

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4901106号
(P4901106)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 53/02	(2006.01) C08L 53/02
B60J 1/00	(2006.01) B60J 1/00 M
C08L 23/10	(2006.01) C08L 23/10
C08L 71/12	(2006.01) C08L 71/12
C08L 75/04	(2006.01) C08L 75/04

請求項の数 8 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-19640 (P2005-19640)
(22) 出願日	平成17年1月27日 (2005.1.27)
(65) 公開番号	特開2006-206715 (P2006-206715A)
(43) 公開日	平成18年8月10日 (2006.8.10)
審査請求日	平成20年1月21日 (2008.1.21)

(73) 特許権者	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂
(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(72) 発明者	古川 晴彦 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコーン株式会社内
(72) 発明者	入江 正和 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコーン株式会社内

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物および車両用モールディング付きガラス板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 数平均分子量10万以上のスチレン系熱可塑性エラストマー100質量部、
 (b) 非芳香族系ゴム用軟化剤30~300質量部、
 (c) ポリオレフィン系樹脂5~150質量部、
 (d) ポリフェニレンエーテル系樹脂5~200質量部、
 (e) 無機充填剤0~750質量部、
(f) 25 の動粘度が4,000,000 mm² / sec 以上のポリオルガノシロキサン0.01~20質量部、および
(g) ポリウレタン系樹脂0.1~50質量部

を含有することを特徴とする車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

前記(a)スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレン系モノマー単位からなるハードブロックと、共役ジエンモノマー単位からなるソフトブロックとからなり、前記ソフトブロックが、主としてブタジエン単位および/またはイソプレン単位からなることを特徴とする請求項1に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】

前記(b)非芳香族系ゴム用軟化剤がパラフィン系プロセスオイルであることを特徴とする請求項1または2に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

前記(c)ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンまたはプロピレン-エチレン共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】

前記(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、固有粘度が0.08～0.90g/dlであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】

前記(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂がポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項7】

前記(e)無機充填剤が炭酸カルシウムおよび/またはタルクであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物

。

【請求項8】

ガラス板と、該ガラス板の周縁部に、モールディングが接着剤層を介して一体化された車両用モールディング付きガラス板において、該モールディングが、請求項1～7のいずれか1項に記載の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物の成形物からなることを特徴とする車両用モールディング付きガラス板。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物および該組成物を用いた車両用モールディング付きガラス板に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の窓用ガラス板には、ガラス板と車体との間に介在し、ガラス板と車体との間をシーリングし、必要に応じて、装飾機能等の機能をも有する、樹脂製またはゴム製の窓枠材料が一体化されている。こうした機能を有する窓枠材料は、モールディング、枠材、ガスケット、モールなどの種々の名称で呼ばれている。

30

従来、モールディング用材料としては、耐擦傷性と成形性に優れることから、ポリ塩化ビニルが多用されてきた。しかし、近年、環境保護、産業廃棄物処理の観点から、オレフィン系またはステレン系の熱可塑性エラストマーまたはそれらの組成物の使用が提案されている（例えば、特許文献1および2参照）。

【0003】

加えて、近年の自動車は、車体とモールディングとに一体感を持たせることが望まれている。しかし、一般的に熱可塑性エラストマーは、ポリ塩化ビニルと比較して、表面光沢（グロス）が低いため、車体との一体感に欠け、外観が良くないという問題があった。

また、熱可塑性エラストマーは、表面の接着性や極性が乏しいため、ガラス板との接着が容易でなく、さらに、耐擦傷性および力学的特性においても、ポリ塩化ビニルよりも劣るため、グロスと同時にこれらの性能を満たすことは困難であった。

40

このように、自動車用モールディングには、環境保護、グロス、外観、接着性、耐薬品性、耐擦傷性、成形性、力学的特性などの性能が求められるが、従来の熱可塑性エラストマーは、グロス、耐擦傷性などに優れないため、これらの性能を同時に満足できず、バランスに欠けるものであった。

【0004】

【特許文献1】特開2004-195717号公報

【特許文献2】特公平6-15185号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

本発明は、近年の自動車などの車両用モールディングに要求される性能、すなわち、環境保護、グロス、外観、接着性、耐薬品性、耐擦傷性、成形性、力学的特性などの性能が満足できる車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物と、それを用いた車両用モールディング付きガラス板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明は、(a) 数平均分子量10万以上のスチレン系熱可塑性エラストマー100質量部、10

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤30～300質量部、

(c) ポリオレフィン系樹脂5～150質量部、

(d) ポリフェニレンエーテル系樹脂5～200質量部、および

(e) 無機充填剤0～750質量部

を含有することを特徴とする車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物である。

【0007】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対し、(f) ポリオルガノシロキサンを0.01～20質量部含有することが好ましい。20

【0008】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対し、(g) ポリウレタン系樹脂を0.1～50質量部含有することが好ましい。

【0009】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、前記(a)スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレン系モノマー単位からなるハードブロックと、共役ジエン系モノマー単位からなるソフトブロックとからなり、前記ソフトブロックが主としてブタジエン単位および／またはイソプレン単位からなるものであることが好ましい。

【0010】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤がパラフィン系プロセスオイルであることが好ましい。30

【0011】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(c) ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンまたはプロピレン・エチレン共重合体であることが好ましい。

【0012】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(d) ポリフェニレンエーテル系樹脂の固有粘度が0.08～0.90g/dlであることが好ましい。

【0013】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(d) ポリフェニレンエーテル系樹脂がポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)であることが好ましい。40

【0014】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(e) 無機充填剤が炭酸カルシウムまたはタルクであることが好ましい。

【0015】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(f) ポリオルガノシロキサンが、ポリジオルガノシロキサンであることが好ましい。

【0016】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(g) ポリウレタン系樹脂が、高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により得られる熱50

可塑性ポリウレタン樹脂であることが好ましい。

【0017】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(g)ポリウレタン系樹脂が、主としてスチレン単位からなるハードブロックと、主としてブタジエン単位および/またはイソプレン単位からなるソフトブロックとを有するブロック共重合体、および/またはその水素添加物に、ポリウレタンブロックが結合したブロック共重合体であることが好ましい。

【0018】

また、本発明は、ガラス板と、該ガラス板の周縁部に、モールディングが接着剤層を介して一体化された車両用モールディング付きガラス板において、該モールディングが、前記のいずれかの車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物の成形物からなることを特徴とする車両用モールディング付きガラス板である。10

【発明の効果】

【0019】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、車両用モールディング材として、従来の熱可塑性エラストマー組成物からでは到底得られない、優れたグロス、外観、耐擦傷性と接着性を有し、かつ耐薬品性、力学的特性においても従来の熱可塑性エラストマーと同等以上の性能を有する優れた材料である。したがって、該材料を用いた車両用モールディング付きガラス板は、ポリ塩化ビニルから構成されるモールディング付きガラス板と同等の外観を実現できるのである。なお、ポリ塩化ビニルから構成されるモールディング付きガラス板と異なり、環境保護、産業廃棄物処理の観点でも優れていることは言うまでもない。20

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の車両モールディング用熱可塑性エラストマー組成物は、(a)数平均分子量10万以上のスチレン系熱可塑性エラストマー、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤、(c)ポリオレフィン系樹脂、および(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂から構成されることを基本とする。そして、これらの基本成分からなる熱可塑性エラストマー組成物に、(e)無機充填剤、(f)ポリオルガノシロキサン、さらには、(g)ポリウレタン系樹脂を加えた成分から構成される。次に、各成分について説明する。30

【0021】

[(a)スチレン系熱可塑性エラストマー]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成する(a)スチレン系熱可塑性エラストマーは、スチレン系モノマー単位からなるハードブロックAと、共役ジエン系モノマー単位からなるソフトブロックBを含むブロック共重合体、および/または該共重合体を水素添加したものが好適である。また、前記ソフトブロックBは主としてブタジエン単位および/またはイソプレン単位からなるソフトブロック、および/またはそれを水素添加してなるソフトブロックが好適である。各ブロックの結合様式は、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの二つ以上が組合わさった結合様式のいずれでもよいが、直鎖状であることが好ましい。例えば、A-B-Aのトリブロック共重合体、A-B-A-Bのテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aのペンタブロック共重合体などを挙げることができる。これらのうちでも、A-B-Aのトリブロック共重合体が、製造の容易性、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性、ゴム弾性などの点から好ましい。無論、これらの結合様式、ブロック数、モノマー種などに限定されるものではない。40

【0022】

ハードブロックAの含量は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマーに対して5~60質量%であり、20~50質量%であることが好ましい。ソフトブロックBの含量は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマーに対して40~95質量%であり、50~80質量%であることが好ましい。

スチレン系モノマー単位を主体とするハードブロックAは、耐熱性の点から、好ましく

10

20

30

40

50

は 50 質量 % 以上、より好ましくは 70 質量 % 以上のスチレン系モノマー単位、および任意成分（例えば、共役ジエン系モノマー単位）から作られた単独重合体または共重合体からなるブロックである。共役ジエン系モノマー単位を主体とするソフトブロック B は、ゴム弹性の点から、好ましくは 50 質量 % 以上、より好ましくは 70 質量 % 以上の共役ジエン系モノマー単位、および任意成分（例えば、スチレン系モノマー単位）から作られた単独重合体または共重合体からなるブロックである。

(a) スチレン系熱可塑性エラストマーは全体として、耐熱性と硬度、ゴム弹性などの力学的物性のバランスの点から、スチレン系モノマー単位を好ましくは 5 ~ 60 質量 %、より好ましくは 20 ~ 50 質量 % 含み、共役ジエン系モノマー単位を 40 ~ 95 質量 %、より好ましくは 50 ~ 80 質量 % 含む。

10

【0023】

また、これらのスチレン系モノマー単位を主体とするハードブロック A、共役ジエン系モノマー単位を主体とするソフトブロック B において、分子鎖中の共役ジエン系モノマーまたはスチレン系モノマーの分布がランダム、テーパー（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せになっていてもよい。スチレン系モノマー単位を主体とするハードブロック A または共役ジエン系モノマー単位を主体とするソフトブロック B がそれぞれ二つ以上ある場合には、各ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0024】

(a) スチレン系熱可塑性エラストマーの製造原料であるスチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレンなどが挙げられる。これらのうちから 1 種または 2 種以上が選択して使用される。なかでもスチレンが好ましい。

20

【0025】

また、(a) スチレン系熱可塑性エラストマーの他の製造原料である共役ジエン系モノマーとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらのうちから 1 種または 2 種以上が選択して使用される。なかでも 1,3-ブタジエン、イソブレンおよびこれらの組合せが好ましい。共役ジエン系モノマー単位を主体とするソフトブロック B において、そのミクロ構造を任意に選ぶことができる。例えば、ソフトブロック B が 1,3-ブタジエンおよびイソブレンの両方から構成されている場合は、室温での適度なゴム弹性を得るために、ブタジエンブロックにおいては、1,2-ミクロ構造（1,2 位置間で付加重合した結果生成した構造単位をさす）が 20 ~ 50 モル %、特に 25 ~ 45 モル % であることが好ましい。室温での適度なゴム弹性を得るために、イソブレンブロックにおいては、イソブレンの 70 ~ 100 モル % が 1,4-ミクロ構造（1,4 位置間で付加重合した結果生成した構造単位をさす）を有するものであることが好ましい。

30

【0026】

該 (a) スチレン系熱可塑性エラストマーは、共役ジエン系モノマーに基づく、炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加されていることが、得られる熱可塑性エラストマーの耐熱性や、耐候性の点から好ましい。炭素-炭素二重結合の 85 モル % 以上が水素添加されていることが好ましく、90 モル % 以上水素添加されていることがより好ましい。

40

【0027】

該 (a) スチレン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量は 10 万以上であることが必要であり、15 万以上であることが好ましい。本発明で言う数平均分子量とは、ゲルバー-ミエーションクロマトグラフィ (GPC) 測定によって求めたポリスチレン換算の分子量である。数平均分子量が 10 万に満たない場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の、70 处理における圧縮永久歪み特性に代表されるような耐熱性が不充分となる。一方

50

、数平均分子量が50万を越える場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形性が悪くなり、また、その成形物の表面光沢が低くなりすぎて好ましくない。なお、好ましい数平均分子量は15万～37万である。

【0028】

該(a)スチレン系熱可塑性エラストマーの製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラー型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができる。水素添加する方法も公知である。水素添加されたブロック共重合体も市販されている。

【0029】

10

[(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成する(b)非芳香族系ゴム用軟化剤は、得られる組成物に柔軟性、ゴム弾性を付与するための成分であり、従来から公知の非芳香族系ゴム用軟化剤のいずれもが使用できる。その中でも、(b)非芳香族系の鉱物油または油状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。該(b)非芳香族系ゴム用軟化剤は、1種類のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。一般に、ゴムの軟化、増容、加工性向上などのために用いられるプロセスオイルまたはエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族系化合物、ナフテン系化合物およびパラフィン系化合物の混合物であって、全炭素原子中で、パラフィン鎖の炭素原子が50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環の炭素原子が30～45%のものがナフテン系、また芳香族環の炭素原子が30%よりも多いものが芳香族系と称されている。

20

【0030】

本発明では、前記したプロセスオイルのうち、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルを用いることができる。そして、それら以外にも、ホワイトオイル、ミネラルオイル、エチレンと-オレフィンとの低分子量共重合体(オリゴマー)、パラフィンワックス、流動パラフィンなどを用いることができる。その中でも、パラフィン系プロセスオイルおよび/またはナフテン系プロセスオイルが好ましく用いられ、パラフィン系プロセスオイルがより好ましく用いられる。パラフィン系プロセスオイルの中でも芳香族環成分の少ないものが特に好ましく用いられる。芳香族系プロセスオイルなどのような芳香族系のゴム用軟化剤を用いると、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー中のスチレン系モノマー単位からなるハードブロックAが侵され、得られる組成物の機械的強度、ゴム弾性が不充分となり、好ましくない。

30

【0031】

該(b)非芳香族系ゴム用軟化剤の配合量は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して30～300質量部であることが必要であり、50～250質量部であることが好ましく、75～200質量部であることがより好ましい。該(b)非芳香族系ゴム用軟化剤の配合量が、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、30質量部に満たない場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が劣り、しかも成形加工性が低下し好ましくない。一方、300質量部を超える場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械強度が充分でなく、また、(b)成分の非芳香族系ゴム用軟化剤のブリードアウトを生ずるため好ましくない。

40

【0032】

[(c) ポリオレフィン系樹脂]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成する(c)ポリオレフィン系樹脂は、オレフィンの単独重合体または共重合体である。(c)ポリオレフィン系樹脂としては、示差熱熱量計(DSC)による融解ピーク温度が130℃未満のものは190℃、130℃以上のものは230℃におけるメルトフローレート(JIS K7210)が0.01～1.00g/10min、好ましくは0.05～80g/10min、特に好ましくは0.1～60g/10minのものが使用される。曲げ弾性率は10～2,500MPaの範囲にあるものが好ましく、100～2,000MPaの範囲にあるものがより好ましい。

50

【0033】

具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、および後述するその他のポリオレフィン系重合体等が挙げられる。好ましいのはエチレン系重合体およびプロピレン系重合体であり、プロピレン系重合体がより好ましい。なお、下記例示において、モノマー単位の種類が同一である共重合体においては、含有率の高いモノマーを先頭に記載することとする。

エチレン系重合体としては、例えば、高密度、中密度または低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘプテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等のエチレン含有率が高い共重合体が挙げられる。
10

プロピレン系重合体には、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・4-メチルペンテン-1共重合体が挙げられる。プロピレン系重合体の中でも、ポリプロピレンおよびプロピレン・エチレン共重合体が特に好ましい。

その他のポリオレフィン系重合体としては、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等が挙げられる。

【0034】

該(c)ポリオレフィン系樹脂の配合量は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、5~150質量部であることが必要であり、10~100質量部であることが好ましい。該(c)ポリオレフィン系樹脂の配合量が、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、5質量部に満たない場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性が劣り、しかも成形加工性が低下し好ましくない。一方、150質量部を超える場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり、柔軟性も失われるため好ましくない。
20

【0035】

[(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成する(d)成分のポリフェニレンエーテル系樹脂は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐油性と耐熱性のバランスを改善するための成分である。該(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、固有粘度が30で測定したとき、0.08~0.90g/dlの範囲内になるものが好ましく、0.20~0.70g/dlであるものがより好ましい。該固有粘度が0.08g/dlに満たない場合は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性が充分でない。一方、該固有粘度が0.90g/dlを超える場合は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の溶融粘度が高くなり、成形性が悪くなるため好ましくない。
30

【0036】

該(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、5~200質量部であることが必要であり、10~100質量部であることが好ましい。(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量が、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して5質量部に満たない場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性改良効果が乏しく好ましくない。一方、200質量部を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり、ゴム弾性が失われるため好ましくない。より好ましい配合量は10~70質量部である。
40

【0037】

該(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法を採用することができる。具体例としては、窒素等の不活性ガス雰囲気下、塩化第1銅等の銅塩とジ-n-ブチルアミン等のアミンとの錯体を触媒として、トルエン、n-ブタノール、メタノール等の混合有機溶媒中で、2,6-ジメチルフェノール等のフェノール類(モノマー)を酸素により酸化重合させる方法を示すことができる。
50

【0038】

該(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂を構成するモノマー単位となるフェノール類としては、例えば2,6-ジメチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,6-ジブチルフェノール、2,6-ジラウリルフェノール、2,6-ジプロピルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-シクロヘキシルフェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2-メチル-6-メトキシフェノール、2-メチル-6-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,3,5,6-テトラメチルフェノール、2,6-ジエトキシフェノール等が挙げられる。これらのフェノール類は単独で重合させてもよいし、二種以上を共重合させててもよい。

10

【0039】

該(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂として好ましいものとして、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられる。特に好ましいのはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。これらの(d)ポリフェニレンエーテル樹脂は、分子鎖中に繰り返し単位として、例えば、2,3,6-トリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール単位を一部含有する共重合体であってもよい。さらに、これらの(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂に、例えばスチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のスチレン系モノマーがグラフト重合した共重合体であってもよい。

20

該(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂としては公知のものが使用できる。

【0040】

[(e)無機充填剤]

本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、(e)無機充填剤を必要に応じて配合することが好ましい。(e)無機充填剤は成形品の耐熱性、耐候性などの物性改良効果や、增量による経済上の利点を有する。該(e)無機充填剤としては、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、クレー、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成ケイ酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン、カーボンブラックなどがある。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの(e)無機充填剤は、未処理のまま用いてもよく、脂肪酸、シランカップリング剤等で予め表面処理されたものを用いてもよい。本熱可塑性エラストマー組成物に対する外観、強度、コストなどの点から、これらの中で、炭酸カルシウム、タルクが好ましく、重質炭酸カルシウムが特に好ましい。

30

該(e)無機充填剤の配合量は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0~750質量部、好ましくは10~600質量部であり、より好ましくは50~450質量部である。750質量部を越えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなつて柔軟性が失われるため好ましくない。

40

【0041】

[(f)ポリオルガノシロキサン]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(f)ポリオルガノシロキサンを含むことが好ましい。該(f)ポリオルガノシロキサンは、表面の耐傷付き性を向上させる役割をする。該(f)ポリオルガノシロキサンは、下記平均単位式(1)で示されるポリオルガノシロキサンであることが好ましく、その中でも、ポリジオルガノシロキサンであることが特に好ましい。



(式中、 R^1 は1価の炭化水素基またはハロゲン原子が置換した1価の炭化水素基である。 a は1.8~2.2の範囲にある正数である。)

50

【0042】

1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素原子数5～12のシクロアルキル基；フェニル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素原子数6～10のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等の炭素原子数7～10のアラルキル基等が例示される。好ましいのはアルキル基であり、特に好ましいのはメチル基である。

ハロゲン原子が置換した1価の炭化水素基としては、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等が例示される。また、これら炭化水素基の一部がアミノ基、エポキシ基等の有機基によって置換されていてもよい。

10

【0043】

該(f)ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、ポリジメチル・メチルオクチルシロキサン、ポリジメチル・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン等が例示される。ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

【0044】

該(f)ポリオルガノシロキサンの動粘度は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサンが表面に滲み出すことにより発生するべたつきを少なくし、一方で、耐擦傷性への改良効果の点で、より高粘度のものが好ましい。具体的には、25の動粘度が、100,000mm²/sec以上のものがより好ましく、4,000,000mm²/sec以上の、通常ガムと称されるものがさらに好ましい。また、これらの高粘度の(f)ポリオルガノシロキサンに、25の動粘度が、100,000mm²/sec以下の低粘度ポリオルガノシロキサンを混合して、ブリードや耐擦傷性効果をバランスさせてよい。

20

【0045】

該(f)ポリオルガノシロキサンは、例えば対応するオルガノクロロシラン類を加水分解してシロキサンオリゴマーとし、これをアルカリ金属触媒を用いて重合して製造される。

該(f)ポリオルガノシロキサンの配合量は、前記した(a)～(e)成分から構成される熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、0.01～20質量部であることが好ましく、0.1～10質量部であることがより好ましい。0.01質量部に満たない場合、耐擦傷性の改良効果が充分でなく好ましくない。一方、20質量部を超える場合は、該(f)ポリオルガノシロキサンが表面へブリードアウトするため好ましくない。

30

【0046】

[(g)ポリウレタン系樹脂]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(g)ポリウレタン系樹脂を含むことが好ましい。該(g)ポリウレタン系樹脂は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の表面の耐擦傷性をさらに向上させる役割をする。

本発明における(g)ポリウレタン系樹脂としては、ウレタン結合を有する樹脂であれば特に制限されず、たとえば以下に示す樹脂が挙げられる。

40

(g1)ポリウレタン系樹脂；高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤の反応により得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂。

(g2)ポリウレタン系樹脂：後述する付加重合体ブロックEとポリウレタンブロックFとが直接、またはウレタン結合やエステル結合等の化学結合を介して、結合したポリウレタン系樹脂。

これらのポリウレタン系樹脂は、それぞれ単独で使用してもよく、両者を併用してもよい。

【0047】

(g1)ポリウレタン系樹脂の製造に用いられる高分子ジオールとしては、数平均分子量が1,000～6,000であることが、(g)ポリウレタン系樹脂を含有する熱可塑

50

性エラストマー組成物の力学特性、耐熱性、耐寒性、弾性回復性等が良好になる点などから好ましい。ここで、高分子ジオールの数平均分子量は、JIS K 1557に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

高分子ジオールとしては、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を挙げることができ、これらは単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。場合によっては、高分子ジオールとともに、3官能以上の高分子ポリオールを少量併用することができる。

【0048】

前記ポリエステルジオールとしては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体から選ばれる少なくとも一種のジカルボン酸成分と、低分子ジオールとの反応により得られるポリエステルジオール、ラクトンの開環重合により得られるポリエステルジオールなどを挙げることができる。10

より具体的には、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体の1種または2種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等の炭素数2~10の脂肪族ジオールの1種または2種以上とを重縮合反応させて得られるポリエステルジオール；ポリカプロラクトンジオール；ポリバレロラクトンジオール等を挙げることができる。20

【0049】

前記ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを挙げることができる。

また、前記ポリカーボネートジオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール等の脂肪族ジオールの1種または2種と、炭酸ジフェニル、炭酸ジアルキル等の炭酸エステルまたはホスゲンとの反応により得られるポリカーボネートジオールを挙げることができる。

【0050】

また、(g1)ポリウレタン系樹脂の製造に用いられる有機ジイソシアネートの種類は特に限定されないが、分子量500以下の芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、および脂肪族ジイソシアネートのうちの1種または2種以上が好ましく使用される。有機ジイソシアネートの具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができ。これらの有機ジイソシアネートのうちでも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。30

【0051】

また、(g1)ポリウレタン系樹脂の製造に用いられる鎖伸長剤としては、ポリウレタン系樹脂の製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用でき、その種類は特に限定されない。そのうちでも、鎖伸長剤としては、脂肪族ジオール、脂環族ジオールおよび芳香族ジオールのうちの1種または2種以上が好ましく用いられる。該伸長剤の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、シクロヘキサンジオール、1,4-ビス(-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等のジオール類を挙げができる。前記したうちでも、鎖伸長剤として炭素数2~6の脂肪族ジオールがより好ましく用いられ、1,4-ブタンジオールが特に好ましく用いられる。40

【0052】

50

20

30

40

50

(g 1) ポリウレタン系樹脂としては、高分子ジオール、鎖延長剤および有機ジイソシアネートを、高分子ジオール：鎖延長剤 = 1 : 0 . 2 ~ 1 : 8 . 0 (モル比) の範囲内であり、かつ [高分子ジオールと鎖伸長剤の合計モル数] : [有機ジイソシアネートのモル数] = 1 : 0 . 5 ~ 1 : 2 、好ましくは、1 : 0 . 95 ~ 1 : 1 . 05 の範囲内であるように反応させて得られるポリウレタン系樹脂が、硬度、伸び等の点から好ましく用いられる。

また、(g 1) ポリウレタン系樹脂の硬度は、特に限定されないが、JIS-A 硬度 (25) が 50 ~ 90 のものが好ましく用いられる。

【0053】

(g 2) ポリウレタン系樹脂を構成する付加重合体ブロック E の構造は特に限定されないが、スチレン系モノマーを主体とするハードブロック C の少なくとも一つと、共役ジエン系モノマーを主体とするソフトブロック D の少なくとも一つとからなる付加重合系ブロック共重合体および / またはその水素添加物であることが好ましい。また、付加重合体ブロック E は、ポリウレタンブロック F との結合を形成するために水酸基等の官能基を有していることが好ましい。

【0054】

付加重合体ブロック E を構成するハードブロック C は、本発明の(a)スチレン系熱可塑性エラストマーのスチレン系モノマー単位を主体とするハードブロック A を構成するモノマー単位と同様のものから構成することができる。付加重合体ブロック E を構成するソフトブロック D は、本発明の(a)スチレン系熱可塑性エラストマーの共役ジエン系モノマー単位を主体とするソフトブロック B を構成するモノマー単位と同様のものから構成することができる。また、ハードブロック C の分子量、ソフトブロック D の分子量および水添率、ならびに付加重合体ブロック E の分子量は、特に限定されないが、本発明の(a)スチレン系熱可塑性エラストマーの対応する各構成成分の分子量、水添率であることが好ましい。

【0055】

また、ポリウレタンブロック F は、前記の高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖延長剤の反応により得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂から構成されるものであれば、特に制限されない。

付加重合体ブロック E とポリウレタンブロック F との結合様式やブロック数は特に限定されず、1 個の付加重合体ブロック E と 1 個のポリウレタン系ブロック F とからなるジブロック共重合体、2 個の付加重合体ブロック E と 1 個のポリウレタンブロック F とからなるトリブロック共重合体などを挙げることができる。中でも、該ジブロック共重合体が好ましい。

該付加重合体ブロック E と、ポリウレタンブロック F との質量組成比は、(a)スチレン系熱可塑性エラストマーとの相溶性の点から、1 : 9 ~ 9 : 1 であることが好ましく、2 : 8 ~ 8 : 2 であることがより好ましい。

【0056】

(g 2) ポリウレタン系樹脂の製造方法は、特に限定されない。例えば、ハードブロック C およびソフトブロック D からなり、末端に水酸基を有する付加重合体ブロック E ならびにポリウレタンブロック F を溶融条件下で混合することによって得られるポリウレタン系反応生成物から、ポリウレタン系ブロック共重合体を抽出・回収することによって得ることができる。

なお、該(g 2) ポリウレタン系樹脂は、クラレ社から「TUポリマー クラミクロントU」として市販されている。

【0057】

前記(g) ポリウレタン系樹脂の配合量は、前記した(a) ~ (e) 成分から構成される熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して、0 . 1 ~ 50 質量部であることが好ましく、1 ~ 50 重量部であることがより好ましい。0 . 1 質量部に満たない場合、耐擦傷性の改良効果が充分でなく好ましくない。一方、50 質量部を超える場合は、得られ

10

20

30

40

50

た熱可塑性エラストマー組成物を成形する場合の成形性や寸法安定性が不充分となるため好ましくない。

【0058】

[その他の成分]

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、ポリ - メチルスチレンなどの補強樹脂、難燃剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、発泡剤、顔料、染料、増白剤、耐擦傷性改良剤などを配合することができる。これらの配合剤の配合量は通常程度であれば充分である。

【0059】

[熱可塑性エラストマー組成物の製造]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前記各成分を機械的に溶融混練する通常の方法によって製造することができる。かかる方法に用いられる溶融混練機としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー、ニーダープレンダー、ロール等を挙げることができる。溶融混練は好ましくは145～300の温度範囲で実施される。

【0060】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、メルトフロー率(230、2.16 kgf)が0.5～10 g / 10 minであることが好ましい。0.5 g / 10 min未満では、大型のガラス板に対し成形する際、ショートショットなどの問題が生じることがある。一方、10 g / 10 minを越えると、流動性がありすぎ、金型内で、ボイド、ヒケ、バリなどの外観不良を生じることがある。また、機械的物性が劣る傾向もあり、好ましくない。

該組成物の硬度は、ショアA硬度で40～95であることが好ましく、50～90であることがより好ましい。該組成物の引張強度は、成形時の流れ方向による違いを平均値として5 MPa以上であることが好ましく、7 MPa以上であることがより好ましく、100%モジュラスは、2 MPa以上であることが好ましい。引張伸度は400%以上であることが好ましく、引裂強度は30 MPa以上であることが好ましい。圧縮永久歪みは、25%の圧縮率で、70、22時間保持した場合、50%未満であることが好ましい。車体との一体感を得るために、表面光沢は10以上であることが好ましく、15以上であることがより好ましい。車両用モールディング材として必要となる力学的特性を同時に満足するのであれば、表面光沢は高い方がより好ましい。耐薬品性は質量変化率が50%以下であることが好ましい。また、ガラス板との接着強度は100 N / 25 mm以上であることが好ましい。

【0061】

[モールディング付きガラス板]

本発明の車両用モールディング付きガラス板の一例を、要部概略断面を示す図1を用いて説明する。図1において、1は車両用モールディング付きガラス板、2はガラス板、2Aはガラス板の裏面、2Bはガラス板の表面、2Cはガラス板の端面、3はモールディング、4は接着剤層である。車両用モールディング付きガラス板1は、ガラス板2の裏面2Aと端面2Cに、モールディング3が接着剤層4を介して接着固定され一体化している。

【0062】

[モールディング付きガラス板の製造]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物により形成されるモールディングの形状は、要求性能やデザインの仕様などに合わせて、適宜決定できる。例えば、断面形状は、図1の形状のほか、ガラス板の裏面2Aのみにモールディング3が接着剤層4を介して接着固定されている形状であってもよいし、ガラス板の裏面2A、表面2B、端面2Cにモールディング3が接着剤層4を介して接着固定されている形状であってもよい。さらに、ガラス板の全周縁にわたって同一の断面形状を有するものであっても、部位に応じて異なる断面形状を有するものであってもよい。また、ガラス板の全周にわたって一体化されていても、ガラス板のある特定の辺または部分に一体化されてもよい。

10

20

30

40

50

【0063】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来公知の方法、すなわち、射出成形、押出成形等の成形法によりモールディングに成形することができる。

本発明のモールディング付きガラス板を射出成形により成形する場合、例えば、モールディングの形状に概略一致した彫り込みを有する成形型にガラス板を配置し、型締めして、彫り込みとガラス板の周縁部とでキャビティ空間を形成し、成形型のキャビティ空間内に熱可塑性エラストマー組成物を射出する射出一体成形により、モールディングをガラス板の周縁部に一体的に成形する方法が採用できる。この場合、ガラス板を成形型に配置する前に、モールディングが一体化されるガラス板の周縁部に予め接着剤を塗布し、接着剤層を形成しておくことが好ましい。

10

【0064】

また、熱可塑性エラストマー組成物を一旦射出成形により、ガラス板の全周に接着できるようにループ状またはガラス板の全周ではなく、その一部、例えば、3辺に接着できるようコの字型に成形し、成形されたモールディングをガラス板に押付けて、モールディングをガラス板に一体化させる方法も採用できる。この場合、モールディングをガラス板の周縁部に押付ける前に、ガラス板の周縁部に予め、両面テープを貼る、もしくは接着剤を塗布する、またはモールディングのガラス板に対向する前に接着剤を塗布してもよい。

【0065】

また、熱可塑性エラストマー組成物を用いて、モールディングを押出成形により成形する方法としては、モールディングの断面形状に概略一致した開口を有するダイスから、熱可塑性エラストマー組成物を押し出し、成形する方法が挙げられる。このとき、(a)ダイスから押出された直後にモールディングをガラス板の周縁部に押付けて一体化する、または(b)ダイスから直接ガラス板の周縁部にモールディングを押し出して一体化してもよい。いずれの方法においても、ガラス板の周縁部に接着剤を塗布し、接着剤層を形成しておくことが好ましい。

20

【0066】

[ガラス板]

本発明のモールディング付きガラス板の製造に使用されるガラス板は、無機系の単板ガラス板、複数枚のガラス板が中間膜を介して積層された合わせガラス板、強化処理が施された強化ガラス板、熱線遮蔽性コーティングなどの各種表面処理が施されたガラス板など、種々のガラス板である。また、有機ガラスと称される透明樹脂板を使用することもできる。

30

ガラス板には、例えば、接着剤層が形成される領域に、暗色セラミックペーストの焼成体が設けられることがある。暗色セラミックペーストの焼成体により、接着剤層が車外側から隠蔽され、紫外線の車内側への透過を防止することができる。熱可塑性エラストマー組成物を用いた場合は、通常ウレタン系接着剤にて車体に固定されるので、暗色セラミックペーストの焼成体は、ウレタン系接着剤の紫外線による劣化を防止することができる。

【0067】

[接着剤]

本発明のモールディング付きガラス板の製造には、ガラス板の上にモールディングとガラスとの接着性を向上させるための接着剤層を設けることが好ましい。接着剤としては、ガラス板に対する接着性が認められる接着剤、例えば、無水マレイン酸変性プロピレン-1-ブテン共重合体、無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンとエポキシシランを含む接着剤組成物、塩素化ポリプロピレン、エポキシ基含有化合物およびシランカップリング剤を含む接着剤組成物などが使用される。例えば、塩素化ポリプロピレン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルとキシレンに溶解し、得られた溶液に3-アミノブロピルトリメトキシシランなどを添加して充分に攪拌して調製される。

40

接着剤は溶液状であれば、該溶液をガラス板に薄く塗布し乾燥するだけで、接着力を発揮する。接着剤の塗布量は樹脂換算で15g/m³程度が目安であり、これは乾燥後の塗膜の膜厚で10~20μmに相当する。

50

【実施例】

【0068】

以下、実施例と比較例により本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下の例により何ら限定されるものではない。

以下の例で成分として使用した材料の内容と略号は次のとおりである。

(1)(a) ブロック共重合体：

SBC-1：クラレ社製「セプトン4055」、ポリスチレン(A)成分含有量30質量%、ポリ(イソブレン・ブタジエン)(B)成分含有量70質量%の、A-B-A型スチレン・(イソブレン・ブタジエン)ブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量：22.7万、水素添加率：90%以上

10

SBC-2：クラレ社製「セプトン4077」、ポリスチレン(A)成分含有量30質量%、ポリ(イソブレン・ブタジエン)(B)成分含有量70質量%の、A-B-A型スチレン・(イソブレン・ブタジエン)ブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量：32.5万、水素添加率：90%以上

SBC-3：クラレ社製「セプトン4033」、ポリスチレン(A)成分含有量30質量%、ポリ(イソブレン・ブタジエン)(B)成分含有量70質量%の、A-B-A型スチレン・(イソブレン・ブタジエン)ブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量：7.0万、水素添加率：90%以上

【0069】

(2)(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤：

20

OIL：出光興産社製「ダイアナプロセスPW-90」、パラフィン系プロセスオイル、芳香族成分の含有量：0.1質量%以下

(3)(c) ポリオレフィン系樹脂：

PP：出光石油化学社製「出光PP：J-700GP」、ポリプロピレン系樹脂、メルトフローレート(230、2.16kgf)：8g/10min

(4)(d) ポリフェニレンエーテル系樹脂：

PPE：三菱エンジニアリングプラスチック社製「PPEポリマーYPX-100L」、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、固有粘度：0.47d1/g

【0070】

30

(5)(e) 無機充填剤：

重質炭カル：白石工業社製、重質炭酸カルシウム「ホワイトンP-10」

カーボンMB：ヘキサケミカル社製カーボンブラックマスター・バッチ、ポリオレフィン用40質量%品

(6)(f) ポリオルガノシロキサン：

PDMS：ポリジメチルシロキサン、25における動粘度：1600万mm²/sec以上(ポリスチレン換算 数平均分子量：33万)

(7)(g) ポリウレタン系樹脂：

(g1)PU：クラレ社製：「クラミロン-U8165」

(g2)PUコポリマ：クラレ社製：「クラミロン-TU-S 5865」

40

(8)その他(オレフィン系熱可塑性エラストマー)

EBC：アドバンストエラストマーシステム社製：「サントプレーン121-65M 300」

【0071】

(参考例1～4、実施例1～2、比較例1～2)

(1)表1および表1(つづき)に示す組成物を、そこに示した量比で予め混合した後、それを一括して二軸押出機(W&P社製「ZSK-25」)に供給して、200～300のバレル温度、スクリュー回転数300rpmで溶融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。

【0072】

50

(2) 前記(1)で得られたペレットを用い、射出成形機(Ergotech社製、型締圧100トン)を使用して、溶融温度180~200、金型温度40の条件下に射出成形して平板A(縦×横×厚さ=120mm×120mm×2mm)、および平板B(縦×横×厚さ=90mm×90mm×4mm)を製造した。ここで、金型の表面粗さは#400とした。また、平板A、Bと同じペレットを用い、射出成形機(新潟鉄工所社製、型締圧300トン)を使用して、溶融温度180~200、金型温度40の条件下に射出成形して平板C(100mm×50mm×2mm)を製造した。金型の表面粗さを#400とした。

これらの平板またはこれらの平板から切出した試験片について、硬度、引張強度、100%モジュラス、引張伸度、引裂強度、圧縮永久歪み、表面の傷付き性、耐薬品性、擦傷試験前後の表面光沢(グロス)、擦傷後の目視評価、および擦傷試験後の表面粗さを下記の方法で評価した。また、接着性は、ガラス板(縦×横×厚さ=100mm×50mm×5mm)に、組成物を射出して得た積層体を用いて下記の方法で評価した。評価結果を表1および表1(つづき)に示した。

【0073】

(比較例3)

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーである「サントプレーン121-65M300」のペレットを用いて、実施例1と同様な方法と条件で平板を製造した。

この平板について実施例1と同様に物性を評価した。評価結果を合わせて表1(つづき)に示した。

【0074】

(試験、測定、評価方法)

熱可塑性エラストマー組成物の物性(硬度、引張強度、100%モジュラス、引張伸度、引裂強度、圧縮永久歪み、表面の傷付き性、耐薬品性、対耐擦傷性、成形品の表面光沢(グロス)、表面粗さおよび接着性)の試験、測定、評価方法は下記の通りである。

(1) 硬度：前記平板A(120mm×120mm×2mm)からダンベル状試験片(JIS K6251に記載のゴム3号形)を打抜き、これを用いて、JIS K6253(加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの硬さ試験方法)に準じて、島津製作所社製、「デュロメータ-A 硬度計」を使用して測定した。

【0075】

(2) 引張強度および引張伸度：前記平板Aのダンベル状試験片を用い、JIS K6251(加硫ゴムの引張試験方法)に準じて、島津製作所社製、「オートグラフ」を用いて測定した。なお、100%伸長時の引張強度を100%モジュラスとして記録した。

【0076】

(3) 引裂強度：前記平板Aから、JIS K6252(加硫ゴムの引裂張試験方法)に記載のクレセント形試験片を打抜いて、試験片とした。これを用いて、JIS K6252に準じて、島津製作所社製、「オートグラフ」を用いて測定した。

【0077】

(4) 圧縮永久歪み：前記平板B(縦×横×厚さ=90mm×90mm×4mm)から直径29mmの円板を打ち抜き、それを3枚重ねて、JIS K-6262(加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの永久ひずみ試験方法)に準じて、温度70、圧縮率25%で22時間圧縮し、22時間後に圧縮を解放してそのときの圧縮永久歪みを測定した。

【0078】

(5) 表面の傷付き性：木綿製の軍手をはめた親指で、前記平板Aの表面を往復5回こすり、傷付き程度を目視観察で評価し、傷の程度として、傷がない場合を「5」とし、傷が僅かに見える場合を「4」、傷がやや見える場合を「3」、傷が明らかに見える場合を「2」、傷が著しい場合を「1」とする5段階評価を行なった。

【0079】

(6) 耐薬品性：前記平板C(縦×横×厚さ=100mm×50mm×2mm)を30mm×30mmに切出し、JIS K7114(プラスチック-液体薬品への浸せき効果を

10

20

30

40

50

求める試験方法)に準じて、恒温槽(ヤマト科学社製、「DK400T」)を用いて、試験温度70±2、浸漬時間4時間の条件で、使用薬品としてカーワックス(SOFT社製、「パール・メタリック固型」、カルナバロウ、シリコーンオイル、石油系溶剤75質量%)を用いて加熱し、浸漬前後の質量変化を電子天秤(メトラー・トレド社製、「PR2003」)を用いて3回測定し、平均値を表1に示した。

【0080】

(7) 耐擦傷性：前記平板Cを対象に、JIS L0849(摩擦に対する染色堅ろう度試験法)に準じて、垂直荷重5Nを付与した、JIS L0803(染色堅ろう度試験用添付白布)に規定された綿帆かなきん3号を接触させ、所定回数(10回、50回および100回)往復させた。往復前(試験前)と往復後(試験後)の表面光沢(グロス)を下記の方法で測定し、往復前(試験前)の表面光沢を初期の表面光沢として評価し、往復後(試験後)の表面光沢は、初期の表面光沢と比較し、表面光沢の耐久性能として評価した。また、往復後(試験後)の表面の外観を目視観察し、100回往復後の表面粗さを下記の方法で測定した。目視評価は、傷の程度として、傷がない場合を「5」とし、傷が僅かに見える場合を「4」、傷がやや見える場合を「3」、傷が明らかに見える場合を「2」、傷が著しい場合を「1」とする5段階評価で行なった。以上の試験を3回測定し、平均値を表1に示した。10

【0081】

(8) 表面光沢(グロス)：耐擦傷性試験前後の前記平板Cの表面を、JIS Z8741(鏡面光沢度-測定方法)の方法3(60°鏡面光沢)に準じて、表面光沢計(BYK-ガードナー社製、マイクロ-トリ-グロス光沢計)を用いて測定した。20

【0082】

(9) 表面粗さ：耐擦傷性試験100回往復後の前記平板Cの表面を往復方向に垂直方向から、表面粗さ計(小坂研究所社製)を用いて、綿帆の接触範囲中16mm間の粗さを測定し、平均粗さRaとした。

【0083】

(10) 接着性：ガラス板(150mm×25mm×5mm)の端面から60mm×25mmの部分のみに予め接着剤を塗布し接着剤層を形成したガラス板を、金型内に装着し、該接着剤層の側に熱可塑性エラストマー組成物を射出して平板(150mm×25mm×3mm)を成形し、貼り合わせ積層板を得た。得られた積層板について、JIS K6256(加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの接着試験方法)に準じて、剥離角度180°、引張速度200mm/minの条件で、引張試験機(島津製作所社製、「AGS-J」)を用いて、引張強度を測定した。なお、接着剤は塩素化ポリオレフィン系接着剤を用いた。30

【0084】

【表1】

		表 1				
		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	実施例1
組成物 の配合	成分名(記号)	材料(略号)				
(a)	SBC-1	100		100	100	100
	SBC-2		100			
	SBC-3					
(b)	Oi1	130	130	130	130	130
(c)	PP	50	50	50	50	50
(d)	PE	40	40	40	40	40
(e)	重質炭カル	140	140		140	140
	カーボンMB	5	5	3.5	5	5
(f)	PDMs				5	5
(g)	PU					25
組成物 の物性	物性項目					
硬度		69	70	63	68	69
引張強度(MPa)		8.4	8.2	14.2	7.5	8.1
100%モジュラス(MPa)		3.0	2.8	2.2	3.4	3.3
引張伸度(%)		720	550	740	610	600
引裂強度(MPa)		37	36	38	37	40
圧縮永久歪み(%)		37	33	34	37	43
平板の表面光沢		11.6	10.0	11.0	12.9	12.8
平板の傷付き性		3	3	3	4	5
耐薬品性(質量増加率)(%)		32.8	—	—	—	33.3
表面光沢	摩擦回数10回	初期 12.7	—	—	—	27.9
		試験後 4.1				29.4
	摩擦回数50回	初期 13.6				24.9
		試験後 3.2				28.5
擦傷後の傷付き 具合	摩擦回数100回	初期 15.9				27.5
		試験後 2.4				31.1
	摩擦回数10回	3	—	—	—	5
	摩擦回数50回	2				4
擦傷後の表面 粗さRa(μm)	摩擦回数100回	2				4
	摩擦回数10回	—	—	—	—	—
	摩擦回数50回	—				—
	摩擦回数100回	0.402				0.224
接着性(N/25mm)	材料破壊	230	—	—	—	235

【0085】

【表2】

		表 1 (つづき)				
組成物の配合	成分名(記号)	材料(略号)	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
(a)	SBC-1		100		100	EBC
	SBC-2					
	SBC-3		100			
(b)	OIL		130	130	130	
(c)	PP		50	50	70	
(d)	PPE		40	40		
(e)	重質炭カル		140			
	カーボンMB		5	3.5	3.5	
(f)	PDMS		5			
(g)	PU		12.5			
	PUコポリマ		12.5			
組成物の物性	物性項目					
硬度		70	60	72	69	
引張強度(MPa)		8.5	4.1	13.7	6.6	
100%モジュラス(MPa)		3.4	2.2	2.9	2.9	
引張伸度(%)		650	400	860	470	
引裂強度(MPa)		40	25	41	31	
圧縮永久歪み(%)		43	82	50	41	
平板の表面光沢		12.6	48.1	11.6	3.7	
平板の傷付き性		5	3	3	1	
耐薬品性(質量率)(%)		—	—	—	32.4	
表面光沢	摩擦回数10回	初期	—	—	5.6	
		試験後			1.3	
	摩擦回数50回	初期			5.6	
		試験後			1.0	
	摩擦回数100回	初期			5.8	
		試験後			0.9	
擦傷後の傷付き具合	摩擦回数10回		—	—	2	
	摩擦回数50回				2	
	摩擦回数100回				2	
擦傷後の表面粗さ Ra(μm)	摩擦回数10回		—	—	—	
	摩擦回数50回				—	
	摩擦回数100回				0.542	
接着性(N/25mm)	材料破壊		—	—	—	99

【0086】

各実施例と比較例3との対比から、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤、(c)オレフィン系樹脂、および(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有する本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、硬度、引張強度、100%モジュラス、引張伸度、引裂強度、圧縮永久歪みおよび表面の傷付き性の力学的特性において、車両用モールディング材として用いられてきたポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物と同等以上の性能を有しており、車両用モールディング材として充分な力学的特性を有している。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来のポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に比べて、傷付き性においても優れている。

【0087】

また、実施例1と比較例3との対比から、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来のポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物と比較して初期の表面光沢において高い値を示しており、本発明により車体との一体感がある車両用モールディング材が得られることがわかる。なお、実施例2においても、初期の表面光沢は、実施例1と同等以上の高い値を示す。さらに、実施例1と比較例3との対比から、ガラス板との接着性においても優れていることがわかる。また、実施例1と比較例3との対比から、耐擦傷性、つまり表面光沢の耐久性能においても優れている。

【0088】

また、各実施例と比較例1との対比から、(a)スチレン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量が10万以上の場合には、引張強度、引張伸度、引裂強度および圧縮永久歪みで充分な性能が得られ、車両用モールディング材としては適している。

【0089】

10

20

30

40

50

また、各実施例と比較例2との対比から、(a)スチレン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量が10万以上で、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が、(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有する場合は、圧縮永久歪みに優れ、車両用モールディング材として適している。

【0090】

また、参考例1, 2, 3と実施例1, 2との対比から、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤、(c)オレフィン系樹脂、および(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有する、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に、(f)ポリオルガノシロキサンを加えた場合は、表面の傷付き性が改善される。

【0091】

また、実施例1, 2と参考例との対比から、(a)スチレン系熱可塑性エラストマー、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤、(c)オレフィン系樹脂、および(d)ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有する、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に、(f)ポリオルガノシロキサン、さらに(g)ポリウレタン系樹脂を加えた場合は、表面の傷付き性が一段と改善される。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いてなるモールディングは、外観・美観を含むモールディングに要求される性能をバランスよく有するので、自動車、列車などの車両のみならず、船舶、遊戯機器などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いたモールディング付きガラス板の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

【0094】

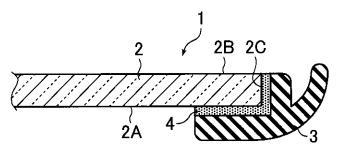
- 1 : 自動車用モールディング付きガラス板
- 2 : ガラス板
- 2 A : ガラス板の裏面
- 2 B : ガラス板の表面
- 2 C : ガラス板の端面
- 3 : モールディング
- 4 : 接着剤層

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 L 83/04 (2006.01)	C 0 8 L 83/04
C 0 8 L 91/00 (2006.01)	C 0 8 L 91/00
C 0 8 K 3/26 (2006.01)	C 0 8 K 3/26
C 0 8 K 3/36 (2006.01)	C 0 8 K 3/36

(56)参考文献 再公表特許第2004/003027 (JP, A1)
再公表特許第2003/074574 (JP, A1)
特表2001-506681 (JP, A)
特開平10-007878 (JP, A)
特開平09-227858 (JP, A)
特開平09-087483 (JP, A)
特開平06-057130 (JP, A)
特開平03-174463 (JP, A)
特開昭62-064853 (JP, A)
特開昭62-048758 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L