.900 g / cm³以下であることが好ましく、より好ましくは0.890 g / cm³以下である。成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの密度が上記好ましい数範囲内であると、加工性、成形性、柔軟性等に優れる熱可塑性エラストマー組成物が得られ易い傾向にある。なお、かかる密度は、JIS K7112:1999に基づいて測定することができる。

【0035】

成分(A)の非油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム(油展前エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム)のムーニー粘度(M_{L1+4}、125)は特に限定されないが、好ましくは15~400、より好ましくは30~300で、油展エチレン・ α -オレフィン・共役ジエン共重合体ゴム)のムーニー粘度(M_{L1+4}、125)は、特に限定されないが、好ましくは15~100、より好ましくは30~80である。成分(A)のムーニー粘度は、上記下限値以上であると得られる成形体の外観を良好にする観点から好ましく、また、上記上限値以下であると成形性、低温耐衝撃性の観点から好ましい。

【0036】

本発明において、成分(A)の油展前エチレン・ α -オレフィン・共役ジエン共重合体ゴムのムーニー粘度(M_{L1+4}、125)は特開平1-103639号公報に記載されているように以下の方法により算出されるものである。即ち、以下のM_{L1}を実測し、M_{L2}(成分(A)のムーニー粘度(M_{L1+4}、125))を計算値として求めることができる。

計算式: $\log(M_{L1}/M_{L2}) = 0.0066(\Delta PHR)$

M_{L1}: 油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの油展前ムーニー粘度

M_{L2}: 油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのムーニー粘度

Δ P H R : エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム 1 0 0 質量部当たりの油展量

【 0 0 3 7 】

前述の通り、成分 (A) として油展タイプのエチレン・α - オレフィン・共役ジエン共重合体を用いることもできる。油展エチレン・α - オレフィン・共役ジエン共重合体において、炭化水素系ゴム用軟化剤は、エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを軟化させ、柔軟性と弾性を増加させるとともに、得られる熱可塑性エラストマー組成物の加工性や流動性を向上させる等の目的のために使用される。

【 0 0 3 8 】

油展エチレン・α - オレフィン・共役ジエン共重合体ゴムに用いる炭化水素系ゴム用軟化剤としては、例えば鉱物油系ゴム用軟化剤、合成樹脂系ゴム用軟化剤等が挙げられ、これらの中でも、他の成分との親和性等の観点から、鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。鉱物油系ゴム用軟化剤は、一般的に、芳香族炭化水素、ナフテン系炭化水素及びパラフィン系炭化水素の混合物であり、全炭素原子に対し、パラフィン系炭化水素の炭素の割合が 5 0 質量%以上のものはパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素の割合が 3 0 ~ 4 5 質量%のものはナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素の割合が 3 5 質量%以上のものは芳香族系オイルと呼ばれている。これらの中でも、成分 (A) の油展エチレン・α - オレフィン・共役ジエン共重合体ゴムの炭化水素系ゴム用軟化剤としては、パラフィン系ゴム用軟化剤 (パラフィン系オイル) が好ましい。なお、炭化水素系ゴム用軟化剤は、1 種類のみを単独で、又は 2 種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【 0 0 3 9 】

成分 (A) の油展エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムに用いるパラフィン系オイルとしては、特に限定されないが、4 0 の動粘度が通常 2 0 c s t (センチストークス) 以上、好ましくは 5 0 c s t 以上であり、通常 8 0 0 c s t 以下、好ましくは 6 0 0 c s t 以下のものである。また、流動点は通常 - 4 0 以上、好ましくは - 3 0 以上で、0 以下のものが好適に用いられる。また、流動点は、通常 - 4 0 以上、好ましくは - 3 0 以上で、0 以下のものが好適に用いられる。さらに、引火点 (C O C) は、通常 2 0 0 以上、好ましくは 2 5 0 以上であり、通常 4 0 0 以下、好ましくは 3 5 0 以下のものが好適に用いられる。

【 0 0 4 0 】

成分 (A) として油展エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを用いる際の、エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムと炭化水素系ゴム用軟化剤との含有比率は、特に限定されないが、エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム 1 0 0 質量部に対し、炭化水素系ゴム用軟化剤の含有量が、通常 1 0 質量部以上であり、好ましくは 2 0 質量部以上であり、一方、通常、2 0 0 質量部以下であり、好ましくは 1 6 0 質量部以下であり、より好ましくは 1 2 0 質量部以下である。

【 0 0 4 1 】

油展エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの調製する方法 (油展方法) は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。油展方法としては、例えば、ミキシングロールやパンパリーミキサーを用い、エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムと炭化水素系ゴム用軟化剤を機械的に混練して油展する方法、エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムに所定量の炭化水素系ゴム用軟化剤を添加し、その後スチームストリッピング等の方法により脱溶媒する方法、クラム状のエチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムと炭化水素系ゴム用軟化剤の混合物をヘンシェルミキサー等で攪拌して含浸させる方法等が挙げられる。高分子量の油展エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの調製する観点からは、成分 (A) のエチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの重合反応溶液又は懸濁液中に、所定量の炭化水素系ゴム用軟化剤を添加した後、溶媒を除去する方法が好ましい。

【 0 0 4 2 】

なお、成分 (A) のエチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムとしては、

各種グレードのものが国内外のメーカから数多く市販されており、その市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、ＪＳＲ社製のＪＳＲ ＥＰＲ、三井化学社製の三井ＥＰＴ、住友化学社製のエスブレン（登録商標）、ＡＲＬＡＮＸＥＯ社製のＫｅｌｔａｎ（登録商標）等が挙げられる。

【００４３】

<成分（Ｂ）>

成分（Ｂ）の改質ポリプロピレンは、歪み硬化性を示すポリプロピレン系樹脂（プロピレンの単独重合体又はプロピレン系共重合体、以下「プロピレン系（共）重合体」と記載する場合がある。）である。ここで、「歪み硬化」とは、熔融物の延伸歪みの増加にともない粘度が上昇する現象を意味し、本発明において「歪み硬化性」の有無は、後述する条件でメルトテンションを測定した時の熔融ストランドの破断挙動から判定でき、引き取り速度を増加させた際に急激に引き取り荷重が増加し、切断に至るときは歪み硬化性を示すと判定される。

10

【００４４】

成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンは、融点１５７以下で、０．１～２５０ｇ／１０分のメルトフローレート（ＭＦＲ、２３０、荷重２１．２Ｎ、ＪＩＳＫ７２１０準拠）、及び１．０～２０ｃＮのメルトテンションを有する。

【００４５】

被着体とオレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物の融着は、被着体の融点に左右されるため、成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンの融点が、低い方が融着性に有利で好ましい。

20

なお、ここで、歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンの融点は、示差走査熱量計により測定された融解ピーク温度である。

【００４６】

成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンのＭＦＲは、成形性等の観点から、より好ましくは０．３ｇ／１０分以上、１００ｇ／１０分以下であり、さらに好ましくは０．５ｇ／１０分以上、７０ｇ／１０分以下である。とりわけ、圧縮永久歪みの観点から、成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンのＭＦＲは、５０ｇ／１０分以下が好ましく、さらに好ましくは３０ｇ／１０分以下、最も好ましくは１０ｇ／１０分以下である。ここで、成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンのＭＦＲは、ＪＩＳ

30

【００４７】

成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンのメルトテンションは、成形性や圧縮永久歪み等の観点から、より好ましくは１．５～１９ｃＮであり、さらに好ましくは２．０～１８ｃＮであり、特に好ましくは２．５～１５ｃＮである。

【００４８】

ここで、メルトテンションの測定方法は以下の通りである。

即ち、メルトテンション測定用アタッチメントが装備されており、先端にφ１ｍｍ、長さ１０ｍｍのオリフィスを装着したφ１０ｍｍのシリンダーを有するキャピログラフ（東洋精機製作所製）を使用して、２３０、ピストン降下速度１０ｍｍ／分で降下させた際にダイから吐出されるストランドを３５０ｍｍ下のロードセル付きプーリーに掛けて１ｍ／分の速度で引き取り、安定後に引き取り速度を４分間で２００ｍ／分の速度に達する割合で増加させ、ストランドが破断したときのロードセル付きプーリーにかかる荷重を測定し、この測定された荷重をメルトテンションとする。

40

【００４９】

成分（Ｂ）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンの種類は、特に限定されず、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の共重合成成分とのブロック共重合体又はランダム共重合体等であるプロピレン系共重合体のいずれであっても使用することができる。なお、成分（Ｂ）は、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。ここで、プロピレン系共重合体とは、プロピレン単位の含有量が５０質量％よ

50

りも多いものを意味する。耐熱性、剛性、結晶性、耐薬品性等の観点から、プロピレン系共重合体中のプロピレン単位の含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。一方、上限については特に限定されないが、通常100質量%未満である。なお、成分(B)中のプロピレン単位、以下に記載する他の共重合成分の各構成単位の含有量は、赤外分光法により求めることができる。

【0050】

成分(B)の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンがプロピレン系ブロック共重合体又はランダム共重合体である場合、プロピレンと共重合する他の共重合成分としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチルプロピレン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数2又は4~12の α -オレフィン；シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロ[6, 2, 1, 1, 8, 1, 3, 6]-4-ドデセン等の環状オレフィン；5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等のジエン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のビニル単量体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの他の共重合成分は、1種類のみを単独で、又は2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。これらの中でも、エチレン、1-ブテンが好ましい。

【0051】

ここで、成分(B)がプロピレン系ブロック共重合体である場合、多段階で重合して得られるプロピレン系ブロック共重合体が好ましい。例えば、第一段階でポリプロピレンを重合し、第二段階でプロピレン・エチレン共重合体を重合して得られるプロピレン系ブロック共重合体等が好ましく用いられる。

【0052】

また、成分(B)として、分岐構造を有するプロピレン系(共)重合体や高分子量成分を有するプロピレン系(共)重合体等も好ましく用いられる。このようなプロピレン系(共)重合体としては、例えば、線状ポリプロピレン系樹脂に放射線を照射した結晶性プロピレン単独重合体、プロピレン単独重合体、ブロック共重合体及びランダム共重合体等の線状ポリプロピレン系樹脂、共役ジエン化合物、ラジカル重合開始剤を溶融混合した結晶性プロピレン系(共)重合体等が挙げられる。これらの中でも、分岐構造を有するものが好ましい。

【0053】

成分(B)の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンの製造方法としては、特に限定されず、例えば公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法を適用することができ、その一例としては、チーグラー・ナッタ系触媒を用いた多段重合法を挙げることができる。この多段重合法には、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等を用いることができ、これらを2種以上組み合わせて製造してもよい。

【0054】

本発明に用いられる成分(B)の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンは長鎖分岐構造を有することが好ましい。

【0055】

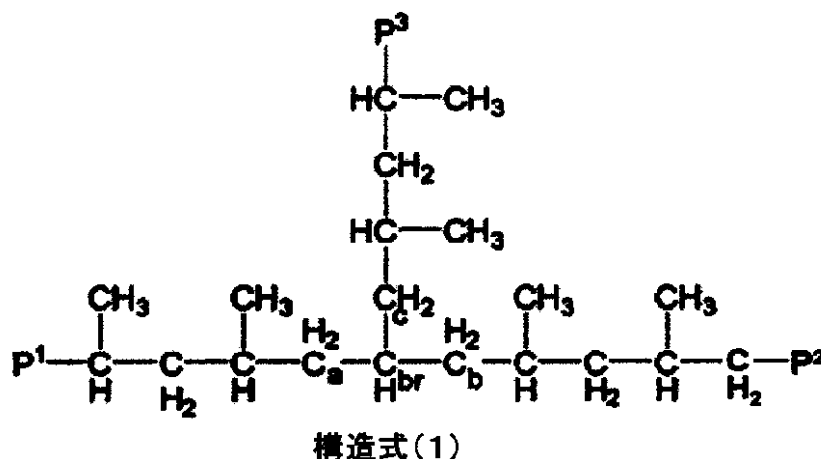
長鎖分岐構造については、Macromol. Chem. Phys. 2003, vol. 204, 1738に詳細な説明があるが、以下の通りである。

長鎖分岐構造を有するプロピレン系(共)重合体は、下記構造式(1)に示すような特定の分岐構造を有する。構造式(1)において、Ca、Cb、Ccは、分岐炭素に隣接するメチレン炭素を示し、Cbrは、分岐鎖の根元のメチン炭素を示し、P1、P2、P3は、プロピレン系(共)重合体残基を示す。

P 1、P 2、P 3 は、それ自体の中に、構造式 (1) に記載された C b r とは、別の分岐炭素 (C b r) を含有することもあり得る。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 】



10

【 0 0 5 7 】

このような分岐構造は、 ^{13}C -NMR分析により同定される。各ピークの帰属は、M
a c r o m o l e c u l e s , V o l . 3 5、No. 10、2002年、3839-38
42頁の記載を参考にすることができる。すなわち、43.9~44.1ppm、44.
5~44.7ppm及び44.7~44.9ppmに、それぞれ1つ、合計3つのメチ
レン炭素 (C a、C b、C c) が観測され、31.5~31.7ppmにメチン炭素 (C b
r) が観測される。上記の31.5~31.7ppmに観測されるメチン炭素を、以下、
分岐メチン炭素 (C b r) と略称することがある。

20

分岐メチン炭素 C b r に近接する3つのメチレン炭素が、ジアステレオトピックに非等
価に3本に分かれて観測されることが特徴である。

【 0 0 5 8 】

^{13}C -NMRで帰属されるこのような分岐鎖は、プロピレン系 (共) 重合体の主鎖か
ら分岐した炭素数5以上のプロピレン系 (共) 重合体残基を示し、それと炭素数4以下の
分岐とは、分岐炭素のピーク位置が異なることにより、区別できるので、本発明において
は、この分岐メチン炭素のピークが確認されることにより、長鎖分岐構造の有無を判断す
ることができる。

30

なお、本発明における ^{13}C -NMRの測定方法については、下記の通りである。

【 0 0 5 9 】

(^{13}C -NMR測定方法)

試料200mgをo-ジクロロベンゼン/重水素化臭化ベンゼン ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) = 4
/ 1 (体積比) 2.4mlおよび化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサン
と共に内径10mmφのNMR試料管に入れ溶解し、 ^{13}C -NMR測定を行う。

40

^{13}C -NMR測定は10mmφのクライオプローブを装着したブルカー・バイオスピ
ン (株) のAV400M型NMR装置を用いて行う。

試料の温度120、プロトン完全デカップリング法で測定を実施する。その他の条件
は以下の通りである。

パルス角：90°

パルス間隔：4秒

積算回数：20000回

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンのメチル炭素のピークを1.98ppmとして
設定し、他の炭素によるピークの化学シフトはこれを基準とした。

44ppm付近のピークを使用して長鎖分岐量を算出することができる。

50

【0060】

本発明に係る長鎖分岐構造を有する改質ポリプロピレンは、 ^{13}C -NMRスペクトルの、44 ppm付近のピークから定量された長鎖分岐量が0.01個/1000トータルプロピレン（全骨格形成炭素1000個当たり）以上であることが好ましく、より好ましくは0.03個/1000トータルプロピレン以上、さらに好ましくは0.05個/1000トータルプロピレン以上で、好ましくは1.00個/1000トータルプロピレン以下、より好ましくは0.50個/1000トータルプロピレン以下、さらに好ましくは0.30個/1000トータルプロピレン以下である。この範囲であると、ゲルのないまたは少ない、ひずみ硬化度が大きいポリプロピレン系樹脂とすることができる。

【0061】

10

また、本発明に係る長鎖分岐構造を有する改質ポリプロピレンは、長鎖分岐に関する直接的な指標として知られている分岐指数 g' が絶対分子量 M_{abs} 100万において、下限は好ましい順に0.3以上、0.55以上、0.75以上、0.78以上であり、上限は好ましい順に1.0未満、0.98以下、0.96以下、0.95以下である。上記の下限と上限とは任意の組合せとすることができる。分岐指数 g' が上記好ましい下限のいずれかと上記好ましい上限のいずれかとの間の範囲にあると、高度に架橋した成分が形成されておらず、成形外観の点で好ましい。本発明における最も好適な分岐指数 g' の範囲は0.78以上、0.95以下の範囲である。

【0062】

分岐指数 g' は、長鎖分岐に関する直接的な指標として知られている。分岐指数 g' については「Developments in Polymer Characterization - 4」(J. V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983)に詳細な説明があるが、その定義は、以下の通りである。

20

分岐指数 g' : $[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$

$[\eta]_{br}$: 長鎖分岐構造を有するポリマー (br) の固有粘度

$[\eta]_{lin}$: ポリマー (br) と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度

【0063】

上記定義から明らかな通り、分岐指数 g' が1よりも小さな値を取ると、長鎖分岐構造が存在すると判断され、長鎖分岐構造が増えるほど分岐指数 g' の値は、小さくなっていく。

30

【0064】

分岐指数 g' は、光散乱計と粘度計を検出器に備えたGPCを使用することによって、絶対分子量 M_{abs} の関数として得ることができる。本発明における分岐指数 g' の測定方法については特開2015-40213号公報に詳細が記載されているが、下記の通りである。

【0065】

<測定方法>

GPC : Alliance GPCV2000 (Waters社)

検出器 : 接続順に記載

40

多角度レーザー光散乱検出器 (MALLS) : DAWN-E (Wyatt Technology社)

示差屈折計 (RI) : GPC付属

粘度検出器 (Viscometer) : GPC付属

移動相溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (Irganox 1076を0.5 mg/mLの濃度で添加)

移動相流量 : 1 mL / 分

カラム : 東ソー社 GMHHR-H(S) HTを2本連結

試料注入部温度 : 140

カラム温度 : 140

50

検出器温度：全て140

試料濃度：1mg/mL

注入量（サンプルループ容量）：0.2175mL

【0066】

<解析方法>

多角度レーザー光散乱検出器（MALLS）から得られる絶対分子量（ M_{abs} ）、二乗平均慣性半径（ R_g ）、および、Viscometerから得られる極限粘度（ $[\eta]$ ）を求めるにあたっては、MALLS付属のデータ処理ソフトASTRA（version 4.73.04）を利用し、以下の文献を参考にして計算を行う。

参考文献：

1. 「Developments in Polymer Characterization - 4」(J. V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983. Chapter 1.)
2. Polymer, 45, 6495 - 6505 (2004)
3. Macromolecules, 33, 2424 - 2436 (2000)
4. Macromolecules, 33, 6945 - 6952 (2000)

【0067】

このような長鎖分岐構造を有する歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンは、重合時に長鎖分岐構造が形成されるマクロマー共重合法を用いる方法により製造される。この方法の例としては、例えば、特表2001-525460号公報や、特開平10-338717号公報、特表2002-523575号公報、特開2009-57542号公報、特許05027353号公報、特開平10-338717号公報に開示される方法等が挙げられる。特に特開2009-57542号公報のマクロマー共重合法が本発明には好適である。

【0068】

なお、成分（B）の歪み硬化性を示す改質ポリプロピレンとしては、各種グレードのものが国内外のメーカから数多く市販されており、その市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、プライムポリマー社製のPrim Polypro（登録商標）、住友化学社製の住友ノーブレン（登録商標）、サンアロマー社製のポリプロピレンブロックコポリマー、日本ポリプロ社製のノバテック（登録商標）PP、ウェイマックス（WAYMAX（登録商標））、LyondellBasell社製のMoplen（登録商標）、ExxonMobil社製のExxonMobil PP、Formosa Plastics社製のFormolene（登録商標）、Borealis社製のBorealis PP、LG Chemical社製のSEETEC PP、A. Schulman社製のASI POLYPROPYLENE、INEOS Olefins & Polymers社製のINEOS PP、Braskem社製のBraskem PP、SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS社製のSamsung Total、Sab ic社製のSab ic（登録商標）PP、TOTAL PETROCHEMICALS社製のTOTAL PETROCHEMICALS Polypropylene、SK社製のYUPLENE（登録商標）等が挙げられる。この中でも長鎖分岐構造を有する歪み硬化性を示すポリプロピレンとしては、ウェイマックスが好適に使用される。

【0069】

<成分（C）>

成分（C）の架橋剤は、動的熱処理において、各成分を含有する樹脂組成物中で上述した成分（A）を部分的に架橋するものであり、これにより動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が実現される。かかる架橋剤としては、公知のものの中から適宜選択して用いることができ、特に限定されないが、有機過酸化物、フェノール樹脂が好ましく用いられる。なお、架橋剤は、1種類のみを単独で、又は2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【0070】

成分(C)の有機過酸化物としては、芳香族系有機過酸化物、脂肪族系有機過酸化物等が挙げられる。具体的には、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のジアルキルパーオキシド類；*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキシン-3等のパーオキシエステル類；アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、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等のヒドロパーオキシド類等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの中でも、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

【0071】

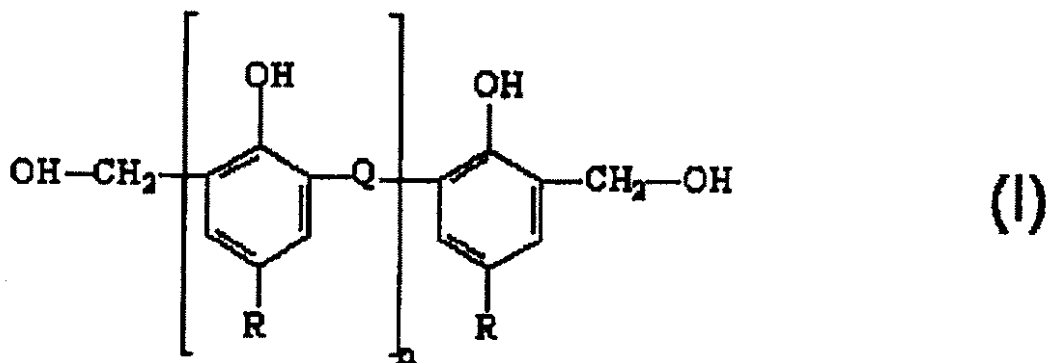
成分(C)のフェノール樹脂としては、アルキルフェノールホルムアルデヒド、臭化アルキルフェノールホルムアルデヒド等が挙げられる。これらのフェノール樹脂は1種類のみを用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0072】

成分(C)のフェノール樹脂としては、特に非ハロゲン系フェノール樹脂が好ましく、具体的には、下記式(I)で表されるものが好ましい。

【0073】

【化2】



【0074】

(式中、Qは、-二価の連結基-CH₂-、又は-CH₂-O-CH₂-から選択され、nは0~20の整数であり、Rは炭素数20未満、好ましくは炭素数1~12の有機基である。)

【0075】

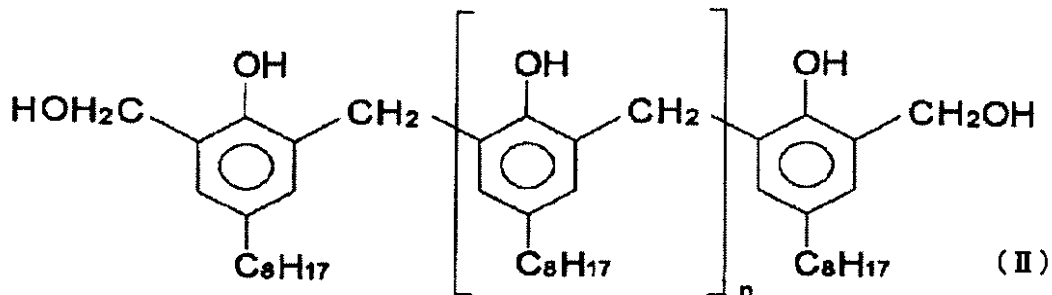
上記非ハロゲン系フェノール樹脂の製品例としては、田岡化学工業(株)製のTackiro 201、202(商品名)、群栄化学工業(株)製のPR-4507(商品名)、Hoechst社製のVulkaresat 510E、532E、Vulkare sen E、105E、130E、Vulkaresol 315E(商品名)、Rohm&Haas社製のAmberol ST 137X(商品名)、住友デュレズ(株)製のスミライトレジン PR-22193(商品名)、Anchor Chem.社製のSymphorm-C-100、C-1001(商品名)、荒川化学工業(株)製のタマノル 531(商品名)、Schenectady Chem.社製のSchenectady SP1045、SP1055、SP1056、SP1059(商品名)、U.C.C社製のCRR-0803(商品名)、昭和ユニオン合成(株)製のCRM-0803(商品名)、Bayer社製のVulkadur A(商品名)等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

成分 (C) の非ハロゲン系フェノール樹脂としては、下記式 (II) で表される p - オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂が特に好ましく用いられ、その中でも質量平均分子量が 2 , 5 0 0 ~ 4 , 0 0 0 のものが最も好ましく用いられる。かかる非ハロゲン系フェノール樹脂としては、上記の T a c k i r o l 2 0 1 、 2 0 2 (商品名) として市販されているものを利用することができる。

【 0 0 7 7 】

【 化 3 】



10

【 0 0 7 8 】

また、上述した有機過氧化物やフェノール樹脂に加えて、その他の架橋剤を使用してもよく、例えば、メトロハイドロジェンシリコン等の水素化ケイ素化合物、硫黄、p - キノンジオキシム、p - ジニトロソベンゼン、1 , 3 - ジフェニルグアニジン等の過酸化剤用助剤；ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート等の多官能ビニル化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物；N , N' - m - フェニレンビスマレイミド、N , N' - m - トルイレンビスマレイミド等のビスマレイミド構造を有する化合物；トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、塩化錫 (S n C l ₂) 等が挙げられる。これらの中では、ジビニルベンゼンが好ましい。

20

【 0 0 7 9 】

なお、架橋剤は、1 種類のみを単独で、又は 2 種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

例えば、有機過氧化物に対しては、上記多官能ビニル化合物あるいは、多官能(メタ)アクリレート化合物との併用が好ましく、また、フェノール樹脂については、塩化錫との併用が好ましい。

30

【 0 0 8 0 】

なお、架橋剤として市販されているものには、後述の成分 (D) に該当する炭化水素系ゴム用軟化剤や、充填剤を含むものがあるが、使用する架橋剤に炭化水素系ゴム用軟化剤が含まれる場合、当該炭化水素系ゴム用軟化剤は、成分 (D) としての炭化水素系ゴム用軟化剤に含まれるものとする。また、充填剤についても同様である。

40

【 0 0 8 1 】

< 成分 (D) >

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性や弾性を増加させるとともに、加工性や流動性を向上させる観点から、成分 (D) として炭化水素系ゴム用軟化剤を含有することが好ましい。なお、この成分 (D) には、上述した成分 (A) として油展エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを使用する際、その中に含まれる炭化水素系ゴム用軟化剤が含まれるが、成分 (A) として油展エチレン・α - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを用いる場合も、この油展エチレン・α - オレフィン・非共役

50

ジエン共重合体ゴムとは別に成分(D)として炭化水素系ゴム用軟化剤を別添加することが好ましい。この場合、別添加する炭化水素系ゴム用軟化剤は、成分(A)の油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム中の炭化水素系ゴム用軟化剤と同一、同種、異種の炭化水素系ゴム用軟化剤のいずれでも用いることができる。成分(C)の架橋剤に炭化水素系ゴム用軟化剤が含まれる場合についても同様である。

【0082】

成分(A)とは別添加する炭化水素系ゴム用軟化剤としては、例えば鉱物油系ゴム用軟化剤、合成樹脂系ゴム用軟化剤等が挙げられ、これらの中でも、他の成分との親和性等の観点から、鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。前述の通り、鉱物油系ゴム用軟化剤は、一般的に、芳香族炭化水素、ナフテン系炭化水素及びパラフィン系炭化水素の混合物であり、全炭素原子に対し、パラフィン系炭化水素の炭素の割合が50質量%以上のものはパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素の割合が30~45質量%のものはナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素の割合が35質量%以上のものは芳香族系オイルと呼ばれている。これらの中でも、炭化水素系ゴム用軟化剤としては、常温(23±2)で液体である液状炭化水素系ゴム用軟化剤が好ましく、常温で液体である液状パラフィン系オイルがより好ましい。炭化水素系ゴム用軟化剤として液状炭化水素系ゴム用軟化剤を用いることで、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性や弾性を増加させることができ、また加工性や流動性が飛躍的に向上する傾向にある。炭化水素系ゴム用軟化剤は、1種類のみを単独で、又は2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【0083】

パラフィン系オイルとしては、特に限定されないが、40の動粘度が通常20cSt(センチストークス)以上、好ましくは50cSt以上であり、通常800cSt以下、好ましくは600cSt以下のものである。また、流動点は通常-40以上、好ましくは-30以上で、0以下のものが好適に用いられる。また、流動点は、通常-40以上、好ましくは-30以上で、0以下のものが好適に用いられる。さらに、引火点(COC)は、通常200以上、好ましくは250以上であり、通常400以下、好ましくは350以下のものが好適に用いられる。

【0084】

なお、成分(A)として油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを使用する際にも、成分(D)として炭化水素系ゴム用軟化剤を別添することにより、成分(D)の炭化水素系ゴム用軟化剤の含有割合を油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム中の炭化水素系ゴム用軟化剤の含有割合に依存せずに、任意に調整することが可能である。

【0085】

< 配合割合 >

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物において、成分(A)及び成分(B)の含有量は、成分(A)45~85質量部、成分(B)15~55質量部であることが好ましい(ただし、成分(A)と成分(B)との合計で100質量部とする。)。成分(A)の含有量が上記上限より多く、成分(B)の含有量が上記下限より少ないと成形外観が悪化し、逆に成分(A)の含有量が上記下限より少なく、成分(B)の含有量が上記上限を超えると硬度が高くなり、ゴム弾性が失われる傾向がある。この観点から、成分(A)と成分(B)の合計100質量部中の成分(A)の含有量は50~80質量部で成分(B)の含有量は20~50質量部であることが好ましく、成分(A)の含有量は45~75質量部で成分(B)の含有量は25~45質量部であることがより好ましい。

なお、ここで、成分(A)の含有量とは、成分(A)として油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを用いる場合は、炭化水素系ゴム用軟化剤を含まないエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムとしての含有量である。

【0086】

また、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の合計１００質量部に対する成分（Ｃ）の架橋剤（架橋助剤を含む）の含有量は、架橋反応を十分に進行させる観点から、０．０５質量部以上であり、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは０．２質量部以上である。一方、成分（Ｃ）の含有量は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の合計１００質量部に対し、架橋反応を制御する観点から、２０質量部以下、好ましくは１０質量部以下、より好ましくは８質量部以下であり、さらに好ましくは６質量部以下、特に好ましくは４質量部以下である。

なお、前述の通り、成分（Ｃ）に炭化水素系ゴム用軟化剤や充填剤が含まれている場合、これらは成分（Ｃ）としての含有量には含まれない。

【００８７】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が更に成分（Ｄ）を含有する場合、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の合計１００質量部に対する成分（Ｄ）の含有量は５～２００質量部であることが好ましい。成分（Ｄ）の含有量が上記下限未満では、成分（Ｄ）による柔軟性や弾性、流動性、加工性の向上効果を十分に得ることができず、上記上限を超えると表面からブリードアウトする恐れがある。この観点から、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の合計１００質量部に対する成分（Ｄ）の含有量は、２０～１７０質量部であることが好ましく、３０～１５０質量部であることがより好ましい。

なお、ここで、成分（Ｄ）の含有量とは、成分（Ａ）として油展エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムを用いた場合、成分（Ａ）中の炭化水素系ゴム用軟化剤と、成分（Ａ）とは別添される成分（Ｄ）としての炭化水素系ゴム用軟化剤との合計の含有量であり、成分（Ｃ）中に炭化水素系ゴム用軟化剤が含まれる場合は、当該炭化水素系ゴム用軟化剤をも含む合計の含有量である。

【００８８】

<その他の成分>

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、成分（Ａ）～（Ｄ）以外の他の成分（本明細書において、単に「その他の成分」と称することがある。）を含有していてもよい。その他の成分としては、成分（Ａ）、（Ｂ）以外の樹脂やエラストマー（本明細書においてはこれらをまとめて単に「その他の樹脂」と称することがある。）や各種添加剤が挙げられる。

【００８９】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が含有し得るその他の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂（ただし、前記成分（Ｂ）に該当するものを除く。）、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂や、エチレン・プロピレン共重合ゴム（ＥＰＭ）、エチレン・ブテン共重合ゴム（ＥＢＭ）、エチレン・プロピレン・ブテン共重合ゴム等のオレフィン系エラストマー；ポリアミド・ポリオール共重合体等のポリアミド系エラストマー；ポリ塩化ビニル系エラストマー及びポリブタジエン系エラストマー、これらの水添物や、酸無水物等により変性して極性官能基を導入させたもの、更に他の単量体をグラフト、ランダム及び／又はブロック共重合させたもの等が挙げられる。上記で挙げたその他の樹脂は１種のみを含有しても２種以上を含有してもよい。

【００９０】

これらの中でも、ポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、１-ブテン等の炭素数２～４の α -オレフィンの単独あるいはこれらを主成分とする共重合体が挙げられる。これらポリオレフィン樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-１-ブテン等の単独重合体に限らず、炭素数２～４の α -オレフィンを主成分とする限り、他の炭素数５～２０の α -オレフィンあるいは酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン等のビニル化合物との共重合体をも含むものである。更には、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和カルボン酸あるいはその誘導体でグラフト変性されたグラフト共重合体でもよい。更にこれらのポリオレフィン樹脂は混合物であってもよい。

【００９１】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物がポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂（ただし、前記成分（B）に該当するものを除く。）を含む場合、その含有量は、成分（A）と成分（B）の合計100質量部あたり、好ましくは0.1～40質量部である。

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、ポリオレフィン樹脂、特にメルトフローレート（230、21.18N、JIS K7210準拠）が0.1～2,000g/10分で、歪み硬化性を示さないポリプロピレンを含むことにより、所望の流動性や機械物性に制御することができる。

【0092】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物がポリオレフィン樹脂等のその他の樹脂を含む場合、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物中のその他の樹脂の含有量は、その合計で、成分（A）と成分（B）の合計100質量部あたり、40質量部以下とすることが好ましく、30質量部以下とすることがより好ましい。

【0093】

また、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が含有し得る添加剤としては、酸化防止剤、結晶核剤、滑剤等の成形加工助剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物等の光安定剤、耐加水分解改良剤、顔料、染料等の着色剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤、発泡剤等が挙げられる。

【0094】

例えば、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物には、酸化防止剤として、ジチオカルバミン酸塩系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等を配合することができる。

【0095】

ジチオカルバミン酸塩系酸化防止剤としては、ジアルキルジチオカルバミン酸の金属塩が好ましく、中でもジアルキルジチオカルバミン酸ニッケルが好ましく、特にジブチルジチオカルバミン酸ニッケルが、耐熱老化性の改良効果が大きいことから好ましい。

【0096】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,5-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、4,4'-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-4-メチル-6-t-ブチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンジル)スルフィド、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ジエチルエステル、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(α-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン、α-オクタデシル-3(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、6-(ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチル-チオ-1,3,5-トリアジン、ヘキサメチレングリコール-ビス[β-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド)、2,2-チオ[ジエチル-ビス-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンホスホン酸ジオクタ

10

20

30

40

50

デシルエステル、テトラキス〔メチレン - 3 (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタン、 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - ジ - t - ブチルフェニル) ブタン、トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス [β - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル - オキシエチル] イソシアヌレート等が挙げられる。

これらの中でも特にテトラキス〔メチレン - 3 (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタンのような分子量が 500 以上のものの使用が好ましい。

10

【 0097 】

イオウ系酸化防止剤とは、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオンエステル系等のイオウを含む化合物である。但し、上記のジチオカルバミン酸塩系酸化防止剤に相当するものは含まない。これらの中でも、特にチオジプロピオンエステル系化合物が好ましい。

【 0098 】

リン系酸化防止剤としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸誘導体、フェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノール A ジホスファイト等のリンを含む化合物が挙げられる。

【 0099 】

これらの酸化防止剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

【 0100 】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物が酸化防止剤を含有する場合、酸化防止剤の含有量は、成分 (A) と成分 (B) の合計 100 質量部あたり、好ましくは 0 . 01 ~ 5 質量部である。酸化防止剤の含有量が 0 . 01 質量部以上であると、耐熱劣化性の改良効果の観点で好ましく、一方、5 質量部以下であると、ブリード等の問題を起こしにくい点、組成物の機械的強度の観点等から好ましい。

【 0101 】

また、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、意匠性、耐候性の向上のために、カーボンブラック等の着色剤を含有することが好ましく、この場合、着色剤は、成分 (A) と成分 (B) の合計 100 質量部に対して 0 . 1 ~ 5 質量部、特に 0 . 3 ~ 3 質量部配合することが好ましい。なお、カーボンブラック等の着色剤のような微量配合成分は、ポリオレフィン樹脂等の樹脂のマスターバッチとして配合することが、熱可塑性エラストマー組成物中への均一分散性の面で好ましい。

30

【 0102 】

また、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、製造安定性、寸法安定性、難燃性向上のために、充填剤を含有してもよく、この場合、充填剤としては、ガラス繊維、中空ガラス球、炭素繊維、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、チタン酸カリウム繊維、シリカ、金属石鹸、二酸化チタン、カーボンブラック等を挙げることができる (カーボンブラックは着色剤としても充填剤としても使用可能である。) 。充填剤を配合する場合、充填剤は、成分 (A) と成分 (B) の合計 100 質量部に対して通常 0 . 1 ~ 200 質量部で用いられる。

40

【 0103 】

[動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の製造方法]

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分 (A) 、 (B) 及び (C) 、必要に応じて用いられる成分 (D) 、さらにはその他の樹脂成分や各種添加剤等を、通常の押出機やパンバリーミキサー、ミキシングロール、ロール、ブラベンダープラストグラフ、ニーダーブラベンダー等を用いて常法で混合又は混練或いは溶融混練することで製造することができる。これらの中でも、押出機、特に二軸押出機を用いることが好ましい。本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物を押出機等で混練して製造する際に

50

は、通常 80 ~ 300 、好ましくは 100 ~ 250 に加熱した状態で熔融混練することが好ましい。なお、動的熱処理を行う際の処理時間は、特に限定されないが、生産性等を考慮すると、通常 0.1 ~ 30 分である。

【0104】

ここで、「動的熱処理」とは、上記成分(C)の存在下、熔融状態又は半熔融状態で混練することを意味する。この動的熱処理は、熔融混練によって行うことが好ましく、二軸押出機を用いる場合には、複数の原料供給口を有する二軸押出機の原料供給口(ホッパー)に各成分を供給して動的熱処理を行うことがより好ましい。このように上記成分(C)の存在下で熔融混練する動的熱処理を行うことにより、動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

10

【0105】

[各種物性]

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の硬度デュロA(JIS K6253 準拠、15秒後の硬度)の値は、特に限定されないが、90以下が好ましく、より好ましくは85以下、更に好ましくは80以下である。なお、硬度デュロAの測定方法は、後掲の実施例に示す。

【0106】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪み(70 × 22時間)の値は、45%以下が好ましい。なお、圧縮永久歪みの測定方法は、後掲の実施例に示す。

20

【0107】

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物のメルトフローレート(MFR、JIS K7210に準拠、温度230、荷重49N)は、特に限定されないが、成形性等の観点から、5 ~ 200 g / 10分であることが好ましく、より好ましくは5 g / 10分以上、150 g / 10分以下、さらに好ましくは5 g / 10分以上、100 g / 10分以下である。

【0108】

[複合成形体]

本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、オレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物等の相手材との融着性に優れることから、複合成形体の構成材料として有用である。本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いた複合成形体の製造方法としては特に制限はなく、通常公知の方法を用いることができ、例えば、本発明の複合成形体は、射出成形(インサート成形法、二色成形法、サンドイッチ成形法、コアバック成形法)、共押出成形法(インフレーション成形、Tダイフィルム成形、ラミネート成形、ブロー成形)のほか、圧縮成形法によっても得ることができる。また、予め成形した複数の成形シート(又は成形フィルム)を加熱加圧して融着することで複合成形体とすることもできる。

30

【0109】

本発明の複合成形体に使用される本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の相手材としては、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物との融着性に優れることから、オレフィン系樹脂組成物あるいはオレフィン系樹脂を含むエラストマー組成物が好ましく用いられる。

40

【0110】

オレフィン系樹脂組成物は、オレフィン系樹脂を主成分とする組成物である。

当該オレフィン系樹脂とは、エチレン、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-デセンなどのα-オレフィンの単独重合体又はこれらの2種以上の共重合体であり、本発明で用いるオレフィン系樹脂組成物はポリプロピレンを主成分とするものが好ましい。

【0111】

ポリプロピレンはプロピレンを主体とする公知の重合体であり、プロピレンの単独重合

50

体、プロピレンと α -オレフィンのランダム共重合体やブロック共重合体等である。

ポリプロピレンは、公知の重合方法によって重合される。プロピレンを重合する際、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等の α -オレフィンを共重合してもよい。立体構造としては、アイソタクチック構造が好ましいが、シンジオタクチック構造のものやこれらの構造の混ざったもの、一部アタクチック構造を含むものも用いることができる。

【0112】

本発明で用いるポリプロピレンのメルトフローレート(JIS K6758に従い、温度230℃、荷重21.18Nで測定した値)は0.05~1000g/10分であることが好ましく、より好ましくは0.1~1000g/10分である。

10

【0113】

相手材としてのオレフィン系樹脂組成物には、副成分としてポリアミドやポリエステル等のオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂、共役ジエン共重合体ゴムやスチレン・共役ジエン共重合体ゴム等のエラストマー、無機充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、難燃剤、加工性改良剤、着色剤、造核剤、分子量調整剤、塗装性改良剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

【0114】

無機充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫化モリブデン、カーボンブラック、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン、クレー、カオリン、アルミナ、シリカ、中空硝子球等の板状、針状、粒状、繊維状等のものを挙げることができる。これらは2種以上を併用してもかまわない。これらの無機充填剤は、樹脂成分との親和性を向上させるために各種の有機シラン、チタネート等で表面処理して使用することもできる。

20

【0115】

オレフィン系樹脂を含むエラストマーは、上記のオレフィン系樹脂に任意の割合でゴム成分、可塑剤を含むエラストマーである。

【0116】

ゴム成分としては、前述の成分(A)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムであってもよく、それ以外には、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等のオレフィン系エラストマー、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、天然ゴム(NR)、ブチルゴム(IIR)等のジエン系ゴム、SEBS、ポリイソブチレン等が挙げられる。これらは2種以上併用してもかまわない。

30

【0117】

可塑剤としては、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ(ファクチス)；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；ナフテン酸；パイン油、ロジンまたはその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレン、末端変性ポリイソブレン、水添末端変性ポリイソブレン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。中でも、石油系軟化剤、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。これらの軟化剤の配合量は、用途により適宜選択される。

40

【0118】

また、オレフィン系樹脂を含むエラストマーにも、上記のオレフィン系樹脂組成物と同

50

様に無機充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、潤滑剤、増粘剤、帯電防止剤、難燃剤、加工性改良剤、着色剤、造核剤、架橋剤、架橋助剤、分子量調整剤、塗装性改良剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

【0119】

本発明の複合成形体は、圧縮永久歪みに優れ、種々の用途、例えば、外装用モール；ウインドシール用ガスケット；ドアシール用ガスケット；トランクシール用ガスケット；ルーフサイドレール、サイドモール、ウェザーストリップ、グラスランチャンネル、インストールメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ラック&ピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツ、バンパー、レザーシート、アームレスト、エアバッグカバー等の自動車内外装材部品；自動車、車両材料、建築材料、電気・電子製品、食品容器、日用品、その他のあらゆる分野において、水密性、気密性が
10
必要な部位に使用されるライナー材；土木・建築用のシール材、耐圧ホース、消防ホース、塗装用ホース、洗濯機ホース、燃料チューブ、油・空圧チューブ、透析用チューブ等のホース、チューブ；各種製品（例えば、電動ドリル、はさみ、ドライバー、歯ブラシ、ペン、カメラ、歯固め等の幼児用品など）用のグリップ材；冷蔵庫ガスケット、掃除機バンパー、防水ボディー等の家電部品；コピー機送りローラー、巻き取りローラー等の事務機部品；ソファ、チェア・シート等の家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴム等の部品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロール等の工業資材；紙おむつ、ハップ剤、包帯等の衛生材料の伸縮部材；ヘアバンド、リストバンド、時計バンド、眼鏡バンドなどのバンド用途；床材、スノーチェーン、電線被覆材、トレイ、フィルム、シート、文房具、玩具、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品に幅広く適用
20
することができる。

【実施例】

【0120】

以下、実施例を用いて本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。尚、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記
30
実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

【0121】

以下の実施例及び比較例において、熱可塑性エラストマー組成物の調製に用いた原料及び得られた熱可塑性エラストマー組成物の評価方法は次の通りである。

【0122】

<原材料>

以下の実施例・比較例で使用した原材料は以下の通りである。

【0123】

[成分(A)]

(A)：下記のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体(A-1)100質量部とパラフィン系オイル(D-1)100質量部の混合物

(A-1)：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

エチレン単位含有量：67質量%

5-エチリデン-2-ノルボルネン単位含有量：4.5質量%

(A-1)と(D-1)の混合物のムーニー粘度 $ML_{1+4}(125)$ ：64

(D-1)：パラフィン系ゴム用軟化剤（出光興産株式会社製 パラフィン系オイル 商品名：ダイアナ（登録商標） プロセスオイルPW90）

40 の動粘度：95.54cSt（センチストークス）

流動点：-15

引火点：272

【0124】

[成分(B)]

10

20

30

40

50

(B-1) : 歪み硬化性を示す改質ポリプロピレン (日本ポリプロ株式会社製 商品名 : WAYMAX MFX8)

融点 : 155

MFR (230、21.2N) : 1g / 10分

メルトテンション : 24cN (230)

メチレン炭素 (Ca、Cb、Cc) およびメチン炭素 (Cbr) : 観測される

長鎖分岐量 : 0.1個 / 1000トータルプロピレン (全骨格形成炭素1000個あたり)

絶対分子量 Mabs が 100 万における分岐指数 g' : 0.89

(B-2) : 歪み硬化性を示す改質ポリプロピレン (日本ポリプロ株式会社製 商品名 : WAYMAX MFX3)

融点 : 154

MFR (230、21.2N) : 8g / 10分

メルトテンション : 5cN (230)

メチレン炭素 (Ca、Cb、Cc) およびメチン炭素 (Cbr) : 観測される

長鎖分岐量 : 0.2個 / 1000トータルプロピレン (全骨格形成炭素1000個あたり)

絶対分子量 Mabs が 100 万における分岐指数 g' : 0.87

【0125】

[成分(C)]

(C-1) : 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン (化薬アクゾ株式会社製 商品名 : カヤヘキサAD40C 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン40質量%と炭酸カルシウム60質量%との混合物)

(C-2) : ジビニルベンゼン (和光純薬工業株式会社製 ジビニルベンゼン55質量%とエチルビニルベンゼン45質量%との混合物)

(C-3) : トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (三菱ケミカル株式会社製 商品名 : アクリエステルTMP)

【0126】

[成分(D)]

(D-2) : パラフィン系ゴム用軟化剤 (出光興産株式会社製 パラフィン系オイル 商品名 : ダイアナ (登録商標) プロセスオイルPW90)

40の動粘度 : 95.54cSt (センチストークス)

流動点 : -15

引火点 : 272

【0127】

[成分(E)]

(E-1) : ポリプロピレン系樹脂 (日本ポリプロ株式会社製 ポリプロピレン単独重合体 商品名 : ノバテック (登録商標) PP FY6)

融点 : 161

MFR (230、荷重21.2N) : 2.5g / 10分

密度 (JIS K7112 : 1999) : 0.90g / cm³

(E-2) : ポリプロピレン系樹脂 (日本ポリプロ株式会社製 エチレン・プロピレン共重合体 商品名 : ノバテック (登録商標) PP EGB8)

融点 : 143

MFR (230、荷重21.2N) : 0.8g / 10分

密度 (JIS K7112 : 1999) : 0.90g / cm³

【0128】

[成分(F)]

充填剤 (竹原化学工業株式会社製 タルク 商品名 PHS H)

【0129】

10

20

30

40

50

〔成分（Ｇ）〕

酸化防止剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製 商品名：イルガノックス（登録商標）１０１０）

〔成分（Ｈ）〕

酸化防止剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製 商品名：イルガノックス（登録商標）ＦＳ３０１ＦＦ）

〔成分（Ｉ）〕

黒色顔料（大日精化工業株式会社製 商品名：ＰＣ４０Ｃ カーボン濃度４０質量％、低密度ポリエチレン６０質量％品）

【０１３０】

10

<評価方法>

実施例及び比較例における動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の各種評価方法を以下に示す。なお、下記（２）～（４）の測定においては、インラインスクリュータイプの射出成形機（東芝機械社製、商品番号：ＩＳ１３０）を用い、射出圧力５０ＭＰａ、シリンダー温度２２０、金型温度４０の条件下にて、各熱可塑性エラストマー組成物を射出成形して厚さ２ｍｍ×幅１２０ｍｍ×長さ８０ｍｍのシートを成形した。下記（３）の圧縮永久歪みにおいては、ＪＩＳ Ｋ６２６２に準拠し、得られたシート（厚さ２ｍｍ×幅１２０ｍｍ×長さ８０ｍｍ）を打ち抜いて得たＴｙｐｅＡ円盤：２９ｍｍφを６枚重ねて試験片を作製し、この試験片を用いて測定した。下記（４）の融着強度の測定では、相手材のオレフィン系エラストマーについても同様の射出成形シートを成形して用いた。

20

【０１３１】

（１）メルトフローレート（ＭＦＲ）

ＪＩＳ Ｋ７２１０に準拠し、２３０、荷重４９Ｎで測定した。

【０１３２】

（２）硬度デュロＡ

ＪＩＳ Ｋ６２５３（Ｄｕｒｏ-Ａ）に準拠し、硬度（１５秒後）を測定した。

【０１３３】

（３）圧縮永久歪み

ＪＩＳ Ｋ６２６２の規格に準拠し、７０、２２時間、２５％圧縮条件で測定した。

【０１３４】

30

（４）融着強度

各熱可塑性エラストマー組成物とオレフィン系エラストマー（三菱ケミカル株式会社製 ゼラス（登録商標）５０１３）のそれぞれの射出成形シートを横並びに金属枠の中に入れ、プレス温度１５５にてプレスシートを得、両材料の境界を中心に試験片打抜刃（ＪＩＳ ３号形 ダンベル状）を用いてダンベル状の試験片を打ち抜き、この試験片を用いてＪＩＳ Ｋ６２５１に準拠して引張試験を実施した。

【０１３５】

〔実施例１〕

表１の通り、成分（Ｃ）、（Ｄ－２）以外の各原料を配合し、ヘンシェルミキサーにて１分間混合した。次いで、同方向二軸押出機（日本製鋼所社製、商品番号：ＴＥＸ２５、 $L/D=53$ 、シリンダーブロック数：１４）の上流の供給口に、得られた混合物を質量式フィーダーにて投入した。そして、液添ポンプにて成分（Ｃ）、（Ｄ－２）を押出機の途中の供給口から供給し、合計２０ｋｇ／ｈの吐出量にて、上流部から下流部を１２０～２００の範囲で昇温させて熔融混練を行い、ペレット化して実施例１の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物を製造した。得られた実施例１の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物の各種物性を表１に示す。

40

【０１３６】

〔実施例２～３及び比較例１～２〕

表１に示す配合組成に変更する以外は、実施例１と同様に処理して、実施例２～３及び比較例１～２の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物のペレットをそれぞれ得た。それ

50

それぞれの各種物性を表 1 に示す。

【 0 1 3 7 】

【表 1】

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
配 合 組 成	成分(A)	(A-1)	質量部	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5
	成分(B)	(B-1)	質量部	—	23	23	—	—
		(B-2)	質量部	23	—	—	—	—
	成分(E)	(E-1)	質量部	—	—	—	23	—
		(E-2)	質量部	—	—	—	—	23
	(A)+(B)又は(E)		質量部	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5
	(A)+(B)又は(E)を 100としたときの(A)比率		質量部	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6
	(A)+(B)又は(E)を 100としたときの(B)又は(E)比率		質量部	37.4	37.4	37.4	37.4	37.4
	成分(C)	(C-1)	質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		(C-2)	質量部	0.4	0.4	—	0.4	0.4
		(C-3)	質量部	—	—	0.67	—	—
		計	質量部	0.7	0.7	0.97	0.7	0.7
	(A)+(B)又は(E)を 100としたときの(C)比率		質量部	1.14	1.14	1.58	1.14	1.14
	成分(D)	(D-1)	質量部	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5
		(D-2)	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		計	質量部	45	45	45	45	45
	(A)+(B)又は(E)を 100としたときの(D)比率		質量部	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2
	成分(F)		質量部	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	成分(G)		質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	成分(H)		質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	成分(I)		質量部	1	1	1	1	1
評 価 項 目	MFR 49N		g/10min	13	10	7	5	2
	デュロA硬度		—	75	75	74	74	72
	圧縮永久歪		%	45	45	45	47	52
	融着強度		MPa	2.9	2.7	2.8	1.3	2.6

【 0 1 3 8 】

[評価結果]

表 1 に示すとおり、本発明の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物に該当する実施例 1 ~ 3 は、いずれも流動性に優れ、良好な融着性、及び圧縮永久歪み特性を有していることがわかる。一方、成分 (B) を含有していない比較例 1 , 2 の動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は、流動性が低く、融着性あるいは圧縮永久歪み特性のいずれかが不十分であった。これらの結果から成分 (B) を有する動的架橋型熱可塑性エラストマー組成物は圧縮永久歪みと融着性双方に優れることが判明した。

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2014-501308(JP,A)
特開2006-328307(JP,A)
特開平09-296063(JP,A)
特開2016-141759(JP,A)
特開2016-023268(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
CAplus/REGISTRY(STN)