

(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
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014757 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 53/02 (2006.01) C09J 129/14 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01) C09J 151/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 153/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066492
- (22) 国際出願日: 2011年7月20日(20.07.2011)
- (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 2010-171072 2010年7月29日(29.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 南出 麻子(MINAMIDE, Asako) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 増田 未起男(MASUDA, Mikio) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂ

ストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性重合体組成物および成形品

(57) Abstract: Provided is a thermoplastic polymer composition which has excellent flexibility, mechanical properties, and molding processability, can adhere to a ceramic, a metal, or a synthetic resin without performing a primer treatment or the like, and has high adhesiveness even if exposed to a high-temperature environment, and also provided is a molded article obtained using the thermoplastic polymer composition. Specifically, provided is a thermoplastic polymer composition comprising: 100 parts by mass of (A) a thermoplastic elastomer which is a block copolymer having a polymer block containing an aromatic vinyl compound unit and a polymer block containing a conjugated diene compound unit or a hydrogenated product thereof; 1 to 100 parts by mass of (B) a polyvinyl acetal resin having a glass transition temperature of 80 to 130°C; and 0.1 to 300 parts by mass of (C) a softener.

(57) 要約: 柔軟性、力学特性、成形加工性に優れ、かつ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属または合成樹脂へ接着でき、高温環境下にさらされても高い接着性を有する熱可塑性重合体組成物、および該熱可塑性重合体組成物を用いてなる成形品を提供する。具体的には、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー(A) 100質量部に対して、ガラス転移温度80～130°Cのポリビニルアセタール樹脂(B) 1～100質量部および軟化剤(C) 0.1～300質量部とを含有する熱可塑性重合体組成物を提供する。



WO 2012/014757 A1

明 細 書

発明の名称 : 熱可塑性重合体組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、柔軟性、力学特性、成形加工性に優れ、且つ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属または合成樹脂と接着することができ、60℃以上の環境下においても高い接着性（以下、耐熱性ということがある）を有する熱可塑性重合体組成物、および該熱可塑性重合体組成物を用いてなる成形品に関する。

背景技術

[0002] 家電製品、電子部品、機械部品、自動車部品などの様々な用途で、耐久性、耐熱性および機械強度に優れたセラミックス、金属、合成樹脂が幅広く使用されている。これらの部材は、用途、部品構成および使用方法などにより、他の構造部材への固定のためや、衝撃吸収、破損防止またはシーリングなどの目的のため、柔軟性に優れたエラストマー部材を接着または複合化して使用する場合がある。

[0003] このようなエラストマー部材として、柔軟性および力学特性、さらには成形加工性に優れるスチレン系熱可塑性エラストマーが好適に用いられることがある。ここで、スチレン系熱可塑性エラストマーとは、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックと共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物を指す。しかしながら、スチレン系熱可塑性エラストマーは極性が低い材料であるため、セラミックス、金属および合成樹脂などに対する接着力が十分でなく、そのままでは溶融接着が困難であるという問題点を有する。そのため、セラミックス、金属および合成樹脂とスチレン系熱可塑性エラストマーを接着させるために、接着剤を塗布したり、あらかじめセラミックス、金属、合成樹脂の表面をプライマー処理したりする方法が開示されている（特許文献1～6参照）。

[0004] ところが、特許文献1～6に開示された方法は、工程が煩雑であるばかり

でなく、生産性も低くなり、製造コストが高くなるという問題がある。

このような問題に対し、セラミックス、金属および合成樹脂に対して優れた接着性を有する、スチレン系熱可塑性エラストマーとポリビニルアセタールを含む熱可塑性重合体組成物が開示されている（特許文献7参照）。この熱可塑性重合体組成物は、接着剤を塗布したり、プライマー処理したりすることなく、加熱処理のみによってセラミックス、金属および合成樹脂に接着させることが可能である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-291019号公報
特許文献2：特開2006-206715号公報
特許文献3：特開昭63-25005号公報
特許文献4：特開平9-156035号公報
特許文献5：特開2009-227844号公報
特許文献6：特開2010-1364号公報
特許文献7：国際公開第2009/081877号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、本発明者らの詳細な検討によると、特許文献7の実施例で具体的に開示された熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性、成形加工性および接着性に優れるものの、該熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂に接着してなる成形品を60℃以上の環境下におくと、接着性が顕著に低下することが判明した。例えば成形品が自動車部品として使われる場合、夏場には60℃以上の環境下におかれることも多いため、耐熱性の観点から、特許文献7に具体的に開示された熱可塑性重合体組成物および成形品には、さらなる改良の余地があった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、柔軟性、力学特性、

成形加工性および特に耐熱性に優れ、且つ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属および合成樹脂に接着できる熱可塑性重合体組成物、および該熱可塑性重合体組成物を用いてなる成形品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（Ａ）、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）および軟化剤（Ｃ）とをそれぞれ特定配合比で含有する熱可塑性重合体組成物であって、該ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）のガラス転移温度を８０～１３０℃の範囲とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記〔１〕～〔１２〕を提供するものである。

〔１〕芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、ガラス転移温度８０～１３０℃のポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）１～１００質量部および軟化剤（Ｃ）０．１～３００質量部とを含有する熱可塑性重合体組成物。

〔２〕さらに相容化剤（Ｄ）０．１～２０質量部を含有する、上記〔１〕に記載の熱可塑性重合体組成物。

〔３〕前記熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、前記ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）を１０～７０質量部、前記軟化剤（Ｃ）を１～２００質量部、前記相容化剤（Ｄ）を０．１～１７質量部含有する、上記〔１〕または〔２〕に記載の熱可塑性重合体組成物。

〔４〕前記ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）が、炭素数１～３のアルデヒドから選択される少なくとも１種を用いて、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の熱可

塑性重合体組成物。

〔５〕前記ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）が、さらに炭素数４～９のアルデヒドから選択される少なくとも１種を用いて、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものである、上記〔４〕に記載の熱可塑性重合体組成物。

〔６〕前記炭素数１～３のアルデヒドがアセトアルデヒドであり、前記炭素数４～９のアルデヒドがｎ－ブチルアルデヒドである、上記〔５〕に記載の熱可塑性重合体組成物。

〔７〕前記アセタール化の際の炭素数１～３のアルデヒドと炭素数４～９のアルデヒドの使用割合（炭素数１～３のアルデヒド／炭素数４～９のアルデヒド）が、モル比で、４０／６０～８０／２０である、上記〔５〕または〔６〕に記載の熱可塑性重合体組成物。

〔８〕前記ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）が、平均重合度１００～４，０００のポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものであって、アセタール化度が５５～８８モル％である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

〔９〕前記相容化剤（Ｄ）が、非極性重合性単量体と極性重合性単量体とがランダム共重合、または非極性重合体ブロックと極性重合体ブロックとがブロック共重合もしくはグラフト共重合されてなる共重合体である、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

〔１０〕上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品。

〔１１〕前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも１種に接着してなる、上記〔１０〕に記載の成形品。

〔１２〕前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも２種を接着してなる、上記〔１０〕に記載の成形品。

発明の効果

[0008] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性、成形加工性および特に耐熱性に優れ、該熱可塑性重合体組成物を、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも１種に接着してなる成形品は、６０℃以上の環境下にさらされても、実用的に十分な接着力を有しており、幅広い用途に使用可能である。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物を接着するに際して、被着体にプライマー処理などを施す必要性も無い。

発明を実施するための形態

[0009] [熱可塑性重合体組成物]

本発明の熱可塑性重合体組成物は、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、ガラス転移温度８０～１３０℃のポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）１～１００質量部および軟化剤（Ｃ）０．１～３００質量部とを含有する。

以下、上記成分（Ａ）～（Ｃ）について順に説明する。

[0010] （熱可塑性エラストマー（Ａ））

本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させる、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（Ａ）（以下、熱可塑性エラストマー（Ａ）と略称する）は、本発明の熱可塑性重合体組成物に柔軟性や、良好な力学特性および成形加工性などを付与するものであり、該組成物中でマトリックスの役割を果たす。

なお、熱可塑性エラストマー（Ａ）は、後述する相容化剤（Ｄ）を含まない。

[0011] ー芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックー

芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックを構成する芳香族ビニ

ル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックは、これらの芳香族ビニル化合物の1種のみ由来する構造単位からなっているとしてもよいし、2種以上に由来する構造単位からなっているとしてもよい。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンが好ましい。

[0012] ここで、本発明において、「芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロック」とは、好ましくは芳香族ビニル化合物単位80質量%以上を含有する重合体ブロック、より好ましくは芳香族ビニル化合物単位90質量%以上を含有する重合体ブロック、さらに好ましくは芳香族ビニル化合物単位95質量%以上（いずれも、原料の仕込み量換算の値である）を含有する重合体ブロックである。このように、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物単位のみを有していてもよいが、本発明の効果を損なわない限り、芳香族ビニル化合物単位と共に、他の重合性単量体単位を有していてもよい。

かかる重合性単量体としては、例えば、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどが挙げられる。他の重合性単量体単位を有する場合、その割合は、芳香族ビニル化合物単位および他の重合性単量体単位の合計量に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0013] ー共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックー

共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン（以下、単にブタジエンと称する。）、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、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、ブ

タジエン、イソプレンが好ましい。

共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックは、これらの共役ジエン化合物の1種のみ由来する構造単位からなっているいてもよいし、2種以上に由来する構造単位からなっているいてもよい。特に、ブタジエンまたはイソプレンに由来する構造単位、またはブタジエンおよびイソプレンに由来する構造単位からなっていることが好ましい。

[0014] 共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックを構成する共役ジエンの結合形態は特に制限されない。例えば、ブタジエンの場合には、1, 2-結合、1, 4-結合を、イソプレンの場合には、1, 2-結合、3, 4-結合、1, 4-結合をとることができる。そのうちでも、共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックがブタジエンからなる場合、イソプレンからなる場合、またはブタジエンとイソプレンの両方からなる場合は、共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックにおける1, 4-結合量の合計の合計が1~99モル%であることが好ましく、60~98モル%であることがより好ましく、80~98モル%であることが好ましく、90~98モル%であることがさらに好ましい。

なお、1, 4-結合量は、¹H-NMR測定によって算出することができる。

[0015] 本発明において「共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロック」とは、好ましくは共役ジエン化合物単位80モル%以上を含有する重合体ブロック、より好ましくは共役ジエン化合物単位90モル%以上を含有する重合体ブロック、さらに好ましくは共役ジエン化合物単位95モル%以上（いずれも、原料の仕込み量換算の値である）を含有する重合体ブロックである。このように、共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックは、共役ジエン化合物単位のみを有していてもよいが、本発明の妨げにならない限り、共役ジエン化合物単位と共に、他の重合性単量体単位を有していてもよい。

かかる他の重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンなどが挙げられる。他の重合性単量体単位を有する

場合、その割合は、共役ジエン化合物単位および他の重合性単量体単位の合計量に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0016] 熱可塑性エラストマー（A）における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックとの結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはこれらの2つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

直鎖状の結合形態の例としては、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックをaで、共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックをbで表したとき、a-bで表されるジブロック共重合体、a-b-aまたはb-a-bで表されるトリブロック共重合体、a-b-a-bで表されるテトラブロック共重合体、a-b-a-b-aまたはb-a-b-a-bで表されるペンタブロック共重合体、(a-b)_nX型共重合体（Xはカップリング残基を表し、nは2以上の整数を表す）、およびこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、トリブロック共重合体が好ましく、a-b-aで表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

[0017] 熱可塑性エラストマー（A）は、耐熱性および耐候性を向上させる観点から、共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックの一部または全部が水素添加（以下、「水添」と略称することがある）されていることが好ましい。その際の共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックの水添率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ここで、本明細書において、水添率は、水素添加反応前後のブロック共重合体のヨウ素価を測定して得られる値である。

[0018] 熱可塑性エラストマー（A）における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量は、その柔軟性、力学特性の観点から、熱可塑性エラストマー（A）全体に対して、好ましくは5～75質量%、より好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは15～70質量%、特に好ましくは

20～70質量%である。

また、熱可塑性エラストマー（A）の重量平均分子量は、その力学特性、成形加工性の観点から、好ましくは30,000～300,000、より好ましくは50,000～200,000である。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

熱可塑性エラストマー（A）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、成形加工性、着色防止性、接着性の観点から、熱可塑性エラストマー（A）における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量が5～40質量%のもの〔以下、成分（A'）と称する。〕と、熱可塑性エラストマー（A）における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量が50～70質量%のもの〔以下、成分（A''）と称する。〕とを組み合わせるのも好ましい。組み合わせの比率〔成分（A'）／成分（A''）〕は、質量比で、好ましくは50／50～99／1、より好ましくは60／40～97／3、さらに好ましくは70／30～95／5、特に好ましくは80／20～95／5である。

なお、上記成分（A'）は、熱可塑性エラストマー（A）における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量が、好ましくは15～40質量%、より好ましくは20～40質量%である。また、上記成分（A''）は、熱可塑性エラストマー（A）における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量が、好ましくは55～70質量%、より好ましくは60～70質量%である。

[0019] （熱可塑性エラストマー（A）の製造方法）

熱可塑性エラストマー（A）の製造方法としては、特に限定されないが、例えばアニオン重合法により製造することができる。具体的には、

（i）アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、前記共役ジエン化合物、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法；

(ii) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、前記共役ジエン化合物を逐次重合させ、次いでカップリング剤を加えてカップリングする方法；

(iii) ジリチウム化合物を開始剤として用い、前記共役ジエン化合物、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などが挙げられる。

[0020] 前記 (i) および (ii) におけるアルキルリチウム化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ペンチルリチウムなどが挙げられる。前記 (ii) におけるカップリング剤としては、例えばジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジブロモベンゼンなどが挙げられる。また、前記 (iii) におけるジリチウム化合物としては、例えばナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

[0021] これらのアルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物などの開始剤やカップリング剤の使用量は、目標とする熱可塑性エラストマー (A) の重量平均分子量により決定されるが、アニオン重合法に用いる芳香族ビニル化合物および共役ジエン化合物の合計 100 質量部に対して、通常、アルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物などの開始剤は、いずれも 0.01~0.2 質量部用いられる。また、(ii) においては、アニオン重合法に用いる芳香族ビニル化合物および共役ジエン化合物の合計 100 質量部に対して、通常、カップリング剤は、0.001~0.8 質量部用いられる。

なお、上記のアニオン重合は、溶媒の存在下で行なうのが好ましい。溶媒としては、開始剤に対して不活性で、重合に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限はなく、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの飽和脂肪族炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。また、重合は、上記したいずれの方法による場合も、通常、0~80℃で0.5~50時間行なうのが好ましい。

[0022] 上記アニオン重合の際、有機ルイス塩基を添加することによって、熱可塑性エラストマー (A) の 1, 2-結合量および 3, 4-結合量を増やすこと

もできる。

該有機ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチルなどのエステル；トリエチルアミン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン（TME DA）、N－メチルモルホリンなどのアミン；ピリジンなどの含窒素複素環式芳香族化合物；ジメチルアセトアミドなどのアミド；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサンなどのエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンなどが挙げられる。これらの有機ルイス塩基は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 上記方法により重合を行なった後、反応液に含まれるブロック共重合体を、メタノールなどの該ブロック共重合体の貧溶媒に注いで凝固させるか、または反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥させることにより、未水添の熱可塑性エラストマー（A）を単離することができる。

さらに、上記で得られた未水添の熱可塑性エラストマー（A）を水素添加反応に付すことによって、水添された熱可塑性エラストマー（A）を製造することができる。水素添加反応は、反応および水素添加触媒に対して不活性な溶媒に上記で得られた未水添の熱可塑性エラストマー（A）を溶解させるか、または、未水添の熱可塑性エラストマー（A）を前記の反応液から単離せず、該反応液を、水素添加触媒の存在下、水素との反応に付することにより行うことができる。

水素添加触媒としては、例えばラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの担体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；メタロセン系触媒などが挙げられる。

水素添加反応は、通常、水素圧力0.1～20MPa、反応温度20～250℃、反応時間0.1～100時間の条件で行なうことができる。この方法による場合、水素添加反応液をメタノールなどの貧溶媒に注いで凝固させるか、または水素添加反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥させることにより、水添された熱可塑性エラストマー（A）を単離することができる。

[0024]（ガラス転移温度80～130℃のポリビニルアセタール樹脂（B））

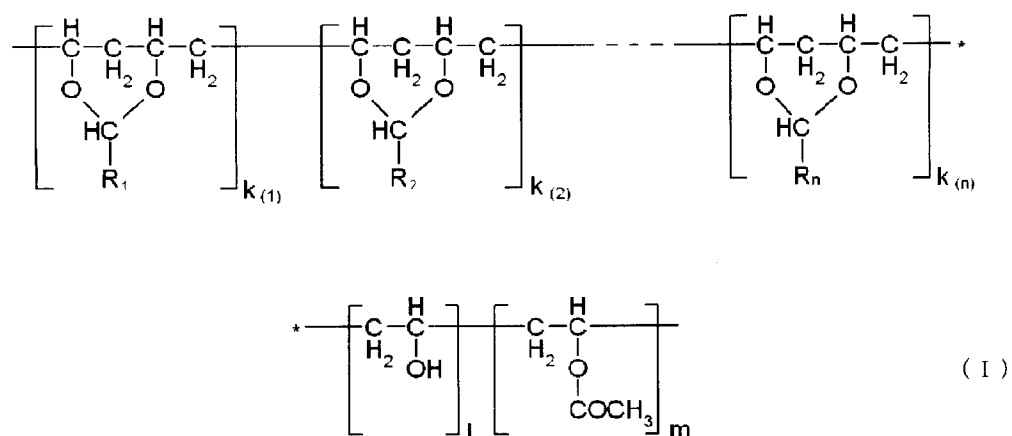
本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させる、ガラス転移温度（ T_g ）80～130℃のポリビニルアセタール樹脂（B）〔以下、単にポリビニルアセタール樹脂（B）と称することがある。〕は、本発明の熱可塑性重合体組成物に接着性を付与するものであり、通常、組成物中にて島状に分散している。該ポリビニルアセタール樹脂（B）が存在することによって、本発明の熱可塑性重合体組成物は、セラミックス、金属または合成樹脂などの被着体と、その表面にプライマー処理を施さなくても良好に接着させることができる。

本発明で用いるポリビニルアセタール樹脂（B）は、下記式（I）に表される繰り返し単位を有する樹脂のうち、ガラス転移温度（ T_g ）が80～130℃のものである。

ここで、ガラス転移温度（ T_g ）は、JIS K 7121に準じて測定したものである。具体的には、示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、試料を10℃/minで昇温し、測定した値である。

[0025]

[化1]



[0026] 上記式 (I) 中、 n は、アセタール化反応に用いたアルデヒドの種類の数
を表す。 R_1 、 R_2 、 $\cdots$ 、 R_n は、アセタール化反応に用いたアルデヒドの
アルキル残基または水素原子を表し、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ は、それぞれ [
] で表す構成単位の割合 (モル比) を表す。また、 l は、ビニルアルコール
単位の割合 (モル比)、 m は、ビニルアセテート単位の割合 (モル比) を
表す。

ただし、 $k_{(1)} + k_{(2)} + \cdots + k_{(n)} + l + m = 1$ であり、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ 、 l および m は、いずれかがゼロであってもよい。

各繰返し単位は、特に上記配列順序によって制限されず、ランダムに配列
されていてもよいし、ブロック状に配列されていてもよいし、テーパー状に
配列されていてもよい。

[0027] T_g が $80 \sim 130^\circ\text{C}$ のポリビニルアセタール樹脂 (B) を用いることによ
って、耐熱性の高い熱可塑性重合体組成物が得られ、ひいては、該熱可塑
性重合体組成物を用いた成形品 (具体的には、セラミックス、金属および合
成樹脂から選択される少なくとも 1 種に接着してなる成形品) の耐熱性の改
善につながり、 60°C 以上、詳細には $60 \sim 70^\circ\text{C}$ の環境下においても実用
的に十分な接着性を有する成形品が得られる。

ポリビニルアセタール樹脂 (B) は、 T_g が $80^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ であれば特
に制限はないが、 T_g が $80 \sim 110^\circ\text{C}$ のものが好ましい。該ポリビニルア

セタール樹脂（Ｂ）の製造方法について、以下に詳細に述べる。

[0028] （Ｔｇが８０℃～１３０℃のポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）の製造方法）

Ｔｇが８０℃～１３０℃のポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）は、例えば、ポリビニルアルコールと特定のアルデヒドとを反応させることによって得ることができる。

該ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）の製造に用いられるポリビニルアルコールは、平均重合度が、通常、好ましくは１００～４，０００、より好ましくは１００～３，０００、より好ましくは２００～２，５００、さらに好ましくは２５０～２，５００である。ポリビニルアルコールの平均重合度が１００以上であれば、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）の製造が容易となり、また取り扱い性が良好である。また、ポリビニルアルコールの平均重合度が４，０００以下であると、溶融混練する際の溶融粘度が高くなり過ぎることがなく、本発明の熱可塑性重合体組成物の製造が容易である。

ここで、ポリビニルアルコールの平均重合度は、ＪＩＳ Ｋ ６７２６に準じて測定したものである。具体的には、ポリビニルアルコールを再けん化し、精製した後、３０℃の水中で測定した極限粘度から求めた値である。

[0029] ポリビニルアルコールの製法は特に限定されず、例えば、ポリ酢酸ビニルなどをアルカリ、酸、アンモニア水などによりけん化して製造されたものを用いることができる。また、市販品を用いてもよい。市販品としては、株式会社クラレ製の「クラレポバール」シリーズなどが挙げられる。ポリビニルアルコールは、完全けん化されたものであってもよいが、部分的にけん化されたものであってもよい。けん化度は、好ましくは８０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、さらに好ましくは９５モル％以上である。

[0030] また、上記ポリビニルアルコールとしては、エチレンービニルアルコール共重合体や部分けん化エチレンービニルアルコール共重合体などのビニルアルコールと、ビニルアルコールと共重合可能なモノマーとの共重合体を用いることができる。さらに、一部にカルボン酸などが導入された変性ポリビニルアルコールを用いることができる。これらポリビニルアルコールは、１種

を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] ポリビニルアセタール樹脂（B）の製造に用いられるアルデヒドは、 T_g が80～130℃のポリビニルアセタール樹脂を製造する観点および耐熱性の観点から、炭素数1～3のアルデヒドを用いることが好ましい。つまり、ホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）およびプロピオンアルデヒドから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。但し、得られるポリビニルアセタール樹脂の T_g が80～130℃となる限りにおいて、炭素数1～3の前記アルデヒド1種以上と、炭素数4以上のアルデヒド（好ましくは炭素数4～9のアルデヒド）から選択される少なくとも1種との組み合わせであってもよい。

炭素数4以上のアルデヒドとしては、例えばn-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒドなどの炭素数4以上の脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピオンアルデヒドなどの炭素数6以上の芳香族アルデヒドが好ましく挙げられる。これらの中でも、炭素数4以上の脂肪族アルデヒドが好ましい。

また、炭素数が4以上のアルデヒドとしては、得られるポリビニルアセタール樹脂の T_g の制御容易性の観点から、炭素数4～9のアルデヒドから選択される少なくとも1種がより好ましく、炭素数4～6のアルデヒドから選択される少なくとも1種がより好ましく、ブチルアルデヒドがさらに好ましく、n-ブチルアルデヒドが特に好ましい。

炭素数1～3のアルデヒドと炭素数4以上のアルデヒド（特に炭素数4～9のアルデヒド）の使用比率〔炭素数1～3のアルデヒド／炭素数4以上のアルデヒド〕は、モル比で、耐熱性の観点から、好ましくは40／60～80／20、より好ましくは50／50～80／20、さらに好ましくは50

／ 50 ～ 70 ／ 30 であり、耐熱性の大幅な改善効果の観点から、特に好ましくは 55 ／ 45 ～ 70 ／ 30、最も好ましくは 57 ／ 43 ～ 63 ／ 37 である。

[0032] 前記アルデヒドとしては、熱可塑性エラストマー（A）との相容性、製造容易性および入手容易性の観点から、アセトアルデヒドとブチルアルデヒドの2種の組み合わせがより好ましく、アセトアルデヒドとn-ブチルアルデヒドの2種の組み合わせがさらに好ましい。また、アルデヒド全量に対するアセトアルデヒドとブチルアルデヒド（特にn-ブチルアルデヒド）の合計比率は、得られるポリビニルアセタール樹脂のT_gの制御容易性の観点から、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%、さらに好ましくは95～100質量%である。すなわち、前記式（I）に示されるポリビニルアセタール樹脂（B）の構造式において、R₁のみがC₃H₇であり、且つR₂のみがCH₃であるとき、 $0.8 \leq (k_{(1)} + k_{(2)}) / (k_{(1)} + k_{(2)} + k_{(3)} \cdots + k_{(n)})$ であるものが好ましく、 $0.9 \leq (k_{(1)} + k_{(2)}) / (k_{(1)} + k_{(2)} + k_{(3)} \cdots + k_{(n)})$ であるものがより好ましく、 $0.95 \leq (k_{(1)} + k_{(2)}) / (k_{(1)} + k_{(2)} + k_{(3)} \cdots + k_{(n)})$ であるものがさらに好ましい。

[0033] 本発明に用いられるポリビニルアセタール樹脂（B）のアセタール化度は、好ましくは55～88モル%である。アセタール化度が55モル%以上のポリビニルアセタール樹脂（B）は、製造コストが低く、入手が容易であり、また溶融加工性が良好である。一方、アセタール化度が88モル%以下のポリビニルアセタール樹脂（B）は、製造が非常に容易であり、製造に際し、アセタール化反応に長い時間を要しないので経済的である。

ポリビニルアセタール樹脂（B）のアセタール化度は、より好ましくは60～88モル%であり、さらに好ましくは70～88モル%であり、特に好ましくは72～85モル%である。ポリビニルアセタール樹脂（B）のアセタール化度が低いほど、ポリビニルアセタール樹脂（B）が有する水酸基の割合が大きくなり、セラミックス、金属および合成樹脂に対する接着性において有利となるが、上記範囲のアセタール化度とすることで、熱可塑性エラ

ストマー（Ａ）との親和性や相容性が良好となり、熱可塑性重合体組成物の力学特性に優れるとともに、セラミックス、金属および合成樹脂との接着強度が高くなる。

[0034] ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）のアセタール化度（モル％）は、以下の式で定義される。

$$\text{アセタール化度（モル％）} = \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 / \{ \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m \} \times 100$$

（上記式中、 n 、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\dots$ 、 $k_{(n)}$ 、 l および m は、前記定義の通りである。）

[0035] なお、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）のアセタール化度は、JIS K 6728（1977年）に記載の方法に則って求めることができる。すなわち、ビニルアルコール単位の質量割合（ l_0 ）およびビニルアセテート単位の質量割合（ m_0 ）を滴定によって求め、ビニルアセタール単位の質量割合（ k_0 ）を $k_0 = 1 - l_0 - m_0$ によって求める。これからビニルアルコール単位のモル割合 l [$l = (l_0 / 44.1) / (l_0 / 44.1 + m_0 / 86.1 + 2k_0 / Mw(\text{アセタール}))$] およびビニルアセテート単位のモル割合 m [$m = (m_0 / 86.1) / (l_0 / 44.1 + m_0 / 86.1 + k_0 / Mw(\text{アセタール}))$] を計算し、 $k = 1 - l - m$ の計算式によりビニルアセタール単位のモル割合（ $k = k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}$ ）を得る。ここで、 Mw （アセタール）は、ビニルアセタール単位ひとつあたりの分子量であり、例えば、ポリビニルブチラールするとき、 Mw （アセタール）＝ Mw （ブチラール）＝142.2である。そして、 $\{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 / \{ \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)}\} \times 2 + l + m \} \times 100$ の計算式によって、アセタール化度（モル％）を求めることができる。

また、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）のアセタール化度は、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）を重水素化ジメチルスルホキシドなどの適切な重水素化溶媒に溶解し、 ^1H-NMR や $^{13}C-NMR$ を測定して算出してもよい。

[0036] また、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）としては、ビニルアルコール単位

を好ましくは 12～45 モル% ($0.12 \leq l \leq 0.45$) 含み、ビニルアセテート単位を好ましくは 0～5 モル% ($0 \leq m \leq 0.05$)、より好ましくは 0～3 モル% ($0 \leq m \leq 0.03$) 含む。

[0037] ポリビニルアルコールとアルデヒドとの反応（アセタール化反応）は、公知の方法で行うことができる。例えば、ポリビニルアルコールの水溶液とアルデヒドとを酸触媒の存在下でアセタール化反応させて、ポリビニルアセタール樹脂（B）の粒子を析出させる水媒法；ポリビニルアルコールを有機溶媒中に分散させ、酸触媒の存在下、アルデヒドとアセタール化反応させ、得られた反応混合液に、ポリビニルアセタール樹脂（B）に対して貧溶媒である水などを混合することにより、ポリビニルアセタール樹脂（B）を析出させる溶媒法などが挙げられる。

上記酸触媒は特に限定されず、例えば、酢酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸類；硝酸、硫酸、塩酸などの無機酸類；二酸化炭素などの水溶液にした際に酸性を示す気体；陽イオン交換樹脂や金属酸化物などの固体酸触媒などが挙げられる。

[0038] 前記水媒法や溶媒法などにおいて生成したスラリーは、通常、酸触媒によって酸性を呈している。酸触媒を除去する方法として、前記スラリーの水洗を繰り返し、pHを好ましくは 5～9、より好ましくは 6～9、さらに好ましくは 6～8 に調整する方法；前記スラリーに中和剤を添加して、pHを好ましくは 5～9、より好ましくは 6～9、さらに好ましくは 6～8 に調整する方法；前記スラリーにアルキレンオキサイド類などを添加する方法などが挙げられる。

pHを調整するために用いられる化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩；アンモニア、アンモニア水溶液などが挙げられる。また、前記アルキレンオキサイド類としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド；エチ

レングリコールジグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類が挙げられる。

[0039] 次に中和により生成した塩、アルデヒドの反応残渣などを除去する。

除去方法は特に制限されず、脱水と水洗を繰り返すなどの方法が通常用いられる。残渣などが除去された含水状態のポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）は、必要に応じて乾燥され、必要に応じてパウダー状、顆粒状あるいはペレット状に加工される。

本発明で用いるポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）としては、パウダー状、顆粒状あるいはペレット状に加工される際に、減圧状態で脱気することにより、アルデヒドの反応残渣や水分などを低減したものが好ましい。

[0040] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）を１～１００質量部含有する。ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）が１質量部より少ないと、セラミックス、金属および合成樹脂との十分な接着性を得ることが難しい。一方、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）が１００質量部より多くなると、十分な接着性は得られるが、熱可塑性重合体組成物が硬くなり、柔軟性・力学特性が発現しにくくなる。ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）の含有量は、熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、さらに好ましくは２０質量部以上、特に好ましくは２５質量部以上であり、好ましくは７０質量部以下、より好ましくは５０質量部以下、さらに好ましくは４５質量部以下である。これらより、ポリビニルアセタール樹脂（Ｂ）の含有量は、熱可塑性エラストマー（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１～７０質量部、より好ましくは５～７０質量部、より好ましくは１０～７０質量部、より好ましくは１０～５０質量部、さらに好ましくは２０～５０質量部、特に好ましくは２５～４５質量部である。

[0041] （軟化剤（Ｃ））

本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させる軟化剤（Ｃ）としては、例え

ば、一般にゴム、プラスチックに用いられる軟化剤を使用できる。

例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸誘導体；ホワイトオイル、ミネラルオイル、エチレンと α -オレフィンのオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソプレンなどが挙げられる。これらの中でもプロセスオイルが好ましく、パラフィン系プロセスオイルがより好ましい。

また、一般的にポリビニルアセタール樹脂と併せて使用される公知の軟化剤、例えば一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステルなどの有機酸エステル系可塑剤；有機リン酸エステル、有機亜リン酸エステルなどのリン酸系可塑剤なども使用できる。

一塩基性有機酸エステルとしては、例えば、トリエチレングリコールージカプロン酸エステル、トリエチレングリコールージー2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコールージーn-オクチル酸エステル、トリエチレングリコールージー2-エチルヘキシル酸エステルなどに代表されるトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸などの一塩基性有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが挙げられる。

多塩基性有機酸エステルとしては、例えばセバシン酸ジブチルエステル、アゼライン酸ジオクチルエステル、アジピン酸ジブチルカルビトールエステルなどに代表されるアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの多塩基性有機酸と直鎖状または分岐状アルコールのエステルなどが挙げられる。

有機リン酸エステルとしては、例えばトリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェートなどが挙げられる。

軟化剤（C）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

用いてもよい。

[0042] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、軟化剤（C）を0.1～300質量部含有する。軟化剤（C）が0.1質量部より少ないと、熱可塑性重合体組成物の柔軟性、成形加工性が低下する。一方、軟化剤（C）が300質量部より多くなると、力学特性、セラミックス、金属および合成樹脂に対する接着性が低下する。軟化剤（C）の含有量は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上であり、より好ましくは10質量部以上であり、さらに好ましくは50質量部以上であり、好ましくは200質量部以下、より好ましくは150質量部以下である。

これらより、軟化剤（C）の含有量は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、より好ましくは10～200質量部、さらに好ましくは50～200質量部、特に好ましくは50～150質量部である。

[0043] （相容化剤（D））

本発明の熱可塑性重合体組成物は、前記成分（A）～（C）に加え、さらに相容化剤（D）を含有していることが好ましい。該相容化剤（D）は、熱可塑性エラストマー（A）とポリビニルアセタール樹脂（B）の相容性を改善する役割を果たすものであれば特に制限はない。

相容化剤（D）は、非極性重合性単量体と極性重合性単量体とがランダム共重合、または非極性重合体ブロックと極性重合体ブロックとがブロック共重合もしくはグラフト共重合されてなる共重合体が好ましい。これらの中でも、非極性重合体ブロックと極性重合体ブロックとがブロック共重合されてなる共重合体が好ましい。

[0044] ーランダム共重合されてなる共重合体ー

ランダム共重合に用いられる非極性重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、

4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレンおよび2-ビニルナフタレン等の芳香族ビニル系化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンおよびシクロヘキセン等のオレフィン系化合物が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、入手容易性の観点から、スチレン、エチレン、プロピレンが好ましい。

また、ランダム共重合に用いられる極性重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アクリロニトリル、アクリルアミドなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、入手容易性の観点から、(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリルが好ましい。該(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどのメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

なお、これらの極性重合性単量体は、重合反応後に後処理されてもよい。該後処理としては、例えば、(メタ)アクリル酸の金属イオンによる中和を行ってアイオノマーとする処理や、酢酸ビニルの加水分解処理などが挙げられる。

非極性重合性単量体と極性重合性単量体とがランダム共重合されてなる共重合体の全構造単位に対する非極性重合性単量体の割合は、好ましくは1～99質量%、より好ましくは1～70質量%であり、さらに好ましくは1～50質量%である。非極性重合性単量体の割合がこの範囲であれば、熱可塑性エラストマー(A)との親和性や相容性と共に、ポリビニルアセタール樹

脂（B）との親和性や相容性が良好となる。

[0045] ブロック共重合もしくはグラフト共重合されてなる共重合体ー

ブロック共重合もしくはグラフト共重合に用いられる非極性重合体ブロックとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、ポリ4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレンおよび2-ビニルナフタレン等の芳香族ビニル系化合物；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-ペンタジエンおよび1,3-ヘキサジエン等の共役ジエン化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンおよびシクロヘキセン等のオレフィン系化合物から選ばれる重合性単量体1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる重重合して得られる重合体ブロックが挙げられる。該重合体ブロックの形成に用いられる前記重合性単量体は、重重合後に後処理されていてもよい。該後処理としては、例えば、共役ジエン化合物に由来する不飽和結合の水素添加処理などが挙げられる。

上記のうち、非極性重合体ブロックとしては、熱可塑性エラストマー（A）との親和性の観点から、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とから得られるブロック共重合体が好ましく、該ブロック共重合体が水素添加されているとより好ましい。なお、該芳香族ビニル化合物としてはスチレンが好ましく、共役ジエン化合物としてはイソプレン、ブタジエンが好ましい。

一方、極性重合体ブロックとしては、例えば、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリカーボネート系、ポリウレア系、ポリアセタール系などの縮合系重合体ブロック；（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、アクリロニトリルおよびアクリルアミドから選択される1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる重重合して得られる重合体ブロックが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアセタール樹脂（B）との相容性の観

点から、ポリウレタン重合体ブロックが好ましく、ポリエステル系ポリウレタンブロックがより好ましく、脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするポリエステル系ポリウレタンブロックがさらに好ましい。なお、ポリエステル系ポリウレタンブロックの原料としては、株式会社クラレ製の「クラミロン（登録商標）」シリーズを用いることができる。

非極性重合体ブロックと極性重合体ブロックとが共重合されてなるブロック共重合体として、非極性重合体ブロックが、芳香族ビニル重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとを有する熱可塑性エラストマー、極性重合体ブロックがポリエステル系ポリウレタンから成るものが好ましい。該ブロック共重合体は、例えば、末端に水酸基を含有する芳香族ビニル重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとを有する熱可塑性エラストマーと、ポリエステル系ポリウレタンとを溶融条件下に混練して反応させ、それにより得られる反応生成物から公知の方法で抽出・回収することにより得ることができる。

[0046] 非極性重合体ブロックと極性重合体ブロックとがブロック共重合もしくはグラフト共重合されてなる共重合体の全構造単位に対する極性重合体ブロックの割合は、仕込み量換算で、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%であり、さらに好ましくは40～60質量%である。極性重合体ブロックの割合がこの範囲であれば、熱可塑性エラストマー（A）との親和性や相容性と共に、ポリビニルアセタール樹脂（B）との親和性や相容性が良好となる。

本発明の熱可塑性重合体組成物に相容化剤（D）を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.1～17質量部、さらに好ましくは1～15質量部である。

相容化剤（D）の含有量が0.1質量部以上であれば、熱可塑性エラストマー（A）とポリビニルアセタール樹脂（B）との相容性が高まり、より高い接着性が得られる。また、相容化剤（D）が20質量部以下であれば、力

学特性、着色防止性が高まる。

[0047] (その他の任意成分)

本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて、無機充填材を含有することができる。無機充填材は、本発明の熱可塑性重合体組成物の耐熱性、耐候性などの物性の改良、硬度調整、増量剤としての経済性の改善などに有用である。無機充填材としては、特に制限されず、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレー、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラスバルーン、ガラス繊維などが挙げられる。無機充填材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

無機充填材を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性重合体組成物の柔軟性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に熱可塑性エラストマー(A) 100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

[0048] また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、さらに粘着付与樹脂を含有することができる。粘着付与樹脂としては、例えばロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。

粘着付与樹脂を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性重合体組成物の力学特性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に熱可塑性エラストマー(A) 100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

[0049] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、さらに、発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて酸化防止剤、滑剤、光安定剤、加工助剤、顔料や色素など

の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料などを含有していてもよい。

なお、酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系、リン系、ラクトン系、ヒドロキシル系の酸化防止剤などが挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤を含有させる場合、その含有量は、得られる熱可塑性重合体組成物を溶融混練する際に着色しない範囲であることが好ましく、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部である。

[0050] 本発明の熱可塑性重合体組成物の調製方法に特に制限はない。

本発明の熱可塑性重合体組成物において用いる前記成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で調製してもよく、通常は溶融混練法が用いられる。溶融混練は、例えば、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バッチミキサー、ローラー、バンバリーミキサーなどの溶融混練装置を用いて行うことができ、通常、好ましくは170～270℃で溶融混練することにより、本発明の熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

[0051] こうして得られた本発明の熱可塑性重合体組成物は、JIS K 6253のJIS-A法による硬度（以下、「A硬度」と称することがある）が、好ましくは93以下、より好ましくは30～85、さらに好ましくは40～75、特に好ましくは40～60である。A硬度が高くなりすぎると、良好な柔軟性、弾性、力学特性が得られにくく、合成樹脂、特に無機充填材（ガラス繊維など）を含有する樹脂、セラミックスおよび金属と優れた接着性を有する熱可塑性重合体組成物としての好適な使用が難しくなる傾向にある。ここで、A硬度は、JIS K 6253に準じて測定した値である。

[0052] [成形品]

本発明はまた、前記した本発明の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品をも提供する。

本発明の熱可塑性重合体組成物は成形加工性に優れるので、種々の成形品

を製造することができる。成形品は、シートやフィルムであってもよい。

成形方法としては、熱可塑性重合体組成物に対して一般に用いられている各種の成形方法が使用できる。具体的には、射出成形法、押出成形法、プレス成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、流延成形法などの任意の成形法を採用できる。また、フィルム、シートの成形に、一般的な、Tダイ法、カレンダー法、インフレーション法、ベルト法なども採用できる。

[0053] 本発明の好ましい実施態様は、当該熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる成形品であり、さらには、当該熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる成形品である。成形品における熱可塑性重合体組成物の接着力は、通常、人間の手では剥離し難い程度である、20N/25mm以上が好ましい。20N/25mmを下回ると、抵抗感はあるものの簡単に剥がすことができ、実用性の観点からは十分に接着しているとは言えない。ここで、接着力は、実施例に記載の方法でJIS K 6854-2に準じて測定した値である。

[0054] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性、成形加工性および特に耐熱性に優れ、かつ、プライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属または合成樹脂に接着することができる。したがって、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる成形品は、60℃以上の環境下においても、実用的に十分な接着力を有しており、幅広い用途に使用可能である。なお、本発明の成形品は、詳細には60～70℃に加熱されても十分な接着性を有する成形品である。特に被着体がセラミックス（特にガラス）および金属（特にアルミニウム）である場合に、この効果が顕著となる。

[0055] 本発明の成形品に使用し得るセラミックスは、非金属系の無機材料を意味し、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物などが挙げられる。例えば、ガラス、セメント類、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛系セラミックス、チタン

酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、窒化ケイ素、フェライト類などが挙げられる。

本発明の成形品に使用し得る金属は、例えば、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、亜鉛、およびそれらを成分とする合金が挙げられる。また、銅メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ、錫メッキ、亜鉛メッキ、白金メッキ、金メッキ、銀メッキなどメッキによって形成された金属の表面を持つ成形品であってもよい。

本発明の成形品に使用し得る合成樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、(メタ)アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、(メタ)アクリロニトリルスチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステルブタジエンスチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステルスチレン樹脂、ブタジエンスチレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、シンジオタクティックポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] 前記合成樹脂は、無機充填材を含有していてもよい。無機充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレイ、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラス繊維およびガラスバルーンなどが挙げられる。無機充填材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ガラス繊維が好ましい。

無機充填材の配合量は、無機充填材を含有する樹脂の成形加工性と機械的強度が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に前記合成樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～100質量部、より好ましくは1～5

0質量部、さらに好ましくは3～40質量部である。

[0057] 熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属と接着されてなる成形品の製造方法は特に制限されず、溶融接着により接着成形体を製造する方法であればいずれの方法を採用して行ってもよく、例えば、射出インサート成形法、押出しラミネーション法、プレス成形法、溶融注型法などの成形法が挙げられる。

例えば、射出インサート成形法により接着成形体を製造する場合には、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいた被着体を金型内に配置し、そこに本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して接着成形体を製造する方法が採用される。また、押出しラミネーション法により接着成形体を製造する場合には、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいた被着体の表面、またはその縁に対して、押出機に取り付けられた所定の形状を有するダイスから押出した溶融状態の熱可塑性重合体組成物を直接押出して接着成形体を製造することもできる。プレス成形法により接着成形体を製造する場合には、射出成形法や押出成形法により、予め本発明の熱可塑性重合体組成物からなる成形品を成形しておき、その成形体を、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいた被着体に、プレス成形機などを用いて、加熱・加圧して製造することもできる。このとき、被着体と接着しない面には、必要に応じて、保護や加飾のため、最外層にオレフィン系樹脂や環状オレフィン系樹脂などの非極性樹脂の層を設けてもよい。

[0058] 本発明の熱可塑性重合体組成物が、前記合成樹脂と接着されてなる成形品の製造方法は、特に限定されない。両者を同時に溶融させて共押出成形したり、共射出成形したりすることができる。また、予め成形された一方の成形品の上に溶融コーティングしてもよいし、溶液コーティングしてもよい。他に、二色成形やインサート成形なども採用することができる。

[0059] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記の成形品として広く適用することができる。本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられた上記の成形品において、形状、構造、用途などは特に制限されず、本発明の熱可塑性重合体組成

物がセラミックス、金属または合成樹脂に接着された構造体であれば、そのいずれもが本発明の範囲に包含される。

例えば、電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材などのハウジング材に、合成樹脂、ガラス繊維を含有する合成樹脂、アルミニウム、マグネシウム合金といった軽金属が用いられるが、これらのハウジング材に本発明の熱可塑性重合体組成物が接着された成形品が挙げられる。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、電子辞書、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジングに接着され、衝撃緩和材、滑り止め防止機能を持った被覆材、防水材、意匠材などの用途に好ましい。

また、自動車や建築物のウィンドウモールやガスケット、ガラスのシーリング材、防腐蚀材など、ガラスと接着された成形体や構造体として広い範囲の用途に有用である。また、自動車や建築物の窓におけるガラスとアルミニウムサッシや金属開口部などとの接合部、太陽電池モジュールなどにおけるガラスと金属製枠体との接続部などにも好適に使用できる。さらには、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器や、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに用いられる二次電池のセパレーターなどにも好適に使用できる。

[0060] また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、接着剤として好適に用いられる。さらに、本願実施例に示すように、本発明の熱可塑性重合体組成物は、セラミックス、金属および合成樹脂のいずれに対する接着性も良好であるので、同種材料同士のみならず、異種材料同士を接着する接着剤としても好適に用いられる。しかも、柔軟性も有しているので、異種材料同士の熱膨張係数の相違などに対する緩衝作用も有している。

実施例

[0061] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例で用いた各成分は以下の通りである。

[0062] [(スチレン系)熱可塑性エラストマー (A1)]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン80L、開始剤としてsec-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)0.17Lを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン3.9Lを加えて3時間重合させ、引き続いてイソプレン12.1Lおよびブタジエン10.9Lの混合液を加えて4時間重合を行い、さらにスチレン3.9Lを加えて3時間重合を行った。得られた重合体反応液をメタノール80L中に注ぎ、析出した固体を濾別して50℃で20時間乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、ポリスチレンブロック-ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体20kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物(A1)を得た。得られた熱可塑性エラストマー(A1)の重量平均分子量は170,000、スチレン含量は32質量%、水添率は97%、分子量分布は1.04、1,4-結合量は95モル%であった。

[0063] [(スチレン系)熱可塑性エラストマー (A2)]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン80L、開始剤としてsec-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)0.26Lを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン7.5Lを加えて3時間重合させ、引き続いてイソプレン10.7Lを加えて4時間重合を行い、さらにスチレン7.5Lを加えて3時間重合を行った。得られた重合体反応液

をメタノール80L中に注ぎ、析出した固体を濾別して50℃で20時間乾燥することにより、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からなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、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からなるトリブロック共重合体20kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、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からなるトリブロック共重合体の水添物（A2）を得た。得られた熱可塑性エラストマー（A2）の重量平均分子量は80,000、スチレン含量は65質量%、水添率は95%、分子量分布は1.02、1,4-結合量は93モル%であった。

[0064] 以下、アセトアルデヒドを「AA」、n-ブチルアルデヒドを「BA」と略称することがある。

〔ポリビニルアセタール樹脂（B1）：AA/BA=68/32、T_g=91℃〕

平均重合度1700、けん化度99モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、アセトアルデヒドおよびn-ブチルアルデヒドをモル比（AA/BA）が68/32となるように添加し、さらに酸触媒（塩酸）を添加し、攪拌してアセタール化し、樹脂を析出させた。公知の方法に従ってpH=6になるまで洗浄し、次いでアルカリ性にした水性媒体中に懸濁させて攪拌しながら後処理をし、pH=7になるまで洗浄し、揮発分が0.3%になるまで乾燥することにより、アセタール化度が76モル%のポリビニルアセタール樹脂（B1）を得た。

[0065] 〔ポリビニルアセタール樹脂（B2）：AA/BA=60/40、T_g=85℃〕

平均重合度 1700、けん化度 99 モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、アセトアルデヒドおよび *n*-ブチルアルデヒドをモル比 (AA/BA) が 60/40 となるように添加し、さらに酸触媒 (塩酸) を添加し、攪拌してアセタール化し、樹脂を析出させた。公知の方法に従って pH = 6 になるまで洗浄し、次いでアルカリ性にした水性媒体中に懸濁させて攪拌しながら後処理をし、pH = 7 になるまで洗浄し、揮発分が 0.3% になるまで乾燥することにより、アセタール化度が 75 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (B2) を得た。

[0066] [ポリビニルアセタール樹脂 (B3) : AA/BA = 53/47、T_g = 84 °C]

平均重合度 300、けん化度 99 モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、アセトアルデヒドおよび *n*-ブチルアルデヒドをモル比 (AA/BA) が 53/47 となるように添加し、さらに酸触媒 (塩酸) を添加し、攪拌してアセタール化し、樹脂を析出させた。公知の方法に従って pH = 6 になるまで洗浄し、次いでアルカリ性にした水性媒体中に懸濁させて攪拌しながら後処理をし、pH = 7 になるまで洗浄し、揮発分が 0.3% になるまで乾燥することにより、アセタール化度が 72 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (B3) を得た。

[0067] [ポリビニルアセタール樹脂 (B'4) : AA/BA = 0/100、T_g = 65 °C]

平均重合度 1000、けん化度 99 モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、*n*-ブチルアルデヒドおよび酸触媒 (塩酸) を添加し、攪拌してアセタール化し、樹脂を析出させた。公知の方法に従って pH = 6 になるまで洗浄し、次いでアルカリ性にした水性媒体中に懸濁させて攪拌しながら後処理をし、pH = 7 になるまで洗浄し、揮発分が 0.3% になるまで乾燥することにより、アセタール化度が 80 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (B'4) を得た。

[0068] [軟化剤 (C1)]

パラフィン系プロセスオイル「ダイアナプロセスPW-90」（出光興産株式会社製）

[0069] [相容化剤（D1）]

以下の方法により得られた、末端水酸基含有ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロッカーポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物と、ポリウレタン系ブロックとからなるブロック共重合体である。

[0070] 窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン80L、開始剤としてsec-ブチルリチウム（10質量%シクロヘキサン溶液）0.51Lを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン3.5Lを加えて3時間重合させ、引き続いてイソプレン13.1Lおよびブタジエン11.8Lの混合液を加えて4時間重合を行い、さらにスチレン3.5Lを加えて3時間重合を行い、エチレンオキサイドを0.05L添加した。得られた重合体反応液をメタノール80L中に注ぎ、析出した固体を濾別して50℃で20時間乾燥することにより、末端水酸基含有ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロッカーポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、末端水酸基含有ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロッカーポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体20kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、末端水酸基含有ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロッカーポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物を得た。得られた末端水酸基含有スチレン系熱可塑性エラストマーの重量平均分子量は59,000、スチレン含量は28質量%、水添率は95%、平均水酸基量は0.9であった。

上記で得られた末端水酸基含有スチレン系熱可塑性エラストマー 100 質量部と、熱可塑性ポリウレタン（株式会社クラレ製「クラミロン U 2000」：脂肪族ポリエステルをソフトセグメントとするポリエステル系ポリウレタンエラストマー） 100 質量部とをドライブレンドし、二軸押出機を用いて、シリンダー温度 220℃およびスクリー回転数 150 rpm の条件下で熔融混練した後、押出し、切断してペレットを作製した。

得られたペレットから未反応のポリウレタンをジメチルホルムアミドを用いて抽出除去した。残留した固形分を乾燥することにより、末端水酸基含有ポリスチレンブロッカーポリ（イソプレン／ブタジエン）ブロッカーポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物と、ポリウレタン系ブロックとが結合した、熔融粘度 10 kPa・s のブロック共重合体である相容化剤（D1）を得た。

[0071] また、各例で製造した熱可塑性重合体組成物の各物性の測定および評価は、以下の様に行い、その結果を表 1 にまとめた。

（メルトフローレート（MFR）の測定）

各例により作製した熱可塑性重合体組成物シートを細かくカットし、JIS K 7210 に準じた方法で、230℃、荷重 2.16 kg（21.18 N）の条件下で MFR を測定し、成形加工性の指標とした。MFR の値が大きいほど成形加工性に優れる。

（硬度の測定）

各例により作製した熱可塑性重合体組成物シートを重ねて厚さ 6 mm とし、JIS K 6253 に準じたタイプ A デュロメータによりタイプ A 硬度を測定した。

（引張破断強度および引張破断伸度）

各例により作製した熱可塑性重合体組成物シートより、JIS K 6251 に準じた方法でダンベル型試験片（ダンベル状 5 号形）を作製し、引張速度 500 mm/分、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

[0072] <ガラス板との積層体の作製>

長さ 75 mm×幅 25 mm×厚さ 1 mm のガラス板の両面の表面を、洗浄液として、界面活性剤水溶液、メタノール、アセトン、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、乾燥させた。該ガラス板、以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物シート、厚さ 50 μ m のポリエチレンテレフタレート製シートをこの順で重ね、外寸 200 mm×200 mm、内寸 150 mm×150 mm、厚さ 2 mm の金属製スペーサーの中央部に配置した。

この重ねたシートと金属製スペーサーをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、実施例および比較例に示す温度条件下、荷重 20 kgf/cm² (2 N/mm²) で 3 分間圧縮成形することで、ポリエチレンテレフタレート製シート・熱可塑性重合体組成物シート・ガラス板からなる積層体を得た。

<アルミニウム板との積層体の作製>

長さ 75 mm×幅 25 mm×厚さ 1 mm のアルミニウム板の両面の表面を、洗浄液として、界面活性剤水溶液、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、乾燥させた以外は、上記したガラス板との積層体の作製と同様の操作を行い、ポリエチレンテレフタレート製シート・熱可塑性重合体組成物シート・アルミニウム板からなる積層体を得た。

(接着力の測定)

上記で作製した熱可塑性重合体組成物シートとガラス板との積層体、及び熱可塑性重合体組成物シートとアルミニウム板との積層体について、JIS K 6854-2 に準じて、表 1 に記載の測定温度にて 10 分静置した後、剥離角度 180° および引張速度 50 mm/分の条件で接着力を測定し、耐熱性の指標とした。

[0073] 実施例 1～4、比較例 1～2 (熱可塑性重合体組成物シートの作製)

表 1 に記載の原料を表 1 に示す割合にて、バッチミキサーを用いて 230 °C およびスクリー回転数 200 rpm の条件下で熔融混練した。得られた混練物を、圧縮成形機を用いて 230 °C、荷重 100 kgf/cm² (9.8 N/mm²) の条件下で 3 分間圧縮成形することで厚さ 1 mm の熱可塑性重合

体組成物シートを得た。

上記測定方法に従って、得られた熱可塑性重合体組成物シートの物性および特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0074] [表1]

表 1

		単位	実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
配 合 成 分	(A1)	質量部	100	90	90	90	90	100
	(A2)	質量部		10	10	10	10	
	(B1)	質量部	30	30				
	(B2)	質量部			30			
	(B3)	質量部				30		
	(B' 4)	質量部					30	30
	(C1)	質量部	100	100	100	100	100	100
	(D1)	質量部	3	3	3	3	3	10
MFR		g/10 分	0.5	0.6	1.1	2.2	0.7	0.3
硬度		度	44	49	53	49	50	48
引張破断強度		MPa	10	9	9.1	10	4.9	12
引張破断伸度		%	930	860	840	970	700	930
接 着 力	ガラス							
	23℃	N/25mm	66	95	103	93	134	123
	40℃	N/25mm	58	93	93	62	122	110
	60℃	N/25mm	24	34	53	33	1	1
	アルミニウム							
	23℃	N/25mm	63	95	101	90	129	117
	40℃	N/25mm	59	91	95	60	110	105
	60℃	N/25mm	23	35	50	35	1	1

[0075] 表 1 より、実施例 1～4 で得られた、 T_g が 80～130℃であるポリビニルアセタール樹脂（B）を配合した熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学特性および成形加工性に優れ、かつ、プライマー処理などを行わずとも、セラミックス、金属および合成樹脂に対して優れた接着性を有し、特に、60℃環境下でも 20N/25mm 以上の接着力を有しており、耐熱性に優れていることがわかる。これに対し、比較例の熱可塑性重合体組成物は、6

0℃環境下では接着性が大幅に低下し、耐熱性に乏しいことがわかる。

また、実施例2～4の中でも、特に実施例3で得られた熱可塑性重合体組成物は、60℃での接着力が高く、最も優れた耐熱性を有していた。

なお、比較例2では、熱可塑性エラストマー（A1）と、ポリビニルアセタール樹脂（B'4）との相容性を高めるべく、相容化剤（D1）を多めに配合したが、60℃における接着力は1N/25mmしかなく、相容化剤（D1）を含有させて混合状態を改善するだけでは耐熱性を高めることはできなかった。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、自動車や建築物の窓におけるガラスとアルミニウムサッシや金属開口部などとの接合部、太陽電池モジュールなどにおけるガラスと金属製枠体との接続部における接着剤などとして有用である。

本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられた成形品は、電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材などのハウジング材として有用である。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、電子辞書、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジング材として有用である。

また、自動車や建築物のウィンドウモールやガスケット、ガラスのシーリング材、防腐蚀材など、ガラスと接着された成形体や構造体として広い範囲の用途に有用である。

さらには、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器や、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに用いられる二次電池のセパレーターなどとしても有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、ガラス転移温度80～130℃のポリビニルアセタール樹脂（B）1～100質量部および軟化剤（C）0.1～300質量部とを含有する熱可塑性重合体組成物。
- [請求項2] さらに相容化剤（D）0.1～20質量部を含有する、請求項1に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項3] 前記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、前記ポリビニルアセタール樹脂（B）を10～70質量部、前記軟化剤（C）を1～200質量部、前記相容化剤（D）を0.1～17質量部含有する、請求項1または2に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項4] 前記ポリビニルアセタール樹脂（B）が、炭素数1～3のアルデヒドから選択される少なくとも1種を用いて、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものである、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項5] 前記ポリビニルアセタール樹脂（B）が、さらに炭素数4～9のアルデヒドから選択される少なくとも1種を用いて、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものである、請求項4に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項6] 前記炭素数1～3のアルデヒドがアセトアルデヒドであり、前記炭素数4～9のアルデヒドがn-ブチルアルデヒドである、請求項5に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項7] 前記アセタール化の際の炭素数1～3のアルデヒドと炭素数4～9のアルデヒドの使用割合（炭素数1～3のアルデヒド／炭素数4～9のアルデヒド）が、モル比で、40／60～80／20である、請求項5または6に記載の熱可塑性重合体組成物。

- [請求項8] 前記ポリビニルアセタール樹脂（B）が、平均重合度100～4,000のポリビニルアルコールをアセタール化して得られるものであって、アセタール化度が55～88モル％である、請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項9] 前記相容化剤（D）が、非極性重合性単量体と極性重合性単量体とがランダム共重合、または非極性重合体ブロックと極性重合体ブロックとがブロック共重合もしくはグラフト共重合されてなる共重合体である、請求項1～8のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品。
- [請求項11] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる、請求項10に記載の成形品。
- [請求項12] 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる、請求項10に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/02(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J129/14(2006.01)i, C09J151/00(2006.01)i, C09J153/02(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)

C08L53/02, C08L29/14, C09J11/06, C09J129/14, C09J151/00, C09J153/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	WO 2009/081877 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraphs [0016], [0028], [0036] to [0048], [0053], [0056] to [0071], [0109] & US 2010/0273012 A1 & EP 2223965 A1	1-12
A	JP 2003-268193 A (Riken Technos Corp.), 25 September 2003 (25.09.2003), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2004-59635 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 August, 2011 (08.08.11)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2011 (16.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-59636 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2005/063876 A1 (JSR Corp.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text & US 2007/0276092 A1 & EP 1698661 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L53/02(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J129/14(2006.01)i, C09J151/00(2006.01)i, C09J153/02(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 (I P C))

Int.Cl. C08L53/02, C08L29/14, C09J11/06, C09J129/14, C09J151/00, C09J153/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	WO 2009/081877 A1 (株式会社クラレ) 2009.07.02, 特許請求の範囲, [0016], [0028], [0036] - [0048], [0053], [0056] - [0071], [0109] & US 2010/0273012 A1 & EP 2223965 A1	1 - 1 2
A	JP 2003-268193 A (リケンテクノス株式会社) 2003.09.25, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 1 2

☒ 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

0 8 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

和田 勇生

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 7

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	JP 2004-59635 A (株式会社クラレ) 2004.02.26, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2004-59636 A (株式会社クラレ) 2004.02.26, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	WO 2005/063876 A1 (J S R株式会社) 2005.07.14, 文献全体 & US 2007/0276092 A1 & EP 1698661 A1	1 - 1 2