

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109486.2

[51] Int. Cl.

C08F 8/44 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 25/04 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317310C

[22] 申请日 2003.12.24

[21] 申请号 200380109486.2

[30] 优先权

[32] 2002.12.27 [33] JP [31] 379677/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/016630 2003.12.24

[87] 国际公布 WO2004/060937 日 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.3

[73] 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 鼎健太郎 早川俊之 田中实
森川明彦

[56] 参考文献

JP 4-296338 A 1992.10.20

US 4587304 A 1986.5.6

CN 1248981 A 2000.3.29

CN 1366537 A 2002.8.28

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

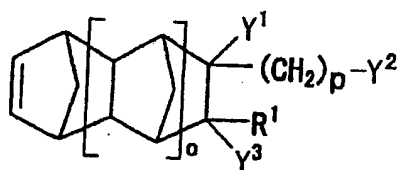
烯烃类热塑性弹性体片材及其制造方法和层
合体

[57] 摘要

本发明公开了具有与原有的烯烃类热塑性弹性体片材相同的橡胶弹性、柔软性及成型加工性，且机械性能良好，特别是耐擦伤性优异的烯烃类热塑性弹性体片材及其制造方法和具有由该片材形成的表层的层合体。本发明的烯烃类热塑性弹性体片材是由烯烃类无规共聚物和含有用于使该烯烃类无规共聚物进行交联的金属离子的弹性体材料所组成的，其中的烯烃类无规共聚物是由乙烯、碳原子数为 3~10 的 α -烯烃、带有官能团的不饱和单体及根据需要使用的非共轭二烯烃进行共聚而形成的。

1、烯烃类热塑性弹性体片材，其特征在于，它是由含有烯烃类无规共聚物和用于使该烯烃类无规共聚物进行交联的金属离子的弹性体材料所组成的，其中的烯烃类无规共聚物是由乙烯、碳原子数为 3~10 的 α -烯烃、带有官能团的不饱和单体及根据需要使用的非共轭二烯烃进行共聚而形成的，所述带有官能团的不饱和单体是下述通式(1)所示的官能性环状化合物，

通式(1)



通式(1)中， R^1 表示氢原子或碳原子数为 1~10 的烷基， Y^1 、 Y^2 及 Y^3 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1~10 的烷基或-COOH， Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中的至少一个为-COOH，另外，在 Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中的两个以上为-COOH的情况下，它们之间可以互相连接而形成酸酐(-CO-(O)-CO-)， o 为 0~2 的整数， p 为 0~5 的整数。

2、权利要求 1 所述的烯烃类热塑性弹性体片材，其特征在于，弹性体材料还含有选自热塑性树脂、热塑性弹性体及橡胶的高分子化合物，和/或软化剂。

3、权利要求 1 或 2 所述的烯烃类热塑性弹性体片材，其特征在于其厚度为 10 μm ~2cm。

4、烯烃类热塑性弹性体片材的制造方法，其特征在于通过挤出成型法、压延成型法、溶剂浇注法、注射成型法、真空成型法、粉末中空模塑法或热压法对权利要求 1 或 2 所述的烯烃类热塑性弹性体材料进行成型。

5、层合体，其特征在于，具有由权利要求 1~3 任一项所述的烯

烃类热塑性弹性体片材形成的表层。

6、权利要求5所述的层合体，其特征在于，下层由选自橡胶、塑料、热塑性弹性体、玻璃、金属、布及木材的材料形成。

烯烃类热塑性弹性体片材及其制造方法和层合体

技术领域

本发明涉及烯烃类热塑性弹性体片材及其制造方法和具有由该片材形成的表层的层合体，更具体而言，是涉及在橡胶弹性、柔软性、机械物性、耐擦伤性、成型加工性方面表现优异的烯烃类热塑性弹性体片材及其制造方法和层合体。

背景技术

由于烯烃类热塑性弹性体片材具有以下优点，即其属于优异的耐热性、耐候性及耐寒性的材料、可以通过与热塑性树脂相同的方法进行成型、可以进行回收和比较便宜等，因而作为以下材料的替代片材引起了人们的关注：例如作为汽车用内装饰表皮材料而得到广泛使用的聚氯乙烯片材和在各种领域中使用的硫化橡胶片材。

作为烯烃类热塑性弹性体材料，已知的是由烯烃类树脂和烯烃类共聚物橡胶进行混合而形成的材料、通过交联剂使烯烃类树脂和烯烃类共聚物橡胶进行部分交联所形成的材料等（参见，例如下述现有文献1）。

但是，原有的烯烃类热塑性弹性体片材存在着以下的问题，即由于耐表面擦伤性（耐擦伤性）低，作为例如内部面板、控制箱等必须具有耐擦伤性的汽车用内装饰表皮材料是不适合的。

现有文献 1：特开 2000-26668 号公报

发明内容

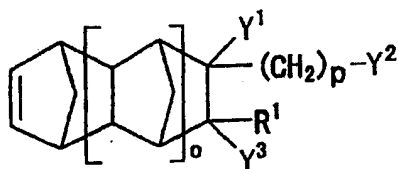
本发明是基于以上的情况而做出的，其目的是提供具有与原有的烯烃类热塑性弹性体片材相同的橡胶弹性、柔软性及成型加工性，且机械性能良好，特别是耐擦伤性优异的烯烃类热塑性弹性体片材及其

制造方法和具有由该片材形成的表层的层合体。

本发明的烯烃类热塑性弹性体片材的特征在于，它是由含有烯烃类无规共聚物和用于使该烯烃类无规共聚物进行交联的金属离子的弹性体材料所组成的，其中的烯烃类无规共聚物是由乙烯、碳原子数为3-10的 α -烯烃、带有官能团的不饱和单体及根据需要使用的非共轭二烯烃进行共聚而形成的。

在本发明的烯烃类热塑性弹性体片材中，上述带有官能团的不饱和单体优选为下述通式(1)所示的官能性环状化合物。

通式(1)



[通式(1)中，R¹表示氢原子或碳原子数为1~10的烃基，Y¹、Y²及Y³各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~10的烃基或-COOH，Y¹、Y²及Y³中的至少一个为-COOH，另外，在Y¹、Y²及Y³中的两个以上为-COOH的情况下，它们之间可以互相连接而形成酸酐(-CO-(O)-CO-)。o为0~2的整数，p为0~5的整数。]

另外，在本发明的烯烃类热塑性弹性体片材中，上述弹性体材料可进一步含有选自热塑性树脂、热塑性弹性体及橡胶的高分子化合物，和/或软化剂。

另外，优选其厚度为10 μ m~2cm。

作为本发明的烯烃类热塑性弹性体片材的制造方法，其特征是，通过挤出法、压延成型法、溶剂浇注法、注射成型法、真空成型法、粉末中空模塑法或热压法对上述弹性体材料进行成型。

本发明的层合体的特征在于具有由上述烯烃类热塑性弹性体片材形成的表层。

在本发明的层合体中，优选下层由选自橡胶、塑料、热塑性弹性

体、玻璃、金属、布及木材的材料形成。

发明效果

本发明的烯烃类热塑性弹性体片材是具有与原有的烯烃类热塑性弹性体片材相同的橡胶弹性、柔软性及成型加工性，且机械性能良好，特别是耐擦伤性优异的材料，可以通过注射成型、挤出成型、吹塑成型、压制成型、真空成型、粉末中空模塑、层压成型、压延成型等熔融成型法或溶剂浇注法方便地获得。

另外，由于本发明的烯烃类热塑性弹性体片材与其它材料的粘结性良好，因此可以容易地与由其它材料形成的下层的表面进行整体层合而形成层合体。

因此，本发明的烯烃类热塑性弹性体片材及具有由该片材形成的表层的层合体可以广泛地应用于以下这些方面：使用了原有的烯烃类热塑性弹性体的汽车保险杠、外用模塑件、窗户密封用衬垫、门密封用衬垫、衣箱密封用衬垫、上桁梁、徽章、内部面板、门贴脸、控制箱等的内外装饰表皮材料、挡风条等、必需具有耐擦伤性的皮衬、飞机/船舶用的密封材料及内外装饰表皮材料等、土木建筑用的密封材料、内外装饰表皮材料或防水片材等、常规机械/装置用的密封材料等、弱电部件的包装、表皮或外壳等、信息设备用轴辊、清理铲、电子部件用膜、半导体及液晶显示装置等平板显示器（FPD）制造工艺中的保护膜、密封材料、相片等的图像保护膜、建材用装饰膜、医疗用机器部件、电线、日常用品、体育用品等常用制品。

另外，根据本发明的制造方法，可以有利地制备上述烯烃类热塑性弹性体片材。

实施发明的最佳方式

以下，对本发明的实施方式进行详细说明。

本发明的烯烃类热塑性弹性体片材是由含有烯烃类无规共聚物（以下称为“含有特定官能团的共聚物”）和用于使该含有特定官能团

的共聚物进行交联的金属离子的弹性体材料所组成的，其中的烯烃类无规共聚物是至少由乙烯、碳原子数为 3~10 的 α -烯烃及带有官能团的化合物进行共聚而形成的。

在本发明中，所谓“片材”的用语除了通常所称作“片材”的材料外，还包含其它的称为“膜”的材料。

[含有特定官能团的共聚物]

在构成本发明的烯烃类热塑性弹性体片材的、含有特定官能团的共聚物中，使用乙烯作为必需的单体成分。

乙烯的使用比例优选为全部单体成分的 35~94.99 摩尔%，更优选为 40~89.99 摩尔%，特别优选为 45~84.99 摩尔%。

在乙烯的使用比例不足 35 摩尔%的情况下，有时难以与下述的官能性环状化合物进行共聚。另一方面，在乙烯的使用比例超过 94.99 摩尔%的情况下，有时难以获得作为热塑性弹性体片材的必要的橡胶弹性。

另外，在含有特定官能团的共聚物中，使用碳原子数为 3~10 的 α -烯烃（以下称为“特定的 α -烯烃”）作为必需的单体。通过使用碳原子数为 10 以下的 α -烯烃，可以使得该 α -烯烃与除其以外的单体的共聚性变得良好。

作为特定的 α -烯烃的具体例子，可以列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-戊烯-1、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯等。其中，丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯是优选的，丙烯、1-丁烯是更为优选的。

这些化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。

特定的 α -烯烃的使用比例优选为全部单体成分的 5~50 摩尔%，更优选为 10~45 摩尔%，特别优选为 15~40 摩尔%。

在特定的 α -烯烃的使用比例不足 5 摩尔%的情况下，有时难以获得作为热塑性弹性体片材必要的橡胶弹性。另一方面，在特定的 α -烯烃的使用比例超过 50 摩尔%的情况下，有时获得的热塑性弹性体片材耐久性差。

还有，在含有特定官能团的共聚物中，使用带有可与金属离子进

行交联的官能团的不饱和单体(以下称为“含有官能团的不饱和单体”)作为必需的单体成分。该含有官能团的不饱和单体优选带有羧基、羟基、环氧基或磺酸基作为官能团。

作为这种含有官能团的不饱和单体,优选使用上述通式(1)所示的官能性环状化合物(以下称为“特定官能性环状化合物”)。

在表示特定官能性环状化合物的通式(1)中, R^1 表示氢原子或碳原子数为1~10的烃基, Y^1 、 Y^2 及 Y^3 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~10的烃基或 $-COOH$, Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中的至少一个为 $-COOH$,另外,在 Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中的两个以上为 $-COOH$ 的情况下,它们之间可以互相连接而形成酸酐($-CO-(O)-CO-$)。

此处,作为碳原子数为1~10的烃基的具体例子,可以列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基。

另外,重复数 o 为0~2的整数。在该重复数 o 为3以上的情况下,有时该环状化合物与其它单体的共聚变得困难。另外,重复数 p 为0~5的整数。

这种特定官能性环状化合物可以通过Diels-Alder反应使环戊二烯和含有官能团的不饱和化合物进行缩合来制备。

作为特定官能性环状化合物的具体例子,可以列举5,6-二甲基-5,6-二羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯、5,6-二乙基-5,6-二羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯、5,6-二甲基-5,6-双(羧甲基)-双环[2.2.1]-2-庚烯、5,6-二乙基-5,6-双(羧甲基)-双环[2.2.1]-2-庚烯、5-甲基-5-羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯、5-乙基-5-羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯、5-羧基-5-羧甲基-双环[2.2.1]-2-庚烯、5-甲基-5-羧甲基-双环[2.2.1]-2-庚烯、5-乙基-5-羧甲基-双环[2.2.1]-2-庚烯、8,9-二甲基-8,9-二羧基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8,9-二乙基-8,9-二羧基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基-8-羧基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-乙基-8-羧基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯等。

含有官能团的不饱和单体的使用比例优选为全部单体成分的

0.01~5 摩尔%，更优选为 0.01~4 摩尔%。

在含有官能团的不饱和单体的使用比例不足 0.01 摩尔%的情况下，易于使所形成的烯烃类热塑性弹性体片材的交联密度变低、机械强度及耐擦伤性下降。另一方面，在含有官能团的不饱和单体的使用比例超过 5 摩尔%的情况下，可能会使所形成的烯烃类热塑性弹性体片材的交联密度过高、流动性下降，因此不理想。

在含有特定官能团的共聚物中，除了上述必需的单体成分之外，可以使用任意的单体成分—非共轭二烯。

作为该非共轭二烯的具体例子，可以列举 1,4-己二烯、1,6-己二烯和 1,5-己二烯等直链非环状二烯、5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、5,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、二氢月桂烯等支化链非环状二烯、四氢茚、甲基四氢茚、双环戊二烯、双环[2.2.1]-2,5-庚二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯等脂环式二烯等。这些化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。

另外，在上述非共轭二烯中，优选的化合物可以列举 1,4-己二烯、双环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等。

非共轭二烯的使用比例优选为全部单体成分的 0~10 摩尔%。在该非共轭二烯的使用比例超过 10 摩尔%的情况下，有时所形成的热塑性弹性体片材的耐久性会降低。

含有特定官能团的共聚物的重均分子量 M_w 通常为 1,000~3000,000，优选为 3,000~1000,000，更优选为 5,000~700,000，其中的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定并用聚苯乙烯进行换算的。

另外，含有特定官能团的共聚物在 230℃ 的温度和 10kg 的载荷条件下测定的熔体流动速率(MFR)优选为 0.01~100g/10min，更优选为 0.05~50g/10min。

另外，含有特定官能团的共聚物的玻璃化转变温度优选为 -90~50

℃，特别是-70~10℃。

另外，含有特定官能团的共聚物可以是在聚合时添加了软化剂的充油聚合物。

[金属离子]

本发明中使用的金属离子是通过与含有特定官能团的共聚物中的官能团形成离子键而在该含有特定官能团的共聚物的分子之间形成交联结构的成分。作为这种金属离子，可以列举锂、钾、钠、铝、镁、钙、钡、铈、锶、铷、钛、锌、铜、铁、锡、铅、锆等元素周期表第I~VIII族金属的离子。其中，钾、钠、铝、镁、钡、锌、铁、锆、钙、钛和铅的金属离子是优选的。

[其它成分]

在形成本发明的烯烃类热塑性片材的弹性体材料中，可以含有选自热塑性树脂、热塑性弹性体及橡胶的高分子化合物。

作为有关的高分子化合物没有特别的限制，可以使用各种高分子化合物，只要是含有特定官能团的共聚物以外的化合物，作为具体例子，可以列举离子交联聚合物、氨基丙烯酸酯聚合物、聚乙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯、乙烯-氯乙烯聚合物、乙烯-乙醇聚合物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯及其马来酸酐接枝聚合物、氯化聚丙烯、4-甲基戊烯-1树脂、聚苯乙烯、ABS树脂、ACS树脂、AS树脂、AES树脂、ASA树脂、MBS树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、乙醇树脂、乙烯基缩醛树脂、甲基丙烯酸甲酯树脂、氟树脂、聚醚树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺树脂、乙烯- α -烯烃共聚物橡胶及其马来酸酐接枝聚合物、乙烯- α -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶及其氢化物、苯乙烯-丁二烯橡胶氢化物的马来酸酐接枝聚合物、丁二烯橡胶及其氢化物、丁二烯橡胶氢化物的马来酸酐接枝聚合物、异戊二烯橡胶及其氢化物、异戊二烯橡胶氢化物的马来酸

酞接枝聚合物、苯乙烯-异戊二烯橡胶及其氢化物、苯乙烯-异戊二烯橡胶氢化物的马来酸酞接枝聚合物、丁腈橡胶及其氢化物、丙烯酸橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丁基橡胶、天然橡胶、氯化聚乙烯类热塑性弹性体、间规 1,2-聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的氢化物、简单共混型烯烃类热塑性弹性体、移植型烯烃类热塑性弹性体、动态交联型烯烃类热塑性弹性体、聚氯乙烯类热塑性弹性体、聚氨酯类热塑性弹性体、聚酯类热塑性弹性体、聚酰胺类热塑性弹性体和含氟的热塑性弹性体，特别是聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化物及丁二烯橡胶的氢化物是优选的。这些高分子化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。

高分子化合物的使用比例相对于含有特定官能团的共聚物 100 重量份为 300 重量份以下，优选为 1~200 重量份。

另外，弹性体材料中可以含有软化剂。

该软化剂可以添加到用于形成含有特定官能团的共聚物的单体溶液中，也可以在配制弹性体材料时或制造片材时进行添加。

作为有关的软化剂，只要是通常使用的橡胶用软化剂，没有特别的限制，例如可以列举诸如石蜡类、环烷类、芳族的矿物油类烃及诸如聚丁烯类、聚丁二烯类的低分子量烃等。其中，矿物油类烃是优选的，另外，具有 300~2,000，特别是 500~1,500 的重均分子量的品种是优选的。

由矿物油类烃组成的橡胶用软化剂通常是芳香族烃、环烷类烃及石蜡类烃三者的混合物，该软化剂按以下方式分类：石蜡烃的碳原子数占全部碳原子总数的 50%以上的是石蜡油，环烷烃的碳原子数占全部碳原子总数的 30~45%的是环烷油，芳香族烃的碳原子数占全部碳原子总数的 30%以上的是芳族油。在本发明中，石蜡油是优选的，氢化石蜡油是特别优选的。另外，矿物油类烃的 40℃的运动粘度优选为 20~800cSt，特别是 50~600cSt，另外，流动点优选为-40~0℃，特别是-30~0℃。

软化剂的使用比例相对于含有特定官能团的共聚物 100 重量份为

100 重量份以下，优选为 1~67 重量份。

并且，根据需要，弹性体材料中可以含有各种添加剂，例如润滑剂、防老剂、热稳定剂、耐候剂、金属去活化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、铜抑制剂等稳定剂、防菌和防霉剂、分散剂、增塑剂、结晶成核剂、阻燃剂、增粘剂、发泡助剂、氧化钛、碳黑等着色剂、颜料、铁氧化物等金属粉末、玻璃纤维、金属纤维等无机纤维、碳纤维、芳酰胺纤维等有机纤维、复合纤维、钛酸钾晶须等无机晶须、玻璃珠、玻璃空心球、玻璃片、石棉、云母、碳酸钙、滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化铝-二氧化硅、硅酸钙、水滑石、高岭土、硅藻土、石墨、浮石、硬橡胶粉、棉屑、软木粉、硫酸钡、聚合物珠等填料或它们的混合物、聚烯烃蜡、纤维素粉、橡胶粉、木粉等填料、低分子量聚合物等。

[弹性体材料]

构成本发明的烯烃类热塑性弹性体片材的弹性体材料可以按以下方式进行制造。

首先是制造由乙烯、特定的 α -烯烃、含有官能团的不饱和单体及根据需要而使用的非共轭二烯进行共聚而形成的含有特定官能团的共聚物。

作为含有特定官能团的共聚物的具体制造方法，没有特别的限制，可以适宜地使用特开 2001-247629 号公报中所记载的方法。

接着，使含有特定官能团的共聚物（以下称为“（A）成分”）、供给用于使其交联的金属离子的金属化合物（以下称为“（B）成分”）和根据需要使用的其它成分在可以使（A）成分及（B）成分形成交联结构的适宜条件下进行混合，从而获得弹性体材料。

作为构成（B）成分的金属化合物，可以使用金属氧化物、金属氢氧化物、金属盐、有机金属化合物及一元羧酸的金属盐等。

作为用作（B）成分的金属氧化物的具体例子，可以列举 CuO 、 MgO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO 、 CaO 、 TiO_2 等。

另外，作为用作（B）成分的金属氢氧化物的具体例子，可以列举 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。

另外，作为用作(B)成分的有机金属化合物的具体例子，可以列举有机铝化合物、有机钛化合物、有机磷化合物、有机硼化合物、有机锆化合物、有机镓化合物、有机锡化合物、有机镁化合物、有机碲化合物、有机铈化合物、有机锌化合物和有机钒化合物等。

另外，作为用作(B)成分的一元羧酸的金属盐，优选该羧酸的碳原子数为3~23。作为有关羧酸的具体例子，可以列举丙酸、丙烯酸、丁酸、甲基丙烯酸、戊酸、己酸、辛酸、2-乙基己酸、癸酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、山萘酸、环烷酸和安息香酸等。

为了提高对于作为(A)成分的含有特定官能团的共聚物的分散性，可以用硅烷偶联剂、高级脂肪酸对这些金属化合物进行处理。

这些金属化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。

用作(B)成分的金属化合物的使用比例相对于作为(A)成分的含有特定官能团的共聚物100重量份通常为0.1~20重量份，优选为0.2~15重量份，特别是0.5~10重量份。在该比例不足0.1重量份的情况下，易于使所形成的烯烃类热塑性弹性体片材的交联密度低、机械强度及耐擦伤性差。另一方面，在该比例超过20重量份的情况下，可能会使形成的烯烃类热塑性弹性体片材的交联密度过高、流动性差，因而不是优选的。

作为上述(A)成分、(B)成分及根据需要而使用的其它成分的混合和交联方法，可以采用配制各种成分的溶液或分散液、将它们进行混合的方法、利用通常使用的熔融混炼装置的方法等各种方法，但是从形成具有稳定特性的弹性体材料的角度来看，优选在加热下进行混合的方法，具体而言，可以列举以下的(I)及(II)的方法。

(I)将作为(A)成分的含有特定官能团的共聚物溶解在适宜溶剂中而形成的溶液、作为(B)成分的金属化合物溶解或分散在适宜溶剂中而形成的溶液或分散液和溶解或分散有高分子化合物(以下称为“(C)成分”)及软化剂(以下称为“(D)成分”)等根据需要而使用的其它成分的溶液或分散液在加热下进行混合和交联，或者在适

宜的溶剂中溶解(A)成分的同时一边溶解或分散(B)成分、(C)成分及(D)成分等根据需要而使用的其它成分,一边进行加热,或在溶解或分散后进行加热的方法。

(II) 将作为(A)成分的含有特定官能团的共聚物、作为(B)成分的金属化合物、(C)成分及(D)成分等根据需要而使用的其它成分进行混合,再对所形成的混合物进行动态热处理而进行交联的方法。

作为在上述方法(I)中使用的溶剂没有特别的限制,从能够容易地溶解含有特定官能团的共聚物的角度来看,优选使用例如脂肪烃类、脂环烃类、芳香烃类及它们的卤化物,作为其具体例子,可以列举丁烷、戊烷、己烷、庚烷、2-丁烷、2-甲基-2-丁烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷和二氯乙烷等。

另外,在所使用的(B)成分在上述溶剂中的溶解性差的情况下,可以配制成(B)成分呈悬浮状态分散在溶剂中的分散液,也可以为了溶解(B)成分而添加其它溶剂或添加剂。

在所使用的(C)成分以及(D)成分在上述溶剂中的溶解性差的情况下,可以配制(C)成分以及(D)成分以悬浮状态分散在溶剂中的分散液,也可以为了溶解(C)成分及(D)成分而加入其它溶剂或添加剂,或者在除去溶剂后添加(C)成分及(D)成分,再对它们进行动态热处理。

溶液中含有特定官能团的共聚物的比例优选为0.1~60重量%,更优选为0.2~50重量%。

溶液或分散液中(B)成分及活化剂的比例,优选两者总计是0.01~60重量%,更优选为0.05~50重量%。

溶液或分散液的混合可以通过通常使用的溶液搅拌装置进行实施,混合时的温度优选为20℃以上,更优选为30℃以上。

另外,在溶液或分散液进行混合时,为了促进交联反应,可以加入适当的催化剂。

在上述方法 (II) 中, 所谓的“动态热处理”是指进行施加剪切力的处理和加热处理这两种处理。这种动态热处理可以使用例如熔融混炼装置进行实施。这种熔融混炼装置可以是间歇式的, 也可以是连续式的。作为熔融混炼装置的具体例子, 可以列举开放式混炼机、班伯里密炼机、捏合机等间歇式熔融混炼装置、单螺杆挤出机、同向转动型连续双螺杆挤出机、异向转动型连续双螺杆挤出机等连续式熔融混炼装置。

作为具体的方法, 可以列举下述 (II-1) 及 (II-2) 的方法。

(II-1) 使用双螺杆挤出机, 通过对含有作为 (A) 成分的含有特定官能团的共聚物、作为 (B) 成分的金属化合物、(C) 成分及 (D) 成分等根据需要使用的其它成分的混合物施加连续剪切发热导致的动态热处理而进行交联, 从而配制弹性体材料的方法。

(II-2) 使用间歇式捏合机, 通过对含有作为 (A) 成分的含有特定官能团的共聚物、作为 (B) 成分的金属化合物、(C) 成分及 (D) 成分等根据需要使用的其它成分的混合物施加剪切发热导致的动态热处理而进行交联, 从而配制弹性体材料的方法。

动态热处理的处理条件随用作 (A) 成分的含有特定官能团的共聚物的熔点、用作 (B) 成分的金属化合物的种类、用作 (C) 成分的高分子化合物的熔点、熔融混炼装置的种类等而改变, 但处理温度为 $120 \sim 350^{\circ}\text{C}$, 优选为 $150 \sim 290^{\circ}\text{C}$, 处理时间为 20 秒钟 $\sim$ 320 分钟, 优选为 30 秒钟 $\sim$ 25 分钟。另外, 混合物上所施加的剪切力按剪切速率计为 $10 \sim 20,000/\text{sec}$, 优选为 $100 \sim 10,000/\text{sec}$ 。

对于按以上方式获得的弹性体材料, 优选在 230°C 的温度和 10kg 的载荷条件下测得的熔体流动速率 (MFR) 为 $0.5\text{g}/10\text{min}$ 以上, 特别是在 $1\text{g}/10\text{min}$ 以上, 永久伸长率优选为 30% 以下, 特别是 25% 以下, 邵氏 A 硬度优选为 96 以下, 特别是 90 以下。

[弹性体片材]

本发明的烯烃类热塑性弹性体片材可以通过对上述弹性体材料进行成型而制得, 但是也可以通过使上述的 (A) 成分、(B) 成分和根

据需要使用的其它成分在可以使(A)成分及(B)成分形成交联结构的适宜条件下进行混合,并将制备弹性体材料的工艺和成型工艺作为单一的工艺进行实施而进行制造。

作为成型方法,没有特别的限制,可以采用例如作为热塑性树脂片材成型方法而使用的各种方法,可以适当地使用挤出成型法、压延成型法、溶剂浇注法、注射成型法、真空成型法、粉末中空模塑法及热压法,其中,挤出成型法、注射成型法及溶剂浇注法是特别优选的。

在挤出成型法及注射成型法等熔融成型法中,成型温度可以根据构成弹性体材料的含有特定官能团的共聚物及高分子化合物的熔点、所使用的成型机种类等进行适当地设定,但通常为120~350℃。

在溶剂浇注法中,作为溶剂,没有特别的限定,只要能溶解弹性体材料即可,优选使用例如脂肪烃类、脂环烃类、芳香烃类及它们的卤化物,作为具体例子,可以列举丁烷、戊烷、己烷、庚烷、2-丁烷、2-甲基-2-丁烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷和二氯乙烷等。

作为溶剂浇注法,可以列举将各种成分溶解或分散在适宜的溶剂中,浇注所得到的液体并除去溶剂,然后进行加热交联的方法,或通过浇注后进行加热,同时除去溶剂和进行交联的方法,或将作为(A)成分的含有特定官能团的共聚物溶解在适宜溶剂中而形成的溶液、作为(B)成分的金属化合物溶解或分散在适宜溶剂中而形成的溶液或分散液和溶解或分散有(C)成分及(D)成分等根据需要而使用的其它成分的溶液或分散液进行混合,浇注所形成的混合液并除去溶剂,然后进行加热交联的方法,或通过浇注后进行加热,同时除去溶剂和进行交联的方法。

对于如此形成的烯烃类热塑性弹性体片材,其厚度优选为10 μ m~2cm,更优选为20 μ m~1cm。

[层合体]

本发明的层合体是具有由上述烯烃类热塑性弹性体片材所形成的表层的材料。

作为形成有该表层的下层,可以使用由选自橡胶、塑料、热塑性弹性体、玻璃、金属、布及木材的材料所形成的材质。

此处,作为橡胶,可以列举乙烯- α -烯烃共聚物橡胶及其马来酸酐接枝聚合物、乙烯- α -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶及其氢化物、丙烯酸橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丁基橡胶、和天然橡胶等。

作为塑料,可以列举离子交联聚合物、氨基丙烯酰胺聚合物、聚乙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯、乙烯-氯乙烯聚合物、乙烯-乙醇聚合物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯及其马来酸酐接枝聚合物、氯化聚丙烯、4-甲基戊烯-1树脂、聚苯乙烯、ABS树脂、ACS树脂、AS树脂、AES树脂、ASA树脂、MBS树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、乙醇树脂、乙烯基缩醛树脂、甲基丙烯酸甲酯树脂、氟树脂、聚醚树脂、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚脲树脂、环氧树脂、酚树脂、脲醛树脂、聚丁烯-1、甲基戊烯树脂和聚丙烯腈等。

作为热塑性弹性体,可以列举氯化聚乙烯类热塑性弹性体、间规1,2-聚丁二烯、简单共混型烯烃类热塑性弹性体、移植型烯烃类热塑性弹性体、动态交联型烯烃类热塑性弹性体、聚氯乙烯类热塑性弹性体、聚氨酯类热塑性弹性体、聚酯类热塑性弹性体、聚酰胺类热塑性弹性体、含氟的热塑性弹性体、苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化物、苯乙烯-丁二烯橡胶的氢化物的马来酸酐接枝聚合物、丁二烯橡胶的氢化物、丁二烯橡胶的氢化物的马来酸酐接枝聚合物、异戊二烯橡胶的氢化物、异戊二烯橡胶的氢化物的马来酸酐接枝聚合物、苯乙烯-异戊二烯橡胶的氢化物、苯乙烯-异戊二烯橡胶的氢化物的马来酸酐接枝聚合物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的氢化物等。

作为金属，可以列举不锈钢、铝、铁、铜、镍、锌、铅、锡或在汽车、船舶、家电制品等上使用的镍-锌合金、铁-锌合金、铅-锡合金等合金类等。

作为形成表层的方法，可以采用用于形成上述烯烃类热塑性弹性体片材的成型方法。

在采用挤出成型法的情况下，当作为下层的基材是由热塑性树脂或热塑性弹性体形成的材料时，可以通过在预先制成的基材表面上挤出成型弹性体材料来形成表层，也可以将两台以上的挤出机连接到一台金属模具上，一台挤出机供给热塑性树脂，另一台挤出机供给弹性体材料，通过各挤出机的同时工作，在金属模具内部同时成型作为下层的基材及表层。这种方法记载于例如特开 2001-10418 号公报中。

另外，在采用注射成型法的情况下，当作为下层的基材是由热塑性树脂或热塑性弹性体形成的材料时，可以通过在金属模具内设置预先制成的基材，再注射成型弹性体材料来形成表层，也可以使用两台注射成型机和一台金属模具，一台注射成型机供给弹性体材料，另一台注射成型机供给热塑性树脂，通过两台注射成型机的连续工作，在金属模具内部连续成型作为下层的基材及表层。

另外，在采用溶剂浇注法的情况下，当作为下层的基材是由玻璃、塑料或金属形成的材料时，可以通过浇注溶解或分散有弹性体材料的溶液或分散液并除去溶剂，然后进行加热交联，或通过在浇注后同时进行加热除去溶剂和交联来制造层合体。

[用途]

本发明的烯烃类热塑性弹性体片材具有与原有的烯烃类热塑性弹性体片材相同的橡胶弹性、柔软性及成型加工性，且机械性能良好，特别是耐擦伤性优异，另外，由于与其它材料的粘结性良好，因此可以容易地与由其它材料形成的下层的表面进行整体层合而形成层合体。

因此，由于本发明的烯烃类热塑性弹性体片材及具有由该片材形成的表层的层合体具有上述这些特性，其可以广泛地应用于以下这些

方面：使用了原有的烯烃类热塑性弹性体片材的汽车保险杠、外用模塑件、窗户密封用衬垫、门密封用衬垫、行李箱密封用衬垫、上桁梁、徽章、内部面板、门贴脸、控制箱等的内外装饰表皮材料、车身挡风条等、必需具有耐擦伤性的皮衬、飞机/船舶用的密封材料及内外装饰表皮材料等、土木建筑用的密封材料、内外装饰表皮材料或防水片材等、常规机械/装置用的密封材料等、弱电部件的包装、表皮材料或外壳等、信息设备用轴辊、清理铲、电子部件用膜、半导体及液晶显示装置等平板显示器（FPD）制造工艺中的保护膜、平板显示器（FPD）保护膜、半导体的化学机械抛光垫（CMP 垫）、密封材料、相片等的图像保护膜、建材用装饰膜、医疗用机器部件、电线、日常用品、体育用品等常用制品。

[实施例]

以下，对本发明的具体实施例进行说明，但本明不局限于这些实施例。

另外，在下述实施例及比较例中使用的各种成分如下。

[烯烃类无规共聚物]

（1）含有特定官能团的共聚物（A-1）：

源自乙烯的结构单元含量为 86.1 摩尔%、源自丙烯的结构单元含量为 10.6 摩尔%、源自 5-亚乙基-2-降冰片烯的结构单元含量为 2.6 摩尔%、源自 5-甲基-5-羧基-双环[2.2.1]-2-庚烯的结构单元含量为 0.7 摩尔%且重均分子量（Mw）为 16.5×10^4 的含有特定官能团的共聚物。

[金属化合物]

（1）金属化合物（B-1）：

用硅烷偶联剂进行过表面处理的氢氧化镁（协和化学社制造，商品名为“Kisuma 5N”）。

（2）金属化合物（B-2）：

硬脂酸镁。

（3）金属化合物（B-3）：

四丁氧基锆。

[高分子化合物]

(1) 聚乙烯树脂 (C-1) :

MFR (温度 190℃, 载荷 2.16kg) 为 20g/10min 的高密度聚乙烯树脂 (日本 Polychem Corp. 制造, 商品名为 “Novatec HDPE HJ490”)。

(2) 聚丙烯树脂 (C-2) :

MFR (温度 230℃, 载荷 2.16kg) 为 20g/10min 的聚丙烯树脂 (Chisso Corp. 制造, 商品名为 “XF9520”)。

[其它添加剂]

防老剂 (D-1) :

2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯 (住友化学工业社制造, 商品名为 “Sumilizer GS”)。

着色剂 (E-1) :

碳黑母料 (聚丙烯树脂基料, 碳黑含量为 30 重量%, 大日精化工社制造, 商品名为 “PPM-77255”)。

(实施例 1)

分别将含有特定官能团的共聚物 (A-1) 100 重量份、金属化合物 (B-1) 1.0 重量份、金属化合物 (B-2) 4.5 重量份、防老剂 (D-1) 0.3 重量份及着色剂 (E-1) 1.7 重量份投入到加热至 230℃ 的 10L 双臂压力捏合机 (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 中, 在 40rpm 下混炼 20 分钟 (剪切速率为 200s^{-1})。然后将形成的呈熔融状态的块状混炼物通过设定为 180℃、40rpm 的进料 rudder (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 进行造粒, 形成粒状的弹性体材料。

通过使用电热压力成型机 (关西口-ル社制造), 在金属模具温度为 180℃、加压加热时间为 10 分钟、加压冷却时间为 5 分钟的对形成的粒状弹性体材料进行压力成型, 获得厚度为 2mm、长度为 120mm、宽度为 120mm 的烯烃类热塑性弹性体片材。

[对弹性体材料的评价]

对于所得到的弹性体材料, 测定温度为 230℃, 载荷为 10kg 的条

件下的熔体流动速率 (MFR) 作为流动性指标。结果示于下述表 1 中。

另外, 使用所得到的烯烃类热塑性弹性体片材, 按下述方法测定作为柔软性指标的邵氏 A 硬度、作为橡胶弹性指标的永久伸长率、作为机械强度的拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率, 以及比重, 同时进行下述的耐擦伤性试验 1 及耐擦伤性试验 2。结果示于表 1 中。

(1) 邵氏 A 硬度: 按 JIS-K6253 进行测定, 作为柔软性的指标。

(2) 永久伸长率: 按 JIS-K6262 进行测定, 作为橡胶弹性的指标。

(3) 拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率: 按 JIS-K6251 进行测定。

(4) 比重: 按 JIS-K7112 进行测定。

(5) 耐擦伤性试验 1: 使用东洋精机制作所制造的 Taber 刮擦试验机, 采用施加 10g 载荷的金属爪 (材质: 碳化钨) 扫掠片材的表面。按每次增加 10g 载荷的方式反复进行该操作, 直到成型片材的表面发生擦伤, 记录该成型片材表面发生擦伤时的载荷值。在该试验中, 所记录的载荷值越大, 耐擦伤性越好。

(6) 耐擦伤性试验 2: 用拇指指甲摩擦片材的表面, 按以下基准目视评判其擦伤程度。

- 1: 一点也没有擦伤,
- 2: 虽有轻微擦伤, 但可立即恢复为未擦伤状,
- 3、有轻微擦伤,
- 4、有深度擦伤

(实施例 2)

分别将含有特定官能团的共聚物 (A-1) 100 重量份、金属化合物 (B-1) 1.5 重量份、金属化合物 (B-2) 6.0 重量份、聚乙烯树脂 (C-1) 20 重量份、聚丙烯树脂 (C-2) 7 重量份、防老剂 (D-1) 0.3 重量份及着色剂 (E-1) 1.7 重量份投入到加热至 230℃ 的 10L 双臂压力捏合机 (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 中, 在 40rpm 下混炼 20 分钟 (剪切速率为 200s^{-1})。然后将形成的呈熔融状态的块状混炼物通过设定为 180℃、40rpm 的进料 rudder (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 进行造粒, 形成粒状的弹性体材料。

通过使用电热压力成型机（关西口-ル社制造），在模具温度为 180℃、加压加热时间为 10 分钟、加压冷却时间为 5 分钟的对形成的粒状弹性体材料进行压力成型，获得厚度为 2mm、长度为 120mm、宽度为 120mm 的烯烃类热塑性弹性体片材。按与实施例 1 相同的方式评价该烯烃类热塑性弹性体片材。结果示于表 1。

（实施例 3）

分别将含有特定官能团的共聚物（A-1）100 重量份、金属化合物（B-1）1.5 重量份、金属化合物（B-2）6.0 重量份、聚乙烯树脂（C-1）20 重量份、聚丙烯树脂（C-2）7 重量份、防老剂（D-1）0.3 重量份及着色剂（E-1）1.7 重量份投入到加热至 230℃的 10L 双臂压力捏合机（MORIYAMA COMPANY LTD. 制造）中，在 40rpm 下混炼 20 分钟（剪切速率为 200s^{-1} ）。然后将形成的呈熔融状态的块状混炼物通过设定为 180℃、40rpm 的进料 rudder（MORIYAMA COMPANY LTD. 制造）进行造粒，形成粒状的弹性体材料。

通过使用注射成型机（日本制钢所社制造，型号为“N-100”）对所形成的粒状弹性体材料进行注射成型，获得厚度为 2mm、长度为 120mm、宽度为 120mm 的烯烃类热塑性弹性体片材。按与实施例 1 相同的方式评价该烯烃类热塑性弹性体片材。结果示于表 1。

（比较例 1）

分别将含有特定官能团的共聚物（A-1）100 重量份、防老剂（D-1）0.3 重量份及着色剂（E-1）1.7 重量份投入到加热至 230℃的 10L 双臂压力捏合机（MORIYAMA COMPANY LTD. 制造）中，在 40rpm 下混炼 20 分钟（剪切速率为 200s^{-1} ）。然后将形成的呈熔融状态的块状混炼物通过设定为 180℃、40rpm 的进料 rudder（MORIYAMA COMPANY LTD. 制造）进行造粒，形成粒状的弹性体材料。

通过使用电热压力成型机（关西口-ル社制造），在模具温度为 180℃、加压加热时间为 10 分钟、加压冷却时间为 5 分钟的对形成的粒状弹性体材料进行压力成型，获得厚度为 2mm、长度为 120mm、宽度为 120mm 的烯烃类热塑性弹性体片材。按与实施例 1 相同的方式

评价该烯烃类热塑性弹性体片材。结果示于表 1。

表 1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
量成分 份的 配合 比例 (重)	含有特定官能团的共聚物 (A-1)	100	100	100	100
	金属化合物 (B-1)	1.0	1.5	1.5	—
	金属化合物 (B-2)	4.5	6	6	—
	金属化合物 (B-3)	—	—	—	—
	聚乙烯树脂 (C-1)	—	20	20	—
	聚丙烯树脂 (C-2)	—	7	7	—
	防老剂 (D-1)	0.3	0.3	0.3	0.3
	着色剂 (E-1)	1.7	1.7	1.7	1.7
片材	成型方法	热压成型	热压成型	注射成型	热压成型
	厚度 (mm)	2	2	2	2
评价 结果	MFR (230℃, 10kg) [g/10min]	7	13	13	1
	邵氏 A 硬度	65	78	78	64
	永久伸长率 [%]	7	6	7	8
	拉伸断裂强度 [MPa]	15.0	15.6	10	8
	拉伸断裂伸长率 [%]	730	840	580	1000
	比重	0.9	0.9	0.9	0.89
	耐擦伤性试验 1 [g]	480	130	100	10
	耐擦伤性试验 2	1	1	1	4

从表 1 的结果可知, 实施例 1~3 所涉及的烯烃类热塑性弹性体片材在耐擦伤性、机械强度及橡胶弹性诸方面均表现优异。

与之相对, 在比较例 1 中, 由于是未通过金属离子进行交联的共聚物, 其机械强度、橡胶弹性及耐擦伤性差。

(实施例 4)

分别将含有特定官能团的共聚物 (A-1) 100 重量份、金属化合物 (B-1) 1.5 重量份、金属化合物 (B-2) 6.0 重量份、聚乙烯树脂 (C-1) 20 重量份、聚丙烯树脂 (C-2) 7 重量份、防老剂 (D-1) 0.3 重量份及着色剂 (E-1) 1.7 重量份投入到加热至 230℃ 的 10L 双臂压力捏合机 (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 中, 在 40rpm 下混炼 20 分钟 (剪切速率为 200s^{-1})。然后将形成的呈熔融状态的块状混炼物通过设定为 180℃、40rpm 的进料 rudder (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 进行造粒, 形成粒状的弹性体材料。

通过使用安装有 500mm T 型口模的挤出机 (服部齿车制作所制造, 型号为 “MG427”, 螺杆为单轴螺杆, 螺杆的螺纹部分长度 L 与螺杆直径 D 的比 L/D 为 26, T 型口模边缘厚度为 0.5mm), 在机筒内温度为

210℃、螺杆转速为 30rpm 的条件下对形成的粒状弹性体材料进行挤出成型,获得厚度为 0.05mm、宽度为 500mm 的烯烃类热塑性弹性体片材。

按与实施例 1 相同的条件测定所形成的弹性体材料的熔体流动速率时,结果为 13g/10min。

另外,对于所形成的烯烃类热塑性弹性体片材,按与实施例 1 相同的方式测定比重及进行耐擦伤性试验 1 和耐擦伤性试验 2 时,比重测定结果为 0.9,耐擦伤性试验 1 的评价结果为 120g,耐擦伤性试验 2 的评价结果为 1。另外,按 JIS K7127 测定该烯烃类热塑性弹性体片材的拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率时,拉伸断裂强度的测定结果为 29.1MPa,拉伸断裂伸长率的测定结果为 510%。

(实施例 5)

在用氮气置换过的 200mL 两口烧瓶中,加入含有特定官能团的共聚物 (A-1) 3g 和干燥过的甲苯 120mL,并在 80℃下进行溶解。将该溶液冷却至室温后,在其中加入 0.5mol/L 的金属化合物 (B-3) 的甲苯溶液 11mL,搅拌 30 分钟。

在室温下将形成的混合溶液浇注在玻璃板上,风干 12 小时后,在 80℃的真空下进行 4 小时的加热交联。然后,剥离玻璃板上形成的膜,从而获得厚度为 210μm 的烯烃类热塑性弹性体片材。

对于所形成的烯烃类热塑性弹性体片材,按与实施例 1 相同的方式进行耐擦伤性试验 1 和耐擦伤性试验 2 时,耐擦伤性试验 1 的评价结果为 130g,耐擦伤性试验 2 的评价结果为 1。

另外,按 JIS K6782 测定所形成的烯烃类热塑性弹性体片材的总浊度时,结果为 2%。

(实施例 6)

分别将含有特定官能团的共聚物 (A-1) 100 重量份、金属化合物 (B-1) 1.5 重量份、金属化合物 (B-2) 6.0 重量份、聚乙烯树脂 (C-1) 20 重量份、聚丙烯树脂 (C-2) 7 重量份、防老剂 (D-1) 0.3 重量份及着色剂 (E-1) 1.7 重量份投入到加热至 230℃的 10L 双臂压力捏合机 (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 中,在 40rpm 下混炼 20 分钟 (剪

切速率为 200s^{-1})。然后将形成的呈熔融状态的块状混炼物通过设定为 180°C 、 40rpm 的进料 rudder (MORIYAMA COMPANY LTD. 制造) 进行造粒, 形成粒状的弹性体材料。

使用注射成型机(日本制钢所社制造, 型号为“JSW220E-P2M”), 按照 DSI (Die Slide Injection) 工艺(参见, Plastic Age, 8 月号, P74 (2002)) 在成型温度为 200°C 、模具温度为 50°C 的条件下对聚丙烯树脂(C-2)进行注射成型, 从而获得厚度为 20mm 、直径为 53mm 的中空圆柱状基材, 再通过对所形成的弹性体材料进行成型, 在基材的一个端面上整体地形成由厚度为 1mm 、直径为 40mm 的烯烃类热塑性弹性体片材构成的表层, 从而制成了层合体。

对于所形成的层合体的表层, 按与实施例 1 相同的方式进行耐擦伤性试验 1 和耐擦伤性试验 2 时, 耐擦伤性试验 1 的评价结果为 100g , 耐擦伤性试验 2 的评价结果为 1。

另外, 将该层合体的表层从基材上剥离时, 表层的破坏并不是在其与基材的界面上发生剥离, 可以确定该层合体的表层和基材粘结性良好。