

(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
2001年8月2日 (02.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/55256 A1

(51) 国際特許分類⁷:

C08L 23/00, B32B 27/32

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/00400

(22) 国際出願日:

2001年1月22日 (22.01.2001)

(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2000-019974 2000年1月28日 (28.01.2000) JP
特願2000-277768 2000年9月13日 (13.09.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大谷幸介 (OHTANI, Kohsuke) [JP/JP]; 〒299-0241 千葉県袖ヶ浦市代宿98 Chiba (JP). 清水 光 (SHIMIZU, Hikaru) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-1012 Chiba (JP). 池谷孝一 (IKETANI, Kohichi) [JP/JP]; 〒299-0117 千葉県市原市青葉台6-22-5 Chiba (JP).

(74) 代理人: 神野直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CN, DE, KR, US.

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び積層体

(57) Abstract: A resin composition which comprises 100 parts by weight of the following ingredient (A) and 3 to 100 parts by weight of the following ingredient (B); and a layered product which comprises a layer of the resin composition and a polyurethane layer superposed thereon. An epoxy monomer/α-olefin copolymer. A terpene/phenol copolymer.

(57) 要約:

WO 01/55256 A1

下記の成分(A) 100重量部及び下記の成分(B) 3~100重量部を含有する樹脂組成物、並びに該樹脂組成物の層とポリウレタンの層を積層してなる積層体。

(A) エポキシ基含有单量体-α-オレフィン共重合体

(B) テルペン-フェノール共重合体

明細書

樹脂組成物及び積層体

5 技術分野

本発明は樹脂組成物及び積層体に関するものである。更に詳しくは、本発明は成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ることができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体

10 関するものである。

背景技術

たとえば自動車の内装部品には樹脂の積層体が多用されている。通常、該積層体としては、クッション性を発現するためのポリウレタン発泡層に外観を良好とするための表皮層を積層したものが用いられ、該表皮層としては塩化ビニル樹脂が汎用されてきた。ところが、近年の環境保護の観点から、塩化ビニル樹脂が敬遠される傾向が強まり、塩化ビニル樹脂に代る材料が望まれている。該材料として、熱可塑性エラストマーを用いる研究が進められている。ところが、従来の技術によると、熱可塑性エラストマーとポリウレタンとの接着性が不十分であり、

20 強固な積層体を得るためににはプライマー（接着剤）を用いることが必要とされた。

しかしながら、プライマーを用いる技術は、プライマーフィルムのコストアップ、プライマーの塗布工程に伴う工程の煩雑化の他、プライマーに含有される有機溶剤により作業環境が悪化するという問題を有している。

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体に関するものである。

発明の開示

本発明は下記の成分（A）100重量部に対して下記の成分（B）3～100重量部を含有する樹脂組成物に係るものである。

(A) エポキシ基含有单量体- α -オレフィン共重合体

5 (B) テルペン-フェノール共重合体

また、本発明は、上記の樹脂組成物の層（1）とポリウレタンの層（2）を積層してなる積層体（I）、樹脂組成物の層（1）と熱可塑性エラストマーの層（3）を積層してなる積層体（II）、熱可塑性エラストマーの層（3）と樹脂組成物の層（1）とポリウレタンの層（2）を順次積層してなる積層体（III）
10 及び 热可塑性エラストマーの層（3）、樹脂組成物の層（1）、ポリウレタンの層（2）および热可塑性樹脂芯材層（4）を順次積層してなる積層体（IV）に係るものである。

発明を実施するための最良の形態

15 成分（A）としてのエポキシ基含有单量体- α -オレフィン共重合体とは、エポキシ環を有する单量体と α -オレフィンとの共重合体であり、エポキシ環を有する单量体の例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、イタコン酸グリシジルエステル等があげられる。

20 α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等があげられる。

エポキシ環を有する单量体と α -オレフィンとの共重合体はエポキシ環を有する单量体及び α -オレフィンに加えてこれら以外の单量体が共重合されているものも含んでもよい。

25 エポキシ環を有する单量体と α -オレフィン以外の单量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン類、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニ

ルトルエン等のビニル芳香族化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート等のアクリレート類、等をあげることができる。エポキシ環を有する単量体- α -オレフィン共重合体

- 5 はその共重合の組成に特に限定はないが、好ましくは、エポキシ環を有する単量体から誘導される単位が1～50重量%と α -オレフィンから誘導される単位が99～50重量%、及び必要に応じ、エポキシ環を有する単量体と α -オレフィン以外の単量体から誘導される単位を49重量%以下含む（各単位の合計を100重量%とする）。エポキシ環を有する単量体の割合が1重量%未満であると、
- 10 得られる組成物とポリウレタンとの接着性が不十分となる場合があり、50重量%を超えると熱可塑性エラストマーとの積層体において接着性が十分でなくなる場合がある。 α -オレフィンが99重量%を超えると得られる組成物とポリウレタンとの接着性が不十分となる場合があり、50重量%未満であると熱可塑性エラストマーとの積層体において接着性が十分でなくなる場合がある。エポキシ
- 15 環を有する単量体と α -オレフィン以外の単量体が49重量%を超えると得られる組成物とポリウレタンとの接着性が不十分となる場合がある。

成分(B)はテルペン-フェノール共重合体である。テルペンとしてはイソブレン等のヘミテルペン類、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等のモノテルペン類、ロンギフォーレン等のセスキテルペン類、ロジン等のジテルペン類、カロチン、イソプレンゴム、天然ゴム等のポリテルペン等をあげることができる。フェノールとしてはヒドロキシベンゼン、ナフトール、アントロール、クレゾール、チモール等の1価フェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール、ビスフェノールA、ビナフートール、アントラヒドロキノン等の2価フェノール類、ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン等の3価フェノール類をあげることができる。テルペン-フェノール共重合体としては、フェノールの含有量に起因するOH価(テルペン-フェノール共重合体1gをアセチル化してOHと反応したCOOHを中和するのに要するKOHの

mg数) が50～500であるのが好ましい。OH価が50未満であるとポリウレタンとの接着性が不十分となる場合があり、500を超えると熱可塑性エラストマーとの積層体において接着性が十分でなくなる場合がある。

本発明の樹脂組成物においては、成分(A)100重量部に対し、成分(B)5が3～100重量部、好ましくは3～80重量部、より好ましくは5～70重量部用いられる。成分(B)が3重量部未満であるとポリウレタンとの接着性が不十分となり、一方、成分(B)が100重量部を超えると得られる組成物の機械的強度が低下する。

本発明においては、必須成分である成分(A)及び(B)に加えて、下記の成分(C)及び／又は(D)を用いてもよい。

(C) 成分：(A)および(B)以外の水酸基含有共重合体

(D) 成分：(A)および(B)以外のオレフィン系重合体

成分(C)の使用はポリウレタンとの積層体において接着性をより向上させることができる所以好ましい。成分(C)としては、ポリビニルアルコール、 α -オレフィン-ビニルアルコール共重合体等を例示することができる。 α -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン等を例示することができる。

成分(C)の使用量は成分(A)100重量部あたり3～80重量部が好ましく、更に好ましくは5～70重量部である。(C)が3重量部未満であるとポリウレタンとの接着性の向上が不十分となる場合があり、一方、成分(C)が80重量部を超えると得られる組成物の柔軟性が低下する場合がある。

また、成分(D)の使用は熱可塑性エラストマーとの積層体において接着性をより向上させることができるので好ましい。成分(D)としては、成分(A)以外のオレフィン系重合体を例示することができる。オレフィン系重合体としては、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンとエチレン以外の α -オレフィン(好ましくはプロピレン、1-ブテン等)からなる共重合体、エチレンと α -オレフィン以外のエチレンと共に重合可能な单量体からなる共重合体等を例示することができる。 α -オレフィン以外のエチレンと共に

重合可能な単量体として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン類、
5 スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート等のアクリレート類等を例示することができる。

成分(D)の使用量は、成分(A)100重量部あたり5~500重量部が好ましく、更に好ましくは10~300重量部である。成分(D)が5重量部未満であると得られた組成物の層と熱可塑性エラストマー層との接着力の向上が少なく、一方、(D)が500重量部を超えるとポリウレタンとの接着性が不十分となる場合がある。
10

本発明の樹脂組成物は例えば成分(A)及び(B)、並びに必要に応じて成分(C)及び/又は(D)を溶融混練することにより得られる。

本発明の積層体(I)は、本発明の樹脂組成物の層(1)とポリウレタンの層
15 (2)を積層してなる積層体である。積層体(I)を得るには、たとえば、樹脂組成物の層(1)を粉末成形法、押出し成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、射出成形法、真空成形法等の公知の方法によって成形した後、ポリウレタン層成形用一対の雌雄金型の一方に樹脂組成物の層(1)をセットし、ポリウレタンの原料を注入、型締め、発泡、硬化させてポリウレタン発泡層を成形すればよい。

20 本発明の積層体(II)は、本発明の樹脂組成物の層(1)と熱可塑性エラストマーの層(3)を積層してなる積層体である。

熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系、スチレン系、エステル系及びウレタン系等の熱可塑性エラストマーを例示することができる。中でも耐熱性、耐光性等の耐久物性を含め、物性バランスに優れるオレフィン系及びスチレン系
25 熱可塑性エラストマーが好ましい。オレフィン系熱可塑性エラストマーはオレフィン系樹脂とオレフィン系ゴムからなる熱可塑性エラストマーであり、ブレンドタイプ、動的架橋によりゴム部分を架橋した架橋タイプ、及び重合タイプに分類

される。スチレン系熱可塑性エラストマーはスチレン-ブタジエンースチレン、スチレン-イソプレンースチレン等のブロック共重合体、またはこれらの水添物、さらには、これらブロック共重合体またはその水添物とポリオレフィン樹脂とを配合したものが挙げられる。

5 積層体（II）を得るには、たとえば、粉末成形法、押し出し成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、射出成形法、真空成形法等の公知の方法によって成形すればよい。

たとえば、粉末成形法により積層体（II）を得るには、たとえば、粉末スラッシュ成形法、流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法などにより

10 成形すればよい。

粉末成形法により積層体（II）を得るには、該樹脂組成物として、平均粒径 3 0～1 0 0 0 μm の樹脂組成物パウダーを用いる。

平均粒径は、好ましくは 5 0～7 0 0 μm である。平均粒径が過小であると樹脂組成物パウダーの耐ブロッキング性が低下し、一方、平均粒径が過大であると

15 粉末成形する際、樹脂組成物の溶融性が低下する。

樹脂組成物パウダーを得る方法の例として、押出機を用い、溶融混練にて樹脂組成物のペレット得る。次いで、得られた樹脂組成物のペレットを冷却（好ましくは樹脂組成物のガラス転移温度以下に冷却）し、衝撃式粉碎機を用いて樹脂組成物パウダーを得ることができる。

20 得られた樹脂組成物パウダーの耐ブロッキング性をさらに向上させるために樹脂組成物パウダー 1 0 0 重量物に対して、平均粒径が 1 0 μm 以下の微細紛体を 0. 1～1 0 重量部配合することが好ましい。

平均粒径が 1 0 μm 以下の微細紛体としては粉末顔料、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、炭酸カルシウム等を用いることができる。

25 たとえば、粉末スラッシュ成形法は以下に示す第一工程から第九工程からなる方法により行われる。

第一工程：金型の成形面上に、フッ素及び／またはシリコン系離型剤を塗布する工程

第二工程：熱可塑性エラストマー組成物の粉末の溶融温度以上に加熱された金型の成形面上に、熱可塑性エラストマー組成物の粉末を供給する工程

5 第三工程：第二工程の成形面上で熱可塑性エラストマー組成物の粉末を所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融した粉末を互いに融着させる工程

第四工程：第三工程において所定時間経過した後に、融着しなかった熱可塑性エラストマー組成物の粉末を回収する工程

第五工程：熱可塑性エラストマー組成物の粉末が融着した金型の成形面上に本
10 発明の樹脂組成物の粉末を供給する工程

第六工程：第五工程の成形面上で本発明の樹脂組成物の粉末を所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融した粉末を互いに融着させる工程。

第七工程：第六工程において所定時間経過した後に、融着しなかった本発明の樹脂組成物の粉末を回収する工程

15 第八工程：必要に応じて、溶融した熱可塑性エラストマー組成物の粉末、及び本発明の樹脂組成物の粉末がのっている金型をさらに加熱する工程

第九工程：第八工程の後、金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す工程

本粉末スラッシュ成形に用いられる熱可塑性エラストマー組成物としては、特
20 開平5-5050号公報、特開平10-30036号公報等で提案されているものが好ましく用いられる。

本発明の積層体（III）は、熱可塑性エラストマーの層（3）と本発明の樹脂組成物の層（1）とポリウレタンの層（2）を順次積層してなる積層体である。

ここで、「順次積層」とは、積層の工程の時間的順序を示すものではなく、積層体の構造を表したものである（以下、同じ。）。積層体（III）を得るには、たとえば、積層体（II）を粉末成形法、押し出し成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、射出成形法、真空成形法等の公知の方法によって成形した後、ポリウレタン

層成形用一对の雌雄金型の一方に積層体（II）をセットし、ポリウレタンの原料を注入、型締め、発泡、硬化させてポリウレタン発泡層を成形すればよい。

本発明の積層体（IV）は、熱可塑性エラストマーの層（3）と本発明の樹脂組成物の層（1）とポリウレタンの層（2）と熱可塑性樹脂芯材層（4）を順次積層してなる積層体である。積層体（IV）を得るには、たとえば、ポリウレタン層成形用一对の雌雄金型のそれぞれに積層体（II）、及び射出成形等により成形された熱可塑性樹脂芯材層をセットし、ポリウレタンの原料を注入、型締め、発泡、硬化させてポリウレタン発泡層を成形すればよい。

本発明の積層体は、たとえばインストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、ピラー等の自動車内装部品等に最適に使用できる。

実施例

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

15 グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量% のエチレンーグリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体(MFR 340 g / 10 分 (JIS K-7210 (荷重 2.16 kg、温度 190°C)) 70 重量部、テルペン-フェノール共重合体 (ヤスハラケミカル(株)社製、YP-902) 30 重量部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ(株)社製、IRGANOX 1076) 0.1 重量部をラボプラスミル (東洋精機(株)製、型式 65C150) を用いて 190°C、50 rpm の条件で 5 分間混練した後、190°C に加熱されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮を行い 1 mm 厚の成形シートを得た。得られた成形シートをポリウレタン発泡用金型にセットし、ポリウレタンの原料液 (グリセリンのプロピレンオキシド、エチレンオキシド付加物を主体としたポリオール、水、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン等からなる混合物とポリメリック MDI) を 10 秒間高速攪拌機により混合した後、上記のポリウレタン発泡用金型に供給し、型締めした後、発泡、硬化させ

積層体を得た。一昼夜放置後、積層体を50mm幅に切断し、成形シートとポリウレタン発泡層との接着強度の測定を行った。

結果を表1に示す。

実施例2

5 グリシジルメタクリレートの含有量18重量%、酢酸ビニルの含有量1重量%のエチレンーグリジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体(MFR 340g／10分 (JIS K-7210 (荷重2.16kg、温度190℃))) 70重量部、テルペンーフェノール共重合体(ヤスハラケミカル(株)社製、YP-902)10重量部、ポリビニルアルコール((株)クラレ社製、CP-1210)20重量部、酸化防止剤(チバスペシャリティケミカルズ(株)社製、IRGANOX 1076)0.1重量部をラボプラスミル(東洋精機(株)製、型式65C150)を用いて190℃、50rpmの条件で5分間混練した後、190℃に加熱されたプレス成形機により5分間、加熱、圧縮を行い1mm厚の成形シートを得た。以下、実施例1と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表1に示す。

実施例3

グリシジルメタクリレートの含有量18重量%、酢酸ビニルの含有量1重量%のエチレンーグリジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体(MFR 340g／10分 (JIS K-7210 (荷重2.16kg、温度190℃))) 70重量部、テルペンーフェノール共重合体(ヤスハラケミカル(株)社製、YP-902)10重量部、エチレンービニルアルコール共重合体((株)クラレ社製、EP-E105B)20重量部、酸化防止剤(チバスペシャリティケミカルズ(株)社製、IRGANOX 1076)0.1重量部をラボプラスミル(東洋精機(株)製、型式65C150)を用いて190℃、50rpmの条件で5分間混練した後、190℃に加熱されたプレス成形機により5分間、加熱、圧縮を行い1mm厚の成形シートを得た。以下、実施例1と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表1に示す。

実施例 4

グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量%

のエチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体(MFR 340 g

/10 分 (JIS K-7210 (荷重 2. 16 kg、温度 190 °C)) 40

5 重量部、テルペンーフェノール共重合体 (ヤスハラケミカル (株) 社製、YP-
902) 20 重量部、エチレンー酢酸ビニル共重合体 (住友化学工業 (株) 社製、
スミテート HC-10) 40 重量部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ
(株) 社製、IRGANOX 1076) 0. 1 重量部をラボプラストミル (東
洋精機 (株) 製、型式 65C150) を用いて 190 °C、50 rpm の条件で 5
10 分間混練した後、190 °C に加熱されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮
を行い 1 mm 厚の成形シートを得た。以下、実施例 1 と同様にし積層体を得、成
形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量%

15 のエチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体(MFR 340 g

/10 分 (JIS K-7210 (荷重 2. 16 kg、温度 190 °C)) 70

重量部、ポリビニルアルコール ((株) クラレ社製、CP-1210) 30 重量
部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ (株) 社製、IRGANOX 1

076) 0. 1 重量部をラボプラストミル (東洋精機 (株) 製、型式 65C15

20 0) を用いて 190 °C、50 rpm の条件で 5 分間混練した後、190 °C に加熱
されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮を行い 1 mm 厚の成形シートを得
た。以下、実施例 1 と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の
接着強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2

25 グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量%

のエチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体(MFR 340 g

/10 分 (JIS K-7210 (荷重 2. 16 kg、温度 190 °C)) を 1

90 に加熱されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮を行い 1 mm 厚の成形シートを得た。以下、実施例 1 と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 5

5 [樹脂組成物パウダーの製造]

グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量% のエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体 (MFR 340 g / 10 分 (JIS K-7210 (荷重 2.16 kg、温度 190°C))) 80 重量部、テルペン-フェノール共重合体 (ヤスハラケミカル(株)社製、YP-10 902) 20 重量部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ社製、IRGANOX 1076) 0.1 重量部を二軸押出機 ((株)日本製鋼所製、型式 TE-X-30SS-40W-3V) を用いて 110°C にて混練し樹脂組成物を得、ペレタイザーにて裁断しペレットを得た。このペレットを、液体窒素を用いて -100°C に冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、樹脂組成物のパウダーを得た。

15 かくして得た樹脂組成物パウダー 100 重量部とシリカ (デグサ社製、OX-50) 3 重量部、及びアルミナシリカ (水沢化学社製、JC-30) 3 重量部をスーパーミキサー (川田製作所社製、5 L スーパーミキサー) を用いて、室温、1500 rpm で 2 分間混合して、微細粉体が配合された樹脂組成物パウダーを得た。

[熱可塑性エラストマー組成物パウダーの製造]

20 プロピレン-エチレン共重合体樹脂 (エチレン単位含有量 5 重量%、MFR 228 g / 10 分 (JIS K7210 (荷重 2.16 kg、温度 230°C))) 40 重量部、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水添物 (全スチレン単位含有量 15 重量%、水添されたブタジエン単位に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添されたブタジエン単位の割合 80%、水添率 98%、数平均分子量 13 万、MFR 30 g / 10 分 (JIS K7210 (荷重 2.16 kg、温度 230°C))) 45 重量部、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (住友化学社製、SPO V0141、プロピレン単位含有量 27 重量%、MFR

R 1 g／10分 (J I S K 7 2 1 0 (荷重2. 1 6 k g、温度1 9 0 ℃))

12重量部、マイクロクリスチルワックス（日本精蠟社製、H i M i c 1 0 8
0）3重量部、酸化防止剤（チバスペシャリティケミカルズ社製、I R G A N O
X-1 0 7 6）0. 5重量部を二軸押出し機を用いて、1 5 0 ℃にて混練し、熱
5 可塑性エラストマーのペレットを得た。このペレットを液体窒素を用いて、-1
2 0 ℃に冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、熱可塑性エラストマー組成物パ
ウダーを得た。かくして得た熱可塑性エラストマー組成物パウダー1 0 0 重量部
とシリカ（デグサ社製、O X - 5 0 ）1 重量部及びアルミナシリカ（水沢化学社
製、J C - 3 0 ）2 重量部をスーパー ミキサー（川田製作所社製、5 Lスーパー¹⁰
ミキサー）を用いて、室温、1 5 0 0 r p mで2分間混合して、微細紛体が配合
された熱可塑性エラストマー組成物パウダー得た。

[粉末スラッシュ成形法による樹脂組成物の層及び熱可塑性エラストマーの層からなる積層体の製造]

熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、2 6 0 ℃に加熱されたしぶ模様付
15 き金型（3 0 c m角）の成形面上に供給し、5秒間放置した後、余剰のパウダー
を払い落とし、次いで樹脂組成物パウダーを熱可塑性エラストマー組成物のパウ
ダーガ付着した金型面に供給し、1 0 秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落
とし、金型を2 6 0 ℃のオーブン内にて3 0 秒間放置した。その後、熱可塑性エ
ラストマー組成物層及び樹脂組成物層からなるシート状に溶融した金型を冷却し、
20 該金型からシートを脱型することにより、樹脂組成物の層及び熱可塑性エラスト
マーの層からなる積層体を得た。粉末スラッシュ成形法により得られた成形シ
ート厚みは約1 mmであった。

[ポリウレタン発泡層が積層された積層体の製造]

上記粉末スラッシュ成形法により得られた成形シートを樹脂組成物層面がポ
25 リウレタン発泡層と層続きになるようにポリウレタン発泡用金型にセットし、ポ
リウレタンの原料液（グリセリンのプロピレンオキシド、エチレンオキシド付加
物を主体としたポリオール、水、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン

等からなる混合物とポリメリックMD I) を10秒間高速攪拌機により混合した後、上記のポリウレタン発泡用金型に供給し、型締めした後、発泡、硬化させ、熱可塑性エラストマーの層と樹脂組成物の層とポリウレタン発泡層が順次積層された積層体を得た。一昼夜放置後、積層体を25mm幅に切断し、成形シートと
5 ポリウレタン発泡層との接着強度の測定を行った。結果を表2に示す。

実施例6

[樹脂組成物パウダーの製造]

グリシジルメタクリレートの含有量18重量%、酢酸ビニルの含有量1重量%のエチレンーグリジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体(MFR 340g
10 /10分 (JIS K-7210 (荷重2.16kg、温度190℃)) 50重量部、テルペン-フェノール共重合体(ヤスハラケミカル(株)社製、YP-902) 20重量部、ポリビニルアルコール((株)クラレ社製、CP-1210) 20重量部、エチレン-プロピレン共重合体(住友化学工業(株)社製、S
15 PO V0141) 10重量部、酸化防止剤(チバスペシャリティケミカルズ社
製、IRGANOX 1076) 0.1重量部を二軸押出し機((株)日本製鋼所
製、型式TEX-30SS-40W-3V)を用いて180℃にて混練し樹脂組成物を得、ペレタイザーにて裁断しペレットを得た。このペレットを液体窒素を
用いて-100℃に冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、樹脂組成物のパウダ
ーを得た。かくして得た樹脂組成物パウダー100重量部とシリカ(デグサ社製、
20 OX-50) 3重量部、及びアルミナシリカ(水沢化学社製、JC-30) 3重量部をスーパーミキサー(川田製作所製、5Lスーパーミキサー)を用いて、室温、1500rpmで2分間混合して、微細粉体が配合された樹脂組成物パウダ
ー得た。

25 [粉末スラッシュ成形法による成形シート及びポリウレタン発泡層が積層された積層体の製造]

実施例5と同様にして、熱可塑性エラストマーの層と樹脂組成物の層とポリウレタン発泡層が順次積層してなる粉末スラッシュ成形シートを得た。一昼夜放置

後、積層体を25mm幅に切断し、成形シートとポリウレタン発泡層との接着強度の測定を行った。結果を表2に示す。

比較例3

グリシジルメタクリレートの含有量18重量%、酢酸ビニルの含有量1重量%のエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体(MFR 340g／10分(JIS K-7210(荷重2.16kg、温度190℃)))のペレットを、液体窒素を用いて-100℃に冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体のパウダーを得た。

[粉末スラッシュ成形法による成形シート及びポリウレタン発泡層が積層された積層体の製造]

実施例4と同様にして、熱可塑性エラストマーの層と上記にて得られたエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体の層とポリウレタン発泡層が順次積層してなる積層体を得た。一昼夜放置後、積層体を25mm幅に切断し、成形シートとポリウレタン発泡層との接着強度の測定を行った。結果を表3に示す。

比較例4

[熱可塑性エラストマーシートの製造]

熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、260℃に加熱されたしほ模様付き金型(30cm角)の成形面上に供給し、12秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落とし、金型を260℃のオーブン内にて60秒間放置した。その後、熱可塑性エラストマー組成物層からなるシート状に溶融した金型を冷却し、該金型からシートを脱型することにより、熱可塑性エラストマーからなる粉末スラッシュ成形シートを得た。粉末スラッシュ成形法により得られた成形シートの厚みは約1mmであった。得られた熱可塑性エラストマーシートの片面にプライマー(接着剤)(特殊色料工業(株)社製、AD-471)を塗布した。

上記粉末スラッシュ成形法により得られた成形シートをプライマー塗布面がポリウレタン発泡層と層続きになるようにポリウレタン発泡用金型にセットし、

ポリウレタンの原料液（グリセリンのプロピレンオキシド、エチレンオキシド付加物を主体としたポリオール、水、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン等からなる混合物とポリメリックMDI）を10秒間高速攪拌機により混合した後、上記のポリウレタン発泡用金型に供給し、型締めした後、発泡、硬化させ、
5 熱可塑性エラストマーの層とポリウレタン発泡層が積層してなる積層体を得た。

一昼夜放置後、積層体を25mm幅に切断し、成形シートとポリウレタン発泡層との接着強度の測定を行った。結果を表3に示す。

表1

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	比較 例1	比較 例2
エチレン-グリシル- メタクリレート- 酢酸ビニル共重合体	70	70	70	70	100
テルペニーフェノール 共重合体 YP-902	30	10	10		
ポリビニルアルコール CP-1210		20		30	
エチレン-ビニル アルコール共重合体 EP-E105			20		
ポリウレタン接着強度 (g/50mm幅)	1750	275	730	20	10

表2

		実施例5	実施例6
積層体構成	1層目	熱可塑性 エラストマー	熱可塑性 エラストマー
	2層目	E-GMA-VA(80) テルペンフェノール(20)	E-GMA-VA(50) テルペンフェノール(20) PVA (20) エチレーブロビレン共重合体(10)
	3層目	ポリウレタン発泡	ポリウレタン発泡
ポリウレタン 接着強度 (g/25mm 幅)		560	590

表3

		比較例3	比較例4
積層体構成	1層目	熱可塑性 エラストマー	熱可塑性 エラストマー
	2層目	E-GMA-VA(100)	なし (プライマー塗布)
	3層目	ポリウレタン発泡	ポリウレタン発泡
ポリウレタン 接着強度 (g/25mm 幅)		20	360

5

産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明により、成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ることができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体を提供することができる。

10

請求の範囲

1. 下記の成分 (A) 100重量部及び下記成分 (B) 3~100重量部を
5 含有する樹脂組成物。
 - (A) : エポキシ基含有单量体- α -オレフィン共重合体
 - (B) : テルペン-フェノール共重合体
2. 成分 (A) 100重量部に対してさらに下記の成分 (C) 3~80重量
を含有する請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
 - 10 (C) : 成分 (A) 及び (B) 以外の水酸基含有共重合体
 3. 成分 (A) 100重量部に対してさらに下記の成分 (D) 5~500
重量を含有する請求の範囲第1項又は2項記載の樹脂組成物。
 - (D) : 成分 (A) 及び (B) 以外のオレフィン系重合体
 4. 請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の樹脂組成物の平均粒径 30~
15 1000 μm である粉末成形用樹脂組成物パウダー。
 5. 請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の樹脂組成物の層 (1) とポリ
ウレタンの層 (2) を積層してなる積層体 (I)。
 6. 請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の樹脂組成物の層 (1) と熱可
塑性エラストマーの層 (3) を積層してなる積層体 (II)。
 - 20 7. 請求の範囲第6項記載の積層体 (II) が粉末成形法により製造される積
層体の製造方法。
 8. 热可塑性エラストマーの層 (3)、請求の範囲第1~3項のいずれかに
記載の樹脂組成物の層 (1) 及びポリウレタンの層 (2) を順次積層してなる積
層体 (III)。
 - 25 9. 热可塑性エラストマーの層 (3)、請求の範囲第1~3項のいずれかに
記載の樹脂組成物の層 (1)、ポリウレタンの層 (2) 及び热可塑性樹脂芯材層
(4) を順次積層してなる積層体 (IV)。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L23/00, B32B27/32

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)
Int.Cl⁷ C08L23/00, B32B27/32

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-157023, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Entire description (Family: none)	1-9
A	JP, 10-296923, A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Entire description (Family: none)	1-9
A	JP, 8-258202, A (Showa Denko K.K.), 08 October, 1996 (08.10.96), Entire description (Family: none)	1-9
A	EP, 816427, A1 (SOLVAY), 07 January, 1998 (07.01.98), Entire description & JP, 10-139943, A & BE, 1010400, A3	1-9

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 document 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
12 April, 2001 (12.04.01)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2001 (24.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/00400

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.C1⁷ C08L23/00, B32B27/32

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（IPC））

Int.C1⁷ C08L23/00, B32B27/32

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

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）

WPI/L

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 請求の範囲の番号
A	JP, 11-157023, A(積水化学工業株式会社) 15. 6月. 1999(15. 06. 99), 全明細書(ファミリーなし)	1-9
A	JP, 10-296923, A(日本合成化学工業株式会社) 10. 11月. 1998(10. 11. 98), 全明細書(ファミリーなし)	1-9

 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 12.04.01	国際調査報告の発送日 24.04.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 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） 三谷 祥子 印 4 J 9362 電話番号 03-3581-1101 内線 6832

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 請求の範囲の番号
A	JP, 8-258202, A(昭和電工株式会社)8.10月.1996(08.10.96), 全明細書(ファミリーなし)	1-9
A	EP, 816427, A1(SOLVAY)7.1月.1998(07.01.1998), 全明細書 & JP, 10-139943, A & BE, 1010400, A3	1-9