

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5998154号  
(P5998154)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>53/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 53/02
<b>CO8L</b>	<b>23/26</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/26
<b>B32B</b>	<b>25/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 25/08
<b>B32B</b>	<b>25/16</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 25/16
<b>B32B</b>	<b>25/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 25/14

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-553222 (P2013-553222)
(86) (22) 出願日	平成24年12月14日(2012.12.14)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/082514
(87) 国際公開番号	W02013/105392
(87) 国際公開日	平成25年7月18日(2013.7.18)
審査請求日	平成27年9月25日(2015.9.25)
(31) 優先権主張番号	特願2012-2956 (P2012-2956)
(32) 優先日	平成24年1月11日(2012.1.11)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(72) 発明者	南出 麻子 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内
(72) 発明者	増田 未起男 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物および成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、1, 2 - 結合および3, 4 - 結合量の合計量が40モル%以上である共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)10~120質量部を含有し、該極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)の230、荷重2.16kg(21.18N)の条件下におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~300g/10分である熱可塑性重合体組成物(但し、ポリビニルアセタール樹脂を1質量部以上含有する熱可塑性重合体組成物を除く)。

【請求項2】

共役ジエン化合物単位がイソプレン単位である、請求項1に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項3】

前記熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、前記極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)10~100質量部を含有する、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】

前記熱可塑性エラストマー(A)の重量平均分子量(Mw)が70,000~200,000であり、かつ直鎖状のブロック共重合体である、請求項1~3のいずれかに記載の

熱可塑性重合体組成物。

【請求項 5】

さらに粘着付与樹脂（C）を、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して1～100質量部含有する、請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 6】

極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）が、カルボン酸変性ポリプロピレン系樹脂である、請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品。

【請求項 8】

前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる、請求項7に記載の成形品。

【請求項 9】

前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる、請求項8に記載の成形品。

【請求項 10】

インサート部品を保持した金型へ請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を充填して成形するインサート成形による成形品の製造方法であって、インサート成形時のインサート部品の温度を30～150にする、請求項7に記載の成形品の製造方法。

【請求項 11】

インサート部品として、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種を用いる、請求項7に記載の成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プライマー処理などを施すことなくセラミックス、金属または合成樹脂と接着することができ、柔軟性、力学特性、成形加工性、耐熱性、保存安定性に優れた熱可塑性重合体組成物およびその成形品、また該成形品、特に前記熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂と接着してなる成形品をインサート成形によって製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

家電製品、電子部品、機械部品、自動車部品などの様々な用途で、耐久性、耐熱性および機械強度に優れたセラミックス、金属、合成樹脂が幅広く使用されている。これらの部材は、用途、部品構成および使用方法などにより、他の構造部材への固定のためや、衝撃吸収、破損防止またはシーリングなどの目的のため、柔軟性に優れたエラストマー部材を接着または複合化して使用する場合がある。

【0003】

このようなエラストマー部材として、柔軟性、力学特性および成形加工性に優れるスチレン系熱可塑性エラストマーが好適に用いられることがある。ここで、スチレン系熱可塑性エラストマーとは、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックと共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物を指す。しかしながら、スチレン系熱可塑性エラストマーは極性が低い材料であるため、セラミックス、金属などに対する接着力が十分でなく、そのままでは熔融接着が困難であるという問題点を有する。そのため、セラミックスや金属とスチレン系熱可塑性エラストマーを接着させるために、接着剤を塗布したり、あらかじめセラミックス、金属、合成樹脂の表面をプライマー処理したりする方法が開示されている（特許文献1～6参照）。

10

20

30

40

50

## 【0004】

ところが、特許文献1～6に開示された方法は、工程が煩雑であるばかりでなく、生産性も低くなり、製造コストが高くなるという問題がある。

このような問題に対し、スチレン系熱可塑性エラストマー、変性ポリオレフィンおよび軟化剤を含む熱可塑性重合体組成物が開示されている（特許文献7参照）。この熱可塑性重合体組成物は、接着剤を塗布したり、プライマー処理したりすることなく、加熱処理のみによってセラミックス、金属および合成樹脂に接着させることが可能である。

さらに、特許文献8では、ポリアミドを含む極性支持体へのオーバーモルディングが可能で高温下の圧縮永久歪の小さい、特定のスチレン系熱可塑性エラストマーおよび官能化ポリオレフィンを含有する熱可塑性重合体組成物が開示されている。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2006-291019号公報

【特許文献2】特開2006-206715号公報

【特許文献3】特開昭63-25005号公報

【特許文献4】特開平9-156035号公報

【特許文献5】特開2009-227844号公報

【特許文献6】特開2010-1364号公報

【特許文献7】特開2001-192527号公報

20

【特許文献8】特表2006-528255号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献7に開示された熱可塑性重合体組成物は、金属または合成樹脂に接着してなる成形品を60以上の温度環境下に置くと、その接着性が実用的に不十分なほど低下する。この現象は、夏場に60以上の気温となる自動車部品などでは問題となる。また、特許文献7に開示された熱可塑性重合体組成物は、インサート成形によって必ずしも十分な強度で接着せず、電気・電子機器、OA機器、家電機器などのハウジング材に接着して用いる場合は問題となる。

30

特許文献8に開示された熱可塑性重合体組成物では、実質的には成形加工性確保のために可塑剤を多量に使用しなければならず、成形品を長期保存した際に可塑剤のブリードが発生して接着特性が低下し、保存安定性が損なわれる。

以上より、特許文献7および8に開示された熱可塑性重合体組成物には、さらなる改良の余地があった。

しかして、本発明の目的は、プライマー処理などを施すことなくセラミックス、金属または合成樹脂と接着することができ、柔軟性、力学特性、成形加工性、耐熱性、保存安定性に優れた熱可塑性重合体組成物およびその成形品を提供すること、さらに、該熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂と接着してなる成形品をインサート成形によって製造する方法を提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明によれば、上記の目的は、

< 1 > 芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、1, 2 - 結合および3, 4 - 結合量の合計量が40モル%以上である共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して、極性基含有ポリプロピレン系樹脂 (B) 10 ~ 120質量部を含有し、

該極性基含有ポリプロピレン系樹脂 (B) の230、荷重2.16kg (21.18N) の条件下におけるメルトフローレート (MFR) が0.1 ~ 300g / 10分である

50

熱可塑性重合体組成物（但し、ポリビニルアセタール樹脂を1質量部以上含有する熱可塑性重合体組成物を除く）；

< 2 > 共役ジエン化合物単位がイソプレン単位である、上記< 1 >の熱可塑性重合体組成物；

< 3 > 前記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、前記極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）10～100質量部を含有する、上記< 1 >または< 2 >の熱可塑性重合体組成物；

< 4 > 前記熱可塑性エラストマー（A）の重量平均分子量（Mw）が70,000～200,000であり、かつ直鎖状のブロック共重合体である、上記< 1 >～< 3 >のいずれかの熱可塑性重合体組成物；

< 5 > さらに粘着付与樹脂（C）を、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して1～100質量部含有する、上記< 1 >～< 4 >のいずれかの熱可塑性重合体組成物；

< 6 > 極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）が、カルボン酸変性ポリプロピレン系樹脂である、上記< 1 >～< 5 >のいずれかの熱可塑性重合体組成物；

< 7 > 上記< 1 >～< 6 >のいずれかの熱可塑性重合体組成物を用いた成形品；

< 8 > 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる、上記< 7 >の成形品；

< 9 > 前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる、上記< 8 >の成形品；

< 10 > インサート部品を保持した金型へ上記< 1 >～< 6 >のいずれかの熱可塑性重合体組成物を充填して成形するインサート成形による成形品の製造方法であって、インサート成形時のインサート部品の温度を30～150にする、上記< 7 >の成形品の製造方法；

< 11 > インサート部品として、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種を用いる、上記< 7 >の成形品の製造方法；を提供することにより達成される。

本発明は、前記< 1 >～< 11 >に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記〔1〕～〔11〕）についても記載している。

〔1〕芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、1,2-結合および3,4-結合量の合計量が40モル%以上である共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）10～120質量部を含有する熱可塑性重合体組成物（但し、ポリビニルアセタール樹脂を1質量部以上含有する熱可塑性重合体組成物を除く）；

〔2〕共役ジエン化合物単位がイソプレン単位である、上記〔1〕の熱可塑性重合体組成物；

〔3〕前記熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、前記極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）10～100質量部を含有する、上記〔1〕または〔2〕の熱可塑性重合体組成物；

〔4〕前記熱可塑性エラストマー（A）の重量平均分子量（Mw）が70,000～200,000であり、かつ直鎖状のブロック共重合体である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかの熱可塑性重合体組成物；

〔5〕さらに粘着付与樹脂（C）を、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して1～100質量部含有する、上記〔1〕～〔4〕のいずれかの熱可塑性重合体組成物；

〔6〕極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）が、カルボン酸変性ポリプロピレン系樹脂である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかの熱可塑性重合体組成物；

〔7〕上記〔1〕～〔6〕のいずれかの熱可塑性重合体組成物を用いた成形品；

〔8〕前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる、上記〔7〕の成形品；

10

20

30

40

50

〔 9 〕前記熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる、上記〔 8 〕の成形品；

〔 10 〕インサート部品を保持した金型へ上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかの熱可塑性重合体組成物を充填して成形するインサート成形による成形品の製造方法であって、インサート成形時のインサート部品の温度を30～150 にする、上記〔 7 〕の成形品の製造方法；

〔 11 〕インサート部品として、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種を用いる、上記〔 7 〕の成形品の製造方法；  
を提供することにより達成される。

10

#### 【発明の効果】

##### 【 0008 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、プライマー処理などを施すことなくセラミックス、金属または合成樹脂と接着することができ、柔軟性、力学特性、成形加工性、保存安定性さらに耐熱性に優れている。なお、プライマー処理などを施したセラミックス、金属または合成樹脂とももちろん接着することができる。

また、セラミックス、金属または合成樹脂に本発明の熱可塑性重合体組成物を接着してなる成形品は、60 以上の環境下に置かれても、実用的に十分な接着性を有し、幅広い用途に使用可能である。さらに、インサート成形によって、該熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂とより高い接着強度で接着してなる成形品を製造することができ、こうして得られる成形品は、より高い接着強度が求められる用途にも使用可能である。

20

また、本発明の熱可塑性重合体組成物の成形品は長期保管しても軟化剤などがブリードすることなく、良好な接着性を維持できる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【 0009 】

【図 1】実施例および比較例で採用した、インサート成形用の可動側金型の正面図である。

【図 2】実施例および比較例で採用した、インサート成形用の可動側金型の横断面図である。

30

【図 3】実施例および比較例で採用した、インサート成形用の可動側金型の縦断面図である。

【図 4】実施例および比較例で採用した、インサート成形用の固定側金型の正面図である。

【図 5】実施例および比較例で採用した、インサート成形用の固定側金型の横断面図である。

【図 6】実施例および比較例で採用した、インサート成形用の固定側金型の縦断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

40

##### 【 0010 】

まず、熱可塑性重合体組成物とその成形品について説明し、次に、インサート成形による成形品の製造方法について説明する。

#### 〔熱可塑性重合体組成物〕

本発明の熱可塑性重合体組成物は、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、1, 2 - 結合および3, 4 - 結合量の合計量が40モル%以上である共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物である熱可塑性エラストマー(A) (以下、熱可塑性エラストマー(A)と略称する) 100質量部に対して、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B) 10～120質量部を含有する熱可塑性重合体組成物である。また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、粘着付与樹脂(C

50

)などをさらに含んでいてもよい。以下、本発明の熱可塑性重合体組成物の構成成分について説明する。

【0011】

(熱可塑性エラストマー(A))

熱可塑性エラストマー(A)は、本発明の熱可塑性重合体組成物に柔軟性や、良好な力学特性および成形加工性などを付与するものであり、該組成物中でマトリックスの役割を果たす。本発明では、上記のように、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックにおいて1,2-結合および3,4-結合量の合計量を40モル%以上とすることにより、特に極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)との相容性が高まり、得られる熱可塑性重合体組成物に、高いインサート接着性と60以上の温度環境下における高い接着性が備わるものと推測される。なお、本明細書では、インサート成形により得られた成形品における熱可塑性重合体組成物とインサート部品との接着性を「インサート接着性」と称することがある。

10

-芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロック-

芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックを構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、1-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックは、これらの芳香族ビニル化合物の1種のみ由来する構造単位からなっているとしてもよいし、2種以上に由来する構造単位からなっているとしてもよい。これらの中でも、スチレン、1-メチルスチレン、4-メチルスチレンが好ましい。

20

【0012】

ここで、本発明において、「芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロック」とは、好ましくは芳香族ビニル化合物単位80質量%以上を含有する重合体ブロック、より好ましくは芳香族ビニル化合物単位90質量%以上を含有する重合体ブロック、さらに好ましくは芳香族ビニル化合物単位95質量%以上(いずれも、原料の仕込み量換算の値である)を含有する重合体ブロックである。芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物単位のみを有していてもよいが、本発明の効果を損なわない限り、芳香族ビニル化合物単位と共に、他の共重合性単量体単位を有していてもよい。

30

他の共重合性単量体としては、例えば、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどが挙げられる。他の共重合性単量体単位を有する場合、その割合は、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの全構成単位に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0013】

-共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック-

共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックを構成する化合物は、全ての4から8個の炭素原子の共役ジエンまたはこれらの混合物であってよいが、好ましくはブタジエン、イソプレン、ブタジエンおよびイソプレンの混合物であり、より好ましくはイソプレンである。共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックは、共役ジエン化合物単位のみを有していてもよいが、本発明の効果を損なわない限り、共役ジエン化合物単位と共に、他の共重合性単量体単位を有していてもよい。他の共重合性単量体としては、例えば、スチレン、1-メチルスチレン、4-メチルスチレンなどが挙げられる。その割合は、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックの全構成単位に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

40

【0014】

前記共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックを構成する化合物の結合形態については、耐熱性の観点から、前述のとおり、1,2-結合および3,4-結合量の合計量が40モル%以上である必要がある。同様の観点から、好ましくは45~90モル%、より

50

好ましくは50～85モル%、さらに好ましくは50～80モル%である。1, 2-結合および3, 4-結合以外の結合形態は1, 4-結合であり、1, 2-結合は通常5モル%未満である。

なお、1, 2-結合および3, 4-結合量の合計量は、<sup>1</sup>H-NMR測定によって算出できる。具体的には、1, 2-結合および3, 4-結合単位に由来する4.2～5.0 ppmに存在するピークの積分値および1, 4-結合単位に由来する5.0～5.45 ppmに存在するピークの積分値との比から算出できる。

#### 【0015】

熱可塑性エラストマー(A)における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとの結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはこれらの2つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

直鎖状の結合形態の例としては、芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックをaで、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックをbで表したとき、a-bで表されるジブロック共重合体、a-b-aまたはb-bで表されるトリブロック共重合体、a-b-a-bで表されるテトラブロック共重合体、a-b-a-b-aまたはb-a-b-a-bで表されるペンタブロック共重合体、(b)<sub>n</sub>X型共重合体(Xはカップリング残基を表し、nは2以上の整数を表す)、およびこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、トリブロック共重合体が好ましく、a-b-aで表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

#### 【0016】

熱可塑性エラストマー(A)は、耐熱性および耐候性を向上させる観点から、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックの一部または全部が水素添加(以下、「水添」と略称することがある)されていることが好ましい。その際の共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックの水添率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ここで、本明細書において、水添率とは、水素添加反応前後の熱可塑性エラストマー(A)のヨウ素価を測定して得られる値である。

#### 【0017】

熱可塑性エラストマー(A)における芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックの含有量は、その柔軟性、力学特性の観点から、熱可塑性エラストマー(A)全体に対して、好ましくは5～75質量%、より好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは10～40質量%、特に好ましくは15～25質量%である。

また、直鎖状の熱可塑性エラストマー(A)の重量平均分子量は、その力学特性、成形加工性の観点から、好ましくは30,000～500,000、より好ましくは50,000～400,000、さらに好ましくは60,000～200,000、さらに好ましくは70,000～200,000、特に好ましくは70,000～190,000、最も好ましくは80,000～180,000である。重量平均分子量が30,000以上であれば良好な力学特性が得られ、500,000以下であれば良好な成形加工性が得られる。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

熱可塑性エラストマー(A)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

#### 【0018】

以上のように、本発明の熱可塑性重合体組成物には、前記特定の熱可塑性エラストマー(A)を含有させる。併せて、「芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、1, 4-結合量が60モル%を超える共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物」を含有させることもできるが、本発明の効果を著しく損なわないようにするためには、「芳香族ビニル化合物単位を含有する重合体ブロックと、1, 4-結合量が60モル%を超える共役ジエン化合物を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物」の含有量を、前記熱可塑

10

20

30

40

50

性エラストマー (A) 100質量部に対して120質量部以下にするのが好ましく、より好ましくは100質量部以下、より好ましくは50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下、特に好ましくは実質的に0質量部にする。該含有量が熱可塑性エラストマー (A) 100質量部に対して120質量部以下であると、引張破断強度や引張破断伸度などの力学特性が良好となり、さらに、セラミックス、金属または合成樹脂に接着してなる成形品において、60以上の温度環境下での接着性に優れ、容易には剥離しない。これは、後述する成分 (B) との相容性が関係するものと推測される。

なお、上記「 $\square$ 」内の各文言については、『1, 4 - 結合量が60モル%を超える共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロック』という文言を除き、前述の説明と同様に説明されるものである。

10

#### 【0019】

前記『1, 4 - 結合量が60モル%を超える共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロック』において、共役ジエン化合物単位の由来となる共役ジエン化合物としては、例えば、イソプレン、ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエンなどが挙げられる。

1, 4 - 結合量が60モル%を超える共役ジエン化合物単位を含有する重合体ブロックは、上記共役ジエン化合物の1種のみ由来する構造単位からなってもよいし、2種以上に由来する構造単位からなってもよい。特に、ブタジエンもしくはイソプレンに由来する構造単位、またはブタジエンおよびイソプレンに由来する構造単位からなっていることが好ましい。

20

なお、1, 4 - 結合量は、先述した $^1\text{H}$  - NMR測定によって算出できる。

#### 【0020】

(熱可塑性エラストマー (A) の製造方法)

熱可塑性エラストマー (A) の製造方法は特に限定されないが、例えばアニオン重合法により製造することができる。具体的には、

(i) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、例えばイソプレン、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法；

(ii) アルキルリチウム化合物を開始剤として用い、前記芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、例えばイソプレンを逐次重合させ、次いでカップリング剤を加えてカップリングする方法；

30

(iii) ジリチウム化合物を開始剤として用い、共役ジエン化合物、例えばイソプレン、次いで前記芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などが挙げられる。

#### 【0021】

前記(i)および(ii)中のアルキルリチウム化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ペンチルリチウムなどが挙げられる。前記(ii)中のカップリング剤としては、例えばジクロロメタン、ジプロモメタン、ジクロロエタン、ジプロモエタン、ジプロモベンゼンなどが挙げられる。また、前記(iii)中のジリチウム化合物としては、例えばナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

40

#### 【0022】

これらのアルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物などの開始剤やカップリング剤の使用量は、目標とする熱可塑性エラストマー (A) の重量平均分子量により決定されるが、アニオン重合法に用いる芳香族ビニル化合物およびイソプレンの合計100質量部に対して、通常、アルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物などの開始剤は、いずれも0.01~0.2質量部用いられる。また、(ii)においては、アニオン重合法に用いる芳香族ビニル化合物および共役ジエン化合物、例えばイソプレンの合計100質量部に対して、通常、カップリング剤は、0.001~0.8質量部用いられる。

なお、上記のアニオン重合は、溶媒の存在下で行なうのが好ましい。溶媒としては、開始剤に対して不活性で、重合に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限はなく、例えば

50

ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの飽和脂肪族炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。また、重合は、上記したいずれの方法による場合も、通常、0～80 で0.5～50時間行なうのが好ましい。

#### 【0023】

上記アニオン重合の際、例えば有機ルイス塩基を添加することによって、熱可塑性エラストマー(A)の1,2-結合および3,4-結合量の合計量を増やすことができ、該有機ルイス塩基の添加量によって、熱可塑性エラストマー(A)の1,2-結合および3,4-結合量の合計量を容易に制御することができる。

該有機ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチルなどのエステル；トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、N-メチルモルホリンなどのアミン；ピリジンなどの含窒素複素環式芳香族化合物；ジメチルアセトアミドなどのアミド；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンなどのエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンなどが挙げられる。これらの有機ルイス塩基は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

該有機ルイス塩基の使用量としては、熱可塑性エラストマー(A)の1,2-結合および3,4-結合量の合計量を40モル%以上にする観点から、例えば開始剤中に含まれるリチウムイオンに対し、量論比で好ましくは0.01～1000倍、より好ましくは0.1～100倍、さらに好ましくは0.1～50倍である。この範囲内で有機ルイス塩基の使用量を調整することで、任意に熱可塑性エラストマー(A)の1,2-結合および3,4-結合量の合計量を制御できる。

#### 【0024】

上記方法により重合を行なった後、反応液に含まれるブロック共重合体を、メタノールなどの該ブロック共重合体の貧溶媒に注いで凝固させるか、または反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去(スチームストリッピング)した後、乾燥させることにより、未水添の熱可塑性エラストマー(A)を単離できる。

さらに、上記で得られた未水添の熱可塑性エラストマー(A)を水素添加反応に付すことによって、水添された熱可塑性エラストマー(A)を製造できる。水素添加反応は、反応および水素添加触媒に対して不活性な溶媒に上記で得られた未水添の熱可塑性エラストマー(A)を溶解させるか、または、未水添の熱可塑性エラストマー(A)を前記の反応液から単離せずにそのまま用い、水素添加触媒の存在下、水素と反応させることにより行うことができる。

水素添加触媒としては、例えばラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの担体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；メタロセン系触媒などが挙げられる。

水素添加反応は、通常、水素圧力0.1～20MPa、反応温度20～250、反応時間0.1～100時間の条件で行なうことができる。この方法による場合、水素添加反応液をメタノールなどの貧溶媒に注いで凝固させるか、または水素添加反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去(スチームストリッピング)した後、乾燥させることにより、水添された熱可塑性エラストマー(A)を単離できる。

#### 【0025】

(極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B))

本発明の熱可塑性重合体組成物に極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)を含有させることにより、セラミックス、金属または合成樹脂などと良好に接着することが可能となり、かつセラミックス、金属または合成樹脂に本発明の熱可塑性重合体組成物を接着してなる成形品が60以上の温度環境下にさらされても、高い接着性が維持される。

極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)が有する極性基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基；水酸基；アミド基；塩素原子などのハロゲン原子；カルボキシル基

10

20

30

40

50

；酸無水物基などが挙げられる。該極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の製造方法に特に制限はないが、プロピレンおよび極性基含有共重合性単量体を、公知の方法でランダム共重合、ブロック共重合またはグラフト共重合することによって得られる。これらの中でも、ランダム共重合、グラフト共重合が好ましく、グラフト共重合体がより好ましい。このほかにも、ポリプロピレン系樹脂を公知の方法で酸化または塩素化などの反応に付することによって得られる。

極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）は、プロピレンと共に、プロピレン以外の - オレフィンを極性基含有共重合性単量体と共重合させたものであってもよい。該 - オレフィンとしては、エチレン、１ - プテン、１ - ペンテン、１ - ヘキセン、１ - オクテン、４ - メチル - １ - ペンテン、シクロヘキセンなどが挙げられる。該 - オレフィンは公知の方法で極性基含有共重合性単量体と共重合することができ、例えばランダム共重合、ブロック共重合またはグラフト共重合など方法が挙げられる。これらプロピレン以外の - オレフィンを由来とする構造単位の、極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が有する全構造単位に対する割合は、好ましくは 0 ~ 45 モル%、より好ましくは 0 ~ 35 モル%、さらに好ましくは 0 ~ 25 モル%である。

極性基含有共重合性単量体としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アクリルアミド、不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくは無水物が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくは無水物が好ましい。不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくは無水物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸などが挙げられる。これらの中でも、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましい。これらの極性基含有共重合性単量体は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）としては、接着性の観点から、極性基としてカルボキシル基を含有するポリプロピレン、つまりカルボン酸変性ポリプロピレン系樹脂が好ましく、マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂、無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂がより好ましい。

#### 【 0 0 2 6 】

前記極性基含有共重合性単量体として例示した（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 n - プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 n - ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 n - ヘキシル、メタアクリル酸イソヘキシル、メタアクリル酸 n - オクチル、メタアクリル酸イソオクチル、メタアクリル酸 2 - エチルヘキシルなどのメタアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。これらの（メタ）アクリル酸エステルは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

#### 【 0 0 2 7 】

極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）が有する極性基は、重合後に後処理されていてもよい。例えば、（メタ）アクリル酸基やカルボキシル基の金属イオンによる中和を行ってアイオノマーとしていてもよいし、メタノールやエタノールなどによってエステル化していてもよい。また、酢酸ビニルの加水分解などを行っていてもよい。

#### 【 0 0 2 8 】

極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の 230、荷重 2.16 kg (21.18 N) の条件下におけるメルトフローレート (MFR) は、好ましくは 0.1 ~ 300 g / 10 分、より好ましくは 0.1 ~ 100 g / 10 分、より好ましくは 0.1 ~ 50 g / 10 分、より好ましくは 1 ~ 30 g / 10 分、さらに好ましくは 1 ~ 20 g / 10 分、特に好ましくは 1 ~ 15 g / 分である。極性基含有ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の上記条件下に

おけるMFRが0.1g/10分以上であれば、良好な成形加工性が得られる。一方、該MFRが300g/10分以下であれば、力学特性が発現し易い。

極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)の融点は、耐熱性の観点から、好ましくは100以上、より好ましくは110~170、さらに好ましくは120~145である。ここで、融点とは、10/minで昇温した際の示差走査熱量測定曲線の吸熱ピークから読み取った値である。

#### 【0029】

極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)が有する極性基含有構造単位の、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)が有する全構造単位に対する割合は、好ましくは0.01~10質量%である。0.01質量%以上であればセラミックス、金属および合成樹脂に対する接着性が高くなる。極性基含有構造単位の割合が10質量%以下であれば、熱可塑性エラストマー(A)との親和性が向上し、力学特性が良好となる。また、ゲルの生成も抑えられる。同様の観点から、該割合は、好ましくは0.01~7質量%、より好ましくは0.01~5質量%、より好ましくは0.1~5質量%、より好ましくは0.1~3質量%、さらに好ましくは0.2~1質量%である。極性基含有構造単位の割合が最適になるよう、高濃度で極性基含有構造単位を有するポリプロピレン系樹脂を、極性基含有構造単位を有しないポリプロピレン系樹脂で希釈したものをを用いてもよい。

#### 【0030】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)を10~120質量部含有する。極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)が10質量部より少ないと、セラミックス、金属または合成樹脂に接着することが難しくなる。一方、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)が120質量部より多くなると、十分な接着性は得られるが、熱可塑性重合体組成物が硬くなり、柔軟性および力学特性が発現しにくくなる。同様の観点から、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)の含有量は、熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、好ましくは15質量部以上、より好ましくは20質量部以上であり、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは70質量部以下である。

これらより、極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B)の含有量は、熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、好ましくは15~100質量部、より好ましくは15~80質量部、さらに好ましくは20~70質量部である。

#### 【0031】

##### (粘着付与樹脂(C))

本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて粘着付与樹脂(C)をさらに含有させることができる。粘着付与樹脂(C)を含有させることによって、接着特性を維持しつつ、成形加工性がさらに向上する。

かかる粘着付与樹脂(C)としては、例えば脂肪族不飽和炭化水素樹脂、脂肪族飽和炭化水素樹脂、脂環式不飽和炭化水素樹脂、脂環式飽和炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、水添芳香族炭化水素樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。粘着付与樹脂(C)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、脂肪族飽和炭化水素樹脂、脂環式飽和炭化水素樹脂、水添芳香族炭化水素樹脂、水添テルペン樹脂が好ましく、水添芳香族炭化水素樹脂、水添テルペン樹脂がより好ましい。

#### 【0032】

粘着付与樹脂(C)の軟化点は、好ましくは50~200、より好ましくは65~180、さらに好ましくは80~160である。軟化点が50以上であれば、環境温度に対する接着特性、熱可塑性重合体組成物の成形品の保存安定性を維持することができる。一方、軟化点が200以下であれば、加熱処理温度に対する接着特性を維持することができる。ここで、軟化点はASTM28-67に準拠して測定した値である。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の熱可塑性重合体組成物に粘着付与樹脂（C）を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは1～100質量部、より好ましくは5～70質量部、さらに好ましくは5～50質量部、特に好ましくは10～45質量部である。粘着付与樹脂（C）の含有量が熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して100質量部以下であれば、熱可塑性重合体組成物が硬くならず、柔軟性および力学特性が発現し易い。

（その他の任意成分）

## 【 0 0 3 4 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、必要に応じて軟化剤を含有していてもよい。かかる軟化剤は特に制限されず、例えば、一般にゴム、プラスチックに用いられる軟化剤が挙げられる。

例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸誘導体；ホワイトオイル、ミネラルオイル、エチレンと $\alpha$ -オレフィンのオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソプレンなどが挙げられる。これらの中でもプロセスオイルが好ましく、パラフィン系プロセスオイルがより好ましい。

その他、例えば一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステルなどの有機酸エステル系可塑剤；有機リン酸エステル、有機亜リン酸エステルなどのリン酸系可塑剤なども使用できる。

## 【 0 0 3 5 】

一塩基性有機酸エステルとしては、例えばトリエチレングリコール-ジカプロン酸エステル、トリエチレングリコール-ジ-2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコール-ジ-n-オクチル酸エステル、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキシル酸エステルなどに代表されるトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸などの一塩基性有機酸との反応によって得られるグリコール系エステルが挙げられる。

多塩基性有機酸エステルとしては、例えばセバシン酸ジブチルエステル、アゼライン酸ジオクチルエステル、アジピン酸ジブチルカルビトールエステルなどに代表される、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの多塩基性有機酸と、アルコールのエステルなどが挙げられる。

有機リン酸エステルとしては、例えばトリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェートなどが挙げられる。

軟化剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

軟化剤を含有させる場合、その含有量は、得られる熱可塑性重合体組成物の成形品の保存安定性が損なわれない範囲であることが好ましく、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは28質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、必要に応じてオレフィン系重合体、スチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエチレングリコールなど、他の熱可塑性重合体を含有していてもよい。オレフィン系重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、プロピレンとエチレンや1-ブテンなどの他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体やランダム共重合体などが挙げられる。

他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性エラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量

10

20

30

40

50

部以下である。

【0037】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて、無機充填材を含有していてもよい。無機充填材は、本発明の熱可塑性重合体組成物の耐熱性、耐候性などの物性の改良、硬度調整、増量剤としての経済性の改善などに有用である。かかる無機充填材は特に制限されず、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレイ、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラスパール、ガラス繊維などが挙げられる。無機充填材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

無機充填材を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性重合体組成物の柔軟性が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

【0038】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて酸化防止剤、滑剤、光安定剤、加工助剤、顔料や色素などの着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料などを含有していてもよい。

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系、リン系、ラクトン系、ヒドロキシ系系の酸化防止剤などが挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤を含有させる場合、その含有量は、得られる熱可塑性重合体組成物を溶融混練する際に着色しない範囲であることが好ましく、熱可塑性エラストマー(A)100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部である。

【0039】

本発明の熱可塑性重合体組成物の調製方法に特に制限はなく、前記成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で調製してもよく、通常は溶融混練法が用いられる。溶融混練は、例えば、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バッチミキサー、ローラー、パンバリーミキサーなどの溶融混練装置を用いて行うことができ、通常、好ましくは170~270で溶融混練することにより、本発明の熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

【0040】

こうして得られた本発明の熱可塑性重合体組成物は、JIS K 6253のJIS-A法による硬度(以下、「A硬度」と称することがある)が、好ましくは90以下であり、より好ましくは30~90、さらに好ましくは35~85である。A硬度が高くなりすぎると、柔軟性、弾性、力学特性が発現しにくく、合成樹脂、特に無機充填材(ガラス繊維など)を含有する樹脂、セラミックスおよび金属と優れた接着性を有する熱可塑性重合体組成物としての好適な使用が難しくなる傾向にある。

【0041】

また、JIS K 7210に準じた方法で、230、荷重2.16kg(21.18N)の条件下で測定した上記熱可塑性重合体組成物のメルトフローレート(MFR)は、好ましくは1~50g/10分、より好ましくは1~40g/10分、さらに好ましくは2~30g/分の範囲にある。MFRがこの範囲であると、良好な成形加工性が得られ、合成樹脂、特に無機充填材(ガラス繊維など)を含有する合成樹脂、セラミックスおよび金属との接着工程が容易となる。

【0042】

[成形品]

本発明はまた、前記した本発明の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品を提供する。

本発明の熱可塑性重合体組成物は成形加工性に優れるので、種々の成形品を製造することができる。成形品は、シートやフィルムであってもよい。

成形方法としては、熱可塑性重合体組成物に対して一般に用いられている各種の成形方

10

20

30

40

50

法が使用できる。具体的には、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、流延成形法などの任意の成形法を採用できる。また、フィルム、シートの成形に、一般的な、Tダイ法、カレンダー法、インフレーション法、ベルト法なども採用できる。

#### 【0043】

本発明の熱可塑性重合体組成物を用いた成形品は、長期保存の後も安定した接着性を維持する為、ブリードを起こさないことが好ましい。具体的には、熱可塑性重合体組成物から成形したシートを29mmにカットして、ボール紙でサンドし、1kgの重りに乗せて、70で360時間静置した後のボール紙の状態を観察した際に、ブリードが見られないことが好ましい。

10

#### 【0044】

本発明はさらに、当該熱可塑性重合体組成物が、セラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも1種に接着してなる成形品、さらには、当該熱可塑性重合体組成物が、セラミックス同士、金属同士もしくは合成樹脂同士を、またはセラミックス、金属および合成樹脂から選択される少なくとも2種を接着してなる成形品を提供する。特に、セラミックス（特にガラス）および金属（特にアルミニウム）から選択される少なくとも1種に接着してなる成形品が好ましい。成形品における熱可塑性重合体組成物の接着力は、圧縮成形法において20N/25mm以上であることが好ましく、30N/25mm以上であることがより好ましく、60N/25mm以上であることがさらに好ましい。20N/25mm以上の接着力はプライマーなどの表面処理を行った場合の接着力に匹敵し、実用に耐えうる接着力である。ここで、接着力は、実施例に記載の方法でJIS K 6854-2に準じて測定した値である。

20

#### 【0045】

本発明の成形品に使用し得るセラミックスは、非金属系の無機材料を意味し、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物などが挙げられる。例えば、ガラス、セメント類、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛系セラミックス、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、窒化ケイ素、フェライト類などが挙げられる。

本発明の成形品に使用し得る金属は、例えば、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、亜鉛、およびそれらを成分とする合金が挙げられる。また、銅メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ、錫メッキ、亜鉛メッキ、白金メッキ、金メッキ、銀メッキなどメッキによって形成された金属の表面を持つ成形品であってもよい。

30

また、電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材などのハウジング材にはアルミニウム、マグネシウム合金といった軽金属が用いられており、このようなハウジング材を用いることもできる。

本発明の成形品に使用し得る合成樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、(メタ)アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、(メタ)アクリロニトリル-スチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン樹脂、ブタジエン-スチレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、シンジオタクティックポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

#### 【0046】

前記合成樹脂は、無機充填材を含有していてもよい。無機充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレイ、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラス繊維およびガラスバルーンなどが挙げられる。無機充填材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ガラス繊維が好ましい。

50

無機充填材の配合量は、無機充填材を含有する合成樹脂の成形加工性と機械的強度が損なわれない範囲であることが好ましく、一般に前記合成樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～100質量部、より好ましくは1～50質量部、さらに好ましくは3～40質量部である。

#### 【0047】

本発明の熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属と接着されてなる成形品の製造方法は特に制限されず、溶融接着により成形品を製造する方法であればいずれの方法を採用して行ってもよく、インサート成形法、押出しラミネーション法、圧縮成形法、溶融注型法、などの成形法が挙げられる。

インサート成形法により成形品を製造する方法については後述する。

押出しラミネーション法により成形品を製造する場合には、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいた、セラミックスまたは金属からなる被着体の表面、またはその縁に対して、押出機に取り付けられた所定の形状を有するダイスから押出した溶融状態の本発明の熱可塑性重合体組成物を直接押出して成形品を製造することもできる。

圧縮成形法により成形品を製造する場合には、射出成形法や押出成形法により、予め本発明の熱可塑性重合体組成物からなる成形品を成形しておき、その成形品を、あらかじめ所定の形状および寸法に形成しておいた被着体に、圧縮成形機などを用いて、加熱・加圧して製造することもできる。このとき、被着体と接着しない面には、必要に応じて、保護や加飾のため、最外層にオレフィン系樹脂や環状オレフィン系樹脂などの非極性樹脂の保護層を設けてもよい。

#### 【0048】

本発明の熱可塑性重合体組成物が、前記合成樹脂と接着されてなる成形品の製造方法は、特に限定されない。両者を同時に溶融させて共押し成形したり、共射出成形したりすることができる。また、予め成形された一方の成形品の上に溶融コーティングしてもよいし、溶液コーティングしてもよい。他に、二色成形やインサート成形なども採用することができる。

#### 【0049】

[インサート成形による成形品の製造方法]

本発明はまた、本発明の熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂と接着してなる成形品をインサート成形によって製造する方法を提供する。

ここで「インサート成形」とは、所定の形状をもつ金型内にセラミックス、金属または合成樹脂からなるインサート部品を挿入した後、熱可塑性重合体組成物を充填することで当該熱可塑性重合体組成物からなる成形品を得る方法のことをいい、当該方法により当該インサート部品と当該熱可塑性重合体組成物が一体化した成形品（以下、インサート部品と熱可塑性重合体組成物とが接着して一体化して得られた成形品を、接着体と称することができる。）を得ることができる。

（インサート部品）

インサート部品を金型内に保持する方法に特に制限は無く、公知の方法を採用することができ、例えばピンなどを使用して固定する方法、真空ラインにより固定する方法が挙げられる。

本発明に用いられるインサート部品としては、ガラス、セラミックス、金属、金属メッキされたもの、合成樹脂からなる群から選択される少なくとも1種が用いられていることが好ましく、セラミックス、金属、金属メッキされたものであることがより好ましい。

#### 【0050】

（金型）

インサート成形時に用いる金型に特に制限は無いが、例えば図1～図6に示されるような金型を用いることが好ましい。

図1～図3はそれぞれ可動側金型の正面図、横断面図、縦断面図であり、図4～図6はそれぞれ固定側金型の正面図、横断面図、縦断面図である。

図1において、CAV1とCAV2という2つのキャビティーが示されているが、それ

10

20

30

40

50

ぞれ異なる深さに掘られたキャビティーとなっており、流路を切り替えることにより、CAV1とCAV2とを選択できる。また、キャビティー内に設置されたインサート部品(4)を真空ライン(2)で固定できるようになっている。図2および図3は、インサート部品(4)および熱可塑性重合体組成物(5)がキャビティー内に設置された状態を示している。図4は、金型温調用水路(6)を示しており、図1、図5および図6の太い矢印は、シリンダーから熱可塑性重合体組成物が充填される経路を示している。

#### 【0051】

(インサート成形条件)

本発明において、インサート成形時のインサート部品の温度は、好ましくは30～150である。インサート部品の温度が当該温度範囲であれば、インサート部品と熱可塑性重合体組成物との間に十分な接着強度が得られる。同様の観点から、インサート部品の温度は、好ましくは50～150、より好ましくは80～150、さらに好ましくは100～150、特に好ましくは115～145である。30以上であれば、冷却設備を別途設ける必要がなく、また、インサート部品と熱可塑性重合体組成物との間の十分なインサート接着性が得られる。一方、150以下であれば、冷却過程における当該熱可塑性樹脂組成物の収縮・変形が小さく、目的の形状を得易いと共に、加熱・冷却に必要なエネルギーが少なく、成形サイクル時間が低減する。

#### 【0052】

インサート成形時のインサート部品の温度を前記範囲とする方法に特に制限は無く、金型の温度調節機構を介して行う方法や、インサート部品の温度を選択的に制御する機構を設ける方法などが挙げられる。50以下にする場合には、金型の温度調節機構を介して行う方法が簡便である。一方、50以上にする場合には、温度制御の容易性の観点から、インサート部品の温度を選択的に制御する機構を設ける方法が好ましい。

「金型の温度調節機構」とは、金型が有する、金型自体の温度を調節する機能のことであり、「インサート部品の温度を選択的に制御する機構」とは、インサート部品の近くに設けた、インサート部品専用の温度調節機能のことである。

インサート部品の温度を選択的に制御することで、インサート部品の昇温が容易となり、また、接着体の離型も容易になる。インサート部品の温度の選択的な制御には、電気ヒーター、電磁誘導加熱ヒーター、熱媒体、熱板などの発熱体を利用することができる。

電気ヒーターや電磁誘導加熱ヒーターを利用する場合、金型内に埋め込んで利用したり、ヒーターの埋め込まれた加熱板を金型表面に取り付けて利用したりすることができる。熱媒体を利用する場合、金型内に熱媒体流路を設け、所定温度の熱媒体を外部から供給し、外部へ排出する方法が挙げられる。熱媒体としては、特に制限は無いが、油、水、水蒸気、空気、窒素、燃焼ガスなどの流体が挙げられる。

なお、インサート部品に金属が用いられている場合は、直接通電させて加熱してもよいし、誘導コイルによって誘導加熱してもよい。

また、インサート部品の温度を前記範囲に保持する時間に特に制限は無く、生産効率の観点から、好ましくは3分以内、より好ましくは2分以内であるが、接着性の観点からは、好ましくは5秒以上、より好ましくは15秒以上、さらに好ましくは30秒以上である。なお、実質的に保持時間を設けずに、すぐに後述する冷却操作に移行しても十分な接着力が得られる。

より効率よくインサート部品の温度を調節するには、インサート部品の周辺と金型の間に断熱構造を設けることも有効である。

#### 【0053】

インサート部品の温度を前記範囲にする手順としては、

(1) 前記熱可塑性重合体組成物を、インサート部品を保持した金型へ充填する前に、インサート部品を所定温度にしておく方法〔前加熱法〕、

(2) 熱可塑性重合体組成物を充填する段階では温度調節を行わず、充填した後に金型内で所定温度に昇温する方法〔後加熱法〕、

(3) 熱可塑性重合体組成物を充填する段階である程度昇温し、充填した後にさらに金型

10

20

30

40

50

内で所定温度まで昇温する方法、などが挙げられる。これらの中でも、接着性制御の観点から、(1)、(2)の方法が好ましく、インサート部品の温度制御の容易性の観点からは(1)の方法がより好ましく、接着体の外観の観点からは、(2)の方法がより好ましい。

なお、上記(1)の場合、熱可塑性重合体組成物を金型へ充填する作業を開始した直後にインサート部品の温度調節を停止してもよいし、熱可塑性重合体組成物の充填中にインサート部品の温度調節を継続していてもよい。

#### 【0054】

インサート部品を前記所定温度に昇温して接着体を得た後は、得られた接着体を金型から取出す(離型する)ため、必要に応じて接着体の冷却を行う。接着体を金型から取出すまでに、接着体の表面温度が30~50 になっていることが好ましい。冷却方法に特に制限は無く、例えば、金型の温度調節機構を介して行う方法(ここでは放冷も含む。)が挙げられる。接着体の近傍に冷却媒体の流路を配置することによって、冷却時間を短縮することも可能である。特に、インサート部品の温度を、熱媒体を用いて選択的に制御した場合は、熱媒体の流路を利用し、熱媒体を冷却媒体に切り替えて冷却することもできる。

#### 【0055】

本発明では、金型流路(例えばスプルー、ランナーおよびゲート)内の固化樹脂の取出しを省略することができ、かつ接着体を容易に離型することができる手段として、インサート成形時にホットランナーを用いることができる。ホットランナーの加熱方式は、内部加熱方式、外部加熱方式のいずれも使用できる。ホットランナーのゲートシール方式としては、熱的バランスによる方式、バルブゲートによる方式などが挙げられる。熱的バランスによるシールとしては、ホットチップ、スプルーゲート、ホットエッジなどが挙げられる。

#### 【0056】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、プライマー処理などを施すことなくセラミックス、金属または合成樹脂と接着することができ、柔軟性、力学特性、成形加工性、さらに耐熱性に優れている。セラミックス、金属または合成樹脂に本発明の熱可塑性重合体組成物を接着してなる成形品は60 以上の環境下に置かれても、実用的に十分な接着性を有し、幅広い用途に使用可能である。さらに、インサート成形によって該熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂と接着してなる接着体を優れたインサート接着性で製造することができ、60 以上の環境下においてより高い接着強度が求められる用途にも使用可能である。

#### 【0057】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した成形品として広く適用できる。本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられた上記の成形品において、形状、構造、用途などは特に制限されず、本発明の熱可塑性重合体組成物がセラミックス、金属または合成樹脂に接着されていれば、そのいずれもが本発明の範囲に包含される。

例えば、電気製品のハウジングに接着した衝撃緩和材、滑り止め、被覆材、防水材、意匠材、自動車ウィンドウのモール、ガスカート、太陽電池モジュールにおけるガラスと金属製枠体との接続部などに好適に使用できる。

#### 【0058】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、接着剤としても好適に用いられる。本願実施例に示すように、本発明の熱可塑性重合体組成物は、セラミックス、金属および合成樹脂のいずれに対する接着性も良好であるので、同種材料同士のみならず、異種材料同士を接着する接着剤としても好適に用いられる。しかも、柔軟性も有しているため、異種材料同士の熱膨張係数の相違などに対する緩衝作用も有している。

#### 【0059】

さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、接着シートとしても好適に用いられる。押出成形法などによりシートを作製し、セラミックス、金属および合成樹脂の少なくとも1種から構成される部材で挟んで熱圧着することにより、同種材料同士のみならず、異種材

10

20

30

40

50

料同士を接合させることができる。また、柔軟性を有しているので、真空成形法などで凹凸部に賦形することができ、加飾表皮材と基材の接着層として有用である。

【実施例】

【0060】

以下、実施例などにより本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されない。

なお、以下の実施例および比較例で用いた各成分は以下の通りである。

【0061】

〔熱可塑性エラストマー(A1)〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン64L、開始剤として sec-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)0.20Lを仕込み、有機ルイス塩基としてテトラヒドロフラン0.3L(開始剤中のリチウム原子に対して、量論比で1.5倍相当)を仕込んだ。50℃に昇温した後、スチレン2.3Lを加えて3時間重合させ、引き続いてイソプレン2.3Lを加えて4時間重合を行い、さらにスチレン2.3Lを加えて3時間重合を行った。得られた反応液をメタノール80Lに注ぎ、析出した固体を濾別して50℃で20時間乾燥することにより、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、上記で得られたポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体10kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体の水添物(以下、熱可塑性エラストマー(A1)と称する)を得た。得られた熱可塑性エラストマー(A1)の重量平均分子量は107,000、スチレン含有量は21質量%、水素添加率は85%、分子量分布は1.04、ポリイソブレンブロックに含まれる1,2-結合および3,4-結合量の合計量は60モル%であった。

【0062】

〔熱可塑性エラストマー(A2)〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン86L、開始剤として sec-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)0.22Lを仕込み、有機ルイス塩基としてエチレングリコールジメチルエーテル0.02L(開始剤中のリチウム原子に対して、量論比で0.7倍相当)を仕込んだ。50℃に昇温した後、スチレン2.3Lを加えて3時間重合させ、引き続いてブタジエン25.5Lを加えて4時間重合を行い、さらにスチレン2.3Lを加えて3時間重合を行った。得られた反応液をメタノール80Lに注ぎ、析出した固体を濾別して50℃で20時間乾燥することにより、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、上記で得られたポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体10kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体の水添物(以下、熱可塑性エラストマー(A2)と称する)を得た。得られた熱可塑性エラストマー(A2)の重量平均分子量は126,000、スチレン含有量は21質量%、水素添加率は95%、分子量分布は1.11、ポリブタジエンブロックに含まれる1,2-結合量は78モル%であった。

【0063】

〔熱可塑性エラストマー(A3)〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン150L、開始剤とし

て *sec*-ブチルリチウム (10 質量% シクロヘキサン溶液) 0.22 L を仕込み、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン 0.3 L (開始剤中のリチウム原子に対して、量論比で 1.4 倍相当) を仕込んだ。50 に昇温した後、スチレン 0.72 L を加えて 3 時間重合させ、引き続いてイソプレン 1.26 L およびブタジエン 1.40 L の混合液を加えて 4 時間重合を行い、さらにスチレン 2.2 L を加えて 3 時間重合を行った。得られた反応液をメタノール 80 L に注ぎ、析出した固体を濾別して 50 で 20 時間乾燥することにより、ポリスチレン-ポリ(イソプレン/ブタジエン)-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、上記で得られたポリスチレン-ポリ(イソプレン/ブタジエン)-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体 10 kg をシクロヘキサン 200 L に溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量: 5 質量%) を該共重合体に対して 5 質量% 添加し、水素圧力 2 MPa、150 の条件で 10 時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリ(イソプレン/ブタジエン)-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体の水添物 (A3) を得た。得られた熱可塑性エラストマー (A3) の重量平均分子量は 165,000、スチレン含有量は 1.3 質量%、水素添加率は 85%、分子量分布は 1.02、1,2-結合量および 3,4-結合量の合計は 63 モル% であった。

#### 【0064】

〔熱可塑性エラストマー (A4)〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン 80 L、開始剤として *sec*-ブチルリチウム (10 質量% シクロヘキサン溶液) 0.40 L を仕込み、有機ルイス塩基としてテトラヒドロフラン 0.6 L (開始剤中のリチウム原子に対して、量論比で 1.5 倍相当) を仕込んだ。50 に昇温した後、スチレン 4.2 L を加えて 3 時間重合させ、引き続いてイソプレン 2.8 L を加えて 4 時間重合を行い、さらにスチレン 4.2 L を加えて 3 時間重合を行った。得られた反応液をメタノール 80 L に注ぎ、析出した固体を濾別して 50 で 20 時間乾燥することにより、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、上記で得られたポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体 20 kg をシクロヘキサン 200 L に溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量: 5 質量%) を該共重合体に対して 5 質量% 添加し、水素圧力 2 MPa、150 の条件で 10 時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンからなるトリブロック共重合体の水添物 (以下、熱可塑性エラストマー (A4) と称する) を得た。得られた熱可塑性エラストマー (A4) の重量平均分子量は 72,800、スチレン含有量は 3.0 質量%、水素添加率は 90%、分子量分布は 1.04、ポリイソブレンブロックに含まれる 1,2-結合および 3,4-結合量の合計量は 60 モル% であった。

#### 【0065】

〔熱可塑性エラストマー (A'5)〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン 80 L、開始剤として *sec*-ブチルリチウム (10 質量% シクロヘキサン溶液) 0.047 L を仕込んだ。50 に昇温した後、スチレン 2.3 L を加えて 3 時間重合させ、引き続いてイソプレン 8.1 L およびブタジエン 6.6 L の混合液を加えて 4 時間重合を行い、さらにスチレン 2.3 L を加えて 3 時間重合を行った。得られた反応液をメタノール 80 L 中に注ぎ、析出した固体を濾別して 50 で 20 時間乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、上記で得られたポリスチレンブロック-ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体 20 kg をシクロヘキサン 200 L に溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量: 5 質量%

10

20

30

40

50

を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150 の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物(以下、熱可塑性エラストマー(A'5)と称する)を得た。得られた熱可塑性エラストマー(A'5)の重量平均分子量は380,000、スチレン含量は30質量%、水添率は97%、分子量分布は1.04、ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロックに含まれる1,2-結合および3,4-結合量の合計量は5モル%であった。

【0066】

〔熱可塑性エラストマー(A'6)〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン80L、開始剤としてsec-ブチルリチウム(10質量%シクロヘキサン溶液)0.32Lを仕込んだ。50に昇温した後、スチレン2.5Lを加えて3時間重合させ、引き続いてイソブレン30Lを加えて4時間重合を行い、さらにスチレン2.5Lを加えて3時間重合を行った。得られた反応液をメタノール80L中に注ぎ、析出した固体を濾別して50で20時間乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体を得た。

続いて、上記で得られたポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体20kgをシクロヘキサン200Lに溶解し、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を該共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150 の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレンブロック-ポリイソブレンブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体の水添物(以下、熱可塑性エラストマー(A'6)と称する)を得た。得られた熱可塑性エラストマー(A'6)の重量平均分子量は97,000、スチレン含量は18質量%、水添率は97%、分子量分布は1.04、ポリイソブレンブロックに含まれる1,2-結合および3,4-結合量の合計量は5モル%であった。

【0067】

〔極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B1)〕

ポリプロピレン「プライムポリプロF327」(株式会社プライムポリマー製)42g、無水マレイン酸160mgおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン42mgを、バッチミキサーを用いて180 およびスクリュウ回転数40rpmの条件下で熔融混練した。得られた混練物(極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B1))のMFR[230、荷重2.16kg(21.18N)]は6g/10分、無水マレイン酸濃度は0.3%であり、融点は138であった。

なお、該無水マレイン酸濃度は、得られた混練物を水酸化カリウムのメタノール溶液を用いて滴定して得られた値であり、以下同様である。また、融点は10/minで昇温した際の示差走査熱量測定曲線の吸熱ピークから読み取った値であり、以下同様である。

【0068】

〔極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B2)〕

ポリプロピレン「ノバテックPP FG3DE (日本ポリプロ株式会社製)」42g、無水マレイン酸160mgおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン42mgを、バッチミキサーを用いて180 およびスクリュウ回転数40rpmの条件下で熔融混練した。得られた混練物(極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B2))のMFR[230、荷重2.16kg(21.18N)]は10g/10分、無水マレイン酸濃度は0.3%であり、融点は143であった。

【0069】

〔極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B3)〕

ポリプロピレン「ノバテックPP F113G(株式会社プライムポリマー製)」42g、無水マレイン酸5gおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオ

10

20

30

40

50

キシ)ヘキサン1.3gを、パッチミキサーを用いて200 およびスクリュウ回転数100rpmの条件下で熔融混練した。得られた混練物(極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B3))のMFR[230、荷重2.16kg(21.18N)]は250g/10分、無水マレイン酸濃度は3.0%であり、融点は161であった。

【0070】

〔極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B4)〕

ポリプロピレン「ノバテックPP E111G(株式会社プライムポリマー製)」42g、無水マレイン酸8.4gおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン126mgを、パッチミキサーを用いて200 およびスクリュウ回転数100rpmの条件下で熔融混練した。得られた混練物(極性基含有ポリプロピレン系樹脂(B4))のMFR[230、荷重2.16kg(21.18N)]は80g/10分、無水マレイン酸濃度は6.0%であり、融点は135であった。

10

【0071】

〔極性基含有ポリエチレン系樹脂(B'5)〕

ポリエチレン「ネオゼックス0434N」(株式会社プライムポリマー製)42g、無水マレイン酸160mgおよび5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン42mgを、パッチミキサーを用いて180 およびスクリュウ回転数40rpmの条件下で熔融混練した。得られた混練物(極性基含有ポリエチレン系樹脂(B'3))のMFR[190、荷重2.16kg(21.18N)]は2g/10分、無水マレイン酸濃度は0.3%であり、融点は117であった。

20

【0072】

〔粘着付与樹脂(C1)〕

水添芳香族炭化水素樹脂「Regalite1100」(イーストマンケミカル社製)、軟化点100

〔粘着付与樹脂(C2)〕

水添芳香族炭化水素樹脂「Regalite1125」(イーストマンケミカル社製)、軟化点123

〔粘着付与樹脂(C3)〕

水添テルペン樹脂「クリアロンM115」(ヤスハラケミカル株式会社製)、軟化点115

30

〔粘着付与樹脂(C4)〕

水添テルペン樹脂「クリアロンP150」(ヤスハラケミカル株式会社製)、軟化点152

〔軟化剤(D1)〕

パラフィン系プロセスオイル「ダイアナプロセスPW-380」(出光興産株式会社製)

【0073】

実施例および比較例中の試験片の作製および各物性の測定または評価は、以下のように行い、結果を表1および表2に纏めた。

(1)メルトフローレート(MFR)の測定

40

以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物のシートを細かくカットし、JIS K 7210に準じた方法で、230、荷重2.16kg(21.18N)の条件下でMFRを測定し、成形加工性の指標とした。MFRの値が大きいほど、成形加工性に優れる。

【0074】

(2)硬度の測定

以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物のシートを重ねて厚さ6mmとし、JIS K 6253に準じたタイプAデュロメータによりA硬度を測定した。

【0075】

50

## (3) 引張破断強度および引張破断伸度

以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物のシートより、J I S K 6251 に準じた方法でダンベル型試験片(ダンベル状5号形)を作製し、23、引張速度500 mm/分で、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

## 【0076】

## (4) 接着力の測定

下記方法で作製した、PET/熱可塑性重合体組成物/ガラス板の積層体、およびPET/熱可塑性重合体組成物/アルミニウム板の積層体について、それぞれ、熱可塑性重合体組成物層とガラス板間、熱可塑性重合体組成物層とアルミニウム板間の剥離強度をJ I S K 6854-2 に準じて、剥離角度180°、引張速度50 mm/分、環境温度23 または60 の条件で測定し、接着力を測定した。なお、60 における接着力は耐熱性の指標となる。

10

## (5) ブリード性の測定

以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物のシートを29 mm にカットし、ボール紙でサンドし、1 kg の重りを乗せ、70 で360時間静置した後のボール紙の状態を観察し、ブリードが見られない場合を、見られる場合を×とした。

## 【0077】

## &lt;ガラス板との積層体の作製&gt;

長さ75 mm×幅25 mm×厚さ1 mmのガラス板の両面の表面を、洗浄液として界面活性剤水溶液、メタノール、アセトン、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、乾燥させた。該ガラス板、以下の実施例および比較例により作製した熱可塑性重合体組成物のシート、厚さ50 μmのポリエチレンテレフタレート(PET)シートをこの順で重ね、外寸200 mm×200 mm、内寸150 mm×150 mm、厚さ2 mmの金属製スペーサーの中央部に配置した。

20

この重ねたシートと金属製スペーサーをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、表1または表2に示す温度条件下、荷重20 kgf/cm<sup>2</sup> (2 N/mm<sup>2</sup>) で3分間圧縮成形することで、PET/熱可塑性重合体組成物/ガラス板からなる積層体を得た。

## &lt;アルミニウム板との積層体の作製&gt;

長さ75 mm×幅25 mm×厚さ1 mmのアルミニウム板の両面の表面を、洗浄液として、界面活性剤水溶液、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、乾燥させた以外は、上記したガラス板との積層体の作製と同様の操作を行い、PET/熱可塑性重合体組成物/アルミニウム板からなる積層体を得た。

30

## 【0078】

## &lt;実施例1~17、比較例1~5&gt;

表1または表2に記載の原料を表1または表2に示す割合にて、二軸押出機を用いて230、スクリー回転200 rpmの条件で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して熱可塑性重合体組成物のペレットを得た。得られたペレットを、圧縮成形機を用いて230、荷重100 kgf/cm<sup>2</sup> (9.8 N/mm<sup>2</sup>) の条件下で3分間圧縮成形することで、熱可塑性重合体組成物の厚さ1 mmのシートを得た。

40

なお、実施例1~14および比較例1~5においては、前記測定方法に従って、得られた熱可塑性重合体組成物のシートのMFR、硬度、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。また、ガラス板との接着力およびアルミニウム板との接着力を、前記方法に従って測定した。さらに、得られた熱可塑性重合体組成物のブリード性を前記方法に従って測定した。結果を表1に示す。

## 【0079】

また、全ての実施例および比較例において、下記方法に従って、インサート成形による成形品の製造を行ない、インサート接着性を評価した。

まず、図1~図6に示す金型を使用し、表1または表2に示す下記被着体(インサート部品)を真空ラインによって金型内に固定した。ヒーターを通电させ、熱伝導によって被

50

着体を表1または表2に示す温度に調節した。金型温度30、シリンダー温度230の条件にて、表1または表2に示す配合からなる熱可塑性重合体組成物をCAV2へ充填し、充填を開始した直後に、ヒーターの通電を停止し、接着体の表面温度を30まで冷却することによって接着体を得た。得られた接着体の23におけるインサート接着性（接着力）を表1および表2に示す。

（被着体）

被着体として、長さ100mm×幅35mm×厚さ1mmの下記各インサート部品の両面の表面を、界面活性剤水溶液、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、65で乾燥させたものを用いた。

インサート部品（a）：アルミニウム板（A5052P）

インサート部品（b）：電気亜鉛メッキ鋼板（SECC）

【0080】

【表 1】

	実施例														比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	
含有成分 (質量比)	(A1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100		100	100	100						
	(A2)									100										
	(A3)										100									
	(A4)											100								
	(A5)												100						100	
	(A6)																		100	
極性基含有 オレフィン系 重合体	(B1)	25		60	31	28	31	36	31	31	25	25			5	150			25	
	(B2)		25																	
	(B3)												25							
	(B4)													25						
	(B5)																			
粘着付与樹脂	(C1)																		25	
	(C2)					11	25	43												
	(C3)																			
	(C4)																			
物性	(D1)																		150	
	硬度 (Type A)	76	77	83	77	76	79	86	78	78	76	55	82	77	78	70	91	71	51	74
	引張破断強度 (MPa)	15	13	19	18	17	20	18	19	22	14	15	28	13	16	9	20	15	14	23
	引張破断伸度 (%)	680	660	740	750	670	710	680	760	710	670	880	600	680	700	700	630	870	970	670
	カプトローレート (g/10min)	5.0	7.0	5.1	18	16	16	30	17	13	4.8	2.1	13	10	8.0	2.9	5.4	4.0	0.36	5.2
	ガラス (23℃) (N/25mm)	165	230	175	140	142	155	165	129	180	55	56	90	155	164	30	150	2.0	34	2.8
	ガラス (60℃) (N/25mm)	170	220	169	145	138	160	170	125	175	35	39	100	140	145	15	140	<1	19	<1
	アルミニウム (23℃) (N/25mm)	167	235	180	145	148	160	170	125	183	52	60	95	160	170	33	156	3	38	2
	アルミニウム (60℃) (N/25mm)	175	223	163	142	140	165	173	120	178	35	43	103	145	148	18	135	<1	19	<1
	インサート部品	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	インサート部品の温度 (°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
インサート成形	保持時間 (秒)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	シリンダー温度 (°C)	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	金型温度 (°C)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	インサート接着性 (23℃) (N/25mm)	79	105	90	70	72	83	80	60	75	23	30	65	72	74	10	90	<1	18	<1
ブリード特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

【表 2】

			実施例		
			15	16	17
配合成分 (質量比)	熱可塑性 エラストマー	(A1)	100	100	100
		(A'2)			
		(A3)			
		(A4)			
		(A'5)			
		(A'6)			
	極性基含有 オレフィン系 重合体	(B1)	25	25	25
		(B2)			
		(B3)			
		(B4)			
		(B'5)			
	粘着付与樹脂	(C1)			
		(C2)			
		(C3)			
(C4)					
軟化剤	(D1)				
インサート 成形	インサート部品	(a)	(b)	(a)	
	インサート部品の温度(°C)	140	120	120	
	保持時間(秒)	0	0	15	
	シリンダー温度(°C)	230	230	230	
	金型温度(°C)	30	30	30	
	インサート接着性(23°C) (N/25mm)	81	65	85	

10

20

## 【0082】

30

表 1 より、実施例 1 ~ 14 で得られた熱可塑性重合体組成物は、プライマー処理などを行わずとも、セラミックス（ガラス）および金属に対して優れた接着性を有し、柔軟性、力学特性、成形加工性に優れる。また、60 の環境においても接着力は良好で、耐熱性に優れる。さらに、インサート成形においても十分な強度の接着体得られ、インサート接着性に優れる。また、該熱可塑性重合体組成物の成形品を長期保管してもブリードが見られず、保存安定性に優れる。実施例 4 ~ 9 より、粘着付与樹脂（C）を含有させることで、環境温度に対する接着性を良好に維持しつつ、成形加工性をさらに向上できる。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、アルミニウム、亜鉛メッキ鋼板などのインサート部品に対する接着性に優れる（実施例 1 および 15）。また、熱可塑性重合体組成物の充填後にインサート温度を一定時間保持しておくこと、接着力をさらに向上できる（実施例 17）。

40

一方、極性基含有ポリプロピレン系樹脂（B）の含有量が少ない比較例 1、極性基含有ポリエチレン系樹脂（B'5）を用いた比較例 3、熱可塑性エラストマー（A）の代わりに、1, 2 - 結合および 3, 4 - 結合量の合計量が 40 モル% 未満の共役ジエン化合物単位を有する重合体ブロックを有する熱可塑性エラストマー（A'5）および（A'6）を用いた比較例 4 および 5 は、全て接着力に劣る。極性基含有ポリプロピレン樹脂（B）の含有量が 120 質量部を上回る比較例 2 においては、室温での接着力、耐熱性およびインサート接着性ともに実施例と同等だが、柔軟性が不足している。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0083】

50

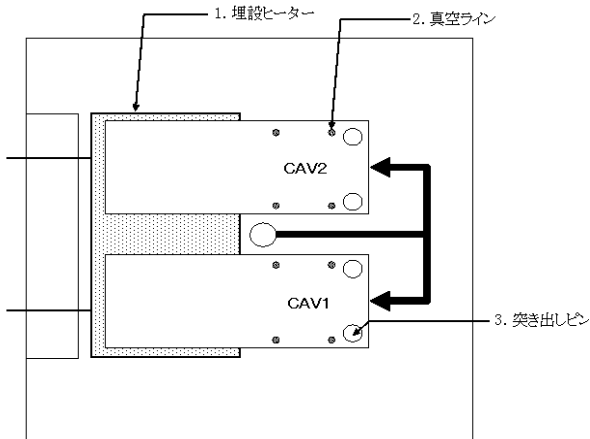
本発明の熱可塑性重合体組成物は、自動車や建築物の窓におけるガラスとアルミニウムサッシや金属開口部などとの接合部、太陽電池モジュールなどにおけるガラスと金属製枠体との接続部における接着剤などとして有用である。

本発明の熱可塑性重合体組成物が用いられた成形品は、電子・電気機器、OA機器、家電機器、自動車用部材などのハウジング材として有用である。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、電子辞書、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジング材として有用である。

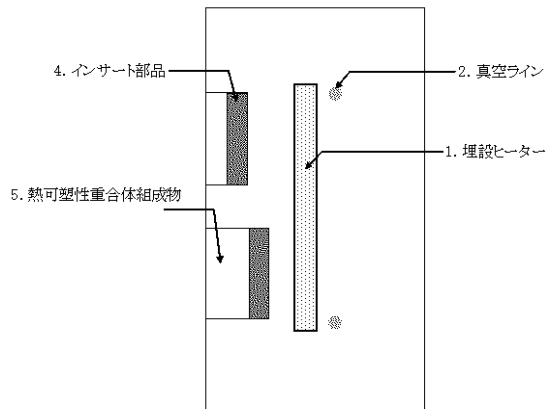
また、自動車や建築物のウィンドウモールやガスケット、ガラスのシーリング材、防腐蚀材など、ガラスと接着された成形体や構造体として広い範囲の用途に有用である。

さらには、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器や、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに用いられる二次電池のセパレーターなどとしても有用である。

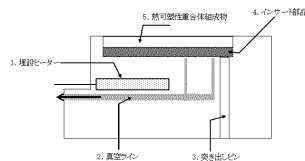
【図1】



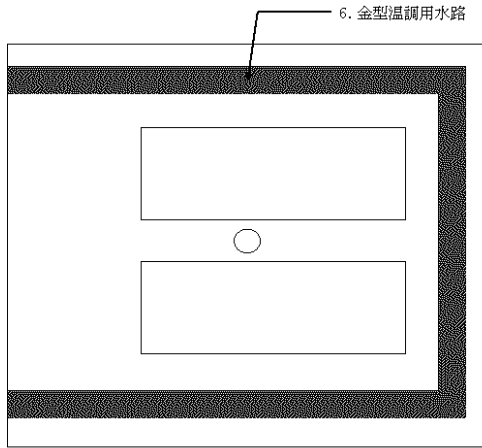
【図3】



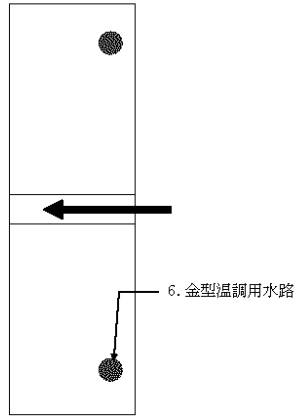
【図2】



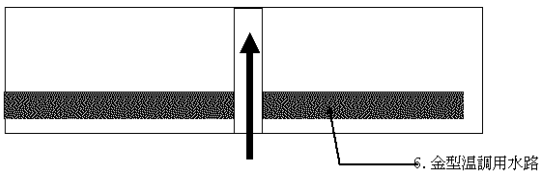
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 3 2 B 25/04 (2006.01) B 3 2 B 25/04  
B 2 9 C 45/14 (2006.01) B 2 9 C 45/14

(72)発明者 鈴木 正大  
茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式会社クラレ内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 9 / 1 5 1 0 2 9 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 L 5 3 / 0 2  
B 2 9 C 4 5 / 1 4  
B 3 2 B 2 5 / 0 4  
B 3 2 B 2 5 / 0 8  
B 3 2 B 2 5 / 1 4  
B 3 2 B 2 5 / 1 6  
C 0 8 L 2 3 / 2 6