

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-148725

(P2004-148725A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 25/08	B 3 2 B 25/08	4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/16	B 2 9 C 45/16	4 F 2 0 6
B 3 2 B 27/30	B 3 2 B 27/30	B
B 3 2 B 27/32	B 3 2 B 27/32	C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-317853 (P2002-317853)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目3番8号
(22) 出願日	平成14年10月31日 (2002.10.31)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	進 学治 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		Fターム(参考)	4F100 AK03A AK03B AK07B AK12B AK73B AL02B AL05B AL09B BA02 CA02B CA04B JA07B JB16B JK06 4F206 AA03 AA11 AA13F AA46 AA46F AA47 AB07 AG03 JA07 JB12 JB22 JB28 JF05 JL02 JM06

(54) 【発明の名称】 複合成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】成形体表面のベタツキ感がなく、耐油性及び耐傷付き性に優れ、オレフィン系樹脂層とスチレン系TPE層との熱融着性に優れた複合成形体を提供する。

【解決手段】オレフィン系樹脂層とスチレン系熱可塑性エラストマー層とが接合された構造を有する複合成形体であって、該スチレン系熱可塑性エラストマー層が、成分(イ)：重量平均分子量が8.0万～100万であるブロック共重合体であって、下記一般式：A(B-A)_n及び/又は(A-B)_n(式中、Aはビニル芳香族炭化水素重合体ブロック、Bはエラストマー性重合体ブロック)で表されるブロック共重合体及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、成分(ロ)：炭化水素系ゴム用軟化剤、及び成分(ハ)：オレフィン系樹脂を特定組成で含有し、かつ、架橋剤の存在下で動的に熱処理されたスチレン系熱可塑性エラストマー組成物よりなる複合成形体。

【選択図】 なし

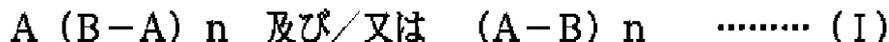
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン系樹脂層とスチレン系熱可塑性エラストマー層とが接合された構造を有する複合成形体であって、該スチレン系熱可塑性エラストマー層が、下記の成分(イ)～(ハ)：

成分(イ) 重量平均分子量が8.0万～100万であるブロック共重合体であって、下記一般式(I)：

【化 1】



10

(式中、Aはビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック(以下「Aブロック」と略記する)、また、Bはエラストマー性重合体ブロック(以下「Bブロック」と略記する)であり、nは1～5の整数である)、

で表されるブロック共重合体及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、

成分(ロ) 炭化水素系ゴム用軟化剤、

成分(ハ) オレフィン系樹脂、

を含有し、成分(イ)と成分(ロ)との配合比(重量)が(イ)/(ロ)=20/80～80/20の範囲であり、成分(イ)及び成分(ロ)の合計量100重量部に対する成分(ハ)の割合が1～300重量部であり、かつ、架橋剤の存在下で動的に熱処理されたスチレン系熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする複合成形体。

20

【請求項 2】

Bブロックが共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックである、請求項1に記載の複合成形体。

【請求項 3】

Aブロックがスチレン重合体ブロックであり、Bブロックがブタジエン重合体ブロック、イソプレン重合体ブロック又はブタジエン・イソプレン重合体ブロックであり、かつ、成分(イ)中のAブロックの割合が10～50重量%である、請求項1又は2に記載の複合成形体。

【請求項 4】

成分(ハ)が、プロピレン系樹脂である、請求項1～3の何れかに記載の複合成形体。

30

【請求項 5】

複合成形体が、射出成形により成形されたものである、請求項1～4の何れかに記載の複合成形体。

【請求項 6】

オレフィン系樹脂を成形し、次いで、得られたオレフィン系樹脂成形体の存在下にスチレン系熱可塑性エラストマーを射出成形することを含む複合成形体の製造方法において、該スチレン系熱可塑性エラストマーが、下記の成分(イ)～(ハ)：

成分(イ) 重量平均分子量が8.0万～100万であるブロック共重合体であって、下記一般式(I)：

40

【化 2】



(式中、Aはビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック(以下「Aブロック」と略記する)、また、Bはエラストマー性重合体ブロック(以下「Bブロック」と略記する)であり、nは1～5の整数である)、

で表されるブロック共重合体及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、

成分(ロ) 炭化水素系ゴム用軟化剤、

成分(ハ) オレフィン系樹脂、

50

を含有し、成分（イ）と成分（ロ）との配合比（重量）が（イ）／（ロ）＝２０／８０～８０／２０の範囲であり、成分（イ）及び成分（ロ）の合計量１００重量部に対する成分（ハ）の割合が１～３００重量部であり、かつ、架橋剤の存在下で動的に熱処理されたスチレン系熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする複合成形体の製造方法。

【請求項 7】

インサート射出成形法、二色射出成形法又はコアバック射出成形法を用いる、請求項 6 に記載の複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合成形体及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、成形体にベタツキ感がなく、耐油性、耐傷付き性に優れ、成形時の離型性が良好で、しかも熱融着性（剥離強度）に優れる、オレフィン系樹脂層とゴム状弾性を有するスチレン系熱可塑性エラストマー層とからなる複合成形体に関する。

10

【0002】

【従来技術】

従来、オレフィン系樹脂層と熱可塑性エラストマー（以下、「TPE」と略記する）層とからなる複合成形体は、TPEとして特許第1762259号明細書（特許文献1参照）に記載されているようにオレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系樹脂とを動的に熱処理し、部分架橋させたオレフィン系熱可塑性エラストマー（以下、単に「オレフィン系TPE」と略記する）が用いられていたり、特許第1861173号明細書（特許文献2参照）に記載されているようにスチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物であるスチレン・エチレンブチレン・スチレン共重合体（以下、単に「SEBS」と略記する）等をベース材料としたスチレン系熱可塑性エラストマー（以下、単に「スチレン系TPE」と略記する）が用いられていた。

20

【0003】

【特許文献 1】

特許第 1 7 6 2 2 5 9 号明細書

【特許文献 2】

特許第 1 8 6 1 1 7 3 号明細書

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記のようなオレフィン系TPEやスチレン系TPEを用いた複合成形体には、成形時の離型性が悪いという問題や成形体に埃が付きやすいという問題、耐油性、耐傷付き性に劣るとい問題、更に熱融着性が必ずしも十分ではないという問題があった。その為、製品形状が制約されたり、また、塗装を必要とする部品においては成形直後に塗装を施す必要などがあった。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の処理をされた特定のスチレン系TPEを用いることにより、成形体表面のベタツキ感がなく、耐油性及び耐傷付き性に優れ、しかもオレフィン系樹脂層とゴム状弾性を有するスチレン系TPE層との熱融着性に優れた複合成形体が得られることを見い出して、本発明を完成するに至った。

40

【0006】

即ち、本発明の要旨は、オレフィン系樹脂層とスチレン系熱可塑性エラストマー層とが接合された構造を有する複合成形体であって、該スチレン系熱可塑性エラストマー層が、下記の成分（イ）～（ハ）：

成分（イ） 重量平均分子量が 8 . 0 万 ~ 1 0 0 万であるブロック共重合体であって、下記一般式（I）：

50

【 0 0 0 7 】

【 化 3 】

A (B - A) n 及び / 又は (A - B) n (I)
 (式中、A はビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック (以下「A ブロック」と略記する)
 、また、B はエラストマー性重合体ブロック (以下「B ブロック」と略記する) であり、
 n は 1 ~ 5 の整数である)、

で表されるブロック共重合体及び / 又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、

成分 (ロ) 炭化水素系ゴム用軟化剤、

成分 (ハ) オレフィン系樹脂、

を含有し、成分 (イ) と成分 (ロ) との配合比 (重量) が (イ) / (ロ) = 2 0 / 8 0 ~
 8 0 / 2 0 の範囲であり、成分 (イ) 及び成分 (ロ) の合計量 1 0 0 重量部に対する成分
 (ハ) の割合が 1 ~ 3 0 0 重量部であり、かつ、架橋剤の存在下で動的に熱処理されたス
 チレン系熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする複合成形体、に存する。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の他の要旨は、オレフィン系樹脂を成形し、次いで、得られたオレフィン系
 樹脂成形体の存在下にスチレン系熱可塑性エラストマーを射出成形することを含む複合成
 形体の製造方法において、該スチレン系熱可塑性エラストマーが、下記の成分 (イ) ~ (
 ハ) :

成分 (イ) 重量平均分子量が 8 . 0 万 ~ 1 0 0 万であるブロック共重合体であって、下
 記一般式 (I) :

【 0 0 0 9 】

【 化 4 】

A (B - A) n 及び / 又は (A - B) n (I)
 (式中、A はビニル芳香族炭化水素の重合体ブロック (以下「A ブロック」と略記する)
 、また、B はエラストマー性重合体ブロック (以下「B ブロック」と略記する) であり、
 n は 1 ~ 5 の整数である)、

で表されるブロック共重合体及び / 又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合
 体、

成分 (ロ) 炭化水素系ゴム用軟化剤、

成分 (ハ) オレフィン系樹脂、

を含有し、成分 (イ) と成分 (ロ) との配合比 (重量) が (イ) / (ロ) = 2 0 / 8 0 ~
 8 0 / 2 0 の範囲であり、成分 (イ) 及び成分 (ロ) の合計量 1 0 0 重量部に対する成分
 (ハ) の割合が 1 ~ 3 0 0 重量部であり、かつ、架橋剤の存在下で動的に熱処理されたス
 チレン系熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする複合成形体の製造方法、
 に存する。

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。

[I] 複合成形体の層構成

(1) スチレン系熱可塑性エラストマー層

(A) スチレン系熱可塑性エラストマー

本発明の複合成形体のスチレン系熱可塑性エラストマー層に用いられる架橋剤の存在下で
 動的に熱処理されたスチレン系熱可塑性エラストマー (スチレン系 T P E) 組成物は、ビ
 ニル芳香族炭化水素 - エラストマー性重合体ブロック共重合体及び / 又はこれを水素添加
 して得られる水添ブロック共重合体と付加的配合材とからなるエラストマー組成物である
 。かかるスチレン系 T P E は、その物性が J I S K 6 2 5 3 による J I S - A 硬度が
 9 8 以下、好ましくは 5 ~ 9 5 、より好ましくは 1 0 ~ 9 0 のものであり、また、J I S
 K 6 2 6 2 による圧縮永久歪 (7 0 、 2 2 時間) が 8 0 % 以下、好ましくは 0 ~ 7
 5 % 、より好ましくは 0 ~ 7 0 % のものが好適である。

10

20

30

40

50

【0011】

上記本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を構成する成分（イ）のビニル芳香族炭化水素-エラストマー性重合体ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックとエラストマー性の重合体ブロックとからなり、そのビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックがハードセグメントを、エラストマー性の重合体ブロックがソフトセグメントをそれぞれ構成している。代表的には、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック-エラストマー性重合体ブロック、又は、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック-エラストマー性重合体ブロック-ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックで表される共重合構造を有し、エラストマー性重合体ブロックの二重結合が部分的に或いは完全に水素添加されていてもよいブロック共重合体であって、一般にスチレン系熱可塑性エラストマーとして知られているものである。

10

【0012】

上記ブロック共重合体におけるビニル芳香族炭化水素としては、例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-、*m*-、及び*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、中でも、スチレンが好ましく、また、エラストマー性重合体ブロックとしては、エラストマー性が発現されれば共役ジエン系でも共役ジエン系以外でもよいが、一般に共役ジエン系が好ましい。この場合の共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられ、中でも、ブタジエン、イソプレン又は、ブタジエン/イソプレンの重量比が2/8~6/4の割合の両者の混合物が好ましい。

20

【0013】

本発明において、ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体としては、ビニル芳香族炭化水素の含有量が10~50重量%であるものが好ましく、15~45重量%であるものがより好ましく、20~40重量%であるものがさらに好ましい。ビニル芳香族炭化水素の含有量が上記範囲未満では、複合成形体として機械的強度、耐熱性が劣る傾向となり、一方、上記範囲を超える場合では、柔軟性、ゴム弾性が劣ると共に、後述する成分（ロ）の炭化水素系ゴム用軟化剤のブリードが生じ易い傾向となる。

【0014】

また、共役ジエンとしてブタジエンのみが用いられている場合、複合成形体としての触感を良好にするためには、共役ジエン重合体ブロックにおける共役ジエンの1,2-結合の割合が20~50%、特に25~45%であるものが好ましい。

30

また、共役ジエン重合体ブロックの二重結合の水素添加率は、30%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは90%以上であるものが好ましい。水素添加率が上記範囲未満では、複合成形体として耐候性、耐熱性が劣る傾向となる。

【0015】

また、本発明におけるブロック共重合体は、重量平均分子量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の分子量として、8.0万~100万の範囲であることが必要であり、10万~50万であるのが好ましく、15万~40万であるのがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲未満では、複合成形体としてゴム弾性、機械的強度が劣り、成形加工性も劣る傾向にある。一方、上記範囲を超える場合には、成形加工性が劣ることとなる。

40

【0016】

本発明に用いるブロック共重合体の製造方法としては、上記の構造及び物性が得られるものである限り、どのような製造方法を用いてもよい。上記ブロック共重合体は、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でブロック重合を行うことによって得ることができる。また、これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、或いは特開昭59-133203号公報及び特開昭60-79005号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下で行うことができる。このようなブロック共重合体の市販品としては、例えば「KRA-TON-G」（クレイトンポリマー

50

社)、「セプトン」(株式会社クラレ)、「タフテック」(旭化成株式会社)等が挙げられる。また、先ずスチレンまたはその誘導体を、次いでエラストマー性ブロックを重合し、これをカップリング剤によりカップリングして得ることもできる。また、ジリチウム化合物を開始剤としてエラストマー性ブロックを重合し、次いで、スチレンまたはその誘導体を逐次重合して得ることもできる。

【0017】

(B)付加的配合材

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物を構成する成分(ロ)の炭化水素系ゴム用軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系等の鉱物油系炭化水素及び、ポリブテン系、ポリブタジエン系等の低分子量重合体等の合成樹脂系炭化水素等が挙げられるが、中で、鉱物油系炭化水素が好ましく、また、重量平均分子量で300~2,000、より好ましくは500~1,500の分子量を有するものが好ましい。

10

【0018】

鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素、及びパラフィン系炭化水素の混合物であり、パラフィン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30~45%のものがナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルと、それぞれ呼ばれている。本発明においては、パラフィン系オイルが特に好ましい。

【0019】

また、ゴム用軟化剤としての上記鉱物油系炭化水素は、40での動粘度が20~800cSt、特には50~600cStであるもの、流動点が-40~0、特には-30~0であるもの、引火点が200~400、特には250~350であるもの、がそれぞれ好ましい。

20

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物を構成する成分(ハ)のオレフィン系樹脂としては、例えばプロピレン系樹脂、エチレン系樹脂、結晶性ポリ-1-ブテン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系共重合体樹脂等を挙げることができる。これらのオレフィン系樹脂の中でも、プロピレン系樹脂が特に好適に用いられ、その具体例としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンを主成分とするプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂、プロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂等が挙げられる。重合様式は、樹脂状物が得られる限りどのような重合様式を採用してもよい。

30

【0020】

上記オレフィン系樹脂のメルトフローレート(JIS K 7210、230、21.2N荷重)は、通常0.05~200g/10分、好ましくは0.1~100g/10分である。メルトフローレートが上記範囲以外のものを用いたときには、積層体の二次加工時における均一延展性が不良となる傾向となる。

また本発明では、本発明の目的を損わない範囲内において、必要に応じて、上記以外の各種樹脂やゴム、及び、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、タルク、マイカ、シリカ、チタニア、炭酸カルシウム、カーボンブラック等の充填剤、並びに、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、分散剤、難燃剤、導電性付与剤、着色剤等を含含有していてもよい。これらは、前記成分(イ)又は前記成分(ロ)又は前記成分(ハ)のいずれかに予め含有させておくか、又は、各成分の均一混合時、溶融混練時或いは動的熱処理時に配合される。

40

【0021】

(C)スチレン系熱可塑性エラストマー組成物の組成

上記スチレン系熱可塑性エラストマー組成物は、前記成分(イ)のビニル芳香族炭化水素-エラストマー性重合体ブロック共重合体、前記成分(ロ)の炭化水素系ゴム用軟化剤、及び前記成分(ハ)のオレフィン系樹脂を含含有してなるが、これら各成分の組成割合は、成分(イ)と成分(ロ)との合計量に対して、前記成分(イ)が20~80重量%、前記

50

成分(ロ)が80~20重量%であり、また、成分(イ)と成分(ロ)との合計量100重量部に対して前記成分(ハ)が1~300重量部である必要がある。好ましくは成分(イ)が25~70重量%、成分(ロ)が75~30重量%であって、成分(ハ)が5~200重量部であり、より好ましくは成分(イ)が30~60重量%、成分(ロ)が70~40重量%であって、成分(ハ)が10~100重量部である。

【0022】

ここで、成分(イ)が上記範囲未満で、成分(ロ)が上記範囲を超える場合には、複合成形体として触感が劣ると共に軟化剤の耐ブリード性が低下することとなり、一方、成分(イ)が上記範囲を超える場合で、成分(ロ)が上記範囲未満では、柔軟性及び射出成形加工性が劣ることとなる。また、成分(ハ)が上記範囲未満では、射出成形加工性が劣ることとなり、一方、上記範囲を超える場合には、柔軟性及びゴム弾性が劣ることとなる。

10

【0023】

(D)動的熱処理

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物は、前記(イ)、(ロ)、及び(ハ)の各成分を含有する組成物であるが、架橋剤の存在下に動的に熱処理されることが必要である。この動的熱処理により、複合成形体のベタツキ感が良好となり、耐熱性、耐油性を向上させることが可能となる。

【0024】

架橋剤は、分子間架橋を生起させる化合物であり、例えば有機過酸化物、硫黄、フェノール系架橋剤、マレイミド系架橋剤、オキシム類、ポリアミン等が挙げられるが、有機過酸化物、フェノール系架橋剤、及びマレイミド系架橋剤が好ましく、有機過酸化物がより好ましい。

20

動的に熱処理するとは、動的状態で熱処理すること、より具体的には熔融状態又は半熔融状態等の流動状態で混練処理することをいう。

【0025】

本発明においては、前記(イ)、(ロ)、及び(ハ)の各成分、及び有機過酸化物等の架橋剤又は必要に応じ更に架橋助剤を、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等の混合装置により均一に混合した後、ミキシングロール、ニーダー、パンバリーミキサー、ブラレンダープラスチックグラフ、一軸又は二軸押出機等の混練装置を用いて熔融混練する。

30

【0026】

本発明における動的熱処理は、有機過酸化物等の架橋剤を、(イ)~(ハ)の各成分の合計量100重量部に対して通常、0.1~3重量部、好ましくは0.1~1重量部、架橋助剤を通常、5重量部以下、好ましくは0.1~3重量部用いて、通常、100~300、好ましくは110~280の温度で、通常、10秒~30分、好ましくは20秒~20分間の時間行う。動的熱処理時の材料の流動状態は、使用する材料の種類や動的熱処理の温度によっても異なり、通常は半熔融状態または熔融状態であるが、特に制限されない。混練に際しては、各成分を一括して混練してもよく、また任意の成分を混練した後、他の成分を添加して混練する多段分割混練法を用いてもよい。

【0027】

上記動的熱処理時に用いられる架橋剤の有機過酸化物としては、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のジアルキルペルオキシド類、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)-3-ヘキシン等のペルオキシエステル類、アセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイル

40

50

ペルオキシド等のジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類等が挙げられる。これらのうち、1分間の半減期温度が140以上のものが好ましく、例えば、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン又は2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、又は、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン等が好ましい。

【0028】

また、動的熱処理時に有機過酸化物等の架橋剤と共に必要に応じて用いられる架橋助剤としては、例えば、硫黄、p-キノンジオキシム、p-ジニトロソベンゼン、1,3-ジフェニルグアニジン、m-フェニレンビスマレイミド等の過酸化物架橋助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート等の多官能ビニル化合物、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

10

【0029】

(2) オレフィン系樹脂層

本発明の複合成形体において上記スチレン系熱可塑性エラストマー層と複合化されるオレフィン系樹脂層に用いられる樹脂としては、JIS K 7203による曲げ弾性率が、通常、300MPa以上、好ましくは400~7,000MPa、より好ましくは500~5,000MPaのオレフィン系樹脂が好適である。

20

【0030】

上記オレフィン系樹脂としては、例えばエチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、ポリ-1-ブテン樹脂等を挙げることができる。

エチレン系樹脂としては、例えばポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体等を挙げることができる。上記ポリエチレンとしては、例えば低密度ポリエチレン(分岐状エチレン重合体)、中密度及び高密度ポリエチレン(直鎖状エチレン重合体)、直鎖状低密度ポリエチレン等を挙げることができる。上記エチレン・ α -オレフィン共重合体としては、例えばエチレン・1-ブテン共重合体、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-1-ペンテン共重合体等が挙げられる。

30

【0031】

また、プロピレン系樹脂としては、例えばプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、又は、プロピレン・エチレンブロック共重合体等を挙げることができる。これらのプロピレン系樹脂は、単独或いは2種以上の混合物であってもよい。

使用するオレフィン系樹脂は、単独で用いてもよく、複数種のオレフィン系樹脂の混合物でもよい。また、オレフィン系樹脂とエチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)、エチレン・ブテン共重合体ゴム(EBM)、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム(EPRM)、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、ポリブタジエン等のエラストマー、タルク、炭酸カルシウム、マイカ等のフィラー、パラフィンオイル等の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、潤滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、分散剤、着色剤、防菌剤、蛍光増白剤等といった各種添加剤等とのコンパウンド物であってもよい。

40

【0032】

(3) 複合成形体

本発明の複合成形体は、上記で説明したオレフィン系樹脂層とスチレン系熱可塑性エラストマー(スチレン系TPE)層とから形成され、両層が接合された構造を有する複合成形体である。

[II] 複合成形体の製造

50

本発明の複合成形体の製造方法は、上記の構造が得られるものである限り制限されず、例えばＴダイラミネート成形法、共押出成形法、ブロー成形法、インサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法等の各種成形法を用いることができる。好ましくは、先ずオレフィン系樹脂を成形し、次いで、得られたオレフィン系樹脂成形体の存在下にスチレン系熱可塑性エラストマーを射出成形する方法が用いられ、その代表的な方法としては、インサート射出成形法、二色射出成形法及びコアバック射出成形法が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

上記の各成形法のうち、インサート射出成形法とは、予め芯材（オレフィン系樹脂）を射出成形し、賦形された成形品を金型内にインサートした後、該成形品と金型との間の空隙に表層材（スチレン系ＴＰＥ）を射出成形する成形方法である。二色射出成形法とは、二台以上の射出成形機を用いて、芯材（オレフィン系樹脂）を射出成形した後に、金型が回転又は移動することにより金型のキャビティーが交換され、それによってできた該成形品と金型との間の空隙に表層材（スチレン系ＴＰＥ）を射出成形する成形方法である。また、コアバック射出成形法とは、１台の射出成形機と１個の金型とを用いて、芯材（オレフィン系樹脂）を射出成形した後に、金型のキャビティー容積を拡大させ、それによってできた該成形品と金型との間の空隙に表層材（スチレン系ＴＰＥ）を射出成形する成形方法である。

10

【 0 0 3 4 】

上記のインサート射出成形法、二色射出成形法又はコアバック射出成形法において、好ましい芯材は、プロピレン系樹脂である。この好ましい芯材は、ＪＩＳＫ 7203による曲げ弾性率が1,000MPa以上、好ましくは1,200~5,000MPa、より好ましくは1,400~4,500MPaのものである。曲げ弾性率が上記範囲未満のものでは、例えば自動車用内装部品に用いる場合に必要とされる剛性、強度等の機械的特性、耐熱性、及び耐久性を満たせない場合がある。更に、この射出成形体における芯材層の平均肉厚は0.5~6mmであることが好ましい。上記範囲を超えるものは芯材層にヒケが発生し、成形品表面の平滑性に劣るものとなり易く、他方、上記範囲未満のものでは、例えば自動車用内装部品に用いる場合に必要とされる剛性、強度等の機械的特性、耐熱性、耐久性を満たせない場合がある。また、芯材の成形法は、通常の射出成形法でもよく、ガスインジェクション成形法でもよい。

20

30

【 0 0 3 5 】

上記オレフィン系樹脂の射出成形の条件としては、通常、100~300、好ましくは150~280の成形温度、及び通常、5~100MPa、好ましくは10~80MPaの射出圧力が用いられる。

また、スチレン系熱可塑性エラストマー表層材層の平均肉厚は1~5mmであることが好ましい。上記範囲を超えるものはソフト感に劣るものとなり易く、他方、上記範囲未満のものは芯材と表層との付着性が悪くなり易い。

【 0 0 3 6 】

上記スチレン系熱可塑性エラストマー表層材層の射出成形条件としては、通常、100~300、好ましくは150~280の成形温度、及び通常、5~100MPa、好ましくは10~80MPaの射出圧力が用いられる。

40

射出成形時に発生する製品の非有効部（バリ）である、金型のランナーやスプール部分に残存した成形材料をリサイクル（再利用）することもできる。具体的には、表層材のみからなるランナー、スプール類等を表層材に、芯材のみ、又は芯材と表層材からなるランナー、スプール類や不良成形品等を芯材にリサイクルして使用することができる。

【 0 0 3 7 】

[I I I] 用途

上記のようにして得られたスチレン系熱可塑性エラストマー層とオレフィン系樹脂層とからなる本発明の複合成形体は、各種工業部品として使用することができる。具体的には、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、

50

ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバックカバー等の自動車内装部品、モール等の自動車外装部品、掃除機バンパー、リモコンスイッチ、OA機器の各種キートップ等の家電部品、水中眼鏡、水中カメラカバー等の水中使用製品、各種カバー部品、密閉性、防水性、防音性、防振性等を目的とした各種パッキン付き工業部品等に使用することができる。

【0038】

【実施例】

次に本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例で用いた各成分につき以下に説明する。

10

[原材料]

(1) スチレン系熱可塑性エラストマー層 [表層材]

<成分(イ)>

(イ-1) スチレンブロック-ブタジエンブロック-スチレンブロックのブロック共重合構造からなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物(スチレン含有量33重量%、水素添加率98%以上、重量平均分子量245,000)。

【0039】

(イ-2) スチレンブロック-ブタジエン/イソプレンブロック-スチレンブロックのブロック共重合構造からなるスチレン-ブタジエン/イソプレンブロック共重合体の水素添加物(スチレン含有量30重量%、水素添加率98%以上、重量平均分子量243,000)。

20

(イ-3) スチレンブロック-ブタジエンブロック-スチレンブロックのブロック共重合構造からなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体の部分水素添加物(スチレン含有量31重量%、水素添加率56%、重量平均分子量100,000)。

【0040】

(イ-4(比較例用)) スチレンブロック-ブタジエンブロック-スチレンブロックのブロック共重合構造からなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物(スチレン含有量29重量%、水素添加率98%以上、重量平均分子量75,000)。

【0041】

<成分(ロ)>

(ロ-1) パラフィン系オイル(重量平均分子量746、40の動粘度382cSt、流動点-15、引火点300、出光興産社製「PW380」)。

30

【0042】

<成分(ハ)>

(ハ-1) プロピレン系重合体(メルトフローレート0.9g/10分)。

<架橋剤>

(POX) 1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン。

<架橋助剤>

(DVB) ジビニルベンゼン

(2) オレフィン系樹脂層 [芯材]

(PP) ポリプロピレン樹脂(日本ポリケム(株)製、「ノバテックPP BC03C」、JIS K 7203による曲げ弾性率が1,470MPa)。

40

【0043】

[評価方法]

実施例及び比較例における各種の評価は、以下に示す試験方法によって行なった。ただし、(1)~(4)の各測定のための試料としては、インラインスクリータイプ射出成形機(東芝機械社製「IS130」)にて、射出圧力50MPa、シリンダ温度220、金型温度40の条件で射出成形して得られたシート(横120mm、縦80mm、肉厚2mm)を使用した。また、(5)~(7)の各測定は、二色射出成形機((株)高橋精機工業所製「KS-2C-680」)を用いて220の温度で成形した300mm×3

50

0 0 m m × 4 m m (芯材層、表層材層共に厚さ 2 m m) の複合射出成形体にて評価した。

【 0 0 4 4 】

(1) J I S - A 硬度

J I S K 6 2 5 3 に準拠して評価した。

(2) ベタツキ性

射出成形した試料表面のベタツキの有無を指触感にて確認する。ベタツキのない場合を、ベタツキのある場合を×と評価した。

【 0 0 4 5 】

(3) 耐傷付き性

東洋精機社製のテーパスクラッチテストを用いて、シート状の熱可塑性エラストマーの表面をタングステンカーバイド製の Cutter で、加重 3 0 0 g にて引っ掻き、目視にて表面を観察し下記の 3 段階で評価した。 10

【 0 0 4 6 】

【表 1】

... 傷付かない

... 殆ど傷付かない

× ... 傷が付く

(4) 耐油性

試料を軽質流動パラフィンに浸し、8 0 で 2 4 時間放置した。浸漬後、サンプルを取り出し、表面に付着したオイルをふき取り、重量を測定した。そして下記式にて重量変化率を求めた。 20

【 0 0 4 7 】

【数 1】

$$W = (W 2 - W 1) * 1 0 0 / W 1$$

W : 重量変化率 (%)

W 1 : 浸漬前の空気中での重量

W 2 : 浸漬後の空気中での重量

(5) 成形加工性

上記複合射出成形体にてショートショットのない場合、及び、著しい外観不良 (フロームマーク) がいない場合に成形加工性を良好とした。 30

【 0 0 4 8 】

(6) 熱融着性

上記複合射出成形体より打ち抜いた幅 1 0 m m の複合射出成形体の短冊状試験片につき、引張速度 1 0 m m / 分で引張試験を行ない、芯材 / 表層材の融着界面の引張伸度を測定し、下記の基準により判定を行なった。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

判定基準 :

: 引張伸度 5 0 %

: 引張伸度 1 0 ~ 5 0 % 未満

× : 引張伸度 0 ~ 1 0 % 未満 40

(7) 剥離強度

上記複合射出成形体より打ち抜いた幅 2 5 m m 、長さ 1 0 0 m m の複合射出成形体の短冊状試験片を用い、表皮材層と芯材層とを 1 8 0 度方向に引張速度 2 0 0 m m / 分で引っ張る引張試験を行ない、表皮材層 / 芯材層の融着界面の剥離強度 (k g / 2 5 m m) を測定した。

【 0 0 5 0 】

[実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2]

表 - 1 に示す配合量 (重量部) にて配合したエラストマー組成物の (イ) ~ (ハ) 成分の合計量 1 0 0 重量部に対して、テトラキス [メチレン - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチ 50

ル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (チバスペシャリティケミカル社製、商品名「イルガノックス1010」) 0.1重量部を添加し、更に表 - 1 に示す量のPOX及びDVBを添加し、圧縮比L/Dが4.1、シリンダー径が44mmの二軸押出機を用いて110~180の温度に設定して熔融混練し、これをダイよりストランド状に押し出し、カッティングして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。このペレットを上記の通り射出成形してシートとし、上記の評価に供した。評価結果を表 - 1 に示す。

【0051】

[比較例3]

ポリプロピレンとエチレン - プロピレン - 非共役ジエン共重合体ゴムのブレンド物の動的架橋処理品であるオレフィン系熱可塑性エラストマー (三菱化学社製「サーモラン3602N」) を用いて同様の評価を行った。評価結果を表 - 1 に示す。

【0052】

【表3】

表-1

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
組成(重量部)	成分(イ-1)	45			40	45		オレフィン系熱可塑性エラストマー
	成分(イ-2)		45					
	成分(イ-3)			45				
	成分(イ-4)					45		
	成分(ロ-1)	55	55	55	60	55	55	
	成分(ハ-1)	25	25	25	25	25	25	
	POX	0.375	0.375	0.375	0.375		0.375	
	DVB	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	
評価	JIS-A硬度	73	74	72	68	72	72	70
	ベタツキ性	○	○	○	○	×	×	×
	耐傷付き性	○	○	△	△	△	△	×
	耐油性	50	48	76	44	57	128	176
	成形加工性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	熱融着性	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度	4.4	4.5	3.9	3.5	2.8	2.2	2.1

【0053】

【発明の効果】

本発明の複合成形体は、成形品にベタツキ感がないので成形時の離型性が良好であり、成形品に埃が付き難く、自由な製品形状に成形することができ、成形直後に塗装を施す必要

もなく、更にオレフィン系樹脂層とスチレン系熱可塑性エラストマー層との熱融着性（剥離強度）に優れ、耐油性、耐傷付き性に優れている。