

(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
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137221 A1

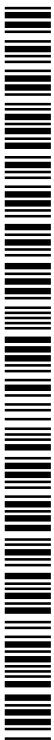
- (51) 国際特許分類:
C08L 53/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056459
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-048342 2014 年 3 月 12 日(12.03.2014) JP
- (71) 出願人: クラレプラスチック株式会社(KUR-
ARAY PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308611 大
阪府大阪市北区角田町 8-1 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 三輪 伸浩(MIWA, Nobuhiro); 〒5032122
岐阜県不破郡垂井町表佐 4 3 3 0 番地 クラレ
プラスチック株式会社内 Gifu (JP). 高山 治幸
(TAKAYAMA, Haruyuki); 〒5032122 岐阜県不破郡
垂井町表佐 4 3 3 0 番地 クラレプラスチッ
ク株式会社内 Gifu (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, BN, 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,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2015/137221 A1

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION AND COMPOSITE MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性重合体組成物および複合成形体

(57) Abstract: [Problem] To provide: a thermoplastic polymer composition having exceptional flexibility, adhesiveness, solvent sol-
ubility, and compression set properties; and a composite molded article. [Solution] A thermoplastic polymer composition character-
ized in having, as a main component, a multiblock copolymer comprising ethylene and a C3-C20 α -olefin, and further characterized
in containing 1-120 parts by mass of a reactor-type soft polypropylene resin per 100 parts by mass of an olefinic thermoplastic elast-
omer that has a melting point of 110°C or higher as measured by differential scanning calorimetry.

(57) 要約: 【課題】 柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪みに優れる熱可塑性重合体組成物および
複合成形体を提供する。【解決手段】 エチレンと炭素数 3~20 の α -オレフィンからなるマルチブ
ロック共重合体を主体とし、かつ示差走査熱量計により測定された融点が 110°C 以上であるオレフィン
系熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂 1 質量部~12
0 質量部を含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物。

明 細 書

発明の名称：熱可塑性重合体組成物および複合成形体

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性重合体組成物および複合成形体に関し、詳しくは、柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性に優れる熱可塑性重合体組成物および複合成形体に関するものである。

背景技術

[0002] 熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、柔軟性、成形性などの物性に優れ、低比重であり、またリサイクル性にも優れることから、近年、環境汚染などの問題とも相俟って、加硫ゴムやポリ塩化ビニルの代替として、自動車部品、工業用品、雑貨、スポーツ用途などの広範囲の分野において使用されるようになってきている。

熱可塑性エラストマーの中でも、エチレンを主体とするブロック共重合タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性、耐熱性、耐熱圧縮永久歪み、リサイクル性などに優れる点から広く使用されている。その中で、安全性が高く安価で成形性に優れるポリプロピレン系樹脂に柔軟性とグリップ感を付与させるため、オレフィン系熱可塑性エラストマーにはポリプロピレン系樹脂との熱成形による熱融着性が必要とされる。

エチレンを主体とするブロック共重合体タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマーに関して、特許文献1や特許文献2に記載されている組成物が提案されている。しかしながら、特許文献1や2に記載された組成物からなる成形体は、柔軟性と耐熱性との両立が困難である問題を有していて十分に満足できるものではなく、特にポリプロピレン系樹脂との接着特性が劣る問題があり、複合成形体の耐剥離特性の向上の点で課題を有していた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-150499号公報

特許文献2：特開2010-126655号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性に優れる熱可塑性重合体組成物および複合成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 上記の目的を達成した本発明は、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなるマルチブロック共重合体を主体とし、示差走査熱量計により測定された融点（以下、DSC融点と称する場合がある。）が110℃以上であるオレフィン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂1質量部～120質量部を含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物である。

また本発明の好ましい形態の1つとして、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が20～400MPaである熱可塑性重合体組成物も包含する。

さらに本発明の好ましい形態の1つとして、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂がメタロセン系触媒を用いて重合された軟質ポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする熱可塑性重合体組成物も包含する。

加えて本発明は、前記熱可塑性重合体組成物から形成される弾性層と、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂層とから形成される複合成形体であって、前記弾性層と前記樹脂層との接合部が熱融着により接合されている複合成形体も包含する。

発明の効果

- [0006] 本発明の熱可塑性重合体組成物および複合成形体は、良好な柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性を示す。

発明を実施するための形態

- [0007] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、オレフィン系熱可塑性エラストマーと

リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂とを含有することを特徴とする。

[0008] <オレフィン系熱可塑性エラストマー>

本発明の熱可塑性重合体組成物を構成するオレフィン系熱可塑性エラストマーは、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなるマルチブロック共重合体が主体となる。

[0009] マルチブロック共重合体は、第1のオレフィン重合触媒(a)と、同等の重合条件下で触媒(a)によって調製されるポリマーとは化学的性質又は物理的性質が異なるポリマーを調製可能な第2のオレフィン重合触媒(b)と、重合条件下で、組成物中に含まれる触媒の少なくとも2つの活性触媒部位を行き来することが可能な鎖シャットリング剤(c)を組み合わせ、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとが重合されることで得られる。

[0010] 前記炭素数3～20の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどの直鎖状 α -オレフィン、4-メチル1-ペンテン、4-メチル1-ヘキセン、4,4-ジメチル1-ペンテンなどの分岐状 α -オレフィンなどが挙げられるが、これらの中でプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどの直鎖状 α -オレフィンが好ましく、中でも1-オクテンがより好ましい。これらの α -オレフィンは1種でもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0011] マルチブロック共重合体は、エチレンブロックをA、 α -オレフィンブロックをBとした場合、A-Bのジブロックであってもよく、A-B-Aのトリブロックであってもよく、 $(A-B)_n$ ($n \geq 2$) もしくは $(A-B-A)_n$ ($n \geq 2$) のマルチブロックであってもよいが、マルチブロックであることが、耐熱性の観点より好ましい。

[0012] マルチブロック共重合体のセグメントの構成数(いわゆるブロック数)としては、2以上であることが重要であり、耐熱性の点から3以上であることが好ましい。

[0013] 得られるマルチブロック共重合体は、前記マルチブロック共重合体の重量

平均分子量を数平均分子量で割った値で示した分子量分布 (M_w/M_n) では 1.0 以上 3.0 未満が好ましい。分子量分布が 3.0 以上であると、溶剤溶出性が悪化するとともに、接着性にも劣る。

[0014] 本発明の熱可塑性重合体組成物を構成するオレフィン系熱可塑性エラストマーはエチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンからなるマルチブロック共重合体を主体とすることが重要であるが、オレフィン系熱可塑性エラストマー中におけるマルチブロック共重合体の割合は 55 質量%以上であることが柔軟性、溶剤溶出性の点から好ましく、75 質量%以上であることがより好ましく、90 質量%以上であることが更に好ましい。

[0015] 上記質量割合を超えない範囲で、前記マルチブロック共重合体以外の物質がオレフィン系熱可塑性エラストマーとして含有されていてもよい。具体的には、スチレン系熱可塑性エラストマー等が本発明の熱可塑性重合体組成物および複合成形体の特徴が阻害されない範囲で含有されていてもよい。

[0016] 本発明におけるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、示差走査熱量計により測定された融点（以下、DSC 融点と記載する場合もある。）が 110℃以上であることが、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性を確保する上で重要である。DSC 融点が 110℃未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性が劣る。またオレフィン系熱可塑性エラストマーの DSC 融点は 130℃以下であることが好ましい。130℃を超えると成形性の点で好ましくない。

[0017] なお、DSC 融点は、示差走査熱量計を用いて、下記の条件により測定し得られた吸熱ピークトップ時の温度を融点とすることにより求めることができる。

融点測定用サンプルの質量 : 10 mg

融点測定時の示差走査熱量計の昇温速度 : 10℃/分

測定温度の範囲 : 室温から 200℃

[0018] 本発明におけるオレフィン系熱可塑性エラストマーは上記の構成を満足している限りでは、市販品を使用しても良い。具体例としては、ザ・ダウ・ケ

ミカル・カンパニー社製の商品名「INFUSE（インフューズ）」（登録商標）シリーズ等が挙げられる。

[0019] <リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂>

本発明の熱可塑性重合体組成物は、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂を含有することが重要である。

ここでリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂とは、プロピレン系モノマーを重合してポリプロピレン系重合体を得た後、ポリプロピレン系重合体にさらにゴム部を多段階重合することで、重合後もポリプロピレン系重合体の部分とゴム部との両方を有する軟質ポリプロピレン系樹脂である。

[0020] 本発明におけるリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂のポリプロピレン系重合体の部分については、ポリプロピレンを主体とした重合体であれば、プロピレンのみからなる重合体であってもよく、プロピレンと他のポリオレフィンとのランダム共重合体であってもよい。その中でもプロピレンのみからなる重合体、またはプロピレンとエチレンとからなるランダム共重合体であることが、接着性、溶剤溶出性の点から好ましい。

[0021] 本発明におけるリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂のゴム部分については、得られる熱可塑性重合体組成物が本願の所望の目的を満足する限りにおいては限定されるものではないが、耐熱性と柔軟性とを両立する観点から、エチレン重合体またはエチレン-プロピレン共重合体からなることが好ましい。

[0022] 軟質ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、（１）少量の α -オレフィンを共重合する方法、（２）ゴム成分を機械的にブレンドする方法、（３）プロピレンを主成分とする重合を第一段階で行い、プロピレンとプロピレン以外のエチレン及び／又は α -オレフィンを共重合させる、リアクタータイプの方法などが一般的に知られている。（１）の方法は、柔軟性に劣り、（２）の方法は、単純ブレンドであり、ゴム部分の分散性が悪く、溶剤溶出性に劣る。（３）のリアクタータイプの重合方法で得られたリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂は耐熱性や溶剤溶出性に優れることから、本発

明の熱可塑性重合体組成物がリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂を一成分として含有することは重要である。

[0023] リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の重合方法としては、第一および第二の工程を用いて重合が行われることが好ましい。すなわち、触媒を用いて第一工程で結晶性ポリプロピレンを重合した後、同じく触媒を用いて第二工程で結晶性ポリプロピレンにゴム部を重合することが柔軟性、溶剤溶出性の点で好ましい。

[0024] リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の重合時に前記第1工程および第2工程に使用する触媒は、チーグラナッタ触媒およびメタロセン触媒が好ましく挙げられ、その中でもメタロセン触媒がより好ましい。チーグラナッタ触媒系では、分子量分布が広く、低結晶、低分子量成分を多く生成することでべたつきが発生し、溶剤溶出性が悪化する。メタロセン触媒としては、例えば、メタロセン化合物とアルミノキサンとを含むメタロセン均一混合触媒、微粒子状の担体上にメタロセン化合物が担持されたメタロセン担持型触媒等が挙げられる。

[0025] リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の重合方法は、溶媒重合プロセス、バルク重合プロセス、気相重合プロセスが挙げられ、製造コスト、品質の面から気相重合プロセスが好ましい。

[0026] 多段階で重合を行う連続重合法においては、反応槽内の滞留時間に分布があるため、生成ポリマーの不均一性が発現し、溶融混練時の分散不良を起こし、成形体にフィッシュアイと呼ばれる異物を発生させる。上記の不具合を改良させるために、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の重合時には、循環型反応機を使用することが好ましく、その中でも、横型多室攪拌気相重合反応器を使用することが好ましい。

[0027] 本発明におけるリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率は、20MPa～400MPaの範囲内にあることが好ましい。より好ましくは100MPa～300MPaである。曲げ弾性率が400MPaを超えると、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性が劣り好ましくなく、20MPa

未満であると、耐熱性が劣るため好ましくない。

[0028] リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量を数平均分子量で割った値で示した分子量分布 (M_w/M_n) では 1.0 以上 8.0 未満が好ましく、1.0 以上 3.5 未満であることが耐熱性の点から最も好ましい。分子量分布が 8.0 以上であると、柔軟性、耐熱性、溶剤溶出性が悪化する。

[0029] 本発明の熱可塑性重合体組成物においては、前記の成分以外の任意成分として、必要に応じ、当該組成物の特性を損なわない範囲で、架橋剤、架橋助剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑材、着色剤、抗菌剤、発泡剤等を適宜含有させることができる。

[0030] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、エチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンからなるマルチブロック共重合体を主体とし、DSC 融点が 110℃ 以上であるオレフィン系熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂が 1～120 質量部であることが重要である。上記範囲内であることにより、柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性のバランスの取れた熱可塑性重合体組成物を得ることが可能となる。10 質量部～100 質量部であることがより好ましく、10～80 質量部であることがさらに好ましい。

[0031] 本発明により得られる熱可塑性重合体組成物のタイプ A 硬度については、50～85 の範囲内にあることが好ましい。より好ましくは 50～80 の範囲内である。タイプ A 硬度が 85 を超える場合は得られる熱可塑性重合体組成物が硬くなり、柔軟性の寄与が少ない。逆に 50 を下回る場合には、耐熱性及び溶剤溶出性が劣るため好ましくない。

[0032] 一方、食品用途に本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられる場合では、油脂、脂肪性食品の使用に耐えうるため、 n -ヘプタン、 n -ヘキサンなどによる溶剤溶出量が低いことが非常に好ましい。挙げられる規格として、例えば厚生労働省告示 201 号に記載により、 n -ヘプタンの溶出試験で 150 ppm 以下（使用温度が 100℃ 以下のもの）であることが非常に好まし

い。

[0033] <複合成形体>

また、本発明の熱可塑性重合体組成物が接着性に優れる特徴を生かして、本発明の熱可塑性重合体組成物を弾性層とし、別の樹脂からなる樹脂層とを成形してなる複合成形体を形成して、熱可塑性樹脂組成物に別の樹脂が有する特徴を付与することも可能である。

[0034] 本発明の複合成形体の樹脂層を構成する樹脂としては、熱可塑性重合体組成物の効用を妨げない範囲においては限定されるものではないが、弾性層と樹脂層との接合性や親和性などを考慮すると、ポリオレフィン系樹脂やポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂などが好ましく用いられ、その中でもポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等に代表されるポリオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。そしてポリオレフィン系樹脂の中ではポリプロピレン系樹脂が剛性が高く、かつ軽量性に優れる点で好ましく用いられ、ポリプロピレン系樹脂の中でもホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、これらの無水マレイン酸変性物などが更に好ましく用いられる。最も好ましくは、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンである。

[0035] <熱可塑性重合体組成物の調製>

本発明の熱可塑性重合体組成物を調製する方法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物や熱可塑性エラストマー組成物の調製に用いられている方法を採用することができる。具体的には単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロール、各種ニーダー等の溶融混練機を用い、オレフィン系熱可塑性エラストマーとリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂、及び必要に応じて用いられる他の成分、更には各種添加成分からなる混合物を溶融混練することにより、調製することができる。前記のようにして調製された本組成物は、柔軟性、流動性（成形加工性）、溶剤溶出性、耐熱性のいずれにも優れており、シート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他各

種成形体に成形し、種々の用途に用いることができる。成形方法としては、従来公知の方法、例えば押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、プレス成形、カレンダー成形等の方法を採用することができる。

[0036] <複合成形体の調製>

本発明の複合成形体においては、樹脂層と弾性層が一体的に熱融着されていれば、複合成形体を形成する方法は制限されず、その形状も任意の立体的な形状であってもよい。樹脂層と弾性層とを一体的に熱融着させて複合する方法としては、インサート射出成形、二色射出成形又はコアバック射出成形などの複合体を成形する通常の射出成形により製造したり、プレス成形、共押出などにより、溶融圧着する方法が挙げられる。このようにして得られた複合成形体は、弾性層と樹脂層が一体的に融着されており、界面の接着強度が高いという特徴を有している。

実施例

[0037] 次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例における物性評価は、以下に示す方法で行った。

(1) 硬度

実施例及び比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を230℃で射出成形することによって厚さ2mmのシートを得た。このシートを用いて、JIS K 6253に準拠してJIS-A硬度を測定し、柔軟性の指標とした。

(2) MFR

実施例及び比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、JIS K 7210に準拠して230℃、21N荷重条件でのMFR (g/10分)を測定し、流動特性の指標とした。

(3) 比重

実施例および比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、上記(1)と同様に射出成形することによって厚さ2mmのシートを得た。このシートを用いて、JIS K 7112に準拠し、23℃の条件下で比重を測定し

た。

(4) 破断強度、破断伸度

実施例及び比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を230℃で射出成形することによって厚さ2mmのシートを得た。このシートよりJIS K 6251に準拠したダンベル3号型の試験片を打ち抜いて作製し、引張試験を23℃の温度条件および500mm/minの引張速度条件下で実施して破断強度、破断伸度を測定した。

(5) 圧縮永久歪み

実施例および比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を230℃で射出成形することによって厚さ2mmのシートを得た。このシートより、直径29.0mm×厚さ12.5mmの圧縮永久歪み測定用の試験片を作製し、JIS K 6262に準じて、70℃の条件下で、圧縮変形量25%で24時間放置した後の圧縮永久歪みを測定し、耐熱性の指標とした。

(6) 溶剤溶出量

厚生労働省告示201号に規定されるn-ヘプタンによる溶出試験(100℃以下の試料)に準拠して蒸発残留物を測定した。蒸発残留物が150ppm以下であれば○、蒸発残留物が150ppmを超えれば×とした。

(7) 樹脂層と弾性層の接着性

実施例および比較例で得られた複合成形体(樹脂層:厚さ4mm×幅25mm×長さ150mm、弾性層:厚さ3mm×幅25mm×長さ200mm)をインストロン万能試験機を用いて、50mm/分の速度で180°引張試験を行い、複合成形体破断時の荷重を複合成形体の試験片の幅で除した破断強度により評価した。

さらに、180°引張試験後の複合成形体の状態が、樹脂層が破断した材料破壊の状態であるか、樹脂層と弾性層との界面が剥離した界面剥離の状態であるか、いずれであるかを目視で確認した。

(8) 耐熱性

実施例および比較例で得られた熱可塑性重合体組成物の射出成形シートを

100℃の条件下で、1時間熱したシートを観察し、収縮率が10%未満である場合は○、収縮率が10%以上20%未満である場合は△、収縮率が20%以上である場合は×として、耐熱性の指標とした。

[0038] <実施例1～7及び比較例1～6>

上記に示す各成分を下記の表1～3に示す配合にしたがって、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出機（フリージアマクロス社製NR-246）に供給して230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の熱可塑性重合体組成物を調製した。得られた熱可塑性重合体組成物のMFRを測定し、測定結果を表1～3に示した。次に得られた上記ペレット状の熱可塑性重合体組成物から、射出成形機（日精樹脂工業社製FE120）を使用して、シリンダー温度230℃、金型温度40℃の条件下で所定の熱可塑性重合体組成物シートを作製し、硬度、比重、引張破断強度、破断伸度、圧縮永久歪み、溶剤溶出性、耐熱性を上記した方法で測定した。

一方、プロピレン系樹脂（プライムポリマー社製プライムポリプロJ106G）を用い、シリンダー温度230℃、金型温度60℃に設定した上述の射出成型機により、樹脂層（厚さ4mm×幅25mm×長さ150mm）を成形した。次に、上述の射出成型機に厚さ7mm×幅25mm×長さ200mmの成形品を与える金型を取り付け、上述の得られた樹脂層（厚さ4mm×幅25mm×長さ150mm）を金型にインサートし、シリンダー温度230℃、金型温度40℃に設定し、上記により得られた熱可塑性重合体組成物を射出成形して、上記熱可塑性重合体組成物からなる弾性層と上記樹脂層とから形成される複合成形体を調製した。さらに得られた複合成形体の接着強度を上記した方法で測定した。結果を表1～3に示す。

[0039]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
メフイン系ブロッグ共重合体 1	100 質量部	100 質量部	100 質量部	100 質量部	100 質量部
メフイン系ブロッグ共重合体 2	—	—	—	—	—
リアクター型軟質ホリフビリン系樹脂 2	20 質量部	—	—	—	40 質量部
リアクター型軟質ホリフビリン系樹脂 3	—	20 質量部	—	—	—
リアクター型軟質ホリフビリン系樹脂 4	—	—	20 質量部	—	—
リアクター型軟質ホリフビリン系樹脂 5	—	—	—	20 質量部	—
硬度 (Type A)	75	76	72	85	79
MFR (g/10分)	10	7.8	11.1	7.6	11.2
比重	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
破断強度 (MPa)	8.2	7.6	9.0	7.3	10
破断伸度 (%)	1400	1200	1300	1100	1200
圧縮永久歪み (%)	40	50	49	52	50
溶剤溶出量	○	○	○	○	○
PP接着力 (N/25mm)	400	350	360	400	420
PP接着界面状態	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
耐熱性	○	△	△	△	○

[0040] [表2]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
メフイン系ブロッグ共重合体 1	100 質量部	—	—	—	—
メフイン系ブロッグ共重合体 2	—	100 質量部	100 質量部	100 質量部	100 質量部
リアクター型軟質ホリフビリン系樹脂 1	—	—	—	40 質量部	70 質量部
リアクター型軟質ホリフビリン系樹脂 2	70 質量部	40 質量部	70 質量部	—	—
硬度 (Type A)	83	70	80	73	78
MFR (g/10分)	12.5	10.3	10.0	12.5	14.4
比重	0.88	0.88	0.87	0.88	0.88
破断強度 (MPa)	12	2.8	4.7	3.4	3.5
破断伸度 (%)	1100	600	630	1650	650
圧縮永久歪み (%)	51	40	50	42	49
溶剤溶出量	○	○	○	○	○
PP接着力 (N/25mm)	450	320	350	300	320
PP接着界面状態	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
耐熱性	○	○	○	○	○

[0041]

[表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
オレフィン系ブロック共重合体 1	100 質量部	100 質量部	100 質量部	100 質量部	100 質量部	—
オレフィン系ブロック共重合体 2	—	—	—	—	—	100 質量部
リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂 2	—	—	—	—	—	150 質量部
軟質ポリプロピレン系樹脂 6	20	—	—	—	—	—
軟質ポリプロピレン系樹脂 7	—	20	—	—	—	—
プロピレン系樹脂	—	—	20	—	—	—
エチレン系樹脂	—	—	—	20	—	—
硬度 (Type A)	73	72	>95	90	77	>95
MFR (g/10分)	10.4	9.8	6.2	4.8	10	15.4
比重	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
破断強度 (MPa)	8.5	7.9	12	17	5.6	19.2
破断伸度 (%)	1250	1350	400	1200	1100	980
圧縮永久歪み (%)	56	53	70	39	57	70
溶剤溶出量	×	×	○	×	○	○
PP接着力 (N/25mm)	400	380	350	90	50	320
PP接着界面状態	材料破壊	材料破壊	材料破壊	界面剥離	界面剥離	材料破壊
耐熱性	×	×	○	×	○	○

[0042] 実施例および比較例で用いた各成分は次のとおりである。

＜オレフィン系ブロック共重合体 1＞

オレフィン系熱可塑性エラストマー（エチレンと1-オクテンからなるマルチブロック共重合体）： INFUSE 9500（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、MI=5.0g/10min（190℃、21N）、DSC融点122℃、硬度（Type A）76）

＜オレフィン系ブロック共重合体 2＞

オレフィン系熱可塑性エラストマー（エチレンと1-オクテンからなるマルチブロック共重合体）： INFUSE 9507（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、MI=5.0g/10min（190℃、21N）、DSC融点119℃、硬度（Type A）59）

[0043] ＜リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂 1＞

メタロセン系リアクター型TPO（エチレンとプロピレンからなる共重合体）： ウエルネックスSTR0651（日本ポリプロ社製、MI=20g/

10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=270 MPa)

<リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂2>

メタロセン系リアクター型TPO (エチレンとプロピレンからなる共重合体) : ウエルネックスRFG4VA (日本ポリプロ社製、MI=6 g/10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=280 MPa)

<リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂3>

リアクター型TPO (プロピレン系共重合体及びエチレンとプロピレンからなる共重合体) : プライムTPO E2710 (プライムポリマー社製、MI=2.8 g/10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=240 MPa)

<リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂4>

リアクター型TPO (プロピレン系共重合体及びエチレンとプロピレンからなる共重合体) : Adflex C200F (サンアロマー社製、MI=6 g/10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=220 MPa)

<リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂5>

リアクター型TPO (プロピレン系共重合体) : プライムTPO E2900H (プライムポリマー社製、MI=2.8 g/10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=590 MPa)

<軟質ポリプロピレン系樹脂6>

単純ブレンド型TPO (プロピレン系共重合体及びエチレンとプロピレンからなる共重合体) : エスポレックス901 (住友化学社製、MI=8 g/10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=170 MPa)

<軟質ポリプロピレン系樹脂7>

単純ブレンド型TPO (プロピレン系共重合体及びエチレンとプロピレンからなる共重合体) : サーモランZ102B (三菱化学社製、MI=9 g/10 min (230℃、21.18 N)、曲げ弾性率=180 MPa)

<プロピレン系樹脂>

ポリプロピレン樹脂（プロピレン系共重合体）：プライムポリプロ J 1 0 6 G（プライムポリマー社製、 $M I = 15 \text{ g} / 10 \text{ min}$ （ 230°C 、 21.18 N ）、曲げ弾性率 $= 1600 \text{ MPa}$ ）

<エチレン系樹脂>

高密度ポリエチレン樹脂（エチレン系共重合体）：ノバテック H J 4 9 0（日本ポリプロ社製、 $M I = 20 \text{ g} / 10 \text{ min}$ （ 190°C 、 21 N ）、曲げ弾性率 $= 1000 \text{ MPa}$ ）

[0044] 上記の結果からオレフィン系ブロック共重合体 100 質量部に対して、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂 1 質量部から 120 質量部からなる熱可塑性重合体組成物および複合成形体は、良好な柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性を示す。従って、本発明の熱可塑性重合体組成物および複合成形体は良好な柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性を示す成形品が与えられる。

これに対して比較例 1 から 6 の熱可塑性重合体組成物および複合成形体は、柔軟性、接着性、溶剤溶出性、圧縮永久歪み性、耐熱性のバランスに劣る。

比較例 1 および 2 の熱可塑性重合体組成物はリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂を有しないために、溶剤溶出性および耐熱性に劣る。

比較例 3 の熱可塑性重合体組成物はリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂を有しないために、柔軟性、圧縮永久歪性が劣る。

比較例 4 の熱可塑性重合体組成物はリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂を有しないために、接着性および耐熱性に劣る。

比較例 5 の熱可塑性重合体組成物はリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂を有しないために、接着性に劣る。

比較例 6 の熱可塑性重合体組成物はリアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の配合量が 120 質量部を超えているために、柔軟性に劣る。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明の熱可塑性重合体組成物および複合成形体は、柔軟性、接着性、溶

剤溶出性、圧縮永久歪み性に優れているため、インストルメントパネル、ラック&オピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツ、バンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、レザーシート、アームレスト、エアバッグカバー等の自動車内外装材部品；自動車、車両材料、建築材料、電気・電子製品、食品容器、日用品、その他のあらゆる分野において、水密性、気密性が必要な部位に使用されるライナー材；耐圧ホース、消防ホース、塗装用ホース、洗濯機ホース、燃料チューブ、油・空圧チューブ、透析用チューブ等のホース、チューブ；各種製品（例えば、電動ドリル、はさみ、ドライバー、歯ブラシ、ペン、カメラ、歯固め等の幼児用品など）用のグリップ材；冷蔵庫ガasket、掃除機バンパー、防水ボディー等の家電部品；コピー機送りローラー、巻き取りローラー等の事務機部品；ソファ、チェアシート等の家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴム等の部品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロール等の工業資材；紙おむつ、ハップ剤、包帯等の衛生材料の伸縮部材；ヘアーバンド、リストバンド、時計バンド、眼鏡バンドなどのバンド用途；床材、スノーチェーン、電線被覆材、トレイ、フィルム、シート、文房具、玩具、日用雑貨などの幅広い用途に有効に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなるマルチブロック共重合体を主体とし、かつ示差走査熱量計により測定された融点が110℃以上であるオレフィン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂1質量部～120質量部を含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物。
- [請求項2] リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が20MPa～400MPaである請求項1に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項3] リアクター型軟質ポリプロピレン系樹脂がメタロセン系触媒を用いて重合された軟質ポリプロピレン系樹脂である請求項1または2に記載の熱可塑性重合体組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる弾性層と、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂層とから形成される複合成形体であって、前記弾性層と前記樹脂層との接合部は熱融着により接合されている複合成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/00(2006.01) i, B32B27/32(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)

C08L, B32B27/32

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-542285 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraphs [0020], [0023], [0034] to [0050], [0115], [0128] & US 2013/0177720 A1 & WO 2012/044732 A1 & EP 2622013 A1 & CN 103228722 A	1-4 4
X Y	JP 2008-537563 A (Dow Global Technologies Inc.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0004], [0026] to [0028], [0119], [0120], [0155], [0156] & US 2006/0198983 A1 & US 2006/0199006 A1 & WO 2005/090427 A2 & WO 2006/101999 A2 & EP 1716190 A1 & EP 1727841 A1	1, 2 3, 4

☒ 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
22 May 2015 (22.05.15)

Date of mailing of the international search report
09 June 2015 (09.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-28652 A (Riken Technos Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0007], [0019], [0033] to [0035]; examples (Family: none)	1, 2, 3 4
X Y	JP 2012-237013 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraphs [0003], [0013], [0015], [0038], [0179], [0181] & US 2007/0219334 A1 & US 2008/0234435 A1 & WO 2008/067503 A1	1, 2 3, 4
X Y	JP 2013-515827 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; paragraphs [0034], [0047] to [0055], [0072] & WO 2011/079457 A1	1, 2 3, 4
Y	JP 2011-500946 A (Dow Global Technologies Inc.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraph [0052] & WO 2009/055486 A1 & WO 2009/055482 A1	3
Y	JP 2001-512771 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 28 August 2001 (28.08.2001), claims; paragraph [0001]; examples & WO 99/07788 A1	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L53/00(2006.01)i, B32B27/32(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. C08L, 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

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 Y	JP 2013-542285 A（ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー）2013.11.21, 特許請求の範囲、 [0020][0023][0034]-[0050][0115][0128] & US 2013/0177720 A1 & WO 2012/044732 A1 & EP 2622013 A1 & CN 103228722 A	1-4 4
X Y	JP 2008-537563 A（ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド）2008.09.18, 特許請求の範囲、 [0004][0026]-[0028][0119][0120][0155][0156] & US 2006/0198983 A1 & US 2006/0199006 A1 & WO 2005/090427 A2 & WO 2006/101999 A2&	1, 2 3, 4

☒ 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

2 2 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

渡辺 陽子

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

4 J

9 2 7 9

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
	EP 1716190 A1 & EP 1727841 A1	
X Y	JP 2013-28652 A (リケンテクノス株式会社) 2013.02.07, 特許請求の範囲、[0007][0019][0033]-[0035]実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 3 4
X Y	JP 2012-237013 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 2012.12.06, 特許請求の範囲、 [0003][0013][0015][0038][0179][0181] & US 2007/0219334 A1 & US 2008/0234435 A1 & WO 2008/067503 A1	1, 2 3, 4
X Y	JP 2013-515827 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 2013.05.09, 特許請求の範囲, [0034][0047]-[0055][0072] & WO 2011/079457 A1	1, 2 3, 4
Y	JP 2011-500946 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド) 2011.01.06, 特許請求の範囲、[0052] & WO 2009/055486 A1 & WO 2009/055482 A1	3
Y	JP 2001-512771 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2001.08.28, 特許請求の範囲、[0001]実施例 & WO 99/07788 A1	3