

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6420094号
(P6420094)

(45) 発行日 平成30年11月7日 (2018. 11. 7)

(24) 登録日 平成30年10月19日 (2018. 10. 19)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 C 45/14 (2006. 01)

B 2 9 C 45/14

C 0 8 L 67/00 (2006. 01)

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 29/04 (2006. 01)

C 0 8 L 29/04

D

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-172459 (P2014-172459)
 (22) 出願日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)
 (65) 公開番号 特開2016-47601 (P2016-47601A)
 (43) 公開日 平成28年4月7日 (2016. 4. 7)
 審査請求日 平成29年8月8日 (2017. 8. 8)

(73) 特許権者 000219266
 東レ・デュポン株式会社
 東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100182785
 弁理士 一條 力
 (72) 発明者 坂井 秀敏
 愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804
 番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 山田 洋輔
 愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804
 番地の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業場内

審査官 中山 基志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂複合成形体、及び、熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) との間に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) を介在させて、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) を、複合一体化させた熱可塑性樹脂複合成形体であって、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) が、結晶性芳香族ポリエステル単位からなるハードセグメント (a 1)、および、脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなるソフトセグメント (a 2) を含有し、融点が 210 未満のポリエステルブロック共重合体 (A) 66 ~ 98.98 質量%、ポリビニルアルコール樹脂 (B) 1 ~ 30 質量%、シランカップリング剤 (C) 0.01 ~ 5.0 質量%と、酸化防止剤 (D) 0.01 ~ 5.0 質量%を含有し、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) が、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) の少なくとも一部において全周を被い、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) が、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) との間で、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) を接合し、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) の材質が、金属であり、気密性を有する熱可塑性樹脂複合成形体。

【請求項2】

熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) の結晶性芳香族ポリエステル単位からなるハードセグメント (a 1) が、テレフタル酸および/またはジメチルテレフタレートと 1, 4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位と、イソフタル酸およ

10

20

びノまたはジメチルイソフタレートと1,4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンイソフタレート単位とからなる請求項1に記載の熱可塑性樹脂複合成形体。

【請求項3】

熱可塑性樹脂(X)が、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂からなる群の中から少なくとも1種の樹脂を主成分とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂複合成形体。

【請求項4】

成形体が、密閉容器である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性複合成形体。

【請求項5】

熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)の厚みが0.01～1.0mmである請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂複合成形体。

【請求項6】

熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)の表面に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)が被覆され一体化した成形品を、射出成形用金型にインサートし、熱可塑性樹脂(X)を射出成形して、射出成形した時に発生する熱可塑性樹脂(X)の熱と射出成形時の圧力で、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)および、熱可塑性樹脂(X)を接合一体化させる、請求項1～5のいずれか記載の熱可塑性樹脂複合成形体を製造する熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項7】

熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)を射出成形用金型にインサートし熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を射出成形することにより熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を一体化させ、一体化した成形品をさらに別の射出成形用金型にインサートし、熱可塑性樹脂(X)を射出成形することにより熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)が熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を介して接合一体化させる請求項6に記載の熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項8】

熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)を局部的に加熱するヒーター機能を有した射出成形用金型にインサートする請求項7に記載の熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項9】

さらに後処理をして、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)や熱可塑性樹脂(X)と熱融着させる、請求項6～8のいずれかに記載の熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項10】

後処理が熱処理である、請求項9記載の熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属などの熱可塑性樹脂以外の材質からなる部品がインサートされた熱可塑性樹脂複合成形体およびその製造方法に関し、特に、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材と熱可塑性樹脂との気密性に優れた熱可塑性樹脂複合成形体を提供する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノートパソコン、タブレット等に代表される携帯用電子機器においては、電子機器内部への湿気や水の浸入を防止する気密性及び防水性が必要とされている。また、自動車等の車両にも電子機器、センサー、コネクタ等が多く搭載されており、防水、防塵等の気密性が必要とされている。

【0003】

携帯用電子機器においては小型・軽量化、低コスト化、形状の自由度等の点から熱可塑

10

20

30

40

50

性樹脂が多く使用されていたが、更なる強度や剛性の向上の手法としてアルミニウム合金などの軽金属が筐体の一部の材料として使用されている。また、センサーやコネクター類においても金属端子部と熱可塑性樹脂との界面から水が浸入することが懸念されている。

【0004】

そこで、特許文献1にはインサートされる金属表面をアルカリ性または酸性溶液で処理した後、更にシランカップリング剤で処理した金属を射出成形用金型にインサートする方法が、特許文献2には金属部材の表面に接合界面の気密性を必要とする方向と公差する方向に溝加工を施し射出成形等で熔融した熱可塑性樹脂と接合する方法が、特許文献3にはコネクタが形成されて接合する面が粗面化又は窒素含有化合物を吸着させて無数の凹凸又は多孔性層を形成させた面に射出成形による熱可塑性樹脂と一体化させる方法が提案されている。

10

【0005】

しかしながら、上記方法ではインサート金属の表面に特別な処理を施す事になり作業が煩雑になり生産性が低いばかりか、接触面積を大きくするのみで気密性を十分に得る事は不可能といった課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-103562号公報

【特許文献2】特開2011-240685号公報

20

【特許文献3】特開2012-179709号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として鋭意検討した結果達成されたものである。すなわち、本発明は、異種材料間の接合強度が高く、気密性に優れた、熱可塑性樹脂複合成形体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するために、本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)との間に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を介在させて、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)を、複合一体化させた熱可塑性樹脂複合成形体であって、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)が、結晶性芳香族ポリエステル単位からなるハードセグメント(a1)、および、脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなるソフトセグメント(a2)を含有し、融点が210未満のポリエステルブロック共重合体(A)66~98.98質量%、ポリビニルアルコール樹脂(B)1~30質量%、シランカップリング剤(C)0.01~5.0質量%と、酸化防止剤(D)0.01~5.0質量%を含有する。

30

【0009】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体の製造方法は、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)の表面に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)が被覆され一体化した成形品を、射出成形用金型にインサートし、熱可塑性樹脂(X)を射出成形して、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)との間に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を介在させて、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)を、複合一体化させた熱可塑性樹脂複合成形体であって、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)が、結晶性芳香族ポリエステル単位からなるハードセグメント(a1)、および、脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなるソフトセグメント(a2)を含有し、融点が210未満のポリエステルブロック共重合体(A)66~98.98質量%、ポリビニルアルコール樹脂(B)1~30質量%、シランカ

40

50

ップリング剤 (C) 0.01 ~ 5.0 質量%と、酸化防止剤 (D) 0.01 ~ 5.0 質量%を含有する熱可塑性樹脂複合成形体を製造する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、異種材料間の接合強度が高く、気密性に優れている。

【0011】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、金属などの熱可塑性樹脂以外の材質からなる部品と熱可塑性樹脂組成物からなる成形体との間の気密性が十分に得られることから、自動車部品、電機機器、電気電子部品、工業用品等での防水や粉塵などのシール性が必要とされる部品として好適に使用することができる。

10

【0012】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、接合強度および気密性に優れているので、水蒸気、液体などの透過を少なくしたい、電気・電子部品集積モジュール部材やモーター、電池などの金属をインサートする部材に適している。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、実施例1~4で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の模式図であり、図1(a)は、形状が6×70×1mmで中央部に1.5mmの穴を開けたアルミニウム合金製金属端子、図1(b)は、熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した金属端子、図1(c)は、実施例1~4で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の模式図である。

20

【図2】実施例1~4で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の断面概略図である。

【図3】図3(d)は、実施例1~4で使用した金属端子の寸法であり、図3(e)は、実施例1で使用した熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した金属端子の寸法、図3(f)は、実施例で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の寸法を示す。

【図4】リーク性試験の概略図である。

【図5】局部的に加熱するヒーター機能を備えた射出成形用インサート金型の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

30

【0015】

本発明は、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)との間に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を介在させて、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)と熱可塑性樹脂(X)を、複合一体化させた熱可塑性樹脂複合成形体である。

【0016】

本発明における熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材(Z)について説明する。

【0017】

熱可塑性樹脂以外の材質とは、金属、ガラス、熱硬化性樹脂、木材など一般的な材質が挙げられる。中でも金属はセンサー類に多く使用され、ガラスは携帯端末のディスプレイに使用されていることから当該特徴を活かすことから好ましい。特に金属は、センサー等の端子として使用され、金属端子と熱可塑性樹脂製ハウジングの間からの水の浸入を防ぐ方法として本発明は好適に使用される。金属材料とは、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、鉄、鋼、ステンレス、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、錫、亜鉛、コバルト、ジルコニウム、ベリリウム、ベリリウム合金等があり、これらをメッキ等の表面処理で組み合わせた公知の材料が用いることもできる。中でもアルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、錫が好適に用いられる。

40

【0018】

50

熱可塑性樹脂（X）は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、シンジオタックチックポリスチレン樹脂、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂などが挙げられ、中でもABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、シンジオタックチックポリスチレン樹脂、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂が熱可塑性エラストマー樹脂組成物との接合強度が優れる面で好ましく使用でき、これらは単独のポリマーだけでなく2種類以上をコンパウンド等でアロイ化した樹脂として使用することも可能である。また、フィラーの等を配合することも可能であり、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、その他これらに類する高強度繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土等の樹脂用充填材料を添加することも可能である。

10

【0019】

熱可塑性樹脂（X）は、より好ましくは、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂からなる群の中から少なくとも1種の樹脂を主成分とする。

【0020】

20

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Y）は、融点が210未満のポリエステルブロック共重合体（A）66～98.98質量%、ポリビニルアルコール樹脂（B）1～30質量%、シランカップリング剤（C）0.01～5.0質量%と、酸化防止剤（D）0.01～5.0質量%を含有する。本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Y）において、融点が210未満のポリエステルブロック共重合体（A）、ポリビニルアルコール樹脂（B）、シランカップリング剤（C）、酸化防止剤（D）の合計は、100質量%である。

【0021】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体（A）は、結晶性芳香族ポリエステル単位からなるハードセグメント（a1）と、脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなるソフトセグメント（a2）と含有する。

30

【0022】

ハードセグメント（a1）は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体から形成されるポリエステルである。

【0023】

ポリエステルブロック共重合体（A）のハードセグメント（a1）を構成する芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、および3-スルホイソフタル酸ナトリウムなどが挙げられる。さらに、芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体、たとえば低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステル、および酸ハロゲン化物などももちろん同等に用い得る。本発明においては、前記芳香族ジカルボン酸を主として用いるが、この芳香族ジカルボン酸の一部を、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸や、アジピン酸、コハク酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、およびダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸に置換してもよい。さらに、ジカルボン酸のエステル形成性誘導体、たとえば低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステル、および酸ハロゲン化物などももちろん同等に用い得る。

40

【0024】

50

本発明においては、前記ジカルボン酸を２種以上使用することが好ましく、例えばテレフタル酸とイソフタル酸、テレフタル酸とドデカンジオン酸、テレフタル酸とダイマー酸などの組み合わせが挙げられる。ジカルボン酸成分を２種以上使用することでハードセグメント（a 1）の結晶化度を下げることができ、柔軟性を付与することも可能で、かつ他の熱可塑性樹脂との熱接着性も向上する。

【 0 0 2 5 】

次に、前記芳香族ジカルボン酸等とエステルを形成するジオールについて説明する。本発明に使用するジオールの具体例としては、分子量 4 0 0 以下のジオール、例えば 1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1, 1 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - ジシクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環族ジオール、およびキシリレングリコール、ビス（p - ヒドロキシ）ジフェニル、ビス（p - ヒドロキシ）ジフェニルプロパン、2, 2' - ビス〔4 - （2 - ヒドロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、ビス〔4 - （2 - ヒドロキシエトキシ）フェニル〕スルホン、1, 1 - ビス〔4 - （2 - ヒドロキシエトキシ）フェニル〕シクロヘキサン、4, 4' - ジヒドロキシ - p - ターフェニル、および 4, 4' - ジヒドロキシ - p - クォーターフェニルなどの芳香族ジオールが好ましい。かかるジオールは、エステル形成性誘導体、例えばアセチル体、アルカリ金属塩などの形で用い得る。これらのジオール成分およびその誘導体は、２種以上併用してもよい。

【 0 0 2 6 】

かかるハードセグメント（a 1）の好ましい例は、テレフタル酸および／またはジメチルテレフタレートと 1, 4 - ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位からなるもの、イソフタル酸および／またはジメチルイソフタレートと 1, 4 - ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンイソフタレート単位からなるもの、およびその両者の共重合体が好ましく用いられ、特に好ましくは、テレフタル酸および／またはジメチルテレフタレートと 1, 4 - ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位と、イソフタル酸および／またはジメチルイソフタレートと、1, 4 - ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレート単位とポリブチレンイソフタレート単位とを有する共重合体を使用される。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Y）のポリエステルブロック共重合体（A）のソフトセグメント（a 2）は、脂肪族ポリエーテル及び／又は脂肪族ポリエステル単位からなる。脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールなどが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ（ ϵ - カプロラクトン）、ポリエナントラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなどが挙げられる。これらのソフトセグメント（a 2）として、得られるポリエステルブロック共重合体（A）の弾性特性から、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコール、ポリ（ ϵ - カプロラクトン）、ポリブチレンアジペート、及びポリエチレンアジペートなどの使用が好ましく、これらの中でも特にポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加物、及びエチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体グリコールの使用が好ましい。また、これらのソフトセグメント（a 2）の数平均分子量としては、共重合された状態において 3 0 0 ~ 6 0 0 0 程度であることが好ましい。

【0029】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)において、ハードセグメント(a1)とソフトセグメント(a2)の共重合量は、通常、ハードセグメント(a1)を5～80質量%、ソフトセグメント(a2)を20～95質量%であり、好ましくはハードセグメント(a1)を10～75質量%、ソフトセグメント(a2)を25～90質量%である。

【0030】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)は、融点が210 未満である。本発明において、ポリエステルブロック共重合体(A)の融点は、示差走査熱量計(DSC)により測定され、測定された融点が210 未満に存在することを意味する。融点が210 以上のポリエステルブロック共重合体(A)を使用する場合、ポリエステルブロック共重合体(A)中に、後述するポリビニルアルコール樹脂(B)が粗大分散し熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材との接合強度が低くなる。

10

【0031】

本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)は、公知の方法で製造することができる。その具体例としては、例えば、芳香族ジカルボン酸の低級アルコールジエステルなどのエステル形成性誘導体、過剰量のジオール(低分子量グリコール)およびソフトセグメント(a2)成分を触媒の存在下エステル交換反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法、および芳香族ジカルボン酸と過剰量のジオールおよびソフトセグメント(a2)成分を触媒の存在下エステル化反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法などのいずれの方法をとってもよい。

20

【0032】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)において、ポリエステルブロック共重合体(A)の含有量は、66質量%～98.98質量%であり、特に好ましくは76質量%～97質量%である。ポリエステルブロック共重合体(A)の含有量が、66質量%未満では、得られる熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)の機械特性が低く成形加工性が劣り、98.98質量%を越えると接合強度が低下する。

【0033】

本発明に用いられるポリビニルアルコール樹脂(B)としては、例えばポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などが挙げられる。使用するポリビニルアルコール樹脂(B)としては、市販品を使用することができ、例えば、積水化学工業(株)製エスフレックスBL-1、BL-2、BX-L、BM-S、KS-3等、電気化学工業(株)製デンカブチラール3000-1、3000-2、3000-4、4000-2等がある。

30

【0034】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)において、ポリビニルアルコール樹脂(B)の含有量は、1質量%～30質量%であり、特に好ましくは、3質量%～20質量%である。ポリビニルアルコール樹脂(B)の含有量が、1質量%未満では接合強度が低く、30質量%を超えると得られる熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)の機械強度が低く、成型加工性にも劣る。

40

【0035】

本発明に用いられるシランカップリング剤(C)としては、特に制限するものはないが、好ましくは1分子中にアミノ基、エポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、スルフィド基等を有するもので、中でもエポキシ基を有するシランカップリング剤(C)が好適に使用される。シランカップリング剤(C)の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロキルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

50

、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、ビス(3 - (トリエトキシシリル) プロピル) ジスルフィド、ビス(3 - (トリエトキシシリル) プロピル) テトラスルフィド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等があり、好ましくはエポキシ基含有化合物であり、これらは1種単独または2種以上併用して使用することができる。

【0036】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)において、シランカップリング剤(C)の含有量は、0.01質量% ~ 5質量%であり、好ましくは0.05質量% ~ 3質量%、さらに好ましくは0.1質量% ~ 1.5質量%である。シランカップリング剤(C)の含有量が0.01質量%未満では接合強度が低く、また5質量%を超えると、ブルーミングを生じ、熱安定性が低下する。

【0037】

本発明に用いられる酸化防止剤(D)としては、芳香族アミン系酸化防止剤、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、リン系酸化防止剤からなる群より選ばれた1種、または2種以上が挙げられ、中でも芳香族アミン系酸化防止剤が好適に使用される。

【0038】

芳香族アミン系酸化防止剤の具体例としては、フェニルナフチルアミン、4, 4' - ジメトキシジフェニルアミン、4, 4' - ビス(, - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、および4 - イソプロポキシジフェニルアミンなどが挙げられるが、これらの中でもジフェニルアミン系化合物の使用が好ましい。

【0039】

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 - ブチル - - 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のジエチルエステル、2, 2' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジ(- メチルシクロヘキシル) - 5, 5' - ジメチル - ジフェニルメタン、 - 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[- (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のジオクタデシルエステル、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,

10

20

30

40

50

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 [- (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] イソシアヌレートなどが挙げられる。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。

【 0040 】

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、およびチオジプロピオンエステル系などのイオウを含む化合物である。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の使用が好ましい。

10

【 0041 】

リン系酸化防止剤とは、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、およびジアルキルビスフェノール A ジホスファイトなどのリンを含む化合物である。これらの中でも、分子中にリン原子とともにイオウ原子も有する化合物、あるいは分子中に 2 つ以上のリン原子を有する化合物の使用が好ましい。

【 0042 】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) において、これらの酸化防止剤 (D) の含有量は、 0 . 01 質量 % ~ 5 質量 % であり、好ましくは、 0 . 05 質量 % ~ 3 質量 %、さらに好ましくは、 0 . 1 質量 % ~ 1 . 5 質量 % である。酸化防止剤 (D) の含有量が 0 . 01 質量 % 未満では、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) の耐熱性、特に長期耐熱老化性が劣るとともに、金属と接合する際に銅害が生じるおそれがある。また、 5 質量 % を超えると、ブルーミングを生じ、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) の機械的強度が低下する。

20

【 0043 】

さらに、本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) には、本発明の目的を損なわない範囲で種々の添加剤を添加することができる。例えば公知の結晶核剤や滑剤などの成形助剤、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系化合物である耐光剤、耐加水分解改良剤、顔料や染料などの着色剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤などを任意に含有することができる。本発明に用いられる熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) の製造方法は、例えば、ポリエステルブロック共重合体 (A)、ポリビニルアルコール樹脂 (B)、シランカップリング剤 (C)、酸化防止剤 (D) を配合した原料を、スクリー型押出機に供給し熔融混練する方法など適宜採用することができる。上記方法により、得られた熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) は、ペレット化し、その後の成形に用いることもできる。

30

【 0044 】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体では、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) を熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) との間に介在させる方法は、例えば、熱可塑性樹脂組成物 (X) が熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) の表面に接する部分に熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) を被覆し、その後熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) の表面に熱可塑性樹脂 (X) を積層する方法が挙げられる。

40

【 0045 】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体では、好ましくは、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) が、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) の少なくとも一部において全周を被い、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) が、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) との間で、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) と熱可塑性樹脂 (X) を接合する。特に、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) が、金属端子の場合、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材 (Z) の一部において全周を熱可塑

50

性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）で被う部分を設けることで、金属等の熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）と熱可塑性樹脂組成物（Ｘ）の間には、必ず熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）が存在する構造となり、熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）が間に存在し、両者に接合することで気密性を有する。

【００４６】

熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）に被覆する方法としては、シート化した熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を巻き付ける方法、熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）の粉体を吹き付ける方法、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）を射出成形機の金型内にインサートし熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を射出成形して特定の場所に被覆する方法等が挙げられ、作業性や被覆寸法を正確に制御するためには、射出成形で被覆する方法が最も好ましい。

10

【００４７】

熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）が熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）を被覆する厚みは、０．０１～１．０ｍｍが好ましく、さらに好ましくは０．０２～０．８ｍｍである。厚みが、０．０１ｍｍより薄いと、熱可塑性樹脂（Ｘ）の成形による残留応力を緩和することが不十分となり熱可塑性樹脂（Ｘ）が割れることもあり、さらに射出成形で熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を射出成形して被覆させる際には十分に成形することができず未充填となる可能性があり好ましくない。また、厚みが、１．０ｍｍを超えると熱可塑性樹脂（Ｘ）を成形する際に熔融樹脂の熱と射出圧力で熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）が熔融し、熱可塑性樹脂（Ｘ）の成形性に悪影響を及ぼし、材料物性を低下させる原因となるため好ましくない。

20

【００４８】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、好ましくは、気密性を有する成形体である。本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、好ましくは、密閉容器である。

【００４９】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）の表面に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）が被覆され一体化した成形品を、射出成形用金型にインサートし熱可塑性樹脂を射出成形して、製造される。射出成形では成形時の熔融樹脂の熱と射出圧力により熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）を高温に温めて熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）との接合に必要なエネルギーを与えることにより気密性を保持することができる。

30

【００５０】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、好ましくは、射出成形した時に発生する熱可塑性樹脂（Ｘ）の熱と射出成形時の圧力で、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）と熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）および、熱可塑性樹脂（Ｘ）を接合一体化させて製造する。また、熱可塑性樹脂複合成形体を製造した後、後処理により熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）や熱可塑性樹脂（Ｘ）と熱融着させることも可能であり、例えば、レーザーエネルギーを熱可塑性樹脂複合成形体の接合部に照射して成形体を熱処理する方法や、熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）の融点±２０のオープン内に成形体を入れ、熱処理する方法等が挙げられる。これらは気密性を向上させる目的で採用することも可能である。

40

【００５１】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、より好ましくは、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）を射出成形用金型にインサートし、熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を射出成形することにより、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）と熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を一体化させ、一体化した成形品をさらに別の射出成形用金型にインサートし、熱可塑性樹脂（Ｘ）を射出成形することにより熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）と熱可塑性樹脂（Ｘ）が熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ）を介して接合一体化させる。

【００５２】

50

この方法では、さらにより好ましくは、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材（Ｚ）を局部的に加熱するヒーター機能を有した射出成形用金型にインサートする。図５に、局部的に加熱するヒーター機能を備えた射出成形用インサート金型の一例を示した。図５において、１は、熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材、３は、熱可塑性エラストマー樹脂組成物、８は、セラミックヒーターであり、９は、ヒーター機能を備えた金型、１０は、エジェクター、１１は、ヒーターで加熱した金属端子の熱が金型に逃げないようにした空間である。

【００５３】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体の適用可能な用途としては、例えば、センサー、ＬＥＤランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサ、バリコンケース、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、半導体、液晶、ＦＤＤキャリッジ、ＦＤＤシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラポラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；ＶＴＲ部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；水道蛇口コマ、混合水栓、ポンプ部品、パイプジョイント、水量調節弁、逃がし弁、湯温センサー、水量センサー、水道メーターハウジングなどの水廻り部品；バルブオルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ＩＣレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デューストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウインドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、リチウムイオン電池などの電池部品、駆動モーター部品、発電モーター部品、電動パワステ部品、ブレーキ部品、点火装置ケース、車速センサー、ケーブルライナーなどの自動車・車両関連部品など各種用途が例示できる。

【００５４】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体は、接合強度および気密性に優れているので、水蒸気、液体などの透過を少なくしたい、電気・電子部品集積モジュール部材やモーター、電池などの金属をインサートする部材に適している。

【実施例】

【００５５】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例でいう部および％は、特に断らない限りは質量単位を示す。

【００５６】

本発明の熱可塑性樹脂複合成形体を用いた試験例について説明する。

【００５７】

図１は、実施例１で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の模式図であり、図１（ａ）は試

10

20

30

40

50

験に使用した形状が $6 \times 70 \times 1$ mmで中央部に 1.5 mmの穴を開けたアルミニウム合金製金属端子であり、図1 (b) は、金属端子の中央部に熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) を被覆した成形体であり、図1 (c) は熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) を被覆した金属端子をさらに熱可塑性樹脂 (X) でインサート成形して得た金属複合熱可塑性樹脂成形体を示す。

【0058】

図2は、実施例1で使用した金属複合熱可塑性樹脂成形体の断面図を示し、熱可塑性樹脂 (X) と金属端子の間には熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y) が介在している。

【0059】

[リーク性試験]

10

図4に示すように、金属複合熱可塑性樹脂成形体を、リーク性試験測定用治具に固定し、治具のソケット部に圧縮空気を流入させる管を接続した状態で水槽内に入れる。管から圧力 0.4 MPaの空気を治具内に流入させて、アルミニウム合金製金属端子と熱可塑性樹脂 (X) の隙間から空気の漏れを確認した。

【0060】

実施例で使用する金属端子としては、アルミニウム合金製と、銅製の2種類を用いた。

【0061】

[ポリエステルブロック共重合体 (A) の融点測定]

ティー・エイ・インスツルメント社製DSC Q100を使用し、 10 /分の昇温速度で常温から 240 まで加熱し融点を測定した。

20

【0062】

[熱可塑性樹脂 (X)]

ポリブチレンテレフタレート樹脂 (東レ (株) 製“トレコン”1101G30)、ポリフェニレンスルフィド樹脂 (東レ (株) 製“トレリナ”490MA50B) と、ポリカーボネート樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製“ユーピロン”H-3000) を使用した。

【0063】

[熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y)]

ポリエステルブロック共重合体 (A) として、東レ・デュポン (株) 製ハイトレル4057N (融点: 162)、ポリビニルアルコール樹脂 (B) として、積水化学工業 (株) 製エスレックBL-1、シランカップリング剤 (C) として、東レ・ダウコーニング (株) 製Z-6040、酸化防止剤 (D) として、白石カルシウム (株) 製ナウガード445 (芳香族アミン系酸化防止剤) を、表1に示す配合比率でドライブレンドし、 45 mm のスクリーを有する2軸押出機を用いて、 220 の温度設定で熔融混練したのちペレット化し、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y-1)、(Y-2)、(Y-3)、(Y-4) を得た。

30

【0064】

【表 1】

熱可塑性エラストマー樹脂組成物	単位	(Y-1)	(Y-2)	(Y-3)	(Y-4)
(A) ポリエステルブロック共重合体	質量%	88.5	99	89	98.5
(B) ポリビニルアルコール樹脂	質量%	10	0	10	0
(C) シランカップリング剤	質量%	0.5	0	0	0.5
(D) 酸化防止剤	質量%	1	1	1	1

表1

【0065】

〔実施例1〕

形状が $6 \times 70 \times 1$ mmで中央部に 1.5 mmの穴を開けたアルミニウム合金製金属端子を用い、穴部がある中央部分に厚み0.1 mm、幅6 mmにフィルム化した熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y-1)を巻き付け、150 のオープン内に1時間保持し、金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した成形体(b)を得た。尚、中央部の穴は射出成形時に被覆した熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y-1)が移動しないよう固定するために設けた。

【0066】

次に、熱可塑性樹脂組成物(X)としてPPS樹脂(A490MX50B)を成形する射出成形機(日精樹脂工業製NEX-1000)を用いて、シリンダー温度320、金型温度130 に設定した成形機の金型キャビティ内に熱可塑性エラストマー樹脂組成物(Y)を被覆した成形体(b)をセットし、図3に示す寸法の成形体を射出速度30 mm

10

20

30

40

50

/ s e c の条件で射出成形し金属複合熱可塑性樹脂成形体を得た。

【 0 0 6 7 】

図 1 に、実施例 1 で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の模式図を示した。図 1 (a) は、形状が $6 \times 70 \times 1$ mm で中央部に 1.5 mm の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子、図 1 (b) は、熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した金属端子、図 1 (c) は、実施例 1 で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の模式図である。図 2 に、実施例 1 で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の断面概略図を示した。図 3 (d) は、実施例 1 で使用した金属端子の寸法であり、図 3 (e) は、実施例 1 で使用した熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した金属端子の寸法、図 3 (f) は、実施例で使用した熱可塑性樹脂複合成形体の寸法を示す。

10

【 0 0 6 8 】

得られた金属複合熱可塑性樹脂成形体を -40 °C \times 1 時間と 110 °C \times 1 時間の温度条件で 50 サイクルの冷熱処理を施した後、図 4 のリーク性測定用治具に固定し、次いで圧縮空気を流入する管をソケットに接続し、次いで水を入れた水槽内にリーク性測定用治具と金属複合熱可塑性樹脂成形体を固定した装置を入れ、治具内に 0.4 MPa の圧縮空気を 5 分間流入させた。金属複合熱可塑性樹脂成形体からは空気の漏れは確認されなかった。

【 0 0 6 9 】

[実施例 2]

熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 1) を成形する金型に、 $6 \times 70 \times 1$ mm で中央部の 1.5 mm の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子をインサートし、シリンダー温度 210 °C、金型温度 50 °C に設定したインラインスクリー型射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) を用いて、厚み 0.4 mm、長さ 6 mm で図 1 (b) の形状になるように金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した。次に、実施例 1 と同じ様に P P S 樹脂 (A 4 9 0 M X 5 0 B) を射出成形し金属複合熱可塑性樹脂成形体を得、実施例 1 と同様の冷熱処理を施した後でリーク性試験を行った。金属複合熱可塑性樹脂成形体からは空気の漏れは確認されなかった。

20

【 0 0 7 0 】

[実施例 3]

図 1 (a) 形状の銅合金製金属端子の中央部を幅 6 mm だけ残る形でマスキングし、次いでマスキングした金属端子を 200 °C のオープン内に 3 分間保持して金属端子が 200 °C になった頃、粒径約 0.05 mm の熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 1) 粉体の中に 200 °C になった金属端子を差し込み 1 分間放置した。その熱可塑性エラストマー粉体の中から金属端子を取り出しマスキングを剥がして金属端子に幅 6 mm の熱可塑性エラストマー樹脂を被覆させた。

30

【 0 0 7 1 】

次に、熱可塑性樹脂組成物 (X) として P B T 樹脂 (1 1 0 1 G 3 0) を成形する射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) を用いて、シリンダー温度 260 °C、金型温度 80 °C に設定した成形機の金型キャビティ内に熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 1) を被覆した成形体 (図 1、b) をセットし、図 3 に示す寸法の成形体を射出速度 30 mm / s e c の条件で射出成形し金属複合熱可塑性樹脂成形体を得た。実施例 1 と同様の冷熱処理を施した後でリーク性試験を行った。金属複合熱可塑性樹脂成形体からは空気の漏れは確認されなかった。

40

【 0 0 7 2 】

[実施例 4]

実施例 2 と同様に、熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 1) を成形する金型に、 $6 \times 70 \times 1$ mm で中央部の 1.5 mm の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子をインサートし、シリンダー温度 210 °C、金型温度 50 °C に設定したインラインスクリー型射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) を用いて厚み 0.4 mm、長さ 6 mm で (図 1、b) の形状になるように金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した

50

。

【 0 0 7 3 】

次に、実施例 1 と同じ射出成形機を用い P C 樹脂 (H - 3 0 0 0) をシリンダー温度 2 9 0 、金型温度 1 0 0 に設定した成形機の金型キャビティ内に熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 1) を被覆した成形体 (図 1、b) をセットし、図 3 に示す寸法の成形体を射出速度 3 0 m m / s e c の条件で射出成形し金属複合熱可塑性樹脂成形体を得た。実施例 1 と同様の冷熱処理を施した後方法でリーク性試験を行った。金属複合熱可塑性樹脂成形体からは空気の漏れは確認されなかった。

【 0 0 7 4 】

[比較例 1]

実施例 1 で用いた形状が 6 × 7 0 × 1 m m で中央部に 1 . 5 m m の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子を用い、金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆しない状態で、熱可塑性樹脂組成物 (X) として P P S 樹脂 (A 4 9 0 M X 5 0 B) を成形する射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) の金型内にセットし、実施例 1 と同様の条件で P P S 樹脂を射出成形し金属複合熱可塑性樹脂成形体を得た。

【 0 0 7 5 】

得られた金属複合熱可塑性樹脂成形体を - 4 0 × 1 時間と 1 1 0 × 1 時間の温度条件で 5 0 サイクルの冷熱処理を施した後、図 4 のリーク性測定用治具に固定し、次いで圧縮空気を流入する管をソケットに接続し、次いで水を入れた水槽内にリーク性測定用治具と金属複合熱可塑性樹脂成形体を固定した装置を入れ、治具内に 0 . 4 M P a の圧縮空気を 5 分間流入させた。熱可塑性樹脂複合成形体の金属端子と P P S 樹脂の隙間から空気の漏れが確認された。

【 0 0 7 6 】

[比較例 2]

比較例 1 と同様に形状が 6 × 7 0 × 1 m m で中央部に 1 . 5 m m の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子を用い、金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆しない状態で、熱可塑性樹脂組成物 (X) として P C 樹脂 (H - 3 0 0 0) を成形する射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) の金型内にセットし、実施例 4 と同様の条件で P C 樹脂を射出成形し熱可塑性樹脂複合成形体を得た。得られた熱可塑性樹脂複合成形体は 1 日後に P C 樹脂に亀裂が入りリーク性試験することができなかった。

【 0 0 7 7 】

[比較例 3]

熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 2) を成形する金型に、6 × 7 0 × 1 m m で中央部の 1 . 5 m m の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子をインサートし、シリンダー温度 2 1 0 、金型温度 5 0 に設定したインラインスクリー型射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) を用いて厚み 0 . 4 m m 、長さ 6 m m で (図 1、b) の形状になるように金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した。次に、実施例 1 と同じ様に P P S 樹脂 (A 4 9 0 M X 5 0 B) を射出成形し熱可塑性樹脂複合成形体を得た。実施例 1 と同様の冷熱処理を施した後でリーク性試験を行った。熱可塑性樹脂複合成形体の金属と P P S 樹脂の間から空気の漏れが確認された。

【 0 0 7 8 】

[比較例 4]

熱可塑性エラストマー樹脂組成物 (Y - 3) を成形する金型に、6 × 7 0 × 1 m m で中央部の 1 . 5 m m の穴を開けたアルミニウム合金製金属端子をインサートし、シリンダー温度 2 1 0 、金型温度 5 0 に設定したインラインスクリー型射出成形機 (日精樹脂工業製 N E X - 1 0 0 0) を用いて厚み 0 . 4 m m 、長さ 6 m m で (図 1、b) の形状になるように金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した。次に、実施例 3 と同じ様に P B T 樹脂 (1 1 0 1 G 3 0) を射出成形し熱可塑性樹脂複合成形体を得た。実施例 1 と同様の冷熱処理を施した後でリーク性試験を行った。熱可塑性樹脂複合成形体の金属と P B T 樹脂の間から空気の漏れが確認された。

【 0 0 7 9 】

〔 比較例 5 〕

熱可塑性エラストマー樹脂組成物（Ｙ－４）を成形する金型に、 $6 \times 70 \times 1$ mmで中央部の 1.5 mmの穴を開けたアルミニウム合金製金属端子をインサートし、シリンダー温度 210、金型温度 50 に設定したインラインスクリー型射出成形機（日精樹脂工業製 NEX - 1000）を用いて厚み 0.4 mm、長さ 6 mmで（図 1、b）の形状になるように金属端子に熱可塑性エラストマー樹脂組成物を被覆した。次に、実施例 3 と同じ様に PBT 樹脂（1101G30）を射出成形し熱可塑性樹脂複合成形体を得た。実施例 1 と同様の冷熱処理を施した後でリーク性試験を行った。熱可塑性樹脂複合成形体の金属と PBT 樹脂の間から空気の漏れが確認された。

10

【 符号の説明 】

【 0 0 8 0 】

1．熱可塑性樹脂以外の材質からなる部材であり、実施例では、アルミニウム合金製金属端子である。

2．貫通穴

3．熱可塑性エラストマー樹脂組成物

4．熱可塑性樹脂

5．リーク性試験測定用治具

6．ソケット

7．圧縮空気流入管

8．セラミックヒーター

9．ヒーター機能を備えた金型

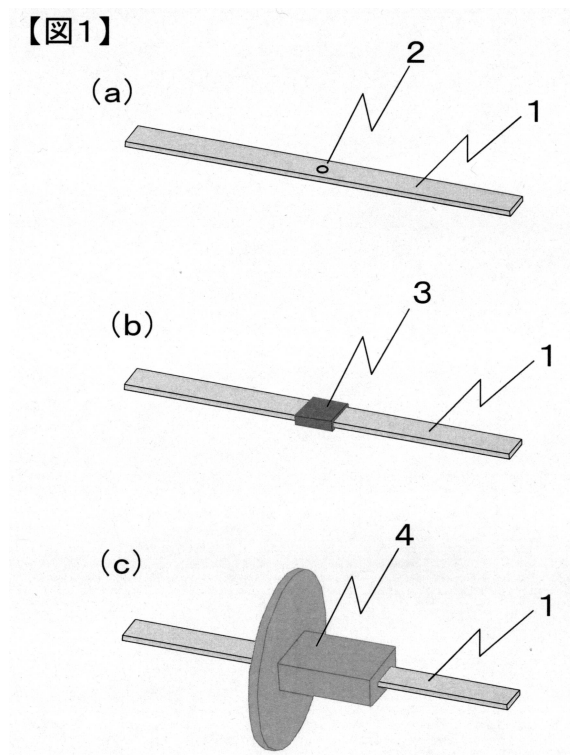
10．エジェクターピン

11．空間（断熱部）：ヒーターで加熱した金属端子の熱が金型に逃げないようにした空間

20

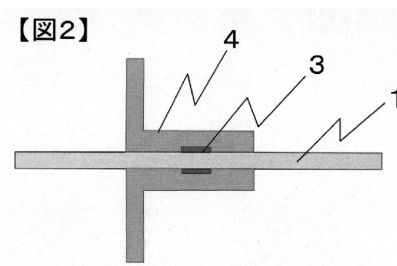
【 図 1 】

【 図 1 】

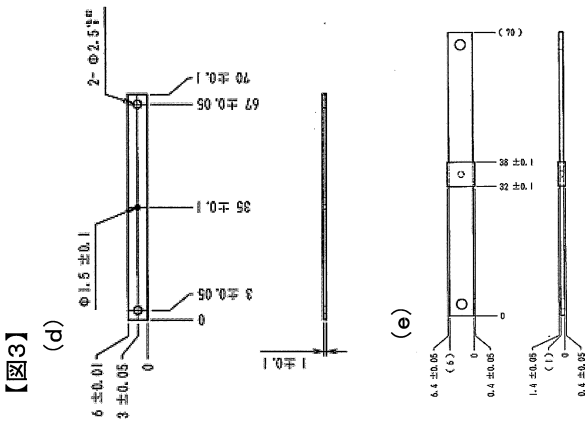


【 図 2 】

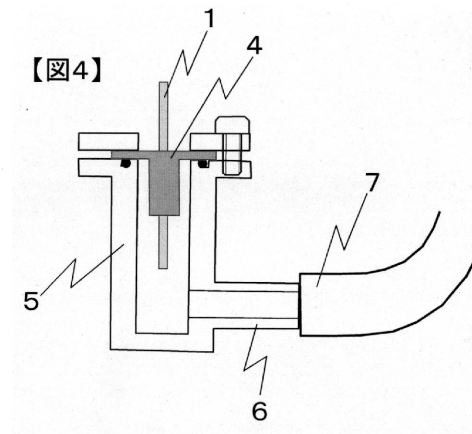
【 図 2 】



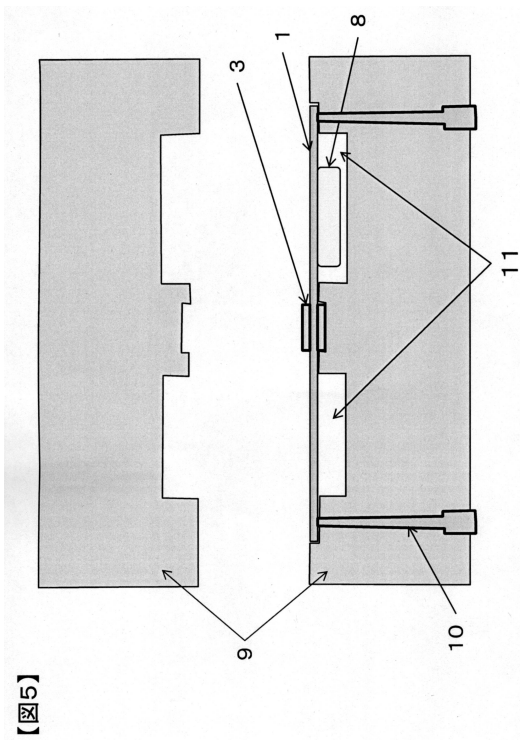
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4