

(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
2013年7月25日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/108836 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/06 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050799
- (22) 国際出願日: 2013年1月17日(17.01.2013)
- (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 2012-008975 2012年1月19日(19.01.2012) JP
- (71) 出願人: アロン化成株式会社 (ARONKASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410022 東京都品川区東五反田1丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古田 円(FURUTA, Madoka).
- (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番31号 OMMビル5階 私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(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 thermoplastic elastomer composition containing a (meth)acrylic elastomer (component A), a thermoplastic resin (component B) having a melting point of 180-350°C and a functional group that can react with an epoxy group, and a vinyl copolymer (component C) having an average of two or more epoxy groups per molecule and being soluble in tetrahydrofuran, the ratios of each of the components being 40-95 parts by weight of the (meth)acrylic elastomer (component A), 5-60 parts by weight of the thermoplastic resin (component B), and 0.1-30 parts by weight of the vinyl copolymer (component C), the total amount of the (meth)acrylic elastomer (component A) and the thermoplastic resin (component B) being 100 parts by weight, component C comprising monomer units including at least 50% by weight of monomer units (monomer units (c1)) having an SP value of 17.5-25.0, and the flow beginning temperature of the thermoplastic elastomer composition being 180-350°C. A molded article obtained from this thermoplastic elastomer composition can be used in various fields, such as electrical and electronic parts, automobile parts, sealing materials, packings, vibration damping members, and tubing.

(57) 要約: (メタ)アクリルエラストマー (成分A)、融点が180~350°Cであり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂 (成分B)、及びテトラヒドロフランへの溶解性を有し、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するビニル共重合体 (成分C) を含有し、前記各成分の割合が、(メタ)アクリルエラストマー (成分A) 40~95重量部、熱可塑性樹脂 (成分B) 5~60重量部、及びビニル共重合体 (成分C) 0.1~30重量部であり、(メタ)アクリルエラストマー (成分A) と熱可塑性樹脂 (成分B) の合計が100重量部であり、成分Cが、SP値が17.5~25.0である単量体単位 (単量体単位c1) を50重量%以上含む単量体単位から構成され、流動開始温度が180~350°Cである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から得られる成形体は、電気電子用部品、自動車用部品、シール材、パッキン、制振部材、チューブ等の各種分野に用いることができる。



WO 2013/108836 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電気電子用部品、自動車用部品、シール材、パッキン、制振部材、チューブ等に用いられる熱可塑性エラストマー組成物、及び該熱可塑性エラストマー組成物を加熱成形して得られる成形体に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、柔軟性、耐熱性、接着性、クリック感、リサイクル性に優れるキーパッド用熱可塑性エラストマー組成物として、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)と(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体(A)((a)と(b)は異なる)を必須成分とすることを特徴とするキーパッド用熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。

[0003] 特許文献2には、耐熱分解性に優れ、高温でも良好なゴム弾性を示す耐熱性に優れた熱可塑性エラストマー(ブロック共重合体)の提供を課題として、熱可塑性樹脂及び(a)(メタ)アクリル系重合体ブロックと(b)アクリル系重合体ブロックとからなるブロック共重合体(A)を含有し、これらを動的に処理してなる組成物が開示されている。

[0004] 特許文献3には、成形加工性、リサイクル性、柔軟性、ゴムの性質、耐熱性、耐油性、耐候性、透明性、基材との密着性等に優れる樹脂組成物からなる成形体の提供を課題として、メタアクリル系重合体ブロック(a)及びアクリル系重合体ブロック(b)からなるアクリル系ブロック共重合体(A)及び、熱可塑性樹脂(B)、熱可塑性エラストマー(C)、ゴム(D)、及び熱硬化性樹脂(E)からなる群より選択される少なくとも1種を含む樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献4には、表面硬度に優れ、好ましい態様においては剛性に優れた樹脂組成物の提供を課題として、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部

に対して、アクリル系樹脂（B）1～200重量部、グリシジル基、酸無水物基、カルボキシル基から選択された少なくとも1種類以上の官能基を有する化合物である相溶化剤（C）0.1～100重量部を配合してなる樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2004-35637号公報
特許文献2：特開2006-124724号公報
特許文献3：特開2009-79119号公報
特許文献4：特開2007-92038号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1～3に記載の熱可塑性エラストマー組成物は、成形条件、特に温度に対する依存性が大きく、使用が制限される。また、特許文献4に記載の樹脂組成物は、食器、洗面器具、植木鉢等の各種容器類、床材、壁材、洗面ボウル等の住宅機器類、及びテーブルトップ、額縁、人形等の装飾品類等に用いられる、表面硬度が高く、剛性に優れた樹脂組成物であり、エラストマー組成物ではない。
- [0008] 本発明の課題は、柔軟性及び耐熱性に優れ、良好な引張強度を有する成形体を与えることができ、該成形体が優れた柔軟性及び耐熱性を発揮するための成形温度依存性が小さい熱可塑性エラストマー組成物及び該熱可塑性エラストマーを加熱成形して得られる成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、
- [1] (メタ)アクリルエラストマー（成分A）、
融点が180～350℃であり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂（成分B）、及び

テトラヒドロフランへの溶解性を有し、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するビニル共重合体（成分C）を含有し、

前記各成分の割合が、

（メタ）アクリルエラストマー（成分A）40～95重量部、

熱可塑性樹脂（成分B）5～60重量部、及び

ビニル共重合体（成分C）0.1～30重量部であり、

（メタ）アクリルエラストマー（成分A）と熱可塑性樹脂（成分B）の合計が100重量部であり、

成分Cが、SP値が17.5～25.0である単量体単位（単量体単位c1）を50重量%以上含む単量体単位から構成され、

流動開始温度が180～350℃である熱可塑性エラストマー組成物、

〔2〕（メタ）アクリルエラストマー（成分A）、

融点が180～350℃であり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂（成分B）、及び

テトラヒドロフランへの溶解性を有し、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するビニル共重合体（成分C）を含有し、

前記各成分の割合が、

（メタ）アクリルエラストマー（成分A）40～95重量部、

熱可塑性樹脂（成分B）5～60重量部、及び

ビニル共重合体（成分C）0.1～30重量部であり、

（メタ）アクリルエラストマー（成分A）と熱可塑性樹脂（成分B）の合計が100重量部であり、

成分Cが（メタ）アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体単位（単量体単位c2）（ただし、SP値が特定される単量体のうちSP値が17.5未満のもの及び25.0を超えるものは除く）を50重量%以上含む単量体単位から構成され、

流動開始温度が180～350℃である熱可塑性エラストマー組成物、

〔3〕 前記〔1〕又は〔2〕記載の熱可塑性エラストマー組成物を180～35

0°Cで加熱成形して得られる、流動開始温度が180~350°Cである成形体、

〔4〕 前記〔1〕又は〔2〕記載の熱可塑性エラストマー組成物を180~350°Cで加熱成形して得られる、引張破断伸び率が100%以上である成形体、並びに

〔5〕 前記〔1〕又は〔2〕記載の熱可塑性エラストマー組成物を180~350°Cで加熱成形して得られる、A硬さが20~90である成形体に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性及び耐熱性に優れ、良好な引張強度を有する成形体を与えることができ、該成形体が優れた柔軟性及び耐熱性を発揮するための成形温度依存性が小さいという効果を奏するものであり、成形体への加工において、成形条件の制限が小さい。

すなわち、成形するために十分な流動性を得られる温度（後述する温度H）で加熱成形したときにも、連続相を形成する成分Aは流動するが分散相を形成する成分Bは溶融しない温度（後述する温度L）で加熱成形したときと比べて柔軟性及び耐熱性が大きく変化しない（特に耐熱性がほとんど低下しない）という効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例1の組成物から得られた200°Cプレスシートの断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真(5000倍)である。

[図2]図2は、実施例1の組成物から得られた230°Cプレスシートの断面の走査型電子顕微鏡写真(5000倍)である。

[図3]図3は、実施例4の組成物から得られた200°Cプレスシートの断面の走査型電子顕微鏡写真(5000倍)である。

[図4]図4は、実施例4の組成物から得られた230°Cプレスシートの断面の走査型電子顕微鏡写真(5000倍)である。

[図5]図5は、比較例1の組成物から得られた230°Cプレスシートの断面の走査型電子顕微鏡写真(1000倍)である。

[図6]図6は、比較例3の組成物から得られた230℃プレスシートの断面の走査型電子顕微鏡写真(1000倍)である。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、
(メタ)アクリルエラストマー(成分A)、
融点が180~350℃であり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂(成分B)、及び
テトラヒドロフランに対して溶解性を有し、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するビニル共重合体であって、特定の単量体単位から構成されるビニル共重合体(成分C)
を、特定の割合で含有するものである。本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、成分Aが連続相を形成し、成分Bが分散相を形成する。成分Cは、連続相を形成する成分A中での成分B(分散相)のサイズ(粒子径)を安定化させる相溶化剤として機能するものであり、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性及び耐熱性が優れる成形体を与えることができ、該成形体が優れた柔軟性及び耐熱性を発揮するための成形温度依存性が小さく、成形体への加工に際しても、成形条件の制限が小さいという特徴を有する。
- [0013] (メタ)アクリルエラストマー(成分A)は、2種以上の(メタ)アクリルモノマー、及び必要に応じてその他共重合可能なビニルモノマーを構成成分とすることが好ましく、重合反応で高分子量化することにより得られる。
- [0014] (メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル等が挙げられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリルと示される場合、メタクリル及びアクリルの両者

を意味する。

- [0015] (メタ)アクリルモノマーの量は、構成成分中、20モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。
- [0016] その他共重合可能なビニルモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、無水マレイン酸等が挙げられ、これらの中では、スチレン、 α -メチルスチレン及びエチレンが好ましい。
- [0017] (メタ)アクリルエラストマーを得るためのモノマーの重合方法として、例えば、ラジカル重合法、リビングアニオン重合法、リビングラジカル重合法等が挙げられる。また、重合の形態として、例えば、溶液重合法、エマルジョン重合法、懸濁重合法、塊状重合法等が挙げられる。
- [0018] 成分Aは、ハードセグメントを構成するブロック2個以上、及びソフトセグメントを構成するブロック1個以上を備えるブロック共重合体であることが好ましい。
- [0019] 連続相を形成する成分Aが熱可塑性エラストマーとしての特性を発現するためには、室温以上のガラス転移温度を有するハードセグメントを有していることが好ましい。
- [0020] ハードセグメントを構成するビニル単量体としては、メタアクリル酸メチルが好ましく、本発明の目的を損なわない範囲（好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下）で、アクリロニトリルやスチレン、 α -メチルスチレン等を用いることができる。
- [0021] ハードセグメントを構成するブロックのガラス転移温度は、20~200°Cが好ましく、30~180°Cがより好ましく、50~150°Cがさらに好ましい。ハードセグメントを構成するブロックのガラス転移温度が低すぎると得られる組成物が耐熱性の不足するものとなる場合があり、ガラス転移温度が200°Cを超えるブロックは原料の入手が難しい。
- [0022] ソフトセグメントを構成するビニル単量体としては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)

アクリル酸エトキシエチル等が挙げられる。

- [0023] ソフトセグメントを構成するブロックのガラス転移温度は、 $-100\sim 19^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-80\sim 10^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-70\sim 0^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。ソフトセグメントを構成するブロックのガラス転移温度が高すぎると得られる組成物が柔軟性の不足するものとなる場合があり、ガラス転移温度が -100°C より低いブロックは原料の入手が難しい。
- [0024] 成分Aにおけるハードセグメントとソフトセグメントの重量比(ハードセグメント/ソフトセグメント)は、成分Aに適度な柔軟性を付与する観点から、 $10/90\sim 70/30$ が好ましく、 $15/85\sim 50/50$ がより好ましい。
- [0025] 成分Aとして利用可能な市販品としては、(株)クラレ製のクラリティ、アルケマ製のナノストレンクス、(株)カネカ製のナブスター等が挙げられる。
- [0026] 成分Aの重量平均分子量は、引張強度等の機械的物性の観点から、5万以上が好ましく、7万以上がより好ましく、10万以上がさらに好ましい。また、取り扱いが容易であり、射出成形等の成形体の製造にも適した熔融粘度を維持する観点から、100万以下が好ましく、80万以下がより好ましく、70万以下がさらに好ましい。これらの観点から、成分Aの重量平均分子量は、5万~100万が好ましく、7万~80万がより好ましく、10万~70万がさらに好ましい。本発明において、成分Aは、エステル交換触媒やラジカル重合開始剤等により、原料段階の成分Aの重合平均分子量よりも高分子量化されたものであってもよい。その場合の重量平均分子量の分布は幅広いものや多峰性(2個以上のピークを有する)の分布となるが、上記重量平均分子量は、全体を平均した分子量とする。
- [0027] 成分AのA硬さは、組成物の柔軟性の観点から、5~90が好ましく、10~80がより好ましい。
- [0028] 成分Aの流動開始温度は、組成物の耐熱性の観点から、 80°C 以上が好ましく、組成物の熱可塑性(流動性)の観点から、 220°C 以下が好ましい。これらの観点から、成分Aの流動開始温度は、 $80\sim 220^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

- [0029] 成分Bは、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂である。本発明の組成物に耐熱性を付与する観点から、融点が高い結晶性の熱可塑性樹脂であることが好ましい。これらの観点から、熱可塑性樹脂の融点は、180℃以上であり、好ましくは190℃以上、より好ましくは200℃以上である。また、350℃以下であり、好ましくは330℃以下、より好ましくは300℃以下である。熱可塑性樹脂の融点は、180～350℃であり、好ましくは190～330℃、より好ましくは200～300℃である。融点が350℃を超えると、(メタ)アクリルエラストマーの熱分解が発生し、実質的に本発明の組成物を製造することができない。結晶性の熱可塑性樹脂とは、示差走査熱量分析計(DSC)において融点が観測される熱可塑性樹脂のことをいう。
- [0030] エポキシ基と反応可能な官能基としては、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、アミド基、アミノ基等が挙げられ、成分Bとしての熱可塑性樹脂は、これらの官能基の1種又は2種以上を熱可塑性樹脂の主鎖又は側鎖に有する。
- [0031] エポキシ基と反応可能な官能基を有していない熱可塑性樹脂は、相溶化剤である成分Cと反応しないため、成分Aへの分散が悪く、柔軟性及び耐熱性が良好な熱可塑性エラストマーを得ることができない。
- [0032] 融点が180℃以上であり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂としては、耐熱性(高い融点)及び成分Aとの非相溶性の観点から、芳香族ポリエステル及び／又はポリアミドが好ましい。芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66等が挙げられる。
- [0033] 比較的耐熱性が小さいエラストマーである成分Aに、比較的耐熱性が大きい熱可塑性樹脂である成分Bを分散させて、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性を成分Aより大きいものにするという観点から、成分Bの融点は、成分Aの流動開始温度より20℃以上高いことが好ましく、30℃以上高いことがより好ましく、40℃以上高いことがさらに好ましい。

- [0034] 成分Bが成分Aとの相溶性が乏しいことも重要であり、両成分の相溶性が良好であると組成物の柔軟性が悪くなり、エラストマーの特徴が損なわれる場合がある。
- [0035] 溶融粘度は、各樹脂について同じモノマー組成であれば分子量の指標とすることができる。本発明において、成分Bの溶融粘度としては、各々の樹脂の融点+15°C、せん断速度 1216sec^{-1} において、耐熱性の観点から、 $50\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ が好ましい。
- [0036] ポリエステルの分子末端の官能基は、水酸基とカルボキシル基が存在する。本発明において成分Bとして用いられるポリエステルの分子末端の水酸基、及びカルボキシル基のそれぞれの存在量は特に限定されるものではなく一般的なものを用いることができるが、例えば、成分Bがポリエステルである場合、カルボキシル基の量の指標である酸価は、 $0.1\sim 100$ ミリ等量/kgが好ましい。より具体的には、酸価は、 0.1 ミリ等量/kg以上が好ましく、 1 ミリ等量/kg以上がより好ましく、 3 ミリ等量/kg以上がさらに好ましく、 5 ミリ等量/kg以上がさらに好ましい。また、 100 ミリ等量/kg以下が好ましく、 80 ミリ等量/kg以下がより好ましく、 70 ミリ等量/kg以下がさらに好ましく、 60 ミリ等量/kg以下がさらに好ましい。なお、ポリエステル樹脂の酸価は、十分に乾燥させた試料 200mg を熱ベンジルアルコール 10ml に溶解させ、溶液を冷却後、クロロホルム 10ml 及びフェノールレッドを加えて、 $1/25$ 規定の酒精カリ溶液（KOHのメタノール溶液）で滴定して測定する。また、ポリエステル樹脂の水酸基価は、ポリエステルのヒドロキシル末端基とカルボキシル末端基の和である末端基濃度を測定し、そこから酸価（カルボキシル末端基濃度）を差し引くことによって算出する。末端基濃度は、ポリエステルのヒドロキシル末端にコハク酸を結合させ、コハク酸由来のカルボキシル末端基とポリエステル自体が持つカルボキシル基の総和（＝全酸価）として測定する。水酸基価＝全酸価－酸価により算出する。
- [0037] また、ポリアミドの分子末端官能基は、一般的にカルボキシル基とアミノ基である。本発明において成分Bとして用いられるポリアミドの分子末端の

カルボキシル基とアミノ基のそれぞれの存在量は特に限定されるものではなく一般的なものをを用いることができるが、成分Bがポリアミドである場合、末端アミノ基濃度は、 $10\sim 200\ \mu\text{mol/g}$ が好ましい。より具体的には、末端アミノ基濃度は、 $10\ \mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、 $15\ \mu\text{mol/g}$ 以上がより好ましく、 $20\ \mu\text{mol/g}$ 以上がさらに好ましく、 $30\ \mu\text{mol/g}$ 以上がさらに好ましい。また、 $200\ \mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $190\ \mu\text{mol/g}$ 以下がより好ましく、 $180\ \mu\text{mol/g}$ 以下がさらに好ましく、 $170\ \mu\text{mol/g}$ 以下がさらに好ましい。なお、末端アミノ基濃度及び末端カルボキシル基濃度は、 $^1\text{H-NMR}$ により、各末端基に対応する特性シグナルの積分値から求める。

- [0038] 成分Cを構成する単量体単位には、2つの態様、即ち
- 第一の態様：S P値が $17.5\sim 25.0$ である単量体単位（単量体単位c 1）を50重量%以上含む単量体単位、及び
- 第二の態様：（メタ）アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体単位（単量体単位c 2）を50重量%以上含む単量体単位
- があり、単量体単位c 1とc 2は成分Aとの親和性が良好である点で共通している。なお、第一の態様と第二の態様は、便宜上区分したものであり、両者に共通した単量体もある。即ち、S P値が $17.5\sim 25.0$ である、（メタ）アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体はいずれの態様にも該当する。
- [0039] 成分C中のエポキシ基と成分B中のエポキシ基と反応性を有する官能基との反応により、成分Cと成分Bとの共重合体（ブロック状、グラフト状、スター状又はこれらの混在）が形成され、成分Cを構成する単量体単位c 1又は単量体単位c 2と連続相を形成する成分Aとの親和性により成分Bが微小かつ均一な分散相を形成することができる。
- [0040] 第一の態様において、単量体単位c 1を特定するためのS P値は、Solubility Parameterとして広く知られている。本発明におけるS P値（ δ ）は以下の推算式により求める。
- [0041] Van Krevelenの推算式

[Van Krevelen] Solubility parameter : δ

$$\delta = (E_{coh} / V)^{0.5}$$

$$E_{coh} = \sum E_{coh, i}$$

単位 : $(J/cm^3)^{0.5}$

推算に必要な物性値

V : 構成繰り返し単位(CRU)のモル体積 $[cm^3/mol]$

原子団寄与法で計算される物理量

E_{coh} : Hoftyzer & Van Krevelenのモル凝集エネルギー $[J/mol]$

原子団パラメータ

$E_{coh, i}$: i 番目のモル凝集エネルギーに対する原子団パラメータ $[J/mol]$

- [0042] S P 値が17.5~25.0である単量体単位（カッコ内数値はS P 値）としては、スチレン(18.82)、 α -メチルスチレン(19.55)、メタクリル酸メチル(18.54)、アクリル酸 n -ブチル(18.12)、アクリル酸エチル(18.83)、アクリル酸メチル(19.13)、アクリル酸メトキシエチル(19.43)、酢酸ビニル(19.13)等が挙げられる。
- [0043] なお、例えば、エチレンやプロピレン等のS P 値が17.5未満のオレフィン、本発明における成分Cの主要な単量体単位としてはふさわしくないものである。S P 値が17.5未満のオレフィン（カッコ内数値はS P 値）としては、エチレン(16.00)、プロピレン(17.04)等が挙げられる。
- [0044] 単量体単位 c 1 のS P 値は、成分Aとの親和性の観点から、17.5以上であり、好ましくは17.8以上、より好ましくは18.0以上である。また、25.0以下であり、好ましくは23.0以下、より好ましくは22.0以下であり、さらに好ましくは21.0以下であり、さらに好ましくは20.0以下である。これらの観点から、単量体単位 c 1 のS P 値は、17.5~25.0であり、好ましくは17.8~23.0であり、より好ましくは18.0~22.0であり、さらに好ましくは18.0~21.0であり、さらに好ましくは18.0~20.0である。
- [0045] 単量体単位 c 1 の割合が、成分Cの単量体単位中、50重量%未満であると

、成分Aとの親和性が不足し、成分A中に成分Bを良好に分散させることができない。単量体単位c 1の割合は60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましく、80重量%以上がより好ましい。

[0046] 本発明においては、S P値の特定が難しい単量体単位でも、(メタ)アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体であれば、成分Cの主要な単量体単位として使用可能である。

[0047] そこで、成分Cの単量体単位の第二の態様は、(メタ)アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体単位(単量体単位c 2)を含むものである。

[0048] 単量体単位c 2として好適な(メタ)アクリルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル等が例示され、これらのなかでは、成分Aとの親和性の観点から、(メタ)アクリル酸のアルキル(炭素数1~6)エステル及び(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましい。(メタ)アクリル酸グリシジル等は水素結合が強いためS P値の特定が難しいが、成分Aとの親和性が大きく、単量体単位c 2として好ましいものである。

[0049] スチレン誘導体とは、スチレンのアルファ位、オルト位、メタ位又はパラ位が炭素数1~4の低級アルキル基、炭素数1~4の低級アルコキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子等の置換基で置換された化合物を意味する。該置換基の分子量(原子量)は60以下が好ましく、50以下がより好ましく、40以下がさらに好ましい。スチレン誘導体の具体例としては、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられる。

[0050] ただし、S P値が特定される単量体単位c 2、即ち(メタ)アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体のなかで、S P値が、第一の態様の単量体

単位 c 1 に求められる S P 値を外れるもの、即ち S P 値が 17.5 未満のもの及び 25.0 を超えるものは、成分 A との親和性が小さく、第二の態様においても、単量体単位 c 2 から除かれる。例えば、単量体単位の S P 値が 17.5 未満であるものとしては、炭素数が 8 以上のアルキル基を有する(メタ)アクリルモノマーのアルキルエステル等が挙げられる。

- [0051] 以降、本明細書において、成分 C とは、特に記載のない限り、単量体単位 c 1 を含む第一の態様の成分 C 及び単量体単位 c 2 を含む第二の態様の成分 C の両者に該当する。
- [0052] ビニル共重合体(成分 C)を構成する単量体単位は、(メタ)アクリルモノマーを 10~90 重量% 含み、スチレン又はスチレン誘導体を 10~90 重量% 含むものであることが好ましい。(メタ)アクリルモノマーを 15~80 重量% (さらに好ましくは 20~70 重量%) 含み、スチレン又はスチレン誘導体を 20~85 重量% (さらに好ましくは 30~80 重量%) 含むものであることがより好ましい。このような成分 C は、成分 A との親和性が大きい(メタ)アクリルモノマーと、成分 B との親和性が大きいスチレン又はスチレン誘導体とを構成単位として有するので、A B 両成分の相溶化剤として効果的に作用できるため好ましい。
- [0053] 成分 C は、テトラヒドロフラン(THF)への溶解性を有することが必要である。THF への溶解性を有しないビニル共重合体(例えばアクリルゲル)は、成分 A との親和性が不足し、成分 A 中に成分 B を良好に分散させることができない。THF への溶解性を有するとは、25℃における THF への溶解度が 2 重量% 以上であることを意味する。該溶解度が 5 重量% 以上であることがより好ましく、10 重量% 以上であることがさらに好ましい。
- [0054] 成分 C は、1 分子中に平均 2 個以上、好ましくは 2.5~20 個、より好ましくは 3~10 個のエポキシ基を有する。平均エポキシ基数が 2 個未満であると、成分 B との反応性が低くなり相溶化剤としての機能を果たさない。その結果、成分 B の分散安定性が低下し、課題を解決できない。すなわち、柔軟性及び耐熱性が優れる成形体を与えることができ、かつ、該成形体が優れた柔軟性及び

耐熱性を発揮するための成形温度依存性が小さい組成物が得られない。

- [0055] 成分Cのエポキシ価は、相溶化剤としての効果の観点から、0.5~5meq/gが好ましく、0.7~3meq/gがより好ましい。
- [0056] 成分Cとして利用可能な市販品としては、東亜合成(株)製のアルフォンUGシリーズ、日油(株)製のマーブルーフGシリーズ、BASF製のジョンクリルADRシリーズ等が挙げられる。
- [0057] 成分Cは、成分Aや成分Bへの適度の親和性を保つ必要があるが、ビニル共重合体(成分C)の重量平均分子量が10万を超えると、成分Aへの分散性又は相溶性が低下し、成分Bの分散安定化が損なわれる。また、1000未満であると、成分Aへの分散性又は相溶性が高くなりすぎるため、成分Bとの反応効率が低下し、その結果、成分Bの分散安定化が損なわれる。これらの観点から、成分Cの重量平均分子量は、1000以上が好ましく、3000以上がより好ましく、5000以上がさらに好ましい。また、10万以下が好ましく、8万以下がより好ましく、6万以下がさらに好ましい。成分Cの重量平均分子量は、1000~10万が好ましく、3000~8万がより好ましく、5000~6万がさらに好ましい。
- [0058] 成分Cの数平均分子量は、上記と同様に成分A中への成分Bの分散安定性の観点から、500~5万が好ましく、1000~4万がより好ましく、2000~3万がさらに好ましい。
- [0059] 本発明の組成物における成分A、成分B及び成分Cの割合(成分Aと成分Bの合計を100重量部とする)は、以下のとおりである。
- [0060] 成分Aが40重量部未満であると、樹脂組成物の柔軟性が損なわれる。また、95重量部を超えると、成分Bによる耐熱性付与の効果が得られず、流動開始温度が低いものになる。これらの観点から、成分Aの割合は、40重量部以上であり、好ましくは45重量部以上、より好ましくは50重量部以上である。また、95重量部以下であり、好ましくは90重量部以下、より好ましくは85重量部以下である。成分Aの割合は、40~95重量部であり、好ましくは45~90重量部、より好ましくは50~85重量部である。

- [0061] 成分Bが5重量部未満であると、樹脂組成物の耐熱性が損なわれる。また、60重量部を超えると、組成物の柔軟性が損なわれる。これらの観点から、成分Bの割合は、5重量部以上であり、好ましくは10重量部以上、より好ましくは15重量部以上である。また、60重量部以下であり、好ましくは55重量部以下、より好ましくは50重量部以下である。成分Bの割合は、5~60重量部であり、好ましくは10~55重量部、より好ましくは15~50重量部である。
- [0062] なお、成分Aと成分Bの合計量は、熱可塑性エラストマー組成物中、10.0重量%以上が好ましく、30.0重量%以上がより好ましく、50.0重量%以上がさらに好ましく、70.0重量%以上がさらに好ましい。また、99.9重量%以下が好ましく、99.0重量%以下がより好ましく、98.0重量%以下がさらに好ましい。これらの観点から、成分Aと成分Bの合計量は、熱可塑性エラストマー組成物中、10.0~99.9重量%が好ましく、30.0~99.0重量%がより好ましく、50.0~98.0重量%がさらに好ましく、70.0~98.0重量%がさらに好ましい。
- [0063] 成分Cが0.1重量部未満であると、成分Bの分散径のサイズが成形温度条件によって大きく変化し、組成物を成形して得られる成形体の硬さ（柔軟性）及び流動開始温度（耐熱性）にばらつきが生じる。条件によっては得られる成形体が、流動開始温度が180℃を下回るような耐熱性の悪いものとなる場合がある。また、30重量部を超えると、組成物や成形体が柔軟性と耐熱性のバランスが悪いものとなる。これらの観点から、成分Cの割合は、0.1重量部以上であり、好ましくは0.2重量部以上、より好ましくは0.3重量部以上である。また、30重量部以下であり、好ましくは20重量部以下、より好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。成分Cの割合は、0.1~30重量部であり、好ましくは0.2~20重量部、より好ましくは0.2~15重量部、さらに好ましくは0.3~10重量部である。あるいは、射出成形時の成形性の観点から、0.1~15重量部が好ましい。
- [0064] 本発明の組成物において、成分Bの官能基と成分Cのエポキシ基との反応速度が遅いと、例えば、本発明の組成物を押出機等で製造する場合に、反応

の程度が不足し、成分Bの分散径の安定性が損なわれることがある。そこで、本発明の組成物は、成分Bの官能基と成分Cのエポキシ基との反応を促進させるための触媒として、脂肪族カルボン酸金属塩（成分D）を含有していることが好ましい。成分Dが添加されることにより、成分Bが効果的に分散され、分散安定性がより良好な組成物が得られる。例えば、組成物が成分Bの融点を超えるような温度条件下に置かれたときでも、成分Bの良好な分散をより長時間維持することができる。このような効果を奏する理由は、成分Dにより成分Bと成分Cとの反応が円滑になり、成分Cが相溶化剤としてより効果的に機能するためと推測される。

[0065] 脂肪族カルボン酸金属塩としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等のステアリン酸金属塩、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の12-ヒドロキシステアリン酸金属塩等が挙げられる。

[0066] 脂肪族カルボン酸金属塩（成分D）の含有量は、成分Aと成分Bの合計量100重量部に対して、0.001重量以上が好ましく、0.005重量部以上がより好ましい。また、10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。脂肪族カルボン酸金属塩（成分D）の含有量は、成分Aと成分Bの合計量100重量部に対して、0.001～10重量部が好ましく、0.005～5重量部がより好ましい。

[0067] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、さらに、エステル交換触媒（成分E）を含有していることが好ましい。成分Eを添加することにより、得られる組成物の引張破断強度等が向上する。具体的には、引張試験において抗張積（強度と伸び率の積）が大きく、強度と伸びのバランスがより良好となる。このような効果を奏する理由は、成分Eにより、成分Aの分子量を大きくさせることができ、場合によっては、部分架橋が形成される。成分Eが架橋剤として作用し、組成物の主成分である成分Aの高分子量化により、組成物がより強靱なものになるものと推測される。

[0068] 成分Aの高分子量化及び部分架橋のための反応触媒としてエステル化触媒としては、一般的なポリエステル重合触媒を使用することができる。かかる

触媒としては、例えば、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、ブチル錫、オクチル錫、スタノキサン等の錫系触媒、チタン系アミネート、チタンアルコキシド等のチタン系触媒、ジルコニウム系アセチルアセトネート、ジルコニウムアルコキシド等のジルコニウム系触媒が挙げられ、これらの中では、チタン系触媒及びジルコニウム系触媒が好ましく、チタン系触媒がより好ましい。

[0069] エステル交換触媒（成分E）の含有量は成分Aと成分Bの合計量100重量部に対して、0.01重量以上が好ましく、0.1重量部以上がより好ましい。また、10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。エステル交換触媒（成分E）の含有量は成分Aと成分Bの合計量100重量部に対して、0.01～10重量部が好ましく、0.1～5重量部がより好ましい。エステル交換触媒（成分E）の含有量は、成分Aの架橋により得られる組成物の熱可塑性が低下するのを抑制する観点から、10重量部以下が好ましい。

[0070] 本発明の組成物は、成分Aの高分子量化の観点から、ラジカル重合開始剤（成分F）を含有していてもよい。

[0071] ラジカル重合開始剤としては、ジアルキルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスブチロニトリル等のアゾ系化合物等が挙げられる。

[0072] ラジカル重合開始剤（成分F）の含有量は、成分Aと成分Bの合計量100重量部に対して、0.01～15重量部が好ましく、0.1～5重量部がより好ましい。

[0073] 成分E及び成分Fはいずれも成分Aの高分子量化を目的とした成分であり、いずれかの成分が使用されても、両成分が併用されてもよい。

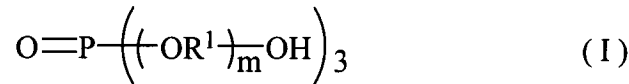
[0074] 成分E及び成分Fはいずれも、成分Aの分子量が比較的小さい場合に使用することが効果的であり、成分Aの分子量が大きい場合には高分子量化した成分Aの分子量が過大とならないように注意する。高分子量化した成分Aが重量平均分子量100万を超えないようにすることが好ましく、成分Aが架橋する等、熱可塑性を失うことは避けなければならない。

[0075] さらに、加熱条件下での本発明の組成物の特性の変化が抑制される観点から、本発明の組成物は、熱安定剤を含有していることが好ましい。

- [0076] 熱安定剤としては、リン含有化合物、ヒドラジド化合物、有機イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられるが、その他エステル重合触媒（成分E）とキレート形成する等して該触媒の活性を低減させる化合物も利用可能である。本発明では、熱可塑性エラストマーの熱老化に対する耐性が格段に向上するため、使用条件の自由度がより大きくなる観点から、リン含有化合物及びヒドラジド化合物が好ましい。これらは、併用されていてもよい。なお、熱老化は主に2つの現象を含み、1つ目は熱分解で生成する低分子量成分の割合増大に起因する強度の低下であり、2つ目は熱分解で生成するフリーラジカル等の活性点の架橋形成に起因する伸び率の低下である。
- [0077] リン含有化合物としては、ホスファイト系化合物、ポリホスファイト系化合物、リン酸エステル系化合物、ポリリン酸エステル系化合物等が挙げられる。
- [0078] ホスファイト系化合物としては、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリ-2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニルノニルフェニルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナント-10-オキシド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファナントレン、O-シクロヘキシルホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、トリオクタデシルホスファイト等が挙げられる。
- [0079] ポリホスファイト系化合物としては、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、4,4'-イソブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタントテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト(ペンタエリスリトール骨格構造を有するホスファイト)等が挙げられる。

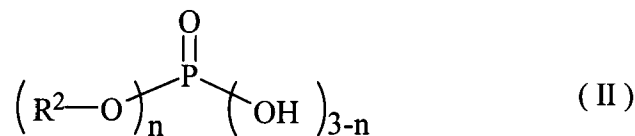
[0080] リン酸エステル系化合物としては、トリメチルリン酸エステル、トリエチルリン酸エステル、ジブチルリン酸エステル、トリブチルリン酸エステル、ジオクチルリン酸エステル、トリオクチルリン酸エステルその他、式(I)：

[0081] [化1]



[0082] (式中、R¹は炭素数1~10のアルキレン基、mは1~10の整数を示す)で表されるリン酸エステル化合物、式(II)：

[0083] [化2]



[0084] (式中、R²は炭素数1~20のアルキル基、nは1又は2を示す)で表されるリン酸エステル化合物等が挙げられる。

[0085] 式(I)で表されるリン酸エステル化合物としては、トリ(ヒドロキシエトキシ)ホスフェート、トリ(ヒドロキシエトキシエトキシ)ホスフェート等が挙げられる。

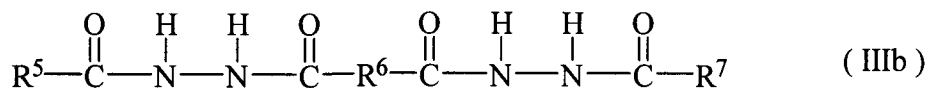
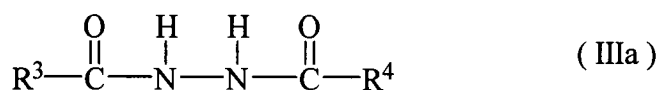
[0086] 式(II)で表されるリン酸エステル化合物としては、モノステアシルアシッドホスフェート、ジステアシルアシッドホスフェート等が挙げられる。

[0087] ヒドラジド化合物は酸とヒドラジンが縮合した酸ヒドラジドであり、鎖状ヒドラジド、環状ヒドラジド等が挙げられる。

[0088] 鎖状ヒドラジドとしては、式(IIIa)又は(IIIb)：

[0089]

[化3]

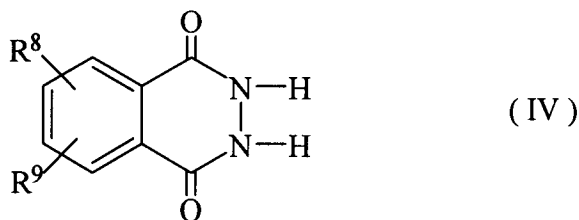


[0090] (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 は各々独立に芳香族1価カルボン酸残基を、 R^6 は脂肪族2価カルボン酸残基又は芳香族2価カルボン酸残基を表す。)で表される化合物が挙げられる。

[0091] R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 で表される芳香族1価カルボン酸残基としては、安息香酸、4-ブチル安息香酸、サリチル酸、ナフチル酸、3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、フェノキシプロピオン酸等の芳香族カルボン酸の残基が挙げられ、 R^6 で表される脂肪族2価カルボン酸残基としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸の残基が挙げられる。芳香族2価カルボン酸残基としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸の残基が挙げられる。

[0092] 環状ヒドラジドは、式(IV)：

[0093] [化4]



[0094] (式中、 R^8 及び R^9 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1~18のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。)で表される化合物等が挙げられる。式(IV)で表される化合物の具体例として

は、フタル酸ヒドラジド等が挙げられる。

- [0095] (メタ)アクリルエラストマー(成分A)の高分子量化剤としてラジカル重合開始剤(成分F)が使用された場合には、ラジカル捕捉剤、ラジカル重合禁止剤も熱安定剤として有効である。
- [0096] 熱安定剤の含有量は、成分Aと成分Bの合計量100重量部に対して、0.01~15重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましい。
- [0097] その他添加剤としては、重金属不活性化剤、脂肪酸エステル等の滑剤；ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾエート化合物やヒンダードフェノール系化合物等の光安定剤；カルボジイミド化合物やオキサゾリン化合物等の加水分解防止剤；フタル酸エステル系化合物、ポリエステル化合物、(メタ)アクリルオリゴマー、プロセスオイル等の可塑剤；重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の無機系発泡剤；ニトロ化合物、アゾ化合物、スルホニルヒドラジド等の有機系発泡剤；カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維等の充填剤；テトラブロモフェノール、ポリリン酸アンモニウム、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の難燃剤；シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤や酸変性ポリオレフィン樹脂等の相溶化剤；そのほか顔料や染料等が挙げられる。
- [0098] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも(メタ)アクリルエラストマー(成分A)、熱可塑性樹脂(成分B)及びビニル共重合体(成分C)、さらに必要に応じて、脂肪族カルボン酸金属塩(成分D)、エステル化触媒(成分E)、ラジカル重合開始剤(成分F)等を含む原料成分を、押出機又はニーダーにより加熱混練する方法により得ることが好ましい。
- [0099] エステル化触媒(成分E)又はラジカル重合開始剤(成分F)を使用して(メタ)アクリルエラストマー(成分A)の高分子量化を図る場合、熱安定剤を併用して組成物の特性がより安定化されたものとするのが好ましいが、熱安定剤の添加時期は、成分Aの高分子量化がなされた後(例えば180~350°Cの混練温度において、熱安定剤以外の原料が0.5~30分程度混練された後

)とすることが好ましい。熱安定剤の添加時期が早すぎると成分Aの高分子量が不十分となる場合がある。

[0100] 加熱混練の温度は、成分Bの融点未満では、成分Bを微細に分散させることができず、その結果、得られる組成物の耐熱性が不足する。また、350℃を超えると、成分Aの(メタ)アクリル成分が熱分解し、得られる組成物の機械的物性が低下する。これらの観点から、加熱混練の好ましい温度は、成分Bの融点以上350℃以下である。加熱混練のより好ましい下限温度は(成分Bの融点+10℃)、さらに好ましい下限温度は(成分Bの融点+20℃)である。加熱混練のより好ましい上限温度は320℃、さらに好ましい上限温度は300℃である。

[0101] 押出機としては、例えば、単軸押出機、平行スクリュウ二軸押出機、コンカルスクリュウ二軸押出機等が挙げられる。本発明では、混合能力が優れる(得られる混合物が分散性の良好なものとなる)観点から、二軸押出機が好ましく、同方向回転二軸押出機がより好ましい。

[0102] 押出機の吐出部分に装着されるダイは、任意のものを選択できるが、例えば、ペレットの生産に適するストランドダイ、シートやフィルムの生産に適するTダイ等のほか、パイプダイ、異形押出ダイ等が挙げられる。

[0103] また、押出機は、空気開放部分や減圧装置につながるガス抜き用のベントを備えていてもよいし、複数の原料投入口を供えていてもよい。

[0104] ニーダーとは、温度制御が可能なバッチ式ミキサーを意味し、バンバリーミキサー、ブラベンダー等が挙げられる。

[0105] 各成分は、押出機又はニーダーに、一括で投入しても、別々に投入しても、また、分割して投入してもよい。ただし、熱安定剤の投入については前記のとおりである。

[0106] 加熱混練時間は、加熱温度や各成分の種類、濃度等に依存するため、一概には決定できないが、得られる熱可塑性エラストマー組成物の品質のバラツキの制御と生産性を考慮して適宜決定することが好ましい。押出機を用いる場合の代表的な加熱混合時間は、例えば、0.5~20分間、好ましくは0.7~15

分間、より好ましくは1～10分間である。

[0107] かくして得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、連続相と分散相とからなる相分離構造を有する。連続相は(メタ)アクリルエラストマー(成分A)に由来する成分を含み、分散相は熱可塑性樹脂(成分B)に由来する成分を含む。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、分散相が連続相中に微細に分散しており、柔軟性及び耐熱性に優れた成形体を与えることができ、該成形体が優れた柔軟性及び耐熱性を発揮するための成形温度依存性が小さく(成形温度の許容範囲が広く)、成形体への加工において、成形条件の制限が小さい。

すなわち、成形するために十分な流動性を得られる温度(後述する温度H)で加熱成形したときにも、連続相を形成する成分Aは流動するが分散相を形成する成分Bは溶融しない温度(後述する温度L)で加熱成形したときと比べて柔軟性及び耐熱性が大きく変化しない(特に耐熱性がほとんど低下しない)という効果を奏する。

[0108] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の流動開始温度は、耐熱性の観点から下限は180℃であり、加工性の観点から上限は350℃である。すなわち、180～350℃であり、190～320℃が好ましく、200～300℃がより好ましい。

調製された組成物が、ペレット、粉末、不定形塊状物等のように直接流動開始温度を測定する試料として使用できない形状である場合は、熱可塑性樹脂(成分B)の融点より20℃低い温度付近(±5℃)で短時間(5分間)の熱プレスによりシート状の成形体を作製し、組成物の物性値測定用の試料を得る。このような低い温度で短時間の熱履歴がかかっても、本発明の組成物の物性値に大きな変化が生じることはなく、上記成形体の物性値を組成物の物性値とみなすことができる。流動開始温度だけでなく、A硬さ、粒子径等も同様に扱われる。熱プレスで組成物の物性値測定用の試料を得る際には、組成物を塊状物として調製すると気泡等のない試料を得やすい。

[0109] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物を2種類の温度、温度L [((成分Bの融点)-20℃)±5℃以内] 又は温度H [((成分Bの融点)+10℃)±5℃以内] に

設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体は、いずれの温度における成形体についても、連続相と分散相とからなる相分離構造を有していることが好ましい。また、いずれの温度における成形体についても、電子顕微鏡により観察される分散相の最大粒子径は、成形体の耐熱性の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、本発明において、分散相の径は、真円状の場合は直径であり、楕円状の場合は長径である。

[0110] 以降、温度L [((成分Bの融点)- 20°C) $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内] に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体を成形体L、温度H [((成分Bの融点)+ 10°C) $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内] に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体を成形体Hとする。

[0111] 成形体L及び成形体Hにおいて、電子顕微鏡により観察される分散相の平均粒子径の比（成形体Lの平均粒子径／成形体Hの平均粒子径）は、組成物を成形して得られる成形体が優れた柔軟性及び耐熱性を発揮するための成形温度依存性を小さく（成形温度の許容範囲を広く）できるという観点から、0.6以上が好ましく、0.6~1.3がより好ましく、0.7~1.2がさらに好ましい。

[0112] 成形体L及び成形体HのA硬さが、いずれも、20~90（より好ましくは30~85）となるような組成物は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物として好ましいものである。

[0113] 成形体L及び成形体Hについて、A硬さの比（成形体LのA硬さ／成形体HのA硬さ）が、0.6~1.3（より好ましくは0.7~1.25、さらに好ましくは0.8~1.2）となるような組成物は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物として好ましいものである。

[0114] 成形体Hの流動開始温度が $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ （より好ましくは $190\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）となるような組成物は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物として好ましいものである。

特に、成形体L及び成形体Hの流動開始温度がいずれも、 $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ （より好ましくは $190\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）となるような組成

物は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物として好ましいものである。

[0115] 成形体Hの引張破断伸び率が、100%以上（好ましくは150~1000%、さらに好ましくは200~800%）となるような組成物は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物として好ましいものである。

[0116] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は特に耐熱性と耐薬品性に優れており、熱可塑性エラストマー材料分野においては、熱可塑性ポリエステル系や熱可塑性ポリアミド系エラストマーと同様の用途分野に用いることができる。

[0117] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の用途としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0118] [自動車分野のブーツ・カバー類、エンジン回りのホース・カバー類]

・車体回り

ドアラッチ、コントロールケーブルカバー、ブーツ、エンブレム、シャーシ・ステアリング周り、フューエルホース、

等速ジョイントブーツ、ピニオン&ラックブーツ、ストラットサスペンションブーツ、ボールジョイント用ブッシュ、ダストシール、ブレーキホース、

[0119] ・エンジン回り

エアダクトホース、エアダクト、エアーインテークホース、エンジンコントロール系バキュームホース、インタークーラーホース、フューエルラインカバー、各種防振・制振材、ラジエータホース、ヒーターホース、オイルクーラーホース、パワーステアリングホース、各種ガスケット類、エンジンアンダーフード、エンジンルームカバー等の各種カバー・ケース類

[0120] [電線・ケーブルの被覆材]

・電子・民生機器用電線

コンピュータ・OA機器・テレビ・VTRなどの電線被覆

・通信ケーブル

通信用電線・光ファイバー用被覆材料

・絶縁電線・通信ケーブル・機器用電線・自動車用ワイヤハーネス

[0121] [ホース・チューブ・ベルト・防音防振シート等の工業用品]

空・油圧ホース（チューブ）、高圧ホース（チューブ）、燃料ホース（チューブ）、コンベアベルト、V・丸ベルト、タイミングベルト、クッショングリップ、フレックスハンマー、消音ギア、フレキシブルカップリング、ガソリタンクシート、ガスケット、パッキン、シール材、Oリング、ダイヤフラム、カールコード、アキュムレータ内装、搬送ローラ、圧縮スプリング、マンドレル、牽引ロープジャケット

[0122] [スポーツ用品]

ゴルフボール表皮、スキー靴・登山靴カフ、スポーツシューズ本底

[0123] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物を、常法に従って、適宜加熱成形することにより、成形体を得られる。本発明の熱可塑性エラストマーを加熱成形して得られる成形体の用途は、特に限定されるものではなく一般的なスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマーやポリエステル系エラストマー等が用いられる分野に用いることができる。

[0124] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物を成形して得られる成形体は、耐熱性が優れるため、例えば100℃以上（設計によっては120℃以上、150℃以上等）の耐熱性を必要とする用途にも好適に使用することができる。

[0125] 加熱成形時の温度は、組成物の流動性及びそれに起因する成形加工性の観点から、180℃以上が好ましく、組成物中の成分Aの(メタ)アクリル成分の熱分解を防止する観点から、350℃以下が好ましい。これらの観点から、加熱成形時の温度は、180～350℃が好ましく、200～320℃がより好ましい。

[0126] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形体の製造に用いられる装置には、組成物を溶融成形することができる任意の成形機を用いることができる。例えば、ニーダー、押出成形機、射出成形機、プレス成形機、ブロー成形機、ミキシングロール等が挙げられる。

[0127] 本発明の成形体は、上記熱可塑性エラストマー組成物を180～350℃で加熱

成形して得られるが、耐熱性の指標となる流動開始温度が180～350℃である成形体が好ましく、190～320℃である成形体がより好ましく、200～300℃である成形体がさらに好ましい成形体である。流動開始温度が180℃未満である成形体は耐熱性が不足する場合がある。成形体の流動開始温度の上限は特にないが、本発明の組成物からは350℃を超える成形体は得られにくい。

[0128] 本発明の成形体は、上記熱可塑性エラストマー組成物を180～350℃で加熱成形して得られるが、成形体の引張破断伸び率は、エラストマーに要求される基本的な特性として、100%以上が好ましく、150～1000%がより好ましく、200～800%がさらに好ましい。同様に、引張破断強度は、2～20MPaが好ましく、4～15MPaがより好ましい。

[0129] 本発明の成形体は、上記熱可塑性エラストマー組成物を180～350℃で加熱成形して得られるが、柔軟性の指標となる成形体のA硬さは20～90が好ましく、30～85がより好ましい。成形体のA硬さが90を超えると柔軟性が不足する場合がある。成形体のA硬さの下限は特にないが、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を成形して得られる成形体は20未満のA硬さにはなりにくい。

実施例

[0130] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

[0131] [共重合体C3の製造]

オイルジャケットを備えた容量1リットルの加圧式攪拌槽型反応器のオイルジャケット温度を200℃に保った。一方、スチレン74重量部、グリシジルメタクリレート20重量部、アクリル酸n-ブチル6重量部、キシレン15重量部及び重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキシド(DTBP)0.5重量部からなる単量体混合液を原料タンクに仕込んだ。一定の供給速度(48g/分、滞留時間:12分)で原料タンクから反応器に連続供給し、反応器の内容液重量が約580gで一定になるように反応液を反応器の出口から連続的に抜き出した。その時の反応器内温は、約210℃に保たれた。

反応器内部の温度が安定してから36分経過した後から、抜き出した反応液を減圧度30kPa、温度250°Cに保った薄膜蒸発機により連続的に揮発成分除去処理して、揮発成分をほとんど含まない共重合体C3を回収した。180分かけて約7kgの共重合体C3を回収した。

[0132] [共重合体C1、C2及び比較用共重合体C'5の製造]

表3-1に示す組成の単量体、キシレン15重量部、及びDTBP 0.3重量部からなる単量体混合液を用いた以外は、共重合体C3と同じ方法にて、共重合体C1、C2及び比較用共重合体C'5を製造した。

[0133] 実施例1~30及び比較例1~10

260°Cに加熱されたバッチ式ニーダー（ブラベンダー社製プラストグラフEC50型）に表6~9に示す組成比（重量部）で原料成分を合計で54g投入し、60r/mの回転数で原料を熔融混練した。混練時間10分で、熔融状態の混練物を全量取り出し、室温で冷却して、組成物を得た。

[0134] 使用した樹脂原料の詳細を表1~5に示す。

[0135] [表1]

表1 成分A((メタ)アクリルエラストマー)及び比較用成分A'

	名称	メーカー等	Mw	構造 ¹⁾ ・組成	A硬さ	流動開始温度
A1	クラリティ LA-2330	(株)クラレ製 アクリルエラストマー	140,000	PMMA-PBA-PMMAトリブロック 10-80-10(重量%)	30	150°C
A2	クラリティ LA-2250	(株)クラレ製 アクリルエラストマー	80,000	PMMA-PBA-PMMAトリブロック 15-70-15(重量%)	65	173°C
A3	LA-2550	(株)クラレ製 アクリルエラストマー	120,000	PMMA-PBA-PMMAトリブロック 15-70-15(重量%)	65	175°C
A'1 ²⁾	Nipol AR-54	日本ゼオン(株)製 アクリルゴム	溶剤不溶 測定不可	BA/EA/MEA=52/6/42	---	---

1) PMMA: ハードセグメントブロック, Tg 107°C (DSC測定による文献値)

PBA: ソフトセグメントブロック, Tg -54°C (DSC測定による文献値)

2) C'3と同一物

[0136]

[表2]

表2 成分B(熱可塑性樹脂)及び比較用成分B'

	名称	メーカー等	融点	溶融粘度	
				測定温度 (融点+15±2°C)	せん断速度 1216sec ⁻¹
B1	トレコン 1401-X04	東レ(株)製 ポリブチレンテレフタレート	223°C	240°C (融点223°C)	488Pa・s
B2	トレコン 1401-X06	東レ(株)製 ポリブチレンテレフタレート	223°C	240°C (融点223°C)	325Pa・s
B3	A1030BRL	ユニカ(株)製 ナイロン6	225°C	240°C (融点225°C)	542Pa・s
B4	SA-1206	ユニカ(株)製 ポリエチレンテレフタレート	255°C	270°C (融点255°C)	155Pa・s
B5	MA-2101	ユニカ(株)製 ポリエチレンテレフタレート	255°C	270°C (融点255°C)	1134Pa・s
B6	SA-1346P	ユニカ(株)製 ポリエステル共重合体	230°C	245°C (融点230°C)	154Pa・s
B7	MA-1340P	ユニカ(株)製 ポリエステル共重合体	230°C	245°C (融点230°C)	91Pa・s
B8	レオナ9400S	旭化成ケミカルズ(株)製 ナイロン66	265°C	240°C (融点225°C)	488Pa・s
B'1	ザレック S105	出光興産(株)製 シジブオタクチックポリスチレン	270°C	240°C (融点225°C)	325Pa・s

[0137]

[表3]

表3-1 成分C(エポキシ基を有するビニル共重合体)及び比較用成分C'

	名称	メーカー等	Mn	Mw	エポキシ価 (meq/g)	共重合体組成 (重量%)	性状	1分子当りの 平均エポキシ基数
C1	共重合体C1	自社製 アクリル共重合体	2,900	9,900	2.1	GMA/St/MMA =30/69/1	固体	6.1
C2	共重合体C2	自社製 アクリル共重合体	2,900	10,800	1.7	GMA/St/BA/MMA =25/38/8/29	固体	5.1
C3	共重合体C3	自社製 アクリル共重合体	3,800	9,800	1.4	GMA/St/BA =20/74/6	固体	5.3

表3-2

	名称	メーカー等	共重合体組成(モル%)			Mn	Mw
			Et	MA	AA		
C'4	Vamac(ヘイマック)G	デュポン(株)製 エチレン・アクリルコーム	70	29.2	0.8	33,400	261,700

表3-3

	名称	メーカー等	共重合体組成(モル%)			
			Et	MA	GMA	VA
C'1	ボントファースト 2B	住友化学(株)製 エチレン・GMA 共重合体	83	--	12	5
C'2	ボントファースト 7M	住友化学(株)製 エチレン・GMA 共重合体	67	27	6	--

表3-4

	名称	メーカー等	BA	EA	MEA	Mw
C'3*	Nipol AR-54	日本ゼオン(株)製 アクリルコーム	52	6	42	溶剤不溶 測定不可

*:A'1と同一物

[0138]

[表4]

表4-1 成分D(脂肪族カルボン酸金属塩)

	名称	メーカー等
D1	SC-100	堺化学(株)製、ステアリン酸カルシウム
D2	SZ-2000	堺化学(株)製、ステアリン酸亜鉛

表4-2 成分E(エステル交換触媒)

	名称	メーカー等
E1	オルガチックスTC-400	マツモトファインケミカル(株)製、チタン系アミン
E2	オルガチックスTZ-150	マツモトファインケミカル(株)製、ジルコニウム系アセチルアセトネート

表4-3 その他の成分

	名称	メーカー等
リン系熱安定剤	PEP-36	(株)アデカ製 ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト
フェノール系安定剤	Irganox 1010	BASFジャパン(株)製 ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
イソ系熱安定剤	スミライザー TPL-R	住友化学(株)製 ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート
重金属不活性化剤	アデカスタブ CDA-6	(株)アデカ製 テトラメチレンカルボン酸ジチオロイリトールジト
リン系熱安定剤	Irgafos 168	BASFジャパン(株)製 トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト
混合熱安定剤	Irganox B-225	BASFジャパン(株)製 Irganox1010とIrgafos168の等量混合物

[0139] [表5]

表5

略号	名称
P(*)	ポリ(*)
St	スチレン
GMA	メタクリル酸グリシジル
MMA	メタクリル酸メチル
BA	アクリル酸n-ブチル
EA	アクリル酸エチル
MA	アクリル酸メチル
MEA	アクリル酸メトキシエチル
AA	アクリル酸
VA	酢酸ビニル
Et	エチレン

[0140] なお、表1～4に記載の各原料成分の物性は以下の方法により測定した。原料のシート作製は、後述の組成物のプレスシート作製と同様の方法で行った。ただしプレス温度は原料に応じて加減した（予め少量の原料を昇温して目視で流動を認めた温度を把握した）。

[0141] [A硬さ]

プレスシートを恒温恒湿室（温度23℃、相対湿度50%）に24時間以上静置し、プレスシートの状態を安定させる。

2mm厚さのプレスシートを3枚重ね、JIS K7215「プラスチックのデュロメータ硬さ試験法」に準じて測定する。

[0142] [流動開始温度]

プレスシートより幅12mm×長さ30mmの短冊状のテストピースを裁断し、動的粘弾性測定装置（TAインスツルメント社 RSA-II型）のトーションモード（10gf負荷）、周波数10Hz、昇温速度5℃/min、温度0～280℃の設定で各サンプルの粘弾性特性を測定する。

得られた貯蔵弾性率の変曲点、もしくは測定不能になる温度を流動開始温度とする。なお、ガラス転移温度付近においても貯蔵弾性率の変曲点は現れるが、流動はしないため、流動開始温度には相当しない。

[0143] [融点]

試料約10mgをアルミパンに入れてアルミ蓋を圧着する。アルミパンを示差走査熱量分析計（パーキンエルマー社 DSC8000）の装置測定部に設置し、空气中・昇温速度20℃/分の条件で測定する。

[0144] [溶融粘度（JIS K7199, ISO 11443）]

表2に記載の熱可塑性樹脂を120℃の乾燥機内で4時間乾燥させる。

内径1mm×長さ10mmのキャピラリーダイを有するキャピラリーレオメータ（東洋精機(株)製、キャピログラフ1D）を用い、温度設定240℃のシリンダーに乾燥させた試料片を充填し、充填完了から5分間滞留させた後、せん断速度1216sec⁻¹の条件で試料片の溶融粘度を測定する。

[0145] [重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下、GPCともいう)より、溶剤としてTHFを使用し、ポリスチレン換算から求める。

[0146] [1分子当たりの平均エポキシ基数(Fn)]

下記の式から算出する。

$$\text{平均エポキシ基の個数(Fn)} = a \times b / 100 c$$

上記の式において a、b 及び c はそれぞれ以下のとおりである。

a : 共重合体に含まれるエポキシ基を有するビニル単量体単位の割合(重量%)

b : 共重合体の数平均分子量

c : エポキシ基を有するビニル単量体の分子量

[0147] [エポキシ価]

試料1g中に含まれるエポキシ基のミリ当量数(試料1kg中に含まれるエポキシ基の当量数)であり、JIS K7236のエポキシ指数に相当するものである。

[0148] 実施例及び比較例で得られた組成物を、200℃又は230℃に加熱した熱プレス機(東邦(株)製50t熱プレス)にて2mm厚×10cm×10cmの型枠を用いて、5分間加熱プレス、次いで5分間冷却プレスを施し、加熱条件の異なる2種類のプレスシート、200℃プレスシートと230℃プレスシートを作製した。

[0149] なお、後述に示す実施例の組成物の流動開始温度は208~231℃であり、該組成物の物性測定を行うためのプレスシート成形温度(200℃)は、かかる流動開始温度より低いが、熱プレスにより、気泡等の明らかな欠陥のないシート状の成形体を得ることができる程度には流動する。

[0150] ただし、比較例6の組成物のみについては、上記加熱条件(200℃又は230℃)を250℃又は280℃に変更した。

[0151] 比較例6以外の実施例及び比較例について、200℃は温度L[[(成分Bの融点)-20℃]±5℃以内]に相当する温度であり、230℃は温度H[[(成分Bの融点)+10℃]±5℃以内]に相当する温度である。

比較例6について、250℃は温度L[[(成分Bの融点)-20℃]±5℃以内]に

相当する温度であり、280℃は温度H [((成分Bの融点)+10℃)±5℃以内] に相当する温度である。

[0152] プレスシートを用い、A硬さ、分散相の平均粒子径、最大粒径、引張強度及び流動開始温度を測定、評価した。結果を表6～9に示す。

温度L及び温度Hのいずれの温度で熱プレスして得られるプレスシートも本発明の成形体に該当するが、温度Lで熱プレスして得られるプレスシートの物性値は前記の通り、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の物性値にも該当するとして扱う。

[0153] [A硬さ]

プレスシートを恒温恒湿室（温度23℃、相対湿度50%）に24時間以上静置し、シートの状態を安定させる。

2mm厚さのプレスシートを3枚重ね、JIS K7215「プラスチックのデュロメータ硬さ試験法」に準じて測定する。

[0154] [分散相の平均粒子径及び最大粒子径]

プレスシートをカッターナイフで切断し、その断面を走査型電子顕微鏡（キーエンス社製 電子顕微鏡VB-9800）を用いて1000倍～5000倍の倍率で表面写真を撮影する。

得られた写真について、画像解析ソフト「ImageJ」を用いて、観察できる粒子の大小合計10点の粒子サイズを測定し、平均粒子径を算出する。また、観察できる粒子のなかで最大の粒子の粒径を測定する。

[0155] 測定において、粒子を認識しにくいときは、成分Aを溶解しやすく成分Bを溶解しにくい溶剤A、又は成分Aを溶解しにくく成分Bを溶解しやすい溶剤Bで試料の表面を処理することにより、鮮明な画像を得られることもあり、好ましい方法である。溶剤Aでの処理条件を調整すると連続相を形成する成分Aが浸食されて、分散相（分散粒子）である成分Bの存在が明瞭になる。連続相を形成する成分Aをほぼすべて溶解し、溶液中に分散状態で遊離する成分Bからなる粒子の粒子径を測定することもできる。また逆に、溶剤Bでの処理条件を調整すると分散相（分散粒子）である成分Bが浸食されて、

分散粒子の粒子径を推認させる窪みの存在が明瞭になる。

このような溶剤 A 又は溶剤 B は、予め原料である成分 A 及び成分 B について代表的溶剤への溶解性をチェックして選択することができる。溶剤 A の例としてはアセトン、メタノール等を挙げることができる。

[0156] 実施例 1、4、比較例 1、3 で得られた組成物の 200℃ プレスシート及び／又は 230℃ プレスシート断面の電子顕微鏡写真を図 1～6 に示す。なお、分散相の状態を確認する電子顕微鏡としては、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) のいずれを用いてもよく、試料に応じて明瞭に観察できる方式を選択すればよい。

[0157] [流動開始温度]

プレスシートより幅 12mm×長さ 30mm の短冊状のテストピースを裁断し、動的粘弾性測定装置 (TA インスツルメント社 RSA-II 型) のトーションモード (10gf 負荷)、周波数 10Hz、昇温速度 5℃/min、温度 0～280℃ の設定で各サンプルの粘弾性特性を測定する。

得られた貯蔵弾性率の変曲点、もしくは測定不能になる温度を流動開始温度とする。なお、ガラス転移温度付近においても貯蔵弾性率の変曲点は現れるが、流動はしないため、流動開始温度には相当しない。

[0158] [引張特性 (引張破断強度及び引張破断伸び率)]

プレスシートから、型抜機を用いて JIS K7113 に記載の 3 号試験片を作製し、(株)島津製作所製引張試験機 (オートグラフ AG-50kND 型) を用いて、23℃ の温度環境下、200mm/min の速度で試験片を引っ張る。試験片破断時の応力と伸び率をそれぞれ破断強度、破断伸び率として記録する。

[0159]

[表6]

表6

	実施例											比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6		
原料	A1	A2	B1	B2	B3	B1	C2	C1	C2	D1	D2	E1	A1	A2	B1	B2	B3
成分	アクリルトリブテックエラストマー	アクリルトリブテックエラストマー	結晶性ポリブタジエン樹脂	結晶性ポリブタジエン樹脂	芳香族ポリアミド樹脂	ジソセバチルジブチルジブチル樹脂	ポリブタジエン含有アクリル樹脂	ポリブタジエン含有ポリブタジエン樹脂	ポリブタジエン含有ポリブタジエン樹脂	脂肪酸カルボキシ酸金属塩	エステル交換触媒						
A硬さ	60	46	56	41	43	43	44	53	44	83	71	61	66	57	66	64	
A硬さの比	0.94	0.82	1.08	0.87	0.98	0.96	1.04	0.96	1.02	0.98	2.37	1.97	2.20	1.50	2.20	1.94	
平均粒子径 (μm)	0.45	0.39	0.37	0.37	0.35	0.39	0.31	0.41	0.41	0.36	3.00	2.83	6.29	0.41	2.80	2.70	
平均粒子径の比	0.80	0.97	0.82	0.75	0.78	0.93	0.82	0.89	0.88	0.25	0.28	0.52	0.36	0.26	0.22	0.22	
最大粒子径 (μm)	1.1	1.1	0.64	0.88	0.92	0.79	0.65	0.72	0.78	19.2	12.4	13.2	2.3	13.3	18.4	18.4	
流動開始温度 (°C)	202	208	208	214	209	203	206	209	217	215	147	143	148	152	149	149	
引張特性	4.8	4.6	6.5	5.6	5.4	6.4	5.8	6.0	12.3	4.1	3.5	4.2	5.1	4.3	3.7	3.7	
230°Cでの引張率 (%)	183	204	207	251	231	221	242	244	154	270	272	254	314	204	195	195	

注) A硬さ等の物性値の測定に用いた樹脂を、成形温度によって「200°C樹脂」又は「230°C樹脂」と記載しているが、比較例6のみ、原料に使用したB1の融点に合わせて、250°C又は280°Cで成形した「250°C樹脂」又は「280°C樹脂」を用いている。

[表7]

表 7

原料成分	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
	A1	60	80	85	80	80	80	80
アクリロトリプロップエラストマー	50	60	80	85	80	80	80	80
結晶性ポリエラストマー樹脂	50	40	20	15	20	20	20	30
エポキシ基含有アクリル樹脂	3	3	3	3	--	--	--	3
エポキシ基含有アクリル [®] ム	A'1	--	--	--	--	--	--	70
	C'3	--	--	--	--	5	--	--
	C'4	--	--	--	--	--	--	--
カルボキシル基含有エチレンアクリル [®] ム	--	--	--	--	--	--	5	--
脂肪族カルボキシル [®] ム酸金属塩	0.01	0.01	0.01	0.01	--	0.01	--	--
エステル交換触媒	--	--	--	--	1	--	--	--
A硬さ	200°C [°] / スシート	80	75	41	27	32	32	32
	230°C [°] / スシート	77	72	38	22	23	24	24
A硬さの比	200°C [°] / スシート	1.04	1.04	1.08	1.23	1.39	1.33	1.33
	/230°C [°] / スシート							
平均粒子径 (μm)	200°C [°] / スシート	0.38	0.41	0.36	0.24	0.42	0.39	0.39
	230°C [°] / スシート	0.43	0.45	0.40	0.27	0.78	0.72	0.72
平均粒子径の比	200°C [°] / スシート	0.88	0.91	0.90	0.89	0.54	0.54	0.54
	/230°C [°] / スシート							※
最大粒子径 (μm)	200°C [°] / スシート	0.84	0.73	0.45	0.38	0.52	0.50	0.50
	230°C [°] / スシート	1.56	1.23	0.53	0.46	1.31	1.85	1.85
流動開始温度 (°C)	200°C [°] / スシート	231	222	219	208	215	211	211
	230°C [°] / スシート	219	210	209	203	138	129	129
引張特性	破断強度 (MPa)	4.6	4.9	6.4	5.8	2.8	2.6	2.6
	230°C [°] / スシート	破断伸び率 (%)	236	253	514	451	374	459

※ 熔融混練の段階で、原料を熔融混合できず、粉粒物がばらばらに存在し、熱可塑性エラストマー組成物としてのサンプル取得が不可であった。

[0161] [表8]

表 8

		実施例3	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
原料成分	アクリロリブ ロックエラストマー	70	70	70	70	70	70	70	70	
	結晶性ポリエステル樹脂	30	30	30	30	30	30	30	30	
	エポキシ基含有アクリル樹脂	1.5	1.5	--	--	--	--	1.5	1.5	
	エポキシ基含有アクリル樹脂	--	--	1.5	1.5	1.5	--	--	--	
	エポキシ基含有アクリル樹脂	--	--	--	--	--	1.5	--	--	
	エポキシ基含有アクリル樹脂	--	--	--	--	--	--	--	--	
	脂肪酸カルボン酸金属塩	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	--	--	
	エステル交換触媒	E1	--	1	--	0.8	1	--	--	1
		E2	--	--	--	--	--	--	1	--
	リン系熱安定剤		--	--	--	--	--	--	--	1
A硬さ	200°C ⁷ ヴスシート	56	57	51	59	61	53	59	63	
	230°C ⁷ ヴスシート	52	50	56	56	52	62	61	56	
A硬さの比	200°C ⁷ ヴスシート	1.08	1.14	0.91	1.05	1.17	0.85	0.97	1.13	
	200°C ⁷ ヴスシート / 230°C ⁷ ヴスシート									
最大粒子径 (μm)	200°C ⁷ ヴスシート	0.60	0.58	0.49	0.48	0.50	0.64	0.63	0.62	
	230°C ⁷ ヴスシート	0.64	0.6	0.54	0.51	0.56	0.69	0.66	0.65	
流動開始温度 (°C)	200°C ⁷ ヴスシート	213	216	212	214	213	213	214	212	
	230°C ⁷ ヴスシート	208	209	207	208	207	208	208	232	
引張特性	破断強度 (MPa)	6.5	9.7	5.8	6.0	7.4	5.3	7.7	8.4	
	230°C ⁷ ヴスシート	207	259	248	311	252	193	243	231	
破断伸び率 (%)										

[0162]

[表9]

表 9

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
アクリルア ^o ロックエラストマー	A1	50	---	---	70	70	70	40	70	70
アクリルア ^o ロックエラストマー	A3	---	60	60	---	---	---	---	---	---
結晶性 ^o ポリエステル樹脂	B1	50	40	40	30	---	---	---	---	---
結晶性 ^o ポリエステル樹脂	B4	---	---	---	---	30	---	---	---	---
結晶性 ^o ポリエステル樹脂	B5	---	---	---	---	---	---	---	30	---
結晶性 ^o ポリエステル樹脂	B6	---	---	---	---	---	30	---	---	---
結晶性 ^o ポリエステル樹脂	B7	---	---	---	---	---	---	---	---	30
芳香族 ^o アミド樹脂	B8	---	---	---	---	---	---	60	---	---
エ ^o キ ^o 基含有 ^o アクリル樹脂	C2	8	15	2	8	2	3	1	3	3
脂肪族 ^o カルボ ^o ン酸金属塩	D1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	---	---	---	---
エステル交換触媒	E1	---	---	---	---	0.3	---	---	---	---
フェノール系熱安定剤	Irganox1010	0.5	0.5	0.5	0.5	---	---	---	---	---
イソ系熱安定剤	TPL-R	0.5	0.5	0.5	---	---	---	---	---	---
混合系熱安定剤	B-225	---	---	---	---	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
重金属不活性化剤	CDA-6	---	---	---	---	0.3	---	---	---	---
A硬さ	7°VスリートL	63	95	66	78	58	59	87	55	53
	7°VスリートH	68	98	71	80	62	57	85	58	59
A硬さの比	7°VスリートL/7°VスリートH	0.93	0.97	0.93	0.98	0.94	1.04	1.02	1.05	1.11
平均粒子径(μm)	7°VスリートL	0.95	2.56	0.76	1.08	0.34	0.2	0.78	0.82	0.76
	7°VスリートH	1.01	3.12	0.93	0.89	0.39	0.32	0.98	1.05	0.99
平均粒子径の比	7°VスリートL/7°VスリートH	0.93	0.82	0.82	1.21	0.87	0.63	0.80	1.28	1.30
最大粒子径(μm)	7°VスリートL	1.52	4.8	1.24	1.76	0.61	0.22	0.92	1.01	0.89
	7°VスリートH	1.82	5.7	1.74	1.92	0.65	0.42	1.32	1.42	1.29
流動開始温度(°C)	7°VスリートL	235	236	223	227	211	229	267	249	220
	7°VスリートH	231	233	219	222	209	223	265	239	212
引張特性	破断強度(MPa)	8	11	10	11	8	8.6	6.9	4.9	5.3
	破断伸び率(%)	226	98	137	147	275	243	115	255	276

注) 7°VスリートL: 実施例21~25 200°C7°Vスリート 実施例26 235°C7°Vスリート 実施例27 210°C7°Vスリート
 実施例28 245°C7°Vスリート 実施例29 235°C7°Vスリート 実施例30 210°C7°Vスリート
 7°VスリートH: 実施例21~25 230°C7°Vスリート 実施例26 265°C7°Vスリート 実施例27 240°C7°Vスリート
 実施例28 275°C7°Vスリート 実施例29 265°C7°Vスリート 実施例30 240°C7°Vスリート

[0163] 以上の結果より、成分Aを配合していない比較例10、成分Bを配合して

いない比較例6、成分Cを配合していない1～5、7～9の組成物に比べて、実施例1～20の組成物は、A硬さ、分散相の分散状態及び流動開始温度が、200℃(温度L)プレスシートと230℃(温度H)プレスシート間で大きな差がなく、優れた引張特性(引張強度及び伸び率)を有することが分かる。

[0164] 実施例24、25の組成物とポリエステルエラストマーの市販品について、以下の方法により、熱老化性、耐酸性及び耐油性を試験、評価した。結果を表10に示す。

[0165] [熱老化性 (JIS K 7212)]

引張特性の試験と同じ試験片を作製し、150℃に温度設定されたギヤーオーブン(東洋精機(株)製、S45型)に試験片を吊す。試験開始から1000時間後に試験片を取り出し、23℃の恒温室内にて1日放置し、試験片の温度調整を行った後、引張試験を実施する。

[0166] [耐酸性 (JIS K 7114, ISO 175)]

引張特性の試験と同じ試験片を作製し、35%塩酸(和光純薬(株)製、特級試薬)に試験片を浸漬し、23℃の恒温室で静置する。浸漬開始から168時間後に試験片を取り出し、引張試験を実施する。

[0167] [耐油性 (JIS K 7114, ISO 175)]

引張特性の試験と同じ試験片を作製し、ゴム耐液性試験油(日本サン石油(株)製、IRM903)に試験片を浸漬し、23℃の恒温室で静置する。浸漬開始から168時間後に試験片を取り出し、引張試験を実施する。

[0168]

[表10]

表 1 0

		引張試験結果と保持率	実施例25	実施例24	TPEE-1	TPEE-2
熱老化性 150℃ 1000時間後	初期値	破断強度 (MPa)	8	11	26	16
		破断伸び (%)	275	147	688	899.0
	1000時間 後	破断強度 (MPa)	11	13	9	崩壊
		破断伸び (%)	171	93	5	崩壊
	保持率	破断強度	138%	118%	35%	0%
		破断伸び	62%	63%	1%	0%
耐酸性 塩酸 23℃ 168時間後	初期値	破断強度 (MPa)	8	11	26	16
		破断伸び (%)	275	147	688	899
	168時間 後	破断強度 (MPa)	9	12	崩壊	崩壊
		破断伸び (%)	241	114	崩壊	崩壊
	保持率	破断強度	113%	109%	0%	0%
		破断伸び	88%	78%	0%	0%
耐油性 IRM903号 オイル 23℃ 168時間後	初期値	破断強度 (MPa)	8	11	26	16
		破断伸び (%)	275	147	688	899
	168時間 後	破断強度 (MPa)	7	9	27	19
		破断伸び (%)	242	128	683	1078
	保持率	破断強度	87%	82%	104%	119%
		破断伸び	88%	87%	99%	120%

注1) 保持率：(所定時間後の値)/(初期値)×100

注1) TPEE-1：ブチレン/ポリ(アルキレンエーテル)アクリレート

TPEE-2：ポリエステルポリエーテルブロックポリマー、ヘルレンP-30B(東洋紡社製)

ブタン-1,4-ジオール・ポリブチレングリコール・テレフタル酸重縮合物、D硬さ29

[0169] 以上の結果より、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来市販されているポリエステルエラストマーと対比して、熱老化性に優れ、また耐酸性及び耐油性も良好であることから、耐薬品性にも優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0170] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物から得られる成形体は、電気電子用部品、自動車用部品、シール材、パッキン、制振部材、チューブ等の各種分野に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1]

(メタ)アクリルエラストマー (成分A)、
融点が180~350℃であり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂 (成分B)、及び
テトラヒドロフランへの溶解性を有し、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するビニル共重合体 (成分C) を含有し、
前記各成分の割合が、
(メタ)アクリルエラストマー (成分A) 40~95重量部、
熱可塑性樹脂 (成分B) 5~60重量部、及び
ビニル共重合体 (成分C) 0.1~30重量部であり、
(メタ)アクリルエラストマー (成分A) と熱可塑性樹脂 (成分B) の合計が100重量部であり、
成分Cが、SP値が17.5~25.0である単量体単位 (単量体単位 c 1) を50重量%以上含む単量体単位から構成され、
流動開始温度が180~350℃である熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項2]

(メタ)アクリルエラストマー (成分A)、
融点が180~350℃であり、エポキシ基と反応可能な官能基を有する熱可塑性樹脂 (成分B)、及び
テトラヒドロフランへの溶解性を有し、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するビニル共重合体 (成分C) を含有し、
前記各成分の割合が、
(メタ)アクリルエラストマー (成分A) 40~95重量部、
熱可塑性樹脂 (成分B) 5~60重量部、及び
ビニル共重合体 (成分C) 0.1~30重量部であり、
(メタ)アクリルエラストマー (成分A) と熱可塑性樹脂 (成分B) の合計が100重量部であり、
成分Cが(メタ)アクリルモノマー、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体単位 (単量体単位 c 2)

(ただし、S P値が特定される単量体のうちS P値が17.5未満のもの及び25.0を超えるものは除く)を50重量%以上含む単量体単位から構成され、

流動開始温度が180~350°Cである熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項3] ビニル共重合体(成分C)を構成する単量体単位が、(メタ)アクリルモノマーを10~90重量%含み、スチレン又はスチレン誘導体を10~90重量%含むものである請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項4] ビニル共重合体(成分C)の重量平均分子量が、1000~10万である、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5] (メタ)アクリルエラストマー(成分A)が、ハードセグメントを構成するブロック2個以上、及びソフトセグメントを構成するブロック1個以上を備えるブロック共重合体である、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6] ハードセグメントを構成するブロック及びソフトセグメントを構成するブロックのガラス転移温度が、それぞれ20~200°C及び-100~19°Cの重合体ブロックである、請求項5記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項7] (メタ)アクリルエラストマー(成分A)の重量平均分子量が、5万~100万である、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8] 熱可塑性樹脂(成分B)が、芳香族ポリエステル及び/又はポリアミドである、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9] さらに、脂肪族カルボン酸金属塩(成分D)0.001~10重量部を含有してなる、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10] さらに、エステル交換触媒(成分E)0.01~10重量部を含有してなる、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11] 少なくとも(メタ)アクリルエラストマー(成分A)、熱可塑性樹脂

(成分B)及びビニル共重合体(成分C)を含有する原料成分を成分Bの融点以上350°C以下の温度で、押出機又はニーダーにより加熱混練して得られる、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12] 熱可塑性エラストマー組成物を2種類の温度、温度L〔((成分Bの融点)-20°C)±5°C以内〕又は温度H〔((成分Bの融点)+10°C)±5°C以内〕に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体が、いずれの温度における成形体についても、連続相と分散相とからなる相分離構造を有し、電子顕微鏡により観察される分散相の最大粒子径が5µm以下である、請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

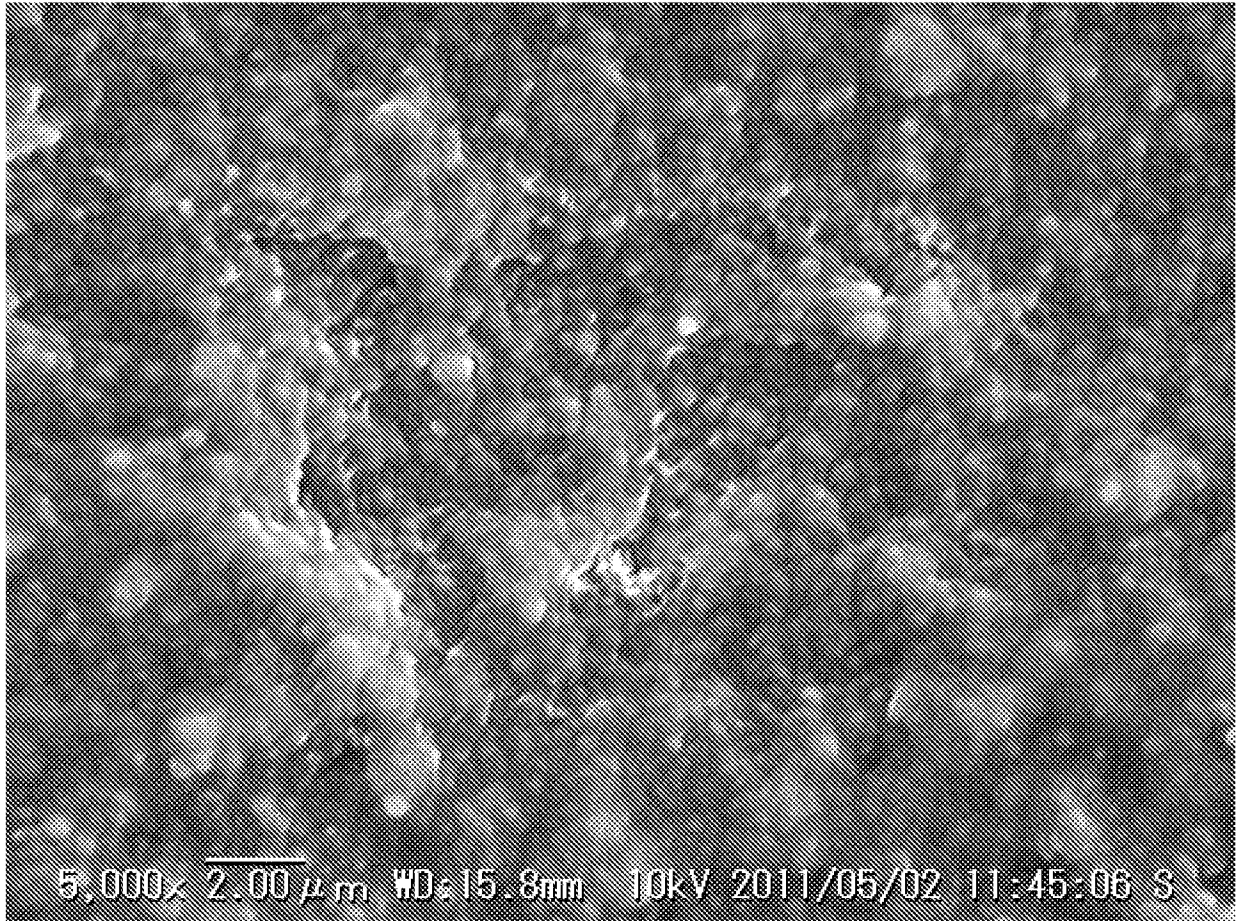
[請求項13] 熱可塑性エラストマー組成物を2種類の温度、温度L〔((成分Bの融点)-20°C)±5°C以内〕又は温度H〔((成分Bの融点)+10°C)±5°C以内〕に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体が、いずれの温度における成形体についても、A硬さが20~90である、請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[請求項14] 熱可塑性エラストマー組成物を2種類の温度、温度L〔((成分Bの融点)-20°C)±5°C以内〕又は温度H〔((成分Bの融点)+10°C)±5°C以内〕に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体について、A硬さの比(温度Lで加熱して得られた成形体のA硬さ/温度Hで加熱して得られた成形体のA硬さ)が、0.6~1.3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。

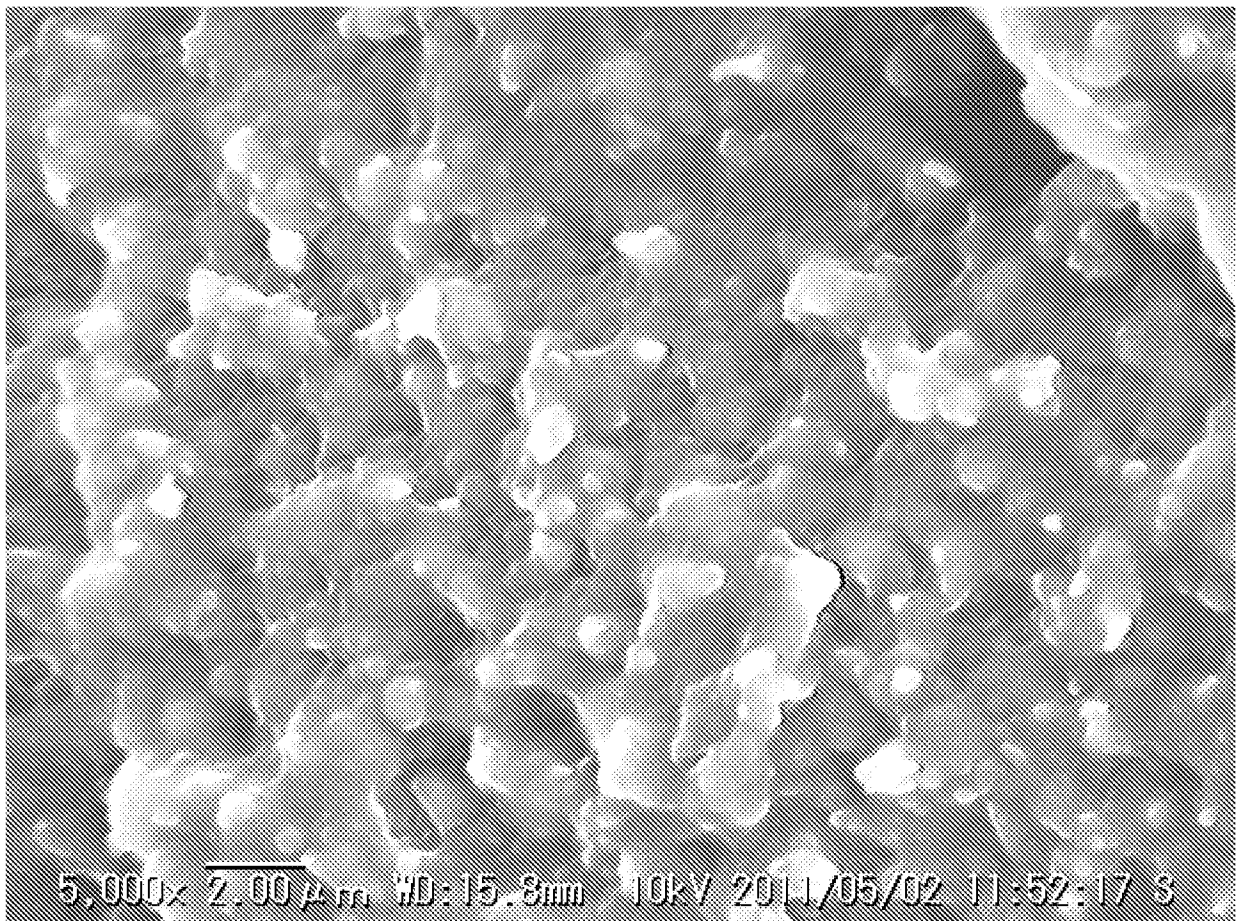
[請求項15] 熱可塑性エラストマー組成物を温度H〔((成分Bの融点)+10°C)±5°C以内〕に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体の流動開始温度が180~350°Cである、請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- [請求項16] 熱可塑性エラストマー組成物を温度H [((成分Bの融点)+10°C)±5°C以内] に設定された熱プレス機により5分間加熱して得られる成形体の引張破断伸び率が100%以上である、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17] ビニル共重合体(成分C)の割合が、0.1~15重量部である、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18] 請求項1~17いずれか記載の熱可塑性エラストマー組成物を180~350°Cで加熱成形して得られる、流動開始温度が180~350°Cである成形体。
- [請求項19] 請求項1~17いずれか記載の熱可塑性エラストマー組成物を180~350°Cで加熱成形して得られる、引張破断伸び率が100%以上である成形体。
- [請求項20] 請求項1~17いずれか記載の熱可塑性エラストマー組成物を180~350°Cで加熱成形して得られる、A硬さが20~90である成形体。

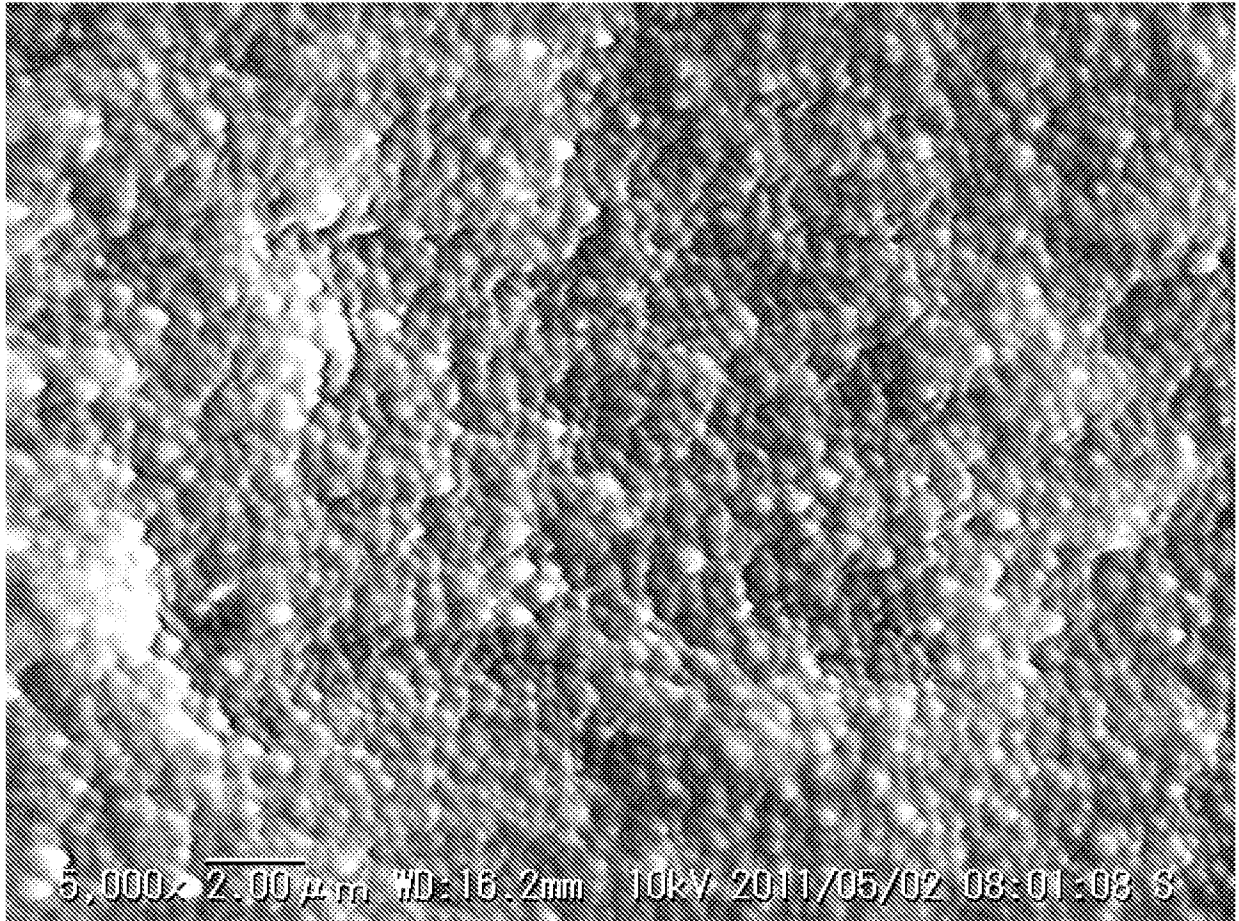
[図1]



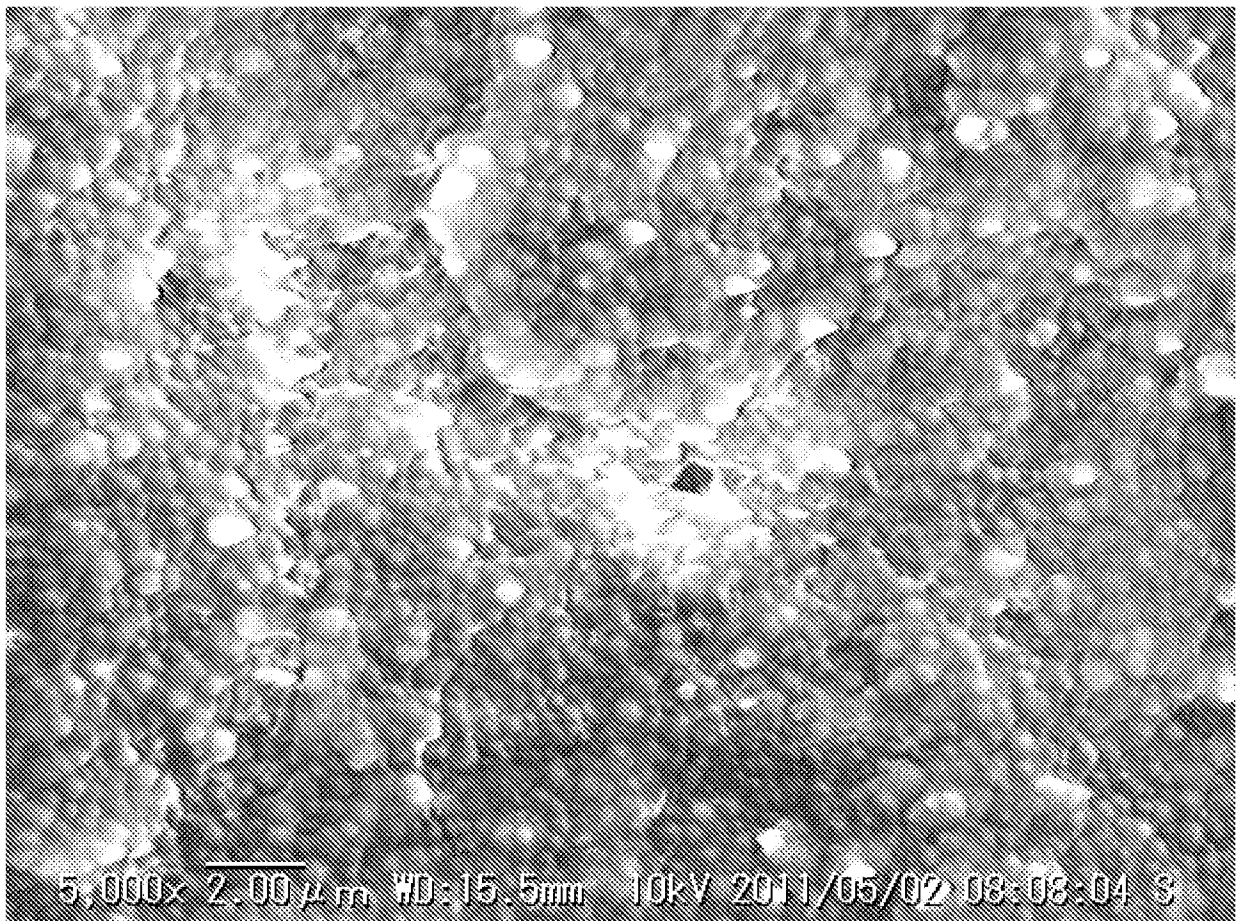
[図2]



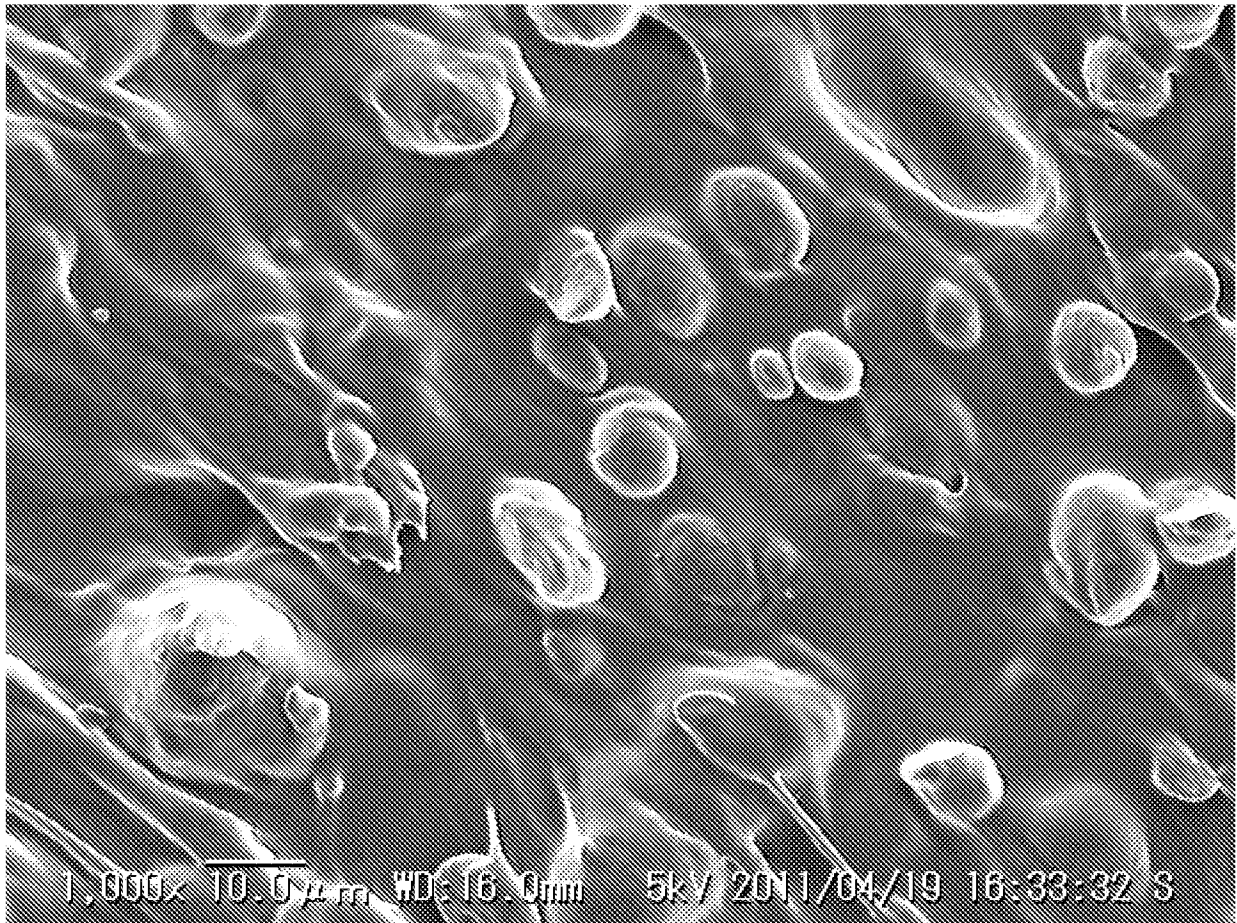
[図3]



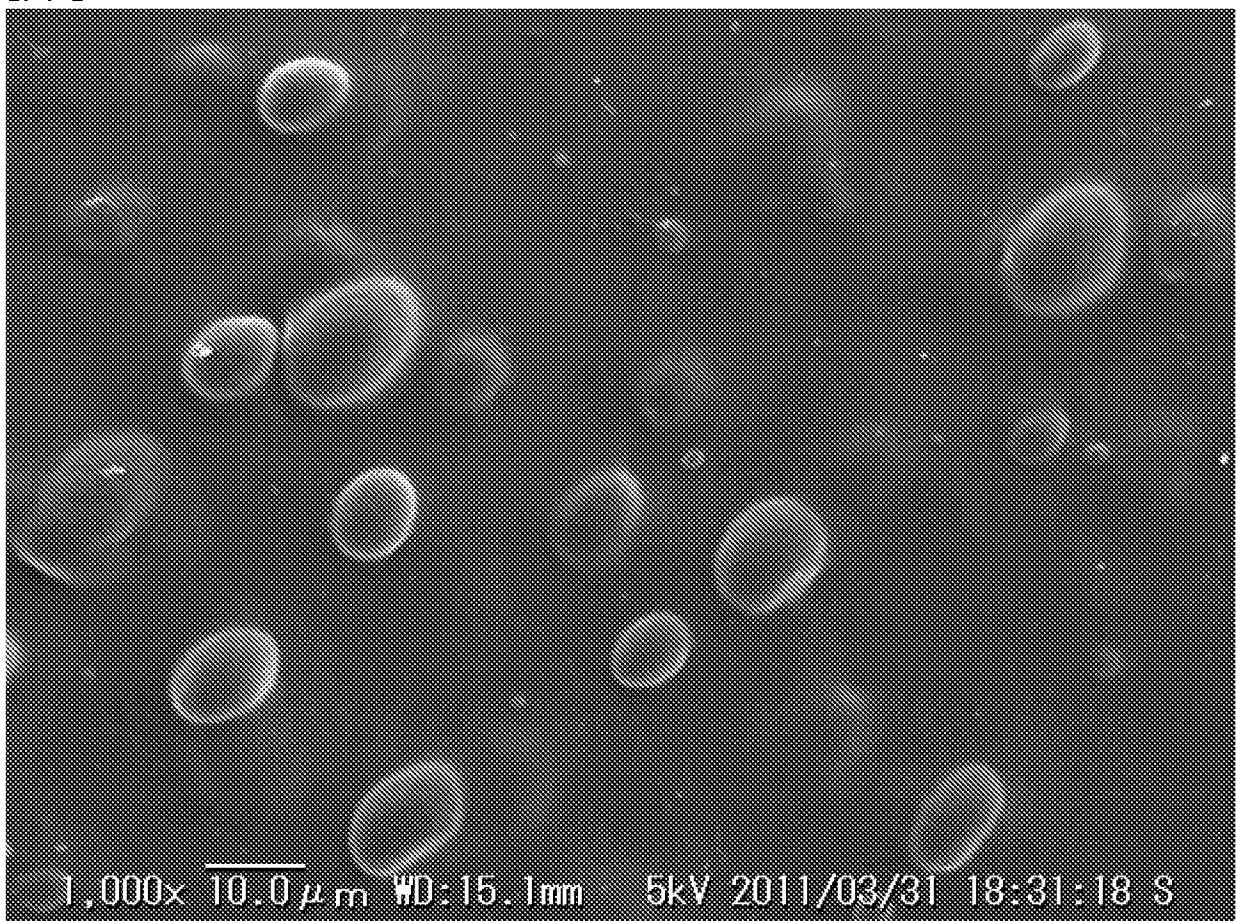
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/06(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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)

C08L33/06, C08K5/098, C08L53/00, C08L67/00, C08L77/00, C08L101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2003-119249 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 April 2003 (23.04.2003), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 3-221578 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 September 1991 (30.09.1991), claims (Family: none)	1-20

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
04 April, 2013 (04.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-525542 A (Freudenberg-NOK General Partnership), 06 September 2007 (06.09.2007), claims & US 2005/0275565 A1 & US 2004/0183702 A1 & EP 1585789 A1 & WO 2004/065476 A2 & CA 2513789 A & MX PA05007800 A	1-20
P,A	WO 2012/173241 A1 (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; examples (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/06(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08L33/06, C08K5/098, C08L53/00, C08L67/00, C08L77/00, C08L101/00

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
A	JP 2003-119249 A (三井化学株式会社) 2003.04.23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 3-221578 A (住友電気工業株式会社) 1991.09.30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

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文献

国際調査を完了した日

04.04.2013

国際調査報告の発送日

16.04.2013

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 洋

4 J

4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
A	JP 2007-525542 A (フロイデンベルグーエヌオーケー ジェネラル パートナーシップ) 2007. 09. 06, 特許請求の範囲 & US 2005/0275565 A1 & US 2004/0183702 A1 & EP 1585789 A1 & WO 2004/065476 A2 & CA 2513789 A & MX PA05007800 A	1-20
P, A	WO 2012/173241 A1 (太陽インキ製造株式会社) 2012. 12. 20, 請求の 範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20