

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6238607号
(P6238607)

(45) 発行日 平成29年11月29日(2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日(2017.11.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 23/16 (2006.01)

C O 8 L 23/16

C O 8 L 23/10 (2006.01)

C O 8 L 23/10

C O 8 L 61/06 (2006.01)

C O 8 L 61/06

C O 8 L 27/22 (2006.01)

C O 8 L 27/22

C O 8 J 9/06 (2006.01)

C O 8 J 9/06

C E S

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-146602 (P2013-146602)
 (22) 出願日 平成25年7月12日(2013.7.12)
 (65) 公開番号 特開2015-17222 (P2015-17222A)
 (43) 公開日 平成27年1月29日(2015.1.29)
 審査請求日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(73) 特許権者 000250384
 リケンテクノス株式会社
 東京都千代田区神田淡路町2丁目101番地
 (74) 代理人 100184653
 弁理士 瀬田 寧
 (72) 発明者 川村卓未
 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
 リケンテクノス株式会社内

審査官 安田 周史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物およびその成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100質量部、
 (b) ポリプロピレン系樹脂20～350質量部、
 (c) アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂系架橋剤2～25質量部、
 (h) アクリル変性ポリテトラフルオロエチレン重合体0.05～30質量部、および
 (i) 熱膨張マイクロカプセル以外の発泡剤0.01～10質量部、
 を含有することを特徴とするポリプロピレンとの複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項2】

上記成分(i)熱膨張マイクロカプセル以外の発泡剤が、有機系発泡剤と無機系発泡剤との混合物であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレンとの複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物のリサイクル材5～50質量%、及び、

請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物のバージン材95～50質量%

20

からなる請求項 1 又は 2 に記載のポリプロピレンとの複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の発泡熱可塑性エラストマー組成物とポリプロピレンとの複合成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に関し、特に、発泡倍率、ポリプロピレンとの複合成形性（熱融着性）、射出成形性、押出成形性に優れるポリプロピレンとの複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性及びリサイクル性を有する熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

【0003】

熱可塑性エラストマーの中でも、マルチサイト触媒で合成されたエチレン・プロピレン・非共役ジエン（例えば、エチリデンノルボルネンなど）共重合体ゴムとポリプロピレンとパラフィンオイルを含有する成分をフェノール樹脂架橋剤で架橋したポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

20

【0004】

しかしながら、これらのポリオレフィン系エラストマーは、発泡剤を加えて発泡させた場合、発泡倍率、ポリプロピレンとの複合成形性（熱融着性）、射出成形性、押出成形性において大きな問題を抱えていた。そのため、発泡剤として熱膨張マイクロカプセルを使用することが検討（例えば、特許文献 1）されていたが、価格が高価であり、リサイクルにも不向きであり、特にポリプロピレンとの複合成形性（熱融着性）の点で満足できるものではなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 343362 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

本発明の目的は、発泡倍率、ポリプロピレンとの複合成形性（熱融着性）、射出成形性、押出成形性に優れたポリプロピレンとの複合成形用発泡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】

【0007】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば

（a）メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム 100 質量部、

50

(b) ポリプロピレン系樹脂 20 ~ 350 質量部、
(c) アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂系架橋剤 2 ~ 25 質量部、
(h) アクリル変性ポリテトラフルオロエチレン重合体 0.05 ~ 30 質量部、および
(i) 熱膨張マイクロカプセル以外の発泡剤 0.01 ~ 10 質量部、
を含有することを特徴とするポリプロピレンとの複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0008】

本発明の第2の発明によれば、一度成形した第1の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物をリサイクルとして5 ~ 50 質量%を含むことを特徴とする第1の発明に記載のポリプロピレンとの複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

10

【0009】

本発明の第3の発明によれば、第1の発明又は第2の発明に記載の発泡熱可塑性エラストマー組成物とポリプロピレンとから成形されたことを特徴とする複合成形体が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、発泡倍率、ポリプロピレンとの複合成形性（熱融着性）、射出成形性、押出成形性に優れるので、自動車の内装材（シート表皮、ピラー、ウエザーストリップ等）や外装材（モール、トリム等）、工業部品（パイプ、チューブ、電線被覆材等）、家具（椅子の座部や肘掛け等）、雑貨（靴、スリッパ等）等の部品や製品の材料として好適に用いることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の構成成分、熱可塑性エラストマー組成物の製造方法、熱可塑性エラストマー組成物の用途について詳細に説明する。

【0012】

1. 発泡熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

成分(a)：（必須成分）

30

本発明の成分(a)は、メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムである。

【0013】

メタロセン系触媒はシングルサイト触媒あるいはセミマルチサイト触媒であり、チーグラー系触媒等のマルチサイト触媒とは区別される。メタロセン系触媒自体は公知であり、チタン、ジルコニウム等の遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒とからなる高活性の重合触媒である。

【0014】

上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等の炭素原子数3 ~ 20の α -オレフィンと非共役ポリエン化合物とを重合してなる共重合体である。

40

【0015】

上記非共役ポリエンとしては、非共役ジエンが好ましい。非共役ジエンの例としては、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）、1,4-ヘキサジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン（MNB）、1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-ノルボルネン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン等を挙げることができる。なかでも5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）がポリプロピレンとの熱融着性の点で好ましい。

50

【0016】

成分(a)の具体例としては、例えば、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴム等が挙げられる。これらの中では、ポリプロピレンとの複合成形性(熱融着性)の点からエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム(E P D M)が好ましい。

【0017】

メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、

チーグラ系触媒等のマルチサイト触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと比較して、分子量分布や組成分布が非常に狭いという特徴を有する。

10

【0018】

そのため成分(a)としてメタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを用いることにより、マルチサイト触媒で重合されたエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを用いるよりも、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性を大きく向上させることができる。

【0019】

成分(a)のエチレン含有量の範囲は、40~80質量%が好ましく、さらに好ましくは40~75質量%である。上記の範囲では、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性に優れ、発泡性や成形性も良好で非常に好ましい。また、非共役ポリエン含有量は、0

20

【0020】

また、成分(a)のムーニー粘度 $ML_{1+4}(125)$ は、10~180が好ましく、より好ましくは20~150である。成分(a)のムーニー粘度 $ML_{1+4}(125)$ が上記範囲では、熱可塑性エラストマー組成物のポリプロピレンとの複合成形における熱融着性に優れ、発泡性や成形性も良好である。

【0021】

成分(a)として使用できる市販品として、例えば、デュポン・ダウ・エラストマージャパン社製のNordel

30

IP 4760P、4725Pおよび4770R(商品名)が挙げられる。

【0022】

成分(b):(必須成分)

本発明の成分(b)は、ポリプロピレン系樹脂であり、耐油性向上、硬度調節、成形性向上の効果を有する。

【0023】

成分(b)として用いるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体;プロピレンと他の少量の - オレフィン、例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体(ブロック共重合体、ランダム共重合体);などをあげることができる。これらの中で、示差走査熱量計(DSC)により測定した融点(Tm)が150~167のものが好ましい。またメルトマスフローレート(MFR)「ASTM D 1238、L条件、230」が0.1~10g/10分のものが好ましい。

40

【0024】

成分(b)の配合量は、成分(a)100質量部に対して、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性の点で20~350質量部である。好ましくは20~220質量部である。成分(b)の配合量が前記上限値を超えるとポリプロピレンとの複合成形における熱融着性に劣り、押出成形性、射出成形性が低下し、下限未満では、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性に劣り、押出成形性、射出成形性が低下する。

【0025】

50

成分 (c) : (必須成分)

本発明の成分 (c) はフェノール樹脂系架橋剤である。

【0026】

好ましいフェノール樹脂架橋剤は、レゾール樹脂と呼ばれ、アルキル置換フェノール又は非置換フェノールの、アルカリ媒体中のアルデヒドとの縮合、好ましくはホルムアルデヒドとの縮合、又は二官能性フェノールジアルコール類の縮合により製造される。アルキル置換されたフェノールのアルキル置換体は典型的に1乃至約10の炭素原子を有する。p-位において1乃至約10の炭素原子を有するアルキル基で置換されたジメチロールフェノール類又はフェノール樹脂が好ましい。それらのフェノール系架橋剤は、典型的には、熱硬化性樹脂であり、フェノール樹脂架橋剤またはフェノール樹脂と呼ばれる。熱可塑性加硫ゴムのフェノール樹脂による架橋の具体的な例としては、米国特許第4,311,628号、米国特許第2,972,600号及び3,287,440号に記載され、これらの技術も本発明で用いることができる。

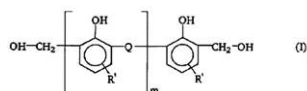
10

【0027】

好ましいフェノール樹脂架橋剤としては、例えば、一般式 (I)、

【0028】

【化1】



20

(式中、Qは、-CH₂-及び-CH₂-O-CH₂-から成る群から選ばれる二価基であり、mは0又は1~20の自然数であり、R'は有機基である)

【0029】

により定義されるものをあげることができる。

Qは好ましくは、二価基-CH₂-である。

30

mは好ましくは0又は1~10の自然数であり、より好ましくは0又は1~5の自然数である。

R'の炭素原子数は、好ましくは1~20の自然数であり、より好ましくは4~12の自然数である。また上記有機基は、好ましくはアルキル基である。

【0030】

上記フェノール樹脂の中では、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂およびメチロール化アルキルフェノール樹脂が好ましい。また、末端の水酸基を臭素化した臭化フェノール樹脂、例えば臭素化アルキルフェノール樹脂も好ましい。特に、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0031】

40

上記フェノール系架橋剤の市販されている製品例としては、タッキロール201(アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、タッキロール250-I(臭素化率4%の臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、タッキロール250-III(臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、PR-4507(群栄化学工業社製)、Vulkaresat510E(Hoechst社製)、Vulkaresat532E(Hoechst社製)、VulkareesenE(Hoechst社製)、Vulkareesen105E(Hoechst社製)、Vulkareesen130E(Hoechst社製)、Vulkareesol315E(Hoechst社製)、AmberolST137X(Rohm&Haas社製)、スミライトレジンPR-22193(住友デュレズ社製)、Symp

50

horm - C - 100 (Anchor Chem. 社製)、Symporm - C - 1001 (Anchor Chem. 社製)、タマノル531 (荒川化学社製)、Schenectady SP1059 (Schenectady Chem. 社製)、Schenectady SP1045 (Schenectady Chem. 社製)、CRR - 0803 (U.C.C社製)、Schenectady SP1055 (Schenectady Chem. 社製)、Schenectady SP1056 (Schenectady Chem. 社製)、CRM - 0803 (昭和ユニオン合成社製)、Vulkadur A (Bayer 社製) が挙げられ、その中でもタッキロール201 (アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂) を好ましく使用できる。

【0032】

成分(c)の配合量は、成分(a)100質量部に対して、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性の点で2~25質量部である。好ましくは5~25質量部である。成分(c)の配合量が前記上限値を超えると、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性に劣り、熱可塑性エラストマー組成物の流動性が著しく減少し、製造・成形が困難となる。一方、前記下限値未満では、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性に劣り、射出成形性、押出成形性が悪化する。

【0033】

成分(e)：架橋促進剤(任意成分)

成分(e)は任意成分であり、成分(c)の架橋剤の機能をより効果的に向上させるために用いられる。成分(e)としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、塩化第一スズ等を用いることができる。なお、酸化亜鉛を架橋触媒として用いる際には、分散剤として、ステアリン酸金属塩等を併用することができる。成分(e)としては、酸化亜鉛が特に好ましい。

【0034】

成分(e)は、必要に応じて、成分(a)100質量部に対して20質量部以下の量で配合される。特に、成分(e)が酸化亜鉛である場合は、成分(a)100質量部に対して0.05~20質量部が好ましく、成分(e)が塩化第一スズである場合は、成分(a)100質量部に対して0.1~10質量部が好ましい。

【0035】

本発明では、成分(c)フェノール樹脂と成分(e)としての塩化第一スズを組み合わせると、ポリプロピレンとの熱融着性をさらに良好に発現させることができるので、好ましい。また、酸化亜鉛と塩化第一スズを併用するとポリプロピレンとの複合成形における熱融着性、射出成形性、押出成形性が良好になり、より好ましい。

【0036】

成分(f)：非芳香族系ゴム用軟化剤(任意成分)

成分(f)は任意成分であり、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性付与および成形性改良の目的で用いられる。

【0037】

成分(f)として用いることのできる非芳香族系ゴム用軟化剤としては、例えば、炭素数4~155のパラフィン系化合物、好ましくは炭素数4~50のパラフィン系化合物が挙げられ、具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、ペンタトリアコンタン、ヘキサコンタン、ヘプタコンタン等のn-パラフィン(直鎖状飽和炭化水素)；イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、イソヘキサン、イソペンタン、ネオヘキサン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメ

10

20

30

40

50

チルヘキサン、2, 3 - ジメチルヘキサン、2, 4 - ジメチルヘキサン、2, 5 - ジメチルヘキサン、3, 4 - ジメチルヘキサン、2, 2, 3 - トリメチルペンタン、イソオクタン、2, 3, 4 - トリメチルペンタン、2, 3, 3 - トリメチルペンタン、2, 3, 4 - トリメチルペンタン、イソノナン、2 - メチルノナン、イソデカン、イソウンデカン、イソドデカン、イソトリデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカン、イソオクタデカン、イソナノデカン、イソエイコサン、4 - エチル - 5 - メチルオクタン等のイソパラフィン（分岐状飽和炭化水素）；及び、これらの飽和炭化水素の誘導体等を挙げることができる。成分（f）としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。また室温で液状であるものが好ましい。

【0038】

室温で液状である非芳香族系ゴム用軟化剤の市販品としては、日本油脂株式会社製のNAソルベント（イソパラフィン系炭化水素油）、出光興産株式会社製のPW-90（n-パラフィン系プロセスオイル）、出光石油化学株式会社製のIP-ソルベント2835（合成イソパラフィン系炭化水素、99.8wt%以上のイソパラフィン）、三光化学工業株式会社製のネオチオゾール（n-パラフィン系プロセスオイル）等が挙げられる。

【0039】

また、成分（f）として用いる非芳香族系ゴム用軟化剤には、少量の不飽和炭化水素及びこれらの誘導体が共存していても良い。不飽和炭化水素としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のエチレン系炭化水素；アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-オクチン、1-ノニン、1-デシン等のアセチレン系炭化水素；などを挙げることができる。

【0040】

成分（f）の配合量は、必要に応じて、成分（a）100質量部に対して、480質量部以下が好ましく、より好ましくは260質量部以下である。

【0041】

（h）アクリル変性ポリテトラフルオロエチレン重合体（必須成分）

本発明の組成物は、成分（h）アクリル変性ポリテトラフルオロエチレン（変性ポリテトラフルオロエチレン。以下変性PTFEと略することがある。）を含む。上記成分（h）は、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンと、5～30個の炭素原子を有するアルキル（メタ）アクリレートとの混合物である。該混合物は市販されており、例えば、三菱レイヨン株式会社のメタブレンA-3000（商品名）などをあげることができる。

【0042】

成分（h）の配合量は、成分（a）100質量部に対して、ポリプロピレンとの熱融着性の点で0.05～30質量部である。好ましくは0.5～30質量部、より好ましくは1～25質量部である。

下限未満では、発泡性、ポリプロピレンとの熱融着性（複合成形性）、押出成形性、射出成形性が悪化する。上限をこえると、発泡性、ポリプロピレンとの熱融着性（複合成形性）、押出成形性、射出成形性が悪化する。

【0043】

（i）熱膨張マイクロカプセル以外の発泡剤（必須成分）

本発明の成分（i）として用いる熱膨張マイクロカプセル以外の発泡剤としては、有機系、無機系を問わないで用いることができる。このような発泡剤の好ましい具体例としては、アゾジカルボン酸アミド等のアゾ化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の炭酸塩、クエン酸、クエン酸ナトリウム、蔞酸等の有機酸、水素化硼素ナトリウム等を挙げることができる。また、炭酸塩と有機酸の組み合わせでも良い。比較的高い温度で発泡成形を行なう場合には、p, p'-オキシビスベンゼンスルホンルセミカルバジド、p-トルエンスルホニ

10

20

30

40

50

ルセミカルバジド、トリヒドラジノトリアジン、バリウムアゾジカルボキシレート等の化合物も使用することができるが、一般的にアゾジカルボン酸アミドが好ましい。また、成分(i)として水を使用してもよい。

【0044】

本発明の複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物は、成分(i)を、成分(a)、(b)、(c)、(h)及びその他の任意成分と同時に熔融混練して得ることもできるが、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性の観点から、成分(a)、(b)、(c)、(h)及びその他の任意成分を含有する熱可塑性エラストマー組成物を製造後、更に成分(i)を加えて得ることが好ましい。

【0045】

成分(i)の配合量は、成分(a)100質量部に対して、ポリプロピレンとの熱融着性、発泡性、押出成形性、射出成形性の点で0.01~10質量部である。好ましくは、0.1~10質量部、より好ましくは1~8質量部である。下限未満では、発泡せず、ポリプロピレンとの熱融着性(複合成形性)押出成形性、射出成形性が悪化する。上限をこえると、成形できない。

【0046】

その他の成分：

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、ステアリン酸、シリコンオイル等の離型剤、ポリエチレンワックス等の滑剤、着色剤、顔料、無機充填剤(アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ウォラストナイト、クレー、カーボン)、難燃剤(水和金属化合物、赤燐、ポリリン酸アンモニウム、アンチモン、シリコン)などを配合することができる。

【0047】

酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-p-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。

【0048】

2. 複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物の製造

本発明の複合成形用発泡熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分(a)~(c)、(h)、(i)および必要に応じて用いるその他の任意成分を、同時にあるいは任意の順に加えて熔融混練することにより得ることができる。好ましくは、ポリプロピレンとの複合成形における熱融着性の観点から、成分(a)、(b)、(c)、(h)及びその他の任意成分を熔融混練して熱可塑性エラストマー組成物を製造した後、更に成分(i)を加えて得ることができる。

【0049】

熔融混練の方法は、特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、ミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、熔融混練の温度は、好ましくは160~240であり、架橋を十分に進行させるためには混練時間を5~20分とすることが好ましい。さらに好ましくは5~10分である。

【0050】

本発明の複合成形体は、ポリプロピレン層と本発明の発泡熱可塑性エラストマー組成物層とから形成されたものである。

【0051】

このような複合成形体の製造方法としては、Tダイラミネート成形法、共押出成形法、プロ

10

20

30

40

50

ー成形法、インサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法等の各種成形法を用いることができる。上記成形法のうち、インサート射出成形法とは、予め芯材（ポリプロピレン）を射出成形し、賦形された成形品を金型内にインサートした後、該成形品と金型との間の空隙に表層材（本発明の成分（a）、（b）、（c）、（h）及びその他の任意成分を溶融混練して得た熱可塑性エラストマー組成物に、前もって（i）発泡剤をドライブレンドしたもの。）を射出成形する成形方法であり、また、二色射出成形法とは、二台以上の射出成形機を用いて、芯材を射出成形した後に、金型が回転、又は移動することにより、金型のキャビティーが交換され、該成形品と金型との間に空隙ができ、そこに表層材を射出成形する成形方法、また、コアバック射出成形法とは、1台の射出成形機と1個の金型を用いて、芯材

10

【0052】

射出成形条件としては、一般に100～300、好ましくは150～280の成形温度、50～1,000 kg/cm²、好ましくは100～800 kg/cm²の射出圧力で成形される。

【0053】

水を発泡剤として使用する場合には、押出成形では熱可塑性エラストマー組成物を可塑化した状態で水を圧入することが好ましい。

【0054】

20

この様にして得られた本発明の発泡熱可塑性エラストマー層とポリプロピレン層とからなる複合成形体は、各種工業部品として使用することができる。具体的には、リサイクルを行なうことも容易であることから、自動車の内装材（シート表皮、ピラー、ウエザーストリップ等）や外装材（モール、トリム等）、工業部品（パイプ、チューブ、電線被覆材等）、家具（椅子の座部や肘掛け等）、雑貨（靴、スリッパ等）等の部品や製品に使用できる工業的に極めて優れたものである

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【0056】

1.

評価方法

（1）発泡倍率の測定方法

厚みが2mmのシート用ダイスを用い、ダイス出口樹脂温度220の条件で発泡熱可塑性エラストマー組成物の押出成形を行ない、発泡シートを得た。続いて、発泡シートの体積と質量とから、発泡シートの比重（g1）を求めた。

次に、発泡剤を含まないこと以外は、上記発泡シートの成形に用いた発泡熱可塑性エラストマー組成物と同じ組成の熱可塑性エラストマー組成物を、上記条件で押出成形して得たシートから、上記と同様にして未発泡シートの比重（g2）を求めた。

40

発泡倍率（h）は、次式により計算した。

$$h = g2 / g1$$

【0057】

（2）押出成形性：

発泡剤以外の成分を溶融混練して得た熱可塑性エラストマー組成物に、前もって発泡剤をドライブレンドして得た発泡熱可塑性エラストマー組成物を用い、40mm押出機にて幅50mm×厚さ0.5mmのシートをダイス出口樹脂温度200～220で押出成形した。ドロウダウンの有無、成形品の表面外観や形状を目視観察し、次の基準で評価した。

：ドロウダウンがなく、成形品表面の鏡面性が良好であり、形状も安定し、ブツの発生もない。

50

×：ドロウダウンがあり、成形品表面において、鏡面性が悪い、模様が発生する、エッジがきれいに出ない、ブツが目立つ、およびメヤニが発生するという不良の少なくとも1を有する。

【0058】

(3) 射出成形性：

発泡剤以外の成分を熔融混練して得た熱可塑性エラストマー組成物に、前もって発泡剤をドライブレンドして得た発泡熱可塑性エラストマー組成物を用い、120 t 射出成形機で130 mm × 130 mm × 2 mmのシートを、ノズルおよびシリンダー温度200 ~ 220 で射出成形した。成形品の外観を目視により観察し、フローマーク、ヒケ、ブツ発生の有無を次の基準で評価した。

10

：成形品表面の鏡面性が良好であり、ブツの発生もない。

×：成形品表面にフローマークや材料の剥離等による模様が発生し、ブツも目立つ。

【0059】

(4) 剥離強度（ポリプロピレンとの熱融着性）

予め芯材（ポリプロピレン）を射出成形し、賦形された成形品を金型内にインサートした後、該成形品と金型との間の空隙に表層材（発泡剤以外の成分を熔融混練して得た熱可塑性エラストマー組成物に、前もって発泡剤をドライブレンドして得た発泡熱可塑性エラストマー組成物。）を射出成形して複合射出成形体を得た。上記で得られた複合射出成形体から幅25 mm、長さ100 mmの短冊状試験片を打ち抜いた。上記で得られた試験片について、表皮材層と芯材層を180度方向に引張速度200 mm / 分で引張試験を行ない、表皮材層 / 芯材層の融着界面の剥離強度（kg / 25 mm）を測定した。

20

【0060】

2 .

使用原料

成分（a）：

（a-1）Nor del IP 4760 P（デュボン・ダウ・エラストマー・ジャパン社製）；

メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム（EPDM）、密度0.88 g / cm³、ムーニー粘度ML₁₊₄（125）70（ASTM D-1646）、質量平均分子量210,000、エチレン含有量67質量%、ENB含有量4.9質量%、融点5。

30

（a-2）Nor del IP 4520（デュボンダウエラストマー社製）；

メタロセン系触媒を用いて重合されたエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム（EPDM）、密度0.86 g / cm³、ムーニー粘度ML₁₊₄（125）20（ASTM D-1646）、重量平均分子量115,000、エチレン含有量50質量%、ENB含有量4.9質量%、融点測定不可能（結晶化度1質量%未満のため）。

【0061】

比較成分（a'）：

EP57P（ジェイエスアール社製）；非メタロセン系触媒（チーグラー系触媒）を用いて重合されたエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム（EPDM）、比重0.86、ムーニー粘度ML₁₊₄（100）88（ASTM D-1646）、ヨウ素価15、MFR（230、21.18 N荷重）0.4 g / 10分、硬度55（JIS A）、エチレン含有量66質量%、ENB含有量4.5質量%。

40

【0062】

成分（b）：

Novatec BC08AHA（日本ポリケム（株）製）；ポリプロピレン；密度：0.902 g / cm³、硬さ94（Shore A）、MFR（230、21.18 N荷重）80 g / 10分、重量平均分子量100,000、融点160。

【0063】

50

成分 (c) :

Tackiro 1201 (田岡化学工業(株)製) ; アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂 :

【0064】

成分 (e) :

(e-1) 酸化亜鉛 : 酸化亜鉛 2 種 (堺化学(株)製)

(e-2) 塩化第一スズ : 無水塩化第一錫 (昭和化工(株)製)

【0065】

成分 (f) :

PW-90 (出光興産(株)製) ; パラフィンオイル

【0066】

成分 (h) :

メタブレン A3000 (三菱レイヨン(株)製、メタクリル酸メチル/メタクリル酸ドデシル/メタクリル酸トリデシル共重合体とポリテトラフルオロエチレンとの混合物)

【0067】

成分 (i) :

(i-1) 有機系と無機系の混合発泡剤 (三菱化学(株)製「ファインセロール 100」) を 20 質量% 含有するマスターバッチ (三菱化学(株)製「ファインプロ- S20N」)

(i-2) アゾジカルボン酸アミドを 20 質量% 含有するマスターバッチ (三菱化学(株)製「ファインプロ- BX037」)

(i-3) 水道水

【0068】

実施例 1 ~ 22 および比較例 1 ~ 17

表 1 ~ 7 の何れか 1 に示す成分比 (質量部) で各成分を容量 3 L の加圧ニーダータイプのミキサーに投入し、混練温度 180 ~ 200、混練時間 10 ~ 30 分で熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットに発泡剤を混合して射出成形、及びプレス成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表 1 ~ 7 の何れか 1 に示す。

【0069】

【表 1】

配合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(a-1)	100	100	100	100	100	100
(a-2)						
(b)	65	65	65	65	30	30
(c)	5	5	20	20	10	10
(e-1)						
(e-2)						
(f)						
(h)	7	7	7	7	7	7
(i-1)	4		4		4	
(i-2)	1		1		1	
(i-3)		2.4		2.4		2.4
評価結果						
(1) 発泡倍率(倍)	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0
(2) 押出成形性	○	○	○	○	○	○
(3) 射出成形性	○	○	○	○	○	○
(4) 剥離強度 (Kg/25mm)	4.6	4.6	4.6	4.6	3.8	3.5

【0070】

10

20

30

40

【表 2】

配合	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(a-1)	100	100	100	100	100	100
(a-2)						
(b)	300	300	65	65	65	65
(c)	10	10	10	10	10	10
(e-1)						
(e-2)						
(f)						
(h)	7	7	7	7	1	1
(i-1)	4		4		4	
(i-2)	1		1		1	
(i-3)		2.4		2.4		2.4
評価結果						
(1)発泡倍率(倍)	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9
(2)押出成形性	○	○	○	○	○	○
(3)射出成形性	○	○	○	○	○	○
(4)剥離強度(Kg/25mm)	5.2	5.1	4.6	4.6	4.6	4.7

10

【0071】

【表 3】

配合	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
(a-1)	100	100	100	100	100
(a-2)					
(b)	65	65	65	65	65
(c)	10	10	10	10	10
(e-1)					
(e-2)					
(f)					
(h)	25	25	7	7	7
(i-1)	4				
(i-2)	1		0.1	8	
(i-3)		2.4			0.1
評価結果					
(1)発泡倍率(倍)	2.0	2.0	1.3	2.4	1.3
(2)押出成形性	○	○	○	○	○
(3)射出成形性	○	○	○	○	○
(4)剥離強度(Kg/25mm)	4.6	4.6	4.6	4.7	4.6

20

【0072】

【表 4】

配合	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
(a-1)	100	100	100	100	
(a-2)					100
(b)	65	65	65	65	65
(c)	10	10	10	10	10
(e-1)				3	3
(e-2)				2	2
(f)				100	100
(h)	7	7	7	7	7
(i-1)		4		4	
(i-2)		1		1	
(i-3)	8		2.4		2.4
評価結果					
(1)発泡倍率(倍)	2.4	2.2	2.1	1.8	2.1
(2)押出成形性	○	○	○	○	○
(3)射出成形性	○	○	○	○	○
(4)剥離強度(Kg/25mm)	4.6	4.8	4.8	5.1	5.1

30

40

【0073】

【表 5】

配合	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(a-1)	100	100	100	100		100
(a')					100	
(b)	10	360	65	65	65	10
(c)	10	10	1	30	10	10
(h)	7	7	7	7	7	7
(i-1)	4	4	4	4	4	
(i-2)	1	1	1	1	1	
(i-3)						2.4
評価結果						
(1)発泡倍率(倍)	1.8	1.6	1.8	1.2	1.8	1.8
(2)押出成形性	×	×	×	×	×	×
(3)射出成形性	×	×	×	×	×	×
(4)剥離強度(Kg/25mm)	2.3	2.2	2.1	2.3	1.9	2.1

10

【 0 0 7 4 】

【表 6】

配合	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(a-1)	100	100	100		100	100
(a')				100		
(b)	360	65	65	65	65	65
(c)	10	1	30	10	10	10
(h)	7	7	7	7	0	40
(i-1)					4	4
(i-2)					1	1
(i-3)	2.4	2.4	2.4	2.4		
評価結果						
(1)発泡倍率(倍)	1.6	1.8	1.8	1.8	1.3	1.2
(2)押出成形性	×	×	×	×	×	×
(3)射出成形性	×	×	×	×	×	×
(4)剥離強度(Kg/25mm)	2.2	2.1	2.1	1.9	1.8	1.8

20

【 0 0 7 5 】

【表 7】

配合	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
(a-1)	100	100	100	100	100
(a')					
(b)	65	65	65	65	65
(c)	10	10	10	10	10
(h)	0	40	7	7	7
(i-1)			0		
(i-2)			0	20	
(i-3)	2.4	2.4	0		20
評価結果					
(1)発泡倍率(倍)	1.3	1.3	1.0	成形不可	成形不可
(2)押出成形性	×	×	×	×	×
(3)射出成形性	×	×	×	×	×
(4)剥離強度(Kg/25mm)	1.8	1.7	1.7	成形不可	成形不可

30

40

【 0 0 7 6 】

表 1 ～ 4 より明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は良好な特性を有していた（実施例 1 ～ 2 2 ）。

【 0 0 7 7 】

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物のリサイクル試験として、一度成形した本発明の熱可塑性エラストマー組成物（実施例 1 9 ）をリサイクル率 5 質量％、1 5 質量％、3 0 質量％で（ 1 ）発泡倍率、（ 2 ）押出成形性、（ 3 ）射出成形性、（ 4 ）ポリプロピレンとの熱融着性を評価したところ、リサイクル率 5 質量％では、（ 1 ）2 . 2 ％、（ 2 ） 、（ 3 ） 、（ 4 ）4 . 7 k g / 2 5 m mであった。リサイクル率 1 5 質量％では、

50

(1) 2 . 1 %、(2) 、(3) 、(4) 4 . 6 k g / 2 5 m mであった。リサイクル率30質量%では、(1) 2 . 2 %、(2) 、(3) 、(4) 4 . 7 k g / 2 5 m mであった。本発明の組成物のリサイクル性は良好である。

なお、ここでリサイクル率とは次式で定義される値である。

リサイクル率 = リサイクル材の質量 / (バージン材の質量 + リサイクル材の質量) × 1 0 0

【 0 0 7 8 】

一方、表5～7に示すように、比較例は、発泡倍率、ポリプロピレンとの熱融着性、射出成形性、押出成形性のいずれかに問題があった。

【 0 0 7 9 】

また、実施例19の発泡剤合計5質量部をすべて熱膨張マイクロカプセル(エクспанセル社製、エクспанセル 0 9 2 D U - 1 2 0)に置き換えたところ、熱融着性(剥離強度)が1 . 8 k g / 2 5 m mに低下してしまった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、安定した発泡特性とともに極めてポリプロピレンとの複合成形性に優れ、耐油性に優れ、かつ柔軟性および成形性に優れるので、自動車部品、弾性ポリマー系部品等の材料として好適に用いることができる。

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2003-523434(JP,A)
特表2009-511662(JP,A)
特開2006-002085(JP,A)
特開2009-275213(JP,A)
特開2006-328307(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L	23 / 16
C 08 L	23 / 10
C 08 L	27 / 22
C 08 L	61 / 06