



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08L 23/00, 51/06, 51/08 C08L 101/00, 87/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/03501 (43) 国際公開日 1992年 3月5日 (05. 03. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01110 (22) 国際出願日 1991年8月21日 (21. 08. 91) (30) 優先権データ 特願平 2/221767 1990年8月22日 (22. 08. 90) JP 特願平 3/197927 1991年8月7日 (07. 08. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33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) 真鍋健二 (MANABE, Kenji) [JP/JP] 〒305 茨城県つくば市天久保二丁目13-10 Ibaraki, (JP) 庭野正広 (NIWANO, Masahiro) [JP/JP] 〒305 茨城県つくば市二宮四丁目5-64 Ibaraki, (JP) 日笠 忠 (HIGASA, Tadashi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市長浦駅前六丁目3-48 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 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 A highly heat-resistant thermoplastic elastomer composition comprising a thermoplastic graft copolymer composed of a polymer with a glass transition point of 10 °C or below as the principal chain and an aromatic oligomer with a pour point of 100 °C or above as the side chain and an olefin polymer.		

(57) 要約

本発明は、高い耐熱性を有する熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

主鎖としてガラス転移温度が10℃以下のポリマーであり、側鎖として流動温度が100℃以上の芳香族オリゴマーである熱可塑性グラフト共重合体とオレフィン系重合体を含む熱可塑性エラストマー組成物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物

5 〔技術分野〕

本発明は高い耐熱性を有する熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

〔背景技術〕

10 現在、産業上用いられている熱可塑性エラストマー（以下TPEと略す）は、ソフトセグメントとハードセグメントのブロック共重合体からなるTPEおよびエラストマーアロイと称される部分架橋ゴムとそれと相分離したプラスチックからなるTPEに大別される。前者と
15 してはポリテトラメチレングリコールのような脂肪族ポリエーテル部分とポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル部分からなるポリエステルエラストマーと称されるブロック共重合体や、脂肪族ポリエーテル部分とポリドデカノラク
20 タム等のポリアミド部分からなるポリアミドエラストマーと称されるブロック共重合体が知られている。また、後者としてはポリプロピレンとエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体のアロイにおいて動的加硫したエラストマーアロイ等が知られている。

25 また、ヨーロッパ特許公開第0287233号明細書

には枝ポリマーとして芳香族ポリエステルを有する共重合体、即ちアクリル樹脂又はポリエステル樹脂に芳香族ポリマーを共有結合させた共重合体をコーティング用のポリマー溶液とすることが開示されており、硬度の高い被膜ができることを特徴としている。しかしながら、該明細書には熱可塑性樹脂やTPEに関して何ら示唆するところはない。

ところで、ソフトセグメントとハードセグメントのブロック共重合体からなるTPEはショアーD硬度で約40以上の比較的硬いエラストマーしかできず、またこれらTPEは圧縮永久歪が大きく、それほど高い耐熱性を有しているわけではない。

またエラストマーアロイはショアーA硬度で30程度の柔らかいエラストマーまで作ることも可能であるが、耐熱性が優れないのが実状である。

本発明の目的は、耐熱性の優れた熱可塑性エラストマーとして有用な樹脂組成物を提供するものである。

〔発明の開示〕

このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果、主鎖としてガラス転移温度が10℃以下のポリマーであり、側鎖として特定の芳香族オリゴマーである熱可塑性グラフト共重合体とオレフィン系重合体を含む組成物を見出し、さらに該組成物が熱可塑性エラストマーとして優れた性質を有していることを見出し、本発明を完成さ

せるに至った。

すなわち、本発明は、主鎖がガラス転移温度が 10°C 以下のポリマーであり、側鎖が下記で定義された流動温度が 100°C 以上の芳香族オリゴマーである熱可塑性グラフト共重合体とオレフィン系重合体を含む熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

流動温度： $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱溶融し $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ の荷重において内径 1 mm 、長さ 10 mm のノズルより押出したときに該溶融粘度が 48000 ポイズを示す温度。

本発明のグラフト共重合体を構成する主鎖（幹ポリマー）としては、そのガラス転移温度が 10°C 以下、好ましくは 0°C 以下、特に好ましくは -10°C 以下である。このガラス転移温度とは示差走査熱量計（DSC）において $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で吸熱が観測される二次転移点である。該主鎖（幹ポリマー）のガラス転移温度（以下 T_g と略すことがある。）が 10°C を越えると常温以上の使用温度範囲において本発明の熱可塑性エラストマー組成物がゴム弾性を示さなくなるため好ましくない。

本発明のグラフト共重合体を構成する、 T_g が 10°C 以下の主鎖（幹ポリマー）としては、好ましくはアクリル酸エステル重合体、スチレン・ブタジエン共重合体およびその水添物、スチレン・イソプレン共重合体およびその水添物、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエ

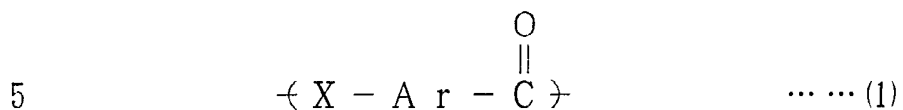
ン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体およびその水添物、ポリクロロプレン、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン等のホモポリマー、ランダム共重合体などのオレフィン
5 重合体、共役ジエン重合体およびビニル重合体、ポリオルガノシロキサンおよびポリフォスファーゼン等が挙げられる。さらに、上述したホモポリマー、ランダム共重合体を構成するモノマーと共重合可能な不飽和二重結合を有するモノマーとの共重合体も用いることができる。
10 ただし、いずれの共重合体においても T_g が 10°C 以下となるように共重合組成を制御しなければならない。

本発明のグラフト共重合体を構成する側鎖の芳香族オリゴマーは流動温度が 100°C 以上、好ましくは 150°C 以上、さらに好ましくは 170°C 以上の芳香族オリゴ
15 マーである。さらに、該芳香族オリゴマーの流動温度は 400°C 以下、好ましくは 350°C 以下、さらに好ましくは 300°C 以下がよい。

該芳香族オリゴマーの流動温度が 100°C より低いときには、得られる熱可塑性エラストマー組成物において
20 ゴム弾性を示す温度範囲が狭くなる、すなわち該熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性が十分でなくなるので好ましくない。

本発明のグラフト共重合体を構成する、流動温度が 100°C 以上の芳香族オリゴマーとは主骨格にベンゼン環
25 を有するオリゴマーであり、好ましくは一般式(1)で表さ

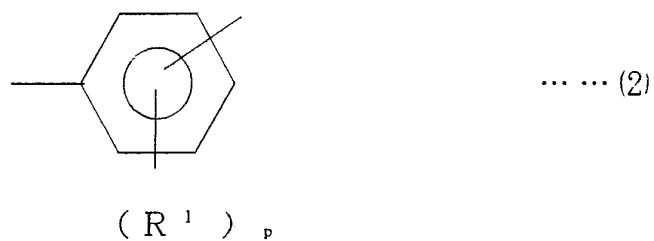
れる構造単位を50重量%以上、好ましくは60重量%以上含むオリゴマーである。



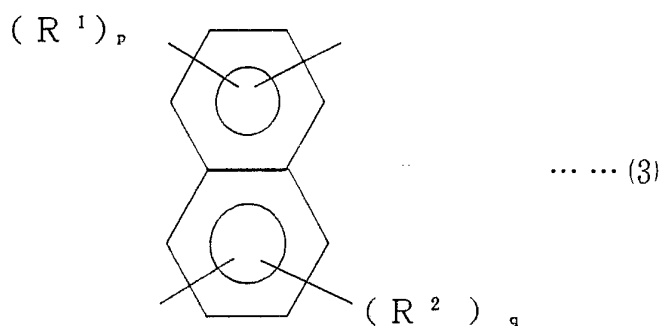
(式中、XはO，Sから選ばれ、1つのオリゴマー中にOを含む構造単位とSを含む構造単位を同時に含んでもよい。

A_rは一般式(2)，(3)，(4)から選ばれる。

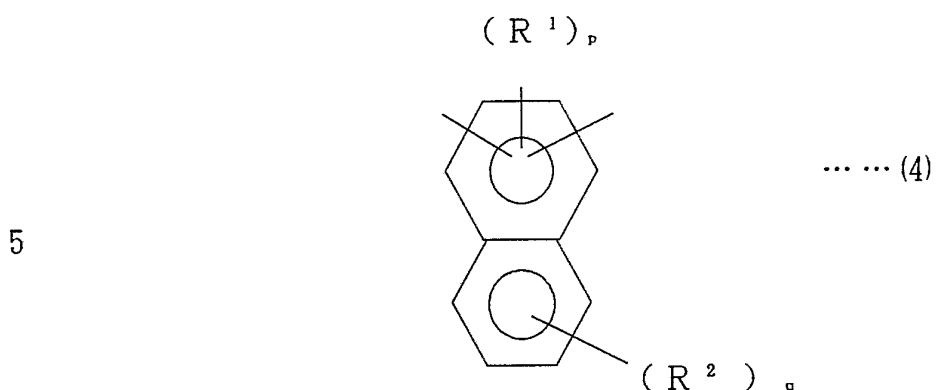
10



15



20



ここで R¹ , R² は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基および
 10 フェニル基から選ばれ、R¹ , R² は同一でも異なった
 基でもよい。1つのベンゼン環に異なった基がついても
 よい。p , q は 0 ~ 2 の整数である。)

該オリゴマーの数平均重合度は 2 ~ 10、好ましくは
 3 ~ 8、さらに好ましくは 4 ~ 7 である。

15 該オリゴマーは数平均分子量が 300 ~ 1500 の範
 囲であることが好ましく、さらに好ましくは 400 ~ 1
 000 の範囲である。数平均分子量が 300 未満であると該重縮合体が熱分解されやすくなり、また流動温度が
 著しく低下し、得られるグラフト共重合体の耐熱性が低
 20 下するため好ましくなく、また数平均分子量が 1500
 を越えると、流動温度が該オリゴマーの熱分解温度に近
 くなり、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形性
 が悪くなるため好ましくない。

なお、主としてヒドロキシアリールカルボン酸重合体
 25 からなる該オリゴマーはその融点等の性質を制御するた

めに、ヒドロキシアルキルカルボン酸、アミノアルキルカルボン酸、アミノアリールカルボン酸等の単量体が重縮合された構造及び単官能のカルボン酸化合物、フェノール化合物、及びアミノ化合物が縮合された構造を含んでよい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物がゴム弾性を示す理由は、該組成物を構成するグラフト共重合体の側鎖の芳香族オリゴマーがグラフト共重合体の中でハードセグメントとして機能して、ミクロドメイン構造を形成し、物理架橋点となるためと推定される。しかしながら、この推定は本発明を何等限定するものではない。

本発明の熱可塑性エラストマーを構成するグラフト共重合体におけるガラス転移温度が 10°C 以下のポリマーと流動温度が 100°C 以上の芳香族オリゴマーの比は $99/1 \sim 50/50$ （重量比）、好ましくは $97/3 \sim 65/35$ （重量比）である。

ガラス転移温度が 10°C 以下のポリマーが 99 重量％を越えると得られる熱可塑性エラストマー組成物が室温以上の温度範囲において、はなはだしく塑性変形を起こすため好ましくなく、 50 重量％未満ではゴム弾性を示しにくくなるため好ましくない。

該グラフト共重合体は単独において熱可塑性エラストマーとしての使用が可能であるが、オレフィン系重合体を含むポリマーを該グラフト共重合体とブレンドすることにより熱可塑性エラストマーとしての性質を損なうこ

となく、溶融流動性を向上させることが可能となり成形性を向上させることができる。

本発明で用いられるオレフィン系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のホモポリマー、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体等の共重合体、さらに前述のホモポリマー、共重合体を構成するオレフィンモノマーと共重合可能な不飽和二重結合を有するモノマーとの共重合体、たとえばエチレン・メチルアクリレート共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体等が挙げられる。これらは非晶性でも結晶性のものでもよい。

これらの中では、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・メチルアクリレート共重合体が好ましい。

また、本発明におけるオレフィン系重合体としては、エチレンおよび／またはプロピレンが30重量%以上含まれるポリマーが好ましい。該オレフィン系重合体は、そのガラス転移温度が10℃以下のものが好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成するグラフト共重合体とオレフィン系重合体の比は99/1～50/50（重量比）であり、さらに好ましくは95/5～70/30（重量比）である。グラフト共重合体が99重量%を越えると、溶融流動性が不十分なため好ましくなく、50重量%未満では側鎖（芳香族オリゴ

マー)の物理架橋点が少なくなり得られる熱可塑性エラストマー組成物がゴム弾性を示さなくなるため好ましくない。

さらに、本発明の熱可塑性エラストマーには適宜カー
5 ボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、ケイ
ソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、ケイ酸アル
ミニウム、二酸化チタン、タルク、ガラス繊維、シリカ
アルミナ繊維等の充填剤、可塑剤、老化防止剤、着色剤、
紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、スコーチ防止剤
10 および粘着付与剤等を任意に配合して用いることができ
る。

本発明の熱可塑性エラストマーを構成するグラフト共
重合体を製造する方法としては、ガラス転移温度が10
℃以下でかつカルボキシル基と反応しうる官能基を有す
15 る重合体と流動温度が100℃以上でかつ片末端にカル
ボキシル基を有する芳香族オリゴマーとを反応させる方
法が挙げられる。このカルボキシル基と反応しうる官能
基としては好ましくはエポキシ基、イソシアネート基、
水酸基、アセトキシ基が挙げられる。特に好ましくはエ
20 ポキシ基が挙げられる。

上記エポキシ基を含有する重合体としては、メチルア
クリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチ
ルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、
プロピルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重
25 合体、ブチルアクリレート・グリシジルメタクリレート

共重合体、ヘキシルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、ドデシルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

さらに、メチルアクリレート・グリシジルスチレン共
5 重合体、エチルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、プロピルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、ブチルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、ヘキシルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、ドデシルアクリレート・グリシジルスチレン共重合
10 体等が挙げられる。

さらに、メチルアクリレート・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、エチルアクリレート・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチル
15 ベンジル〕アクリルアミド共重合体、プロピルアクリレート・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、ブチルアクリレート・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共
20 重合体、ヘキシルアクリレート・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、ドデシルアクリレート・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体等が挙げられる。

25 さらに、アクリロニトリル・ブタジエン・グリシジル

メタクリレート共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・グリシジルスチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体等が挙げられる。

さらに、エチレン・酢酸ビニル・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル・グリシジルスチレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル・N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体等が挙げられる。

さらに、エチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・エチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・プロピルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・ブチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・ヘキシルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・ドデシルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

さらに、エチレン・メチルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、エチレン・エチルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、エチレン・プロピルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、エチレン・ブチルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体、エチレン・ヘキシルアクリレート・グリシジルスチレン共重合

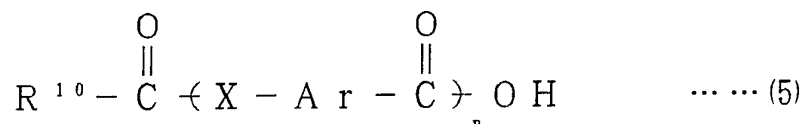
体、エチレン・ドデシルアクリレート・グリシジルスチレン共重合体等が挙げられる。

さらに、エチレン・メチルアクリレート・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、エチレン・エチルアクリレート・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、エチレン・プロピルアクリレート・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、エチレン・ブチルアクリレート・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、エチレン・ヘキシルアクリレート・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体、エチレン・ドデシルアクリレート・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体等が挙げられる。

さらに、スチレン・ブタジエン・グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン・ブタジエン・グリシジルスチレン共重合体、スチレン・ブタジエン・N-〔4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルベンジル〕アクリルアミド共重合体等の各種共重合体が挙げられる。 これら各種共重合体は通常よく知られたラジカル重合により得ることができる。

本発明に使用の、流動温度が100℃以上、好ましくは150℃以上で、かつ片末端にカルボキシルを有する芳香族オリゴマーは好ましくは下記一般式(5)で表されるものである。

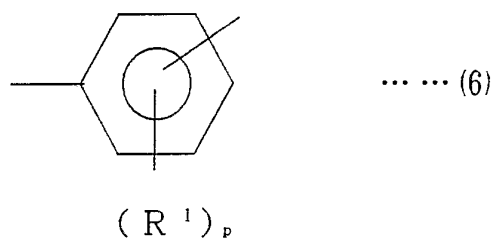
5

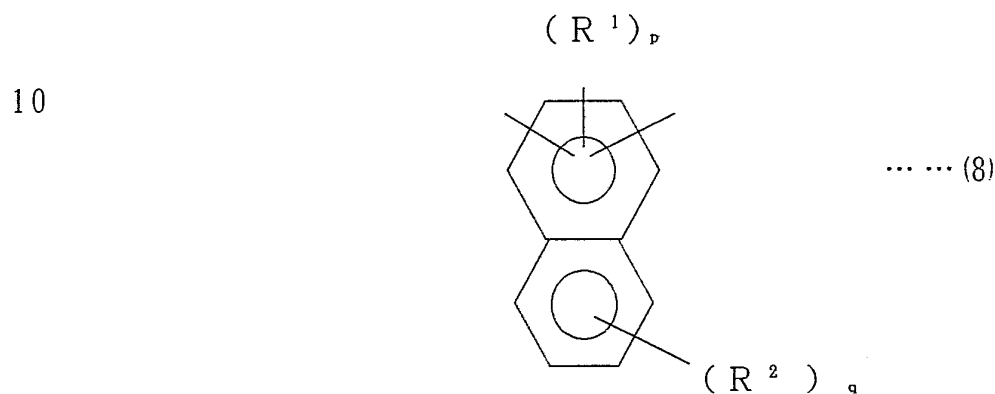
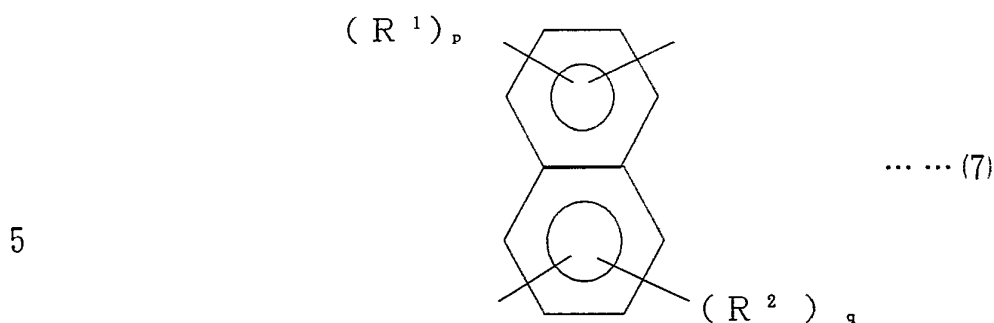


(式中、XはO，Sから選ばれ、1つのオリゴマー中にOを含む構造単位とSを含む構造単位を同時に含んでもよい。nは数平均で2～10である。

R¹⁰は炭素数5以上のアルキル基または炭素数6以上のアリール基もしくはアラルキル基である。Arは一般式(6)，(7)，(8)から選ばれる。

15





15

ここで R^1 , R^2 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基およびフェニル基から選ばれ、 R^1 , R^2 は同一でも異なった基でもよい。同一のベンゼン環に異なった置換基がついてもよい。 p , q は 0 ~ 2 の整数である。)

20 また上記オリゴマーには炭素数 2 ~ 6 のヒドロキシカルボン酸を共重合して用いることも可能である。上に示した片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーの数平均分子量は 300 ~ 1500 の範囲であることが好ましく、 R^1 , R^2 , A_r の選択種により、数

25 平均重合度は 2 ~ 10 、好ましくは 3 ~ 8 、さらに好ま

しくは4～7である。

主としてヒドロキシアリールカルボン酸重合体は、ヒドロキシアリールカルボン酸、および場合によってはそれと少量の共重合可能なモノマー、例えば炭素数2～6
5 のヒドロキシアリールカルボン酸、アミノアルキルカルボン酸、アミノアリールカルボン酸、単官能のフェノール化合物、カルボン酸化合物、アミノ化合物等を原料として重縮合体を生成する方法であればどんな方法でもよいが、次の方法により製造することが好ましい。

- 10 即ち、ヒドロキシアリールカルボン酸に無水酢酸、アセチルクロライド等のアセチル化剤を添加、加熱、攪拌することによりアセトキシアリールカルボン酸を得る。上記反応において無水酢酸でヒドロキシアリールカルボン酸等をアセチル化する場合、その反応は100℃以上
15 で15分以上行うことにより、またアセチルクロライドによる反応においては室温以上で30分以上行うことによりアセチル化が達成される。いずれの反応においても無水酢酸、アセチルクロライドは反応させるべき水酸基モル数に対して過剰に、好ましくは1.1倍程度加える
20 ことが好ましい。アセチル化が終了した後、系内を昇温、攪拌しながら脱酢酸することにより重縮合反応を進行させる。系内の温度は好ましくは200℃以上にする必要がある。数平均分子量は留去する酢酸の量により制御可能であり、目的とする重合度に制御するためには、仕込
25 んだヒドロキシアリールカルボン酸等のモノマーの量と

留去すべき酢酸量を計算することが必要である。

なお、メルカプトアリールカルボン酸を含む芳香族オリゴマーも前記に準じて製造できる。

また得られた芳香族オリゴマーはその熱安定性を向上
5 させる目的からメタノール、エタノール、アセトン、テ
トラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、
ピリジン等の溶媒で洗浄し、モノマー、ダイマーを
除去することが望ましい。

片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーは、
10 炭素数 5 以上、好ましくは 5 ～ 20 のアルキル基または
炭素数 6 以上、好ましくは 6 ～ 15 のアリール基を有す
るモノカルボン酸とヒドロキシアリールカルボン酸と必
要に応じ炭素数 2 ～ 6 のヒドロキシカルボン酸の混合物
を、先に述べた、主としてヒドロキシアリールカルボン
15 酸重合体の製造方法と同様にして、無水酢酸もしくはア
セチルクロライドによりアセチル化した後、脱酢酸する
ことにより、重縮合体を得ることができる。この反応で
はモノカルボン酸とヒドロキシカルボン酸のモル比によ
り数平均分子量が決定される。

20 また、得られた片末端にカルボキシル基を有するオリ
ゴマーは先に述べたことと同様にメタノール、エタノー
ル、アセトン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリ
ドン、クロロホルム、ピリジン等の溶媒で洗浄すること
が好ましい。

25 本発明の熱可塑性エラストマーは、T_gが 10℃以下

でかつカルボキシル基と反応しうる官能基を有する重合
体と、流動温度が100℃以上でかつ片末端にカルボキ
シル基を有する芳香族オリゴマーを反応させることによ
りグラフト共重合体を得た後、該グラフト共重合体とオ
レフィン系重合体を混合することにより、あるいはT_g
5 が10℃以下でかつカルボキシルと反応しうる官能基を
有する重合体とオレフィン系重合体を混合した後に該混
合物と流動温度が100℃以上でかつ片末端にカルボキ
シル基を有する芳香族オリゴマーを反応させることによ
り、あるいはT_gが10℃以下でかつカルボキシル基と
10 反応しうる官能基を有する重合体と流動温度が100℃
以上でかつ片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリ
ゴマーとオレフィン系重合体を一括で混合反応させるこ
とにより得ることができる。反応および／または混合は
15 特に限定されるものではないが、好ましくは溶融混練に
より反応および／または混合させる方法が挙げられる。

この溶融混練は、混練時に系内に存在するポリマーの
溶融温度（芳香族オリゴマーでは流動温度、オレフィン
系重合体が結晶性ポリマーであれば融点）のうち高い方
20 の溶融温度以上で通常の混練機を用いて行うことができ
る。混練機としては、バンバリーミキサー、一軸押出機、
二軸押出機、ロール、ニーダー等の高温で高剪断力をか
けられるものであればどのような装置を用いてもかまわ
ない。

25 反応もしくは混合温度は混練時に系内に存在するポリ

マー種のうち最も高い熔融温度を示す温度以上であり、
また系内に存在するポリマー種のうち最も低い熱分解温
度を示す温度以下であることが好ましい。反応もしくは
混合温度が混練時に系内に存在するポリマー種のうち最
5 も高い熔融温度を示す温度未満では例えば芳香族オリゴ
マーのカルボキシル基とTgが10℃以下のポリマーが
反応しない、もしくはオレフィン系重合体が十分混合さ
れないので好ましくなく、また反応もしくは混合温度が
混練時に系内に存在するポリマー種のうち最も低い熱分
10 解温度を示す温度を越えると、混練中に該ポリマーの分
解が進み悪影響を及ぼすため好ましくない。

Tgが10℃以下でかつカルボキシル基と反応しうる
官能基を有する重合体と流動温度が100℃以上でかつ
片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーを反
15 応させる、すなわちグラフト化を促進するためには上記
温度範囲内で温度が高い方が好ましく、また反応時間が
長い方が好ましく、また剪断力は大きい方が好ましい。

さらに、グラフト化を促進させるにあたってはトリフ
ェニルフォスフィン、トリパラトリルフォスフィン、ト
20 リメタトリルフォスフィン、トリオルトリルフォスフ
ィン、トリー2,6-ジメトキシフェニルフォスフィン
等のフォスフィン系触媒、あるいは2-フェニルイミダ
ゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミ
ノー6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]
25 -エチル-Sトリアジン、1,8-ジアザビシクロ(5,

4, 0) ウンデセン-7等のアミン系触媒を用いることが好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ゴム弾性を損なうことなく、熔融流動性を向上させることができ、
5 また高温においても良好なゴム弾性体としての挙動を示すと共に耐熱性も優れ、極めて有用である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、
10 本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、各物性の測定条件は次の通りである。

引張試験……東洋ボールドウィン社製引張試験機テンシロンEM-500型を用い、ASTM D-638に準じ測定を行った。

15 圧縮永久歪試験……東洋精機製作所製定歪圧縮試験器を用い、JIS K-6301に準じ測定を行った。

ショアー硬度……東洋精機製作所製ショアー硬度計を用いASTM D-2240に準じ測定を行った。サンプルの厚みは4.2mmであり、インターバルは15秒で
20 測定を行った。

流動温度……(株)島津製作所製高化式フローテスターCFT-500を用い4℃/分の昇温速度で、加熱熔融し100kg/cm²の荷重において内径1mm長さ10mmのノズルより押し出した時に該熔融粘度が48000ポ
25 イズを示す温度を流動温度とした。

メルトインデックス（以下M I と略すことがある。）
……（株）東洋精機製作所メルトインデクサーにより測定した。

実施例 1 ～ 3、比較例 1

5 特開昭 6 1 - 1 2 7 7 0 9 号公報の実施例 5 に記載の方法に準じて、エチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート三元共重合体（エチレン／メチルアクリレート／グリシジルメタクリレート＝3 5 ／6 3 ／2（重量比）、1 9 0 °C、2 . 1 6 kg 荷重下でのM I =
10 8 . 7 g ／1 0 分）を得た。

このポリマーのガラス転移温度を島津製作所製スタンダードアロン型示差走査熱量計D S C - 5 0 型にて窒素雰囲気下、1 0 °C／分の昇温速度で測定した。得られた図から常法に従い、吸熱開始温度を接線法により求めガラス
15 転移温度とした。ガラス転移温度は- 3 3 . 7 °Cであった。またこのポリマーの加熱減量曲線を、島津製作所製スタンダードアロン型熱重量測定装置T G A - 5 0 にて窒素雰囲気下、1 0 °C／分の昇温速度で測定した。この測定により、このポリマーは3 5 0 °C付近までは熱的に安定
20 であることがわかった。

次に片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーを以下のようにして合成した。5 0 0 ml のセパラブルフラスコにイカリ型攪拌翼、三方コック、ジムロート冷却管を取りつけ、安息香酸0 . 4 モル（4 8 . 8 g ）、
25 パラヒドロキシ安息香酸0 . 8 モル、（1 1 0 . 4 g ）、

無水酢酸 0.88 モル (90 g) を仕込んだ。上下の間のパッキンにはテフロンシートを切り抜いたものを用いた。イカリ型攪拌翼を 120 rpm で回転させ、三方コックより窒素を導入し系内を窒素雰囲気とし、ジムロート冷却管に冷却水を流した状態で、セパラブルフラスコを油浴に入れ、油浴を 160 °C に昇温した。油浴を 160 °C に保持した状態で無水酢酸を還流させながら 2 時間アセチル化の反応を行った。アセチル化反応終了後、ジムロート冷却管をリービッヒ冷却管にすばやく取り換え、油浴を 260 °C に昇温した。160 °C から 260 °C 迄昇温するために要した時間は約 40 分であった。その後 260 °C に油浴の温度を保持し系内より留出する酢酸および無水酢酸をリービッヒ冷却管より回収した。酢酸等の回収はリービッヒ冷却管に取り換えた後より行い、約 1 時間で 104 g の酢酸等が回収された時点で重縮合を終了させた。

重縮合終了後オリゴマーを取り出し、粉碎機により微粉碎した。得られたパウダーは 130 g であった。このパウダーを 10 倍量 (1300 g) のメタノールで以下のようにして洗浄し、メタノールに可溶な低分子量分を除去した。2 l のセパラブルフラスコに上記パウダー 130 g と 1300 g のメタノールを仕込み、イカリ型攪拌翼、ジムロート冷却管を取り付け、系内でメタノールが還流するように、セパラブルフラスコを 80 °C の油浴中に入れ、メタノール還流下 1 時間洗浄を行った。洗浄

終了後、直ちに濾過し、オリゴマーを回収した。さらに、この回収したオリゴマーを真空乾燥器にて 80℃で 10 時間乾燥し、片末端にカルボキシ基のみを有する芳香族オリゴマーを得た。得られたオリゴマーは 85.8 g であり収率は 66%であった。

この精製オリゴマーの流動温度を測定したところ 182℃であった。次にこの精製オリゴマーの加熱減量を先の TGA-50 型の装置を用い窒素雰囲気下にて 10℃/分の昇温速度で測定した。これからこの精製オリゴマーは 300℃付近まで安定であることがわかった。

次にこの精製したオリゴマーの分子量分布を測定した結果を示す。

厳密に該芳香族オリゴマーの数平均分子量を測定するために以下に述べる化学分解法により、数平均分子量を決定した。ここで言う化学分解法とは、該芳香族オリゴマーを N-メチルピロリドン溶媒中で n-ブチルアミンを分解試薬とし、該オリゴマーのエステル結合を化学的に切断しモノマー単位に分解した後液体クロマトグラフィーにより分解成分を固定、定量し末端基の数から数平均重合度を求める方法である。

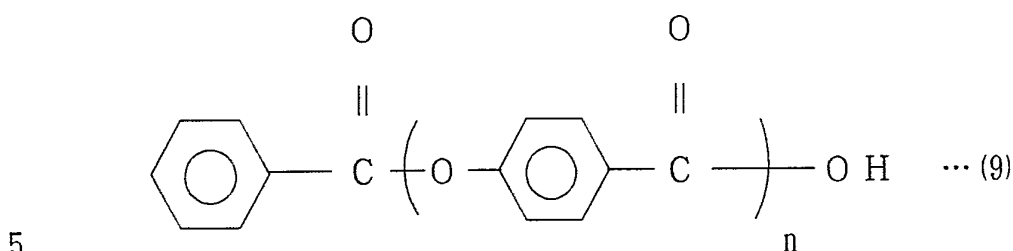
具体的には、該オリゴマー 50 mg を 40 ml の N-メチルピロリドン 10 ml の n-ブチルアミンを入れたナス型フラスコに投入し、冷却管をとりつけ 80℃のオイルバス中でマグネチックスターラーで攪拌下 12 時間分解を行い、該オリゴマーを N-n-ブチル安息香酸アミドと

N-n-ブチル p-ヒドロキシ安息香酸アミド、p-ヒドロキシ安息香酸に分解し、過剰の n-ブチルアミンをエバポレーターで除去後 0.45 ミクロンのポアサイズのメンブランフィルターで濾過し、これを試料とした。

- 5 測定は東ソー（株）製高速液体クロマトグラフィーシステム〔ポンプは T O S O H C C P M、ポンプコントローラは T O S O H P X - 8 0 1 0（検出波長 254 nm で使用）、レコーダーはシステムインストルメンツ社製クロマトレコーダー 12 を用い、カラムは T O S O H
- 10 T S K - G e 1 O D S - 1 2 0 T を用い、水-メタノール勾配溶離方法により各成分を溶離、定量した。

- 溶媒に用いた水はイオン交換水／酢酸 = 1 0 0 0 / 5（体積比）、メタノールは住友化学工業（株）製電子工業用グレードのメタノール／酢酸 = 1 0 0 0 / 5（体積比）を用いた。さらにグラジェンド条件は水系の濃度が
- 15 0 分で 7 5 vol %、3 0 分で 6 0 %、5 0 分で 0 %、6 0 分で 7 5 %（いずれも直線的に濃度変化させた。）で測定を行った。

- 上記の測定条件で、前述のサンプルに含まれる各成分
- 20 量を定量すると、パラヒドロキシ安息香酸／N-n-ブチル p-ヒドロキシ安息香酸アミド／N-n-ブチル安息香酸アミド = 1.0 / 3.2 / 1.0（モル比）となり、該オリゴマーの数平均重合度は一般式(9)で $n = 4.2$ であった。



以上述べてきたエチレン・メチルアクリレート・グリ
シジルメタクリレート三元共重合体、および片末端にカル
ボキシル基を有する上記一般式で表される、化学分解
10 法により求められる数平均重合度 $n = 4.2$ の芳香族オリ
ゴマー、および住友化学工業（株）製低密度ポリエチ
レン（LDPE）L-708（190℃、2.16 kg 荷
重でのメルトインデックス $MI = 8 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、 $T_g =$
-115℃）をトリパラトリルフォスフィンを触媒として、
15 て、表1に示す組成にて、東洋精機製作所製ラボプラス
トミル型式ME-15型にR-60形のミキサーおよび
ブレードとしてローラー型のものを装着し、280℃に
て120 rpm で10分間熔融混練反応を行った。

各混練品の260℃、10 kg 荷重でのMIを表2に示
20 す。また混練品を280℃、50 kg/cm²の加圧下で厚
さ2.1 mmのプレスシートを作成し、このプレスシート
より各種物性測定用の試験片を切り抜き、物性の測定を
行った。結果を表2に示す。

また得られたグラフト共重合体のグラフト効率以下
25 に述べる手法により、分析、計算した。得られたグラフ

ト共重合体 500 mg を 40 ml の N-メチルピロリドン 1
 0 ml の n-ブチルアミン中で先に述べた化学分解法によ
 り、芳香族オリゴマー部分を分解し、エチレン・メチル
 アクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体成分
 5 を除去するために 500 ml のメタノール中に析出させ濾
 別後、濾液をエバポレーターで濃縮させメタノール、過
 剰の n-ブチルアミンを除去後 0.45 ミクロンのポア
 サイズのメンブランフィルターで濾過し試料とした。

この試料を前述と同じ手法により高速液体クロマトグ
 10 ラフィーにより分析し、各分解成分を定量した。計算は
 芳香族オリゴマー部分より分解される、N-n-ブチル
 安息香酸アミドと p-ヒドロキシ安息香酸アミドの比に
 より行うことができる。

具体的には分解成分として定量される p-ヒドロキシ
 15 安息香酸と N-n-ブチル安息香酸アミドの比を

$$x \left(= \frac{\text{p-ヒドロキシ安息香酸}}{\text{N-n-ブチル安息香酸アミド}} \right)$$

反応させた芳香族オリゴマーの数平均重合度を n、反応
 20 させた芳香族オリゴマー量を y (g)、用いたエチレン
 ・メチルアクリレートグリシジルメタクリレート共重合
 体を Z (g) とすると以下のようにグラフト効率が計算
 される。

エチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリ
 25 レート共重合体に反応した芳香族オリゴマーの割合を

G_1 とすると、 $G_1 = (1 - x) \times 100$ (%)、エチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体のエポキシ基の反応率を G_2 とすると、

$$5 \quad G_2 = \frac{(1 - x) \times y \times 142}{Z \times 0.02 \times (120n + 122)} \times 100 \quad (\%)$$

と表される。

このようにして実施例 1, 3 および比較例 1 について G_2 を求めたところ、それぞれ 75, 70, 78 % であ
10 った。

実施例 4 ~ 9、比較例 2

実施例 1 ~ 3 で用いた LDPE の代わりに、住友化学工業 (株) 製ポリプロピレン (PPR) 商品名ノーブレン Y101 (MI (230 °C、2.16 kg) = 12 g /
15 10 分、Tg = -13 °C)、同社製エチレン・プロピレン共重合体商品名エスプレン E-150P (MI (230 °C、2.16 kg) = 4.0 g / 10 分、Tg = -59 °C、エチレン含有量 77 重量%、プロピレン含有量 23 重量%)、同社製エチレン・プロピレン共重合体商品名
20 エスプレン E-201 (MI (230 °C、2.16 kg) = 1.5 g / 10 分、Tg = -63 °C、エチレン含有量 46 重量%、プロピレン含有量 54 重量%)、および同社製エチレン・メチルアクリレート共重合体商品名エスプレン EMA2602 (MI (190 °C、2.16 kg)
25 = 3.3 g / 10 分、Tg = -41 °C、エチレン含有量

4 6 重量%、メチルアクリレート含有量 5 4 重量%) を用い、表 1 に示す組成にて、実施例 1 ~ 3 と同様な混練条件にてトリフェニルフォスフィンを触媒とし混練反応を行った。

- 5 得られた混練品について、実施例 1 ~ 3 に準じて物性を評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 0 , 1 1 、比較例 3 , 4

特開昭 6 1 - 1 2 7 7 0 9 号公報の実施例 5 に記載の方法に準じて、エチレン・メチルアクリレート・グリシ
10 ジルメタクリレート三元共重合体 (エチレン / メチルアクリレート / グリシジルメタクリレート = 3 8 . 7 / 5 9 / 2 . 3 (重量比)、1 9 0 °C、2 . 1 6 kg 荷重下での $M I = 8 . 7 \text{ g} / 1 0 \text{ 分}$) を得た。

このポリマーのガラス転移温度を実施例 1 に記載の方法と同様にして求めたところ、- 3 1 . 5 °C であった。
15 またこのポリマーの加熱減量曲線を実施例 1 に記載の方法と同様に測定したところ、3 5 0 °C 付近までは熱的に安定であることがわかった。

次に、片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴ
20 マーを実施例 1 に記載の方法に準じ安息香酸 / パラヒドロキシ安息香酸 / 無水酢酸 = 1 / 1 . 8 / 2 . 0 (モル比) を原料として用い合成し、実施例 1 と同様に粉碎後、メタノール洗浄し精製オリゴマーを得た。この精製オリゴマーの流動温度は 1 6 8 °C であり、先に述べた化学分
25 解法により求まる数平均重合度は 3 . 6 8 であった。次

に、この精製オリゴマーの加熱減量を実施例 1 と同様に測定したところ 300℃付近まで安定であることがわかった。

以上述べてきたエチレン・メチルアクリレート・グリ
5 シジルメタクリレート三元共重合体および片末端にカルボキシル基を有する、化学分解法により求められる数平均重合度 $n = 3.68$ の芳香族オリゴマーおよび実施例 1 で用いた低密度ポリエチレン (LDPE) L-708 または住友化学工業 (株) 製ポリプロピレン (PPr)
10 商品名ノーブレン AZ-564 (MI (230℃、
2.16 kg) = 30 g / 10 分) を用い、トリパラトリルフォスフィンを触媒として表 3 に示す組成で、東洋精機製作所製ラボプラストミル 20R-20 型に R-60 形のミキサーおよびブレードとしてローラ型のものを装
15 着し、280℃にて 200 rpm で 5 分間溶融混練反応を行なった (比較例 4 のみ 3 分間)。各混練品の物性を実施例 1 ~ 3 に準じ評価した。結果を表 4 に示す。

実施例 12, 13、比較例 5

片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーを
20 実施例 1 に記載の方法に準じ、安息香酸 / パラヒドロキシ安息香酸 / 無水酢酸 = 1 / 3.5 / 3.85 (モル比) を原料として用い合成し、実施例 1 と同様に粉碎後メタノール洗浄し精製オリゴマーを得た。この精製オリゴマーの流動温度は 243℃であり、先に述べた化学分
25 解法により求まる数平均重合度は 5.90 であった。次

に、この精製オリゴマーの加熱減量を実施例 1 と同様に測定したところ 300℃付近まで安定であることがわかった。

この精製オリゴマーと実施例 10, 11 で述べたエチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート三元共重合体および LDPE L-708、PPr AZ-564 を用い触媒としてトリパラトリルフォスフィンを用い、表 3 に示す組成にて実施例 9 と同様な条件で溶融混練した。得られた混練品について実施例 1～3 に準じて物性を評価した。結果を表 4 に示す。

比較例 6

実施例 10 で用いたエチレン・メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート三元共重合体と実施例 1 で用いた低密度ポリエチレン LDPE L-708 を実施例 10 と同様の方法で表 3 に示す組成で溶融混練した。この混練品の物性を実施例 1～3 に準じ評価した。結果を表 4 に示す。

MI については 260℃、10 kg 荷重の条件下では 100 以上であったので、190℃、2.16 kg 荷重で測定したところ 11.8 であった。

比較参考例 1

片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーを実施例 1 に記載の方法に準じ安息香酸／パラヒドロキシ安息香酸／無水酢酸 = 1／1／1.1 (モル比) を原料として用い合成した。合成したこの芳香族オリゴマーの

流動温度は 89.7℃であった。また、この芳香族オリゴマーの化学分解法により求めた数平均重合度は 1.52 であった。

次に、この芳香族オリゴマーの加熱減量を実施例 1 と同様に測定したところ、120℃～360℃の範囲ではほぼ直線的に約 2.3 重量% / 10℃の減量を示し、熱的に不安定であることがわかった。

この芳香族オリゴマーを用いた場合には、グラフト共重合体として十分な耐熱性を発揮することは期待されず、
10 熱的に不安定なグラフト共重合体しか得られないことがわかる。

表 1

	混 練 組 成					
	エチレン・メチル アクリレート・ゲ リシジルメタクリ レート三元共重合 体 (g)	芳香族 オリゴマー (g)	ポリオレフィン		触 媒	量 (mg)
			種 類	量 (g)	種 類	
実施例 1	40.5	4.5	LDPE L-708	5.0	トリパラトリル フォスフィン	45
" 2	36.9	4.1	"	8.2	"	41
" 3	34.2	3.8	"	11.4	"	38
比較例 1	45.0	5.0	—	—	"	50
実施例 4	40.5	4.5	PPR Y-101	5.0	トリフェニル フォスフィン	45
" 5	36.9	4.1	"	8.2	"	41
" 6	31.5	3.5	E-150P	15.0	"	100
" 7	31.5	3.5	E-201	15.0	"	100
" 8	40.5	4.5	EMA2602	5.0	"	100
" 9	31.5	3.5	"	15.0	"	100
比較例 2	45.0	5.0	—	—	"	50

表 2

	MI 260 °C 10 kg (g/10分)	硬度ショ ア-A 硬度	圧縮永久歪 (%)			破断伸び (%)	破断強度 (kg/cm ²)	100% モジュラス (kg/cm ²)	永久伸び (%)
			25°C 22時間	100°C 70時間	160°C 22時間				
実施例 1	35.0	24	37.3	—	57.2	800	33.0	7.4	30
" 2	60.2	26	37.9	—	62.1	850	46.4	13.9	80
" 3	84.5	34	47.1	—	56.5	800	51.0	23.4	130
比較例 1	32.4	19	38.0	—	56.0	1200	54.7	5.3	50
実施例 4	45.8	26	—	75.6	—	900	32.0	10.4	50
" 5	92.1	40	—	87.1	—	800	29.0	22.3	68
" 6	3.2	26	—	62.1	—	未測定	未測定	未測定	未測定
" 7	5.1	19	—	45.5	—	450	20.6	4.5	10
" 8	5.3	18	—	44.7	—	850	30.5	5.4	30
" 9	77.4	16	—	75.2	—	1250	16.4	3.2	60
比較例 2	2.8	22	—	69.5	—	825	33.0	6.0	35

表 3

	エチレン・メチル アクリレート・ゲ リシジルメタクリ レート三元共重合 体 (g)	芳香族 オリゴマー (g)	ポリオレフィン		触媒 トリパラトリル フオスフィン (mg)
			種 類	量 (g)	
実施例 10	36	4	LDPE L-708	10	100
" 11	36	4	PPr AZ-564	10	100
比較例 3	45	5	—	—	100
" 4	40	10	—	—	100
実施例 12	32	8	LDPE L-708	10	100
" 13	34	6	PPr AZ-564	10	100
比較例 5	40	10	—	—	100
比較例 6	40	—	LDPE L-708	10	—

表 4

	MI 260°C 10kg (g/10分)	硬度ショ アーA 硬度	圧縮永久歪 100°C 70時間 (%)	破断伸び (%)	破断強度 (kg/cm ²)	100% モジュラス (kg/cm ²)	永久伸び (%)
実施例 10	55.8	29	74.6	850	30.5	13.4	150
" 11	140	25	82.0	975	22.4	11.8	90
比較例 3	71.0	12	73.3	1200	25.8	3.8	50
" 4	0.24	20	43.1	375	27.8	6.3	10
実施例 12	81.1	30	82.5	600	34.3	19.8	140
" 13	158	38	76.7	416	26.7	22.1	35
比較例 5	96.2	18	87.5	1050	23.4	5.9	45
比較例 6	>100	10	100	1025	1.3	2.4	250

〔産業上の利用可能性〕

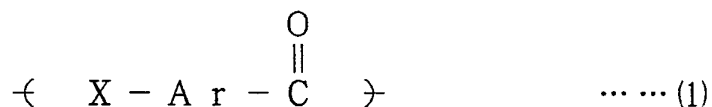
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は上記の如く高温において良好なゴム弾性体としての挙動を示しかつ耐熱性にもすぐれているのであるから、オイルクーラーホース、エアードクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、オイルリターンホース、耐熱ホースなどの各種ホース材、各種のオイルシール、Ｏーリング、パッキン、ガスケットなどのシール材の他各種ダイヤフラム、ゴム板、ベルト、オイルレベルゲージ、ホースマススキング、遮音材等に用いられ、極めて応用範囲が広いのである。

請 求 の 範 囲

1. 主鎖がガラス転移温度が10℃以下のポリマーであり、側鎖が下記で定義された流動温度が100℃以上の芳香族オリゴマーである熱可塑性グラフト共重合体とオレフィン系重合体を含む熱可塑性エラストマー組成物。

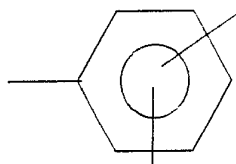
流動温度：4℃／分の昇温速度で加熱溶融し100 kg／cm²の荷重において内径1 mm、長さ10 mmのノズルより押し出したときに該溶融粘度が48000ポイズを示す温度

2. 熱可塑性グラフト共重合体の側鎖が流動温度が150～350℃の芳香族オリゴマーである請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。
3. 芳香族オリゴマーが、一般式(1)で表される構造単位を50重量％以上含む請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性エラストマー組成物。



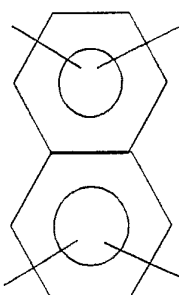
- (式中、XはO，Sから選ばれ、1つのオリゴマー中にOを含む構造単位とSを含む構造単位を同時に含んでもよい。

A_rは一般式(2)，(3)，(4)から選ばれる。



... (2)

5

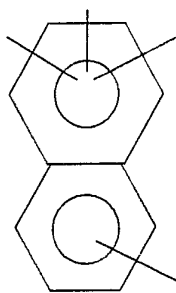
 $(R^1)_p$ $(R^1)_p$ 

... (3)

10

 $(R^2)_a$

15

 $(R^1)_p$ 

... (4)

20

 $(R^2)_a$

ここで R^1 , R^2 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基および
 フェニル基から選ばれ、 R^1 , R^2 は同一でも異なった
 25 基でもよい。1つのベンゼン環に異なった基がついても

よい。p, q は 0 ~ 2 の整数である。)

4. 芳香族オリゴマーの数平均重合度が 2 ~ 10 である請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5 5. 芳香族オリゴマーの数平均分子量が 300 ~ 1500 である請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6. 熱可塑性グラフト共重合体の主鎖が 0 °C 以下である請求の範囲第 1 項 ~ 第 5 項のいずれか 1 項に記載の熱
10 可塑性エラストマー組成物。

7. 熱可塑性グラフト共重合体の主鎖が、アクリル酸エステル重合体、スチレン・ブタジエン共重合体およびその水添物、スチレン・イソプレン共重合体およびその水添物、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン・
15 プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体およびその水添物、ポリクロロプレン、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ポリオルガノシロキサンおよびポリフォスファゼンから
20 なる群から選ばれた重合体である請求の範囲第 1 項 ~ 第 6 項のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. オレフィン系重合体が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブ
25 テン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、

エチレン・メチルアクリレート共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体からなる群から選ばれた重合体である請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- 5 9. グラフト共重合体とオレフィン系重合体の重量比が99/1～50/50である請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10. ガラス転移温度が10℃以下でかつカルボキシル基と反応し得る官能基を有する重合体と、流動温度が100℃以上でかつ片末端にカルボキシル基を有する芳香族オリゴマーとを反応させることによりグラフト共重合体を得た後、該グラフト共重合体とオレフィン系重合体を混合することを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物の
- 15 製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01110

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl.⁵ C08L23/00, 51/06, 51/08, C08L101/00, 87/00																	
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; font-size: 0.8em;">Classification System</th> <th style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle; font-size: 1.2em;">IPC</td> <td style="font-family: monospace; font-size: 1.1em;">C08L23/00-23/36, 51/00-51/10, C08L87/00, 101/00-101/10</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	IPC	C08L23/00-23/36, 51/00-51/10, C08L87/00, 101/00-101/10											
Classification System	Classification Symbols																
IPC	C08L23/00-23/36, 51/00-51/10, C08L87/00, 101/00-101/10																
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; font-size: 0.8em;">Category [*]</th> <th style="font-size: 0.8em;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 15%; font-size: 0.8em;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="font-family: monospace; vertical-align: top;">JP, B2, 1-5065 (Chisso Corp.), January 27, 1989 (27. 01. 89), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="font-family: monospace; vertical-align: top;">JP, B2, 63-67815 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), December 27, 1988 (27. 12. 88), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="font-family: monospace; vertical-align: top;">JP, B2, 52-21534 (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), June 11, 1977 (11. 06. 77), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="font-family: monospace; vertical-align: top;">JP, A, 61-44943 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), March 4, 1986 (04. 03. 86), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-10</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	JP, B2, 1-5065 (Chisso Corp.), January 27, 1989 (27. 01. 89), (Family: none)	1-10	A	JP, B2, 63-67815 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), December 27, 1988 (27. 12. 88), (Family: none)	1-10	A	JP, B2, 52-21534 (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), June 11, 1977 (11. 06. 77), (Family: none)	1-10	A	JP, A, 61-44943 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), March 4, 1986 (04. 03. 86), (Family: none)	1-10
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³															
A	JP, B2, 1-5065 (Chisso Corp.), January 27, 1989 (27. 01. 89), (Family: none)	1-10															
A	JP, B2, 63-67815 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), December 27, 1988 (27. 12. 88), (Family: none)	1-10															
A	JP, B2, 52-21534 (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), June 11, 1977 (11. 06. 77), (Family: none)	1-10															
A	JP, A, 61-44943 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), March 4, 1986 (04. 03. 86), (Family: none)	1-10															
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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															
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="font-family: monospace; font-size: 1.1em;">November 18, 1991 (18. 11. 91)</td> <td style="font-family: monospace; font-size: 1.1em;">November 25, 1991 (25. 11. 91)</td> </tr> <tr> <td style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</td> <td style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="font-family: monospace; font-size: 1.1em;">Japanese Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	November 18, 1991 (18. 11. 91)	November 25, 1991 (25. 11. 91)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	Japanese Patent Office								
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																
November 18, 1991 (18. 11. 91)	November 25, 1991 (25. 11. 91)																
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																
Japanese Patent Office																	

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 9 1 / 0 1 1 1 0

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ³ C 0 8 L 2 3 / 0 0, 5 1 / 0 6, 5 1 / 0 8, C 0 8 L 1 0 1 / 0 0, 8 7 / 0 0		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6, 5 1 / 0 0 - 5 1 / 1 0, C 0 8 L 8 7 / 0 0, 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 0	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, B 2, 1 - 5 0 6 5 (チ ュ ッ ソ 株 式 会 社), 2 7. 1 月. 1 9 8 9 (2 7. 0 1. 8 9), (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP, B 2, 6 3 - 6 7 8 1 5 (日 本 合 成 ゴ ム 株 式 会 社), 2 7. 1 2 月. 1 9 8 8 (2 7. 1 2. 8 8), (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP, B 2, 5 2 - 2 1 5 3 4 (三 井 東 圧 化 学 株 式 会 社), 1 1. 6 月. 1 9 7 7 (1 1. 0 6. 7 7), (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP, A, 6 1 - 4 4 9 4 3 (三 菱 油 化 株 式 会 社), 4. 3 月. 1 9 8 6 (0 4. 0 3. 8 6), (ファミリーなし)	1 - 1 0
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」 先行文献ではあるが、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、展示等に関する文献 「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の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の文献		
IV. 記 録		
国際調査を終了した日	国際調査報告の発送日	
1 8. 1 1. 9 1	2 5. 1 1. 9 1	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 1 7 1 0 7
日 本 国 特 許 庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	杉 原 進 ㊞