

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6477343号
(P6477343)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 53/02 (2006.01) CO8L 53/02
CO8L 65/00 (2006.01) CO8L 65/00

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2015-155294 (P2015-155294)	(73) 特許権者	395011665 株式会社オートネットワーク技術研究所 三重県四日市市西末広町1番14号
(22) 出願日	平成27年8月5日(2015.8.5)	(73) 特許権者	000183406 住友電装株式会社 三重県四日市市西末広町1番14号
(65) 公開番号	特開2017-31376 (P2017-31376A)	(73) 特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成29年2月9日(2017.2.9)	(74) 代理人	110000648 特許業務法人あいち国際特許事務所
審査請求日	平成29年11月28日(2017.11.28)	(72) 発明者	濱口 隆彰 三重県四日市市西末広町1番14号 株式 会社オートネットワーク技術研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和カルボン酸により変性されたスチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体100質量部に対して、

テルペンフェノール共重合体15～175質量部を含んでいる、樹脂組成物。

【請求項2】

上記テルペンフェノール共重合体の重量平均分子量は300～1500である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

上記スチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体は、水素添加されて

10

【請求項4】

上記樹脂組成物は、自動車用である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

20

スチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体（以下、「SEBS共重合体」という。）は、自動車用部品や工業用品等の幅広い用途に使用されている。SEBS共重合体は、その用途に応じて、充填剤や、可塑剤、軟化剤等の添加剤が混合されることがある（例えば、特許文献1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2014-31454号公報

【特許文献2】特開2012-17392号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、例えば自動車のエンジンルーム内等の高温環境下においてSEBS共重合体を含む樹脂組成物を使用することが検討されている。高温環境下において使用する樹脂組成物は、高い強度を維持するため、汎用品に比べて軟化温度を高くする必要がある。しかし、SEBS共重合体は、ポリマー鎖中にゴム中間ブロックを含んでいるため、軟化温度が低い。それ故、SEBS共重合体を含む樹脂組成物を高温環境下において使用するためには、SEBS共重合体そのものよりも軟化温度を高くする必要がある。

【0005】

一般に、樹脂組成物の軟化温度を高くする方法としては、シリカ、炭酸カルシウム及びガラスフィラー等の無機フィラーや粘着付与剤を添加する方法が用いられている。しかし、SEBS共重合体と無機フィラー等を含む樹脂組成物は、軟化温度を高くすることができる一方で、伸びが低下するという問題がある。そのため、SEBS共重合体を含む従来の樹脂組成物は、高い伸びを有することが要求される、自動車用部品等の用途に適用することが困難である。

20

【0006】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、優れた伸び特性と高い軟化温度を両立することができる樹脂組成物を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明の一態様は、不飽和カルボン酸により変性されたスチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体（SEBS共重合体）100質量部に対して、

テルペンフェノール共重合体15～175質量部を含んでいる、樹脂組成物にある。

【発明の効果】

【0008】

上記樹脂組成物は、SEBS共重合体100質量部に対して、上記特定の範囲のテルペンフェノール共重合体を含んでいる。これにより、上記樹脂組成物は、SEBS共重合体に無機フィラー等を添加した従来の樹脂組成物よりも伸びの低下を抑制しつつ、軟化温度をより高くすることができる。

【0009】

40

このように、上記樹脂組成物は、優れた伸び特性と高い軟化温度を容易に両立することができるため、例えば、自動車のエンジンルーム内等の高温環境下において使用される樹脂部品や、電線の絶縁被覆等に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

上記樹脂組成物において、テルペンフェノール共重合体としては、テルペンとフェノールとの2元系共重合体や、テルペン由来の構造単位及びフェノール由来の構造単位を必須に含む3元系以上の多元系共重合体を使用することができる。また、これらの共重合体は、水素添加や官能基変性がされていてもよい。

【0011】

50

テルペンフェノール共重合体の含有量は、S E B S 共重合体 1 0 0 質量部に対して 1 5 ~ 1 7 5 質量部である。テルペンフェノール共重合体の含有量を上記特定の範囲とすることにより、上記樹脂組成物の伸びの低下を抑制しつつ軟化温度を向上させることができる。

【0 0 1 2】

テルペンフェノール共重合体の含有量が 1 5 質量部未満の場合には、上記樹脂組成物の軟化温度が S E B S 共重合体そのものの軟化温度に比べて低下する。それ故、上記樹脂組成物の軟化温度を向上させる観点から、テルペンフェノール共重合体の含有量は 1 5 質量部以上とする。同様の観点から、テルペンフェノール共重合体の含有量を 2 0 質量部以上とすることが好ましく、2 5 質量部以上とすることがより好ましく、3 0 質量部以上とすることが更に好ましく、4 0 質量部以上とすることが特に好ましい。

10

【0 0 1 3】

一方、テルペンフェノール共重合体の含有量が 1 7 5 質量部を超える場合には、伸びが過度に低下する。それ故、上記樹脂組成物の伸びの低下を抑制する観点から、テルペンフェノール共重合体の含有量を 1 7 5 質量部以下とする。同様の観点から、テルペンフェノール共重合体の含有量を 1 5 5 質量部以下とすることが好ましく、1 5 0 質量部以下とすることがより好ましく、1 3 0 質量部以下とすることが更に好ましく、1 1 0 質量部以下とすることが特に好ましい。

【0 0 1 4】

テルペンフェノール共重合体の重量平均分子量は 3 0 0 ~ 1 5 0 0 であることが好ましい。この場合には、上記樹脂組成物の伸びの低下を抑制する効果及び軟化温度を向上させる効果をより高めることができる。

20

【0 0 1 5】

S E B S 共重合体は、水素添加されていてもよい。この場合には、上記樹脂組成物の伸びをより向上させることができる。

【0 0 1 6】

S E B S 共重合体は、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸により変性されている。そのため、上記樹脂組成物に接着性を付与することができ、上記樹脂組成物を接着剤としても使用することができる。

【0 0 1 7】

S E B S 共重合体と無機フィラー等を含む従来の樹脂組成物は、無機フィラー等の含有量が増えると接着強さが低下するという問題がある。これに対し、上記樹脂組成物は、無機フィラー等と比べて、テルペンフェノール共重合体の含有量を増やした際の接着強さの低下が起りにくい。また、テルペンフェノール共重合体を S E B S 共重合体に混合することにより、上述したように上記樹脂組成物の軟化温度を向上させることができる。それ故、例えば自動車のエンジンルーム内等の高温環境下において使用される接着剤として上記樹脂組成物を好適に用いることができる。

30

【0 0 1 8】

上記樹脂組成物を接着剤として使用する場合には、テルペンフェノール共重合体の含有量を 5 0 質量部以上とすることが好ましい。この場合には、上記樹脂組成物の接着強さを S E B S 共重合体そのものよりも向上させることができる。

40

【0 0 1 9】

また、上記樹脂組成物は、上述した作用効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、熱安定剤、充填剤、着色剤等の、樹脂に通常用いられる添加剤を含んでいても良い。

【実施例】

【0 0 2 0】

上記樹脂組成物の実施例について、以下に説明する。本例においては、以下に示す樹脂を混合し、S E B S 共重合体とテルペンフェノール共重合体とを含む樹脂組成物（供試材 1 ~ 7、表 1 参照）を作製した。また、供試材 1 ~ 7 との比較のため、S E B S 共重合体

50

そのもの（供試材 8、表 2 参照）及び S E B S 共重合体と芳香族変性テルペン樹脂水素化物とを混合してなる樹脂組成物（供試材 9～11、表 2 参照）を作製した。そして、これらの供試材について、伸び、軟化温度及び引張せん断接着強さの測定を行った。

【0021】

本例において用いた樹脂は、以下の通りである。

- ・ S E B S 共重合体 F G 1 9 2 4 G T（クレイトンポリマー社製）
- ・ テルペンフェノール共重合体 Y S ポリスター T 1 6 0（ヤスハラケミカル株式会社製）
- ・ 芳香族変性テルペン樹脂水素化物 クリアロン（登録商標）M 1 2 5（ヤスハラケミカル株式会社製）

10

【0022】

なお、S E B S 共重合体（F G 1 9 2 4 G T）は、ポリマー鎖中のゴム中間ブロックが水素添加されており、かつ、ゴム中間ブロックが無水マレイン酸により変性されている。また、テルペンフェノール共重合体（Y S ポリスター T 1 6 0）の重量平均分子量は 7 0 0 である。

【0023】

<伸び測定>

トルエン中に表 1 及び表 2 に示す割合となるように各樹脂を溶解させ、混合した。この溶液をポリテトラフルオロエチレンシート上にキャストした後、トルエンを乾燥させて厚さ 0.1～0.4 mm のフィルムを作製した。このフィルムを J I S K 6 2 5 1 に規定されるダンベル状 3 号形の打ち抜き刃で打ち抜き、試験片を採取した。引張試験機（株式会社島津製作所製「オートグラフ（登録商標）A G - A」）を用いて試験片の切断時伸びを測定した。なお、伸び測定における試験条件は、初期の標線間距離 2 0 mm、引張速度 1 0 0 mm / 分とし、試験温度は室温とした。

20

【0024】

<軟化温度測定>

上記のフィルムから長形状の試験片を採取し、動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製「DMA 2 9 8 0」）を用いて粘弾性測定を行った。本例の供試材における貯蔵弾性率 E' の値は、温度が上昇するにつれて測定開始時の値から緩やかに低下した。また、 E' の値は、軟化温度の近傍において急激に低下した。この結果に基づき、 E' の値が 1 M P a に到達した温度を軟化温度とした。なお、粘弾性測定は、測定開始温度 - 5 0 °C、測定終了温度 2 0 0 °C、昇温速度 1 0 °C / 分の条件で行った。

30

【0025】

<引張せん断接着強さ測定>

J I S K 6 8 5 0 に準じた方法により、引張せん断接着強さを測定した。試験片の作製は、具体的には以下のように行った。予め、架橋ポリエチレン樹脂からなる長形状の第 1 被着材と、コネクタ材料からなる長形状の第 2 被着材とを準備した。トルエン中に表 1 及び表 2 に示す割合となるように各樹脂を溶解させ、混合した。この溶液を第 1 被着材の長手方向の端部に塗布し、溶液が塗布された部分に第 2 被着材の長手方向の端部を貼り合わせた。その後、トルエンを乾燥させて試験片を作製した。

40

【0026】

引張試験機（株式会社島津製作所製「オートグラフ A G - A」）を用いて試験片の引張せん断接着強さを測定した。なお、引張せん断接着強さ測定における試験条件は、引張速度 1 0 0 mm / 分とし、試験温度は室温とした。

【0027】

各試験の結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0028】

【表 1】

(表1)

		供試材1	供試材2	供試材3	供試材4	供試材5	供試材6	供試材7
SEBS共重合体	質量部	100	100	100	100	100	100	100
テルペンフェノール共重合体	質量部	2.5	10	25	50	100	150	200
伸び	%	850	850	850	850	840	630	—
軟化温度	°C	121	137	165	168	194	182	160
引張せん断接着強さ	kPa	980	1100	1100	1220	1250	960	—

10

【0029】

【表 2】

(表2)

		供試材8	供試材9	供試材10	供試材11
SEBS共重合体	質量部	100	100	100	100
芳香族変性テルペン樹脂水素化物	質量部	0	2.5	10	100
伸び	%	1000	820	200	5
軟化温度	°C	144	125	125	125
引張せん断接着強さ	kPa	1100	980	750	410

20

【0030】

表1及び表2より知られるように、テルペンフェノール共重合体の含有量が上記特定の範囲内である供試材3～6は、SEBS共重合体そのものからなる供試材8に比べて軟化温度を高くすることができた。また、供試材3～6は、テルペンフェノール共重合体以外の樹脂を含む供試材9～11に比べて、伸び及び引張せん断接着強さの低下を抑制しつつ軟化温度を高くすることができた。

【0031】

これらの結果から、供試材3～6は、高温環境下においても優れたせん断接着強さを有することが理解できる。それ故、供試材3～6は、高温環境下において使用される接着剤として好適である。

30

【0032】

また、テルペンフェノール共重合体の含有量が25～100質量部である供試材3～5は、SEBS共重合体そのものからなる供試材8よりも引張せん断接着強さを向上させることができた。

【0033】

供試材1及び2は、テルペンフェノール共重合体の含有量が上記特定の範囲よりも少なかったため、供試材8よりも軟化温度が低かった。また、供試材7は、テルペンフェノール共重合体の含有量が上記特定の範囲よりも多かったため、伸び測定及び引張せん断接着強さ測定のための試験片を作製することができなかった。

40

【0034】

SEBS共重合体とテルペンフェノール共重合体とを含む樹脂組成物が上記の作用効果を奏するメカニズムについては、現時点では完全には解明されていない。現時点で考えられるメカニズムの一例は、以下の通りである。

【0035】

SEBS共重合体は、比較的剛性の高いスチレンブロックと、比較的弾性の高いエチレン／ブタジエンブロック（ゴム中間ブロック）とを有しており、スチレンブロック同士が凝集することにより三次元網目状の構造を形成している。テルペンフェノール共重合体は、SEBS共重合体と混合された状態において、スチレンブロックの凝集相に取り込まれ易いと考えられる。これにより、テルペンフェノール共重合体が凝集相を補強する効果を

50

奏するため、軟化温度及び引張せん断接着強さを向上させることができると考えられる。

【0036】

一方、芳香族変性テルペン樹脂は、エチレン／ブタジエンブロックが豊富な相に取り込まれ易いと考えられる。その結果、エチレン／ブタジエンブロックによるゴム弾性の発現を阻害し、ひいては樹脂組成物の伸びを低下させると考えられる。

【0037】

なお、上記の実施例においては、マレイン酸により変性されたSEBS共重合体とテルペンフェノール共重合体とを含む樹脂組成物の例を示したが、上記樹脂組成物は、マレイン酸により変性されていないSEBS共重合体を用いても、伸びの低下を抑制しつつ、軟化温度を高くするという作用効果を奏することができる。そのため、上記の実施例から、上記樹脂組成物が、例えばグロメットや電線保護用チューブ、電線の絶縁被覆等の自動車用部品の素材としても好適であることを容易に理解することができる。

10

以下に樹脂組成物の参考形態を示す。

[項1]

スチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体100質量部に対して、テルペンフェノール共重合体15～175質量部を含んでいる、樹脂組成物。

[項2]

上記テルペンフェノール共重合体の重量平均分子量は300～1500である、項1に記載の樹脂組成物。

20

[項3]

上記スチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体は、水素添加されている、項1または項2に記載の樹脂組成物。

[項4]

上記スチレンーエチレン／ブタジエンスチレンブロック共重合体は、不飽和カルボン酸により変性されている、項1～項3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[項5]

上記樹脂組成物は、自動車用である、項1～項4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

フロントページの続き

審査官 佐藤 のぞみ

- (56)参考文献 特開平01-188550 (JP, A)
特開2008-127473 (JP, A)
国際公開第2016/057452 (WO, A1)
中国特許出願公開第101381503 (CN, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/16