

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-110109

(P2017-110109A)

(43) 公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 53/02 (2006.01)</b>	CO8L 53/02	4J002
<b>CO8L 35/00 (2006.01)</b>	CO8L 35/00	5E314
<b>HO1B 3/28 (2006.01)</b>	HO1B 3/28	5G305
<b>HO5K 3/28 (2006.01)</b>	HO5K 3/28	C

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-245658 (P2015-245658)	(71) 出願人	391011157 株式会社トウベ
(22) 出願日	平成27年12月16日 (2015.12.16)	(74) 代理人	110001896 特許業務法人朝日奈特許事務所
		(72) 発明者	中澤 吉記 三重県伊賀市柘植町2700番地 株式会 社トウベ 関西技術研究所内
		Fターム(参考)	4J002 BH022 BP011 GH00 HA08 5E314 AA24 AA26 BB01 CC01 FF01 GG08 GG26 5G305 AA11 AB01 AB24 BA09 CA02 CA07 CA47

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物および熱可塑性エラストマー組成物の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】アクリル樹脂を主体とする組成物ではなく、取り扱いやすく、従来の被膜特性等の諸物性を低減させることなく十分な耐熱性を付与することのできる、ビニル芳香族化合物と炭化水素とからなる共重合体を主とする熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】ビニル芳香族化合物を含むブロックと、共役ジエン化合物を含むブロックとのブロック共重合体の水添ブロック共重合体(a)と、N-置換マレイミド(b)およびアルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)の共重合体とを含み、N-置換マレイミド(b)は、水添ブロック共重合体(a)とN-置換マレイミド(b)の合計に対し、5~20質量部含まれる、熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とから構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体 ( a ) と、

N - 置換マレイミド ( b )、および、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の ( メタ ) アクリル酸エステル ( c ) の共重合体と、を含み、

前記 N - 置換マレイミド ( b ) は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体 ( a ) と前記 N - 置換マレイミド ( b ) の合計 ( a + b ) に対し、5 ~ 20 質量部含まれる、熱可塑性エラストマー組成物。

10

## 【請求項 2】

炭化水素系溶媒またはケトン類の少なくともいずれか一方に分散されている、請求項 1 記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いて絶縁処理され、防湿絶縁性を有する、薄物成形体。

## 【請求項 4】

N - 置換マレイミド ( b )、および、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の ( メタ ) アクリル酸エステル ( c ) を混合し、共重合させる共重合工程と、

得られた共重合体と、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とから構成されるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 ( a ) とを混合する混合工程とを有し、

20

前記混合工程において、前記 N - 置換マレイミド ( b ) は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体 ( a ) と前記 N - 置換マレイミド ( b ) の合計 ( a + b ) に対し、5 ~ 20 質量部含まれるよう混合される、熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物および熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、被膜物性等の諸特性を低下させることなく、耐熱性をさらに向上させ得る熱可塑性エラストマー組成物および熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、電子基板等の電気機器部品、各種看板、自動車部品、装飾分野等の種々の分野において、対象となる物品に耐候性や耐熱性等を付与するためのコーティング用組成物が開発されている ( 特許文献 1 ~ 4 )。特許文献 1 および特許文献 2 には、主としてアクリル樹脂を含む組成物が提案されている。また、特許文献 3 および特許文献 4 には、主として熱可塑性樹脂を含む組成物が提案されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開平 5 - 3 1 0 8 5 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 0 - 5 3 1 8 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 1 - 8 9 0 6 1 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 5 - 1 6 2 9 8 6 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

特許文献 1 および特許文献 2 に記載の組成物は、アクリル樹脂を主とする組成物である

50

。アクリル樹脂を主とする組成物は、元々耐候性や耐熱性が高く、コーティングの分野で汎用されている。しかしながら、このような組成物は、固形物であり、利便性が悪い。

【0005】

ところで、スチレン等のビニル芳香族化合物と炭化水素とからなる共重合体（エラストマー）は、接着剤等の技術分野において汎用されている。しかしながら、このようなエラストマーは、コーティング等の分野で要求される更なる高温条件（例えば150以上）での耐熱性を有しておらず、高温における被膜特性等の諸特性が低下しやすい。たとえば、特許文献3および特許文献4に記載の組成物は、熱可塑性エラストマーを主とする組成物である。しかしながら、このような組成物は、物品にコーティングを行う場合において、被膜特性等の諸特性を低下させることなく十分な耐熱性を付与することができない。

10

【0006】

本発明は、これら先行技術文献における従来技術とは異なり、アクリル樹脂を主体とする組成物ではなく、取り扱いやすく、従来の被膜特性等の諸物性を低減させることなく十分な耐熱性を付与することのできる、ビニル芳香族化合物と炭化水素とからなる共重合体を主とする熱可塑性エラストマー組成物および熱可塑性エラストマー組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決する本発明の熱可塑性エラストマー組成物および熱可塑性エラストマー組成物の製造方法には、以下の構成が主に含まれる。

20

【0008】

(1) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体(a)と、N-置換マレイミド(b)、および、アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)の共重合体と、を含み、前記N-置換マレイミド(b)は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体(a)と前記N-置換マレイミド(b)の合計(a+b)に対し、5~20質量部含まれる、熱可塑性エラストマー組成物。

【0009】

このような構成によれば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、水添ブロック共重合体(a)を主とするエラストマー組成物において、特定量のN-置換マレイミド(b)を含む重合体が均一に混合されていることにより、高温時における諸物性を低下させることなく、十分な耐熱性を付与することができる。また、N-置換マレイミド(b)は、アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)と共重合されている。そのため、水添ブロック共重合体(a)と混合する際に、N-置換マレイミド(b)を含む重合体と水添ブロック共重合体(a)とが相溶しやすく、取り扱いやすい。

30

【0010】

(2) 炭化水素系溶媒またはケトン類の少なくともいずれか一方に分散されている、(1)記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【0011】

このような構成によれば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、これらの溶媒に分散されることにより、取扱性がさらに向上する。

40

【0012】

(3) (1)または(2)記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いて絶縁処理され、防湿絶縁性を有する、薄物成形体。

【0013】

このような構成によれば、薄物成形体は、上記熱可塑性エラストマー組成物によってコーティングされることにより、良好な防湿絶縁性が付与され得る。また、熱可塑性エラストマー組成物は、高温における諸物性を低下させにくく、かつ、耐熱性が優れる。そのため、薄物成形体は、コーティングの施された電子基板等として好適である。

【0014】

50

(4) N - 置換マレイミド (b)、および、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステル (c) を混合し、共重合させる共重合工程と、得られた共重合体と、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とから構成されるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 (a) とを混合する混合工程とを有し、前記混合工程において、前記 N - 置換マレイミド (b) は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体 (a) と前記 N - 置換マレイミド (b) の合計 (a + b) に対し、5 ~ 20 質量部含まれるよう混合される、熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【0015】

このような構成によれば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、共重合工程において、N - 置換マレイミド (b)、および、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステル (c) が混合され、あらかじめ共重合されている。これにより、本製造方法は、その後の混合工程における水添ブロック共重合体 (a) と N - 置換マレイミド (b) を含む重合体との相溶性が改善されている。そのため、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、取扱性がよい。また、得られるエラストマー組成物は、水添ブロック共重合体 (a) と、特定量の N - 置換マレイミド (b) を含む重合体とが均一に混合されているため、高温時における諸物性を低下させることなく、十分な耐熱性を付与されている。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、取り扱いやすく、従来の被膜特性等の諸物性を低減させることなく十分な耐熱性を付与することのできる、ビニル芳香族化合物と炭化水素とからなる共重合体を主とする熱可塑性エラストマー組成物および熱可塑性エラストマー組成物の製造方法を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

< 熱可塑性エラストマー組成物 >

本発明の一実施形態の熱可塑性エラストマー組成物 (以下、エラストマー組成物という) は、たとえば、各種物品 (基材) に塗工されることにより、各種物品に被膜特性等の諸物性や、耐熱性を付与するための組成物である。エラストマー組成物は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とから構成されるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 (a) と、N - 置換マレイミド (b)、および、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステル (c) の共重合体とを含む。N - 置換マレイミド (b) は、質量部換算で、水添ブロック共重合体 (a) と N - 置換マレイミド (b) の合計 (a + b) に対し、5 ~ 20 質量部含まれる。以下、それぞれについて説明する。

30

【0018】

(水添ブロック共重合体 (a))

水添ブロック共重合体 (a) は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とから構成されるブロック共重合体が水素添加された共重合体である。

40

【0019】

重合体ブロック A は、ビニル芳香族化合物を主体とする。ビニル芳香族化合物は、特に限定されない。一例を挙げると、ビニル芳香族化合物は、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン等である。これらは、併用されてもよい。

【0020】

重合体ブロック B は、共役ジエン化合物を主体とする。共役ジエン化合物は、特に限定されない。一例を挙げると、共役ジエン化合物は、1 対の共役二重結合を有するジオレフ

50

インである。具体的には、共役ジエン化合物は、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等である。これらは、併用されてもよい。

#### 【0021】

水添ブロック共重合体(a)は、重合体ブロックAを少なくとも1個有する。重合体ブロックAは、得られるエラストマー組成物を用いてコーティングを行う場合に、機械強度等を付与する点から重要である。水添ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックAの含有量は、12質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。また、水添ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックAの含有量は、67質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましい。なお、重合体ブロックAの含有量は、たとえば、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法(I.M.KOLTHOFF、et al.、J.Polymer.Sci.1、429(1946)に記載の方法)に基づいて測定し得る。

10

#### 【0022】

また、水添ブロック共重合体(a)は、重合体ブロックBを少なくとも1個有する。重合体ブロックBは、常温またはそれ以下の低温で、柔軟性を保持する点から重要である。水添ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックBの含有量は、33質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。また、水添ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックBの含有量は、88質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましい。

20

#### 【0023】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)の重量平均分子量は、耐熱性、機械的強度および成形加工性等の点から、10000以上であることが好ましく、50000以上であることがより好ましい。また、水添ブロック共重合体(a)の重量平均分子量は、50000以下であることが好ましく、40000以下であることがより好ましい。なお、本実施形態において、水添ブロック共重合体(a)の重量平均分子量とは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して求めたクロマトグラムの分子量である。

30

#### 【0024】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)の分子量分布は、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。なお、水添ブロック共重合体(a)の分子量分布は、上記したGPCにより測定される重量平均分子量と数平均分子量との比率(重量平均分子量/数平均分子量)により算出される。

#### 【0025】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)は、共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。また、水添ブロック共重合体(a)は、ビニル芳香族化合物単量体単位の芳香族二重結合の水添率が50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましい。なお、水添ブロック共重合体の水添率は、核磁気共鳴装置(NMR)等を用いて測定し得る。

40

#### 【0026】

水添ブロック共重合体(a)中に重合体ブロックAおよび重合体ブロックBがそれぞれ複数存在する場合には、それらの分子量や組成等の構造は同一であってもよく、異なってもよい。

#### 【0027】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)において、水素添加前の共重合体は、炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合を行う等により調製し得る。

50

## 【0028】

炭化水素溶媒としては、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類；および、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が例示される。

## 【0029】

開始剤としては、脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が例示される。

## 【0030】

重合温度は、0～180 程度が例示される。重合時間は、48時間以内が例示される。また、重合系の雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、特に限定されない。

10

## 【0031】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)は、上記で得られたブロック共重合体を水素添加することにより得られる。水素添加の際に用いる水添触媒は、特に限定されない。一例を挙げると、水添触媒は、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒；Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩またはアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒；Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒等である。

20

## 【0032】

水添反応における温度は、0～200 程度である。水添反応に使用される水素の圧力は、0.1～15MPa程度である。水添反応時間は、3分～10時間程度である。得られた水添ブロック共重合体(a)の溶液は、適宜、触媒残渣が除去される。

## 【0033】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)は、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤が添加されてもよい。

## 【0034】

本実施形態の水添ブロック共重合体(a)は、上記の水添共重合体に、官能基を有する原子団が結合した変性水添共重合体であってもよい。官能基を有する原子団としては、水酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボキシル基、チオカルボキシル酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する原子団等が例示される。

30

## 【0035】

水添ブロック共重合体(a)の配合量は、エラストマー組成物中、78質量%以上であることが好ましく、88質量%以上であることがより好ましい。また、水添ブロック共重合体(a)の配合量は、エラストマー組成物中、96質量%以下であることが好ましく、92質量%以下であることがより好ましい。水添ブロック共重合体(a)の配合量が上記範囲内である場合、水添ブロック共重合体の基本的な諸物性を保持するという利点がある。

40

## 【0036】

(N-置換マレイミド(b))

N-置換マレイミド(b)は、環構造を有する単量体である。N-置換マレイミドとしては、シクロヘキシルマレイミド、メチルマレイミド、フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド等が例示される。

## 【0037】

50

本実施形態において、N-置換マレイミド(b)は、水添ブロック共重合体(a)を主とする本実施形態のエラストマー組成物において、耐熱性を向上させるために配合される。本実施形態において、N-置換マレイミド(b)は、質量部換算で、水添ブロック共重合体(a)とN-置換マレイミド(b)の合計(a+b)に対し、5質量%以上となるように配合されればよく、6質量%以上となるように配合されることが好ましい。また、N-置換マレイミド(b)は、質量部換算で、水添ブロック共重合体(a)とN-置換マレイミド(b)の合計(a+b)に対し、20質量%以下となるように配合されればよく、18質量%以下となるように配合されることが好ましい。N-置換マレイミドの配合量が5質量部未満である場合、得られるエラストマー組成物の耐熱性が十分に付与されず、各種物性が低下しやすい。一方、N-置換マレイミドの配合量が20質量%を超える場合、得られるエラストマー組成物を用いて物品にコーティングを行った場合に被膜外観が劣りやすい。

10

**【0038】**

N-置換マレイミド(b)の配合量は、エラストマー組成物中、4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、N-置換マレイミド(b)の配合量は、エラストマー組成物中、18質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。N-置換マレイミド(b)の配合量が上記範囲内である場合、水添ブロック共重合体の基本的な諸物性を保持しながら、耐熱性が向上するという利点がある。

20

**【0039】**

(アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c))

アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)は、上記水添ブロック共重合体(a)とN-置換マレイミド(b)との相溶性を向上させるために配合される。アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)としては、ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート等が例示される。これらは、併用されてもよい。

30

**【0040】**

本実施形態の(メタ)アクリル酸エステル(c)は、アルキル鎖炭素数が6~12である。このような炭素数の(メタ)アクリル酸エステル(c)は、N-置換マレイミド(b)と重合させる際の反応性が良好である。また、(メタ)アクリル酸エステル(c)は、耐熱性が優れている。

40

**【0041】**

(メタ)アクリル酸エステル(c)の配合量は、エラストマー組成物中、4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)の配合量は、エラストマー組成物中、18質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)の配合量が上記範囲内である場合、耐熱性を付与するN-置換マレイミドと、水添ブロック共重合体との相溶性を向上させ、水添ブロック共重合体の基本的な諸物性が保持されるという利点がある。

40

**【0042】**

エラストマー組成物全体の説明に戻り、本実施形態のエラストマー組成物を調製する方法は特に限定されない。一例を挙げると、エラストマー組成物は、上記N-置換マレイミド(b)、および、上記アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)を混合し、共重合させる工程(共重合工程)と、得られた共重合体と、上記水添ブロック共重合体(a)とを混合する工程(混合工程)とによって調製される。

**【0043】**

(共重合工程)

N-置換マレイミド(b)、および、アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c)の共重合体を調製する方法は特に限定されない。一例を挙げると、共重

50

合体は、適宜の溶媒中において、N - 置換マレイミド ( b ) と、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の ( メタ ) アクリル酸エステル ( c ) と、適宜の連鎖移動剤を混合し、重合開始剤を添加してラジカル重合を行うことにより調製し得る。

【 0 0 4 4 】

溶媒としては特に限定されない。一例を挙げると、溶媒は、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール、sec - ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；n - ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系溶剤；芳香族石油系溶剤等である。

10

【 0 0 4 5 】

連鎖移動剤としては特に限定されない。一例を挙げると、連鎖移動剤は、n - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン等メルカプタン系の連鎖移動剤である。これらの連鎖移動剤は、併用されてもよい。連鎖移動剤の配合量は特に限定されない。一例を挙げると、連鎖移動剤の配合量は、N - 置換マレイミドと ( メタ ) アクリル酸エステルの総量中、0 . 5 ~ 5 質量%である。

【 0 0 4 6 】

重合開始剤としては特に限定されない。一例を挙げると、重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート等の有機過酸化物、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル ( A I B N ) 等である。重合開始剤の配合量は特に限定されない。一例を挙げると、重合開始剤の配合量は、N - 置換マレイミドと ( メタ ) アクリル酸エステルの総量中、0 . 5 ~ 5 質量%である。

20

【 0 0 4 7 】

ラジカル重合反応時の重合温度は、75 ~ 140 程度が例示される。重合時間は、6 時間以内が例示される。また、溶液重合に限定されず、塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの方法と、その重合法に適当な溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤および反応温度の組み合わせが採用されてもよい。

30

【 0 0 4 8 】

得られる共重合体の分子量は特に限定されない。一例を挙げると、得られる共重合体の分子量 ( 重量平均分子量 ) は、3000 以上であることが好ましく、5000 以上であることがより好ましい。また、得られる共重合体の分子量 ( 重量平均分子量 ) は、300000 以下であることが好ましく、150000 以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 9 】

( 混合工程 )

混合工程では、共重合工程によって得られた共重合体と、水添ブロック共重合体 ( a ) とが混合される。この際、本実施形態のエラストマー組成物の製造方法は、N - 置換マレイミド ( b ) が、質量部換算で、水添ブロック共重合体 ( a ) と N - 置換マレイミド ( b ) の合計 ( a + b ) に対し、5 ~ 20 質量部となるように混合される。また、水添ブロック共重合体 ( a ) が混合される前に、N - 置換マレイミド ( b ) 、および、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の ( メタ ) アクリル酸エステル ( c ) が混合され、あらかじめ共重合されている。そのため、混合工程では、水添ブロック共重合体 ( a ) と N - 置換マレイミド ( b ) との相溶性がアルキル鎖炭素数が 6 ~ 12 の ( メタ ) アクリル酸エステル ( c ) によって改善されており、これらは容易に混合され得る。

40

【 0 0 5 0 】

50

混合工程において、水添ブロック共重合体 ( a ) は、予め適宜の溶媒に溶解されてもよい。一例を挙げると、水添ブロック共重合体 ( a ) は、炭化水素系溶媒、ケトン類、アルコール類、脂肪酸エステル類等に溶解されてもよい。これらの中でも、溶解または分散しやすいという点から、水添ブロック共重合体 ( a ) は、炭化水素系溶媒またはケトン類の少なくともいずれか一方に分散されていることが好ましい。これにより、水添ブロック共重合体 ( a ) と、上記共重合体とは、互いに混合しやすく、得られるエラストマー組成物は、取扱性が優れる。

#### 【 0 0 5 1 】

なお、本実施形態のエラストマー組成物は、適宜、任意成分が配合されてもよい。任意成分としては、充填剤、改質剤、消泡剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、機能性顔料、粘着付与剤、粘性調整剤等が例示される。

10

#### 【 0 0 5 2 】

以上、本実施形態のエラストマー組成物は、水添ブロック共重合体 ( a ) を主とするエラストマー組成物において、特定量の N - 置換マレイミド ( b ) を含む重合体が均一に混合されていることにより、高温時における諸物性を低下させることなく、十分な耐熱性を付与することができる。具体的には、得られるエラストマー組成物の性状は、均一な液状である。また、得られるエラストマー組成物を物品に塗工し、加熱乾燥 (たとえば 5 0 で 3 0 分間、および、7 0 で 1 時間以上) した後の引張破壊強さ ( M P a )、引張破壊伸び ( % )、ヤング率 ( M P a ) 等の初期物性は、加熱処理 (たとえば 1 6 5 で 6 時間) を行った後であっても低下しにくい。また、N - 置換マレイミド ( b ) は、アルキル鎖炭素数が 6 ~ 1 2 の (メタ) アクリル酸エステル ( c ) と共重合されている。そのため、水添ブロック共重合体 ( a ) と混合する際に、N - 置換マレイミド ( b ) を含む重合体と水添ブロック共重合体 ( a ) とが相溶しやすく、取り扱いやすい。

20

#### 【 0 0 5 3 】

< 薄物成形体 >

本発明の一実施形態の薄物成形体は、上記したエラストマー組成物を各種物品 ( 基材 ) に塗工することにより、基材に絶縁処理を施し、防湿絶縁性が付与された成形体である。

#### 【 0 0 5 4 】

エラストマー組成物が塗工される基材は、特に限定されない。一例を挙げると、基材は、紙、木材、樹脂、金属、ガラス、セメント、アスファルト、皮革等である。これらの基材に塗工されることにより、エラストマー組成物は、建築、建材、自動車、船舶、鉄道、航空機、機械、構造物、自動車補修、家電、繊維、皮革、文房具、木工、家具、雑貨、鋼板、缶、電子基板、電子部品、印刷等の各種技術分野で広範に使用され得る。これらの中でも、エラストマー組成物は、電気基板等の分野において好適に使用される。すなわち、エラストマー組成物は、透湿性が低く絶縁性が高いことから、防湿の観点から電気電子部品の寿命を延ばすことが可能である。そのため、エラストマー組成物は、電気電子分野に有効なコーティング膜となり得る。より具体的には、電子基板、プリント配線板等においては、エラストマー組成物によるコーティングを行うことにより、高度な防湿絶縁性が付与された薄物成形体を得られる。

30

#### 【 0 0 5 5 】

エラストマー組成物を塗工する方法は特に限定されない。一例を挙げると、エラストマー組成物は、浸漬法、ハケ塗り法、スプレー法、線引き塗布法、ディスペンス法等の方法によって、各種基材に塗工され得る。

40

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 5 6 】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は、これら実施例に何ら限定されない。

#### 【 0 0 5 7 】

使用した原料を以下に示す。

( 水添ブロック共重合体 ( a ) )

50

タフテック M 1 9 1 3 (旭化成ケミカルズ(株)製)  
 セプトン 2 0 0 2、セプトン 8 0 0 7 L ((株)クラレ製)  
 (N-置換マレイミド(b))  
 イミレックス-C(N-シクロヘキシルマレイミド 日本触媒(株)製)  
 (アルキル鎖炭素数が6~12の(メタ)アクリル酸エステル(c))  
 ライトエステル CH(メタクリル酸シクロヘキシル 共栄社化学(株)製)  
 (連鎖移動剤)  
 チオカルコール 2 0 (n-ドデシルメルカプタン 花王(株)製)  
 (重合開始剤)  
 パーブチル Z (t-ブチルベンゾエート 日油(株)製)

10

## 【0058】

(実施例1)

10質量部のイミレックス-C、10質量部のライトエステルCH、0.5質量部のn-ドデシルメルカプタン、40質量部のシクロヘキサノンを1Lコルベンに入れ、窒素ガスを吹き込みながら125に加熱した。その後、適量のパーブチルZを投入し、1時間ごとに、投入する操作を3回行い、改質用樹脂組成物(共重合体)を得た。得られた組成物の重量平均分子量は15000で、加熱残分は37%であった。次に、6質量部の改質用樹脂組成物と、100質量部のタフテックM1913溶液(40質量部のメチルシクロヘキサン、20質量部のメチルエチルケトン、20質量部のシクロヘキサノンおよび20質量部のタフテックM1913)を混合し、エラストマー組成物を作製した。

20

## 【0059】

(実施例2~6、比較例1~5)

使用した水添ブロック共重合体の種類、(メタ)アクリル酸エステルの種類、改質樹脂の混合量を変更した以外は、実施例1と同様の方法に従って、実施例2~6および比較例1~5のエラストマー組成物を作製した。

## 【0060】

実施例1~6および比較例1~5により得られたそれぞれのエラストマー組成物について、以下の評価方法に従って、被膜外観、引張特性の初期値、165で6時間加熱後の引張特性の保持率を評価した。結果を表1に示す。

## 【0061】

(被膜外観)

被膜外観は、被膜を目視することによって、評価した。評価基準を以下に示す。

&lt;評価基準&gt;

○ : エラストマー組成物は、均一であった。

× 1 : エラストマー組成物は、白濁を生じた。

× 2 : エラストマー組成物は、割れを生じた。

## 【0062】

(引張特性)

それぞれのエラストマー組成物を、アプリケーションで離型紙上に均一の膜厚になるように塗り付けし、50で30分乾燥後、70で1時間以上乾燥した。その後、JIS K 7113 8.1に準拠して引張破壊強さ(MPa)を測定した。この際の試験片形状はJIS K 6251に規定するダンベル2号(平行部幅10mm)とし、引張速度は100mm/minとした。また、JIS K 7113 8.2に準拠して引張破壊伸び(%)を測定した。この際の条件は、引張破壊強さと同じとし、標線間(平行部20mm)の破断時の距離伸びを測定した。さらに、JIS K 7113 8.3の引張弾性率に準拠して、ヤング率(初期弾性率)を測定した。この際、幅10mm、チャック間距離10.8mm、引張速度1mm/minにて、応力変化率の最大値を測定した。その後、165で6時間加熱した試料についても同様に引張特性を評価し、引張特性の保持率(%)を算出した。

40

## 【0063】

50

【表 1】

表 1

番号	原料名	比較例		実施例			比較例			実施例			比較例		
		1	2	1	2	3	3	4	4	4	5	6	5	6	5
1	タフテックM1913 (水添ブロック共重合体(a))	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	セプトン2002 (水添ブロック共重合体(a))	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	セプトン8007L (水添ブロック共重合体(a))	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	メチルシクロヘキサノン	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
3	シクロヘキサノン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
4	メチルエチルケトン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
5	イミレックス-C (N-置換マレイミド(b))	---	0.4	1.0	2.0	4.0	4.0	10.0	20.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
6	メタクリル酸シクロヘキシル ((メタ)アクリル酸エステル(c))	---	0.4	1.0	2.0	4.0	4.0	10.0	20.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	アクリル酸2-エチルヘキシル ((メタ)アクリル酸エステル(c))	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	メタクリル酸メチル ((メタ)アクリル酸エステル(c))	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
7	シクロヘキサノン	---	1.6	4.0	8.0	16.0	16.0	40.0	80.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
共重合体(5-7)の合計量		0.0	2.4	6.0	12.0	24.0	24.0	60.0	120.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
イミレックス-Cの割合(%) (5/(1+5))		0	2	5	9	17	17	33	50	9	9	9	9	9	9
被膜外観		○	○	○	○	○	○	○	×2	○	○	○	○	○	×1
初期引張破壊強さ (MPa)		26	29	33	31	27	27	---	---	29	26	41	---	---	---
加熱処理後の引張破壊強さの変化量 (%)		87	77	91	88	116	116	---	---	117	89	90	---	---	---
初期引張破壊伸び (%)		479	480	478	457	386	386	---	---	462	480	446	---	---	---
加熱処理後の引張破壊伸びの変化量 (%)		103	100	103	103	116	116	---	---	93	102	95	---	---	---
初期ヤング率 (MPa)		42	58	84	123	145	145	---	---	107	105	127	---	---	---
加熱処理後のヤング率の変化量 (%)		24	22	65	115	109	109	---	---	39	90	80	---	---	---

【0064】

表 1 に示されるように、イミレックス-C (N-置換マレイミド (b)) がタフテック

10

20

30

40

50

M1913、セプトン2002またはセプトン8007L（水添ブロック共重合体（a））とイミレックス-C（N-置換マレイミド（b））の合計（a+b）に対し、5～20質量部含まれるよう調製した実施例1～6のエラストマー組成物は、いずれも被膜外観が優れており、かつ、熱処理後の諸物性（引張特性）が十分に保持された。

【0065】

一方、イミレックス-C（N-置換マレイミド（b））の配合量が上記数値範囲の下限値を下回るよう調製した比較例1～2のエラストマー組成物は、熱処理後の諸物性（引張特性、特にヤング率）が大きく低下した。また、イミレックス-C（N-置換マレイミド（b））の配合量が上記数値範囲の上限値を上回るよう調製した比較例3～4のエラストマー組成物は、被膜外観が優れず、実用に適しなかった。さらに、アルキル鎖の炭素数が1であるメタクリル酸メチルを配合した比較例5のエラストマー組成物は、タフテックM1913（水添ブロック共重合体（a））とイミレックス-C（N-置換マレイミド（b））との相溶性が優れず、被膜外観が劣った。

【手続補正書】

【提出日】平成29年2月17日(2017.2.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体（a）と、

N-置換マレイミド（b）、および、アルキル鎖炭素数が6～12の（メタ）アクリル酸エステル（c）の共重合体と、を含み、

前記N-置換マレイミド（b）は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体（a）と前記N-置換マレイミド（b）の合計（a+b）に対し、5～20質量部含まれ、

炭化水素系溶媒またはケトン類の少なくともいずれか一方に分散されている、熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体（a）と、

N-置換マレイミド（b）、および、アルキル鎖炭素数が6～12の（メタ）アクリル酸エステル（c）の共重合体と、を含み、

前記N-置換マレイミド（b）は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体（a）と前記N-置換マレイミド（b）の合計（a+b）に対し、5～20質量部含まれる、熱可塑性エラストマー組成物を用いて絶縁処理され、防湿絶縁性を有する、薄物成形体。

【請求項3】

N-置換マレイミド（b）、および、アルキル鎖炭素数が6～12の（メタ）アクリル酸エステル（c）を混合し、共重合させる共重合工程と、

得られた共重合体と、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから構成されるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体（a）とを混合する混合工程とを有し、

前記混合工程において、前記N-置換マレイミド（b）は、質量部換算で、前記水添ブロック共重合体（a）と前記N-置換マレイミド（b）の合計（a+b）に対し、5～20質量部含まれるよう混合されており、前記水添ブロック共重合体（a）は、炭化水素系溶媒またはケトン類の少なくともいずれか一方に分散されている、熱可塑性エラストマー

組成物の製造方法。