

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4965770号
(P4965770)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 25/04 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

C O 8 J 5/00 (2006.01)

C O 8 L 23/10 (2006.01)

C O 8 L 53/02 (2006.01)

B 3 2 B 25/04

B 3 2 B 27/30 B

C O 8 J 5/00 C E R

C O 8 L 23/10

C O 8 L 53/02

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-155691 (P2001-155691)	(73) 特許権者	000250384
(22) 出願日	平成13年5月24日 (2001.5.24)		リケンテクノス株式会社
(65) 公開番号	特開2002-347178 (P2002-347178A)		東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(43) 公開日	平成14年12月4日 (2002.12.4)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成20年3月4日 (2008.3.4)		弁理士 志賀 正武
審判番号	不服2011-6828 (P2011-6828/J1)	(74) 代理人	100108578
審判請求日	平成23年4月1日 (2011.4.1)		弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン系樹脂からなる硬質成形部材と軟質成形部材とからなる複合成形体であって、

前記軟質成形部材が、

一般式 A－B－A（ここで、A はモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、B はイソプレンとブタジエンとの共重合体、若しくはイソプレンの単独重合体からなる重合体ブロックを示す。）で表記されるブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、示差走査熱量測定装置を用いて測定される主吸収ピーク温度 T_{mp} が 120℃ 以上であるポリプロピレン系樹脂（b） 20～200 質量部と、鉱物油系ゴム用軟化剤（c） 50～300 質量部とを含有するとともに、

前記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーと前記ポリプロピレン系樹脂（b）と前記鉱物油系ゴム用軟化剤（c）の合計 100 質量部に対して、25℃ における粘度が 100 万センチストークス以上のポリオルガノシロキサン（d） 0.5～10 質量部を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴とする複合成形体。

【請求項 2】

前記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーの M_LM_FR が 0.1 g／10 分以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の

複合成形体。

【請求項 3】

前記ブロック共重合体（x）において、前記重合体ブロック B の含有量が 60～90 質量％であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の複合成形体。

【請求項 4】

前記ポリオルガノシロキサン（d）の可塑性が 1～3 であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項に記載の複合成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属、合成樹脂、木材等からなる硬質成形部材と、スチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなる軟質成形部材とにより構成された複合成形体に係り、特に、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性が良好で、優れたリサイクル性、環境適性、成形性、触感、耐摩耗性を有する複合成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から自動車部品（シフトノブ、グラブレール、アームレスト、ハンドル、センターコンソールボックス等）、各種工業機械のグリップ等の工業部品、筆記具グリップ等の事務用品、各種家電のグリップ等に利用されている種々の成形品は、金属、合成樹脂、ガラス、木材等からなる硬質成形部材に、グリップ材、滑り止め材等として軟質材料からなるゴム部材が一体的に成形又は装着された複合成形体により構成されている。このような複合成形体においては、軟質なゴム材料として、耐摩耗性、耐傷つき性、経済性に優れることから、軟質なポリ塩化ビニルが主に用いられていた。

【0003】

しかしながら、ポリ塩化ビニルはリサイクルが難しく、焼却時にダイオキシンが発生するなど、環境面から好ましくなかった。

そこで、軟質材料として、耐候性、機械的特性、耐摩耗性等の特性に優れるスチレン系やオレフィン系の熱可塑性エラストマー等を用いた複合成形体が広く用いられている。例えば、特開昭 63-115711 号公報には、軟質材料として、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、「SEBS」と略す。）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーを用いた複合成形体が開示されている。

また、近年、自動車の軽量化等に伴い、硬質成形部材の材料として、合成樹脂、特に、安価で、リサイクル性、汎用性に富むオレフィン系樹脂が広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、軟質材料としてスチレン系熱可塑性エラストマーである SEBS を用いた場合には、SEBS と、硬質材料であるオレフィン系樹脂との熱融着性が十分でないことに起因して、接着性が不十分となることがあった。また、SEBS の表面に触れた時にべたつき感が感じられ、さらさらとした触感が得られない、表面平滑性が低く、十分な耐摩耗性が得られない等の問題点を有していた。

【0005】

そこで、本発明は、金属、合成樹脂、ガラス、木材等からなる硬質成形部材と、特定のスチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなる軟質成形部材とにより構成された複合成形体であって、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性に優れるとともに、優れた触感と耐摩耗性とを有する複合成形体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、ゴム成分である特定のブロック共重合体の水素添加誘導体（水添ブロック共重合体）（a）からなるスチレン系熱可

10

20

30

40

50

塑性エラストマーと、ポリプロピレン系樹脂（b）と、鉱物油系ゴム用軟化剤（c）に、25℃における粘度が100万センチストークス以上のポリオルガノシロキサン（d）を添加してなるスチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなる軟質成形部材が、複合成形体のグリップ材等として好適であり、特にオレフィン系樹脂との熱融着性に優れるとともに、触感和耐摩耗性に優れることを見出し、以下の本発明の複合成形体を発明するに至った。

【0007】

本発明の複合成形体は、オレフィン系樹脂からなる硬質成形部材と軟質成形部材とからなる複合成形体であって、前記軟質成形部材が、一般式A-B-A（ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bはイソプレンとブタジエンとの共重合体、若しくはイソプレンの単独重合体からなる重合体ブロックを示す。）で表記されるブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、示差走査熱量測定装置を用いて測定される主吸収ピーク温度T_{mp}が120℃以上であるポリプロピレン系樹脂（b）20～200質量部と、鉱物油系ゴム用軟化剤（c）50～300質量部とを含有するとともに、前記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーと前記ポリプロピレン系樹脂（b）と前記鉱物油系ゴム用軟化剤（c）の合計100質量部に対して、25℃における粘度が100万センチストークス以上のポリオルガノシロキサン（d）0.5～10質量部を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の複合成形体において、前記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーのMLMFRが0.1g/10分以下であることが好ましい。なお、本明細書において、「MLMFR」とは、「JIS K-7210に基づき、200℃で、荷重を98Nとして測定したときのメルトフローレート（MFR）」により定義されるものとする。

【0009】

また、前記ブロック共重合体（x）において、前記重合体ブロックBの含有量が60～90質量%であることが好ましい。また、前記ポリオルガノシロキサン（d）の可塑性が1～3であることが好ましい。なお、本明細書において、可塑性は、JIS C2123の解説、参考試験方法1項に記載された方法に準拠し、放置時間を60分、圧縮時間を3分として測定されるものとする。

【0010】

本発明者らは、以上の構成を採用することにより、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性に優れ、射出成形等の成形性が良好で、優れた触感和耐摩耗性とを有する複合成形体を提供することができることを見出した。また、特に、硬質成形部材をオレフィン系樹脂により構成することにより、軽量化と省資源化を図ることができるとともに、リサイクルが容易であり、焼却時に有害ガスを排出する恐れがなく、環境適性に優れた（環境に優しい）複合成形体を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の複合成形体について詳述する。

本発明の複合成形体は、硬質成形部材と軟質成形部材とからなる複合成形体であり、特に軟質成形部材の組成が特徴的なものとなっている。

以下、本発明の複合成形体を構成する各成形部材について詳述する。

【0012】

[硬質成形部材]

本発明の複合成形体の硬質成形部材の材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、ステンレス等の金属類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、エンジニアリングプラスチック等の合成樹脂類、ガラス類、木類等が利用可能であ

10

20

30

40

50

る。これらの中でも特に合成樹脂が好ましく、その中でもオレフィン系樹脂が、安価であるに加えて、成形性、軟質成形部材との接着性、リサイクル性に優れ、環境汚染（ダイオキシン発生等）の恐れがない等の点から好ましい。

【0013】

本発明の複合成形体の硬質成形部材に用いて好適なオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリエチレンと α -オレフィンとの共重合体、プロピレン単体重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体、結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体、結晶性プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体等のオレフィン系樹脂等が挙げられる。ここで、上述の α -オレフィンとしては、炭素数3～12の α -オレフィンが好ましく、具体的にはブテン-1、ヘキセン-1等を例示することができ、これらは単独で若しくは2種類以上混合して用いることができる。

10

【0014】

また、オレフィン系樹脂には、上述のオレフィン系樹脂の他に、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム等のオレフィン系共重合体ゴム、鉱物油系ゴム用軟化剤、酸化防止剤、耐候剤、造核剤、着色剤、架橋剤、発泡剤、フィラー等を配合することもできる。

【0015】

[軟質成形部材]

20

本発明の複合成形体の軟質成形部材は、一般式A-B-A（ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックを示す。）で表記されるブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、ポリプロピレン系樹脂（b）20～200質量部と、鉱物油系ゴム用軟化剤（c）50～300質量部とを含有するとともに、前記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーと前記ポリプロピレン系樹脂（b）と前記鉱物油系ゴム用軟化剤（c）の合計100質量部に対して、25℃における粘度が100万センチストークス以上のポリオルガノシロキサン（d）0.5～10質量部を含有するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなる。

30

【0016】

以下、軟質成形部材を構成するスチレン系熱可塑エラストマー性組成物の各成分について詳述する。

<ブロック共重合体の水素添加誘導体（a）>

本発明の複合成形体の軟質成形部材を構成する成分（a）は、一般式がA-B-Aで表されるブロック共重合体（x）を水素添加処理して得られる水素添加誘導体からなるスチレン系熱可塑性エラストマーであり、上記一般式において、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックを示す。

【0017】

ここで、ブロック共重合体（x）において、重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素としては、スチレンや α -メチルスチレン等を例示することができ、これらの中でも特にスチレンが好適である。また、重合体ブロックBを構成する共役ジエン単量体としては、ブタジエンやイソプレンを例示することができ、ブタジエンとイソプレンの共重合体、若しくはイソプレンの単体重合体からなる重合体ブロックBが特に好適である。

40

【0018】

また、ブロック共重合体（x）において、重合体ブロックBの含有量（重合体ブロックBのブロック共重合体（x）全体に占める割合）が60～90質量%であることが好ましく、65～87質量%であることが特に好ましい。ブロック共重合体（x）における重合体ブロックBの含有量が60質量%未満の場合は、ブロック共重合体（x）の水素添加誘導

50

体（a）のエラストマー性が低下する恐れがあり、90質量%を超えた場合は、軟質成形部材の機械的強度が低下する恐れがあるため、好ましくない。

【0019】

また、ブロック共重合体（x）において、重合体ブロックB中の1，2マイクロ構造が25%以下であることが好ましい。重合体ブロックB中の1，2マイクロ構造が25%を超えると、軟質成形部材の長期経過後の触感が悪化する（長期経過後にべたつき感が生じる）恐れがあるため、好ましくない。

【0020】

以上の組成を有するブロック共重合体（x）を水素添加処理して得られる水素添加誘導体（a）としては、スチレンーイソプレンーブタジエンスチレンの水素添加物（SEEPS）や、スチレンーイソプレンー水素添加物（SEPS）等を例示することができる。

10

【0021】

なお、ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）としては、ブロック共重合体（x）を構成する重合体ブロックB中の共役二重結合の少なくとも50%以上、好ましくは80%以上が水素添加されたものであることが好ましく、ブロック共重合体（x）を構成する重合体ブロックA中の芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加されたものが好ましい。ブロック共重合体（x）の水素添加量が不十分であると、ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）が、熱や紫外線などにより劣化を起こしやすくなるため、好ましくない。

20

【0022】

また、ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーのMLMFRは0.1g/10分以下が好ましく、0.01g/10分以下がより好ましい。ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーのMLMFRが0.1g/10分を超えると、軟質成形部材の破断強度等の力学特性が著しく低下するとともに、軟質成形部材にべたつき感が生じ、触感が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

【0023】

以上の特性を有し、本発明に用いて好適なブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、株式会社クラレ製の商品名「セプトン」等が市販されている。

30

【0024】

<ポリプロピレン系樹脂（b）>

本発明の複合成形体の軟質成形部材には、軟質成形部材の耐熱性を向上するために、ポリプロピレン系樹脂（b）が配合される。

ポリプロピレン系樹脂（b）としては、プロピレンの単独重合体、結晶性プロピレンーエチレンブロック共重合体、結晶性プロピレンーエチレンランダム共重合体、結晶性プロピレンーエチレンーブテンランダム共重合体等を例示することができる。

【0025】

本発明において、ポリプロピレン系樹脂（b）の示差走査熱量測定装置（DSC測定装置）を用いて測定される主吸収ピーク温度 T_{mp} が120℃以上であることが好ましく、145℃以上であることが特に好ましい。主吸収ピーク温度 T_{mp} が120℃未満では、軟質成形部材にべたつき感が生じ、触感が悪化する恐れがあると共に、軟質成形部材の耐熱性が低下する恐れがあるため、好ましくない。

40

【0026】

なお、本明細書において、主吸収ピーク温度 T_{mp} は、DSC測定装置（パーキンエルマー社製）を用い、試料3～5mgを230℃に昇温して熔融させた後、降温速度10℃/分で25℃まで冷却し、25℃で5分間保持した後、昇温速度10℃/分で230℃まで昇温した時に得られる吸熱ピーク曲線から求めるものとする。

【0027】

50

軟質成形部材を構成するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物において、ポリプロピレン系樹脂（b）の配合量は、上記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、20～200質量部である。ポリプロピレン系樹脂（b）の配合量が20質量部未満の場合には、軟質成形部材の耐熱性が低下し、配合量が200質量部を超えた場合には、軟質成形部材の柔軟性が低下するため好ましくない。

【0028】

＜鉱物油系ゴム用軟化剤（c）＞

本発明の複合成形体の軟質成形部材には、軟質成形部材の柔軟性及び成形時の流動性を向上させるために、鉱物油系ゴム用軟化剤（c）が配合される。

鉱物油系ゴム用軟化剤（c）は、芳香族環、ナフテン環、パラフィン鎖を組み合わせで構成されるものであり、一般に、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものはパラフィン系、ナフテン環炭素数が全炭素数の30～45%を占めるものはナフテン系、芳香族炭素数が全炭素数の30%以上を占めるものは芳香族系と呼ばれる。

【0029】

軟質成形部材を構成するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物において、鉱物油系ゴム用軟化剤（c）の配合量は、上記ブロック共重合体（x）の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマー100質量部に対して、50～300質量部である。鉱物油系ゴム用軟化剤（c）の配合量が、50質量部未満の場合には、本発明の複合成形体を成形する際のスチレン系熱可塑性エラストマー組成物の流動性が不十分となり、300質量部を超えた場合には、軟質成形部材にべたつき感が生じ、触感が悪化するため、好ましくない。

【0030】

＜ポリオルガノシロキサン（d）＞

本発明の複合成形体の軟質成形部材には、軟質成形部材の触感和耐摩耗性を向上させるために、25℃における粘度が100万センチストークス以上のポリオルガノシロキサン（d）が配合される。

ポリオルガノシロキサンの25℃における粘度が100万センチストークス未満の場合には、時間の経過とともに、軟質成形部材の表面にポリオルガノシロキサンがブリードして、軟質成形部材の表面平滑性が低下するとともに、外観が悪化するので好ましくない。また、軟質成形部材の表面にポリオルガノシロキサンがブリードする結果、オレフィン系樹脂等からなる硬質成形部材との熱融着性が低下するため好ましくない。また、さらに高度な耐摩耗性を付与するためには、可塑性が1～3のポリオルガノシロキサン（d）を選択することが望ましい。なお、可塑性は、ポリオルガノシロキサン（d）の分子量が非常に高く粘度測定ができない場合に、選択の基準とするものである。

【0031】

ポリオルガノシロキサン（d）は、本質的にジオルガノシロキサン単位により構成されるものである。ここで、ジオルガノシロキサン単位に付加される有機基としては、メチル基、フェニル基、ビニル基、アリル基等が好適であり、これらが付加されたジオルガノシロキサン単位としては、ジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルアリルシロキサン単位、フェニルビニルシロキサン単位等を例示することができる。なお、ポリオルガノシロキサン（d）中における有機基／珪素原子の比は、例えば約2である。

【0032】

軟質成形部材を構成するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物において、ポリオルガノシロキサン（d）の配合量は、ブロック共重合体の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマーとポリプロピレン系樹脂（b）と鉱物油系ゴム用軟化剤（c）の合計100質量部に対して0.5～10質量部である。ポリオルガノシロキサン（d）の添加量が0.5質量部未満の場合には、軟質成形部材の表面平滑性が低くなり、耐摩耗性が低下する。また、10質量部を超えて添加した場合には、軟質成形部材の表面にポリ

オルガノシロキサン（d）がブリードし、べとつき感が生じて触感が悪化する。また、10質量部を超えて添加した場合には、ポリオルガノシロキサン（d）とポリプロピレン樹脂（b）等との相溶性が低下して、軟質成形部材の機械的強度が著しく低下するため好ましくない。

【0033】

本発明の複合成形体の軟質成形部材を構成するスチレン系熱可塑性エラストマー組成物には、上述のブロック共重合体の水素添加誘導体（a）からなるスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン系樹脂（b）、鉱物油系ゴム用軟化剤（c）、ポリオルガノシロキサン（d）の他に、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、アンチブロッキング剤、滑剤、耐候剤、造核剤、帯電防止剤、防曇剤、架橋剤、架橋助剤、着色剤、フィラー等を添加しても良い。また、スチレン系熱可塑性エラストマー組成物には、その性能を損なわない範囲で、他のポリオレフィン系樹脂や、他のゴム成分等を添加してもよい。

10

【0034】

本発明の複合成形体は、上述の硬質成形部材と軟質成形部材とからなり、特に硬質成形部材をオレフィン系樹脂により構成することにより、インサート射出成形、二色射出成形等の射出成形性、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性、リサイクル性、作業性、環境適性等に優れた複合成形体を提供することができる。

【0035】

本発明の複合成形体は、サンドイッチ射出成形、インサート射出成形、二色射出成形、ラミネート成形等の公知の成形法によって製造することができる。また、本発明の複合成形体は、押出成形等により、フィルム状、シート状、管状等の軟質成形部材を成形し、金属、木材等からなる硬質成形部材に貼合・接着・固着等により装着することによっても製造することができる。

20

また、本発明の複合成形体は、種々の部品、例えば、シフトノブ、グラブレール、アームレスト、ハンドブレーキ、エアーバッグカバー、ハンドル、センターコンソールボックス等の自動車内装部品、サイドドアモール、マッドガード等の自動車外装部品、各種工業機械のグリップ等の工業部品、筆記具グリップ等の事務用品、各種家電のグリップ等の家電部品等として好適に用いることができる。

【0036】

【実施例】

30

以下、本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

実施例1～7及び比較例1～8において、ブロック共重合体の水素添加誘導体、ポリプロピレン系樹脂、鉱物油系ゴム軟化剤、及びポリオルガノシロキサンを配合し、得られた組成物を、同方向二軸押出機KTX-37（神戸製鋼（株）製）を用い、熔融混練してペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を調製した。なお、比較例1では、ポリオルガノシロキサンを添加せずに、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

【0037】

得られた熱可塑性エラストマー組成物の物性評価を行った後、熱可塑性エラストマー組成物を、あらかじめ成形しておいたオレフィン系樹脂からなる平板状の硬質成形部材（縦100×横200mm×厚み2mm）の片面に射出成形して軟質成形部材（厚み3mm）を形成することにより、平板状の複合成形体を得た。

40

【0038】

各実施例及び比較例における軟質成形部材、硬質成形部材の組成、及び得られた複合成形体について評価を行った結果を表1、表2に示す。また、表1、表2には、軟質成形部材用に調製した熱可塑性エラストマー組成物の物性についても合わせて記載している。

【0039】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
軟質成形部材の組成								
(a)SEP-1	質量部	100	100	100	100	100		
(a)SEP-2	質量部						100	100
(a)SEP-3	質量部							
(b)PP	質量部	75	50	120	100	160	75	75
(c)PW380	質量部	200	125	180	140	120	270	150
(d)Si-1	質量部	9(2.4)	7(2.5)	10(2.5)	9(2.6)	34(8.9)	11(2.5)	8(2.5)
(e)Si-2	質量部							
(f)Si-3	質量部							
エラストマー組成物の物性								
MFR	g/10分	160	25	120	40	45	170	80
シPA硬度		65	64	88	85	92	63	68
シPD硬度								
硬質成形部材の組成								
複合成形体の評価								
耐摩耗性		○	○	○	○	○	○	○
触感		○	○	○	○	○	○	○
外観		○	○	○	○	○	○	○
接着性		○	○	○	○	○	○	○
柔軟性		○	○	○	○	○	○	○

注：()内は、成分(a),(b),(c)の合計100質量部に対する添加量を示す。

【0040】

【表2】

10

20

30

40

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
軟質成形部材の組成									
(a)SEP-1	質量部	100	100	100	100	100	100		
(a)SEP-2	質量部								
(a)SEP-3	質量部							100	100
(b)PP	質量部	75	75	75	75	230	120	75	75
(c)PW380	質量部	200	200	200	200	150	350	200	200
(d)Si-1	質量部				45(12)	12(2.5)	14(2.5)	9(2.4)	
(e)Si-2	質量部		9(2.4)						9(2.4)
(f)Si-3	質量部			9(2.4)					
エラストマー組成物の物性									
MFR	g/10分	120	140	140	140	80	170	50	50
ショアA硬度		61	62	62	60		86	59	59
ショアD硬度						60			
硬質成形部材の組成									
複合成形体の評価									
耐摩耗性		×	×	×	○	○	×	×	×
触感		×	×	×	×	×	×	×	×
外観		○	×	×	×	○	×	×	×
接着性		○	△	△	×	○	×	△	△
柔軟性		○	○	○	○	×	○	○	○

注：()内は、成分(a), (b), (c)の合計100質量部に対する添加量を示す。

【0041】

以下、各実施例及び比較例において用いた原材料、得られた熱可塑性エラストマー組成物及び複合成形体の評価項目及び評価方法について説明する。

【0042】

(原材料)

各実施例及び比較例において用いた原材料について説明する。

< A. 軟質成形部材 >

A-1. ブロック共重合体の水素添加誘導体 (a) (スチレン系熱可塑性エラストマー)

10

20

30

40

50

成分（a）として、表3に示すSEP-1～SEP-3を用いた。なお、成分（a）は上述のように、重合体ブロックAと重合体ブロックBとからなるブロック共重合体（x）の水素添加誘導体であるため、表3にはブロック共重合体（x）の重合体ブロックAとBの組成について記載している。また、重合体ブロックAは、いずれもスチレンの単独重合体としたため、成分（a）中におけるスチレン含有量についても合わせて記載している。また、成分（a）（ブロック共重合体（x））の重合体ブロックB中の1，2マイクロ構造の割合、及び成分（a）のMLMFRについても合わせて記載した。

表3に示すように、SEP-1及びSEP-2はMLMFR測定時に流動せず、MLMFRは0.01 g／10分未満であった。これに対してSEP-3のMLMFRは5 g／10分と溶融状態の流動性が高いものであった。

10

【0043】

【表3】

	重合体ブロックA	重合体ブロックB	スチレン含有量 (質量%)	1,2ミクロ構造 (%)	MLMFR (g/10分)
SEP-1	スチレンの単独重合体	イソブレンとブタジエンの ランダム共重合体	30	12	0.01未満
SEP-2	スチレンの単独重合体	イソブレンの単独重合体	35	0	0.01未満
SEP-3	スチレンの単独重合体	ブタジエンの単独重合体	29	30	5

【0044】

A-2. ポリプロピレン系樹脂 (b)

成分 (b) として、以下に示すPP-1を用いた。

PP-1: ポリプロピレン (エチレン含有量: 0.5質量%以下、JIS K-7210に基づいて測定したMFR (230℃、荷重21.2N): 60g/10分、DSC測定装置を用いて測定した主吸収ピーク温度T_{mp}: 163℃)

【0045】

A-3. 鉱物油系ゴム軟化剤 (c)

成分 (c) として、以下のPW-380を用いた。

PW-380：パラフィン系オイル（流動点：-15℃、98℃における動粘度：38.1センチストークス、引火点：300℃、出光興産製「PW-380」）

【0046】

A-4. ポリオルガノシロキサン（d）

成分（d）として、以下のSi-1を用いた。

Si-1：超高分子量のジメチルシリコンオイルとホモポリプロピレンのマスターバッチ（シリコン含有量：50%、ジメチルシリコンオイルの25℃における粘度：100万センチストークス以上、ジメチルシリコンオイルの可塑性：1.5～2.0、東レダウコーニング製「シリコンコンセントレートBY27-001」）

【0047】

A-5. ポリオルガノシロキサン（e）

比較のために、成分（e）として、25℃における粘度が100万センチストークス未満の下記のポリオルガノシロキサンSi-2を用いた。

Si-2：ストレートシリコンオイル（ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度：6万センチストークス、東レダウコーニング製「シリコンオイルSH200-6万」）

【0048】

A-6. ポリオルガノシロキサン（f）

比較のために、成分（f）として、25℃における粘度が100万センチストークス未満の下記のポリオルガノシロキサンSi-3を用いた。

Si-3：ストレートシリコンオイル（ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度：10万センチストークス、東レダウコーニング製「シリコンオイルSH200-10万」）

【0049】

なお、表1及び表2において、ポリオルガノシロキサンの添加量はマスターバッチに含まれるシリコンポリマーの量を示している。また、（）内には、成分（a）、（b）、（c）の合計100質量部に対する添加量を換算し、合わせて記載した。

【0050】

< B. 硬質成形部材 >

硬質成形部材の材料として、以下のポリプロピレン系樹脂（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）から選択されるオレフィン系樹脂を用いた。

PP：サンアロマー製「サンアロマーPM900A」（JIS K6758による曲げ弾性率：1750MPa）

HDPE：日本ポリオレフィン製「ジェイレクスHD KM693W」（JIS K7106による曲げ弾性率：1600MPa）

LDPE：日本ポリオレフィン製「ジェイレクスLD JM910N」（JIS K7106による曲げ弾性率：130MPa）

【0051】

（評価項目及び評価方法）

（A）熱可塑性エラストマー組成物の評価

各実施例及び比較例において、得られた熱可塑性エラストマー組成物の評価項目及び評価方法について説明する。

A-1. MFR

各実施例及び比較例において、得られた熱可塑性エラストマー組成物のMFRをJIS K-7210に基づいて測定した。

A-2. ショアA硬度

実施例1～7、比較例1～4、6～8において得られた熱可塑性エラストマー組成物をプレス成形して試験片を作製し、得られた試験片のショアA硬度をASTM D2240に基づいて測定した。

10

20

30

40

50

A-3. ショアD硬度

比較例5において得られた熱可塑性エラストマー組成物をプレス成形して試験片を作製し、得られた試験片のショアD硬度をASTM D2240に基づいて測定した。

【0052】

(B) 複合成形体の評価

各実施例及び比較例において、得られた複合成形体の評価項目及び評価方法について説明する。

B-1. 耐摩耗性

各実施例及び比較例に得られた複合成形体について、以下のようにして耐摩耗性試験を行った。

テスター産業製学振型摩擦堅牢度試験機(AB-301)に、日本規格協会JIS染色堅牢度試験用綿(カナキン3号)を摩耗治具にセットし、得られた複合成形体上(軟質成形部材上)に摩耗治具を載置し、垂直荷重200gをかけた状態で、距離100mmを毎分30往復する速度で、200往復させて試験を行った。なお、試験は各実施例及び比較例において1回ずつとした。

試験終了後、試験箇所を目視にて観察し、下記基準に基づいて評価を行った。

<判定基準>

○：摩耗の跡、試験用綿への色落ちがいずれも全く観察されなかった。

△：摩耗の跡、試験用綿への色落ちのうち、いずれか若しくは双方が僅かに観察された。

×：複合成形体(軟質成形部材)上に摩耗の跡が観察され、試験用綿への色落ちがはっきりと観察された。

【0053】

B-2. 外観

各実施例及び比較例において得られた複合成形体(軟質成形部材)の外観を目視にて観察し、下記基準に基づいて評価を行った。

<判定基準>

○：フローマーク、ツヤムラなどが全くない。

△：フローマーク、ツヤムラなどが僅かに観察されるが、製品として問題がない程度である。

×：フローマーク、ツヤムラなどが顕著に観察され、製品として問題がある。

【0054】

B-3. 触感

各実施例及び比較例において、得られた複合成形体の表面(軟質成形部材の表面)を直接素手で触れ、下記基準に基づいて触感の評価を行った。

<判定基準>

○：べたつき感がなく、さらさらとした良好な感触を示す。

△：さらさらしておらず、べたつき感が若干感じられる。

×：べたつき感がかなり感じられる。

【0055】

B-4. 柔軟性

各実施例及び比較例において得られた成形品の柔軟性について、素手で触れたり、握ったりしたときの感覚をもとに下記基準によって評価した。

<判定基準>

○：適度な柔軟性があり、軟質材が求められる用途に適している。

×：柔軟性が不十分であり、軟質材が求められる用途には適していない。

【0056】

B-5. 接着性

各実施例及び比較例において、得られた複合成形体をM方向に切断し、縦10×横100mmの短冊状の試験片を作製した。この試験片の硬質成形部材と軟質成形部材とを180度方向に引張り速度200mm/分で引張り、硬質成形部材と軟質成形部材の剥離強度を

10

20

30

40

50

測定した。得られた結果から、下記基準に基づいて、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性の評価を行った。

<判定基準>

○：強固な接着性があり、剥離しない。

△：剥離するが、十分な剥離強度がある。

×：接着していない。

【0057】

(結果)

表1に示すように、実施例1～7においては、耐摩耗性、触感に優れるとともに、長期経過後においてもパラフィン系オイル（鉱物油系ゴム用軟化剤）のブリードが発生せず、平滑性の高い外観を維持することができ、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性、柔軟性に優れた複合成形体を得ることができた。

10

【0058】

これに対して、表2に示すように、ポリオルガノシロキサンを配合せずに軟質成形部材を構成した比較例1において得られた複合成形体は、ツヤムラ、フローマークがなく外観が良好であり、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性に優れていたものの、耐摩耗性が低く、触感が悪かった。

また、成分(d)の代わりに、25℃における粘度が6万センチストークスのポリオルガノシロキサン(e)及び10万センチストークスのポリオルガノシロキサン(f)を用いて軟質成形部材を構成した比較例2及び比較例3において得られた複合成形体は、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性にやや優れていたものの、耐摩耗性が低く、触感が悪く、フローマーク、ツヤムラが顕著に観察された。

20

【0059】

また、成分(d)を成分(a)、(b)、(c)の合計100質量部に対して10質量部よりも多く配合して軟質成形部材を構成した比較例4において得られた複合成形体は、耐摩耗性に優れるものの、触感が悪く、フローマーク、ツヤムラが顕著に観察され、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性が低かった。

また、成分(b)の配合量を成分(a)100質量部に対して200質量部よりも多く設定して軟質成形部材を構成した比較例5において得られた複合成形体は、耐摩耗性に優れ、外観及び硬質成形部材と軟質成形部材との接着性に優れていたものの、触感が悪く、柔軟性が不十分であった。

30

【0060】

また、成分(c)の配合量を成分(a)100質量部に対して300質量部よりも多く設定して軟質成形部材を構成した比較例6において得られた複合成形体は、耐摩耗性が低く、触感が悪く、フローマーク、ツヤムラが顕著に観察され、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性が低かった。

また、MLMFRが0.1g/10分より高い成分(a)を用いた比較例7において得られた複合成形体は、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性にやや優れていたものの、耐摩耗性が低く、ツヤムラ、フローマークが顕著に観察され、触感が悪かった。

【0061】

40

また、MLMFRが0.1g/10分より高い成分(a)を用い、成分(d)の代わりに、25℃における粘度が6万センチストークスのポリオルガノシロキサン(e)を用いて軟質成形部材を構成した比較例8において得られた複合成形体は、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性にやや優れていたものの、耐摩耗性が低く、触感が悪く、フローマーク、ツヤムラが顕著に観察された。

【0062】

以上の結果から、本発明によれば、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性に優れるとともに、優れた触感と耐摩耗性とを有する複合成形体を提供することができることが判明した。

【0063】

50

【発明の効果】

本発明の複合成形体は、硬質成形部材と、特定のスチレン系熱可塑性エラストマー組成物からなる軟質成形部材とにより構成され、硬質成形部材と軟質成形部材との接着性、成形性等に優れるとともに、優れた触感と耐摩耗性とを有する複合成形体である。また、特に、硬質成形部材をオレフィン系樹脂により構成することが好ましく、かかる構成とすることにより、軽量化と省資源化を図ることができるとともに、リサイクルが容易であり、焼却時に有害ガスを排出する恐れがなく、環境適性に優れた複合成形体を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 91/00 (2006.01) C O 8 L 91/00
C O 8 L 83/04 (2006.01) C O 8 L 23/10
C O 8 L 83:04
C O 8 L 53/02
C O 8 L 83:04

(72)発明者 鈴木 得二
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 技術本部 研究開発センター内

(72)発明者 山本 晃市
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 技術本部 研究開発センター内

(72)発明者 藤谷 憲治
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリオレフィン株式会社 技術本部 研究開発センター内

合議体

審判長 鈴木 由紀夫

審判官 紀本 孝

審判官 佐野 健治

(56)参考文献 特開平10-330578 (JP, A)
特開平9-156053 (JP, A)
特開平11-35750 (JP, A)
特開平11-21543 (JP, A)
特開2000-239462 (JP, A)
特開2000-169640 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00-43/00