

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/180362 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/04 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
B60J 10/15 (2016.01) *C08L 23/16* (2006.01)
B60J 10/76 (2016.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009179
- (22) 国際出願日: 2018年3月9日(09.03.2018)
- (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 2017-072019 2017年3月31日(31.03.2017) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 智弘(YAMAGUCHI Tomohiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 實方正和(JITSUKATA Masakazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山本 昭広(YAMAMOTO Akihiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 宝谷 洋平(HOUTANI Youhei); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山田 孝裕(YAMADA Takahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人平木国際特許事務所 (HIRAKI & ASSOCIATES); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目5-1 愛宕グリーンヒルズ MORI タワー32階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物及びその用途

(57) Abstract: The present invention relates to: a thermoplastic elastomer composition which comprises 5-30 parts by mass of an ethylene/ α -olefin/unconjugated polyene copolymer (A), 20-40 parts by mass of a crystalline olefin resin (B) having a density of 0.90-0.92 g/cm³, 20-40 parts by mass of a high-density polyethylene (C) having a density of 0.94-0.97 g/cm³, 5-12 parts by mass of an ethylene/ α -olefin copolymer (D) formed from ethylene and a C₃₋₁₂ α -olefin, and 5-9 parts by mass of a silicone compound (E) (the sum of components (A), (B), (C), (D), and (E) is taken as 100 parts by mass); and an automotive glass run channel formed from the thermoplastic elastomer composition.

(57) 要約: 本発明は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 (A) 5~30質量部と、密度が0.90 g/cm³以上、0.92 g/cm³以下である結晶性オレフィン系樹脂 (B) 20~40質量部と、密度が0.94 g/cm³以上、0.97 g/cm³以下である高密度ポリエチレン (C) 20~40質量部と、エチレンと炭素数が3から12の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (D) 5~12質量部と、シリコン化合物 (E) 5~9質量部とを含む熱可塑性エラストマー組成物 (但し、(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の合計を100質量部とする)、及び前記熱可塑性エラストマー組成物で形成されている自動車用ガラスランチャネルに関する。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：熱可塑性エラストマー組成物及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物及びその用途に関する。

背景技術

[0002] オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であり、また、焼却時に有毒なガスを発生しないことから、省エネルギー、省資源、更に近年は、地球環境保護の観点から、特に加硫ゴムの代替品として自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。このような自動車部品の一例として、グラスランチャネルが挙げられる。

[0003] グラスランチャネルは、窓ガラスと窓枠との間に設けられたシール材（案内部材）であり、ガラスとの摺動性が求められるため、従来品にはシリコーン系添加剤を多く含むものがある。

[0004] しかしながら、グラスランチャネルの製造工程においては、押出成形した直線状のシール材をコーナー部の金型に挿入し、射出成形によりコーナー部の成形と直線部の接着を行っている。

[0005] 特許文献1には、グラスランチャネル本体に接着されたガラス摺動層が高密度ポリエチレン、非極性エラストマー及び滑剤（シリコーンマスターバッチ）を含む構成が記載されているが、コーナー部の接着性については言及されていない。

[0006] 特許文献2には、熱可塑性エラストマーにシリル化ポリオレフィンを配合した組成物からなるグラスランチャネルが基材層と表皮層の接着性と耐摩耗性に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平10-193985号公報（特に実施例8）

特許文献2：特開2015-189088号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らがシリコン系添加剤を含むオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物から得られる成形体のコーナー部の接着性について検討したところ、シリコン系添加剤を多く含む配合では、コーナー部の接着に問題が生じることが分かった。また、シリコン系添加剤を多く配合すると、低温衝撃強度も悪化することが判明した。

[0009] 本発明の課題は、得られる成形体のコーナー部の接着性と摺動性を両立させたグラスランチャネル等の成形体を製造できるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 (A) 5～30 質量部と、密度が 0.90 g/cm^3 以上、 0.92 g/cm^3 以下である結晶性オレフィン系樹脂 (B) 20～40 質量部と、密度が 0.94 g/cm^3 以上、 0.97 g/cm^3 以下である高密度ポリエチレン (C) 20～40 質量部と、エチレンと炭素数が3から12の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (D) 5～12 質量部と、シリコン化合物 (E) 5～9 質量部とを含む熱可塑性エラストマー組成物（但し、(A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) の合計を100 質量部とする）。

(2) シリコン化合物 (E) がシリコンオイル及び高分子量シリコンを含む前記 (1) に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

(3) エチレン・ α -オレフィン共重合体 (D) がエチレン・オクテンゴム及びエチレン・ブテンゴムから選ばれる1種類以上を含む前記 (1) 又は (2) に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

(4) 前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物で形成されている自動車用グラスランチャネル。

発明の効果

[0011] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物によれば、得られる成形体のコーナ一部分の接着性と摺動性を両立させ、かつ、低温衝撃強度に優れたグラスランチャネル等の成形体を製造することができる。

高密度ポリエチレン、及びエチレン・オクテンゴム、エチレン・ブテンゴム等のエチレン・ α -オレフィン共重合体等のエチレン系樹脂を配合しても摺動性を維持できることは当業者にとっても予測できないことである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物について具体的に説明する。

[0013] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）、結晶性オレフィン系樹脂（B）、高密度ポリエチレン（C）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）及びシリコン化合物（E）を含有している。

[0014] [エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）]

本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）は、エチレンと、エチレン以外の α -オレフィン、好ましくは炭素数3～20の α -オレフィンと、非共役ポリエン、好ましくは非共役ジエンとからなる共重合体である。

[0015] 前記共重合体（A）は、「ポリマー製造プロセス（（株）工業調査会、発行p.309～330）」もしくは本願出願人の出願に係る特開平9-71617号公報、特開平9-71618号公報、特開平9-208615号公報、特開平10-67823号公報、特開平10-67824号公報、特開平10-110054号公報、WO2009/081792号パンフレット、WO2009/081794号パンフレットなどに記載されているような従来公知の方法により製造することができる。

[0016] 本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）の製造の際に好ましく用いられるオレフィン重合用触媒としては、例えば

、
バナジウム（V）、ジルコニウム（Zr）、チタニウム（Ti）等の遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物（有機アルミニウムオキシ化合物）とからなる公知のチーグラ触媒；

元素の周期律表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物又はイオン化イオン性化合物とからなる公知のメタロセン触媒、例えば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒；

特定の遷移金属化合物と、ホウ素化合物等の共触媒とからなる公知のメタロセン触媒、例えばWO2009/072553号パンフレットに記載されているメタロセン触媒；

特定の遷移金属化合物と、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物又は該遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物とからなる遷移金属化合物触媒、例えば特開2011-52231号公報に記載されている遷移金属化合物触媒；

が挙げられる。特にメタロセン触媒を用いると、ジエンの分布が均一となってジエンの導入が少なくても高い架橋効率を得ることができ、また触媒活性が高いため触媒由来の塩素含量を低減できるため特に好ましい。

[0017] 本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）は、エチレンから導かれる構造単位と、炭素数が3～20の α -オレフィンから導かれる構造単位との合計100モル%中において、エチレンから導かれる構造単位の含有率（Eaモル%）が通常40～90モル%、好ましくは40～80モル%であり、炭素数が3～20の α -オレフィンから導かれる構造単位の含有率が通常60～10モル%、好ましくは60～20モル%である。

[0018] エチレンから導かれる構造単位の含有率と、炭素数が3～20の α -オレフィンから導かれる構造単位の含有率とが前記範囲にあると、機械物性、ゴム弾性、耐寒性及び加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得られる

という点で優れている。エチレンから導かれる構造単位の含有率が90モル%以下、炭素数が3~20の α -オレフィンから導かれる構造単位の含有率が10モル%以上であると、熱可塑性組成物が柔軟性、低温でのゴム弾性、加工性に優れる。エチレンから導かれる構造単位の含有率が40モル%以上、炭素数が3~20の α -オレフィンから導かれる構造単位の含有率が60モル%以下であると、熱可塑性組成物が機械物性、高温でのゴム弾性に優れる。エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(A)のエチレン構造単位の含有率、及び α -オレフィン構造単位の含有率は、 ^{13}C -NMR法で測定することができ、例えば後述する方法及び「高分子分析ハンドブック」(朝倉書店 2008年発行 初版 P184~211)に記載の方法に従ってピークの同定と定量とを行うことができる。

[0019] 炭素数3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、とりわけプロピレンが好ましい。これらの α -オレフィンは、単独で、又は2種以上組み合わせて用いられる。

[0020] 非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン;メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン

、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-イソブテニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン等のトリエンなどが挙げられる。中でも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエンが好ましい。

[0021] 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.6～6.5 dl/g、好ましくは0.8～6.0 dl/g、より好ましくは0.9～5.5 dl/gであることが望ましい。135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ がこの範囲にあると、機械特性、ゴム弾性及び加工性のバランス優れた熱可塑性エラストマーが得られるという点で優れている。

[0022] 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）のヨウ素価は、通常2～50 g/100 g、好ましくは5～40 g/100 g、より好ましくは7～30 g/100 gであることが望ましい。ヨウ素価がこの範囲を下回ると、熱可塑性エラストマー中での架橋効率が低下し、ゴム弾性が低下する。ヨウ素価がこの範囲を上回ると、架橋密度が高くなりすぎて伸びが低下し、物性バランスが悪化する場合がある。

[0023] 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）は、GPCにより測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が、通常1.5～5.0であり、好ましくは1.8～3.0であり、より好ましくは2.0～6.0である。分子量分布がこの範囲を下回ると低分子量成分の含有量が少なくなり、加工性が低下する。分子量分布がこの範囲を上回ると、低分子量成分の含有量が多くなり、耐フォギング性が悪化する。

[0024] 本発明に係るエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）のムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ は、好ましくは15～400である。ムーニー粘度がこの範囲にあると、機械特性と加工性のバランスに優れる。

[0025] [結晶性オレフィン系樹脂（B）]

本発明に用いる結晶性オレフィン系樹脂（B）としては、好ましくはペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックが挙げられる。

[0026] ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックとは、ペルオキシドと混合し、加熱下で混練することにより熱分解して分子量を減じ、樹脂の流動性が増加するオレフィン系のプラスチックをいい、例えばアイソタクチックポリプロピレンや、プロピレンと他の少量の α -オレフィンとの共重合体、例えばプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体等を挙げることができる。

[0027] 前記ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックとしては、炭素数2～20の α -オレフィンの単独重合体又は共重合体が挙げられる。

[0028] 前記の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。

[0029] 前記（b）ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックの具体的な例としては、以下のような（共）重合体が挙げられる。

（1）プロピレン単独重合体

（2）プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

（3）プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

（4）1-ブテン単独重合体

(5) 1-ブテンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(6) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(7) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

[0030] 本発明に用いる結晶性オレフィン系樹脂(B)は、230℃、荷重2.16kgで測定したメルトフローレート(MFR:ISO1133, 230℃、荷重2.16kg)が通常5~150g/10分であり、好ましくは30~100g/10分の範囲内である。

[0031] また、密度は、通常0.90g/cm³以上、かつ0.92g/cm³以下、好ましくは0.91g/cm³以上、0.92g/cm³以下である。ここで、密度はピクノメーター法(JIS K7112 B法)により測定した密度である。

[0032] 本発明に用いる結晶性オレフィン系樹脂(B)としては、 α -オレフィンと少量の例えば10モル%以下の他の重合性単量体との共重合体、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等を用いてもよい。

[0033] 本発明に用いる結晶性オレフィン系樹脂(B)としては、ポリプロピレンが特に好ましい。

[0034] 本発明に用いるポリオレフィン樹脂の市販品としては、例えば、プライムポリプロ((株)プライムポリマー製)、ミラソン((株)プライムポリマー製)、サンテック(旭化成ケミカルズ(株)製)、ノバテック(日本ポリプロ(株)製)、住友ノーブレン(住友化学(株)製)、エボリユー((株)プライムポリマー製)、ハイゼックス((株)プライムポリマー製)、ポリメチルペンテン樹脂(TPX)(三井化学(株)製)が挙げられる。

[0035] 本発明に用いる結晶性オレフィン系樹脂(B)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(A)とともに、完全又は部分架橋熱可塑性エラストマーに存在してもよい。

[0036] このような完全又は部分架橋熱可塑性エラストマーのうち、部分架橋熱可塑性エラストマーとしては、例えば、

(1) (a) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、(b) ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（結晶性オレフィン系樹脂（B））とからなる混合物、又は (a) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、(b) ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（結晶性オレフィン系樹脂（B））と、(c) ペルオキシド非架橋型ゴム状物質及び／又は (d) 鉱物油系軟化剤とからなる混合物を、有機ペルオキシドの存在下に動的に熱処理して得られた、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー、

(2) (a) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、(b) ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（結晶性オレフィン系樹脂（B））と、(c) ペルオキシド非架橋型ゴム状物質及び／又は (d) 鉱物油系軟化剤とからなる混合物を、有機ペルオキシドの存在下に動的に熱処理して得られた架橋されたゴム組成物に、(e) 結晶性オレフィン系樹脂（B）を均一に配合せしめた、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0037] 前記の (c) ペルオキシド非架橋型ゴム状物質とは、例えばポリイソブレン、ブチルゴム、アタクチックポリプロピレン、プロピレン含量が50モル％以上のプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム等のように、ペルオキシドと混合し、加熱下に混練しても架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質をいう。

[0038] 前記の (d) 鉱物油系軟化剤とは、通常ゴムをロール加工する際、ゴムの分子間作用力を弱め、加工を容易にするとともに、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の分散を助けたり、あるいは加硫ゴムの硬さを低下せしめて柔軟性、弾性を増す目的で使用されている高沸点の石油留分で、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系等に区別されている。鉱物油系軟化剤としては、例えばパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等が挙げられる。

- [0039] 前記熱可塑性エラストマーにおいて、(b) ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックと (a) ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムとの質量配合比 ((b) / (a)) は、通常 90 / 10 ~ 10 / 90、好ましくは 70 / 30 ~ 15 / 85 の範囲である。
- [0040] また、ゴムとして、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 (A) とその他のゴムを組み合わせる場合には、その他のゴムは、ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチックとゴムとの合計量 100 質量部に対して、通常 40 質量部以下、好ましくは 5 ~ 20 質量部の割合で配合する。
- [0041] 本発明で好ましく用いられる熱可塑性エラストマーは、結晶性ポリプロピレンと、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体とからなり、熱可塑性エラストマー中においてこれらが部分架橋された状態で存在し、かつ、結晶性ポリプロピレンとゴムとの質量配合比 (結晶性ポリプロピレン / ゴム) が 70 / 30 ~ 10 / 90 の範囲内にあるオレフィン系熱可塑性エラストマーである。
- [0042] 本発明で好ましく用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマーのより具体的な例としては、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体からなるゴム (a-1) 30 ~ 90 質量部と結晶性ポリプロピレン (b-1) 70 ~ 10 質量部 [成分 (a-1) 及び (b-1) の合計量は、100 質量部とする] と、前記ゴム (a-1) 以外のゴム (c) 及び / 又は鉱物油系軟化剤 (d) 5 ~ 150 質量部とからなる混合物を、有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理して得られる、前記ゴム (a-1) が部分的に架橋された熱可塑性エラストマーが挙げられる。
- [0043] 前記有機ペルオキシドとしては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキシン-3、1, 3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス(tert-ブチルペ

ルオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシベンゾエート、*tert*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

[0044] これらのうち、臭気性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 1, 3-ビス(*tert*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、なかでも、1, 3-ビス(*tert*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最も好ましい。

[0045] 有機ペルオキシドは、結晶性ポリオレフィンとゴムとの合計量100質量部に対して、通常0.01~5質量部、好ましくは0.05~3質量部の割合で用いられる。

[0046] 前記有機ペルオキシドによる架橋処理に際し、イオウ、*p*-キノンジオキシム、*p*, *p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム、*N*-メチル-*N*, 4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン、*N*, *N'*-*m*-フェニレンジマレイミド、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のような架橋助剤、あるいはエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

[0047] 前記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待

できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、前記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン及びゴムとの相溶性が良好であり、かつ、有機ペルオキシドを可溶化する作用を有し、有機ペルオキシドの分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られる。

[0048] 前記のような架橋助剤又は多官能性ビニルモノマーは、前記の被架橋処理物全体100質量部に対して、0.01～5質量部、特に0.05～3質量部の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤又は多官能性ビニルモノマーの配合割合が5質量部を超えると、有機ペルオキシドの配合量が多い場合には、架橋反応が速く進行し過ぎるため、得られる熱可塑性エラストマーは、流動性に劣り、一方、有機ペルオキシドの配合量が少ない場合には、架橋助剤及び多官能性ビニルモノマーが、熱可塑性エラストマー中に未反応のモノマーとして残存し、熱可塑性エラストマーは、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じたりする。したがって、架橋助剤及び多官能性ビニルモノマーは、過剰に配合すべきではない。

[0049] 前記の「動的に熱処理する」とは、前記のような各成分を融解状態で混練することをいう。

[0050] 混練装置としては、従来公知の混練装置、例えば開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等が用いられる。これらのうちでは、非開放型の混練装置が好ましく、混練は、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。

[0051] 混練温度は、通常150～280℃、好ましくは170～250℃であり、混練時間は、通常0.5～20分間、好ましくは1～10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度として10～50,000 sec^{-1} 、好ましくは100～20,000 sec^{-1} の範囲内で決定される。

[0052] なお、完全に架橋された熱可塑性エラストマーは、前記(1)、(2)の熱可塑性エラストマーの調製方法に準じて有機ペルオキシドの使用量、混練

時間等の条件を変えることによって調製することができる。

[0053] [高密度ポリエチレン (C)]

本発明に用いる高密度ポリエチレン (C) は、接着性と摺動性を両立させるための成分であり、密度は、通常 $0.940 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.945 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ である。ここで、密度はピクノメーター法 (JIS K7112 B法) により測定した密度である。

[0054] 高密度ポリエチレン (C) としては、例えばエチレン単独重合体、又はエチレン・プロピレン、エチレン・1-ブテン、エチレン・1-ヘキセン、エチレン・4-メチル-1-ペンテン、エチレン・1-オクテンなどのエチレン・ α -オレフィン共重合体からなるものを用いることができる。これらの重合体の重合に用いられる重合触媒としては、例えば、公知のチーグラ系、フィリップス系などのマルチサイト触媒、ジルコノセン、チタノセン、ハフノセン (総称して、メタロセン) などのカミンスキー触媒、ポストメタロセン触媒などの高活性なシングルサイト触媒が挙げられる。

[0055] 高密度ポリエチレン (C) の融点は、接着性の観点から、通常 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $115 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $120 \sim 140^\circ\text{C}$ である。ここで融点は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、試料約 10 mg を加熱速度 10°C/分 で -40°C から 200°C まで昇温して、 200°C で1分間保持した後、冷却速度 10°C/分 で -40°C まで降温し、再度、加熱速度 10°C/分 で 200°C まで昇温した時に測定されたサーモグラムから求めた結晶融解ピーク温度 (T_m) である。

[0056] 高密度ポリエチレン (C) のメルトフローレート (MFR) は、摺動性改良の観点から、好ましくは $0.01 \sim 25 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 15$ である。ここで、MFRはASTM D1238に準拠して測定される値であり、その測定条件は 190°C 、 2.16 kg 荷重である。

[0057] [エチレン・ α -オレフィン共重合体 (D)]

本発明に用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (D) は、得られる成形体の低温衝撃強度を高めるための成分であり、非晶性であり、かつ、メル

トフローレート（MFR）は、摺動性改良の観点から、好ましくは0.05～15 g／10分、より好ましくは0.05～10である。ここで、MFRはASTM D1238に準拠して測定される値であり、その測定条件は230℃、2.16 kg荷重である。

[0058] エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）のメルトフローレートは、原料であるエチレンと α -オレフィンを重合する際に、重合度を適宜調整することによって所望の範囲内となるように調整することが可能である。

[0059] また、エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）は、密度が0.85～0.92 g／cm³であるものを使用することが好ましい。密度をこのような範囲とすることによって得られる成形体の引張破断伸び及び耐衝撃性を高めることが可能となる。本発明における密度とは、JIS K 7112「プラスチックの密度と比重の測定方法」に準拠して測定された値を意味する。比重を前記の範囲内に調節するには、エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）の重合に用いる原料モノマーの比率を適宜調整すればよい。

[0060] エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）としては、例えばエチレン・オクテンゴム、エチレン・ブテンゴムが挙げられる。

[0061] エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）の製造方法としては、オレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法が用いられる。エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）は、例えば、チーグラール・ナッタ系触媒、メタロセン錯体や非メタロセン錯体等の錯体系触媒を用いた、溶液重合法、スラリー重合法、高圧イオン重合法、気相重合法、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法、溶液重合法等により製造することが好ましい。中でもチーグラール・ナッタ系触媒や錯体系触媒を用いてモノマーを重合する方法、又はメタロセン触媒の存在下でモノマーを重合する方法を用いることが特に好ましい。

[0062] [シリコン化合物（E）]

本発明に用いるシリコン化合物（E）は、主として、摺動抵抗低減のために添加するものである。

[0063] 本発明に用いるシリコン化合物としては、例えば、シリコンオイル、

高分子量シリコーン（シリコーンガム）、シリコーンパウダー等が挙げられるが、（E-1）シリコーンオイル、好ましくは動粘度 $5000\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満のシリコーンオイルと（E-2）高分子量シリコーン（シリコーンガム）とを併用することが好ましい。

[0064] （E-1）シリコーンオイルと（E-2）高分子量シリコーン（シリコーンガム）との質量配合比（（E-1）／（E-2））は、通常 $90/10\sim 10/90$ 、好ましくは $75/25\sim 25/75$ の範囲である。

[0065] シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、アルキルシリコーンオイル、フルオロシリコーンオイル、テトラメチルテトラフェニルトリシロキサン、変性シリコーン油等が挙げられる。

[0066] 高分子量シリコーン（シリコーンガム）としては、通常、重量平均分子量が10万以上のものをを用いる。シリコーンガムの重量平均分子量は、好ましくは10万～80万、更に好ましくは45万～65万である。また、高分子量シリコーン（シリコーンガム）としては、非架橋性のものが好ましい。

[0067] ここで、重量平均分子量は、例えば、下記条件のGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）で測定することができる。

[0068] [ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）の測定条件]

機器 : 東ソー株式会社製HLC-8120

カラム : Polymer Laboratories製PL 10u Mix B ($7.5\text{ mm ID}\times 30\text{ cm}\times 2$)

検出器 : 示差屈折率検出器 (RI／内蔵)

溶媒 : トルエン（特級）

温度 : 40°C

流速 : $1.0\text{ mL}/\text{分}$

注入量 : $110\text{ }\mu\text{L}$

濃度 : $0.1\text{ 質量}\%$

校正試料 : 単分散ポリスチレン

較正法 : ポリスチレン換算

[0069] なお、マスターバッチ中の高分子量シリコーン（シリコーンガム）のGPC測定は、予めマスターバッチに、例えば下記処理を行って、高分子量シリコーン（シリコーンガム）とポリプロピレンとに分離した後、得られた高分子量シリコーン（シリコーンガム）について測定することにより行うことができる。

[0070] [高分子量シリコーン（シリコーンガム）とポリプロピレンとの分離処理]
はじめに、試料（マスターバッチ）を0.05g秤量し、0.1g/L BHT（ジブチルヒドロキシルエーテル）添加キシレン10mLを加えた後、125℃で60分攪拌してマスターバッチを溶解させる。マスターバッチが全溶したことを目視で確認した後、溶液を室温で3時間程度静置して、液中に結晶性ポリプロピレンを析出させる。この結晶が析出した溶液を住友電工製Fluoropore FP-100（1μm）を用いて吸引ろ過し、キシレン3mLで洗浄して、CXS（キシレン可溶部、高分子量シリコーン（シリコーンガム））とCXIS（キシレン不可溶部、ポリプロピレン）とに分離する。CXSを室温の窒素ブローにより予備乾固した後、60℃で真空乾燥する。真空乾燥は重量減少が認められなくなるまで行う。真空乾燥後のCXS分を用いてGPC測定を行う。

[0071] 高分子量シリコーン（シリコーンガム）としては、例えば東レ・ダウコーニング（株）製BY27-001、東レ・ダウコーニングシリコーン（株）製CF-9150、信越シリコーン社製X-21-3043、信越シリコーン社製X-22-2101を用いることができる。

[0072] [熱可塑性エラストマー組成物]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）5～30質量部と、結晶性オレフィン系樹脂（B）20～40質量部と、高密度ポリエチレン（C）20～40質量部と、エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）5～12質量部と、シリコーン化合物（E）5～9質量部とを含む（但し、（A）、（B）、（C）、（D）

及び（E）の合計を100質量部とする）。前記の割合で成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を配合することにより、得られる成形体のコーナー部の接着性と摺動性を両立させ、かつ、低温衝撃強度に優れたグラスランチャネル等の成形体を製造することができる。

[0073] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）の配合量が前記下限未満であると、柔軟性がなく折れ皺が発生し、一方、前記上限を超えると、摺動性が悪化する。結晶性オレフィン系樹脂（B）の配合量が前記下限未満であると、成形性が悪化し、一方、前記上限を超えると、柔軟性がなく折れ皺が発生する。高密度ポリエチレン（C）の配合量が前記下限未満であると、摺動性が悪化し、一方、前記上限を超えると、硬くなり折れ皺が発生する。エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）の配合量が前記下限未満であると、伸びが低下し、かつ低温特性が悪化し、一方、前記上限を超えると、軟化し摺動性が悪化する。シリコン化合物（E）の配合量が前記下限未満であると、摺動性が悪化し、一方、前記上限を超えると、得られる成形体のコーナー部の接着性が低下するとともに、低温衝撃強度も悪化する。

[0074] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも一部が架橋されたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）、結晶性オレフィン系樹脂（B）、高密度ポリエチレン（C）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）及びシリコン化合物（E）、必要に応じて、ゴム用軟化剤（例えば、前記の（d）鉱物油系軟化剤）、更にその他の成分を溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して製造することができる。

[0075] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、摺動性と低温特性及び柔軟性の点から、未架橋のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）と、結晶性オレフィン系樹脂（B）と、有機ペルオキシドと、必要に応じて、その他の成分を含有する混合物を動的に熱処理して、部分的又は完全に架橋されたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）を含む熱可塑性エラストマーを作成した後、残りの結晶性オレフィン系樹脂（B）と、高密度ポリエチレン（C）、エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）

）及びシリコン化合物（E）と、必要に応じて、その他の成分を溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法により製造することが好ましい。

[0076] 混練装置としては、ミキシングロール及びインテンシブミキサー（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー）、一軸又は二軸押出機等を用いることができるが、非開放型の装置が好ましい。

[0077] [熱可塑性エラストマー組成物の用途]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、種々公知の成形方法、具体的には、例えば、押出成形、プレス成形、射出成形、カレンダー成形、中空成形棟の各種の成形方法により、熱可塑性エラストマー成形体とすることができる。更に、前記成形方法で得られたシートなど成形体を熱成形などで二次加工することができる。

[0078] 本発明の熱可塑性エラストマー成形体は特にその使用用途を限定されるものではないが、例えば、自動車用部品、土木・建材用品、電気・電子部品、衛生用品、フィルム・シートなど種々公知の用途に好適である。

[0079] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物によれば、得られる成形体のコーナ一部分の接着性と摺動性を両立させ、かつ、低温衝撃強度に優れた成形体を製造することができるので、自動車用グラスランチャネルのようなコーナ部分を有する成形体を製造するのに最適である。

[0080] 本明細書は、本願の優先権の基礎である特願2017-072019の明細書に記載される内容を包含する。

実施例

[0081] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0082] なお、以下において各物性は下記の方法により測定又は評価した。

[0083] [2層成形]

実施例で作成した熱可塑性エラストマー組成物（摺動材料）からなるペレットで2層成形を行った。押出機は50mmの単軸押出機（株式会社日本製鋼社製）を用いて基材にミラストマーA800B（三井化学株式会社製）を

用いて温度条件C 1 / C 2 / C 3 / C 4 / C 5 = 1 6 0 / 1 7 0 / 1 8 0 / 1 9 0 / 2 0 0℃で押出成形を実施した。また摺動層には3 0 m mの単軸押出機（株式会社プラスチック工学研究所）でC 1 / C 2 / C 3 = 2 0 0 / 2 1 0 / 2 3 0℃の条件で摺動層の2層成形を行い、基材／摺動材＝1．8 m m t / 0．2 m m t の押出シートを作成した。

[0084] [ショアーA硬度（瞬間値）]

J I S K 6 2 5 3に準拠して、厚さ2 m mのプレスシートを2枚重ねにし、ショアーA硬度計により測定した。

[0085] [引張特性]

5 0 t プレス機を用いて、熱可塑性エラストマー組成物から調製した（調製条件：予熱2 3 0℃、8分間、加圧、6分間）シートサンプル（2 m m厚）を被験試料とし、測定温度2 5℃、引張速度5 0 0 m m / 分及び2 0 0 m m / 分の条件で引張試験を行い、引張破断強度（T B）及び引張破断伸び（E B）を測定した。

[0086] [メルトフローレート（M F R）]

A S T M D 1 2 3 8に準拠して2 3 0℃、1 0 k g 荷重にて測定されるメルトフローレート（M F R）を求めた。

[0087] [低温脆化温度（B t p）]

A S T M D 7 4 6に準拠して測定した。

[0088] [動摩擦係数]

サンプルフィルムの表面に2 0 0 gの荷重のあるガラス板をのせ、これを0．3 m / 分でフィルム表面と平行方向に引張った。その際に要した力（g）を測定し、この力をガラス板の重さで除したものを動摩擦係数で表した（A S T M D 1 8 9 4 - 6 3に準じる）。

[0089] [接着強度]

実施例及び比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物（摺動材料）からなるペレットを用いて、以下の方法で融着試験を行った。まず、厚み2 m m（摺動面厚み0．2 m m）の押出シートからJ I S 3号ダンベル試験片を

打ち抜いて試験片を作成した。その後、このダンベル試験片を2分割し、150ton射出成形機（日本精工製 NEX140）の50℃の試験片金型にインサートした。この後、ミラストマーG800BS（オレフィン系熱可塑性エラストマー、三井化学株式会社製）を射出し、ダンベル試験片を作成した。（シリンダー温度はノズル前部／中間部／後部＝250℃／230℃／210℃）その後、引張速度500mm／分で引張試験を行い、接着力（接着力、接着伸び）の評価を行った。

[0090] [膜厚の残存率（1万回摺動後）]

ガラスラン摺動摩耗試験機（日計電測株式会社）を用いて前記で2層成形した押出シートを用いて摺動層の評価を行った。摩耗子にガラスを使用して摩耗試験を行った。ガラスへの荷重を3kgfとしサイクルスピードを1サイクル／秒として1万回摺動試験を行い、ガラス接触部の削れ面の残存率から摺動性評価を行った。

[0091] 残存率＝（初期膜厚－削れた膜厚）／（初期膜厚）

[0092] [実施例1]

（1）エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）を含有する熱可塑性エラストマー（ α ）の製造

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）として三井EPT（商標）3072EPM（三井化学社製エチレン・プロピレン・ENB共重合体）（カタログ値：エチレン含量64質量％、ENB含量5.4質量％；モル換算値（エチレンとプロピレンの合計を100モル％とする）：エチレン含量75.8モル％、プロピレン含量24.2モル％；油展量40質量部；ヨウ素価11.5）を140質量部、結晶性オレフィン系樹脂（B）としてポリプロピレン系樹脂（商品名：プライムポリプロE-200GP、（株）プライムポリマー製、ホモタイプ、MFR（230℃、21.2N）2.0g／10分、密度0.90g／cm³）を40質量部、架橋剤として有機ペルオキシド（1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン）0.3質量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン0.3質量部

と、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤（商品名：イルガノックス 1010、BASF ジャパン（株）製）0.20 質量部と、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（商品名：Tinuvin 326FL、BASF ジャパン（株）社製）0.20 質量部、ヒンダードアミン（HALS）系耐候安定剤（商品名：サノール LS-770、三共ライフテック社製）0.10 質量部、カーボンブラックマスターバッチ（PE4993、Cabot 社製）4.0 質量部と、軟化剤（ダイアナプロセス PW-100、パラフィンオイル）60 質量部とをヘンシェルミキサーで十分に混合し、下記条件下で押出混練して、部分的又は完全に架橋された熱可塑性エラストマー（ α ）を得た。

[0093]（混練条件）

押出機：品番 KTX-46、神戸製鋼（株）製

シリンダー温度：C1～C2 120℃、C3～C4 140℃、C5～C14 200℃

ダイス温度：200℃

スクリー回転数：400 rpm

押出量：80 kg/h

[0094]（2）熱可塑性エラストマー組成物の製造

前記工程により得られた、部分的又は完全に架橋された熱可塑性エラストマー（ α ）25 質量部に対し、結晶性オレフィン系樹脂（B）として、プロピレン／エチレンランダム共重合体（結晶性樹脂）（商品名：プライムポリプロ B241、（株）プライムポリマー社製、密度：0.91 g/cm³、MFR（温度：230℃、荷重：21.2 N）：0.5 g/10 分、密度 0.91 g/cm³）20 質量部及び超高分子量ポリエチレン（商品名：ミペロン XM-220、三井化学社製、重量平均分子量 200 万、融点 136℃、平均粒子径 30 μ m）10 質量部、高密度ポリエチレン（C）として（株）プライムポリマー社製高密度ポリエチレン（商品名：ハイゼックス 8200B、密度＝0.95 g/cm³、ASTM D1238 による MFR（190℃、2.16 kg 荷重）0.03 g/10 分）40 質量部、エチレン・ α -オ

レフィン共重合体（D）としてダウ・ケミカル社製エチレン・オクテンゴム（商品名：エンゲージEG8003、MFR（230℃、2.16kg荷重）2g/10分、密度0.885g/cm³）10質量部、シリコン化合物（E）として、シリコンマスターバッチ（商品名：BY27-001、東レ・ダウコーニング（株）製、ポリプロピレン中にシリコンガムを分散させたペレット、シリコンガム含量：50質量%）10質量部及びシリコンオイル（商品名：SH200-3000CS、東レ・ダウコーニング社製）4質量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機を用いて下記条件下で混練した。

[0095] 得られた熱可塑性エラストマー組成物の物性を評価した。結果を表1に示す。

[0096] （混練条件）

押出機：品番 KTX-46、神戸製鋼（株）製

シリンダー温度：C1～C2 120℃、C3～C4 140℃、C5～C14 200℃

ダイス温度：200℃

スクリー回転数：400rpm

押出量：80kg/h

[0097] 〔比較例1～5〕

実施例1（2）において、各成分の配合比率を表1に記載のように変えた以外は、実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。

[0098] 得られたペレットを用いて物性評価を行った。結果を表1に示す。

[0099] なお、比較例3では、結晶性オレフィン系樹脂（B）としてプロピレン・ α -オレフィン共重合体（商品名：タフマーXM-7070、三井化学社製）を用いた。

[0100]

[表1]

				実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
処方	熱可塑性エラストマー(α)			25	25	25	25	25	25
	B241			20	20	20	20	20	20
	XM-220			10	10	10	10	10	10
	8200B			40	40	40	40	40	40
	EG8003			10		20		10	10
	XM-7070						10		
	BY27-001			10	10	10	10	4	5
	SH200-3000CS			4	4	4	4	10	1
	配合比率(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の合計を100とする								
	成分(A)			9.39	10.35	8.60	9.39	9.39	10.14
結果	成分(B)			36.09	39.77	33.04	45.33	33.32	36.48
	成分(C)			36.96	40.72	33.83	36.96	36.96	39.91
	成分(D)			9.24	0.00	16.92	0.00	9.24	9.98
	成分(E)			8.32	9.16	7.61	8.32	11.09	3.49
	合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	シヨアーA硬度(瞬間値)								
	引張破断強度		MPa	45	45	43	43	45	45
	引張破断伸び	延伸速度:500mm/分	%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	引張破断強度	延伸速度:500mm/分	MPa	160	40	250	140	70	70
	引張破断伸び	延伸速度:200mm/分	%	11.9	11.0	11.0	11.0	11.9	11.9
	引張破断強度	延伸速度:200mm/分	MPa	110	30	140	100	60	60
	MFR		g/10分	15	15	15	15	15	15
	低温脆化温度		°C	-34	-10	-36	-20	-18	-36
結果	動摩擦係数			0.35	0.28	0.43	0.30	0.38	0.54
	接着強度		MPa	2.2	1.3	2.4	2.1	1.9	2.5
	接着伸び		%	110	60	150	100	60	170
	膜厚の残存率 (1万回摺動後)		%	70	80	40	60	70	30

[0101] 本明細書中で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書中にとり入れるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A）5～30質量部と、密度が 0.90 g/cm^3 以上、 0.92 g/cm^3 以下である結晶性オレフィン系樹脂（B）20～40質量部と、密度が 0.94 g/cm^3 以上、 0.97 g/cm^3 以下である高密度ポリエチレン（C）20～40質量部と、エチレンと炭素数が3から12の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体（D）5～12質量部と、シリコン化合物（E）5～9質量部とを含む熱可塑性エラストマー組成物（但し、（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）の合計を100質量部とする）。
- [請求項2] シリコン化合物（E）がシリコンオイル及び高分子量シリコンを含む請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項3] エチレン・ α -オレフィン共重合体（D）がエチレン・オクテンゴム及びエチレン・ブテンゴムから選ばれる1種類以上を含む請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物で形成されている自動車用グラスランチャネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L23/04 (2006.01) i, B60J10/15 (2016.01) i, B60J10/76 (2016.01) i, C08L23/02 (2006.01) i, C08L23/08 (2006.01) i, C08L23/16 (2006.01) i, C08L83/04 (2006.01) 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)

Int.Cl. C08L23/04, B60J10/15, B60J10/76, C08L23/02, C08L23/08, C08L23/16, C08L83/04

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	WO 2016/052029 A1 (TOYODA GOSEI KK) 07 April 2016, claims 1-7, paragraphs [0001], [0002], [0007], [0016]-[0019], example 5, paragraph [0027], table 1 & US 2017/0044331 A1, claims 1-14, paragraphs [0001], [0002], [0014], [0024]-[0029], example 5, table 1	1-4
Y	JP 2011-190340 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 29 September 2011, paragraph [0051] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29.05.2018	Date of mailing of the international search report 12.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009179

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/054882 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 18 April 2013, paragraph [0234] & US 2014/0296423 A1 & EP 2767551 A1, paragraph [0224] & CN 103827152 A & KR 10-2014-0054324 A & TW 201329110 A	1-4
A	JP 2001-129942 A (JAPAN POLYCHEM CORP.) 15 May 2001, paragraph [0070] (Family: none)	1-4
A	ハイゼックスミリオン, 三井化学株式会社, June 2011, pp. 1-8 (Hi-Zex Million, MITSUI CHEMICALS, INC.)	1-4
A	JP 2001-1450 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 January 2001, paragraph [0074] & US 6706385 B1 & EP 1063084 A2, paragraph [0092] & TW 527280 B & KR 10-2001-0007461 A & MY 120622 A	1-4
A	WO 00/43447 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO) 27 July 2000, claims, examples (Family: none)	1-4
A	JP 2015-189774 A (SHINETSU POLYMER CO) 02 November 2015, claims, examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/04(2006.01)i, B60J10/15(2016.01)i, B60J10/76(2016.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L83/04(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. C08L23/04, B60J10/15, B60J10/76, C08L23/02, C08L23/08, C08L23/16, C08L83/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	WO 2016/052029 A1 (豊田合成株式会社) 2016.04.07, 請求項 1-7, [0001]-[0002], [0007], [0016]-[0019], 実施例 5, [0027] の表 1 & US 2017/0044331 A1 請求項 1-14, [0001]-[0002], [0014], [0024]-[0029], 実施例 5, 表 1	1-4
Y	JP 2011-190340 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.09.29, [0051] (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」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

「L」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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」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

「Y」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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

今井 督

4 J

5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	WO 2013/054882 A1 (三井化学株式会社) 2013.04.18, [0234] & US 2014/0296423 A1 & EP 2767551 A1 [0224] & CN 103827152 A & KR 10-2014-0054324 A & TW 201329110 A	1-4
A	JP 2001-129942 A (日本ポリケム株式会社) 2001.05.15, [0070] (ファミリーなし)	1-4
A	ハイゼックスミリオン, 三井化学株式会社, 2011.06, 1-8 頁	1-4
A	JP 2001-1450 A (三井化学株式会社) 2001.01.09, [0074] & US 6706385 B1 & EP 1063084 A2 [0092] & TW 527280 B & KR 10-2001-0007461 A & MY 120622 A	1-4
A	WO 00/43447 A1 (住友ベークライト株式会社) 2000.07.27, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2015-189774 A (信越ポリマー株式会社) 2015.11.02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4