(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
2008 年3 月6 日 (06.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/026632 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08L 33/00* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066749

(22) 国際出願日: 2007 年8 月29 日 (29.08.2007)

(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2006-238278 2006 年9 月1 日 (01.09.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４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): 谷口 明男 (TANIGUCHI, Akio) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５丁目１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is a thermoplastic elastomer composition composed of a material derived from a non-oil raw material, which has adequate flexibility, rubber elasticity, formability and recyclability. Also disclosed is a molded body obtained by using such a thermoplastic elastomer composition. Specifically disclosed is a thermoplastic elastomer composition obtained by dynamically crosslinking at least one rubber (B) selected from natural rubbers, diene polymer rubbers, olefin polymer rubbers, acrylic rubbers and silicone rubbers in the presence of a non-oil raw material-derived thermoplastic resin (A) with use of a crosslinking agent (C). A polylactic acid and a poly(3-hydroxybutylate) polymer are preferable as the thermoplastic resin (A), while a natural rubber is preferable as the rubber (B).

(57) 要約: 本発明の目的は、柔軟性およびゴム弾性、成形性、リサイクル性を有する非石油原料由来の材料からなる熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いた成形体を得ることである。本発明は、非石油原料由来熱可塑性樹脂（Ａ）の存在下で、天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴム、およびシリコーンゴムから選ばれる少なくとも１種のゴム（Ｂ）を、架橋剤（Ｃ）により動的に架橋してなる組成物である。熱可塑性樹脂（Ａ）としては、ポリ乳酸、ポリ３－ヒドロキシブチレート系重合体などが、ゴム（Ｂ）としては天然ゴムなどが好ましい。

WO 2008/026632 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、環境に対する負荷が小さく、かつ、柔軟性やゴム弾性、成形性、リサイクル性を有する熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いた成形体に関し、詳しくは、非石油原料由来の材料を用いてなる熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いた成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラスチックの投棄による環境汚染やプラスチックの焼却時に発生するガスによる地球温暖化等が問題となっている。そのような中、たとえば、でんぷん等を発酵させてできる乳酸を重合させることにより得られるポリ乳酸等が、生分解性プラスチックやカーボンニュートラルな素材として注目されている(特許文献1、2)。ここでカーボンニュートラルな素材とは、ライフサイクル全体(原料採取から廃棄まで)での炭酸ガスの排出量が少ない素材をいう。

[0003] 植物が生産する糖質(デンプンなど)から得られるポリ乳酸については、一般的な石油由来樹脂に比べて、製造工程から廃棄工程の間に発生する炭酸ガス量が著しく小さい(カーボンニュートラル)。

[0004] またポリ乳酸と同様、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体も注目されている(特許文献3、4)。ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体は、例えば、生ごみや食品廃棄物、家畜糞尿等の有機廃棄物を嫌気条件下で発酵させることにより得られるメタンガス、あるいは植物原料から、微生物を用いて生産することができる。またポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体は、廃棄後は生分解され、あるいは微生物によりメタンガスに戻されるので、リサイクルできる環境に優しいプラスチックである。

[0005] さらには、ポリブチレンサクシネート系重合体も、一般的な石油由来樹脂に比べて炭酸ガス排出量の少ない材料として注目されている(特許文献5)。ポリブチレンサクシネート系重合体は、例えばコハク酸とジオール成分を原料として製造することができるが、コハク酸はサトウキビやトウモロコシなどの糖を発酵させることにより製造する

ことができる。

[0006] 以上のように従来より、環境へ配慮した非石油原料由来の材料を用いた種々のプラスチックが開発されている。しかしこれらのプラスチックは、柔軟性やゴム弾性、圧縮永久歪特性等に劣り、また成形加工が困難なものが多く、適用範囲は限られていた。

特許文献1:特開2002－275303号公報

特許文献2:特開2002－040598号公報

特許文献3:特開2006－045366号公報

特許文献4:特開2005－304484号公報

特許文献5:特開2005－211041号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、環境に対する負荷が小さく、かつ柔軟性やゴム弾性、成形性、リサイクル性を有する熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いた成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、非石油原料由来の熱可塑性樹脂(A)と、天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴム、およびシリコーンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム(B)を含有し、熱可塑性樹脂(A)の存在下で、ゴム(B)を架橋剤(C)により動的に架橋することにより得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0009] また本発明の熱可塑性樹脂(A)は、ポリ乳酸、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体、ポリブチレンサクシネート系重合体、ポリグリコール酸およびポリトリメチレンテレフタレート系重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体であることが好ましい。

[0010] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ゴム(B)100重量部に対し、5～150重量部の熱可塑性樹脂(A)を含有することが好ましく、10～90重量部の熱可塑性樹脂(A)を含有することがより好ましい。

[0011] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴ

ム(B)の架橋物が分散している相形態を有するものであることが好ましい。

[0012] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、ゴム(B)の架橋物の粒子径が、0．01～20μmであることが好ましく、0．01～10μmであることがより好ましい。

[0013] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、ゴム(B)が天然ゴムであることが好ましい。

[0014] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、熱可塑性樹脂(A)が、ポリ乳酸またはポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体であることが好ましい。

[0015] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに可塑剤(D)を含有することが好ましく、さらに可塑剤(D)が非石油原料由来の可塑剤であることが好ましい。

[0016] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに相溶化剤(E)を含有することが好ましい。

[0017] また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、自動車用成型品、電気製品用成型品、事務用成型品、および雑貨用成型品として使用することが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明のエラストマー組成物は、非石油原料由来の材料からなるため環境に対する負荷が小さいことに加えて、優れた柔軟性やゴム弾性、圧縮永久歪み特性、成形性に優れている。すなわち本発明のエラストマー組成物は、従来、主に石油原料由来の材料からなる熱可塑性エラストマーが用いられていた自動車部品、電線被覆材、家電部品、医療部品、履物、雑貨等に好適に用いることができ、なおかつ環境に優しいものである。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の、透過型電子顕微鏡による相形態観察図(実施例5)。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、非石油原料由来の熱可塑性樹脂(A)と、天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴム、およびシリコーンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム(B)を含有し、熱可塑性樹脂(A)の存在

下で、ゴム(B)を架橋剤(C)により動的に架橋することにより得られるものである。

[0021] ＜非石油原料由来の熱可塑性樹脂(A)＞

本発明に使用される非石油原料由来の熱可塑性樹脂(A)は、植物原料や動物原料から得られたモノマー、あるいは植物原料や動物原料から酵素分解、発酵又は変性を経て得られたモノマーを主成分として重合された熱可塑性樹脂を意味する。

[0022] このようなものとして、ポリヒドロキシブチレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート／アジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリ乳酸樹脂、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、等の脂肪族ポリエステル;ポリブチレンサクシネート／テレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等の脂肪族芳香族コポリエステル;エステル化デンプン、エステル化セルロース等の天然高分子と上記の脂肪族ポリエステルあるいは脂肪族芳香族コポリエステルとの混合物等が挙げられる。

[0023] これらのなかでも、ポリ乳酸、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体、ポリブチレンサクシネート系重合体、ポリグリコール酸およびポリトリメチレンテレフタレート系重合体は、原料入手性や、得られる熱可塑性エラストマー組成物の熱可塑性の程度や機械物性が良好である点で好ましい。

[0024] これらの重合体成分は単独で用いてもよく、または組み合わせて用いてもよい。

[0025] これらの熱可塑性樹脂(A)は、要求される物性やコスト、原料入手性、環境負荷の低減の程度などを考慮して適宜選択すれば良い。例えば、植物由来の原料から製造でき、熱可塑性エラストマー組成物に優れた柔軟性やゴム弾性、低温特性を付与するという点ではポリブチレンサクシネート系重合体が好ましい。また、植物由来の原料から製造でき、優れた機械強度を有する点では、ポリグリコール酸およびポリトリメチレンテレフタレート系重合体が好ましい。さらに、植物由来の原料から製造できる点で、ポリ乳酸、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体が好ましい。また、植物由来の原料から製造でき、コストや入手性の点ではポリ乳酸が好ましい。さらに、植物由来の原料から製造でき、得られる熱可塑性エラストマー組成物に優れた柔軟性やゴム弾性、低温特性を付与できるという点では、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体を用いれば良い。上記の石油資源に依存しない植物由来の原料から製造できる熱可塑性樹脂の中では、ポリ乳酸、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体がより好ましい。

[0026] 本発明において、ポリ乳酸とは、Ｌ－乳酸及び／又はＤ－乳酸由来のモノマー単位で構成されるポリマーである。本発明の効果を損なわない範囲で、Ｌ－乳酸またはＤ－乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいても良い。

[0027] ポリ乳酸の製造方法としては、既知の任意の重合方法を採用することができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法（ラクチド法）であるが、乳酸を直接縮合重合しても構わない。また、分子量としては、重量平均分子量で、50，000～300，000の範囲が好ましい。かかる範囲を下回ると機械物性等が十分発現されない場合があり、上回る場合は加工性に劣る傾向にある。

[0028] ポリ乳酸が、Ｌ－乳酸及び／又はＤ－乳酸に由来するモノマー単位からだけなる場合には、重合体は結晶性で高融点を有する。しかも、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸由来のモノマー単位の比率（Ｌ／Ｄ比と略称する）を変化させることにより、結晶性・融点を自在に調節する事ができるので、得られる熱可塑性エラストマーの耐熱性や成形流動性、ゴム弾性等に応じて設定することができる。ポリ乳酸としては、特に制限はなく、例えば（商品名）レイシア（三井化学（株）製）等の市販品を用いることが可能である。

[0029] ポリ３－ヒドロキシブチレート系重合体としては、例えばポリ３－ヒドロキシブチレート単独重合体、３－ヒドロキシブチレートと３－ヒドロキシブチレート以外のヒドロキシアルカノエートの共重合体等が挙げられ、共重合体である場合の３－ヒドロキシブチレート以外のヒドロキシアルカノエートとしては、例えば３－ヒドロキシプロピオネート、３－ヒドロキシバレレート、３－ヒドロキシヘキサノエート、３－ヒドロキシヘプタノエート、３－ヒドロキシオクタノエート、３－ヒドロキシノナノエート、３－ヒドロキシデカノエート、３－ヒドロキシウンデカノエート、４－ヒドロキシブチレート、ヒドロキシラウリレートが挙げられる。これらのうち、特に成形加工性に優れた樹脂組成物が得られることから、３－ヒドロキシブチレート以外のヒドロキシアルカノエートが20モル％以下共重合されたものであることが好ましい。また、ポリ３－ヒドロキシブチレート単独重合体、３－ヒドロキシブチレート／３－ヒドロキシバレレート共重合体、３－ヒドロキシブチレート／４－ヒドロキシブチレート共重合体、３－ヒドロキシブチレート／３－ヒドロキシヘキサノエート共重合体が容易に入手できるため好ましい。また、ポリ３－ヒドロキシブチレート系重合

体としては、成形加工性に優れた樹脂組成物となることや、非石油由来の原料から製造できる点から、微生物体内で生産されたものであることが好ましい。このようなポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体は市販品として入手することが可能である。また、例えば米国特許第4477654号明細書、国際公開第94／11519号パンフレット、米国特許5502273号明細書、特開2006－045366号公報に開示されている方法等により製造することも可能である。

[0030] ポリブチレンサクシネート系重合体としては、非石油由来の原料として、澱粉やセルロースから合成されたコハク酸を用いて重合された1，4－ブタンジオールとコハク酸の共重合体であるポリブチレンサクシネート、1，4－ブタンジオールとコハク酸およびアジピン酸の共重合体であるポリブチレンサクシネートアジペート、等が挙げられる。これらのうち、ポリブチレンサクシネートが容易に入手できる点から好ましい。

[0031] ポリトリメチレンテレフタレート系重合体としては、非石油由来の原料として、澱粉や脂肪油から合成された1，3－プロパンジオールを用いて重合されたテレフタル酸と1，3－プロパンジオールの共重合体であるポリトリメチレンテレフタレート等が挙げられる。

[0032] ポリグリコール酸は、例えば、非石油由来の原料として、微生物を用いて合成されたグリコリド（すなわち、グリコール酸の環状2量体エステル）を、触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に加熱して、塊状開環重合または溶液開環重合することにより得ることができる。なお、グリコリドとこれと共重合可能なコモノマーとの開環共重合によって得られる共重合体も、ポリグリコール酸として使用することができる。

[0033] ＜ゴム（B）＞

本発明に使用しうるゴム（B）は、天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴム、およびシリコーンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムである。これらのゴム成分は単独で用いてもよく、または組合わせて用いてもよい。

[0034] 本発明において、天然ゴムとしては、パラゴムノキ（hevea brasiliensis）に代表されるゴムの木から採取したラテックス液を固めてシート状、ブロック状などの形状にしたものが挙げられ、このようなものであれば、薫製して乾燥させたものであっても薫製せ

ずに乾燥させたものであってもよい。シート状の天然ゴムとしては、リブドスモークシート(Ribbed Smoked Sheet: RSS)、ホワイトクレープ、ペールクレープ、エステートブラウンプレープ、コンポクレープ、薄手ブランウンクレープ、厚手ブラウンクレープ、フラットバークククレープ、純スモークドブランケットクレープなどが挙げられる。RSSには、所謂グリーンブック(International Standards of Qualityand Packing for Natural Rubber Grades)にしたがって視覚的に格付けされた各種等級のものが含まれる。ブロック状の天然ゴムとしては、クラムラバーまたはブロックラバーと呼ばれる技術的格付けゴム(Technically Specified Rubber: TSR)が挙げられ、その中には、マレーシア産のSMR(Standard Malaysian Rubber)、シンガポール産のSSR(Standard Singapore Rubber)、インドネシア産のSIR(Standard Indonesian Rubber)、タイ産のSTR(Standard Thai Rubber)などが含まれる。これらのうち、経済性を考えるとリブドスモークシート(RSS)が好ましい。また、天然ゴムとして、脱タンパク天然ゴムやエポキシ化天然ゴムも挙げられる。脱タンパク天然ゴムとは、生ゴム中に含まれるタンパク質の大部分を除去したゴムをいう。タンパク質の除去方法としては、ゴムの木から採取されるラテックスを十分に水洗する方法を用いることができる。具体的には、(i)非常に希釈したラテックス中のゴム粒子を凝集させる、(ii)非常に希釈したラテックスを遠心分離機にかけて濃縮ラテックスを分離する、(iii)ラテックスを透析するなどの方法が挙げられる。また、他の方法として、(a)タンパク質をバクテリアまたは酵素にて分解する、(b)ラテックスにアルカリを加えて加熱し、タンパク質を分解させる、(c)石鹸類により、ゴム粒子に吸着されているタンパク質を遊離させる等の方法が挙げられる。これらの方法を適当に組み合わせてもよい。

[0035] また、エポキシ化天然ゴムとは、天然ゴムの不飽和結合がエポキシ基によって置換された天然ゴムの変性形態であり、天然ゴムラテックスをエポキシ変性することにより得ることができ、例えば(商品名)ENR50(Gutherie, Inc. 製)、(商品名)ENR25(Gutherie, Inc. 製)が販売されており一般に入手可能である。本発明の樹脂組成物においては、天然ゴムとエポキシ化天然ゴムの混合物を用いても良い。

[0036] 上述の天然ゴムにおいて、得られる熱可塑性エラストマーの物性の安定化やタンパク質によるアレルギーを防ぐ観点では、脱タンパク天然ゴムが好ましく、熱可塑性樹

脂(A)との相溶性や得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械特性の点では、エポキシ化天然ゴムが好ましく、コストおよび入手性の点では、リブドスモークシート(RSS)が好ましい。

[0037] 上記において、ジエン系重合体ゴムとしては、例えば、イソプレン重合体ゴム(IR)、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ブタジエン重合体ゴム(BR)、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、クロロプレン重合体ゴム(CR)などを挙げることができる。

[0038] また、オレフィン系重合体ゴムとしては、例えば、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム(EPDM)、イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム(IIR)、ハロゲン化イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム(CIIR, BIIR)、イソブチレン・ハロゲン化メチルスチレン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、イソブチレン重合体ゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体ゴムなどを挙げることができる。

[0039] また、アクリルゴムとしては従来既知のアクリルゴムのいずれもが使用でき、例えば、アクリル酸エチルおよび/またはアクリル酸ブチルからなる単量体に、2-クロロエチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエンなどの他の単量体の1種または2種以上を少量共重合させてなるアクリルゴムなどを挙げることができる。

[0040] さらに、シリコーンゴムとしては、従来既知のシリコーンゴムのいずれも使用でき、例えば、ジメチルシロキサン重合体ゴムやメチルフェニルシロキサン重合体ゴムなどを挙げることができる。

[0041] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、上記のゴム(B)は要求される物性やコスト、入手容易性等を考慮して適宜選択すれば良い。例えば、熱可塑性樹脂(A)との相溶性や得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械特性の点ではアクリルゴムを用いるのが好ましい。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物の低温特性や耐候性の点ではシリコーンゴムを用いるのが好ましい。さらに、コストの点ではジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴムを用いるのが好ましい。石油資源に依存しない植物由来の原料から製造できる点では、天然ゴムを用いるのが好ましい。なかでも、石油資源に依存しない植物由来の原料から得られ、環境に対する負荷が小さい熱

可塑性エラストマー組成物を与えるという点で、天然ゴムがより好ましい。天然ゴムが生分解性を有することから、天然ゴムを用いた場合は熱可塑性エラストマー組成物に生分解性も付与することができ、環境に対する負荷をより小さくできる。

[0042] 本発明においては、熱可塑性樹脂(A)の存在下でゴム(B)を溶融混練し、この際、架橋剤(C)を添加して、溶融混練と同時にゴム(B)を動的に架橋する(動的架橋)。動的架橋することにより、熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が分散している相形態を有し易くなり、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形流動性や機械特性が向上する。また更に、熱可塑性樹脂(A)の配合量がゴム(B)の配合量より少ない場合にも、熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が分散している相形態を有することができ、圧縮永久歪み特性やゴム弾性が向上させることができる。

[0043] ここで動的架橋とは、ユニロイヤル(Uniroyal)社のW. M. Fischerらや、モンサント(Monsanto)社のA. Y. Coranらにより開発された手法であり(US104210、熱可塑性エラストマーのすべて、秋葉光雄、工業調査会、2003年(初版)、熱可塑性樹脂のマトリックス中にゴムをブレンドし、架橋剤とともに架橋剤が架橋する温度以上で混練しながらゴムを高度に架橋させ、しかもそのゴムを微細に分散させるプロセスのことである。この動的架橋により得られた組成物は、連続相となる熱可塑性樹脂(本発明では熱可塑性樹脂(A))に不連続相となる架橋ゴム相(本発明ではゴム(B))が微細に分散した状態となるため、架橋ゴムと同様の物性を示し、かつ成形加工に際しては熱可塑性樹脂に準じた加工が可能となる。また、熱可塑性樹脂の配合量＜架橋ゴムの配合量の場合にも、連続相となる熱可塑性樹脂に不連続相となる架橋ゴム相が微細に分散した状態となる。

[0044] ゴム(B)の架橋物を得るための架橋剤(C)としては、それぞれのゴムにおいて従来から用いられている架橋剤のいずれもが使用でき、特に制限するものではない。ゴム(B)の架橋物を得るのに用いられる架橋剤(C)としては、例えば、硫黄;有機硫黄化合物;芳香族ニトロソ化合物などのような有機ニトロソ化合物;オキシム化合物;酸化亜鉛や酸化マグネシウムなどの金属酸化物;ポリアミン類;セレン、テルルおよび／またはそれらの化合物;各種の有機過酸化物;アルキルフェノールホルムアルデヒド樹

脂や臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などの樹脂架橋剤;分子内にSiH基を2つ以上持つ有機オルガノシロキサン系化合物などを挙げることができ、ゴムの種類などに応じて、架橋剤の1種または2種以上を用いることができる。ゴム(B)の架橋物を得るに当たっては、ゴムの架橋効率や、得られる架橋物にゴム弾性を付与する点や臭気等の点から、ゴム(B)100重量部に対して架橋剤(C)を0.3～30重量部の割合で用いることが好ましく、0.5～15重量部の割合で用いることがより好ましく、0.5～5重慮部の割合で用いることが特に好ましい。架橋剤(C)が0.3重量部より少ないと架橋が不十分になり、ゴム弾性が悪化する傾向にあり、30重量部より多いと、得られる組成物に臭気が大きくなったり、着色したりする傾向にある。

[0045] また、ゴム(B)の架橋物を得るに当たって、上記した架橋剤と共に、必要に応じて架橋助剤を1種または2種以上用いることができる。架橋助剤としては、例えば、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン系化合物、アルデヒドアミン系化合物、アルデヒドアンモニウム化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チオ尿素系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバメート系化合物;パラジウム、ロジウム、白金などの族遷移金属あるいはそれらの化合物や錯体等のハイドロシリル化触媒などを挙げることができる。

[0046] さらに、ゴム(B)の架橋物を得るに当たって、上記した架橋剤や架橋助剤などと共に、必要に応じて、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、亜鉛華、N,N－m－フェニレンビスマレイミド、金属ハロゲン化物、有機ハロゲン化物、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリン酸などの化合物を用いることもできる。これらを添加することにより、架橋剤による架橋効率を挙げることができ、ゴム弾性を付与することができる。

[0047] ＜熱可塑性エラストマー組成物＞

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂(A)の存在下で、ゴム(B)を動的架橋することにより製造する。熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が分散した相構造を有することが好ましい。

[0048] さらに詳しくは、熱可塑性樹脂(A)およびゴム(B)を含む組成物を高温下で溶融、

混練しながら架橋剤を添加し、ゴム(B)を混練中に架橋(動的架橋)させることによって製造する。必要に応じて可塑剤(D)、相溶化剤(E)、紫外線吸収剤や酸化防止剤等の安定剤、炭酸カルシウムやカーボンブラックやシリカやタルク等の充填剤や補強材、ステアリン酸金属塩やワックスやシリコーンオイル等の滑剤、水酸化マグネシウム等の難燃剤、カーボンブラックや酸化チタン等の顔料、タルクやクレーやマイカ等の結晶核剤、粘着性付与剤等の他の成分を添加して行うこともできる。この際も、環境への負荷が低減できる観点から、非石油原料由来の成分がより好ましい。非石油原料由来の成分は、天然物や、天然物の誘導体、植物由来の原料を醗酵させて生産されたもの、非石油原料を用いて微生物体内で生産されたものなどが挙げられる。例えば、酸化防止剤ではビタミン等、滑剤では牛脂等、粘着付与剤ではテルペン等が挙げられる。

[0049] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ゴム(B)の含有量を100重量部としたときに、熱可塑性樹脂(A)を5～300重量部の割合で含有していることが好ましく、ゴム(B)100重量部に対して、5～150重量部の割合で含有していることがより好ましく、ゴム(B)100重量部に対して、熱可塑性樹脂(A)を10～90重量部の割合で含有していることが更に好ましく、ゴム(B)100重量部に対して、熱可塑性樹脂(A)を15～50重量部の割合で含有していることが特に好ましい。ゴム(B)100重量に対して、重合体(A)が300重量部より多くなると、熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みおよび永久引張伸びが大きくなり、ゴム弾性、弾性回復性や柔軟性が低下する傾向にある。この場合、シール製品等への使用の際には密封性が低下することとなる。一方、ゴム(B)100重量に対して、熱可塑性樹脂(A)が5重量部より少なくなると、熱可塑性エラストマー組成物の溶融粘度が高くなって、成形加工時に十分な溶融流動性を得ることができなくなり、成形性が悪化する傾向にある。また、熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)が分散している相構造を形成しにくくなり、引張り強度や引っ張り伸び等の機械特性が悪化する傾向にある。

[0050] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、エラストマーとしての特徴を有する観点から、JIS－K6301により雰囲気温度70℃、圧縮変形量25％の条件下に22時間放置した時の圧縮変形歪み量が80％以下であることが好ましく、65％以下である

ことがより好ましく、50%以下であることが特に好ましい。

[0051] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、熱可塑性エラストマー組成物におけるゲル量、すなわち下記の数式(1)で示されるゲル率(wt%)が、20～95%であることが好ましく、40～85%であることがより好ましい。熱可塑性エラストマー組成物のゲル率(wt%)を前記した20～95%にしておくことによって、熱可塑性樹脂(A)中にゴム(B)の架橋物を安定した相形態で存在させることができ、成形性を良好とすると共に熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪みを低減することができる。また、ゲル率(wt%)を上記範囲にすることにより、上述したJIS－K6301により雰囲気温度70℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した時の圧縮変形歪み量が65%以下の熱可塑性重合体組成物を容易に調製しやすくなる。

ゲル率(wt%)＝(Wc／Wu)×100 (1)

[式中、Wcは熱可塑性エラストマー組成物の溶剤不溶分重量(g)を、Wuは熱可塑性エラストマー組成物の重量(g)を示す。]

なお、ゲル率(wt%)は、所定量の熱可塑性エラストマー組成物の重量をWu(g)として測定し、次いでそのWu(g)の熱可塑性エラストマー組成物を溶剤中に入れて12時間保った後、溶剤不溶分を乾燥し、乾燥した溶剤不溶分の重量を測定して熱可塑性エラストマー組成物の溶剤不溶分重量(Wc)(g)として、上記の数式(1)から求める。ここで溶剤とは、熱可塑性樹脂(A)および未架橋のゴム(B)の可溶溶剤であり、用いる熱可塑性樹脂(A)およびゴム(B)により適宜設定すればよい。

[0052] なお、動的架橋の途中で適宜そのゲル量を測定することによって、ゴムの架橋の進行度合いを調べながら、ゴムの架橋が十分に行われるように調整することができる。

[0053] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、ゴム(B)のゲル率(wt%)は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、95%以上が特に好ましい。ゴム(B)のゲル率(wt%)が70%より低くなると、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性や圧縮永久歪み特性、機械強度が悪化する傾向にある。ゴム(B)のゲル率(wt%)は、配合物中のゴム(B)の含有率をT(%)とした時に下記式により計算することができる。

ゲル率(wt%)＝(Wc／(Wu×T×0.01))×100 (2)

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、透過型電子顕微鏡でその相形態（モルフォロジー）を観察したときに、(a)熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が分散している相形態を有しているか;または(b)熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の架橋物が共連続相をなす相形態を有していることが好ましく、(a)熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が分散している相形態を有していることがより好ましい。

[0054] なお、本明細書でいう「熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の架橋物が共連続相をなす」とは、熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の架橋物とが連続した境界(線)を形成して存在している相形態をいう。すなわち下記(イ)～(ハ)中の(ハ)の状態をいう。

(イ)熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が島状に分散した状態(点在した状態)。

(ロ)ゴム(B)の架橋物の連続相中に熱可塑性樹脂(A)が島状に分散した状態(点在した状態)。

(ハ)熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の架橋物とが連続した境界(線)を形成して存在している状態。

[0055] 熱可塑性エラストマー組成物が、上記(a)または(b)の相形態を有していると、熱可塑性エラストマー組成物の成形性が良好になり、圧縮永久歪みおよび圧縮永久伸びの小さい成形品が製造できる傾向にあり、上記(a)の相形態を有していると、熱可塑性エラストマー組成物の成形性が良好になり、圧縮永久歪みおよび圧縮永久伸びの小さい成形品が製造できる上に、引張り強度や引張り伸び等の機械特性にも優れる傾向にある。このことから、上記(a)の相形態を有していることがより好ましい。

[0056] その際に、ゴム(B)の架橋物の粒子径が0．01～20μmであるのが好ましく、0．01～10μmがより好ましく、0．01～5μmがさらに好ましい。これは、粒子径が0．01～20μmの場合に、特に優れた前記の諸特性を有する成形品を得ることができる傾向にあるためである。

[0057] また、粒子長径d1と粒子短径d2との比d1／d2の数平均が1～5であることが好ましく、1～3であることが好ましく、1～1．5であることが特に好ましい。比d1／d2の数平均が5を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械物性が悪化する傾向

にあるためである。

[0058] 上記(a)および(b)の相形態とは異なり、ゴム(B)の架橋物の連続相中に熱可塑性樹脂(A)が分散しているような相形態の場合は重合体組成物の溶融流動性が低下し、溶融成形品により得られる成形品の物性が悪化する傾向にある。

[0059] なお、本願の相形態およびゴム(B)の架橋物の粒子径及び粒子体積は、超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真から求めることができる。本発明の熱可塑性エラストマー組成物を透過型電子顕微鏡で観察する際には、初めに熱可塑性エラストマー組成物を凍結ミクロトームで薄片とし、四酸化ルテニウム、四酸化オスミウム、クロロスルホン酸、酢酸ウラニル、リンタングステン酸、ヨウ素イオン、トリフルオロ酢酸等の染色剤を使用して染色する。染色剤の選択にあたっては、観察対象とする熱可塑性エラストマー組成物に含まれる熱可塑性樹脂(A)およびゴム(B)の種類により最適な染色剤を選択する必要がある。

[0060] ゴム(B)の架橋物の粒子径及び粒子体積は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中の500個のゴム(B)の架橋物の各粒子を以下の方法で算出することにより得られる。すなわち、各粒子の粒子径は各粒子の面積Sを求め、Sを用いて、$(4S/\pi)^{0.5}$を各粒子の粒子径とする。平均粒子径は重量平均粒子径を用い、粒子形状は粒子長径d1と粒子短径d2との比d1／d2で表される。また、粒子体積は粒子面積Sの3／2乗の$S^{1.5}$で定義し、全粒子体積は各粒子体積の和で表される。なお、たとえ0．01～20μmの粒子が存在していても、それが凝集して互いに接触している場合は、凝集粒子を1つの粒子として扱った。

[0061] 熱可塑性エラストマー組成物における相形態は、熱可塑性エラストマー組成物における熱可塑性樹脂(A)、ゴム(B)、架橋剤(C)、添加剤などの成分の含有量、熱可塑性エラストマー組成物を調製する際の溶融混練条件などによって影響を受ける。従って、上記した点を種々調節して、上記した(a)または(b)のいずれかの相形態になるようにして重合体組成物の調製を行うことが好ましい。

[0062] なお本発明の(a)または(b)のいずれかの相形態を有する熱可塑性エラストマー組成物では、非石油原料由来の熱可塑性樹脂(A)は、廃棄された後、例えば屋外環

境下で日光、雨水、微生物などにより比較的容易に分解する。この場合もしもゴム(B)が屋外環境下で比較的分解しにくい物質であったなら、(A)の分解後はゴム(B)は「微粉末」又は「表面積の大きいスポンジ」状になっている。すなわち本発明の(a)または(b)の相形態を有する熱可塑性エラストマー組成物の場合、(A)の分解後のゴム(B)の表面積は非常に大きくなるので、ゴム(B)も比較的容易に分解する。さらに、ゴム(B)が天然ゴムの場合は、より分解しやすいことから、環境に対する負荷をより小さくできる。

[0063]

＜可塑剤(D)＞

本発明において、製造される熱可塑性エラストマー組成物に、より一層の柔軟性やゴム弾性、低温特性を付与するためや、硬度を調整するために、可塑剤(D)を添加しても良い。可塑剤(D)としては、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂に通常配合される可塑剤;プロセスオイル;オリゴマー;動物油、植物油等の油分およびそれらの誘導体;灯油、軽油、重油、ナフサ等の石油留分などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0064] より具体的には、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ－ｎ－ブチル、フタル酸ジ－(２－エチルヘキシル)、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ－ｎ－オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル等のフタル酸誘導体;ジメチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体;ジ－(２－エチルヘキシル)テトラヒドロフタル酸のようなテトラヒドロフタル酸誘導体;アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ－ｎ－ヘキシル、アジピン酸ジ－(２－エチルヘキシル)、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジブチルジグリコール等のアジピン酸誘導体;アゼライン酸ジ－２－エチルヘキシル等のアゼライン酸誘導体;セバシン酸ジブチル等のセバシン酸誘導体;ドデカン－２－酸誘導体;マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ－２－エチルヘキシル等のマレイン酸誘導体;フマル酸ジブチル等のフマル酸誘導体;トリメリト酸トリス－２－エチルヘキシル等のトリメリト酸誘導体;ピロメリト酸誘導体;クエン酸アセチルトリブチル等のクエン酸誘導体;イタコン酸誘

導体;オレイン酸誘導体;リシノール酸誘導体;ステアリン酸誘導体;乳酸誘導体;その他脂肪酸誘導体;スルホン酸誘導体;リン酸誘導体;グルタル酸誘導体;アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの二塩基酸とグリコールおよび一価アルコールなどとのポリマーであるポリエステル系可塑剤、グルコール誘導体、グリセリン誘導体、塩素化パラフィン等のパラフィン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート誘導体等が挙げられる。市販されている可塑剤としては、アデカサイザーO－130P、C－79、UL－100、P－200、RS－735(旭電化社製)ラクトサイザーGP－2001、GP－4001(荒川化学工業製)、リケマールPL－019(リケンビタミン製)などが挙げられる。これら以外の高分子量の可塑剤としては、アクリル系重合体、ポリプロピレングリコール系重合体、ポリテトラヒドロフラン系重合体、ポリイソブチレン系重合体、ポリ乳酸とポリエステルとの共重合体などがあげられる。

[0065] 上記のプロセスオイルとしては、パラフィンオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等の石油系プロセスオイル等が挙げられる。植物油としては、例えばひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、パインオイル、トール油、ロジン等が例示できる。

[0066] 本発明において可塑剤(D)はこれらに限定されることがなく、種々の可塑剤を用いることができる。こららのなかでも、石油資源に依存しない物から製造され、環境への負荷が低減できる観点から、非石油原料由来の可塑剤がより好ましい。非石油原料由来の可塑剤は、天然物や、天然物の誘導体、植物由来の原料を醗酵させて生産されたもの、非石油原料を用いて微生物体内で生産されたものなどが挙げられる。これらのなかでも、動物油、植物油、動物油誘導体や植物油誘導体、乳酸誘導体から選ばれる少なくとも1種であることが、コストや入手が容易である点から特に好ましい。

[0067] 本発明において、可塑剤(D)はゴム(B)100重量部に対して、0.1～200重量部の範囲で含有することが好ましく、0．1～100重量部の範囲で含有することがより好ましく、1～50重量部の範囲で含有することがさらに好ましく、5～30重量部の範囲で含有するこが特に好ましい。0．1重量部より少ないと、得られる熱可塑性エラストマー組成物へのゴム弾性、低温特性の付与が少なく、100重量部より多いと、得られる熱可

塑性エラストマー組成物の機械特性や耐熱性が低下する傾向にある。

[0068] ＜相溶化剤(E)＞

本発明において、熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)との相溶性を良好にするために、相溶化剤として種々のグラフトポリマーやブロックポリマーを添加しても良い。熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)との相溶性が向上することにより、得られる熱可塑性エラストマー組成物中のゴム(B)の架橋物の粒子径が20μm以下になりやすく、熱可塑性エラストマー組成物の溶融流動性、機械特性が向上する傾向にある。

[0069] 相溶化剤としては、具体的には、クレイトンシリーズ(シェルジャパン製)、タフテックシリーズ(旭化成工業製)、ダイナロン(日本合成ゴム製)、エポフレンド(ダイセル化学工業製)、セプトン(クラレ製)、ノファロイ(日本油脂製)、レクスパール(日本ポリオレフィン製)、ボンドファースト(住友化学工業製)、ボンダイン(住友化学工業製)、アドマー(三井化学)、ユーメックス(三洋化成工業製)、VMX(三菱化学製)、モディパー(日本油脂製)、スタフィロイド(武田薬品工業製)、カネエース(鐘淵化学工業製)、レゼタ(東亜合成製)、プラメート(大日本インキ製)などの市販品をあげることができる。これらは、用いるブロック共熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)に応じて適宜選択することができる。なかでも、熱可塑性樹脂(A)の末端の水酸基やカルボキシル基との反応性を有する、エポキシ基や酸無水物基を有する相溶化剤(例えば、ボンドファーストやボンダイン)が、相溶性改善効果が大きい点からより好ましい。

[0070] 本発明において、相溶化剤(E)はゴム(B)100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で含有することが好ましく、0.5～5重量部の範囲で含有することがより好ましく、1～3重量部の範囲で含有するこが特に好ましい。0.1重量部より少ないと、相溶性の改善効果が少なく、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械特性の改善効果が少なくなる傾向にある。10重量部より多いと、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形が低下したり、熱可塑性エラストマー組成物として、石油資源に依存しない植物由来の原料を用いた重合体の割合が低下する。

[0071] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要とされる硬度、機械特性や圧縮永久歪み特性などに応じて調整すればよいが、前記圧縮永久歪み特性等のエラストマーとしての特性を有し、かつ非石油原料由来の材料からなる熱可塑性エラストマー

組成物として、炭酸ガスの排出量低減に寄与でき、環境への負荷を低減できる観点から、熱可塑性樹脂(A)がポリ乳酸またはポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体からなり、ゴム(B)が天然ゴムからなり、ゴム(B)の架橋物が熱可塑性樹脂(A)中に分散されている相構造を有することが特に好ましい。また、更なる柔軟性や圧縮永久歪特性を付与する場合に可塑剤(D)を適宜添加しても良いが、可塑剤(D)は非石油原料由来の観点から、動物油、植物油、動物油誘導体や植物油誘導体、乳酸誘導体が好ましい。また、機械特性の観点から熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の相溶化剤が添加されていても良い。また、圧縮永久歪み特性の観点から、熱可塑性エラストマー組成物中の天然ゴムの配合量を100重量部としたときに、ポリ乳酸またはポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体を15～50重量部の割合で含有していることが特に好ましい。

[0072] 更には、炭酸ガスの排出量削減に寄与でき、環境への負荷を低減できる観点から、非石油原料由来の成分が組成物全体の20重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが更により好ましく、90重量%以上であることが特に好ましい。

[0073] ＜熱可塑性エラストマー組成物の製造方法＞

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、熱可塑性樹脂(A)の存在下でゴム(B)を溶融混練すると同時に、ゴム(B)を(動的に)架橋することが可能な限りにおいては特に制限されず、熱可塑性樹脂(A)、ゴム(B)および場合により用いられる上記した成分が均一に混合され得る方法であればいずれも採用できる。特に、上記した(a)または(b)の相形態を形成し得るような製造方法が好ましく用いられる。熱可塑性樹脂(A)の存在下でゴム(B)を溶融混練すると同時に、ゴム(B)を架橋剤(C)により動的に架橋する方法としては、以下に例示する方法がある。

[0074] 例えば、プラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどのような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を用いて本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、架橋剤(場合により可塑剤も)以外のすべての成分を予め混合して均一になるまで溶融混練し、次いでこれに架橋剤(C)を添加して架橋反応が十分に行われた時点で溶融混練を停止する方法を採用することができる。

その際に、架橋剤添加後の溶融混練時間は、混練機のモーターのトルク値および電流値が架橋剤(C)の添加後に顕著に上昇して最大値を示した後、再び低下するのを確認し、その後該トルク値および電流値が一定の値で安定するまで混練を続けることがゴム(B)を十分に架橋させる上で望ましい。

[0075] また、単軸押出機や二軸押出機などのような連続式の溶融混練装置を用いて本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、架橋剤以外(場合により可塑剤も)のすべての成分を予め押出機などの溶融混練装置によって溶融混練した後にペレット化し、そのペレットに架橋剤をドライブレンドした後更に押出機などの溶融混練装置で溶融混練してゴム(B)を動的に架橋して、熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の架橋物を含む熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法;架橋剤以外(場合により可塑剤も)のすべての成分を押出機などの溶融混練装置で溶融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤(場合により可塑剤も)を添加して更に溶融混練してゴム(B)を動的に架橋して熱可塑性樹脂(A)とゴム(B)の架橋物を含む熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法などを採用することができる。

[0076] 溶融混練と同時に動的に架橋を行う上記方法を行うに当たって、溶融混練温度は、用いる熱可塑性樹脂(A)に応じて適宜設定すればよいが、100～250℃の温度が好ましく、150～200℃の温度がより好ましく採用される。100℃より低いと熱可塑性樹脂(A)の溶融が不十分となる傾向にあり、250℃より高いと、熱可塑性樹脂(A)自体が分解する傾向にある。

[0077] 上記製造方法によって得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレット化方法としては、ストランドカット、アンダーウォーターカット、ミストカット、ホットカット等の公知のペレット化機械を用いることができ、特に限定されない。この際、、ペレットの同士のブロッキングを防ぐために、防着剤を添加しても良い。

[0078] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性であり、熱可塑性の重合体組成物に対して一般に採用されている成形方法および成形装置を用いて成形することができ、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形などによって溶融成形することによって、任意の形状や寸法を有する種々の成形品や製品を製造することができる。

[0079] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、リサイクルでき、非石油原料由来の材料からなる熱可塑性エラストマー組成物として、炭酸ガスの排出量低減に寄与でき、環境への負荷を低減できることから、従来の熱可塑性エラストマーが使用されている、自動車用、電気製品用または事務用成型品、雑貨用成型品として、好適に使用することができる。

[0080] 特に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物はその優れた成形加工性、耐圧縮永久歪み性、封止性、柔軟性、力学的特性、などの特性を活かして、バンド、グリップ、スイッチ、表皮材、シート、容器、包装、ルアーや草履や玩具等の雑貨などのような汎用の成形品、シール材、パッキング材、ガスケットなどの密封用材等の製造に好適に使用することができる。

実施例

[0081] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0082] なお、実施例におけるPLAはポリ乳酸を、PHBHはポリ(3－ヒドロキシブチレート/3－ヒドロキシヘキサノエート)共重合体〔PHBH中の3－ヒドロキシヘキサノエートが5(mol%)〕を、PBSはポリブチレンサクシネートを、EPDMはエチレン・プロピレン・ジエン共重合体を、NRは天然ゴムを、EDMAはエチレングリコールジメタクリレートを表す。ここでは非石油原料由来のPLAおよびPHBHを、熱可塑性樹脂として用いた。PHBHは微生物から生産されたMwが64万のものを使用した。

[0083] ＜試験方法＞

(硬度)

JIS K6253に準拠し、23℃における硬度(JIS A硬度)を測定した。

[0084] (機械特性)

JIS K7113に準拠し、株式会社島津製作所製のオートグラフAG－10TB型を用いて、引張破壊強さおよび引張破壊伸びを測定した。測定はn＝3にて行ない、試験片が破断したときの強度(MPa)と伸び(%)の値の平均値を採用した。試験片は2(1／3)号形の形状にて、厚さが約2mmのものを用いた。試験は23℃にて500mm／分の試験速度で行なった。試験片は、試験前に温度23±2℃、相対湿度50±5%

において48時間以上状態調節したものを用いた。

[0085] (圧縮永久歪み)

JIS K6301に準拠し、円柱型成形体(直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の成形体)を圧縮率25%の条件で70℃で22時間保持し、室温で30分放置したのち、成形体の厚みを測定し、歪みの残留度を計算した。なお、圧縮永久歪み0%で歪みが全部回復し、圧縮永久歪み100%で歪みが全く回復しないことに相当する。

[0086] (熱可塑性)

ラボプラストミル50C150(ブレード形状:ローラー形R60 株式会社東洋精機製作所製)にて試験体を混練した後、50kgf、180℃で5分間熱プレス(株式会社神藤金属工業所製 圧縮成形機NSF－50)成形し、円柱型成形体(直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の成形体)を成形できるかどうかにより判断した。円柱型成形体作製には、直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の穴が空いた金属製金型を用いた。未溶融部分がなく成形できる場合を○、未溶融部分があり成形できない場合を×として評価した。未溶融部分については目視にて判断した。

[0087] (ゲル率(wt%))

実施例および比較例で得られたシート状成形体を用いて、熱可塑性エラストマー組成物のゲル率を測定した。シート状成形体1gを350メッシュのステンレス金網に包み、トルエン／クロロホルム＝1／1溶剤に12時間浸漬した。浸漬後、金網を取り出して、80℃で真空乾燥することで、溶剤不溶分を測定した。

[0088] (相形態観察)

実施例にて得られた円柱型成形体(直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の成形体)の中心部分(円心、厚さ6mmの部分)からサンプリングし、凍結ミクロトームで薄片として、四酸化オスミウムで染色して透過型電子顕微鏡(日本電子JEM－1200EX)にて観察した。

[0089] (実施例1)

PLA;LACEA H－100(三井化学株式会社製)およびEPDM;EP22(JSR株式会社製)および相溶化剤としてエチレンとグリシジルメタクリレートとアクリル酸メチルの共重合体であるボンドファースト7M(住友化学株式会社製)を表1に示した割合(

重量部）で180℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60　株式会社東洋精機製作所製）を用いて溶融混練した。さらにスクリュー回転数100rpmにて180℃で溶融混練しながら、表1に示した割合（重量部）で、架橋助剤としてEDMA、および架橋触媒として過酸化物であるパーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）を添加し、トルクの値が最高値を示し、さらにその後、トルクが低下して一定値に達するまで溶融混練を行い、架橋反応を進行させた（動的架橋）。得られたサンプルを設定温度180℃で熱プレス（株式会社神藤金属工業所製　圧縮成形機NSF－50）成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定し、熱可塑性を評価した。また、同様に設定温度180℃で熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状の成形体を得た。このシートを用いて機械特性、ゲル率（wt%）を測定した。なお本実施例では30gのEPDMを溶融混練した。

[0090]　（実施例2）

PLA；LACEA H－100（三井化学株式会社製）およびEPDM；EP22（JSR株式会社製）およびボンドファースト7Mを表1に示した割合（重量部）で180℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60　東洋精機株式会社製）を用いて溶融混練した。さらにスクリュー回転数100rpmにて180℃で溶融混練しながら、表1に示した割合（重量部）で、架橋助剤としてEDMA、および架橋触媒として過酸化物であるパーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）を添加し、トルクの値が最高値を示し、さらにその後、トルクが低下して一定値に達するまで溶融混練を行い、架橋反応を進行させた（動的架橋）。さらにトルクが一定値に達した後、醗酵乳酸原料を使用した可塑剤であるラクトサイザーGP－4001（荒川化学工業株式会社製）を表1に示した割合（重量部）で添加し、溶融混練した。得られたサンプルを設定温度180℃で熱プレス（株式会社神藤金属工業所製　圧縮成形機NSF－50）成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定し、熱可塑性を評価した。また、同様に設定温度180℃で熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状の成形体を得た。このシートを用いて機械特性、ゲル率（wt%）を測定した。なお本実施例では30gのEPDMを溶融混練した。

[0091] （実施例3）

EPDMにかえてNR;RSS3を用い、パーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）の添加量を変更した以外は実施例1と同様にしてサンプルを作製し、評価を行なった。

[0092] （実施例4）

EPDMにかえてNR;RSS3を用い、パーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）の添加量を変更した以外は実施例2と同様にしてサンプルを作製し、評価を行なった。

[0093] （実施例5）

EPDMにかえてNR;RSS3を用い、ボンドファースト7M（住友化学株式会社製）を配合せず、パーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）の添加量を変更した以外は実施例2と同様にしてサンプルを作製し、評価を行なった。さらに、得られた熱可塑性エラストマー組成物の相形態観察を行った。結果を図1に示す。

[0094] （実施例6）

PHBHおよびNR;RSS3を表1に示した割合（重量部）で160℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60　東洋精機株式会社製）を用いて溶融混練した。さらにスクリュー回転数100rpmにて160℃で溶融混練しながら、表1に示した割合（重量部）で、架橋助剤としてEDMA、および架橋触媒として過酸化物であるパーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）を添加し、トルクの値が最高値を示し、さらにその後、トルクが低下して一定値に達するまで溶融混練を行い、架橋反応を進行させた（動的架橋）。得られたサンプルを設定温度160℃で熱プレス（株式会社神藤金属工業所製　圧縮成形機NSF－50）成形し、直径30mmおよび厚さ12mmの円筒状の成形体を得た。これらの成形体について、硬度、圧縮永久歪みを測定し、熱可塑性を評価した。また、同様に設定温度160℃で熱プレス成形し、厚さ2mmのシート状の成形体を得た。このシートを用いてゲル率（wt%）を測定した。なお本実施例では30gのNRを溶融混練した。

[0095] （比較例1）

PLA;LACEA H－100（三井化学株式会社製）を180℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60　株式会社東洋精機製作所製）を用いてスクリュー回転数100rpmにて10分間溶融混練した。得られたサンプルを実施例1と

同様にして評価した。なお本比較例では50gのPLAを溶融混練した。

[0096] （比較例2）

PLA;LACEA H－100（三井化学株式会社製）およびNR;RSS3およびボンドファースト7M（住友化学株式会社製）を表1に示した割合（重量部）で、180℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60 株式会社東洋精機製作所製）を用いてスクリュー回転数100rpmにて10分間溶融混練した。得られたサンプルを実施例1と同様にして評価した。なお本比較例では30gのNRを溶融混練した。

[0097] （比較例3）

PLA;LACEA H－100（三井化学株式会社製）およびNR;RSS3およびボンドファースト7M（住友化学株式会社製）を表1に示した割合（重量部）で、180℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60 株式会社東洋精機製作所製）を用いてスクリュー回転数100rpmにて10分間溶融混練した。さらに、ラクトサイザーGP－4001（荒川化学工業株式会社製）を表1に示した割合（重量部）で添加し、溶融混練した。得られたサンプルを実施例1と同様にして評価した。なお本比較例では30gのNRを溶融混練した。

[0098] （比較例4）

NR;RSS3を180℃に設定したラボプラストミル50C150（ブレード形状：ローラー形R60 株式会社東洋精機製作所製）を用いて、スクリュー回転数100rpmにて180℃で溶融混練しながら、表1に示した割合（重量部）で、架橋助剤としてEDMA、および架橋触媒として過酸化物であるパーヘキシン25B（日本油脂株式会社製）を添加し、トルクの値が最高値を示し、さらにその後、トルクが低下して一定値に達するまで溶融混練を行い、架橋反応を進行させた。さらに、表1に示した割合（重量部）でPLA;LACEA H－100（三井化学株式会社製）およびボンドファースト7M（住友化学株式会社製）を添加し、10分間、溶融混練した。得られたサンプルを実施例1と同様にして評価した。なお本比較例では30gのNRを溶融混練した。

[0099] [表1]

配合物		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4 *1)
熱可塑性樹脂(A)	PLA	30	30	30	30	30		100	30	30	30
	PHBH						30				
ゴム(B)	EPDM	100	100								100
	NR			100	100	100	100		100	100	
架橋助剤	EDMA	1	1	1	1	1	1				1
架橋剤(C)	パーヘキシン25B	2	2	3	3	3	3				2
相溶化剤(E)	ボンドファースト7M	3.3	3.3	3.3	3.3				3.3	3.3	3.3
可塑剤(D)	GP-4001		20		20	20				20	
物性											
硬度 JIS-A		88	66	82	50	59	41	＞98	15	8	62
圧縮永久歪み(%)		79	42	55	43	33	39	100	100	100	*2)
機械特性	破断強度(MPa)	6	3.8	4.0	2.4	6.4	-	4.4	0.12	＜0.1	1.8
	破断伸び(%)	187	245	115	188	192	-	＜10	155	138	17
	弾性率(MPa)	42.5	3.7	16.1	1.7	10.2	-	484	＜0.5	＜0.5	11
熱可塑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
ゲル率(wt%)		71	61	55	53	48	82	0.5	0.7	1.7	70

*1)熱可塑性樹脂(A)の存在下で、ゴム(B)を動的架橋したものではなく、EPDMの架橋物とPLAとのブレンド物(EPDMの架橋物を先に作製した後にPLAをブレンド)。
*2)測定のための圧縮時に成形体が崩壊したために、測定できず。
※各成分の配合量を重量部で示した。

[0100] 表1(実施例1～6および比較例1)から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、PLAだけのものに比べて柔軟性および圧縮永久歪み特性に優れる。さらには熱可塑性を有することがわかる。また実施例1～6および比較例2～3を比較して明らかなように、動的架橋することにより、ゲル率(wt%)が上昇し〔ゴム(B)が架橋し〕、優れた機械特性や、圧縮永久歪み特性を付与できることがわかる。さらに、実施例1～5および比較例4を比較して明らかなように、本発明の動的架橋体である熱可塑性エラストマー組成物は、動的架橋せずに、ゴム(EPDM)の架橋物に熱可塑性樹脂(PLA)とボンドファースト7Mを添加、混練したものに比べて、良好な成形性(熱可塑性)を有し、機械特性や、圧縮永久歪みに優れることがわかる。さらに、図1から明らかなように本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂(PLA)を主成分とする連続相中にゴム(NR)を主成分とする架橋物が10μm以下の大きさで分散している相形態を有していることがわかる。

[0101] 以上の結果から、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度で柔軟性を有しながら、機械特性、圧縮永久歪み特性に優れた環境への負荷が小さい新規な熱可塑性エラストマーであることがわかる。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低硬度で柔軟性を有しながら、機械特性、圧縮永久歪み特性に優れた環境への負荷が小さい新規な熱可塑性エラストマ

ーであることから、従来の熱可塑性エラストマーが使用されている、自動車用、電気製品用、事務用成形品または雑貨用成型品として、好適に使用することができる。

[0103] 特に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物はその優れた成形加工性、耐圧縮永久歪み性、封止性、柔軟性、力学的特性、などの特性を活かして、バンド、グリップ、スイッチ、表皮材、シート、容器、包装、ルアーや草履や玩具等の雑貨などのような汎用の成形品、シール材、パッキング材、ガスケットなどの密封用材などの製造に好適に使用することができる。

請求の範囲

[1] 非石油原料由来の熱可塑性樹脂(A)と、天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴム、およびシリコーンゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム(B)を含有し、熱可塑性樹脂(A)の存在下で、ゴム(B)を架橋剤(C)により動的に架橋することにより得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[2] 熱可塑性樹脂(A)がポリ乳酸、ポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体、ポリブチレンサクシネート系重合体、ポリグリコール酸およびポリトリメチレンテレフタレート系重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[3] ゴム(B)100重量部に対し、5～150重量部の熱可塑性樹脂(A)を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[4] ゴム(B)100重量部に対し、10～90重量部の熱可塑性樹脂(A)を含有することを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[5] 熱可塑性樹脂(A)の連続相中にゴム(B)の架橋物が分散している相形態を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[6] ゴム(B)の架橋物の粒子径が、0．01～20μmであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[7] ゴム(B)の架橋物の粒子径が、0．01～10μmであることを特徴とする請求項6に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[8] ゴム(B)が、天然ゴムであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[9] 熱可塑性樹脂(A)が、ポリ乳酸またはポリ3－ヒドロキシブチレート系重合体であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[10] さらに可塑剤(D)を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[11] 可塑剤(D)が非石油原料由来の可塑剤であることを特徴とする請求項10記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[12] さらに、相溶化剤(E)を含有することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載

の熱可塑性エラストマー組成物。

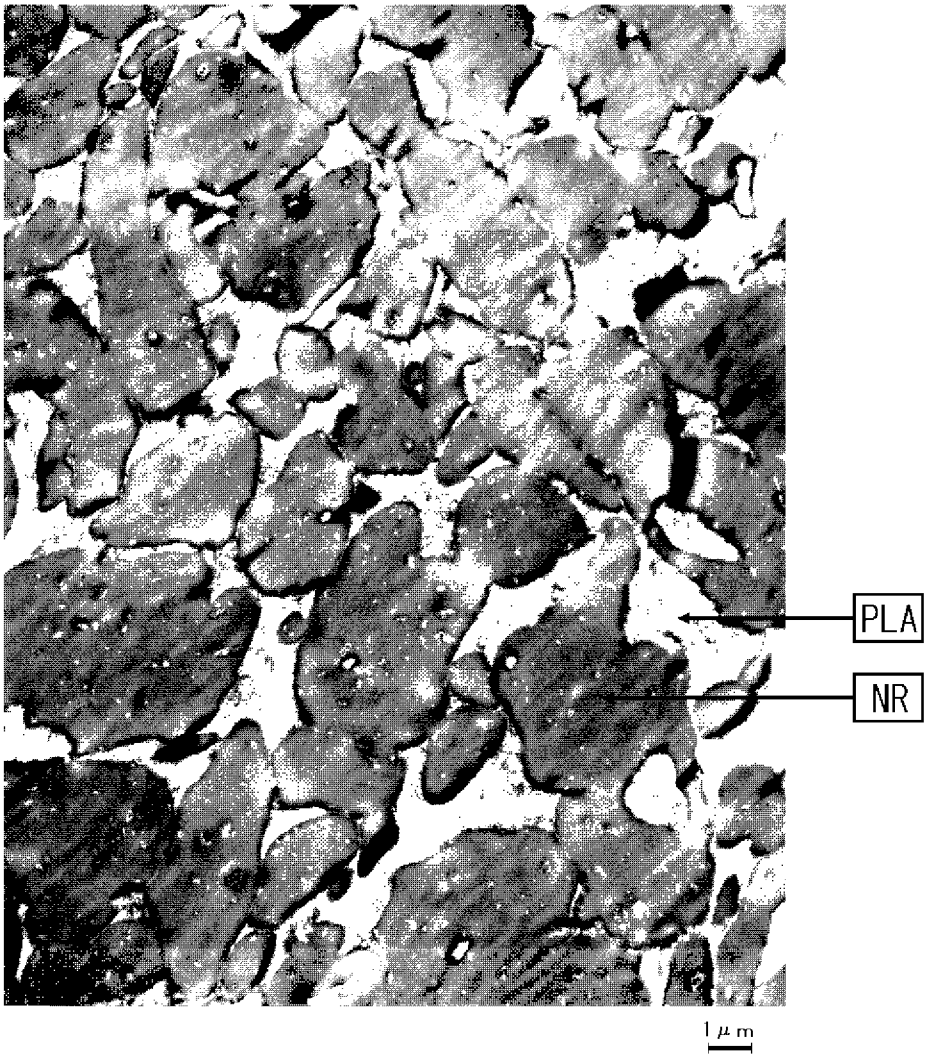
[13] 請求項1～12の何れかに記載の組成物を用いた自動車用成型品。

[14] 請求項1～12の何れかに記載の組成物を用いた電気製品用成型品。

[15] 請求項1～12の何れかに記載の組成物を用いた事務用成型品。

[16] 請求項1～12の何れかに記載の組成物を用いた雑貨用成型品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/066749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L67/00(2006.01)i, *C08J3/24*(2006.01)i, *C08L7/00*(2006.01)i, *C08L9/00*(2006.01)i, *C08L23/00*(2006.01)i, *C08L33/00*(2006.01)i, *C08L83/04*(2006.01)i, *C08L101/16*(2006.01)n
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)
C08L67/00-67/08, C08J3/24, C08L7/00-21/00, C08L23/00-23/24, C08L33/00, C08L83/04, C08L101/16

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-226054 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0010], [0064]; examples (Family: none)	1,2,9-11, 13-16
A	JP 2002-37987 A (Shimadzu Corp.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 10-274494 A (Showa Rubber Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Claims; examples (Family: none)	1-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 November, 2007 (14.11.07)	27 November, 2007 (27.11.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/066749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183488 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2005-226057 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2005-232231 A (Tosoh Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2005-232232 A (Tosoh Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2005-255722 A (Tosoh Corp.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2005-320409 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 November, 2005 (17.11.05), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2006-152162 A (Toyota Motor Corp.), 15 June, 2006 (15.06.06), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６６７４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L67/00(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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.Cl.　C08L67/00-67/08, C08J3/24, C08L7/00-21/00, C08L23/00-23/24, C08L33/00, C08L83/04, C08L101/16

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

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
X	JP 2005-226054 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.08.25, 特許請求の範囲、【0001】、【0010】、【0064】、実施例（ファミリーなし）	1,2,9-11, 13-16
A	JP 2002-37987 A (株式会社島津製作所) 2002.12.06, 特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 10-274494 A (昭和ゴム株式会社) 1998.10.13, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-16

☑　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	国際調査報告の発送日
１４．１１．２００７	２７．１１．２００７

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）　４Ｊ　３０４１
宮本　純
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2003-183488 A（テクノポリマー株式会社）2003.07.03，特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2005-226057 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2005.08.25，特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2005-232231 A（東ソー株式会社）2005.09.02，特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2005-232232 A（東ソー株式会社）2005.09.02，特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2005-255722 A（東ソー株式会社）2005.09.22，特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2005-320409 A（三菱レイヨン株式会社）2005.11.17，特許請求の範囲、【0001】、実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2006-152162 A（トヨタ自動車株式会社）2006.06.15，特許請求の範囲、【0001】、実施例」（ファミリーなし）	1-16