

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6577168号
(P6577168)

(45) 発行日 令和1年9月18日 (2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日 (2019.8.30)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 23/16 (2006.01) C O 8 L 23/16
C O 8 L 23/26 (2006.01) C O 8 L 23/26
C O 8 J 5/18 (2006.01) C O 8 J 5/18 C E S

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-85773 (P2014-85773)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成26年4月17日 (2014.4.17)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2015-205965 (P2015-205965A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)	(74) 代理人	110000556
審査請求日	平成29年4月14日 (2017.4.14)		特許業務法人 有古特許事務所
前置審査		(72) 発明者	菊澤 明
			大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ
		審査官	前田 孝泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物およびそのシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性エラストマー (A) と共役ジエン改質ポリプロピレン系樹脂 (B) からなる非発泡シート用樹脂組成物であって、

熱可塑性エラストマー (A) が、常温においてゴム弾性を示すエチレン - プロピレン共重合体であり、

共役ジエン改質ポリプロピレン系樹脂 (B) が、線状ポリプロピレン系樹脂 (a) と、共役ジエン化合物 (b) 及びラジカル重合開始剤 (c) の熔融混練物であり、

共役ジエン改質ポリプロピレン系樹脂 (B) の MFR (230、2.16 kg) が 0.1 ~ 10 g / 10 分であり、

共役ジエン改質ポリプロピレン系樹脂 (B) の 200 での動的粘弾性測定における角振動数 1 rad / s での損失正接 (tan δ) が 2.0 以下であり、

非発泡シート用樹脂組成物に含まれる (A) と (B) の合計を 100 重量部とし、熱可塑性エラストマー (A) 80 ~ 95 重量部と、改質ポリプロピレン系樹脂 (B) 5 ~ 20 重量部を含み、

前記非発泡シートは、さらに熱成形方法によって加工されるものであることを特徴とする非発泡シート用樹脂組成物。

【請求項 2】

熱可塑性エラストマー (A) が下記 1) から 3) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の非発泡シート用樹脂組成物。

- 1) MFR (230、2.16 kg) が 0.1 ~ 10 g / 10 分
- 2) 密度が 0.85 g / cm³ 以上 0.88 g / cm³ 以下
- 3) プロピレン含有量が 50 重量% 以上

【請求項 3】

非発泡シート用樹脂組成物に含まれる (A) と (B) の合計を 100 重量部とし、熱可塑性エラストマー (A) 90 ~ 95 重量部と、改質ポリプロピレン系樹脂 (B) 5 ~ 10 重量部を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非発泡シート用樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非発泡シート用樹脂組成物から得られる非発泡シート。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の非発泡シートを加熱成形して得られる非発泡シート成形体。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の非発泡シート成形体が自動車部品用であることを特徴とする非発泡シート成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱可塑性エラストマーからなる樹脂組成物およびそのシートに関する。

【背景技術】

20

【0002】

食品容器、自動車部品、建材、家電部品等、様々な用途において、樹脂製のシートを熱成形して得られる成形体が広く使用されている。これらの中でも、ポリプロピレン系樹脂を基材に用いたものは、その高い耐熱性、耐薬品性等が必要な用途において好適に用いられている。その一方で、他の樹脂に比べ熔融時の粘度低下が大きく、熔融張力が低いことから、賦形時にシートが局部的に伸ばされ、厚みが不均一になることや表面のシボ模様が流れるなどの不具合を起こしやすいという問題があった。

特許文献 1 には、特定のポリプロピレンに対し、特定の低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、及びタルクからなる組成物からなるシートが開示されている。しかし、この方法では、ポリプロピレン系樹脂に対し、比較的多量のポリエチレン系樹脂を添加するため、ポリプロピレン系樹脂の耐熱性を損ねたり、また外観に劣るといった問題がある。

30

特許文献 2 には、シボ流れの防止、ドロダウニングが小さく、真空成形加工の深絞り時においても製品肉厚の均一性を得ることができる樹脂組成物として、電子線架橋や反応性官能基を架橋させた樹脂組成物が開示されている。しかし、電子線照射では設備費が高価となり製造コストが高くなるという問題や、主鎖切断によりシート成形時の局部伸びの低減効果が低くなる可能性、反応性官能基を架橋させる場合には、反応性官能基を導入した後、架橋させる必要があり、複数回の熱履歴がかかるため、樹脂が劣化する可能性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

40

【特許文献 1】特開平 5 - 262897

【特許文献 2】特開平 8 - 73674

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的はシートを加工する際に、シートの局部伸びを低減し、表面のシボ模様が流れるのを抑制できる非発泡シート用樹脂組成物およびそれからなる非発泡シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

かかる課題を解決するために本発明者は鋭意検討の結果、本発明の改質ポリプロピレン系樹脂と熱可塑性エラストマーからなる非発泡シートが、上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は以下の内容をなす。

〔１〕熱可塑性エラストマー（Ａ）と改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）からなる非発泡シート用樹脂組成物であって、改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が、線状ポリプロピレン系樹脂（ａ）を共役ジエン化合物（ｂ）とラジカル重合開始剤（ｃ）とを熔融混練して得られることを特徴とする非発泡シート用樹脂組成物。

〔２〕熱可塑性エラストマー（Ａ）が下記１）～３）を満たすことを特徴とする前記１に記載の非発泡シート用樹脂組成物。

１）ＭＦＲ（２３０、２．１６ｋｇ）が０．１～１０ｇ／１０分

10

２）密度が０．８５ｇ／ｃｍ^３以上０．８８ｇ／ｃｍ^３以下

３）プロピレン含有量が５０重量％以上

〔３〕改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が下記１）～２）を満たすことを特徴とする前記１～２のいずれかに記載の非発泡シート用樹脂組成物。

１）ＭＦＲ（２３０、２．１６ｋｇ）が０．１～１０ｇ／１０分

２）２００での動的粘弾性測定における角振動数１ｒａｄ／ｓでの損失正接（ｔａｎ）が２．０以下

〔４〕線状ポリプロピレン系樹脂（ａ）のＭＦＲ（２３０、２．１６ｋｇ）が０．１～１０ｇ／１０分であることを特徴とする前記１～３のいずれかに記載の非発泡シート用樹脂組成物。

20

〔５〕非発泡シート用樹脂組成物（Ａ）と（Ｂ）の合計を１００重量部とし、熱可塑性エラストマー（Ａ）６０～９７重量部と、改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）３～４０重量部を含むことを特徴とする前記１～４のいずれかに記載の非発泡シート用樹脂組成物。

〔６〕前記１～５のいずれかに記載の非発泡シート用樹脂組成物から得られる非発泡シート。

〔７〕前記６に記載の非発泡シートを加熱成形して得られる非発泡シート成形体。

〔８〕前記７に記載の非発泡シート成形体が自動車部品用であることを特徴とする非発泡シート成形体。

【発明の効果】

【０００６】

30

本発明の改質ポリプロピレン系樹脂と熱可塑性エラストマーからなる樹脂組成物を用いた非発泡シートは、加熱成形時にシートの局部伸びを低減でき、表面のシボ模様が流れるのを抑制することができるため、厚みが均一で外観に優れた成形体を作成することが可能となる。さらには、本発明の非発泡シートは、基材の全てをポリプロピレン系樹脂で構成することが可能であるから、その特徴である耐熱性や耐薬品性、剛性を損なわずに熱成形性を改善できるという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】に示すように、非発泡シートを、幅４０ｍｍ、長さ１２０ｍｍに切り出し、長さ方向および幅方向の端から２０ｍｍの位置に線を引き、長さ方向を１０ｍｍ間隔に８分割した。非発泡シートの延伸は、シートの両端をクリップで固定し、温度を１３０に設定した炉内で３分間加熱した。その後、延伸速度２００ｍｍ／ｍｉｎで１５０％まで延伸し、炉内で１分間保持した。クリップに固定したまま、炉内から取り出し、室温に戻るまで冷却し、非発泡シート成形体を作成した。

40

【発明を実施するための形態】

【０００８】

本発明の一実施形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明は以下の説明に限定されるものではない。

【０００９】

< 非発泡シート用樹脂組成物 >

50

本発明の非発泡シート用樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー（Ａ）および改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）からなる。また、必要に応じて、熱可塑性樹脂またはゴム（Ｃ）、添加剤が含まれてもよい。

【００１０】

本発明の非発泡シート用樹脂組成物の組成比は、（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）の合計を１００重量％とし、（Ａ）を６０重量部以上９７重量部以下、（Ｂ）を３重量部以上４０重量部以下、（Ｃ）を０重量部以上２５重量部以下、含んでなることが好ましく、（Ａ）を７０重量部以上９０重量部以下、（Ｂ）を１０重量部以上３０重量部以下、（Ｃ）を０重量部以上１５重量部以下、含んでなることが特に好ましい。（Ｂ）が３重量部未満であると、本発明で得られる効果が得られず、４０重量部より多いと改質の効果が飽和してしまう。

10

【００１１】

< 熱可塑性エラストマー（Ａ） >

本発明において、熱可塑性エラストマーとは、加熱された際に流動性を示し、かつ常温においてゴム弾性を示すものをいう。うち、本発明において好ましく用いられる熱可塑性エラストマー（Ａ）の具体例として、エチレン - オレフィン共重合体、プロピレン

オレフィン共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体およびそれらの動的架橋物、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレンなどのオレフィン系エラストマー；スチレン - イソブチレン - スチレン共重合体、スチレン - イソブチレン共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレン共重合体、スチレン - イソプレン - スチレン共重合体、及びそれらの水素添加物などのスチレン系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；ポリウレタン系エラストマー等が挙げられる。また、これらの中から２種以上を使用してもよい。なお、前記した好ましい具体例であげたエラストマーと、他の樹脂や添加剤とを多段重合、熔融ブレンド等の方法により複合化した組成物が知られているが、本発明においては、前記した熱可塑性エラストマーの要件を満たす限りにおいて、これらの組成物も熱可塑性エラストマー（Ａ）として好適に用いることができる。これらの中では、改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が分散しやすいことや、比較的安価であるという観点から、オレフィン系エラストマーが好ましく、プロピレン - オレフィン共重合体がより好ましく、エチレン - プロピレン共重合体がさらに好ましい

20

【００１２】

（Ａ）のメルトフローレート（以下、ＭＦＲ）としては、２３０、２．１６ｋｇ荷重の条件において測定されるＭＦＲ（２３０、２．１６ｋｇ）が０．１ｇ／１０分以上１０ｇ／１０分未満が好ましく、０．５ｇ／１０分以上８ｇ／１０分未満がより好ましく、０．５ｇ／１０分以上５ｇ／１０分未満が特に好ましい。（Ａ）のＭＦＲ（２３０、２．１６ｋｇ）が０．１ｇ／１０分未満であると、非発泡シート用樹脂組成物の熔融時の流動性が不十分になる傾向があり、得られる非発泡シートの外観が悪化する傾向がある。一方、ＭＦＲ（２３０、２．１６ｋｇ）が１０ｇ／１０分を超える場合、得られる非発泡シートの局部伸びが大きくなる傾向にある。

30

熱可塑性エラストマー（Ａ）の密度としては、０．８５ｇ／ｃｍ³以上０．９０ｇ／ｃｍ³以下が好ましく、０．８６ｇ／ｃｍ³以上０．８９ｇ／ｃｍ³以下がより好ましく、０．８７ｇ／ｃｍ³以上０．８８ｇ／ｃｍ³以下が特に好ましい。熱可塑性エラストマー（Ａ）の密度がこの範囲にあると、改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が分散しやすく、非発泡シートの外観がよくなる。

40

【００１３】

< 改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ） >

本発明の改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、線状ポリプロピレン系樹脂（ａ）と共役ジエン化合物（ｂ）とラジカル重合開始剤（ｃ）を反応させて得られる。また、共役ジエン化合物と共重合可能な単量体を反応させてもよい。前記の線状ポリプロピレン系樹脂（ａ）とは、線状の分子構造を有しているポリプロピレン系樹脂である。線状ポリプロピレン系樹脂（ａ）としては、プロピレン単独重合体、プロピレンのブロック共重合体およびブ

50

ロピレンのランダム共重合体が挙げられる。線状ポリプロピレン系樹脂 (a) としては、結晶性、剛性、耐薬品性などの観点で、プロピレン成分を75重量%以上含むことが好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、100重量%となるプロピレン単独共重合体が特に好ましい。

【0014】

プロピレンと共重合可能な α -オレフィンとは、エチレン、1-ブテン、イソブテン、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、3,4-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの炭素数2または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-ドデセンなどの環状オレフィン、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-オクタジエンなどのジエン、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、ジビニルベンゼンなどのビニル単量体などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、エチレン、1-ブテンが、シート成形性、安価等という点で好ましい。

【0015】

線状ポリプロピレン系樹脂 (a) のMFR (230、2.16kg) は、0.1g/10分以上10g/10分未満が好ましく、0.5g/10分以上8g/10分未満がより好ましく、1.0g/10分以上5.0g/10分未満がさらに好ましい。前記MFR (230、2.16kg) が0.1g/10分未満であると、熔融時の流動性が不十分になり、共役ジエン化合物 (b) やラジカル重合開始剤 (c) との熔融混練が不十分になる可能性があり、前記MFR (230、2.16kg) が10g/10分以上であると、非発泡シートの局部伸びが大きくなる傾向にある。

【0016】

改質ポリプロピレン系樹脂 (B) のMFR (230、2.16kg) は、0.1g/10分以上10g/10分未満が好ましく、0.5g/10分以上8g/10分未満がより好ましく、1.0g/10分以上5.0g/10分未満がさらに好ましい。前記MFR (230、2.16kg) が0.1g/10分未満であると、熔融時の流動性が不十分になり、熱可塑性エラストマー (A) との熔融混練が不十分になる可能性があり、10g/10分以上であると非発泡シートの局部伸びが大きくなる傾向にある。

改質ポリプロピレン系樹脂 (B) のtan δ は2.0以下が好ましく、1.5以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。tan δ が2.0より大きいとシートの局部伸び低減効果が小さくなる傾向にある。

【0017】

前記共役ジエン化合物 (b) としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、(a) を改質させる反応において反応が均一に進みやすいことや取扱いしやすいことや、安価であるという観点から、ブタジエン、イソプレンが好ましく、イソプレンがさらに好ましい。

【0018】

共役ジエン化合物 (b) の量としては、線状ポリプロピレン系樹脂 (a) 100重量部に対して、0.01重量部以上20重量部以下が好ましく、0.05重量部以上5重量部以下がさらに好ましい。(b) の量が0.01重量部未満では改質効果が小さく、また、20重量部を超えると添加量に比べ、効果が小さく、コストが高くなる。

【0019】

ラジカル重合開始剤 (c) としては、一般に過酸化物、アゾ化合物などが挙げられるが

10

20

30

40

50

、ポリプロピレン系樹脂や前記共役ジエン化合物からの水素引き抜き能を有するものが好ましく、一般にケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルなどの有機過酸化物が挙げられる。これらのうち、特に水素引き抜き能が高いものが好ましく、例えば 1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、n - ブチル 4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタンなどのパーオキシケタール、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、, ' - ビス (t - ブチルパーオキシ - m - イソプロピル) ベンゼン、t - ブチルクミルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) - 3 - ヘキシンなどのジアルキルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド、t - ブチルパーオキシオクテート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシ 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、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、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【 0 0 2 0 】

20

ラジカル重合開始剤 (c) の量としては、線状ポリプロピレン系樹脂 (a) 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 重量部以上 1 0 重量部以下が好ましく、0 . 0 5 重量部以上 4 重量部以下がさらに好ましい。ラジカル重合開始剤の添加量が 0 . 0 1 重量部未満では改質効果が得られにくい場合があり、また、1 0 重量部を超える添加量では、線状ポリプロピレン系樹脂の分解反応が極度に進行する場合がある。

【 0 0 2 1 】

前記共役ジエン化合物と共重合可能な単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸エステルなどがあげられ、これらは前記共役ジエン化合物と併用してもよい。

30

【 0 0 2 2 】

(B) の製造方法としては、線状ポリプロピレン系樹脂 (a) に対し、共役ジエン化合物 (b) とラジカル重合開始剤 (c) を添加して熔融混練する方法が挙げられる。共役ジエン化合物 (b) により、線状ポリプロピレン (a) の主鎖分解反応が起こりにくくなり、線状ポリプロピレン (a) に分岐構造が生じる反応が起こると考えられる。

40

【 0 0 2 3 】

(B) の製造方法における、線状ポリプロピレン系樹脂 (a) 、共役ジエン化合物 (b) 、ラジカル重合開始剤 (c) を熔融混練する際の添加順序としては、(a) (b) (c) を混合したのち一括して熔融混練してもよいし、(a) とその他 1 種類を混合したのち熔融混練し、残りの原料を添加してさらに熔融混練してもよい。さらに、熔融状態とした (a) に、(b) (c) を同時に、あるいは、別々に添加し、熔融混練してもよい。また、添加する量は、全量を一括で添加しても良いし、分割して添加しても良い。ただし、熔融状態の (a) に対し、(b) のみが添加された状態で長時間混練することは、前記した分解反応が極度に進行する場合があるため避けることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

(B) の製造装置として、ロール、コニーダー、パンバリーミキサー、ブラベンダー、

50

単軸押出機、2軸押出機などの混練機、2軸表面更新機、2軸多円板装置などの横型攪拌機；ダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機などが挙げられる。これらのうち、ロール、コニーダー、バンパリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機などの混練機を使用することが好ましく、特に単軸押出機、2軸押出機などの押出機が生産性の点から好ましい。

【0025】

熔融混練の温度は、線状ポリプロピレン系樹脂(a)が十分熔融し、かつ熱分解しないという観点から選定すればよい。また、温度を高めることで反応は短時間に進行するが、高くしすぎると、反応が均一でなくなる場合があるため好ましくない。一般に130 以上300 以下、より好ましくは160 以上250 以下である。

10

熔融混練の時間は、1～60分である。

【0026】

未反応の共役ジエン化合物(b)やラジカル重合開始剤(c)を除去するために、ベントすることが好ましい。

【0027】

改質ポリプロピレン系樹脂(B)の形状、大きさとしては、後工程でのハンドリング性の観点からペレット状、フレーク状などの粒状物が好ましい。

【0028】

<熱可塑性樹脂(C)>

また、本発明の非発泡シート用樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、(A)、(B)に該当しない熱可塑性樹脂またはゴム(C)、添加剤を含んでもよい。熱可塑性樹脂(C)としては、ポリエチレン、ポリプロピレンポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリペンテン-1、ポリメチルペンテン-1などのポリ-オレフィン；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、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸金属塩共重合体、エチレン/メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体などのエチレン/ビニル単量体共重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレンなどのポリジエン系共重合体；アクリロニトリル/ブタジエン/スチレングラフト共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレングラフト共重合体などのビニル単量体/ジエン系単量体/ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどのビニル重合体；塩化ビニル/アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/スチレン共重合体などのビニル系共重合体などがあげられる。

20

30

【0029】

前記添加剤としては、滑剤、ポリオレフィンワックス、等の流動性向上剤；酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光増白剤、金属石鹸、制酸吸着剤などの安定剤；架橋剤、連鎖移動剤、核剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤；鉱物オイルやパラフィンオイルなどの軟化剤を併用してもよい。添加する量としては非発泡シート用樹脂組成物100重量部に対して、0重量部以上25重量部以下で使用される。

40

【0030】

<非発泡シート>

本発明の非発泡シートの製造方法としては、シートを作成する際に、ペレット状の両者をブレンダー、ミキサー等を用いてドライブレンドした後、シートを成形する方法や、シート成形前に一旦熔融混練して、混合ペレットを作成した後、シートを成形する方法が挙げられる。本発明においてはドライブレンドした上で成形する方法が、熱履歴が少なく済み、樹脂の劣化が抑制できるため好ましい。

【0031】

50

本発明の非発泡シートの製造方法としては、カレンダー成形、Ｔダイ押出成形、インフレーション成形、プレス成形、射出成形などが挙げられ、生産性の観点から、カレンダー成形またはＴダイ押出成形が好ましい。

【００３２】

非発泡シートの厚みは、０．１～５ｍｍが好ましく、０．３～３ｍｍが特に好ましい。

【００３３】

本発明の非発泡シートの表面には、必要に応じて、印刷やシボ模様などが施されていても良い。前記シボ模様は、皮模様、幾何学模様、なし地模様など等のシボ模様が好ましく用いられる。シボ模様の付け方としては、非発泡シートを押出成形する際にシボロールを押し付ける方法や、射出成形する際に金型にシボ付きのものを用いる方法が挙げられる。

10

【００３４】

本発明の非発泡シートはそのまま使用してもよい。また、さらに熱成形方法によって加工され、各種成形品として好適に用いられる。熱成形方法としては、加熱延伸法、加熱プレス法、圧空成形法、真空成形法が挙げられる。

【００３５】

本発明の非発泡シートは、溶融伸びに優れているため、前記熱成形をはじめとした加熱成形において、局部伸びが抑制され、成形品の厚みを均一化することができる。また、表面にシボ模様が施されている場合には、局部的なシボ模様の変形（シボ流れ）を抑制することができる。なお、シボ流れの変形の程度は、非発泡シート成形体を目視で観察することおよび光沢度のバラつきから判断できる。シボ模様が変形すると、シボ模様の稜線上の微細な凹凸が崩れ、光沢度が増加する。

20

【００３６】

本発明の非発泡シートおよびその成形体は、自動車部品、特に自動車内装材として好適に用いることができる。また、自動車部品以外にも、建材、家電部品等の広範な用途において用いることができる。

【実施例】

【００３７】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。下記実施例および比較例中「部」および「％」は、それぞれ「重量部」および「重量％」を示す。

30

【００３８】

< MFR >

MFRは、JIS K 7210 (1999)記載のA法の規定に準拠し、メルトインデクサーS-01 (東洋精機製作所製)を用い、230、2.16kgの荷重でダイから一定時間に押し出される樹脂量から、10分間に押し出される量に換算した値とした。

【００３９】

< 損失正接 (tan) >

改質ポリプロピレン系樹脂(B)を、1.5mm厚のスペーサーを用いて、190にて5分間熱プレスして1.5mm厚のプレス板を作製し、ここから25mmのポンチを用いて打ち抜き、試験片を得た。測定装置としては、TAインスツルメンツ社製粘弾性測定装置ARESを用い、25mmの平行プレート型治具を装着した。治具を囲うように恒温槽を設置し、180に保温、治具が予熱された後に、恒温槽を開け、平行プレート間に25mmとした試験片を挿入して恒温槽を閉じ、5分間予熱した後に平行プレート間隔を1mmまで圧縮した。圧縮後、再度恒温槽を開き、平行プレートからはみ出した樹脂を真鍮のヘラで掻き取り、恒温槽を閉じて再度5分間保温した後に、動的粘弾性測定を開始した。

40

【００４０】

測定は、角振動数0.1rad/sから100rad/sまでの範囲で行い、各角振動数での貯蔵弾性率と損失弾性率および、計算値として損失正接tanを得た。これらの結果のうち、角周波数1rad/sでの損失正接tanの値を採用した。なお、歪み量

50

は5%で、窒素雰囲気下で測定を行った。

【0041】

<非発泡シートの伸長後の各部の長さおよび厚さ>

図1に示すように、非発泡シートを、幅40mm、長さ120mmに切り出し、長さ方向および幅方向の端から20mmの位置に線を引き、長さ方向を10mm間隔に8分割した。非発泡シートの延伸は、シートの両端をクリップで固定し、温度を130℃に設定した炉内で3分間加熱した。その後、延伸速度200mm/minで150%まで延伸し、炉内で1分間保持した。クリップに固定したまま、炉内から取り出し、室温に戻るまで冷却し、非発泡シート成形体を作成した。

【0042】

150%延伸後、この8分割した間隔の各部W1~W8の長さ、各部W1~W8の中心位置の厚みを測定し、平均値、標準偏差、標準偏差/平均値を算出した。長さは、膜厚はミットヨ社製アップライトゲージ(デジタルタイプ)(目量:0.001mm、測定子:フラット測定子)を用いて測定した。

【0043】

<非発泡シートの光沢度評価>

光沢度は8分割した中のW1~W2、W4~W5、W7~W8の間(図のA~C)の部分で測定し、平均値、標準偏差、標準偏差/平均値を算出した。光沢計(日本電飾社製、VG2000)で測定した。

【0044】

<非発泡シートのシボ模様の評価>シボ模様の確認は目視で行った。評価基準を以下に示す。

シボ模様の稜線上の凹凸がはっきりしている:

シボ模様の稜線上の凹凸がわずかに不明瞭な部分がある:

シボ模様の稜線上の凹凸が不明瞭な部分がある:

シボ模様の稜線上の凹凸がない部分がある: x

次に、実施例、比較例で使用した樹脂について説明する。

【0045】

<熱可塑性エラストマー(A)>

(A-1) プロピレン エチレン共重合体(プロピレン含量60重量%):

MFR(230℃、2.16kg) 2g/10分、密度0.88g/cm³

<改質ポリプロピレン系樹脂(B)>

(B-1) 製造例1にて合成した。MFR(230℃、2.16kg) 3.2g/10分、tan δ(200℃、1rad/s) = 1.2

<線状ポリプロピレン系樹脂(a)>

(a-1) プロピレン単独重合体:

MFR(230℃、2.16kg) 8g/10分、密度0.90g/cm³

(a-2) プロピレン単独重合体:

MFR(230℃、2.16kg) 3g/10分、密度0.91g/cm³

<製造例1>

線状ポリプロピレン系樹脂(a)として(a-1)100重量部と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.65重量部の混合物を、ホッパーから70kg/時でシリンダー温度200℃、スクリュウ回転数230rpmに設定した二軸押出機(46mm、L/D=63、神戸製鋼社製)で熔融混練し、途中に設けた圧入部より共役ジエン化合物としてイソプレンモノマーを、定量ポンプを用いて0.45重量部供給した。二軸押出機中で熔融混練し、押し出されたストランドを水冷、細断することにより改質ポリプロピレン系樹脂(B-1)を得た(メルトフローレート3.2g/10分、tan δ 1.2)。

【0046】

<実施例1>

プロピレン エチレン共重合体（Ａ－１）と製造例１で得られた改質ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を８０：２０の割合でドライブレンドした後、射出成形機（東洋機械金属工業１００ｔｏｎ成形機（電動式））により成形した。成形条件として、シリンダー設定温度：２２０／２２０／２２０／２００／１８０、使用金型：１５０ｍｍ角平板、肉厚２ｍｍ、３面シボ付き、金型設定温度：４０、射出速度：１００ｍｍ／ｓｅｃ、冷却時間：３０ｓｅｃ

得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００４７】

< 実施例２ >

（Ａ－１）と（Ｂ－１）の混合割合を９０：１０にする以外は実施例１と同様にして行った。得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００４８】

< 実施例３ >

（Ａ－１）と（Ｂ－１）の混合割合を９５：５にする以外は実施例１と同様にして行った。得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００４９】

< 比較例１ >

（Ａ－１）と（ａ－２）の混合割合を８０：２０にする以外は実施例１と同様にして行った。得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００５０】

< 比較例２ >

（Ａ－１）と（ａ－２）の混合割合を９０：１０にする以外は実施例１と同様にして行った。得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００５１】

< 比較例３ >

（Ａ－１）と（ａ－２）の混合割合を９５：５にする以外は実施例１と同様にして行った。得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００５２】

< 比較例４ >

（Ａ－１）１００重量％にする以外は実施例１と同様にして行った。得られた非発泡シートの評価結果を表１、表２、表３に示す。

【００５３】

【表１】

	基材位置	実施例 １	実施例 ２	実施例 ３	比較例 １	比較例 ２	比較例 ３	比較例 ４
A-1	プロピレン-エチレン共重合体	80	90	95	80	90	95	100
B-1	改質ポリプロピレン系樹脂	20	10	5				
a-2	プロピレン単独重合体				20	10	5	
伸長後の各部長さ(mm)	W1	20.0	20.0	27.0	19.5	24.0	23.5	27.5
	W2	23.5	25.0	30.0	34.0	35.0	38.0	40.0
	W3	23.0	25.0	26.0	26.5	28.0	28.0	31.5
	W4	24.0	23.0	23.5	25.0	24.0	25.0	23.5
	W5	23.5	25.0	22.0	25.5	24.0	23.0	21.5
	W6	23.5	25.5	21.5	26.5	22.5	22.0	18.5
	W7	26.0	22.5	21.0	24.0	21.5	21.5	17.5
	W8	22.5	20.5	17.0	14.0	14.0	13.0	13.0
	平均値	23.3	23.3	23.5	24.4	24.1	24.3	24.1
	標準偏差	1.56	2.03	3.80	5.42	5.54	6.57	8.10
	標準偏差／平均値	6.7%	8.7%	16.2%	22.2%	23.0%	27.1%	33.6%

【００５４】

【表 2】

	基材位置	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
A-1	プロピレン-エチレン共重合体	80	90	95	80	90	95	100
B-1	改質ポリプロピレン系樹脂	20	10	5				
a-2	プロピレン単独重合体				20	10	5	
伸長後の各部厚さ(mm)	W1	1.27	1.18	0.99	1.07	0.84	0.82	0.83
	W2	1.30	1.28	1.15	0.98	0.96	0.93	0.89
	W3	1.40	1.38	1.40	1.23	1.22	1.23	1.27
	W4	1.41	1.40	1.49	1.32	1.44	1.42	1.46
	W5	1.43	1.36	1.50	1.29	1.45	1.41	1.53
	W6	1.38	1.34	1.50	1.21	1.28	1.39	1.58
	W7	1.24	1.27	1.36	1.12	1.24	1.31	1.57
	W8	1.15	1.16	1.33	1.72	1.70	1.70	1.91
	平均値	1.32	1.30	1.34	1.24	1.27	1.28	1.38
	標準偏差	0.093	0.085	0.172	0.210	0.258	0.265	0.343
	標準偏差／平均値	7.0%	6.6%	12.9%	16.9%	20.4%	20.7%	24.9%

10

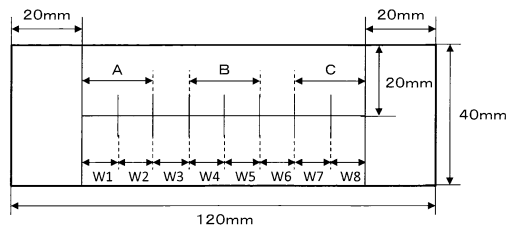
【 0 0 5 5 】

【表 3】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A-1	プロピレン-エチレン共重合体	80	90	95	80	90	95	100
B-1	改質ポリプロピレン系樹脂	20	10	5				
a-2	プロピレン単独重合体				20	10	5	
各部の光沢度	A(W1+W2)	4.2	4.7	6.5	17.7	17.6	17.4	13.9
	B(W4+W5)	4.1	5.2	5.3	12.0	9.5	8.3	8.4
	C(W7+W8)	4.5	5.4	5.1	14.8	12.2	9.2	6.7
	平均値	4.3	5.1	5.6	14.8	13.1	11.6	9.7
	標準偏差	0.17	0.29	0.62	2.33	3.37	4.09	3.07
	標準偏差／平均値	4.0%	5.8%	11.0%	15.7%	25.7%	35.2%	31.8%
シボ模様		◎	◎	○	△	×	×	×

20

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-330436(JP,A)
国際公開第2015/159869(WO,A1)
国際公開第2017/111100(WO,A1)
米国特許第6242525(US,B1)
米国特許出願公開第2004/0242716(US,A1)
中国特許出願公開第103012832(CN,A)
特開2012-197345(JP,A)
特開2012-107097(JP,A)
特開昭57-042749(JP,A)
国際公開第2002/018488(WO,A1)
特開2015-098542(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08L 1/00-101/16
C08J 5/18
CAplus/REGISTRY(STN)