

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4344015号
(P4344015)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 123/00	(2006.01) C09J 123/00
C09J 121/00	(2006.01) C09J 121/00
B32B 25/04	(2006.01) B32B 25/04
C08L 21/00	(2006.01) C08L 21/00
C08L 23/10	(2006.01) C08L 23/10

請求項の数 19 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-547932
(86) (22) 出願日	平成10年4月27日(1998.4.27)
(65) 公表番号	特表2001-523294 (P2001-523294A)
(43) 公表日	平成13年11月20日(2001.11.20)
(86) 国際出願番号	PCT/NL1998/000232
(87) 国際公開番号	W01998/050465
(87) 国際公開日	平成10年11月12日(1998.11.12)
審査請求日	平成17年4月27日(2005.4.27)
(31) 優先権主張番号	60/045,504
(32) 優先日	平成9年5月2日(1997.5.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	97201432.8
(32) 優先日	平成9年5月22日(1997.5.22)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者	ディーエスエム アイピー アセツツ ビー. ブイ.
	オランダ国, 6411 ティーイー ヘレン, ヘット オーバールーン 1
(74) 代理人	弁理士 沖田 英樹
(74) 代理人	弁理士 山田 行一
(74) 代理人	弁理士 野田 雅一
(74) 代理人	弁理士 清水 義憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性物質への接着のために適合された熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリオレフィン樹脂とゴムとのブレンド(TPOE)、又は熱可塑性エラストマー状のスチレンに基づくブロックコポリマー(STPE)を含む接着性熱可塑性エラストマー組成物において、組成物が、官能化されたゴムとポリアミドの反応生成物の形の2~60重量%の接着プロモーターをも含むことを特徴とする接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

官能化されたゴムにおけるゴムが、スチレンに基づくブロックコポリマー、EAM、およびEADMゴムより成る群から選ばれる、請求項1記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項 3】

スチレンに基づくブロックコポリマーが、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、またはスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマーである、請求項1または2記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

官能化されたゴムにおける官能基が無水物基である、請求項1記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

官能化されたゴムにおける官能基の量が、0.2~1.2重量%の範囲にある、請求項1~

20

4 の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 6】

接着プロモーターにおけるポリアミドの量が、10～90重量%の範囲にある、請求項1～5の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 7】

T P O E におけるゴムが、E P R、E P D M、N B R、S B R、及びブチルゴムよりなる群から選ばれる、請求項1～6の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 8】

T P O E におけるゴムが、抽出し得るゴムの量が15%以下である程度に加硫されている、請求項1～7の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 9】

T P O E におけるゴムが、抽出し得るゴムの量が5%以下である程度に加硫されている、請求項8に記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 10】

T P O E における熱可塑性ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレンホモ-またはコ-ポリマーである、請求項1～9の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 11】

接着プロモーターにおけるポリアミドが、ナイロン4.6、ナイロン6、ナイロン6.6、及びナイロン12からなる群から選ばれる、請求項1～10の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 12】

接着プロモーターにおけるポリアミドが、15,000～40,000の範囲の数平均分子量を有する、請求項1～11の何れか一つに記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 13】

組成物中の接着プロモーターの量が10～30重量%の範囲である、請求項1に記載の接着性熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 14】

官能化されたゴムとポリアミドが、ポリアミドの融点より上の温度で互いに反応され、その後に、得られた生成物が、T P O E 及びS T P E よりなる群から選ばれる熱可塑性エラストマーと溶融混合又はドライブレンドされる、請求項1～13の何れか一つに記載の組成物を製造する方法。

【請求項 15】

基体および接着性組成物を組み合わせて含む物品の製造方法において、請求項1～13の何れか一つに記載の組成物が融点より上の温度に加熱され、その後に組成物が該基体と組み合わされることを特徴とする方法。

【請求項 16】

組成物が250以上 の温度で加工される、請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

基体、および請求項1～13の何れか一つに記載の組成物あるいは請求項15～16の何れか一つに従い製造された該組成物を組み合わせて含む物品。

【請求項 18】

基体がナイロンを含む、請求項17記載の物品。

【請求項 19】

物品がガラスランチャネルの形である、請求項17～18の何れか一つに記載の物品。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、極性物質の前処理又は追加の接着剤の使用を必要とせずに、極性物質たとえば

10

20

30

40

50

極性基体への改良された接着性を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。

2. 関連する技術の記載

熱可塑性エラストマーは、典型的には、結晶性の又は無定形のプラスチックの特性と柔軟なエラストマーの特性の間の特性を示す物質である。熱可塑性であると考えられるためには、それらは加熱すると、溶融状態においてプラスチック加工技術たとえば射出成形又は押し出し成形によって成形されることが出来るように柔軟に成らなければならない。

プラスチックとゴムのブレンド又はアロイは、ハイパフォーマンス熱可塑性エラストマーの製造において、特に種々の用途における熱硬化されたゴムの置き換えのために、ますます重要な成ってきた。より工業的に関連する熱可塑性エラストマーのうちには、ポリオレフィンとゴムの物理的ブレンドに基づくものがある。

種々のブレンドされた製品が、米国特許3,806,558; 3,835,201; 3,957,919; 4,130,535; および4,311,628に記載されている。これら特許書類は、一般に、未硬化の、部分的に硬化された、あるいは完全に硬化されたポリオレフィンゴムを含むポリオレフィン樹脂による組成物に関する。これら特許書類によれば、ゴム相が一定サイズの小さい粒子へと良好に分散されている場合に、物理的特性たとえば引っ張り強度、伸度および圧縮歪における更なる改良が達成される。これは、熱可塑性を維持するようにプラスチック相を硬化することなくゴムをその分散された状態で硬化することによって起こる。

しばしば用いられるもう一つのタイプの熱可塑性エラストマーは、サーモエラストメリックスチレンに基づくブロックコポリマー又はそれとポリオレフィンのブレンドである。

これら熱可塑性エラストマー組成物は、性質として非極性である。従って、そのような物質が極性物質に接着することを保証することは、かなりの挑戦である。最も一般的な努力は、接着又は結合を改良するために基体前処理を用いることに集中した。工業的に実施された前処理法は、基体に依存し、溶剤エッティング、硫酸又はクロム酸エッティング、ナトリウム処理、オゾン処理、火炎処理、UV照射、およびプラズマ処理を包含する。これら手順は、コストがかかり、危険物を用い、製品劣化をもたらし、又環境障害を作る。

さらに別の努力は、米国特許4,957,968に記載されているものを包含し、その全開示は引用することにより本明細書に含められる。そこでは、約15~40重量%のグラフト無水マレイン酸ポリプロピレンを含む熱可塑性エラストマー(TPE)のブレンドより成る接着性熱可塑性エラストマー組成物が、基体に施与される。無水マレイン酸(MAH)は、明らかに、組成物に極性を導入し、他の反応性官能基と反応するための手段として機能する。ポリアミドに基づく基体への結合の場合に、そのような基体およびTPEの両者は接着のために必要な共有結合を開始するために溶融状態にあらねば成らない。このいわゆる接着性熱可塑性エラストマーを用いて冷たい基体へ接着することは、一般に不成功である。界面において共有結合は少ししか又は全く形成せず、従って接着は不充分である。

もう一つの努力は、PCT国際特許出願WO 95/26380で扱われている。この特許出願公報によれば、接着性熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマーと、官能化ポリオレフィンとポリアミドとの反応生成物とのブレンドよりなることが出来る。これらの接着性熱可塑性エラストマー組成物は、改良された表面特性を備え、エンジニアリング樹脂たとえばナイロン(すなわちポリアミド)へ接着するといわれている。米国特許4,067,068に比べて主張された改良は、マレート化されたポリプロピレン(PP)が、低分子量ポリアミドでグラフトされて、接着プロモーター(グラフトされたナイロン-MHA-PP)を形成することである。このグラフトされたナイロン-MHA-PPは、次に、選択された熱可塑性エラストマーとブレンドされて、いわゆる接着性生成物を与える。この場合、組成物と極性物質(たとえばエンジニアリング樹脂など)の間の界面を横切る温度依存性の共有結合の必要性は除去され、分散された接着プロモーターの極性セグメントが接着を促進する。実施例に基づくと、開示された接着性熱可塑性エラストマー組成物は、ナイロン-6へ結合できるようである。

しかし、上記の努力は、いくつかの重大な欠点を有する。一つの欠陥は、グラフトされたナイロン-MHA-PPと選択された熱可塑性エラストマーとをブレンドすると、得られる熱可塑性エラストマーの全体的硬度の実質的増加を結果することである。硬度は、上記PCT出

10

20

30

40

50

願の実施例から判るように、約15ポイント（ショアA硬度）のオーダーである。熱可塑性エラストマーの出発の硬度を維持するために、一般的添加物、たとえばスチレン/共役ジエン/スチレンのブロックコポリマーが用いられる。より低い硬度の熱可塑性エラストマーから出発する又はそれを加えることにより硬度の増加を補償することは、物理的特性の劣った組み合わせを示す生成物を結果する。

従って、上記した手段に伴う欠点を避けながら、予備処理を必要とせずに、基体たとえば極性基体へ接着できる組成物へのニーズが未だある。

発明の概要

本発明の目的は、極性物質たとえば極性基体への改良された接着を有する熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

10

本発明のもう一つの目的は、接着プロモーターの添加が熱可塑性エラストマー組成物の硬度を実質的に増加させないところの、極性基体への接着のために適合された熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

本発明の更なる目的は、接着プロモーターが熱可塑性エラストマー用途で用いられる公知の接着プロモーターよりも低い硬度を持つところの熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

本発明の別の目的は、最終の接着性組成物の特性を許容できなく悪化させることなく、より硬い熱可塑性エラストマー出発物質を用いることが出来るところの熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、極性物質たとえば基体への接着のために適合され、従来公知の同様の組成物を用いて得られるよりも良い特性の組み合わせを示す熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

20

本発明の更なる目的は、本組成物から作られた少なくとも一つの接着されたセグメントを有するところの基体からなる物品、たとえば、重ね成形されたまたは共押出しされた物品である。

これらおよび他の目的は、改善された表面接着性を有する熱可塑性エラストマー組成物が、官能化された熱可塑性ゴムたとえば無水マレイン酸をグラフトされた官能化熱可塑性ゴムと少なくとも一つのポリアミドとの反応生成物をも含むところの本発明によって達成される。得られる生成物は、極性物質への改良された接着を有する。

すなわち、本発明は、熱可塑性ポリオレフィン樹脂とゴムとのブレンド（T P O E）、又は熱可塑性エラストマー状のスチレンに基づくブロックコポリマー（S T P E）を含む接着性熱可塑性エラストマー組成物において、組成物が、官能化されたゴムとポリアミドの反応生成物の形の2～60重量%の接着プロモーターをも含むことを特徴とする接着性熱可塑性エラストマー組成物である。

30

発明の詳細な説明

本発明に係る組成物は、熱可塑性エラストマーおよび、官能化された熱可塑性ゴムセグメント、例えはマレート化熱可塑性ゴムトリブロックまたはブロックコポリマー（スチレン/エチレン-ブチレン/スチレンブロックコポリマー（S E B S）など）と少なくとも1種のポリアミド（P A）との反応生成物の組み合わせを含む。従って、組成物は、

a) 完全にまたは部分的に架橋され得る熱可塑性エラストマー；

40

b) 所望によりなおも反応性であってもよく、少なくとも1種の軟質ゴムセグメントおよびポリアミドセグメントを含む接着プロモーター、例えは官能化されたS E B Sとポリアミドとの反応により得られたグラフトされた三元ポリマーなど；および所望により

c) 通常の添加剤

を含む。

A) 熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーは、ゴムの可撓性と熱可塑性樹脂の強度および加工性とを組み合わせた物質である。本発明に係る熱可塑性エラストマー（T P E）は、スチレンに基づくT P E（S T P E）およびゴム/熱可塑性樹脂ブレンド（熱可塑性エラストマーポリオレフィン（T P O E B）および熱可塑性エラストマー加硫ゴム（T P O E V）など）を含む群

50

から選択することができる。

a) スチレンに基づく T P E

スチレンに基づく熱可塑性エラストマーは、ポリジエン中央ブロックおよびポリスチレン末端ブロックを有するポリマー鎖から成るポリマー（SBD、スチレンブロックコポリマーとも言う）である。ジエンブロックは、そのエラストマー特性をポリマーに付与し、ポリスチレンブロックは熱可塑性相を構成する。好ましくは、ポリジエンブロックがブタジエン単位で構成され、その結果、得られるTPEはSBS（スチレン-ブタジエン-スチレンポリマー）である。

SBSの主鎖は酸化感受性である不飽和を含むので、スチレンに基づくTPEは好ましくは水素化ポリマー、すなわち、脂肪族不飽和の少なくとも一部が水素添加されているポリマーである。かかる物質は、SEBSポリマー（スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン）とも言う。

前記において、S T P E のスチレンおよび / またはブタジエンの存在が言及されるとき、これは、類似の結果が、ポリイソブレンのブロックを含むポリマー（SIS：スチレン-イソブレン-スチレン）または置換されたスチレン（例えば - メチルスチレン）に基づくポリマーによって得られ得ることを考慮すると、言葉「S T P E」を限定するというより説明するものである。本発明に従って使用可能なS T P Eは、ポリオレフィン（好ましくはポリプロピレンホモ - およびコポリマー）とSBCのブレンドであり得る。

b) ゴム - 熱可塑性樹脂ブレンド

ゴム - 熱可塑性樹脂ブレンド、特にTPOE（熱可塑性ポリオレフィンエラストマー）は、大体3つのカテゴリーに分類され得る。

1) T P O E B : 熱可塑性ポリオレフィンおよび炭化水素ゴムのブレンド；

2) T P O E V : 熱可塑性ポリオレフィンおよび少なくとも部分的に加硫された炭化水素ゴムのブレンド；

3) T P O E R 、すなわち反応物熱可塑性ポリオレフィンエラストマー : 熱可塑性ポリオレフィン上へのエラストマーセグメントの共重合の生成物

一方のカテゴリー1)および2)と他方のカテゴリー3)との間の相違は、前者のカテゴリーがブレンドを含み、後者のカテゴリーがコポリマーを含むという点にある。全ての場合において、形態は、エラストマーが、部分的に架橋されていてもいなくても、分散相としてその中に分布されているところの連続マトリックスとしてのポリオレフィン樹脂の形態である。TPOERが製造される場合、ゴム成分も少なくとも部分的に加硫され得る。ゴム成分はすでにポリオレフィン樹脂、特にポリオレフィン成分に固定されているので、これは厳密には必要ではない。

TPOE中の熱可塑性ポリオレフィン成分は、熱可塑性結晶性ポリオレフィンホモポリマーおよびコポリマーを含み得る。これらのポリオレフィンは、2~7以上の炭素原子を有するモノオレフィンモノマーから製造され得る。適するかかるモノオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、それらの任意の混合物、およびそれらと1以上の官能化された不飽和モノマー（（メタ）アクリレートおよび / または酢酸ビニルなど）とのコポリマーが挙げられる。3~6個の炭素原子を有するモノオレフィンが好ましく、これらのうち、プロピレンは容易に入手できる。

TPOE中のポリオレフィンとゴムとの（マトリックスと分散相との）相対量は一般に、約8~約90重量%ポリオレフィンであり得る。ポリオレフィンの量は様々であってよいが、典型的には、熱可塑性エラストマー成分の約10~約60重量%の範囲である。

原則として、適する熱可塑性オレフィンエラストマー中の分散相は、当業者に公知の任意のゴムであり得る。例えば、ゴムは、少なくとも1種のコポリマーゴム（例えば、エチレン-プロピレンゴム、EPR）、エチレン、プロピレンおよび非共役ジエンの三元ポリマー（EPDM）、および / またはブチルゴムを含み得る。明らかなように、一般に、ゴムはブチルゴム（コポリマーおよび三元ポリマー、ならびにそのハロゲン化形）；エチレン

10

20

30

40

50

/ - オレフィンコポリマーゴム (E A M) およびエチレン / - オレフィン / ジエン三元ポリマーゴム (E A D M) ; アクリロニトリル / ブタジエンゴム (N B R) ; スチレン / ブタジエンゴム (S B R) ; 天然ゴム (N R) を含み得る。また、前記したように S B C を使用することもできる。E A MまたはE A D Mゴムの場合には、かかるゴム中の - オレフィンは好ましくはプロピレンであり、その場合、ゴムを E P (D) M と言う。

T P O E 中のゴムが、抽出し得るゴムの量が90%未満であるような加硫度を有する場合、本明細書では、熱可塑性オレフィンエラストマーを熱可塑性オレフィンエラストマー加硫ゴム (T P O E V) と言う。かかる抽出し得る量を測定するための試験は一般に、ポリオレフィンおよび非加硫ゴムが可溶である溶媒を用いて行われる。適する溶媒は沸騰キシレンである。原則として、T P O E V 中のゴムは好ましくは、抽出し得るゴムの量が15%未満。より好ましくは5%未満ですらあるような程度に加硫される。

T P O E 中のゴムを加硫することにより、得られる T P O E の物理的特性および例えば得られる重ね成形ポリマー物品の物理的特性が改善される。

熱可塑性エラストマーは、種々の加硫系によって完全にまたは部分的に加硫され得る。T P O E 中のゴムは、当業者に公知の任意の加硫系によって加硫され得る。例えば、E A (D) M - ゴム硫黄系の場合、過酸化物系および好ましくはフェノール樹脂に基づく加硫系が使用される。一般に、適する加硫剤および系は、Hoffman「加硫および加硫剤」Palmerston Publ. Co., N.Y., 1967ならびに米国特許第3,806,558号および米国特許第5,021,500号に記載されている（それらの完全な開示は、引用することにより本明細書に含められる）。

極性基体に接着可能である本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、組成物にゴム様弾性を付与するのに十分な量の少なくとも1種の該熱可塑性エラストマーを含む。ゴム様とは、エラストマー特性、およびポリプロピレンまたはポリエチレンより大きい柔軟性を意味する。

B) 接着プロモーター

接着プロモーターは、官能化された熱可塑性ゴム（例えば官能化されたS E B SまたはE P D Mに基づくゴム）と少なくとも1種のポリアミドとの反応生成物を含む。接着プロモーターは、得られる組成物の極性物質（例えば、極性基体）への接着性を改善するのに十分な量で、少なくとも1種の熱可塑性エラストマーと組み合わせることができる。

接着プロモーター中の熱可塑性ゴムセグメントは、当技術分野で公知の任意のゴムであり得る。T P O E 中での使用に適するとして前記したゴムが参照され得る。接着プロモーターは、エラストマー性ロックコポリマーであってもよく、トリロックコポリマー、例えばポリスチレン末端ロックおよびポリ（エチレン / ブチレン）中央ロックを有するコポリマーなど（例えば、スチレン - - オレフィン / 他の - オレフィン - スチレンロックコポリマー）ならびにスチレン - ブチジエン - スチレンおよびスチレン - イソブレン - スチレンコポリマーが挙げられる。一般に、かかるロックコポリマーは、約10～約75重量%の「エラストマー」セグメント（非アリル - オレフィン）、例えば「中央ロック」を含むことができる。別の可能な選択は、接着プロモーター中の熱可塑性ゴムセグメントがE A MおよびE A D Mゴム、好ましくはE P MおよびE P D Mから選択されることである。

所望により、ロック - コポリマーは、ポリオレフィンまたはその通常の添加剤混合物とさらに混合することができる。

熱可塑性ゴムセグメントは、カルボン酸およびその誘導体（酸無水物など）、酸塩化物、イソシアネート、オキサゾリン、アミン、水酸化物ならびにエポキシドなどの1以上の官能基で官能化される。反応性の官能化された軟質セグメントは、当業者に公知の方法に従って製造することができる。かかる官能化を行うための種々の方法を使用することができ、例えば、Xanthus編、反応性押出（Hanser 1992）に記載されたものが挙げられる。該文献の完全な開示は、引用することにより本明細書に含められる。今のところ好ましくは、熱可塑性ゴムセグメントは、少なくとも1種の無水物で官能化され、最も好ましくは無水マレイン酸によって官能化される。適する材料は、作ることができ、または商業的に得る

10

20

30

40

50

ことができ、例えばKraton FG 1901XおよびKraton Rubber FG 1924X（商標）官能化コポリマーなどである。

本明細書で使用するとき、言葉「S E B S - M A H」は、マレエート化スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマーを意味し、言葉「E P D M - M A H」はマレエート化E P D M - ゴムを意味する。

S E B S - M A HまたはE P D M - M A Hなどの官能化された熱可塑性ゴムと有効に反応させることができるポリアミドは、原則として限定されない。ポリアミドは、1以上の公知のポリアミドを含み得る。ポリアミドは好ましくは、カブロラクタム、アミノカブロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸などから形成されるポリマー、または適するジアミン（ブタン-ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、m-キシレンジアミンなど）と適するジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンニ塩基酸、グルタル酸など）との重縮合によって得られるポリマー、それらのコポリマーまたはそれらのブレンドから選択される少なくとも1種である。具体的な例としては、脂肪族ポリアミド樹脂（ポリアミド4.6、ポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド6.10、ポリアミド11、ポリアミド12およびポリアミド6.12など）および芳香族ポリアミド樹脂（ポリ（ヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）、キシレン基含有ポリアミドおよびアモルファスポリアミドなど）が挙げられる。ポリアミド6、ポリアミド6.6およびポリアミド12が好ましく、これらのうち、ナイロン6およびナイロン6.6として知られるポリアミドが今のところ好ましい。

一般に、ポリアミドは、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume A21, pages 179-205 (VCH Pub. 1992)、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, volume 10, pages 483-597 (John Wiley 1969)、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, volume 19, pages 454-518 (第4版John Wiley 1996)、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 11, pages 315-381 (John Wiley 1988)に記載されており、これらの文献の完全な開示は、引用することにより本明細書に含められる。

ポリアミドの分子量は原則として制限されない。例えば、ポリアミドは約10,000～約40,000の範囲の比較的低い数平均分子量を有することができる。良好な結果は、15,000～約35,000の範囲の分子量を有するポリアミドの場合に得られている。

今のところ好ましい実施態様では、接着プロモーターを少なくとも1種の官能化された熱可塑性ゴムと少なくとも1種のポリアミドとの縮合反応によって製造することができる。好ましくは、官能化された熱可塑性ゴムがS B S - H A M (Ricon Resins製のRicon 184/MA; 6重量%の無水マレイン酸でグラフトされたブタジエン-スチレンコポリマー)またはS E B S - M A Hなどの官能化されたS B SまたはS E B Sである。官能化の量、例えば導入される官能性（官能基）の量は好ましくは0.2～12重量%、より好ましくは2重量%～5重量%である。実際の量は、例えばポリアミドの相対的官能化に適合するように変わり得る。

最初に、少なくとも1種の官能化された熱化塑性ゴムセグメントおよび少なくとも1種のポリアミドから接着プロモーターを製造することができる。例えば、少なくとも1種のポリアミドおよび少なくとも1種の官能化されたS E B Sをポリアミドの融点より上の温度で押出機において溶融状態で反応させることができる。押出機は、単軸または二軸スクリュ型押出機であり得る。このようにして製造された接着プロモーターを次いで、熱化塑性エラストマーと溶融混合またはドライブレンドすることができる。従って、有効量の接着プロモーターを、所望の硬度であり得る選択された熱化塑性エラストマーと溶融混合またはドライブレンドすることができる。この溶融混合は、熱化塑性エラストマーの製造中の下流で行われ、または、バンパリーの単軸または二軸スクリュ型押出機での第二回の通過において行われ得る。あるいは、官能化された熱化塑性ゴムセグメントおよびポリアミドを一工程で熱化塑性エラストマーと溶融混合させることができる。

10

20

30

40

50

接着プロモーターにおいて、官能化された熱化塑性ゴムの量は、好ましくは10～90重量%であり、ポリアミドの量は90～10重量%である。好ましくは、官能化されたセグメントの量は30～60重量%である。全ての量は接着プロモーターの総重量に基づく。一般に、グラフトされたS E B S - M A H - P Aなどの接着プロモーターをT P Eに対して2～60重量%、特に10～30重量%の量でT P Eに混入することにより、基体材料との接着性改善が得られる。

原則として、接着プロモーターは、「接着性が改善された」T P Eの製造においてS M A型ポリマーと化合させることができ、または接着プロモーターの製造中に添加することができる。S M A型コポリマーは、1以上のビニル芳香族モノマーおよび- - -不飽和ジカルボン酸の無水物またはイミドに基づくポリマーである。それらは、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 16, pages 77-78(引用を含む)(1988)に記載されており、S M A型を含むマレイン酸ポリマーはEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 12, pages 225-294(1989)に記載されており、これらの文献の完全な開示は、引用することにより本明細書に含められる。添加されるS M A型ポリマーの量は様々であり得るが、好ましくは処方された組成物に対して少量である。一般に、本明細書の他の場所に記載された接着プロモーターの量に対しても低い。

C) 添加剤：

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、所望により、1以上の添加剤を含むことができる。選択される特定の添加剤または添加剤パッケージ(添加剤の組み合わせ)は、本発明組成物の最終用途に依存する。適する添加剤としては、特に、強化フィラーおよび非強化フィラー、纖維(ガラス、炭素纖維または炭素フィブリルなど)、プロセス油、エキスティング油、可塑剤、ワックス、安定剤、酸化防止剤、架橋剤、加工助剤、滑剤、気泡剤、難燃剤パッケージ、顔料および他の着色剤が挙げられる。使用することができるフィラーおよび增量剤としては、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、タルク、二酸化チタン、カーボンブラックなどの通常の無機物質が挙げられる。いくつかのフィラーなどのいくつかの物質は、複数の機能を果たすことができる。例えば、三酸化アンチモンは、フィラーとして機能することができ、また、好ましくは他の物質と組み合わせて、本発明の熱可塑性エラストマー組成物に或る難燃性を提供することもできる。一般に、適するゴムプロセス油は、パラフィン油、ナフタレン油または石油画分由来の芳香族油である。選択される油の種類は、本発明組成物において特定の1以上のゴムと組み合わせて通常使用されるものであり得る。これらの添加剤は、処方された全組成物の有意な量を含み得る。特に、存在する場合、1以上の添加剤は、完全な処方組成物に関して0重量%より多く約70重量%までの量で存在し、より一般的には約50重量%までの量で存在し得る。例えば、いくつかの処方は、プロセス油、難燃剤および他の添加剤を含むことができ、それらは集合体中に約70重量%のオーダーの量で存在する。

フィラーなどの添加剤は、

Rubber World Magazine Blue

Book および Gaehter ら、Plastics Additives Handbook,
(Hanser 1990)

にさらに記載されており、それらの完全な開示は、引用することにより本明細書に含められる。

D) 極性材料 - 基体

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、種々の範囲の基体に施与され得る。基体としては、例えば、エンジニアリング樹脂などの極性ポリマーおよびガラスまたは金属などの無機材料に基づくものなどの極性基体が挙げられる。適するエンジニアリング樹脂としては種々のポリアミドが挙げられ、ナイロン6およびナイロン66がその具体例である。極性基体は、適用される組成物と化学的に反応性である必要はない。適する基体としては、エンジニアリング樹脂とポリアミドとのブレンド(ポリプロピレン/ポリアミド/アロイまた

10

20

30

40

50

は A B S / ポリアミドアロイ (A B S は アクリロニトリル / プタジエン / スチレンコポリマーである) も挙げられる。

ポリマー基体、例えば極性材料は、例えば極性ポリマー (ポリアミドなど) を単独でまたはポリ尿素もしくはポリウレタンなどの追加ポリマーと組み合わせて含み得る、ブレンド、半相互浸入ポリマー網状構造、または完全相互浸入ポリマー網状構造などのポリマー組成物で構成される車体パネルなどの自動車部品を含み得る。十分に極性であるポリマー基体は、本発明に係る組成物に対して接着性である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を、連続した形状で基体に結合させることもできる。すなわち、1 ブロックの基体が 1 ブロックの熱可塑性エラストマー組成物に結合される。

腐食を受けやすい、管状または平らな固体形状などのある種の支持部材に、本発明組成物から形成された接着層を適切にコーティングすることができる。そのような支持部材の代表例としては、スチール管が挙げられる。本発明組成物は、そのような基体一面に押出すことができ、または流動床法で基体に施与することができる。

他の有用な物品としては、エンジニアリング基体を有するが比較的柔らかい手触りを必要とするもの、例えばナイフの柄、電動工具および手工具のカバーおよび取っ手などが挙げられる。例えば、本発明組成物は、ナイロンまたは他のエンジニアリング基体のドリルハンドルケーシングの少なくとも一部を重ね成形するために容易に処方される。このドリルハンドルは、比較的小さいハンドドリル用、比較的大きい工業用締め具用、または他の電動工具用であり得る。重ね成形は、共押出し重ね成形などの種々の方法で行うことができる。

本発明は従って、基体を、全体または一部が本発明組成物から形成された 1 以上の層または接続部と組み合わせて含む物品をさらに含む。基体は、全体または一部を 1 以上の層で被覆することができる。かかる物品としては、ドリルハンドル、自動車部品 (金属またはポリマー基体) などが挙げられる。それらの物品は、種々のプラスチック加工処理技術、例えば射出重ね成形、2 - ショット射出成形、共押出し (ナイロン (- ブレンド) との共押出しなど) 、ブロー成形 (ナイロンを用いた多層ブロー成形など) などによって作ることができる。熱可塑性エラストマー組成物は好ましくは、ガラスランチャンネルのためのベース材料として使用することができる。それと共に共押出しされるポリアミドは、低摩擦を付与する。通常の内部熱可塑性滑剤を使用すると、耐磨耗性をさらに改善し、ポリアミドの摩擦係数を減少させることができる。これらの滑剤としては、ポリ (テトラフルオロエチレン) 、ポリ (メチルシロキサン) 、モリブデンジスルフィド、グラファイト粉末および種々のマルチ滑剤系 (例えば、ポリテトラフルオロエチレンと他の固体ポリマー滑剤との組み合わせ) が挙げられる。

そのような全ての場合において、熱可塑性エラストマー組成物は、その融点より上で加工処理される。組成物の溶融温度が少なくとも 250 °C であるのが有利であることが分かった。物品の製造中の基体の温度も重要である。基体を好ましくは 125 °C より上の温度に余熱すると有利であることが分かった。もちろん、加工処理条件は、例えば熱または酸化分解による熱可塑性エラストマー組成物および / または基体の劣化を防止するようなものであることに注意すべきである。

本明細書で引用された全ての特許、刊行物および他の文献は各々、引用することにより本明細書に含められる。

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

実施例

言葉「 S E B S - M A H 」は、マレート化スチレン - エチレン / プチレン - スチレンブロックコポリマーを意味する。実施例で使用された S E B S - M A H は、約 1 ~ 2 % の無水マレイン酸を含んでいた。Kraton (商標) コポリマー (Shell Chemical) FG-1901X (2 % 無水マレイン酸) および FG-1924X などのマレート化コポリマーが適する。

言葉「 E P D M - M A H 」は、マレート化エチレンプロピレンジエンポリマーを意味し

10

20

30

40

50

、実施例では、約2%の無水マレイン酸を含むM A H - E P D Mが使用された。この物質は、「Royaltuf 485」としてUniroyalから市販されている。

言葉「P A」はポリアミドを意味する。言葉「P A 6」はナイロン6を意味する。適するナイロン6ポリアミドとしては、Ultramide(商標)B3、B35、B4として市販されているものが挙げられ、これらはBASFから入手できる。

ガラス強化ポリアミドは、本発明における基体としての使用に適する。種々の等級のガラス強化ナイロンがDSMから入手可能であり、例えばAkulon J-7/33(商標)ナイロン6およびAkulon J-70/30(商標)ナイロン66が挙げられる。

言葉「E P D M - M A H - P A」は、E P D M - M A Hとポリアミドとの反応生成物を意味する。

言葉「S E B S - M A H - P A」は、M A H - S E B Sとポリアミドとの反応生成物を意味する。

言葉「T P E」は、Sarlink(商標)3160B T P E(DSM Thermoplastic Elastomers製)などの熱化塑性エラストマー物質を意味する。例示したT P Eは、60のショアAジユロメーター硬度を有する。

本発明にかかる熱可塑性エラストマー組成物と種々の基体、例えば強化されたナイロンに基づく材料との間の接着性を評価した。一般に、本発明組成物は、適する加工処理条件で基体上にインサート射出成形され得る。

サンプルの製造および剥離強度接着性能を測定するための試験方法は以下の通りである。

剥離試験法

この試験では、試験組成物から形成された重ね成形サンプルを選択された基体から剥離するのに必要なニュートン力の量を測定する。基体は、選択された基体材料に適切な条件下で4" * 4" * 1/8"(10.2cm * 10.2cm * 3.2mm) プラックを成形することにより製造される。成形されたブラックを斜めに切断して2個の等しい大きさの三角形のサンプルを得る。三角形の基体サンプルに対応する寸法を有する三角形の金属インサートを4インチ x 4インチ(10.2cm * 10.2cm)のブラック金型(深さ0.24インチ; 6.4mm)中の基体サンプルに隣接する金型空間に満たす。接着プロモーターを含む選択されたベース組成物(「接着性が改善されたT P E」)が基体サンプルおよび金属インサートの上で成形される。溶融温度および金型温度は、ベース組成物に適するように選択される。次いで、金属インサートをサンプルから取り除く。次いで、サンプルを24時間放置する。幅1.0インチ(2.5cm)の引張試験片を重ね成形組成物から完全に切り取るが、図2に示すように、基体からは切り取らない。

剥離試験は、重ね成形された組成物を基体から手で剥離し始めることにより開始する。スライドグリップ(剥離モード)を備えたインストロン引張試験機(モデル1130)を剥離/引裂標準プログラムにセットし、サンプルを該デバイスを用いて評価する。実測値(ニュートン(N)での値)は、例えばデータ点(偽のピークは無視する)からプロットされた曲線を通る平均線を使用して決定することができる。その値を直線長さで割ると、N/cm剥離力の読みが得られる。結果を、本発明組成物の溶融温度および金型温度と共に報告する。

本発明の接着性が改善された熱加塑性ラストマー組成物と種々の基体、例えばエンジニアリング樹脂基体(例えば、ナイロン6または強化されたガラス強化ナイロン6)との間の接着性を評価した。接着プロモーターを含むT P Eを基体の各々の上にインサート射出成形した。ナイロン型基体を使用し、これらをオープン中で選択された温度に予熱し、ブラック金型キャビティに入れた。接着性が改善されたT P E(例えば、接着プロモーターを含むT P E)を次いで、選択された溶融温度で、基体上に射出重ね成形した。射出重ね成形は、エンゲル40トン装置を使用して行われた。

以下の実施例では、種々の重ね成形された物質を報告する。特に断らない限り、これらの物質は、先の段落に記載されたように製造された。

実施例 I

二軸スクリュ押出機上で作られた種々の接着プロモーターの組成物を表1に示す。これら

10

20

30

40

50

の組成物は、接着プロモーター中の50重量% / 50重量%のSEBS-MAHおよびPAに基づいた。しかし、相対量は様々であってよく、なおも本発明の範囲内である。

二軸スクリュ押出機は、34mm共回転押出機(Leistritz Mfg.)であった。押出中の溶融温度はポリアミドの溶融点より約25℃上であった。グラフト操作中、押出機を約250~300rpmで作動させたが、rpm値は適宜、容易に変えることができる。第一接着プロモーターSEBS-MAH1-PA6は、比較的低い相対粘度を有し、約1重量%の結合無水マレイン酸を含むKraton FG 1924X(商標)熱可塑性ゴム(Shell Chemical)に基づいた。第二接着プロモーターSEBS-MAH2-PA6は、比較的高い粘度を有し、約2重量%の結合無水マレイン酸を含むKraton FG1901Xに基づいた。第三接着プロモーターEPDM-MAH2-PA6は、マレート化EPDMに基づき、約2重量%の無水マレイン酸を含む(Uniroyal製のRoyaltuf 485(商標)マレート化EPDM)。

表 1

接着プロモーター	官能化されたゴムの種類および使用した量	PA6の種類および使用した量
SEBS-MAH1-PA6	SEBS-MAH1 (1% MAH), 50%	Ultramid B3, 50%
SEBS-MAH2-PA6	SEBS-MAH2 (2% MAH), 50%	Ultramid B3, 50%
EPDM-MAH2-PA6	EPDM-MAH2 (2% MAH), 50%	Ultramid B3, 50%

実施例11

表2は、62ショアAの射出成形硬度を有する、DSM製のSarlink(商標)3160B TPE中で溶融混合された2種類の接着プロモーターを含む2種類の処方の剥離強度を示す。これらの材料をDSM製のAkulon J-7/33(商標)強化ナイロン6上でインサート射出成形した。溶融温度は約293℃であり、金型温度は約88℃であった。ナイロンの余熱温度は約149℃であった。約2%の結合無水マレイン酸を含む接着プロモーターでは、比較的高い剥離強度値が認められた。標準物質(接着プロモーターを含まない)は接着破壊しただけである(表2中の「なし」)が、試験サンプルは凝集破壊(非界面破壊)を示した。

表 2

	標準	組成物#1	組成物#2
Sarlink® 3160B	100%	85%	85%
SEBS-MAH1-PA6	--	15%	--
SEBS-MAH2-PA6	--		15%
剥離強度	なし	34.6	41.4
破壊モード	剥離	凝集	凝集

実施例111

表3は、実施例11に示した処方の剥離強度を射出重ね成形条件の関数として示す。剥離強度は、ナイロンの余熱温度を低下させるか、接着プロモーターの溶融温度を低下させると

10

20

30

40

50

減少するように見えた。

表 3

	剥離強度, N/cm 条件 O	剥離強度, N/cm 条件 A	剥離強度, N/cm 条件 B
組成物 # 1	34.6	25.8	5
組成物 # 2	41.4	26	8
破壊モード	凝集／接着	凝集／接着	接着
基 体	Akulon J-7/33	Akulon J-7/33	Akulon J-7/33

10

1) 重ね成形条件 O : 溶融温度 = 293°C および余熱温度 = 149°C

20

2) 重ね成形条件 A : 溶融温度 = 277°C および余熱温度 = 149°C

3) 重ね成形条件 B : 溶融温度 = 277°C および余熱温度 = 107°C

実施例IV

表4は、Sarlink(商標)3160B中で溶融混合された種々の量のSEBS-MAH2-PA6を含む処方の剥離強度を示す。これらの処方の剥離強度を上記した試験方法に従って評価した。サンプルの製造では、重ね成形を293の接着プロモーターの溶融温度で行った。ポリアミドの余熱温度は149であった。剥離強度は、接着プロモーターの量を増加させると増加した。

表 4

30

	組成物 # 3	組成物 # 4	組成物 # 5
Sarlink® 3160B	85%	80%	75%
SEBS-MAH2-PA6	15%	20%	25%
剥離強度, N/cm 破壊モード	39.4 凝集/接着	43 凝集/接着	56.6 凝集/接着
ショアA硬度	66	69	71

40

実施例V

表5は、種々の等級の熱可塑性エラストマー(DSM製の種々の等級のSarlink(商標)熱可塑性エラストマー)中に溶融混合された同じの量のSEBS-MAH2-PA6を含む処方の剥離強度を示す。試験サンプルは、293の溶融温度および149の余熱温度で、記載した重ね成形法を使用して製造された。

表 5

	組成物 #3	組成物 #6	組成物 #7	組成物 #8	
SEBS-MAH2-PA6	15%	15%	15%	15%	
Sarlink® 3160B	85%	--	--	--	10
Sarlink® 3150B		85%	--	--	
Sarlink® 4165B		--	85%	--	
Sarlink® 4155B		--	--	85%	
剥離強度, N/cm	39.4	34.6	33	30.3	
ショアA硬度	66	59	70	65	
基 体	Akulon J7/33	Akulon J7/33	Akulon J7/33	Akulon J7/33	20

実施例VI

表 6 は、同一条件で種々の基体上にインサート射出重ね成形された、同じ量の S E B S - M A H 2 - P A 6 を含む、溶融混合された処方No.3剥離強度を示す。この「条件〇」は、実施例 V に示したものと同じ重ね成形処理条件を意味する。同様の剥離強度レベルが認められた。Akulon J70/30 (商標) ナイロン66基体 (DSM) を有するサンプルは、68N/cmの剥離強度を示した。

表 6

30

	組成物# 3	組成物# 3	組成物# 3	組成物# 3	
SEBS-MAH2-PA6	15%	15%	15%	15%	
Sarlink® 3160B	85%	85%	85%	85%	
基 体	Akulon J-7/33 (PA6)	Ultramide B35 (PA6)	Capron 8233 (PA6)	Akulon J70/33(PA66)	
剥離強度, N/cm @ 条件〇	39.4	39.7	37.9	68	40

実施例VII

表 7 は、DSM製のSarlink (商標) 3160B T P E 中で溶融混合された別の種類の接着プロモーターを含む 2 種類の処方の剥離強度を示す。これらの材料をAkulon J-7/33に基づくガラス強化ナイロン 6 (DSM製) 上でインサート射出成形した。実施例IIIの重ね成形「条件〇」をサンプル製造において使用した。

表 7

	組成物 #9	組成物 #10
Sarlink® 3160B	85%	75%
EPDM-MAH2-PA6	15%	25%
剥離強度, N/cm	19.7	25.6

破壊モード	接着	接着

実施例VIIIおよび比較例 A

表8は、本発明の種々の処方の物理的特性を、接着剤Santoprene（商標）191-70PA等級物質（AES）と比較して示す。Santoprene 191-70PA等級物質と、類似の硬度の材料、例えば処方No.3などを比較すると、本発明に係る組成物は、予期されないほど高い引張強度、破断時の伸びおよび引裂力を示す。

表 8

	組成物 #3	組成物 #7	組成物 #8	Santoprene 191-70PA
SEBS-MAH2-PA6	15%	15%	15%	--
Sarlink® 3160B	85%	--	--	--
Sarlink® 4165B	--	85%	--	--
Sarlink® 4155B	--	--	85%	--
引っ張り強度 Mpa（強い方向）	4.2	5.1	4.8	3.4
伸び（%）	395	519	528	193
ショアA硬度	66	70	65	66
引裂力, N	89	98.7	89	47.7

10

20

30

40

50

実施例IX

表9は、接着プロモーターを2種類の量でSarlink(商標)3160B熱可塑性エラストマー(DSM)中にドライブレンドしたものを溶融混合を使用して得られた接着プロモーターと比較する。「条件O」は、本明細書の上記実施例で示した重ね成形「条件O」を意味する。

表 9

	組成物 #3 溶融混合	組成物 #10 溶融混合	組成物 #11 ドライブレンド	組成物 #12 ドライブレンド
SEBS-MAH2-PA6 Sarlink® 3160B	15% 85%	25% 75%	15% 85%	25% 75%
基 体	Akulon J-7/33	Akulon J-7/33	Akulon J-7/33	Akulon J-7/33
剥離強度, N/cm ② 条 件 O	39.4	56.6	29.5	51.2

10

20

実施例X

表10は、SEBS-MAH2-PA6接着プロモーターを含む処方の剥離強度を示す。接着プロモーターの成分をSarlink(商標)等級の熱可塑性エラストマー中に溶融混合し、次いで、重ね成形条件O下でAkulon J-7/33(商標)ガラス強化ナイロン6(DSM)上で成形した。処方No.13の接着プロモーターは、TPEとの溶融混合中にインシチュー(in situ)製造された。硬度は増加の傾向を示したが、剥離強度での利点は示されなかった。

表 1 0

30

	組成物#3	組成物#13
Sarlink® 3160B	85%	85%
SEBS-MAH2-PA6	15%	***
PA6	--	7.5%
SEBS-MAH2	--	7.5%
剥離強度, N/cm	39.4	25.2
ショアA硬度	66.1	72

40

実施例XIならびに比較例BおよびC

表11は、SEBS-MAH(2重量%MAH)、PP-MAH(約2重量%MAH; Po

50

Iybond 3150 (商標) マレエート化ポリプロピレン (Uniroyal Chemical 製)) および S E B S - M A H 2 - P A 6 を同じ量で Sarlink (商標) 3160中に混合したときの剥離強度の比較を示す。条件○は先に示した通りである。

表 1 1

	組成物# 3 溶融混合	組成物# 1 4 溶融混合	組成物# 1 5 溶融混合	
Sarlink® 3160B	85%	85%	85%	10
SEBS-MAH2-PA6	15%	--	--	
SEBS-MAH2	--	15%	--	
Polybond 3150	--	--	15%	
基 体	Akulon J-7/33	Akulon J 7/33	Akulon J 7/33	
剥離強度, N/cm @ 条 件 ○	39.1	6	19.7	20
ショアA硬度	66	64	80	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L	53/00	(2006.01) C 0 8 L 53/00
C 0 8 L	77/00	(2006.01) C 0 8 L 77/00
C 0 9 J	123/10	(2006.01) C 0 9 J 123/10
C 0 9 J	153/02	(2006.01) C 0 9 J 153/02
C 0 9 J	177/00	(2006.01) C 0 9 J 177/00

(72)発明者 ブルゾスコフスキイ , リスザルド

アメリカ合衆国 , マサチューセッツ州 01718 , アクトン , フェザント ヒル 644

(72)発明者 サデギ , モハマド , レザ

アメリカ合衆国 , マサチューセッツ州 01453 , レオミンスター , ホランド ウッズ ロード

70

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平04-081484 (JP, A)

特開昭58-071972 (JP, A)

国際公開第95/026380 (WO, A1)

特表平10-501824 (JP, A)

特開昭60-181159 (JP, A)

特開昭60-137921 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09J

C08G 81/00 - 85/00

C08K