(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-285200
(P2004-285200A)
(43)公開日　平成16年10月14日(2004.10.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C08L 21/00	C08L 21/00	4J002
C08L 53/00	C08L 53/00	
C08L 75/00	C08L 75/00	
C08L 101/00	C08L 101/00	

審査請求 未請求　請求項の数 10　OL　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2003-78767(P2003-78767)
(22)出願日　平成15年3月20日(2003.3.20)

(71)出願人　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(72)発明者　西原　一
神奈川県川崎市川崎区夜光１丁目３番１号
旭化成株式会社内

Fターム(参考)　4J002 AC11W BB05W BB12X BB14X BB15W
BB15X BP00Y CG01X CK02Z

(54)【発明の名称】接着性熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】
【目的】機械的強度及び極性ポリマーに対する接着性に優れた熱可塑性エラストマー組成物の提供。
【構成】（Ａ）架橋性ゴム状重合体、（Ｂ）熱可塑性樹脂、及び（Ｃ）芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる熱可塑性ブロック（１）と、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を繰り返し単位に含有する熱可塑性ブロック（２）を有するブロック共重合体とからなる、架橋された熱可塑性エラストマー組成物。
【選択図】　選択図なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）架橋性ゴム状重合体、（Ｂ）熱可塑性樹脂、及び（Ｃ）芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる熱可塑性ブロック（１）と、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有する重合体の熱可塑性ブロック（２）を有するブロック共重合体とからなる、架橋された熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項２】
（Ａ）が、エチレンと炭素数３～２０のα－オレフィンを含有するエチレン・α－オレフィン共重合体、あるいは少なくとも一種の共役ジエン系単量体の単独重合体ゴム、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体とからなる共重合体ゴムの全二重結合の水素添加率が５０％以上である水素添加ゴムである請求項１に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項３】
（Ａ）のエチレン・α－オレフィン共重合体が、メタロセン触媒を用いて製造されている請求項２に記載の熱可塑性架橋ゴム組成物。
【請求項４】
（Ｂ）がオレフィン系樹脂（Ｂ－１）及び／または含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有する熱可塑性樹脂（Ｂ－２）であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項５】
（Ｂ－２）がカーボネート基、エステル基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ニトリル基、エーテル基、水酸基、エポキシ基、ケトン基、アルデヒド基、カルボン酸基、酸無水物基、ケテン基、メルカプト基から選ばれる一種以上の熱可塑性樹脂である請求項４に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項６】
（Ｂ－２）がポリカーボネート、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、スチレン系共重合体から選ばれる一種以上の熱可塑性樹脂である請求項５に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項７】
（Ｃ）の含酸素、含窒素、含硫黄官能基が、カーボネート基、エステル基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ニトリル基、エーテル基、水酸基、エポキシ基、ケトン基、アルデヒド基、カルボン酸基、酸無水物基、ケテン基、メルカプト基から選ばれる一種以上の官能基である請求項６に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項８】
（Ｃ）の熱可塑性ブロック（２）が熱可塑性ポリウレタンブロックである請求項７に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項９】
（Ｄ）架橋剤で架橋され、更に（Ｅ）軟化剤を含有する請求項１～８のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
【請求項１０】
（Ａ）と（Ｂ－１）の存在下で架橋した後に、（Ｂ－２）と（Ｃ）を添加する請求項４～９のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。更に詳しくは、機械的強度及び極性ポリマーに対する接着性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。
【０００２】

【従来の技術】
ラジカル架橋性エラストマーとＰＰ等のラジカル架橋性のない樹脂とをラジカル開始剤の存在下、押出機中で溶融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による熱可塑性エラストマー組成物は、既に公知の技術であり、自動車部品等の用途に広く使用されている。このような熱可塑性エラストマー組成物として、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）とオレフィン系樹脂との動的架橋技術により製造されたオレフィン系エラストマー（特開平８－１２０１２７号公報、特開平９－１３７００１号公報）が知られているが、極性ポリマーに対する接着性に劣り、必ずしも市場では満足されていない。
【０００３】
一方、ゴムとオレフィン系プラスチックと不飽和カルボン酸及び／またはその誘導体との動的架橋技術で製造された熱可塑性エラストマー（特公平８－５９９９号公報）が開示されているが、機械的強度、接着性が必ずしも充分でなく、また芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる熱可塑性ブロックと、熱可塑性ポリウレタンブロックからなるブロック共重合体またはそれを含有した熱可塑性重合体（特開平１１－３０２４９５、特開２００２－１０５２７８、特開２００２－１７９９０６号公報）が開示されているが、熱可塑性エラストマー組成物への適用による接着性改良技術については開示されていない。
【０００４】
【特許文献１】
特開平８－１２０１２７号公報
【特許文献２】
特開平９－１３７００１号公報
【特許文献３】
特公平８－５９９９号公報
【特許文献４】
特開平１１－３０２４９５号公報
【特許文献５】
特開２００２－１０５２７８号公報
【特許文献６】
特開２００２－１７９９０６号公報
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち機械的強度及び極性ポリマーに対する接着性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とするものである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者は熱可塑性エラストマー組成物の改良を鋭意検討した結果、特定の官能基を含有するブロック共重合体を用いることにより、驚くべきことに機械的強度及び極性ポリマーに対する接着性が飛躍的に向上する事を見出した。
即ち本発明は、（Ａ）架橋性ゴム状重合体、（Ｂ）熱可塑性樹脂、及び（Ｃ）芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる熱可塑性ブロック（１）と、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有する重合体の熱可塑性ブロック（２）を有するブロック共重合体とからなる、架橋された熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。
【０００７】
【発明の実施の形態】
以下、本発明に関して詳しく述べる。
本発明の組成物は、（Ａ）架橋性ゴム状重合体、（Ｂ）熱可塑性樹脂、及び（Ｃ）特定のブロック共重合体とからなる、架橋された熱可塑性エラストマー組成物である。

ここで、（Ｃ）は、芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる熱可塑性ブロック（１）と、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有する熱可塑性ブロック（２）を有するブロック共重合体であり、熱可塑性ブロック（１）は極性の低いポリマー、例えば（Ａ）または（Ｂ－１）と相容または相互作用を有し、熱可塑性ブロック（２）は極性の高いポリマー、例えば（Ｂ－２）と相容または相互作用を有する結果、高い機械的強度を示すことを見出し、とりわけブロック構造を有する場合には極めて高い機械的強度と極性ポリマーに対する接着性が向上することを見出し、本発明を完成した。

【０００８】

以下に本発明の各成分について詳細に説明する。

（Ａ）成分

本発明において、（Ａ）架橋性ゴム状重合体は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が－１０℃以下であることが好ましく、このようなゴム状重合体は、例えば、ポリブタジエン、ポリ（スチレン－ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル－ブタジエン）等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン－プロピレ共重合体ゴム、エチレン－プロピレンン－ジエンモノマー三元共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）、エチレン－オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

また（Ａ）の１００℃で測定したムーニー粘度（ＭＬ）（ＩＳＯ　２８９－１９８５（Ｅ）準拠）は、２０～１５０が好ましく、更に好ましくは５０から１２０である。

【０００９】

本発明において（Ａ）架橋性ゴム状重合体の中で好ましい共重合体の一つはエチレン・α－オレフィン共重合体であり、エチレンおよび炭素数が３～２０のα－オレフィンとの共重合体が更に好ましい。α－オレフィンとして、例えばプロピレン、ブテン－１、ペンテン－１、ヘキセン－１、４－メチルペンテン－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等が挙げられる。中でもヘキセン－１、４－メチルペンテン－１、オクテン－１が好ましく、特に好ましくは炭素数３～１２のα－オレフィンであり、とりわけプロピレン、ブテン－１、オクテン－１が最も好ましい。また（Ａ）は必要に応じて、不飽和結合を有する単量体を含有することができ、例えば、ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン、１，４－ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン誘導体等の環状ジエン化合物、及びアセチレン類が好ましく、とりわけエチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）、ジシクロペンタジエン（ＤＣＰ）が最も好ましい。

【００１０】

本発明において（Ａ）のエチレン・α－オレフィン共重合体は、公知のメタロセン系触媒を用いて製造することが好ましい。

一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のＩＶ族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラー系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のコモノマーである炭素数３～２０のα－オレフィンの分布が均一である。本発明において用いられる（Ａ）の一つのエチレン・α－オレフィン共重合体は、α－オレフィンの共重合比率が１～６０重量％であることが好ましく、更に好ましくは１０～５０重量％、最も好ましくは２０～４５重量％である。α－オレフィンの共重合比率が上記範囲では、組成物の引張強度等の機械的強度と柔軟性が向上する。

【００１１】

（Ａ）の一つのエチレン・α－オレフィン共重合体の密度は、０．８～０．９ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するオレフィン系エラストマーを用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低いエラストマー組成物を得ることができる。

本発明にて用いられる（Ａ）の一つのエチレン・α－オレフィン共重合体は、長鎖分岐を

有していることが望ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されているα－オレフィンの比率（重量％）に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度、高強度のエラストマーを得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系エラストマーとしては、ＵＳＰ５２７８２７２等に記載されている。

【００１２】

また、（Ａ）の一つのエチレン・α－オレフィン共重合体は、室温以上にＤＳＣの融点ピークを有することが望ましい。

融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では形態が安定しており、取扱い性に優れ、ベタツキも少ない。

また、本発明にて用いられる（Ａ）のメルトインデックスは、０．０１～１００ｇ／１０分（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重（０．２１２Ｐａ））の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましくは０．２～１０ｇ／１０分である。上記範囲内では流動性と機械的強度のバランス特性に優れる。

【００１３】

本発明において、（Ａ）のもう一つの好ましい上記水素添加共重合体は、少なくとも一種の共役ジエン系単量体の単独重合体ゴム、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体とからなる共重合体ゴム、とりわけランダム共重合体の全二重結合の水素添加率が５０％以上である水素添加ゴムであり、とりわけ主鎖および側鎖に二重結合を有する重合体及び／または共重合体からなる不飽和ゴムの全オレフィン性二重結合の５０％以上が水素添加された水素添加ゴムであることが好ましい。

【００１４】

上記水素添加ゴムにおいて、必要に応じて、例えば、オレフィン系、メタクリル酸エステル系、アクリル酸エステル系、不飽和ニトリル系、塩化ビニル系単量体等の共役ジエンと共重合可能な単量体を共重合することができる。

上記共役ジエン系単量体としては、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチル－１、３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、４，５－ジエチル－１、３－オクタジエン、３－ブチル－１，３－オクタジエン、クロロプレン等を挙げることができ、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエンが好ましく、１，３－ブタジエン、イソプレンが最も好ましい。

【００１５】

また前記芳香族ビニル単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等を挙げることができ、スチレン、α－メチルスチレンが好ましい。上記芳香族単量体は一種または二種以上併用することができる。芳香族ビニル単量体含有量は、０～８０重量％が好ましく、更に好ましくは０～５０重量％、最も好ましくは０～３０重量％である。

【００１６】

（Ａ）としての水素添加共重合体において、水素添加前の共役ジエン単量体部分のビニル結合は、分子内に均一に存在していても、分子鎖に沿って増減あるいは減少してもよいし、またはビニル結合含有量の異なった、複数個のブロックを含んでいてもよい。そして、芳香族ビニル単量体または前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を含む場合は、上記共役ジエン単量体部分の中でランダムに結合することが好ましいが、ブロック状の芳香族ビニル単量体またはその他の単量体を含んでもよい。ブロック状の芳香族ビニル重合体の含有率は、全芳香族ビニル単量体中の２０重量％以下が好ましく、更に好ましくは１０重量％以下である。

【００１７】

上記水素添加ゴム中の全オレフィン性二重結合は、５０％以上、好ましくは９０％以上、更に好ましくは９５％以上が水素添加され、そして主鎖の残存二重結合が５％以下、側鎖の残存二重結合が５％以下であることが好ましい。このようなゴムの具体例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン－ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル－ブタジエン）

、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等のジエン系ゴムを部分的または完全に水素添加したゴム状重合体を挙げることができ、特に水素添加ブタジエン系または水素添加イソプレン系ゴムが好ましい。

【００１８】

このような水素添加ゴムは、上述のゴムを公知の水素添加方法で部分水素添加することにより得られる。例えば、Ｆ．Ｌ．Ｒａｍｐ，ｅｔａｌ，Ｊ．Ａｍｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，８３，４６７２（１９６１）記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Ｈｕｎｇ Ｙｕ Ｃｈｅｎ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｐｏｌｙｍ．Ｌｅｔｔｅｒ Ｅｄ．，１５，２７１（１９７７）記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭４２－８７０４号公報に記載の有機コバルト－有機アルミニュウム系触媒あるいは有機ニッケル－有機アルミニュウム系触媒を用いて水素添加する方法等を挙げることができる。ここで、特に好ましい水素添加の方法は、低温、低圧の温和な条件下で水素添加が可能な触媒を用いる特開昭５９－１３３２０３号、特開昭６０－２２０１４７号公報あるいは不活性有機溶媒中にて、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物と、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子またはセシウム原子を有する炭化水素化合物とからなる触媒の存在下に水素と接触させる特開昭６２－２０７３０３号公報に示される方法である。

【００１９】

また、水素添加ゴムの２５℃における５重量％スチレン溶液粘度（５％ＳＶ）は、２０～３００センチポイズ（ｃｐｓ）の範囲にあることが好ましい。特に好ましい範囲は２５～１５０ｃｐｓである。

そして、水素添加ゴムは結晶性を有することが好ましく、その結晶性の指標である吸熱ピーク熱量の制御は、テトラヒドロフラン等の極性化合物の添加または重合温度の制御により行う。吸熱ピーク熱量の低下は、極性化合物を増量するか、または重合温度を低下させて、１，２－ビニル結合を増大させることにより達成される。

【００２０】

本発明にて用いられる（Ａ）は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。

本発明において、（Ａ）中に占めるポリスチレン換算分子量が１５万以下の該重合体の割合が３０％以下であることが好ましく、より好ましくは２５％以下、更に好ましくは２０％以下、最も好ましくは１５％以下、極めて好ましくは１０％以下である。上記割合が３０％以下の場合には架橋性が著しく高まり、機械的強度、外観、感触、耐磨耗性及び耐油性が向上する。

【００２１】

本発明において（Ａ）中に占めるポリスチレン換算分子量が１５万以下の該重合体の割合を制御する方法として、分子量が１５万以下の部分が３０％以下になるように全体の分子量を高める方法、または分子量１５万以下の部分を抽出等の操作で除去する方法、あるいは重合触媒等により選択的に分子量１５万以下が生成しない重合方法等が挙げられる。

【００２２】

（Ｂ）成分

本発明において（Ｂ）熱可塑性樹脂は、（Ａ）と分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性樹脂としてオレフィン系樹脂（Ｂ－１）、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有した熱可塑性樹脂（Ｂ－２）が好ましい。

【００２３】

本発明において上記（Ｂ－１）は、エチレン系またはプロピレン系樹脂等の炭素数２～２０であるエチレン及び／またはα－オレフィンの単独もしくは二種以上を含有する共重合

樹脂であり、特にプロピレン系樹脂が好ましい。
本発明で最も好適に使用されるプロピレン系樹脂を具体的に示すと、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン－１、ペンテン－１、ヘキセン－１等の他のα－オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂（ブロック、ランダムを含む）等が挙げられる。
【００２４】
本発明において、（Ｂ）の中でも、（Ｂ－１ａ）架橋型オレフィン系樹脂であるエチレンとプロピレンとのランダム共重合樹脂等のプロピレン系ランダム共重合樹脂単独または、（Ｂ－１ａ）と（Ｂ－１ｂ）分解型オレフィン系樹脂であるプロピレン系ブロック共重合樹脂またはホモポリプロピレン系樹脂との組み合わせが好ましい。このような架橋型オレフィン系樹脂と分解型オレフィン系樹脂の二種のオレフィン系樹脂を組み合わせることにより、外観と機械的強度が更に向上する。
【００２５】
（Ｂ－１ａ）として、例えばエチレンとプロピレンのランダム共重合樹脂を挙げることができ、エチレン成分がポリマー主鎖中に存在する場合は、それが架橋反応の架橋点となり、架橋型オレフィン系樹脂の特性を示す。
（Ｂ－１ｂ）はα－オレフィンが主成分であり、ポリマー主鎖中にエチレン単位を含まないことが好ましい。但し、プロピレン系ブロック共重合樹脂のようにエチレン－αオレフィン共重合体が分散相として存在する場合は、分解型オレフィン系樹脂の特性を示す。
（Ｂ）は複数個の（Ｂ－１ａ）、（Ｂ－１ｂ）成分の組み合わせでも良い。
（Ｂ－１ａ）の中で最も好ましいプロピレンを主体としたα－オレフィンとのランダム共重合樹脂は、高圧法、スラリー法、気相法、塊状法、溶液法等で製造することができ、重合触媒としてＺｉｅｇｌｅｒ－Ｎａｔｔａ触媒、シングルサイト、メタロセン触媒が好ましい。特に狭い組成分布、分子量分布が要求される場合には、メタロセン触媒を用いたランダム共重合法が好ましい。
【００２６】
ランダム共重合樹脂の具体的製造法は、欧州特許０９６９０４３Ａ１または米国特許５１９８４０１に開示されており、液状プロピレンを攪拌機付き反応器に導入した後に、触媒をノズルから気相または液相に添加する。次いで、エチレンガスまたはα－オレフィンを反応器の気相または液相に導入し、反応温度、反応圧力をプロピレンが還流する条件に制御する。重合速度は触媒濃度、反応温度で制御し、共重合組成はエチレンまたはα－オレフィンの添加量により制御する。また、本発明にて好適に用いられるオレフィン系樹脂のメルトインデックスは、０．１～１００ｇ／１０分（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重（０．２１２Ｐａ））の範囲のものが好ましく用いられる。１００ｇ／１０分を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が不十分であり、また０．１ｇ／１０分より小さいと流動性が悪く、成形加工性が低下して望ましくない。
【００２７】
本発明において、（Ｂ）の中で好ましい前記（Ｂ－２）は、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有した熱可塑性樹脂であり、とりわけカーボネート基、エステル基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ニトリル基、エーテル基、水酸基、エポキシ基、ケトン基、アルデヒド基、カルボン酸基、酸無水物基、ケテン基、メルカプト基から選ばれる一種以上の官能基を含有する熱可塑性樹脂である。例えば、ポリフェニレンエーテル系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系、ポリウレタン系、スチレン系共重合体等の単独もしくは二種以上を混合した熱可塑性樹脂である。
【００２８】
前記（Ｂ－２）として使用する芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、２官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換さ

せるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が１万～１０万の範囲が好適である。

【００２９】

ここで、上記２官能フェノール系化合物は、２，２’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２’－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２’－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジフェニル）ブタン、２，２’－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジプロピルフェニル）プロパン、１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１－フェニル－１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン等であり、特に２，２’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン〔ビスフェノールＡ〕が好ましい。本発明において、２官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【００３０】

本発明において前記（Ｂ－２）成分として使用するポリ（メタ）アクリレートは、ポリメタクリレートまたはポリアクリレートであり、（メタ）アクリル酸エステル単量体単独、または上記単量体を主成分に、上記単量体と共重合可能な単量体との共重合体である。このような単量体として、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、主成分の（メタ）アクリル酸エステル以外の炭素数が１～８のアルキル基からなる（メタ）アクリル酸エステル、α－メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、Ｎ－置換マレイミド等の単量体が挙げられる。

単量体混合物中に占める前記共重合可能な単量体の含量は０～４０重量％である。上記ポリ（メタ）アクリレートの中でも、メタクリル酸メチル８０～９９重量％と、アクリル酸メチルまたはアクリル酸ブチル１～２０重量％との共重合体が特に好ましく、公知のラジカル重合法で製造される。

【００３１】

本発明において前記（Ｂ－２）成分として使用するスチレン系共重合体は、スチレン、α－メチルスチレン、パラメチルスチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体を必須成分とし、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、炭素数が１～８のアルキル基からなるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、Ｎ－置換マレイミド等の単量体との共重合体である。また必要に応じて、ゴム変性することも可能であり、上記スチレン系共重合体のマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるゴム変性スチレン系共重合体が好ましい。このようなゴム変性スチレン系共重合体の例としては、ＡＢＳ樹脂（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）、ＡＡＳ樹脂（アクリロニトリル－アクリルゴム－スチレン共重合体）、ＡＥＳ樹脂（アクリロニトリル－エチレンプロピレンゴム－スチレン共重合体）等が挙げられる。

【００３２】

本発明において（Ｂ－２）成分の一つのポリフェニレンエーテルは、主鎖に芳香環を有し、それらがエーテル結合で結合された単独重合体及び／又は共重合体であり、具体的には、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、２，６－ジメチルフェノールと２，３，６－トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）が好ましい。かかるポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第３，３０６，８７４号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば２，６キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第３，３０６，８７５号明細書、米国特許第３，２５７，３５７号明細書、米国特許３，２５７，３５８号明細書、及び特公昭５２－１７８８０号公報、特開昭５０－５１１９７号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度ηｓｐ／ｃ（０．５ｇ／ｄｌ、クロロホルム溶液、３０℃測定）は、０．２０～

０．７０ｄｌ／ｇの範囲にあることが好ましく、０．３０～０．６０ｄｌ／ｇの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度ηｓｐ／ｃに関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【００３３】

本発明において、（Ａ）と（Ｂ）からなるゴム組成物１００重量部中の（Ａ）は、１～９９重量％が好ましく、更に好ましくは１０～９０重量％、最も好ましくは２０～８０重量％である。（Ａ）成分が上記範囲内にある場合は、組成物の機械的強度、柔軟性のバランス特性に優れる。

（Ｃ）成分

（Ｃ）は（Ａ）（Ｂ）の相容性、分散性を向上するための成分であり、芳香族ビニルブロックと共役ジエンブロックを有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる熱可塑性ブロック（１）と、含酸素、含窒素、含硫黄官能基から選ばれる一種以上の官能基を含有する重合体の熱可塑性ブロック（２）を有するブロック共重合体であり、とりわけ含酸素、含窒素、含硫黄官能基が、カーボネート基、エステル基、アミノ基、アミド基、ウレタン基、ニトリル基、エーテル基、水酸基、エポキシ基、ケトン基、アルデヒド基、カルボン酸基、酸無水物基、ケテン基、メルカプト基から選ばれる一種以上の官能基である。ここで、上記官能基を繰り返し単位中に含有することが好ましい。

【００３４】

（Ｃ）の中でも好ましいブロック共重合体は、熱可塑性ブロック（１）が、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加または、必要に応じて、不飽和カルボン酸またはその無水物あるいはエポキシ変性されたブロック共重合体である。

熱可塑性ブロック（１）のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをＳで表示し、共役ジエン及び／またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをＢで表示する場合、ＳＢ、Ｓ（ＢＳ）ｎ、（但し、ｎは１～３の整数）、Ｓ（ＢＳＢ）ｎ　、（但し、ｎは１～２の整数）のリニアーブロック共重合体や、（ＳＢ）ｎＸ（但し、ｎは３～６の整数。Ｘは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。）で示され、Ｂ部分を結合中心とする星状（スター）ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもＳＢの２型、ＳＢＳの３型、ＳＢＳＢの４型のリニアーブロック共重合体が好ましい。

【００３５】

上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、パラメチルスチレン、ｐ－クロロスチレン、ｐ－ブロモスチレン、２，４，５－トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ブンタジエン等を挙げることができ、特に１，３－ブタジエン及び／またはイソプレンが好ましい。

【００３６】

また（Ｃ）の熱可塑性ブロック（２）は、熱可塑性ポリウレタンであることが特に好ましい。熱可塑性ポリウレタンは、高分子ジオール、有機ジイソシネート及び鎖伸長剤の反応により製造される。上記高分子ジオールは、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオール等が挙げられ、有機ジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネート等が挙げられ、鎖伸長剤は、芳香族ジオール、脂環式ジオール及び脂肪族ジオール等が挙げられる。光安定性を向上させるためには、有機ジイソシアネートの構造の選定が重要であり、脂環式ジイソシアネートまたは脂肪族ジイソシアネートが好ましい。

【００３７】

上記（Ｃ）のブロック構造は、１個の熱可塑性ブロック（１）と１個の熱可塑性ブロック（２）を有するジブロック共重合体であっても、また上記ブロック（１）と（２）の合計が３個または４個以上結合したブロック共重合体でもよいが、（Ａ）と（Ｂ）との相容性の観点から、ジブロック共重合体が好ましい。
本発明における（Ｃ）の製造法は、特に制限はされないが、例えば特開平１１－３０２４９５号公報、特開２００２－１０５２７８号公報、特開２００２－１７９９０６号公報に開示されている。例えば、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、カルボキシル基、エポキシ基、チオール基、チオエステル基等の官能基を有する熱可塑性ブロック（１）と熱可塑性ブロック（２）を溶融条件下に混練することにより、製造することができる。
本発明において、（Ａ）と（Ｂ）の合計１００重量部に対して、（Ｃ）は、１～１００重量部が好ましく、更に好ましくは１～５０重量部、最も好ましくは２～３０重量部である。

【００３８】
（Ｄ）成分
本発明の組成物は、（Ｄ）架橋剤で架橋されることが好ましい。（Ｄ）は、（Ｄ－１）架橋開始剤を必須成分とし、必要に応じて（Ｄ－２）多官能単量体、（Ｄ－３）単官能単量体を含有する。上記（Ｄ）は、（Ａ）と（Ｂ）１００重量部に対し０．００１～１０重量部、好ましくは０．００５～３重量部である。上記範囲内では、組成物の外観、機械的強度が向上する。

【００３９】
ここで、（Ｄ－１）架橋開始剤は、有機過酸化物、有機アゾ化合物等のラジカル開始剤等が挙げられ、の具体的な例として、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－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）オクタン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート等のパーオキシケタール類；ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼン、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサンおよび２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３等のジアルキルパーオキサイド類；

【００４０】
アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイドおよびｍ－トリオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ｔ－ブチルパーオキシアセテート、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－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウリレート、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、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；ならびに、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイドおよび１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類を挙げることができる。

【００４１】
これらの化合物の中では、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、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサンおよび２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３が好ましい。
上記（Ｄ－１）は、（Ｄ）成分中で好ましくは１～８０重量％、更に好ましくは１０～５０重量％の量が用いられる。上記範囲内では、機械的強度が向上する。
本発明において、（Ｄ）架橋剤の一つの（Ｄ－２）多官能単量体は、官能基としてラジカル重合性の官能基が好ましく、とりわけビニル基がこのましい。官能基の数は２以上であるが、（Ｄ－３）との組み合わせで特に３個以上の官能基を有する場合には有効である。
【００４２】
具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリ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、ジイソプロペニルベンゼン、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、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、１，２－ポリブタジエン等が好ましく用いられる。特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの多官能単量体は複数のものを併用して用いてもよい。
【００４３】
上記（Ｄ－２）は、（Ｄ）成分中で好ましくは１～８０重量％、更に好ましくは１０～５０重量％の量が用いられる。上記範囲内では機械的強度が向上する。
本発明において用いられる前記（Ｄ－３）は、架橋反応速度を制御するために加えるビニル系単量体であり、ラジカル重合性のビニル系単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体等のエステル系単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体等の不飽和カルボン酸単量体、無水マレイン酸単量体等の不飽和カルボン酸無水物、Ｎ－置換マレイミド単量体等を挙げることができる。
【００４４】
上記（Ｄ－３）は、（Ｄ）成分中で好ましくは１～８０重量％、更に好ましくは１０～５０重量％の量が用いられる。上記範囲内では機械的強度が向上する。
本発明において、最も好ましい（Ｄ）架橋剤の組み合わせについては、架橋開始剤として、日本油脂社製、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン（登録商標パーヘキサ２５Ｂ）または日本油脂社製、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３と、多官能単量体として、日本化成（株）製、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ登録商標）との組み合わせが、機械的強度、後述の（Ｅ）が存在するときの（Ｅ）の保持性が優れている。
【００４５】
（Ｅ）成分
上記（Ｅ）は、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素からなるプロセスオイルが好ましい。とりわけ、パラフィン系炭化水素主体またはゴムとの相容性の観点からナフテン系炭化水素主体のプロセスオイルが好ましい。熱・光安定性の観点から、プロセスオイル中の芳香族系炭化水素の含有量については、ＡＳＴＭ　Ｄ２１４０－９７規定の炭素数比率で１０％以下であることが好ましく、更に好ましくは５％以下、最も好ましくは１％以下である。
これらの（Ｅ）成分は組成物の硬度、柔軟性の調整用に、（Ａ）と（Ｂ）１００重量部に対して、５～５００重量部、好ましくは１０～１５０重量部用いる。上記範囲内では、柔軟性、加工性、及び耐オイルブリードが向上する。
本発明において、耐磨耗性が要求される場合は、必要に応じて、ＪＩＳ－Ｋ２４１０規定の２５℃における動粘度が５０００センチストークス（$5\times10^{-3}\ m^2/sec$）以上

であるポリオルガノシロキサンを添加することができる。
【００４６】
上記ポリオルガノシロキサンは、粘調な水飴状からガム状の様態であり、アルキル、ビニル及び／またはアリール基置換シロキサン単位を含むポリマーであれば特に制約されない。その中でもポリジメチルシロキサンが最も好ましい。
本発明に用いられるポリオルガノシロキサンの動粘度（２５℃）は、５０００ＣＳ（$5\times10^{-3}m^2$／ｓｅｃ）以上であり、更に好ましくは、１万ＣＳ（$1\times10^{-2}m^2$／ｓｅｃ）以上１０００万（$10m^2$／ｓｅｃ）未満、最も好ましくは５万ＣＳ（０．０５m^2／ｓｅｃ）以上２００万（$2m^2$／ｓｅｃ）未満である。
【００４７】
本発明において、ポリオルガノシロキサンの添加量は、（Ａ）と（Ｂ）との合計１００重量部に対して、０．０１～２０重量部であることが好ましく、更に好ましくは０．１～１０重量部、最も好ましくは０．５～５重量部である。
本発明の組成物の中でも（Ａ）と（Ｂ－１）オレフィン系樹脂からなる組成物が、高温の圧縮永久歪または機械的強度等の高温ゴム特性が要求される場合は、該組成物中の（Ｂ－１）の結晶性を制御することが必要であり、以下で定義する（Ｂ－１）の示差走査熱量測定法（ＤＳＣ法）での結晶化温度が、１１０～１５０℃の範囲にあり、かつ（Ｂ－１）の結晶化熱量が３０～２００Ｊ／ｇの範囲にあることが好ましい。
【００４８】
組成物中での（Ｂ－１）の結晶化温度、結晶化熱量について以下に説明する。
示差走査熱量測定法（ＤＳＣ法）により測定した。具体的には、島津製作所（株）製、熱分析装置ＤＳＣ５０を用いて、５ｍｇ試料を窒素気流下、室温から３０℃／分で昇温し、２３０℃に到達した後に、直ちに５℃／分で５０℃まで降温し、この段階で検出された結晶化ピークから、本願では結晶化温度及び結晶化熱量を求めた。
【００４９】
ここで、結晶化温度はピークトップ温度（℃）であり、結晶化ピーク熱量（Ｊ／ｇ）は、ベースラインに対して変化した熱量変化を示す曲線に囲まれたピーク面積から算出した。上記曲線はブロードな曲線または鋭利な曲線のいずれをも含む。また、ピークトップ温度とは、ベースラインと平行に直線を引き、熱量変化を示す曲線との接線との交点を言う。
本発明において、結晶性の制御方法については、結晶性の高いオレフィン系樹脂を用いて本願組成物を製造する方法、または結晶性の低いオレフィン系樹脂に対して結晶性向上剤を添加して本願組成物を製造する方法等があり、制御方法は制限されない。
上記結晶性向上剤は、リン酸エステル塩系、ソルビトール系、カルボン酸塩系で分類される結晶核剤、または無機フィラーが代表的である。
【００５０】
上記結晶核剤の具体例として、リン酸２、２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム、ビス（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール、ビス（ｐ－エチルベンジリデン）ソルビトール等を挙げることができる。また上記無機フィラーの具体例として、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体（合金）、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、ゼオライト、
【００５１】
水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、クレー、マイカ、タルク等を挙げることができ、中でも板状フィラーが好ましく、タルク、マイカ、カオリンが特に好ましい。
上記結晶性向上剤の量は、（Ａ）と（Ｂ）からなる組成物１００重量部に対して、０．０

１～２００重量部が好ましく、更に好ましくは０．１～１５０重量部、最も好ましくは０．１～１００重量部、極めて好ましくは０．１～５０重量部である。

【００５２】

また、本発明の組成物には、その特徴を損ねない程度にその他の無機フィラー、可塑剤、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤を含有することが可能である。

本発明の組成物の製造には、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、２軸押出機、等の一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ効率的に動的架橋を達成するためには２軸押出機が好ましく用いられる。２軸押出機は、（Ａ）と（Ｂ）とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加させて、架橋反応を生じせしめ、本発明の組成物を連続的に製造するのに、より適している。

【００５３】

本発明の組成物は、好適な具体例として、次のような加工工程を経由して製造することができる。すなわち、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）をよく混合し、押出機のホッパーに投入する。（Ｄ）を、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）とともに最初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。また（Ｅ）を押出機の途中から添加してもよいし、最初と途中とに分けて添加してもよい。（Ａ）と（Ｄ）の一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱溶融し混練される際に、前記（Ａ）と（Ｄ）とが架橋反応し、さらに（Ｅ）軟化剤を添加して溶融混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出機から取り出すことにより、本発明の組成物のペレットを得ることができる。

【００５４】

本発明の組成物の好ましい製造法は、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）とを溶融混合後、（Ｄ）により架橋する方法である。

また２種類の（Ｂ）を用いる場合には、（Ａ）と（Ｂ－１）の存在下で架橋した後に、（Ｂ－２）と（Ｃ）を添加する方法、または（Ａ）、（Ｂ－１）、（Ｃ）の存在下で架橋した後に、（Ｂ－２）を添加する方法が好ましい。

溶融押出機については、原料添加部を基点としてダイ方向に長さＬを有し、かつＬ／Ｄが５から１００（但しＤはバレル直径）である二軸押出機を用いる場合である。二軸押出機は、その先端部からの距離を異にするメインフィード部とサイドフィード部の複数箇所の供給用部を有し、複数の上記供給用部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ３Ｄ～１０Ｄであることが好ましい。

【００５５】

また本発明において用いられる製造装置の一つの二軸押出機は、二軸同方向回転押出機でも、二軸異方向回転押出機でもよい。また、スクリューの噛み合わせについては、非噛み合わせ型、部分噛み合わせ型、完全噛み合わせ型があり、いづれの型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転・部分噛み合わせ型スクリューが好ましい。やや大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリューが好ましい。さらに大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリューが好ましい。

【００５６】

具体的な製造方法として、例えば以下の混練度を満足する方法が好ましい。

$M=(\pi^2/2)(L/D)D^3(N/Q)$

$10\times10^6 \leqq M \leqq 1000\times10^6$

但し、Ｌ：原料添加部を基点としてダイ方向の押出機長（ｍｍ）、Ｄ：押出機バレル内径（ｍｍ）、Ｑ：吐出量（ｋｇ／ｈ）、Ｎ：スクリュー回転数（ｒｐｍ）

本発明において、もう一つの具体的な製造方法として、例えば以下の関係式の溶融温度を満足することが好ましい。即ち、溶融温度Ｔ２（℃）で、まず溶融混練し、次いで溶融温

度Ｔ３（℃）で溶融混練し、とりわけ原料添加口を基点としてダイ方向に長さＬを有する溶融押出機において、原料添加口から０．１Ｌ～０．５Ｌの長さの押出機ゾーンを溶融温度Ｔ２（℃）で、まず溶融混練し、次いでその後の押出機ゾーンを溶融温度Ｔ３（℃）で溶融混練する。

【００５７】

ここで、特にＴ１が１５０～２５０℃であることが好ましく、溶融押出機の各ゾーンのＴ１またはＴ２は均一温度であっても良いし、または温度勾配を有していても良い。

Ｔ１：（Ｄ－１）の１分間半減期温度（℃）

Ｔ１－１００＜Ｔ２＜Ｔ１＋４０

Ｔ２＋１＜Ｔ３＜Ｔ２＋２００

【００５８】

また、先端部からの距離を異にする一箇所のメインフィード部と複数箇所のサイドフィード可能な供給用部を有する押出機を用い、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）を溶融混練して動的架橋する際に、（Ｄ）を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることが好ましい。

こうして得られた熱可塑性エラストマー組成物は任意の成形方法で各種成型品の製造が可能である。射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましく用いられる。

【００５９】

【実施例】

以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

１．（Ａ）の水素添加率（％）

ＮＭＲ法で通常の方法で測定する。

２．引張破断強度［ＭＰａ］

ＪＩＳ　Ｋ６２５１に準じ、２３℃にて評価する。

【００６０】

３．極性ポリマーに対する接着性

極性ポリマーとしてＡＢＳ樹脂を用い、射出成形して自動車用シフトノブ形状のインサート物を作製する。日精樹脂製のＴＳＤ－ＳＥ型縦型インサート射出成形機を用いて、ＡＢＳ樹脂成形品を内層にし、本願の各種熱可塑性エラストマー組成物を外層にした自動車用シフトノブを成形する。このインサート成形品の熱可塑性エラストマー組成物の肉厚は１ｍｍである。

このインサート成形品１０個を用いて、ヒートショック試験を実施する。試験条件は－４０℃で１時間、１３０℃で１時間のサイクルを１００サイクル繰り返し、その後成形品のウエルドライン１０カ所における割れの発生数を求め、接着性の指標とする。割れの発生数が少ないほど接着性に優れていることを示す。

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いる。

【００６１】

（イ）（Ａ）架橋性ゴム状重合体

１）水素添加共役ジエン系ゴムの製造

内容積１０リッターの攪拌機付、ジャケット付きオートクレーブを反応器として用いて、ブタジエン／ｎ－ヘキサン溶液（ブタジエン濃度２０重量％）を２０リッター／ｈｒの速度で、ｎ－ブチルリチウム／ｎ－ヘキサン溶液（濃度５重量％）を７０ミリリッター／ｈｒで導入し、重合温度１１０℃でブタジエンの連続重合を実施した。得られた活性重合体をメタノールで失活させ、別の内容積１０リッターの攪拌機付、ジャッケット付きの反応器に重合体溶液８リッターを移し、温度６０℃にて水素添加触媒としてジ－ｐ－トリルビス（１－シクロペンタジエニル）チタニウム／シクロヘキサン溶液（濃度１ミリリッター／リッター）２５０ミリリッターと、ｎ－ブチルリチウム溶液（濃度５ミリリッター／リ

ッター）５０ミリリッターとを、０℃、２ｋｇ／ｃｍ^{2}の水素圧下で混合したものを添加し、水素分圧３ｋｇ／ｃｍ^{2}にて３０分間反応させた。

【００６２】

得られた水素添加重合体溶液は、酸化防止剤として２，６－ジターシャルブチルヒドロキシトルエンを重合体当たり、０．５部添加して、溶剤を除去した。この際にブタジエン重合体を水素添加反応条件（水素添加圧力、水素添加温度、時間及び触媒量）を変えて水素添加して水素添加重合体を得た。その結果を表１、２に記載した。また結晶化ピーク熱量の制御は、極性化合物テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）の添加または重合温度の制御により行う。そして、水素添加スチレン－ブタジエン共重合体は、前記製造法において、スチレンを更に添加し同様に重合を行うことにより得られる。その結果を表２に記載する。

【００６３】

２）エチレンとオクテン－１との共重合体（ＴＰＥ－１）

特開平３－１６３０８８号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造する。共重合体のエチレン／オクテン－１の組成比は、７２／２８（重量比）である。（ＴＰＥ－１と称する）

３）エチレンとオクテン－１との共重合体（ＴＰＥ－２）

通常のチーグラー触媒を用いた方法により製造する。共重合体のエチレン／オクテン－１の組成比は、７２／２８（重量比）である。（ＴＰＥ－２と称する）

４）エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）共重合体（ＴＰＥ－３）

特開平３－１６３０８８号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造する。共重合体のエチレン／プロピレン／ＥＮＢの組成比は、７２／２４／４（重量比）である。（ＴＰＥ－３と称する）

５）水素添加アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム（ＨＮＢＲ）

日本ゼオン（株）製、共重合体のアクリロニトリル／ブタジエンの組成比は、３０／７０（重量比）である。（ＴＰＥ－４と称する）

【００６４】

（ロ）（Ｂ）熱可塑性樹脂

市販の汎用の熱可塑性樹脂を用いる。括弧内は略称を示す。

ポリプロピレン（ＰＰ）、ビスフェノールＡ型ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）（ＰＰＥ）、アクリロニトリル（Ａ）／スチレン（Ｓ）共重合体（ＡＳ：Ａ／Ｓ＝３０／７０）

【００６５】

（ハ）（Ｃ）ブロック共重合体

１）水素添加スチレン・イソプレンブロック共重合体とポリウレタンブロック共重合体（ＳＵ－１）

特開２００２－１７９９０６号公報に記載の製造方法で製造する。すなわち、ポリスチレンブロック・ポリイソプレンブロック・ポリスチレンブロックの片末端に水酸基を有するトリブロック共重合体の水素添加物（ポリスチレン３０重量％）と、ポリテトラメチレンアジペート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート及び１，４－ブタンジオールからなるポリウレタンを二軸押出機で２２０℃で押出し、ペレットを製造する。（ＳＵ－１と称する）

【００６６】

２）水素添加スチレン・イソプレンブロック共重合体とポリウレタンブロック共重合体（ＳＵ－２）

ＳＵ－１において、ポリウレタンの成分の４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートの代わりに、水素添加したものに変更すること以外、同一の実験を行なう。（ＳＵ－２と称する）

【００６７】

（ニ）パラフィン系オイル

出光興産（株）製、登録商標ダイアナプロセスオイル　ＰＷ－９０（ＭＯと称する）
（ホ）架橋剤
１）架橋開始剤（Ｄ－１）
日本油脂社製、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン（登録商標パーヘキサ２５Ｂ）（ＰＯＸと称する）
２）多官能単量体（Ｄ－２）
日本化成（株）製、登録商標トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣと称する）
【００６８】
［実施例１～１１］
［比較例１～２］
表１記載の組成物を、バレル中央部に注入口を有した２軸押出機（４０ｍｍφ、Ｌ／Ｄ＝４７）を用いて２００℃の温度条件で、下記の製造法で製造する。スクリューとしては注入口の前後に混練部を有した２条スクリューを用いる。
このようにして得られた組成物から射出成形機を用いて、２００℃で２ｍｍ厚のシートを作製し、各種評価を行なう。
その結果を表１に示す。
製造法（１）：（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）（Ｄ）の４成分をホッパーに投入後、押出機前段で溶融混練した後に、（Ｅ）をサイドフィードして組成物を得る。
製造法（２）：（Ｂ）として、（Ｂ－１）オレフィン系樹脂と（Ｂ－２）その他の熱可塑性樹脂を併用する場合において、（Ａ）（Ｂ－１）（Ｄ）の４成分をホッパーに投入後、押出機前段で溶融混練した後に、（Ｅ）をサイドフィードして組成物を得る。次いで、この組成物と（Ｂ－２）と（Ｃ）を再度押出機のポッパーに投入し、同様に溶融押出を行ない組成物を得る。
【００６９】
【表１】

		実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A)	80重量部	TPE-3	TPE-3	TPE-3	TPE-3	TPE-3	TPE-3	TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-3	TPE-3	TPE-3	TPE-3
(B)	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	種類	PC	PP	PC	PMMA	PBT	PPE	PC	PC	AS	PP	PP/AS =15/15	PP/PC =15/15	PP/PC =15/15
(C)	重量部	10	0	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	種類	SU-1	無し	無し	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-1	SU-2
(D)	POX/TAIC(重量部)	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0
(E)	MO(重量部)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
製造法		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)
接着性(割れ数/10ヶ所)		1	10	5	1	2	2	1	2	2	3	0	0	0
引張破断強度(MPa)		8.9	10.3	3.8	7.8	8.0	8.1	8.7	7.3	7.0	12.6	8.2	9.3	11.2

【００７０】

［実施例１２～１９］

実施例１０において、ＴＰＥ－３を表２の（Ａ）成分に変更すること以外、実施例１０と同様の実験を繰り返す。

その結果を表２に示す。

【００７１】

【表２】

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
種類		水素添加ゴム							
(A)成分	水添率(%)	50	85	90	95	100	45	95	95
	残存主鎖二重結合量(%)＊	44	11	8	4.5	0	37	4.5	4.5
	残存側鎖二重結合量(%)＊＊	6	4	2	0.5	0	8	0.5	0.5
	B/S 重量比 #	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	80/20	70/30
接着性(割れ数/10ヶ所)		1	1	1	1	1	2	0	0
引張破断強度(MPa)		8.5	8.8	9.1	9.6	9.9	7.9	8.3	10.3

＊1,4結合量
＊＊1,2-ビニル結合量
Bブタジエン、Sスチレン

【００７２】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、優れた機械的強度及び極性ポリマーに対する接着性を有している。

本発明の組成物は、自動車用部品、自動車用内装材、エアバッグカバー、機械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。