

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 3 月 23 日 (2006.3.23)

【公開番号】特開 2005-146137 (P2005-146137A)

【公開日】平成 17 年 6 月 9 日 (2005.6.9)

【年通号数】公開・登録公報 2005-022

【出願番号】特願 2003-386316 (P2003-386316)

【国際特許分類】

C 0 8 J 7/00 (2006.01)

B 2 9 C 35/08 (2006.01)

C 0 8 L 23/04 (2006.01)

C 0 8 L 53/00 (2006.01)

B 2 9 K 9/00 (2006.01)

B 2 9 K 105/04 (2006.01)

B 2 9 K 105/24 (2006.01)

【F I】

C 0 8 J 7/00 3 0 5

C 0 8 J 7/00 C E Q

B 2 9 C 35/08

C 0 8 L 23/04

C 0 8 L 53/00

B 2 9 K 9:00

B 2 9 K 105:04

B 2 9 K 105:24

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 2 月 2 日 (2006.2.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン・ - オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする成形品を電子線照射して得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 2】

上記 (3) 共役ジエン系ブロック共重合体が、(a) 結晶性エチレン系重合体ブロックと、(b) エチレン・ - オレフィン系共重合体に対する相溶性が結晶性ポリエチレン系樹脂に対する相溶性よりも高いブロックと、を有するものである請求項 1 記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 3】

上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が、結晶性エチレン系重合体ブロックを両末端に備えているものである請求項 1 または 2 記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 4】

上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が、その両末端ブロックが下記 A ブロックであり、中間ブロックが下記 B ブロックである共役ジエン系ブロック共重合体を水素添加し

て得られたものであり、該 A ブロックおよび該 B ブロックの合計を 100 質量%とした場合に、該 A ブロックが 5 ~ 90 質量%、該 B ブロックが 10 ~ 95 質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも 80 % が飽和され、数平均分子量が 5 万 ~ 70 万のものである請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

A ; 1 , 2 - ビニル結合含量が 25 モル%未満であるブタジエン重合体ブロック

B ; 1 , 2 - ビニル結合含量が 25 モル%以上である、共役ジエン重合体ブロックおよび/またはビニル芳香族 - 共役ジエンランダム共重合体ブロック

【請求項 5】

上記エチレン・ - オレフィン系共重合体 (1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) の合計を 100 質量%とした場合に、該エチレン・ - オレフィン系共重合体 (1) が 10 ~ 94 質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) が 5 ~ 80 質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が 1 ~ 80 質量%である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 6】

上記エチレン・ - オレフィン系共重合体 (1) と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) との合計を 100 質量部とした場合に、200 質量部以下の軟化剤を含有する請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 7】

上記エチレン・ - オレフィン系共重合体 (1) と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) との合計を 100 質量部とした場合に、熱可塑性エラストマー組成物に、さらに架橋助剤を、0.01 ~ 10 質量部添加した請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 8】

電子線照射後のシクロヘキサン不溶分が 50 ~ 100 質量%である請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 9】

電子線照射量が、電子線加速電圧 (kV) と照射線量 (kGy) の積で 1,000 ~ 2,000,000 (kV · kGy) である請求項 1 ~ 8 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 10】

チューブ、ホース、シート、フィルム、ベルト、およびこれらの発泡体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 9 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 11】

回転しながら電子線照射して得られる請求項 10 記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品を加工して得られる加工品。

【請求項 13】

エチレン・ - オレフィン系共重合体 (1)、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および共役ジエン系ブロック共重合体 (3) を混合し、動的熱処理して熱可塑性エラストマー組成物を得、該熱可塑性エラストマー組成物を成形後、電子線照射することを特徴とする請求項 1 ~ 11 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法。

【請求項 14】

成形が、発泡成形である請求項 13 記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

本発明は、エチレン・ - オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする成形品を電子線照射して得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物成形品に関する。

第2に、上記(3)共役ジエン系ブロック共重合体が、(a)結晶性エチレン系重合体ブロックと、(b)エチレン・ - オレフィン系共重合体に対する相溶性が結晶性ポリエチレン系樹脂に対する相溶性よりも高いブロックと、を有するものである上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第3に、上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)が、結晶性エチレン系重合体ブロックを両末端に備えているものである上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第4に、上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)が、その両末端ブロックが下記Aブロックであり、中間ブロックが下記Bブロックである共役ジエン系ブロック共重合体を水素添加して得られたものであり、該Aブロックおよび該Bブロックの合計を100質量%とした場合に、該Aブロックが5~90質量%、該Bブロックが10~95質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体(3)が水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万~70万のものである上記記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

A; 1, 2 - ビニル結合含量が25モル%未満であるブタジエン重合体ブロック

B; 1, 2 - ビニル結合含量が25モル%以上である、共役ジエン重合体ブロックおよび/またはビニル芳香族 - 共役ジエンランダム共重合体ブロック

第5に、上記エチレン・ - オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、該エチレン・ - オレフィン系共重合体(1)が10~94質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が5~80質量%であり、該ブロック共重合体(3)が1~80質量%である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第6に、上記エチレン・ - オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、200質量部以下の鉱物油系軟化剤を含有する上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第7に、上記エチレン・ - オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、熱可塑性エラストマー組成物に、さらに架橋助剤を0.01~10質量部添加した上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第8に、電子線照射後のシクロヘキサン不溶分が50~100質量%である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第9に、電子線照射量が、電子線加速電圧(kV)と照射線量(kGy)の積で100~2,000,000(kV・kGy)である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第10に、チューブ、ホース、シート、フィルム、ベルト、およびこれらの発泡体からなる群から選ばれた少なくとも1種である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第11に、回転しながら電子線照射して得られる上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第12に上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品を加工して得られる加工品、

第13にエチレン・ - オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)

）および共役ジエン系ブロック共重合体（３）を混合し、動的熱処理して熱可塑性エラストマー組成物を得、該熱可塑性エラストマー組成物を成形後、電子線照射する上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法、

第１４に上記の方法において成形が発泡成形である熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法

に関するものである。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００２５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００２５】

共役ジエン系ブロック共重合体（３）は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒、又はベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒等の不活性有機溶媒中、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物、又はビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とこれらと共重合可能な他の単量体を、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてリビングアニオン重合することにより得ることができ、このブロック共重合体（以下「水添前重合体」ともいう）を水素添加することにより、本発明の共役ジエン系ブロック共重合体（３）を容易に得ることができる。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３０】

使用されるカップリング剤として、例えばジビニルベンゼン、１，２，４－トリビニルベンゼン、エポキシ化１，２－ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン－１，２，４－トリイソシアネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、１，１，２，２－テトラクロロエタン、１，４－ビス（トリクロロメチル）ベンゼン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、（ジクロロメチル）トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラエトキシシラン、テトラクロロスズ、１，３－ジクロロ－２－プロパノンなどが挙げられる。この中で、ジビニルベンゼン、エポキシ化１，２－ポリブタジエン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランが好ましい。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４６】

この熱可塑性エラストマー組成物には、最終的に得られる本発明の成形品の機械的強度、柔軟性および成形性を阻害しない程度の量の下記に示す熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物や各種添加剤を含有させることができる。

かかる高分子化合物としては、特定の官能基含有共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン－塩化ビニル重合体、エチレン－ビニルアルコール重合体、エチレン

- 酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、アタクチックポリ・1・ブテン単独重合体、
 - オレフィン共重合体樹脂（プロピレン（50モル%以上含有）と他の
 - オレフィン（エチレン、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）との共重合体、1・ブテン（50モル%以上含有）と他の
 - オレフィン（エチレン、プロピレン、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）との共重合体）、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4・メチルペンテン・1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MB S樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、エチレン・
 - オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・
 - オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴムおよびその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムおよびその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン・イソプレングム共重合体、イソプレングムおよびその水添物、イソプレングムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレングムおよびその水添物、スチレン・イソプレングムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック・1, 2ポリブタジエン、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソブレン共役ジエン系ブロック共重合体の水添物、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーが挙げられ、特にポリプロピレン、プロピレン・ブテン・1共重合体樹脂などの結晶性/非晶性
 - オレフィン重合体が好ましい。

これらの高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。

高分子化合物の使用割合は、特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、300質量部以下、好ましくは1～200質量部である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

その他成分

- オレフィン重合体；

結晶性ポリプロピレン（日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP BC5CW」、結晶化度70%）

老化防止剤；

テトラエステル型高分子ヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」）

架橋助剤；

トリメチロールプロパントリメタクリレート（共栄社化学社製、品名「ライトエステルTMP」）

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

なお、各測定値は、以下の方法により測定した。

(1) デュロメータA硬度 (JIS - A 硬さ) : JIS K 6 2 5 3 に準拠して測定し、柔軟性の指標とした。

(2) 圧縮永久歪み : JIS K 6 2 6 2 に準拠して測定し、ゴム弾性の指標とした。

(3) シクロヘキサン不溶分 ; 測定法は文中に示した。

(4) 耐油性 ; JIS K 6 2 5 8 (IRM 9 0 3 油、室温、24時間浸漬) に準ずる方法。

(5) 耐傷付き試験 : 親指の爪によってシートの表面を擦り、その傷付き度合いを下記の基準に従い目視により判定した。

; 傷がつかない,

× ; 傷がつく

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

【表1】

| 組成物番号 | | | 実施例 | | 比較例 |
|-------|-------------------------------|--------------------|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 1 |
| 組成 | エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1) | | 58 | 58 | 58 |
| | 結晶性ポリエチレン系樹脂(2) | | 21 | 21 | 21 |
| | ブロック共重合体(3) | | 21 | 21 | 21 |
| | その他成分 | α -オレフィン重合体 | 5 | 5 | 5 |
| | | 老化防止剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | 架橋助剤 | | 1 | |
| 照射条件 | 加速電圧 | kV | 300 | 300 | 0 |
| | 照射量(片面) | kGy | 500 | 500 | 0 |
| 物性 | JIS-A 硬さ | - | 70 | 71 | 72 |
| | 圧縮永久歪み | % | 29 | 24 | 42 |
| | シクロヘキサン不溶分 | % | 95 | 100 | 48 |
| | 耐油性 (ΔV) | % | 27 | 22 | 66 |
| | 耐傷付き性 | - | ○ | ○ | × |

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物成形品は、弾性に優れ、圧縮永久歪みが非常に小さく、優れた弾性回復性、柔軟性、耐傷性、耐油性、外観を備え、以下に示す加工品として好適に用いることができる。

すなわち、自動車のバンパー、外装用モール、ウィ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、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウェザーストリップ

など、自動車・バイクのシートクッション、耐傷付性が必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、コンデンサーや弱電部品のパッキン、貯水槽シーラント、燃料電池スタック用シール材、表皮材あるいはハウジングなど、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ（FPD）製造工程の保護フィルム、ハードディスクガスケットなどの電子部品用シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線被覆材、日用雑貨品、キャップ類、各種工業用ホース・チューブ、ベルト、スポーツ用品などの一般加工品に幅広く利用することができる。