(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月13日(13.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/162382 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) *B60R 21/215* (2011.01)
C08L 23/08 (2006.01) *B60R 21/235* (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/003867

(22) 国際出願日： 2020年2月3日(03.02.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-021192 2019年2月8日(08.02.2019) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 八重樫 誠 (**YAEGASHI Makoto**); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 佐々木 将寿 (**SASAKI Masatoshi**); 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目５番２号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP). 千蒲 翔(**CHIGAMA Kakeru**); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 楠本 玲実(**KUSUMOTO Remi**); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人平木国際特許事務所 (**HIRAKI & ASSOCIATES**); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目５－１ 愛宕グリーンヒルズ ＭＯＲＩタワー３２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称： 熱可塑性エラストマー組成物及びその用途

(57) Abstract: The present invention pertains to a thermoplastic elastomer composition containing (A) 30-60 parts by mass of a propylene-based polymer, (B) 32-65 parts by mass of an ethylene/α-olefin copolymer comprising ethylene and an α-olefin having 4-20 carbon atoms, and (C) 1-20 parts by mass of a partially crosslinked rubber (the total amount of components (A), (B), and (C) is 100 parts by mass); a thermoplastic elastomer molded article obtained by molding said thermoplastic elastomer composition; and an automobile component including said molded article, in particular, an air bag cover.

(57) 要約：本発明は、プロピレン系重合体（Ａ）３０～６０質量部と、エチレンと炭素数４～２０のα－オレフィンからなるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）３２～６５質量部と、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）１～２０質量部（成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計量は１００質量部である）を含む熱可塑性エラストマー組成物；前記熱可塑性エラストマー組成物を成形して得られる熱可塑性エラストマー成形体；及び前記成形体を含む自動車部品、特にエアバッグカバーに関する。

WO 2020/162382 A1

明　細　書

発明の名称 ： 熱可塑性エラストマー組成物及びその用途

技術分野

[0001]　本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物及びその用途に関する。

背景技術

[0002]　オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であり、また、焼却時に有毒なガスを発生しないことから、省エネルギー、省資源、更に近年は、地球環境保護の観点から、特に加硫ゴムの代替品として自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。このような自動車部品の一例として、自動車用エアバッグシステムのエアバッグカバーが挙げられる。

[0003]　自動車用エアバッグシステムのエアバッグカバーには、運転席用、助手席用等の各用途に適した剛性を有すること、ティアライン部（エアバッグ展開時にエアバッグカバーを開裂させるために設けられたエアバッグカバーの薄肉部）以外でエアバッグカバーが開裂しないように高い引張破断伸びを有すること、寒冷地での使用にも耐えるように低温での伸びに優れることなどが求められている。

[0004]　エアバッグカバー用熱可塑性エラストマー組成物の従来の配合は、エチレン・ブテン共重合体及びブロックポリプロピレンを含むものが用いられている。

[0005]　例えば、特許文献１には、ポリプロピレン樹脂（例えば、プロピレン・エチレンブロック共重合体）、エチレン・ブテン共重合体ゴム及びエチレン・プロピレン共重合体ゴムを含むエアバッグカバー用熱可塑性エラストマー組成物が記載されている。

[0006]　しかしながら、低温での引張伸びの更なる改良が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１０－２７３００１号公報（例えば、請求項１、表１～３）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、低温引張伸びが良好な熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の要旨は以下のとおりである。

（１）プロピレン系重合体（Ａ）３０～６０質量部と、エチレンと炭素数４～２０のα－オレフィンからなるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）３２～６５質量部と、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）１～２０質量部（成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計量は１００質量部である）を含む熱可塑性エラストマー組成物。

（２）プロピレン系重合体（Ａ）中の室温ｎ－デカンに可溶な部分で、１３５℃のデカリン中で測定した極限粘度［η］が０．５～４．０ｄｌ／ｇである前記（１）に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

（３）熱可塑性エラストマー組成物のゲル分率が０．５～１６．０質量％である前記（１）又は（２）に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

（４）エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）がエチレン・ブテン共重合体及びエチレン・オクテン共重合体を含む前記（１）～（３）のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

（５）前記（１）～（４）のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形して得られる熱可塑性エラストマー成形体。

（６）前記（５）に記載の熱可塑性エラストマー成形体を含む自動車部品。

（７）エアバッグカバーである前記（６）に記載の自動車部品。

発明の効果

[0010] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低温での破断伸びに優れている。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物について具体的に説明する。

[0012] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、プロピレン系重合体（Ａ）、エチレンと炭素数４～２０のα－オレフィンからなるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）、及び少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）を含むものである。

[0013] ［プロピレン系重合体（Ａ）］

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、プロピレン系重合体（Ａ）は１種のみ含んでも、２種以上を含んでいてもよい。

プロピレン系重合体（Ａ）のＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠し、２３０℃、荷重２．１６ｋｇで測定したメルトフローレート（ＭＦＲ）は、通常５～１５０ｇ／１０分であり、好ましくは１０～１００ｇ／１０分である。プロピレン系重合体（Ａ）のＭＦＲが前記の範囲にあると、熱可塑性エラストマー組成物を射出成形しやすく、更に寸法安定性及び衝撃強度のバランスに優れる成形体が得られる。

[0014] プロピレン系重合体（Ａ）は、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン）であってもよく、プロピレンとα－オレフィンとの共重合体であってもよい。プロピレン・α－オレフィン共重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。プロピレンと共重合するα－オレフィンの例には、エチレンや、炭素数４～１２のα－オレフィンが含まれる。プロピレン系重合体をプロピレンとエチレンとの共重合体とする場合、プロピレン由来の構成単位の量は、６０～９９．５モル％であることが好ましい。プロピレン由来の構成単位の量は、より好ましくは８０～９９モル％であり、更に好ましくは９０～９８．５モル％であり、特に好ましくは９５～９８モル％である。ここで、プロピレン由来の構成単位の量とエチレン由来の

構成単位の量との合計は１００モル％である。

[0015] プロピレン系重合体を、プロピレンと炭素数４～１２のα－オレフィンとの共重合体とする場合、炭素数４～１２のα－オレフィンの例には、例えば１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセンなどの直鎖状又は分岐状のα－オレフィンが含まれる。また、プロピレン・α－オレフィン共重合体は、炭素数が４～１２以外のオレフィンを含んでいてもよく、例えばエチレンなどから導かれる構成単位を少量（例えばプロピレン系共重合体の全構成単位に対して１０モル％以下）含んでいてもよい。当該プロピレン・α－オレフィン共重合体は、１種のα－オレフィンのみを含んでいてもよく、２種以上のα－オレフィンを含んでいてもよい。

[0016] プロピレン系重合体（Ａ）は、低温での破断伸びの観点から、ブロックポリプロピレンを含むことが好ましい。ブロックポリプロピレンとしては、プロピレン・エチレンブロック共重合体、例えば、プロピレン単独重合体ブロックと、エチレン・プロピレンランダム共重合体ブロックとを有する重合体が好ましい。プロピレン単独重合体ブロックは、ｎ－デカンに不溶な成分であり、エチレン・プロピレンランダム共重合体ブロックは、ｎ－デカンに可溶な成分である。したがって、プロピレン・エチレンブロック共重合体において、これらを明確に区別したり、分離したりすることができる。

[0017] 低温での破断伸びの観点から、プロピレン系重合体（Ａ）中の室温ｎ－デカンに可溶な部分で、１３５℃のデカリン中で測定した極限粘度［η］は、好ましくは０．５～４．０ｄｌ／ｇであり、更に好ましくは０．７～４．０ｄｌ／ｇである。

[0018] プロピレン・エチレンブロック共重合体は、公知の方法により適宜製造することができる。例えば、最初の段階でプロピレンを単独重合し、ついで、プロピレンとエチレンの共重合を行うことにより製造することができる。ここで、プロピレン・エチレンブロック共重合体は、ブロック共重合体とは称

するものの、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ）からなる複雑な組成物であると考えられている（井上隆，市原祥次，高分子新素材 One Point 12 ポリマーアロイ，共立出版， p.62 (1988)参照）。

[0019] 本発明に用いるプロピレン系重合体（Ａ）は、密度が、通常０．９０～０．９２ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．９０～０．９１である。ここで、密度はＡＳＴＭ Ｄ１５０５に準拠して測定した密度である。

[0020] プロピレン系重合体（Ａ）のＡＳＴＭ Ｄ７９０に準拠して測定した曲げ初期弾性率は、７００～２０００ＭＰａであることが好ましい。

[0021] ［エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）］

本発明に用いるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）は、エチレンと炭素数４～２０のα－オレフィンからなるエチレン・α－オレフィン共重合体であり、熱可塑性エラストマー組成物の耐衝撃性と引張伸びを向上させるための成分であり、架橋されておらず、メルトフローレート（ＭＦＲ）は、耐衝撃性と引張伸びの観点から、好ましくは０．１～５０ｇ／１０分、更に好ましくは０．２～４０ｇ／１０分である。ここで、ＭＦＲはＡＳＴＭ Ｄ１２３８に準拠して測定される値であり、その測定条件は１９０℃、２．１６ｋｇ荷重である。

[0022] エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）のメルトフローレートは、原料であるエチレンとα－オレフィンを重合する際に、重合度を適宜調整することによって所望の範囲内となるように調整することが可能である。

[0023] エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）としては、例えばエチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体が挙げられる。エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）は、耐衝撃性と引張伸びの観点から、エチレン・ブテン共重合体及びエチレン・オクテン共重合体を含むことが好ましく、エチレン・ブテン共重合体及びエチレン・オクテン共重合体のみからなることが更に好ましい。

[0024] エチレン・ブテン共重合体とエチレン・オクテン共重合体との質量比は、

好ましくは５：９５～９５：５であり、更に好ましくは１０：９０～９０：１０である。

[0025] エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）の製造方法としては、オレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法が用いられる。エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）は、例えば、チーグラー・ナッタ系触媒、メタロセン錯体や非メタロセン錯体等の錯体系触媒を用いた、溶液重合法、スラリー重合法、高圧イオン重合法、気相重合法、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法、溶液重合法等により製造することが好ましい。中でもチーグラー・ナッタ系触媒や錯体系触媒を用いてモノマーを重合する方法、又はメタロセン触媒の存在下でモノマーを重合する方法を用いることが特に好ましい。

[0026] ［架橋されたゴム（Ｃ）］

本発明に用いる少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）としては、特に制限はないが、好ましくは、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。

[0027] 前記ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムとは、例えばエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム、エチレン・ブタジエン共重合体ゴム等のオレフィンを主成分とする無定形ランダムな弾性共重合体であって、ペルオキシドと混合し、加熱下に混練することにより架橋して流動性が低下するか又は流動しなくなるゴムをいう。

[0028] 前記ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムの具体的な例としては、以下のようなゴムが挙げられる。

（１）エチレン・α－オレフィン共重合体ゴム

［エチレン／α－オレフィン（モル比）＝約９５／５～５０／５０］

（２）エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム

［エチレン／α－オレフィン（モル比）＝約９５／５～５０／５０］

[0029] 前記のα－オレフィンは、通常、炭素数３～２０のα－オレフィンであり、具体的には、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチルペンテン－１、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デ

セン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－トリデセン、１－テトラデセン、１－ペンタデセン、１－ヘキサデセン、１－ヘプタデセン、１－ノナデセン、１－エイコセン、９－メチルデセン－１、１１－メチルドデセン－１、１２－エチルテトラデセン－１などが挙げられる。中でも、プロピレン、１－ブテン、４－メチルペンテン－１、１－ヘキセン、１－オクテンが好ましく、とりわけプロピレンが好ましい。これらのα－オレフィンは、単独で、又は２種以上組み合わせて用いられる。

[0030] 非共役ポリエンとしては、具体的には、１，４－ヘキサジエン、３－メチル－１，４－ヘキサジエン、４－メチル－１，４－ヘキサジエン、５－メチル－１，４－ヘキサジエン、４，５－ジメチル－１，４－ヘキサジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、８－メチル－４－エチリデン－１，７－ノナジエン、４－エチリデン－１，７－ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、５－ビニリデン－２－ノルボルネン、６－クロロメチル－５－イソプロペニル－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、５－イソプロペニル－２－ノルボルネン、５－イソブテニル－２－ノルボルネン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状非共役ジエン；２，３－ジイソプロピリデン－５－ノルボルネン、２－エチリデン－３－イソプロピリデン－５－ノルボルネン、２－プロペニル－２，５－ノルボルナジエン、４－エチリデン－８－メチル－１，７－ノナジエン等のトリエンなどが挙げられる。中でも、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、シクロペンタジエン、４－エチリデン－８－メチル－１，７－ノナジエンが好ましい。

[0031] 前記エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムは、１３５℃のデカリン中で測定した極限粘度［η］が、通常０．６～６．５ｄｌ／ｇ、好ましくは０．８～６．０ｄｌ／ｇ、更に好ましくは０．９～５．５ｄｌ／ｇである。

[0032] 前記エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムのヨウ素価は、通常２～５０ｇ／１００ｇ、好ましくは５～４０ｇ／１００ｇ、更に好ましくは７～３０ｇ／１００ｇである。

[0033] 前記共重合体ゴムのムーニー粘度ML_{1+4}（１００℃）は、通常１０～３００、好ましくは３０～２５０である。

[0034] 本発明に用いるゴムとしては、前記オレフィン系共重合体ゴムのほかに、他のゴム、例えばスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、天然ゴム（ＮＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）等のジエン系ゴム、ＳＥＢＳ、ポリイソブチレンなどが挙げられる。

[0035] ［可塑剤（Ｄ）］

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、可塑剤（軟化剤）（Ｄ）を含むことができる。

[0036] 可塑剤（Ｄ）としては、通常ゴムに使用される可塑剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系可塑剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系可塑剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系可塑剤；トール油；サブ（ファクチス）；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸及び脂肪酸塩；ナフテン酸；パイン油、ロジン又はその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油等が挙げられる。中でも石油系可塑剤、特にプロセスオイル、例えばパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルが好ましく用いられる。

[0037] 可塑剤の配合量は、ブリード抑制及び塗装密着性の点から、０質量部以上

、１０質量部以下であることが好ましい。

[0038] ［オレフィン系熱可塑性エラストマー］

前記のプロピレン系重合体（Ａ）及び少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）は、ポリオレフィン系の完全又は部分架橋熱可塑性エラストマーに存在してもよい。

[0039] このようなポリオレフィン系の完全又は部分架橋熱可塑性エラストマーのうち、部分架橋熱可塑性エラストマーとしては、例えば、

（１）（ａ）ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、（ｂ）ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（プロピレン系重合体（Ａ））とからなる混合物、又は（ａ）ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、（ｂ）ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（プロピレン系重合体（Ａ））と、必要に応じて、（ｃ）ペルオキシド非架橋型ゴム状物質及び／又は（ｄ）石油系可塑剤とからなる混合物を、有機ペルオキシドの存在下に動的に熱処理して得られた、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー、

（２）（ａ）ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムと、（ｂ）ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（プロピレン系重合体（Ａ））と、必要に応じて、（ｃ）ペルオキシド非架橋型ゴム状物質及び／又は（ｄ）石油系可塑剤とからなる混合物を、有機ペルオキシド（もしくはフェノール樹脂系架橋剤）の存在下に動的に熱処理して得られた架橋されたゴム組成物に、（ｅ）プロピレン系重合体（Ａ）を均一に配合せしめた、部分的に架橋された熱可塑性エラストマー（及び完全に架橋された熱可塑性エラストマー）等が挙げられる。

[0040] 前記の（ｃ）ペルオキシド非架橋型ゴム状物質とは、例えばポリイソブチレン、ブチルゴム、アタクチックポリプロピレン、プロピレン含量が５０モル％以上のプロピレン・α－オレフィン共重合体ゴム等のように、ペルオキシドと混合し、加熱下に混練しても架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質をいう。

[0041] 本発明で好ましく用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいて、（ｂ）オレフィン系プラスチック（プロピレン系重合体（Ａ））と（ａ）オレフィン系共重合体ゴムとの質量配合比（（ｂ）／（ａ））は、通常９０／１０～１０／９０、好ましくは７０／３０～１５／８５の範囲である。

[0042] また、ゴムとして、オレフィン系共重合体ゴムとその他のゴムを組み合わせて用いる場合には、その他のゴムは、ペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック（プロピレン系重合体（Ａ））とゴムとの合計量１００質量部に対して、通常４０質量部以下、好ましくは５～２０質量部の割合で配合する。

[0043] 本発明で好ましく用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、結晶性ポリプロピレン（プロピレン系重合体（Ａ））と、エチレン・α－オレフィン共重合体ゴム又はエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムとからなり、オレフィン系熱可塑性エラストマー中においてこれらが部分架橋された状態で存在し、かつ、結晶性ポリプロピレン（プロピレン系重合体（Ａ））とゴムとの質量配合比（結晶性ポリプロピレン（プロピレン系重合体（Ａ））／ゴム）が７０／３０～３／９７の範囲内にあるオレフィン系熱可塑性エラストマーである。

[0044] 本発明で好ましく用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマーのより具体的な例としては、エチレン・プロピレン共重合体ゴム又はエチレン・プロピレン・ポリエン共重合体ゴムからなるゴム（ａ－１）３０～９７質量部と結晶性ポリプロピレン（ｂ－１）（プロピレン系重合体（Ａ））７０～３質量部［成分（ａ－１）及び（ｂ－１）の合計量は、１００質量部とする］と、前記ゴム（ａ－１）以外のゴム（ｃ）及び／又は石油系可塑剤（ｄ）５～１５０質量部とからなる混合物を、有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理して得られる、前記ゴム（ａ－１）が部分的に架橋された熱可塑性エラストマーが挙げられる。

[0045] 前記有機ペルオキシドとしては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔｅ

ｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３、１，３－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、ｐ－クロロベンゾイルペルオキシド、２，４－ジクロロベンゾイルペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

[0046] これらのうち、臭気性、スコーチ安定性の点で、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３、１，３－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）バレレートが好ましく、なかでも、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３、１，３－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンが最も好ましい。

[0047] 有機ペルオキシドは、結晶性ポリオレフィン（オレフィン系熱可塑性エラストマー中のプロピレン系重合体（Ａ））とゴムとの合計量１００質量部に対して、通常０．０１～５質量部、好ましくは０．０５～３質量部の割合で用いられる。

[0048] 前記有機ペルオキシドによる架橋処理に際し、イオウ、ｐ－キノンジオキシム、ｐ，ｐ’－ジベンゾイルキノンジオキシム、Ｎ－メチル－Ｎ，４－ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミド、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートのような架橋助剤

、あるいはエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

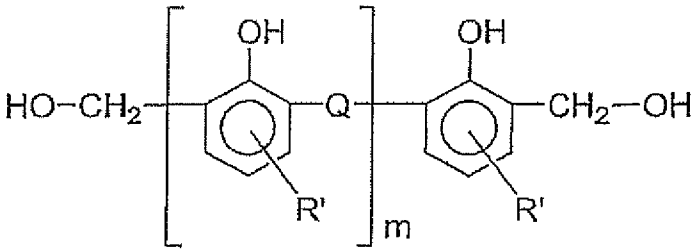
[0049] 前記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、前記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン及びゴムとの相溶性が良好であり、かつ、有機ペルオキシドを可溶化する作用を有し、有機ペルオキシドの分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれたオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

[0050] 本発明に用いるオレフィン系熱可塑性エラストマーを、架橋剤としてフェノール樹脂系架橋剤を用いて製造する場合は、プロピレン系重合体（Ａ）及び未架橋のゴム（Ｃ）、例えばエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体をフェノール樹脂系架橋剤により動的架橋することが好ましい。なお、本発明において、「動的架橋」とは、前記混合物にせん断力を加えながら架橋することをいう。

[0051] フェノール樹脂系架橋剤としては、ハロゲン化フェノール樹脂系架橋剤が挙げられる。 フェノール樹脂系架橋剤としては、レゾール樹脂でありアルキル置換フェノール又は非置換フェノールのアルカリ媒体中のアルデヒドでの縮合、好ましくはホルムアルデヒドでの縮合、又は二官能性フェノールジアルコール類の縮合により製造されることも好ましい。アルキル置換フェノールは１乃至約１０の炭素原子のアルキル基置換体が好ましい。更にはｐ－位において１乃至約１０の炭素原子を有するアルキル基で置換されたジメチロールフェノール類又はフェノール樹脂が好ましい。フェノール樹脂系硬化樹脂は、典型的には、熱架橋性樹脂であり、フェノール樹脂系架橋剤又はフェノール樹脂とも呼ばれる。

[0052] フェノール樹脂系硬化樹脂（フェノール樹脂系架橋剤）の例としては、下記一般式（Ｉ）で示される化合物を挙げることができる。

[0053] [化1]

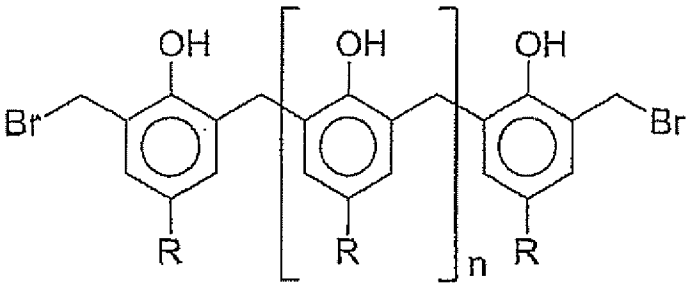


(I)

（式中、Ｑは、$-CH_2-$及び$-CH_2-O-CH_2-$から成る群から選ばれる二価の基であり、ｍは０又は１乃至２０の正の整数であり、Ｒ’は有機基である。）

[0054] 好ましくは、Ｑは、二価基$-CH_2-O-CH_2-$であり、ｍは０又は１乃至１０の正の整数であり、Ｒ’は２０未満の炭素原子を有する有機基である。より好ましくは、ｍは０又は１乃至５の正の整数であり、Ｒ’は４乃至１２の炭素原子を有する有機基である。具体的にはアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、メチロール化アルキルフェノール樹脂、ハロゲン化アルキルフェノール樹脂等があげられ、好ましくはハロゲン化アルキルフェノール樹脂であり、更に好ましくは、末端の水酸基を臭素化したものである。フェノール樹脂系硬化樹脂において、末端が臭素化されたものの一例を下記一般式（II）に示す。

[0055] [化2]



(II)

（式中、ｎは０～１０の整数、Ｒは炭素数１～１５の飽和炭化水素基である。）

[0056] 前記フェノール系硬化樹脂の製品例としては、タッキロール（登録商標）２０１（アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業（株）社製）、タッキロール（登録商標）２５０－Ｉ（臭素化率４％の臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業（株）社製）、タッキロール（登録商標）２５０－ＩＩＩ（臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業（株）社製）、ＰＲ－４５０７（群栄化学工業（株）社製）、Ｖｕｌｋａｒｅｓａｔ５１０Ｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）、Ｖｕｌｋａｒｅｓａｔ５３２Ｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）、Ｖｕｌｋａｒｅｓｅｎ Ｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）、Ｖｕｌｋａｒｅｓｅｎ１０５Ｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）、Ｖｕｌｋａｒｅｓｅｎ１３０Ｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）、Ｖｕｌｋａｒｅｓｏｌ３１５Ｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔ社製）、Ａｍｂｅｒｏｌ ＳＴ １３７Ｘ（Ｒｏｈｍ＆Ｈａａｓ社製）、スミライトレジン（登録商標）ＰＲ－２２１９３（住友デュレズ（株）社製）、Ｓｙｍｐｈｏｒｍ－Ｃ－１００（Ａｎｃｈｏｒ Ｃｈｅｍ．社製）、Ｓｙｍｐｈｏｒｍ－Ｃ－１００１（Ａｎｃｈｏｒ Ｃｈｅｍ．社製）、タマノル（登録商標）５３１（荒川化学（株）社製）、Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ ＳＰ１０５９（Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ Ｃｈｅｍ．社製）、Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ ＳＰ１０４５（ＳｃｈｅｎｅｃｔａｄｙＣｈｅｍ．社製）、ＣＲＲ－０８０３（Ｕ．Ｃ．Ｃ社製）、Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ ＳＰ１０５５Ｆ（Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ Ｃｈｅｍ．社製、臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂）、Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ ＳＰ１０５６（Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ Ｃｈｅｍ．社製）、ＣＲＭ－０８０３（昭和ユニオン合成（株）社製）、Ｖｕｌｋａｄｕｒ Ａ（Ｂａｙｅｒ社製）が挙げられる。その中でも、ハロゲン化フェノール樹脂系架橋剤が好ましく、タッキロール（登録商標）２５０－Ｉ、タッキロール（登録商標）２５０－ＩＩＩ、Ｓｃｈｅｎｅｃｔａｄｙ ＳＰ１０５５Ｆなどの臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂がより好ましく使用できる。

[0057] また、熱可塑性加硫ゴムのフェノール樹脂による架橋の具体的な例としては、米国特許第４，３１１，６２８号、米国特許第２，９７２，６００号及

び米国特許第３，２８７，４４０号に記載され、これらの技術も本発明で用いることができる。

[0058] 米国特許第４,３１１,６２８号には、フェノール系硬化性樹脂(phenolic curing resin)及び加硫活性剤(cure activator)からなるフェノール系加硫剤系(phenolic curative system)が開示されている。該系の基本成分は、アルカリ媒体中における置換フェノール（例えば、ハロゲン置換フェノール、C_1－C_2アルキル置換フェノール）又は非置換フェノールとアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドとの縮合によるか、あるいは二官能性フェノールジアルコール類（好ましくは、パラ位がC_5－C_{10}アルキル基で置換されたジメチロールフェノール類）の縮合により製造されるフェノール樹脂系架橋剤である。アルキル置換フェノール樹脂系架橋剤のハロゲン化により製造されるハロゲン化されたアルキル置換フェノール樹脂系架橋剤が、特に適している。メチロールフェノール硬化性樹脂、ハロゲン供与体及び金属化合物からなるフェノール樹脂系架橋剤が特に推奨でき、その詳細は米国特許第３,２８７,４４０号及び同第３,７０９,８４０号各明細書に記載されている。非ハロゲン化フェノール樹脂系架橋剤は、ハロゲン供与体と同時に、好ましくはハロゲン化水素スカベンジャーとともに使用される。通常、ハロゲン化フェノール樹脂系架橋剤、好ましくは、２～１０質量%の臭素を含有している臭素化フェノール樹脂系架橋剤はハロゲン供与体を必要としないが、例えば酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、二酸化ケイ素及び酸化亜鉛、好ましくは酸化亜鉛のような金属酸化物のごときハロゲン化水素スカベンジャーと同時に使用される。これら酸化亜鉛などのハロゲン化水素スカベンジャーは、フェノール樹脂系架橋剤１００質量部に対して、通常１～２０質量部用いられる。このようなスカベンジャーの存在はフェノール系樹脂系架橋剤の架橋作用を促進するが、フェノール樹脂系架橋剤で容易に加硫されないゴムの場合には、ハロゲン供与体及び酸化亜鉛を共用することが望ましい。ハロゲン化フェノール系硬化性樹脂の製法及び酸化亜鉛を使用する加硫剤系におけるこれらの利用は米国特許第２,９７２,６００号及び同第

３,０９３,６１３号各明細書に記載されており、その開示は前記米国特許第３,２８７,４４０号及び同第３,７０９,８４０号明細書の開示とともに参考として本明細書にとり入れるものとする。適当なハロゲン供与体の例としては、例えば、塩化第一錫、塩化第二鉄、又は塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン及びポリクロロブタジエン（ネオプレンゴム）のようなハロゲン供与性重合体が挙げられる。本明細書で使用されている「加硫促進剤」なる用語はフェノール系樹脂系架橋剤の架橋効率を実質上増加させるあらゆる物質を意味し、そして金属酸化物及びハロゲン供与体を包含し、これらは単独で、又は組み合わせて使用される。フェノール系加硫剤系のより詳細に関しては、「Vulcanization and Vulcanizing Agents」(W. Hoffman, Palmerton Publishing Company)を参照されたい。適当なフェノール系樹脂系架橋剤及び臭素化フェノール系樹脂系架橋剤は商業的に入手することができ、例えばかかる架橋剤はSchenectady Chemicals, Inc.から商品名「ＳＰ－１０４５」、「ＣＲＪ－３５２」、「ＳＰ－１０５５Ｆ」及び「ＳＰ－１０５６」として購入されうる。同様の作用上等価のフェノール系樹脂系架橋剤は、また他の供給者から得ることができる。

[0059] フェノール系樹脂系架橋剤は、分解物の発生が少ないため、フォギング防止の観点から好適な加硫剤である。フェノール系樹脂系架橋剤は、ゴムの本質的に完全な加硫を達成させるに充分な量で使用される。

[0060] フェノール樹脂系架橋剤は、エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００質量部に対して、通常０．１～２０質量部、好ましくは１～１０質量部となるような量で用いられる。フェノール樹脂系架橋剤の配合量を前記範囲にすることにより、成形性に優れる組成物が得られ、また、得られる成形体は、高強度であって、優れた耐油性を有し、十分な耐熱性及び機械物性を有する。

[0061] 本発明においては、フェノール樹脂系架橋剤による動的架橋に際し、硫黄、ｐ－キノンジオキシム、ｐ,ｐ’－ジベンゾイルキノンジオキシム、Ｎ－メチル－Ｎ－4－ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジ

ン、トリメチロールプロパン－Ｎ,Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどの多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートなどの多官能性ビニルモノマー等の助剤を配合することができる。

[0062] 前記助剤を用いることにより、均一かつ穏やかな架橋反応が期待できる。前記助剤としては、ジビニルベンゼンが好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、熱可塑性エラストマー組成物に主成分として含まれる結晶性オレフィン系重合体及びエチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムとの相溶性が良好であり、かつ、フェノール樹脂系架橋剤を可溶化する作用を有し、フェノール樹脂系架橋剤の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

[0063] 前記助剤は、エチレン・α－オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム１００質量部に対して、通常２質量部以下、好ましくは０．３～１質量部となるような量で用いられる。

[0064] また、フェノール樹脂系架橋剤の分解を促進するために、分散促進剤を用いてもよい。分解促進剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、２，４，６－トリ（ジメチルアミノ）フェノールなどの三級アミン；アルミニウム、コバルト、バナジウム、銅、カルシウム、ジルコニウム、マンガン、マグネシウム、鉛、水銀等、ナフテン酸と種々の金属（例えば、Ｐｂ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃａ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｚｎ、希土類）とのナフテン酸塩等が挙げられる。

[0065] 前記のような架橋助剤又は多官能性ビニルモノマーは、前記の被架橋処理物全体１００質量部に対して、０．０１～５質量部、特に０．０５～３質量部の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤又は多官能性ビニルモノマーの配

合割合が５質量部を超えると、有機ペルオキシドの配合量が多い場合には、架橋反応が速く進行し過ぎるため、得られる熱可塑性エラストマーは、流動性に劣り、一方、有機ペルオキシドの配合量が少ない場合には、架橋助剤及び多官能性ビニルモノマーが、熱可塑性エラストマー中に未反応のモノマーとして残存し、熱可塑性エラストマーは、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じたりする。したがって、架橋助剤及び多官能性ビニルモノマーは、過剰に配合すべきではない。

[0066] 前記の「動的に熱処理する」とは、前記のような各成分を融解状態で混練することをいう。混練装置としては、従来公知の混練装置、例えば開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等が用いられる。これらのうちでは、非開放型の混練装置が好ましく、混練は、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。

[0067] また、混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が１分未満となる温度で行うのが望ましい。混練温度は、通常１５０～２８０℃、好ましくは１７０～２７０℃であり、混練時間は、通常０．５～２０分間、好ましくは１～１０分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度として通常、１０～５０，０００ｓｅｃ$^{-1}$、好ましくは１００～１０，０００ｓｅｃ$^{-1}$の範囲内で決定される。

[0068] なお、完全に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーは、前記（１）、（２）のオレフィン系熱可塑性エラストマーの調製方法に準じて有機ペルオキシドの使用量、混練時間等の条件を変えることによって調製することができる。

[0069] 本発明に用いるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、ＪＩＳ　Ｋ６２５３に準拠するタイプＡ硬度（瞬間値）が６０以上であることが好ましい。前記タイプＡ硬度（瞬間値）は、通常１～９８、好ましくは６０～９８、更に好ましくは７０～９８、特に好ましくは８０～９８である。

[0070] 本発明に用いるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、２３０℃、荷重２

．１６ｋｇで測定したメルトフローレート（ＭＦＲ：ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８，２３０℃、荷重２．１６ｋｇ）が通常０．１～１００ｇ／１０分、好ましくは１～１００ｇ／１０分の範囲内である。

[0071] ［熱可塑性エラストマー組成物］

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、プロピレン系重合体（Ａ）３０～６０質量部と、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）３２～６５質量部と、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）１～２０質量部（成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計量は１００質量部である）を含み、好ましくは、プロピレン系重合体（Ａ）３２～６０質量部と、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）３２～６０質量部と、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）１～１５質量部（成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計量は１００質量部である）を含み、更に好ましくは、プロピレン系重合体（Ａ）３５～６０質量部と、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）３４～５８質量部と、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）１～１２質量部（成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計量は１００質量部である）を含む。前記の割合で成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を配合することにより、低温引張伸びが良好な熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

[0072] プロピレン系重合体（Ａ）の前記割合が３０質量部未満であると、十分な剛性が得られず成形が困難になり、一方、６０質量部を超えると、剛性が高くなり過ぎ、十分な耐衝撃性や引張伸びを得られない。エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）の前記割合が３２質量部未満であると、剛性が高くなり過ぎ、十分な耐衝撃性や引張伸びを得られず、一方、６５質量部を超えると、十分な剛性が得られず成形が困難になる。架橋ゴム（Ｃ）の前記割合が１質量部未満であると、低温での十分な引張伸びを得られなくなり、一方、２０質量部を超えると、十分な剛性が得られず成形が困難になる。

[0073] 熱可塑性エラストマー組成物のゲル分率は、引張伸びの観点から、好ましくは０．５～１６．０質量％、更に好ましくは１．０～１２．０質量％である。

[0074] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成形品の剛性の観点から、ＩＳＯ７６１９に準拠するショアーＤ硬度（５秒後）が３２～５５であることが好ましい。

[0075] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、プロピレン系重合体（Ａ）、エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）及び少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）、必要に応じて、可塑剤、更にその他の成分を溶融混練後、造粒あるいは粉砕する方法を採用して製造することができる。

[0076] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、流動性調整の観点から、プロピレン系重合体（Ａ）の一部と、未架橋のゴム（Ｃ）と、有機ペルオキシドと、必要に応じて、その他の成分を含有する混合物を動的に熱処理して、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）を含むオレフィン系熱可塑性エラストマーを作成した後、残りのプロピレン系重合体（Ａ）と、必要に応じて、その他の成分を溶融混練後、造粒あるいは粉砕する方法により製造することが好ましい。

[0077] 混練装置としては、ミキシングロール及びインテンシブミキサー（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー）、一軸又は二軸押出機等を用いることができるが、非開放型の装置が好ましい。

[0078] ［熱可塑性エラストマー組成物の用途］

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、種々公知の成形方法、具体的には、例えば、押出成形、プレス成形、射出成形、カレンダー成形、中空成形棟の各種の成形方法により、熱可塑性エラストマー成形体とすることができる。更に、前記成形方法で得られたシートなど成形体を熱成形などで二次加工することができる。

[0079] 本発明の熱可塑性エラストマー成形体は特にその使用用途を限定されるものではないが、例えば、自動車用部品、土木・建材用品、電気・電子部品、衛生用品、フィルム・シートなど種々公知の用途に好適である。

[0080] ＜自動車部品＞

本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえる自動車部品としては、

自動車内装部品、自動車外装部品があり、例えば、ウェザーストリップ材、バンパーモール、サイドモール、エアスポイラー、デフレクター、マッドガード、エアダクトホース、ワイヤーハーネスグロメット、ラックアンドピニオンブーツ、サスペンションカバーブーツ、ガラスガイド、インナーベルトラインシール、コーナーモールディング、グラスエンキャプシュレーション、フードシール、グラスランチャンネル、セカンダリーシール、各種パッキン類、ホース、エアバッグカバー等を例示でき、中でも本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低温での破断伸びに優れるため、エアバッグカバー、エアスポイラー、デフレクター、マッドガード等の自動車部品が特に好ましい。

[0081] ＜土木・建材用品＞

本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえる土木・建材用品としては、例えば、地盤改良用シート、上水板、騒音防止等の土木資材や建材、土木・建築用各種ガスケット及びシート、止水材、目地材、建築用窓枠などを例示できる。

[0082] ＜電気・電子部品＞

本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえる電気・電子部品としては、例えば、電線被覆材、コネクター、キャップ、プラグ等の電気・電子部品などを例示できる。

[0083] ＜衛生用品＞

本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえる衛生用品としては、例えば生理用品、使い捨ておむつ、歯ブラシ用グリップ等の衛生用品などを例示できる。

[0084] ＜フィルム・シート＞

本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえるフィルム・シートとしては、例えば、輸液バッグ、医療容器、自動車内外装材、飲料ボトル、衣装ケース、食品包材、食品容器、レトルト容器、パイプ、透明基盤、シーラントなどを例示できる。

[0085] ＜その他＞

本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえるその他用途としては、例えば、靴底、サンダル等の履物、水泳用フィン、水中メガネ、ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ等のレジャー用品、ガスケット、防水布、ベルト、ガーデンホース、階段用滑り止めテープ、物流用パレットの滑り止めテープなどを例示できる。

[0086] 本発明の熱可塑性エラストマー成形体の使用しえる用途として、前記用途に限らず、種々の用途に使用しえる。

[0087] 本明細書は、本願の優先権の基礎である特願２０１９－０２１１９２の明細書に記載される内容を包含する。

実施例

[0088] 次に本発明について実施例を示して更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0089] 以下において実施した物性の測定方法及び評価方法は次のとおりである。

[0090] （１）引張強度試験

ＪＩＳ　Ｋ６２５１に準拠して、射出成形にて試験片（ＪＩＳ　３号ダンベル、厚み２ｍｍ）を作成し、引張強さ（ＴＢ）（単位：ＭＰａ）と破断伸び（ＥＢ）（単位：％）を２３℃又は－３５℃の雰囲気下にて引張速度５００ｍｍ／分にて測定した。

[0091] （２）ショアーＤ硬度

ＩＳＯ７６１９に準拠して、厚さ３ｍｍの射出成形角板を用い、厚み６ｍｍ（厚み３ｍｍ片の２枚重ね）の積層されたシートを用いてショアーＤ硬度計により測定した。ショアーＤ硬度については、測定５秒後の値を求めた。

[0092] （３）メルトフローレート（ＭＦＲ）

ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠し、２３０℃又は１９０℃、２．１６ｋｇ荷重で測定した。

[0093] （４）ゲル分率

試料として熱可塑性エラストマー組成物のペレットを約１００ｍｇ秤量し

、３２５メッシュのスクリーンに包んで、密閉容器中にてこのペレットに対して充分な量である３０ｍｌのｐ－キシレンに、１４０℃で３時間浸漬した。次に、この試料を濾紙上に取り出し、８０℃にて２時間以上恒量になるまで乾燥した。ゲル分率は、次式で表わされる。

ゲル分率［重量％］

＝〔ｐ－キシレン浸漬後の試料乾燥重量／ｐ－キシレン浸漬前の試料重量〕×１００

[0094] （５）プロピレン系重合体の室温ｎ－デカン可溶部の極限粘度［η］

まず、試料を５ｇ精秤し、１，０００ｍｌのナス型フラスコに入れ、更にＢＨＴ（ジブチルヒドロキシトルエン、フェノール系酸化防止剤）１ｇを添加した後、回転子及びｎ－デカン７００ｍｌを投入した。

[0095] 次いで、ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、１３５℃のオイルバスでフラスコを１２０分間加熱して、試料をｎ－デカンに溶解させた。

[0096] 次に、１，０００ｍｌのビーカーにフラスコの内容物を注いだ後、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温（２５℃）になるまで放冷（８時間以上）した後、析出物を金網でろ取した。

[0097] 得られたろ液を、更に、ろ紙でろ過した後、３，０００ｍｌのビーカーに収容されたメタノール２，０００ｍｌ中に注ぎ、この液を、室温（２５℃）下、スターラーで攪拌しながら、２時間以上放置した。

[0098] 次に、得られた析出物を金網でろ取した後、５時間以上風乾後、真空乾燥機にて１００℃で２４０～２７０分間乾燥し、２５℃におけるｎ－デカン可溶部を回収した。

[0099] 回収サンプル約２０ｍｇをデカリン１５ｍｌに溶解し、１３５℃のオイルバス中で比粘度ηｓｐを測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を５ｍｌ追加して希釈後、同様にして比粘度ηｓｐを測定した。この希釈操作を更に２回繰り返し、濃度（Ｃ）を０に外挿した時のηｓｐ／Ｃの値を極限粘度（［η］：〔ｄｌ／ｇ〕）として求めた。

［η］＝ｌｉｍ（ηｓｐ／Ｃ）　（Ｃ→０）

[0100] （６）融点（Ｔｍ）

示差走査熱量分析（ＤＳＣ）により測定した。この測定は、例えば次のようにして行われる。

[0101] 試料５ｍｇ程度を専用アルミパンに詰め、（株）パーキンエルマー社製Ｄｉａｍｏｎｄ　ＤＳＣを用い、３０℃から２００℃までを３２０℃／分で昇温し、２３０℃で１０分間保持したのち、２３０℃から３０℃までを１０℃／分で降温し、３０℃で更に１分間保持し、次いで１０℃／分で昇温する際の吸熱曲線より融点を求める。なお、ＤＳＣ測定時に、複数のピークが検出される場合は、最も高温側で検出されるピーク温度を融点（Ｔｍ）と定義する。なお、「融点が観測されない」とは融解熱量（ΔＨ）が１Ｊ／ｇ未満であることを意味する。

[0102] ［実施例１～３及び比較例１～３］

＜使用材料＞

（Ａ）プロピレン系重合体としては、以下のものを使用した。

・ブロックポリプロピレン（ＰＰ－１）

本製品は、市販品であり、メルトフローレート４３ｇ／１０分（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）、密度（ＡＳＴＭ　Ｄ１５０５）０．９１ｇ／ｃｍ^3、曲げ初期弾性率（ＡＳＴＭ　Ｄ７９０）１２００ＭＰａのブロックポリプロピレンである。なお、室温ｎ－デカン可溶部の１３５℃デカリン中で測定した極限粘度［η］は３．３（ｄｌ／ｇ）であった。

[0103] （Ｂ）エチレン・α－オレフィン共重合体としては以下のものを使用した。

・（Ｂ－１）エチレン・１－ブテン共重合体

本製品は、市販品であり、エチレンと１－ブテンからなり、エチレン含量６９質量％、メルトフローレート（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．５ｇ／１０分であり、ＤＳＣにて融点ピークが実質的に観測されない共重合体である。

・（Ｂ－２）エチレン・１－オクテン共重合体

本製品は、市販品であり、エチレンと１－オクテンからなり、エチレン含量５５質量%、メルトフローレート（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．５ｇ／１０分であり、ＤＳＣでの融点が５５℃である共重合体である。

[0104] （Ｃ）ゴムとしては以下のものを使用した。

・油展エチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体ゴム（Ｃ－１）

[0105] 本製品は、市販品であり、エチレン単位含量７８モル%、ヨウ素価１３ｇ／１００ｇ、１３５℃のデカリン中で測定した極限粘度［η］３．４ｄｌ／ｇであり、ゴム１００質量部に対して、可塑剤（ダイアナプロセスオイルＰＷ－３８０、出光興産製）を４０質量部配合した油展ゴムである。

[0106] （製造例）

熱可塑性エラストマー（α－１）

油展エチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体ゴム（Ｃ－１）５０質量部と、ブロックポリプロピレン（ＰＰ－１）５０質量部と、架橋剤として有機ペルオキシド（パーヘキサ２５Ｂ、日本油脂（株）製）０．３質量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン０．３質量部と、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０、ＢＡＳＦ（株）製）０．１質量部とをヘンシェルミキサーで充分に混合し、下記条件下で押出混練した。

[0107] （混練条件）

押出機：品番　ＫＴＸ－４６、神戸製鋼（株）製

シリンダー温度：Ｃ１～Ｃ２　１２０℃、Ｃ３～Ｃ４　１４０℃、Ｃ５～Ｃ１４　２００℃

ダイス温度：２００℃

スクリュー回転数：４００ｒｐｍ

押出量：８０ｋｇ／ｈ

[0108] 前記工程により得られた、部分的又は完全に架橋された熱可塑性エラスト

マー（α－１）のメルトフローレート（２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）は２５ｇ／１０分、デュロメータ硬度Ｄは３９であった。

[0109]（混練及び評価）

各材料を表１に記載した量で、それぞれ秤量し、各材料の混合物１００質量部に対して、耐熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤（イルガノックス１０１０、ＢＡＳＦ（株）製）０．１質量部と、耐候安定剤としてジアゾ系耐候安定剤（チヌビン３２６、ＢＡＳＦ（株）製）０．１質量部とをヘンシェルミキサーで充分に混合し、下記条件下で押出混練し熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

[0110]（混練条件）

押出機：品番　ＫＴＸ－４６、神戸製鋼（株）製

シリンダー温度：Ｃ１～Ｃ２　１２０℃、Ｃ３～Ｃ４　１４０℃、Ｃ５～Ｃ１４　２００℃

ダイス温度：２００℃

スクリュー回転数：４００ｒｐｍ

押出量：８０ｋｇ／ｈ

[0111]　得られた熱可塑性エラストマー組成物を上述した方法にしたがって評価した。結果を表１に示す。

[0112]

[表1]

	原材料名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
プロピレン系重合体(A)	(A−1)PP−1	50.0	40.0	30.0	55.0	20.0	48.0
エチレン・α−オレフィン共重合体(B)	(B−1)エチレン・1−ブテン共重合体	20.0	30.0	40.0	15.0	50.0	52.0
エチレン・α−オレフィン共重合体(B)	(B−2)エチレン・1−オクテン共重合体	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0.0
熱可塑性エラストマー(α)	(α−1)熱可塑性エラストマー	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0.0
熱可塑性エラストマー(α)	(α−2)熱可塑性エラストマー						
熱可塑性エラストマー(α)	(α−3)熱可塑性エラストマー						

(A)、(B)、(C)の合計を100とした時の組成

プロピレン系重合体(A)	(A−1)PP−1	58.8	48.6	38.4	64.0	28.2	48.0
エチレン・α−オレフィン共重合体(B)	(B)エチレン・α−オレフィン共重合体の合計	35.8	46.0	56.2	30.6	66.4	52.0
架橋ゴム(C)	(C−1)架橋ゴム	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	0.0

評価項目		1	2	3	1	2	3
引張試験(23℃)	引張強さ [Mpa]	13.0	11.0	9.0	13.0	7.0	8.0
	破断伸び [%]	400	450	400	400	500	200
引張試験(-35℃)	引張強さ [Mpa]	27.0	23.0	19.0	27.0	16.0	23.0
	破断伸び [%]	100	130	300	60	300	50
硬度 (Shore-D)		43	40	35	48	30	40
MFR (230℃、2.16kg)		10	6	3	15	2	6
ゲル分率 [%]		4.4	4.3	4.4	4.4	4.5	0

[0113] 表1に示す結果から、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、低温での破断伸びに優れたものであることがわかる。

[0114] 本明細書中で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書中にとり入れるものとする。

請求の範囲

[請求項1] プロピレン系重合体（Ａ）３０～６０質量部と、エチレンと炭素数４～２０のα－オレフィンからなるエチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）３２～６５質量部と、少なくとも一部が架橋されたゴム（Ｃ）１～２０質量部（成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計量は１００質量部である）を含む熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項2] プロピレン系重合体（Ａ）中の室温ｎ－デカンに可溶な部分で、１３５℃のデカリン中で測定した極限粘度［η］が０．５～４．０ｄｌ／ｇである請求項１記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項3] 熱可塑性エラストマー組成物のゲル分率が０．５～１６．０質量％である請求項１又は２記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項4] エチレン・α－オレフィン共重合体（Ｂ）がエチレン・ブテン共重合体及びエチレン・オクテン共重合体を含む請求項１～３のいずれか１項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形して得られる熱可塑性エラストマー成形体。

[請求項6] 請求項５記載の熱可塑性エラストマー成形体を含む自動車部品。

[請求項7] エアバッグカバーである請求項６記載の自動車部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/003867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08L15/00(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, B60R21/215(2011.01)i, B60R21/235(2006.01)i
FI: C08L23/10, C08L23/08, C08L15/00, B60R21/215, B60R21/235
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C08L15/00, C08L23/08, C08L23/10, B60R21/215, B60R21/235

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-282992 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 October 2006, claims 1-11, paragraph [0022], examples 1, 2, paragraphs [0048]-[0053], table 1, claims 1-11, paragraph [0022], examples 1, 2, paragraphs [0048]-[0053], table 1	1, 3-7 2
X	JP 2000-272453 A (CHISSO CORP.) 03 October 2000, claim 1, comparative example 1, paragraphs [0041]-[0055], table 2	1, 2, 4-7
X Y	JP 2018-141092 A (MCPP INNOVATION LLC) 13 September 2018, claims 1-9, examples 8, 9, paragraphs [0080]-[0091], table 1, claims 1-9, examples 8, 9, paragraphs [0080]-[0091], table 1	1, 4-7 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26.03.2020	07.04.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/003867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-264755 A (TOYODA GOSEI CO., LTD.) 06 October 1998, claims 1-3, example 5, paragraphs [0038], [0039], table 1, claims 1-3, example 5, paragraphs [0038], [0039], table 1	1, 3, 5-7 2
X	JP 2010-24357 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 04 February 2010, claims 1, 7, comparative example 3, paragraphs [0090]-[0093], [0102], [0103], tables 1, 2	1, 3, 5, 6
Y	JP 2008-45038 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 28 February 2008, claims 1-3, paragraph [0014], examples	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/003867

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-282992 A	19.10.2006	US 2006/0199909 A1 claims 1-11, paragraph [0026], examples 1, 2, paragraphs [0054]-[0066], table 1 CN 1831040 A	
JP 2000-272453 A	03.10.2000	(Family: none)	
JP 2018-141092 A	13.09.2018	(Family: none)	
JP 10-264755 A	06.10.1998	(Family: none)	
JP 2010-24357 A	04.02.2010	(Family: none)	
JP 2008-45038 A	28.02.2008	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/003867

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 15/00(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 23/10(2006.01)i; B60R 21/215(2011.01)i; B60R 21/235(2006.01)i
FI: C08L23/10; C08L23/08; C08L15/00; B60R21/215; B60R21/235

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L15/00; C08L23/08; C08L23/10; B60R21/215; B60R21/235

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2006-282992 A (住友化学株式会社) 19.10.2006 (2006-10-19) 請求項1-11,[0022],実施例1,2,[0048]-[0053],表1	1,3-7
Y	請求項1-11,[0022],実施例1,2,[0048]-[0053],表1	2
X	JP 2000-272453 A (チッソ株式会社) 03.10.2000 (2000-10-03) 請求項1,比較例1,[0041]-[0055],表2	1,2,4-7
X	JP 2018-141092 A (ＭＣＰＰイノベーション合同会社) 13.09.2018 (2018-09-13) 請求項1-9,実施例8,9,[0080]-[0091],表1	1,4-7
Y	請求項1-9,実施例8,9,[0080]-[0091],表1	2
X	JP 10-264755 A (豊田合成株式会社) 06.10.1998 (1998-10-06) 請求項1-3,実施例5,[0038]-[0039],表1	1,3,5-7
Y	請求項1-3,実施例5,[0038]-[0039],表1	2
X	JP 2010-24357 A (三井化学株式会社) 04.02.2010 (2010-02-04) 請求項1,7,比較例3,[0090]-[0093],[0102]-[0103],表1,2	1,3,5,6

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.03.2020	07.04.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

今井　督 4J 5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/003867

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2008-45038 A (住友化学株式会社) 28.02.2008 (2008-02-28) 請求項1-3,[0014],[実施例]	2

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/003867

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-282992 A	19.10.2006	US 2006/0199909 A1 請求項1-11,[0026],実施例1,2,[0054]-[0066],表1 CN 1831040 A	
JP 2000-272453 A	03.10.2000	（ファミリーなし）	
JP 2018-141092 A	13.09.2018	（ファミリーなし）	
JP 10-264755 A	06.10.1998	（ファミリーなし）	
JP 2010-24357 A	04.02.2010	（ファミリーなし）	
JP 2008-45038 A	28.02.2008	（ファミリーなし）	