

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/213216

発行日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(43) 国際公開日 平成29年12月14日 (2017. 12. 14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 23/00 (2006.01)</b>	CO8L 23/00	3D054
<b>CO8L 51/06 (2006.01)</b>	CO8L 51/06	4J002
<b>CO8K 3/013 (2018.01)</b>	CO8K 3/013	
<b>B6OR 21/215 (2011.01)</b>	B6OR 21/215	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 67 頁)

出願番号 特願2018-521771 (P2018-521771)	(71) 出願人 000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/021302	
(22) 国際出願日 平成29年6月8日 (2017.6.8)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-114758 (P2016-114758)	(74) 代理人 110001070 特許業務法人SSINPAT
(32) 優先日 平成28年6月8日 (2016.6.8)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 佐々木 将寿 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2016-144179 (P2016-144179)	(72) 発明者 栗田 隼人 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(32) 優先日 平成28年7月22日 (2016.7.22)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 松木 智昭 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物、その製造方法および成形体

## (57) 【要約】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物、その製造方法および成形体に関し、該組成物は、融点が100以上の結晶性オレフィン系樹脂(A)と、(B-1)~(B-3)を満たすオレフィン系樹脂(B)と、エチレン・ -オレフィン共重合体(C)とを、(A)/(B)+(C)の重量比で70/30~30/70、かつ、(B)/(C)の重量比で100/0~1/99の割合で含む：(B-1)エチレン系共重合体から構成される主鎖およびエチレン重合体またはプロピレン重合体から構成される側鎖を有し、前記エチレン系共重合体が、エチレン由来の繰返し単位と、炭素数3~20の -オレフィンから選ばれる1種以上由来の繰返し単位とを含み、該 -オレフィン由来の繰返し単位が主鎖に含まれる全繰返し単位に対して10~50mol%である；(B-2)DSCにより測定される融点が、60~170である；(B-3)DSCにより測定されるTgが、-80~-30である

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (A) 融点が 100 以上の結晶性オレフィン系樹脂と、  
 (B) 下記要件 (B-1) ~ (B-3) を満たすオレフィン系樹脂と、  
 (C) エチレン・ - オレフィン共重合体とを、

該樹脂 (B) / 該共重合体 (C) の重量比で 100 / 0 ~ 1 / 99 の割合で含み、かつ、  
 該樹脂 (A) / ( 該樹脂 (B) + 該共重合体 (C) ) の重量比で 70 / 30 ~ 30 / 70 の割合で含む、

熱可塑性エラストマー組成物。

(B-1) エチレン系共重合体から構成される主鎖 (MC) およびオレフィン系重合体から構成される側鎖 (SC) を有し、下記要件 (i) および (ii) を満たすグラフト型重合体 [GP] を含む

(i) 主鎖 (MC) を構成するエチレン系共重合体が、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位とを含み、該 - オレフィンから導かれる繰り返し単位が主鎖 (MC) に含まれる全繰り返し単位に対して 10 ~ 50 mol % の範囲にある

(ii) 側鎖 (SC) が、エチレン重合体から構成される側鎖 (SE) およびプロピレン重合体から構成される側鎖 (SP) から選ばれる少なくとも 1 種である

(B-2) 示差走査熱量分析により測定される融点が、60 ~ 170 の範囲にある

(B-3) 示差走査熱量分析により測定されるガラス転移温度が、-80 ~ -30 の範囲にある

## 【請求項 2】

A S T M D 7 9 0 に準拠して測定した曲げ弾性率が 650 MPa 以下である、請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 3】

前記結晶性オレフィン系樹脂 (A)、前記オレフィン系樹脂 (B) および前記エチレン・ - オレフィン共重合体 (C) の合計量 100 重量部に対して、充填剤 (E) を 5 重量部以下含む、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 4】

前記結晶性オレフィン系樹脂 (A) の、I S O 1 1 3 3 に準拠して、230、2.16 kg 荷重で測定されたメルトフローレートが、0.1 ~ 500 g / 10 min である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 5】

前記グラフト型重合体 [GP] における側鎖 (SC) が、エチレン重合体から構成される側鎖 (SE) であり、

該側鎖 (SE) が、エチレンから導かれる繰り返し単位、および必要に応じて炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種から導かれる繰り返し単位を含み、前記エチレンから導かれる単位の含有割合が側鎖 (SE) に含まれる全繰り返し単位に対し、95 ~ 100 mol % の範囲である、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 6】

前記オレフィン系樹脂 (B) が、示差走査熱量分析において、60 ~ 130 の範囲に融解ピークを示し、該融解ピークにおける融解熱量 H が 5 ~ 100 J / g の範囲にある、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 7】

前記オレフィン系樹脂 (B) のクロス分別クロマトグラフにより測定された 20 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合である E 値が、45 wt % 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 8】

前記オレフィン系樹脂 (B) の 135 のデカリン中で測定した極限粘度が、0.1 ~

10

20

30

40

50

1 2 d 1 / g の範囲にある、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 9】

前記側鎖 ( S E ) を構成するエチレン重合体の重量平均分子量が、500 ~ 30000 の範囲にある、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 10】

前記グラフト型重合体 [ G P ] の側鎖が、主鎖重合体分子鎖中の炭素原子 1000 個あたり、0.5 ~ 20 個の平均頻度で存在する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 11】

前記オレフィン系樹脂 ( B ) が下記要件 ( B - 7 ) を満たす、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

( B - 7 ) 前記オレフィン系樹脂 ( B ) の A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、190、2.16 kg 荷重で測定されたメルトフローレートを  $M ( g / 10 m i n )$  とし、135 のデカリン中で測定された前記オレフィン系樹脂 ( B ) の極限粘度を  $H ( d l / g )$  としたとき、下記関係式 ( E q - 1 ) で表される値 A が、30 ~ 280 の範囲にある

$$A = M / \exp ( - 3 . 3 H ) \cdots ( E q - 1 )$$

【請求項 12】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( C ) の、A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、190、2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレートが、0.01 ~ 50 g / 10 min である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 13】

架橋剤の非存在下で、前記樹脂 ( A )、前記樹脂 ( B ) および前記共重合体 ( C ) を、該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比が 70 / 30 ~ 30 / 70 となる割合で含む混合物を動的熱処理する工程を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、成形体。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車部品。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車内装表皮材。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車エアバッグカバー。

【請求項 18】

( A ) 融点が 100 以上の結晶性オレフィン系樹脂と、  
 ( B ) エチレンから導かれる構造単位と、炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンから選ばれ  
 る少なくとも 1 種から導かれる構造単位とを含み、  
 ガラス転移温度が、- 110 ~ - 20 であり、  
 A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、190、2.16 kg 荷重で測定したメルトフ  
 ローレートが 0.1 ~ 10 g / 10 分であるオレフィン系樹脂と、  
 ( C ) エチレン・ - オレフィン共重合体とを、  
 該樹脂 ( B ) / 該共重合体 ( C ) の重量比で 100 / 0 ~ 1 / 99 の割合で含み、かつ

、  
 該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比で 70 / 30 ~ 30 / 70 の割合で含み、

さらに、

10

20

30

40

50

A S T M D 7 9 0 に準拠して測定した曲げ弾性率が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 M P a であり、かつ、

J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した - 4 0 の破断点伸びが 5 0 ~ 6 0 0 % である、  
熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車内装表皮材または自動車エアバッグカバー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物、その製造方法および成形体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、優れた成形性と適度な柔軟性・ゴム弾性とを備えた素材として、日用雑貨、台所用品、家電製品、機械部品、電気部品、自動車部品など、種々の分野で利用されており、要求される性能に応じて用いる原料組成、配合比率等の調整を行っている。

【0 0 0 3】

近年の用途拡大に伴い、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物においても、幅広い温度環境下で、エラストマーとしての高い特性を発揮することが求められている。特に低温環境下での作動の保障が厳しく要求される用途において、その社会的要請が高まっている。

20

【0 0 0 4】

例えば、エアバッグ装置のカバーとなる自動車内装材は、エアバッグの圧力で容易に破断されると共に、乗員を傷つける破片等を飛散することなく、しかもエアバッグを確実に展開可能な材料でなければならない。そのためエアバッグカバーに用いられるエラストマー組成物としては、低温下においても、耐衝撃性や伸びといったエラストマーの特性が一段と高められた組成物が求められている。

【0 0 0 5】

30

特許文献 1 および 2 などには、オレフィン系および / またはスチレン系熱可塑性エラストマーからなるエアバッグカバーが記載されている。

また、特許文献 3 ~ 5 では、低温衝撃性を有するエアバッグカバー用オレフィン系熱可塑性エラストマーが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 6】

【特許文献 1】特開平 4 - 3 1 4 6 4 8 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 1 5 6 1 7 8 号公報

【特許文献 3】特開平 1 0 - 2 7 9 7 4 5 号公報

40

【特許文献 4】特開 2 0 0 4 - 2 8 5 2 3 7 号公報

【特許文献 5】国際公開第 2 0 1 4 / 4 6 1 3 9 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

しかしながら、前記特許文献 1 および 2 などに記載のエアバッグカバーは、実用に必要な剛性を確保した配合の場合、低温における耐衝撃強度が低いため、エアバッグが作動した際に破片が飛散する可能性があり、安全上問題が生じることが分かった。また、感触や低温耐衝撃性の改良のために剛性を低くした場合は、摩耗しやすく、耐傷付き性が悪いため、実用に供するには、表面に塗装等を施す必要があることが分かった。

50

## 【 0 0 0 8 】

前記特許文献 3 ~ 5 に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーも、低温での伸びや耐衝撃性が劣るといふ欠点があり、該エラストマーを用いたエアバッグカバーでは、低温から高温までの幅広い温度範囲において、カバーが異常な破壊をして飛散することを完全に防止することができないことが分かった。

## 【 0 0 0 9 】

エアバッグカバーは、該カバーの展開時において、ティアライン（溝状の薄肉部）から破断して開裂するように設計されている。もし、特に低温環境下において、エアバッグカバーの伸びが低下すると、エアバッグカバーの断片が本体から離れて飛散しやすくなり、その結果、乗員を傷つける可能性がある。このため、エアバッグカバーに用いられる熱可塑性エラストマーには、低温での伸びと耐衝撃性に優れていることが望まれている。

10

## 【 0 0 1 0 】

本発明の一実施形態では、前記伸びおよび耐衝撃性に優れる、特に低温での伸びと耐衝撃性に優れる熱可塑性エラストマー組成物およびその成形体を提供する。本発明の一実施形態では、該熱可塑性エラストマー組成物を用いることで、低温から高温までの幅広い温度範囲において、カバーが異常な破壊をして飛散することを防止することができるエアバッグカバーを提供する。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明者は、前記問題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成例によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

本発明の構成例は以下のとおりである。

## 【 0 0 1 2 】

[ 1 ] ( A ) 融点が 1 0 0 以上の結晶性オレフィン系樹脂と、  
 ( B ) 下記要件 ( B - 1 ) ~ ( B - 3 ) を満たすオレフィン系樹脂と、  
 ( C ) エチレン・ - オレフィン共重合体とを、  
 該樹脂 ( B ) / 該共重合体 ( C ) の重量比で 1 0 0 / 0 ~ 1 / 9 9 の割合で含み、かつ、  
 該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比で 7 0 / 3 0 ~ 3 0 / 7 0 の割合で含む、

熱可塑性エラストマー組成物。

30

( B - 1 ) エチレン系共重合体から構成される主鎖 ( M C ) およびオレフィン系重合体から構成される側鎖 ( S C ) を有し、下記要件 ( i ) および ( i i ) を満たすグラフト型重合体 [ G P ] を含む

( i ) 主鎖 ( M C ) を構成するエチレン系共重合体が、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位とを含み、該 - オレフィンから導かれる繰り返し単位が主鎖 ( M C ) に含まれる全繰り返し単位に対して 1 0 ~ 5 0 m o l % の範囲にある

( i i ) 側鎖 ( S C ) が、エチレン重合体から構成される側鎖 ( S E ) およびプロピレン重合体から構成される側鎖 ( S P ) から選ばれる少なくとも 1 種である

( B - 2 ) 示差走査熱量分析により測定される融点が、 6 0 ~ 1 7 0 の範囲にある

40

( B - 3 ) 示差走査熱量分析により測定されるガラス転移温度が、 - 8 0 ~ - 3 0 の範囲にある

## 【 0 0 1 3 】

[ 2 ] A S T M D 7 9 0 に準拠して測定した曲げ弾性率が 6 5 0 M P a 以下である、 [ 1 ] に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【 0 0 1 4 】

[ 3 ] 前記結晶性オレフィン系樹脂 ( A ) 、前記オレフィン系樹脂 ( B ) および前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( C ) の合計量 1 0 0 重量部に対して、充填剤 ( E ) を 5 重量部以下含む、 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【 0 0 1 5 】

50

[ 4 ] 前記結晶性オレフィン系樹脂 ( A ) の、 I S O 1 1 3 3 に準拠して、 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重で測定されたメルトフローレートが、 0 . 1 ~ 5 0 0 g / 1 0 m i n である、 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 6 】

[ 5 ] 前記グラフト型重合体 [ G P ] における側鎖 ( S C ) が、エチレン重合体から構成される側鎖 ( S E ) であり、

該側鎖 ( S E ) が、エチレンから導かれる繰り返し単位、および必要に応じて炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種から導かれる繰り返し単位を含み、前記エチレンから導かれる単位の含有割合が側鎖 ( S E ) に含まれる全繰り返し単位に対し、 9 5 ~ 1 0 0 m o l % の範囲である、

10

[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 7 】

[ 6 ] 前記オレフィン系樹脂 ( B ) が、示差走査熱量分析において、 6 0 ~ 1 3 0 の範囲に融解ピークを示し、該融解ピークにおける融解熱量 H が 5 ~ 1 0 0 J / g の範囲にある、 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 1 8 】

[ 7 ] 前記オレフィン系樹脂 ( B ) のクロス分別クロマトグラフにより測定された 2 0 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合である E 値が、 4 5 w t % 以下である、 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20

【 0 0 1 9 】

[ 8 ] 前記オレフィン系樹脂 ( B ) の 1 3 5 のデカリン中で測定した極限粘度が、 0 . 1 ~ 1 2 d l / g の範囲にある、 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 2 0 】

[ 9 ] 前記側鎖 ( S E ) を構成するエチレン重合体の重量平均分子量が、 5 0 0 ~ 3 0 0 0 0 の範囲にある、 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 2 1 】

[ 1 0 ] 前記グラフト型重合体 [ G P ] の側鎖が、主鎖重合体分子鎖中の炭素原子 1 0 0 0 個あたり、 0 . 5 ~ 2 0 個の平均頻度で存在する、 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

30

【 0 0 2 2 】

[ 1 1 ] 前記オレフィン系樹脂 ( B ) が下記要件 ( B - 7 ) を満たす、 [ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

( B - 7 ) 前記オレフィン系樹脂 ( B ) の A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重で測定されたメルトフローレートを M ( g / 1 0 m i n ) とし、 1 3 5 のデカリン中で測定された前記オレフィン系樹脂 ( B ) の極限粘度を H ( d l / g ) としたとき、下記関係式 ( E q - 1 ) で表される値 A が、 3 0 ~ 2 8 0 の範囲にある

$$A = M / \exp ( - 3 . 3 H ) \cdots ( E q - 1 )$$

【 0 0 2 3 】

[ 1 2 ] 前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( C ) の、 A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、 1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重で測定したメルトフローレートが、 0 . 0 1 ~ 5 0 g / 1 0 m i n である、 [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

40

【 0 0 2 4 】

[ 1 3 ] 架橋剤の非存在下で、前記樹脂 ( A ) 、前記樹脂 ( B ) および前記共重合体 ( C ) を、該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比が 7 0 / 3 0 ~ 3 0 / 7 0 となる割合で含む混合物を動的熱処理する工程を含む、 [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【 0 0 2 5 】

50

[ 1 4 ] [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、成形体。

[ 1 5 ] [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車部品。

[ 1 6 ] [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車内装表皮材。

[ 1 7 ] [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車エアバッグカバー。

【 0 0 2 6 】

[ 1 8 ] ( A ) 融点が 1 0 0 以上の結晶性オレフィン系樹脂と、  
( B ) エチレンから導かれる構造単位と、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種から導かれる構造単位とを含み、  
ガラス転移温度が、 - 1 1 0 ~ - 2 0 であり、  
A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重で測定したメルトフロート率が 0 . 1 ~ 1 0 g / 1 0 分であるオレフィン系樹脂と、  
( C ) エチレン・ - オレフィン共重合体とを、  
該樹脂 ( B ) / 該共重合体 ( C ) の重量比で 1 0 0 / 0 ~ 1 / 9 9 の割合で含み、かつ

、  
該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比で 7 0 / 3 0 ~ 3 0 / 7 0 の割合で含み、

さらに、

A S T M D 7 9 0 に準拠して測定した曲げ弾性率が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 M P a であり、  
かつ、

J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した - 4 0 の破断点伸びが 5 0 ~ 6 0 0 % である、  
熱可塑性エラストマー組成物。

【 0 0 2 7 】

[ 1 9 ] [ 1 8 ] に記載の熱可塑性エラストマー組成物を含む、自動車内装表皮材または自動車エアバッグカバー。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 8 】

本発明の一実施形態に係る熱可塑性エラストマー組成物によれば、剛性などの機械物性に優れるとともに、低温での耐衝撃性および破断伸びに優れる成形体を得られる。該成形体としては、前記効果がより生かされる等の点から、自動車の内装または外装に用いられる自動車部品、例えば、自動車内装部品としては、自動車内装表皮材、自動車用エアバッグカバーが、自動車外装部品としては、マッドガードやスポイラーリップ、フェンダーライナーが好適に挙げられる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 9 】

熱可塑性エラストマー組成物

本発明の一実施形態に係る熱可塑性エラストマー組成物 1 ( 以下「本組成物 1」ともいう。 ) は、

( A ) 融点が 1 0 0 以上の結晶性オレフィン系樹脂 ( 以下「樹脂 ( A )」ともいう。 ) と、

( B ) 下記要件 ( B - 1 ) ~ ( B - 3 ) を満たすオレフィン系樹脂 ( 以下「樹脂 ( B 1 )」ともいう。 ) と、

( C ) エチレン・ - オレフィン ( 炭素数 3 以上 ) 共重合体 ( 以下「共重合体 ( C )」ともいう。 ) とを、

該樹脂 ( B 1 ) / 該共重合体 ( C ) の重量比で 1 0 0 / 0 ~ 1 / 9 9 の割合で含み、かつ、

10

20

30

40

50

該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B 1 ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比で 70 / 30 ~ 30 / 70 の割合で含む。

【 0030 】

また、本発明の一実施形態に係る熱可塑性エラストマー組成物 2 ( 以下「本組成物 2」ともいう。 ) は、

前記樹脂 ( A ) と、

( B ) エチレンから導かれる構造単位と、炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれ、少なくとも 1 種から導かれる構造単位とを含み、

ガラス転移温度が、 - 110 ~ - 20 であり、

メルトフローレート ( ASTM D 1238 E、190、2.16 kg 荷重 ) が 0.1 ~ 10 g / 10 分であるオレフィン系樹脂 ( 以下「樹脂 ( B 2 ) 」ともいう。 ) と、

前記共重合体 ( C ) とを、

該樹脂 ( B 2 ) / 該共重合体 ( C ) の重量比で 100 / 0 ~ 1 / 99 の割合で含み、かつ、

該樹脂 ( A ) / ( 該樹脂 ( B 2 ) + 該共重合体 ( C ) ) の重量比で 70 / 30 ~ 30 / 70 の割合で含む組成物であり、

該組成物は、

曲げ弾性率 ( ASTM D 790 ) が 200 ~ 1000 MPa であり、かつ、

- 40 の破断点伸び ( JIS K 6251 ) が 50 ~ 600 % である。

【 0031 】

以下、本組成物 1 と本組成物 2 とを併せて、本組成物ともいい、樹脂 ( B 1 ) と樹脂 ( B 2 ) とを併せて、樹脂 ( B ) ともいう。

【 0032 】

本組成物における、前記樹脂 ( A ) と、前記樹脂 ( B ) および共重合体 ( C ) の合計量との重量比 ( ( A ) / [ ( B ) + ( C ) ] ) は、70 / 30 ~ 30 / 70 であり、好ましくは 65 / 35 ~ 35 / 65、より好ましくは 60 / 40 ~ 40 / 60 である。該重量比が前記範囲にあることにより、本組成物は、強度と柔軟性とのバランスに優れ、特に自動車の内装材などの各種製品としての好適な性能を発揮する。

【 0033 】

本組成物における、樹脂 ( B ) と共重合体 ( C ) との重量比 ( ( B ) / ( C ) ) は、100 / 0 ~ 1 / 99 であり、好ましくは 100 / 0 ~ 10 / 90、より好ましくは 90 / 10 ~ 30 / 70 である。該重量比が前記範囲にあることにより、本組成物に、樹脂 ( B ) に由来する低温特性と機械的特性が好適に発現すると考えられ、本組成物は、低温での伸びや耐衝撃性に優れ、低温での耐衝撃性に特に優れる。

【 0034 】

本組成物 2 の ASTM D 790 に準拠して測定した曲げ弾性率は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、エアバッグカバーに好適である等の点から、200 ~ 1000 MPa であり、本組成物の曲げ弾性率は、より好ましくは 650 MPa 以下であり、さらに好ましくは 100 MPa 以上 600 MPa 未満、特に好ましくは 300 MPa 以上 500 MPa 以下である。曲げ弾性率が前記範囲にあることで、好適な柔軟性を有する組成物が得られ、該組成物は、特に自動車の内装材などの各種製品に好適に用いることができる。

該曲げ弾性率は、具体的には下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【 0035 】

本組成物 2 の JIS K 6251 に準拠して測定した - 40 での破断点伸びは、50 ~ 600 % であり、本組成物の - 40 での破断点伸びは、より好ましくは 50 ~ 550 %、さらに好ましくは 50 ~ 500 % である。

- 40 での破断点伸びが前記範囲にある組成物は、特に低温での伸びに優れる組成物であるといえ、低温から高温までの幅広い温度範囲において、カバーが異常な破壊をして飛散することを防止することができるエアバッグカバーに好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

該 - 40 の破断点伸びは、具体的には下記実施例に記載の方法で測定することができる。

【0036】

〔結晶性オレフィン系樹脂(A)〕

本組成物は、樹脂(A)を含有する。該樹脂(A)を含むことで、流動性および耐熱性に優れる本組成物を得ることができる。

【0037】

樹脂(A)は、オレフィンを用いて得られる結晶性の重合体であれば特に制限されないが、1種以上のモノオレフィンを、高压法または低压法の何れかにより重合して得られる結晶性の高分子量固体生成物であることが好ましい。このような重合体としては、アイソタクチックモノオレフィン重合体、シンジオタクチックモノオレフィン重合体等が挙げられる。

10

【0038】

樹脂(A)は、従来公知の方法で合成して得てもよく、市販品を用いてもよい。樹脂(A)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0039】

樹脂(A)の原料となるモノオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。これらのオレフィンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。また、重合様式はランダム型でもブロック型でも、結晶性の樹脂状物が得られればどのような重合様式を採用しても差支えない。

20

【0040】

樹脂(A)は、示差走査熱量分析(DSC)により測定される融点(T<sub>m</sub>)が100以上であり、好ましくは105以上である。樹脂(A)の融点(T<sub>m</sub>)が100以上であることで、得られる本組成物は機械特性や耐熱性に優れる。

【0041】

示差走査熱量測定は、例えば次のようにして行われる。

試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、(株)パーキンエルマー製のDSC Pyris 1、Diamonds DSCまたはDSC7を用い、30 から230 まで320 / minで昇温し、230 で10分間保持したのち、230 から30 までを10 / minで降温し、30 でさらに5分間保持し、次いで10 / min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(T<sub>m</sub>)と定義する。

30

【0042】

樹脂(A)のメルトフローレート(MFR、ISO1133、230 、2.16kg荷重)の下限は、好ましくは0.1g/10min、より好ましくは1g/10min、さらに好ましくは5g/10minであり、上限は500g/10min、より好ましくは100g/10min、さらに好ましくは80g/10minである。

【0043】

樹脂(A)としては、下記プロピレン系樹脂(A-1)が、剛性や硬度などの機械的物性や経済性により優れる本組成物を容易に得ることができる等の点から特に好ましい。

40

【0044】

プロピレン系樹脂(A-1)は、プロピレンの単独重合体であるか、または、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4~20の -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体である。

プロピレン共重合体の場合、該共重合体中のプロピレン由来の構造単位の含有量は、全構成単位100モル%に対して、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。共重合体としては、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても構わない。プロピレン系樹脂(A-1)は、通常チーグラナーッタ触媒等で重合され

50

る。

【0045】

前述の炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘプテン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンが挙げられる。

前記エチレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく用いられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0046】

プロピレン系樹脂(A-1)としては、市販のプロピレン系樹脂の中から、特に制限なく用いることができる。市販のプロピレン系樹脂の例として、いわゆるホモポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂、ブロックポリプロピレン樹脂が挙げられる。

【0047】

以下、プロピレン系樹脂(A-1)の好ましい態様について説明する。

プロピレン系樹脂(A-1)は、メルトフローレート(MFR、ISO1133、230、2.16kg荷重)が、好ましくは0.1～500g/10分である。下限値は、好ましくは0.2g/10分、より好ましくは0.3g/10分であり、上限値は、好ましくは300g/10分、より好ましくは100g/10分、特に好ましくは70g/10分である。プロピレン系樹脂(A-1)のMFRが、0.1g/10分より小さい場合、本組成物中のプロピレン系樹脂(A-1)と樹脂(B)および共重合体(C)との分散性が悪化することがあり、本組成物の機械強度が低下する恐れがある。プロピレン系樹脂(A-1)のMFRが500g/10分より大きい場合、プロピレン系樹脂(A-1)自体の強度が低下し、本組成物の機械的強度が低くなる場合がある。

【0048】

MFRはプロピレン系樹脂(A-1)の分子量の指標となるが、プロピレン系樹脂(A-1)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められるポリプロピレン換算の重量平均分子量(Mw)が、好ましくは8万～90万、より好ましくは10万～70万、特に好ましくは15万～70万である。

【0049】

プロピレン系樹脂(A-1)の引張弾性率は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは500～3000MPa、より好ましくは600～2500MPa、さらに好ましくは650～2200MPaである。引張弾性率は、JIS K7113-2に準拠して、2mm厚みのプレスシートを23℃で測定した値である。引張弾性率が前記範囲にあるプロピレン系樹脂(A-1)を含む本組成物は、より高い剛性および高い硬度を有する。

【0050】

〔オレフィン系樹脂(B)〕

樹脂(B)は、下記要件(B-1)～(B-3)を満たす。

該樹脂(B)を含むことで、低温での伸びに優れ、さらに低温(特に-45℃)での耐衝撃性に優れる本組成物を得ることができる。

樹脂(B)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0051】

<要件(B-1)>

樹脂(B)は、グラフト型重合体[G<sub>P</sub>]を含む。グラフト型重合体[G<sub>P</sub>]は、エチ

10

20

30

40

50

レン系共重合体から構成される主鎖（MC）およびオレフィン系重合体から構成される側鎖（SC）を有し、要件（i）および（ii）を満たす。

なお、本発明において「グラフト型重合体」という用語は、ポリマーの主鎖に対して側鎖を1本以上有するT型ポリマーまたは櫛形ポリマーのことを意味する。

【0052】

要件（i）

主鎖（MC）を構成するエチレン系重合体は、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の $\beta$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位とを含む。前記 $\beta$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位は、主鎖（MC）に含まれる全繰り返し単位に対して、好ましくは10～50mol%の範囲にある。

グラフト型重合体〔GP〕がこのような主鎖（MC）を有すると、要求される低温下での柔軟性や耐衝撃性などの機械物性に優れる本組成物を容易に得ることができる。

【0053】

前記炭素数3～20の $\beta$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘプテン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンが挙げられる。これらのオレフィンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0054】

好ましくは、炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンであり、より好ましくは炭素数3～8の $\beta$ -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの直鎖状オレフィン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン等の分岐状オレフィンが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンがさらに好ましい。

エチレンと共重合する炭素数3～20の $\beta$ -オレフィンとして1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンを用いることで、最も低温特性に優れ、低温での伸びや耐衝撃性の物性バランスにより優れる本組成物が得られる。

【0055】

グラフト型重合体〔GP〕の主鎖中のエチレンから導かれる繰り返し単位の割合は、主鎖に含まれる全繰り返し単位に対して、好ましくは50～90mol%、より好ましくは60～85mol%、さらに好ましくは65～78mol%である。また、 $\beta$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位の割合は、主鎖に含まれる全繰り返し単位に対して、好ましくは10～50mol%、より好ましくは15～40mol%、さらに好ましくは22～35mol%である。

なお「主鎖中」とは、主鎖に含まれる全繰り返し単位を100mol%とした際の割合を意味する。

【0056】

主鎖中のエチレンおよび $\beta$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位のモル比が前記範囲にあることで、樹脂（B）は柔軟性に富み、低温特性に優れる性質を有するため、該樹脂（B）を含む本組成物は低温耐衝撃性により優れる。一方、 $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位が前記範囲を下回ると、得られる樹脂（B）が柔軟性や低温特性に劣る樹脂となる場合があり、該樹脂を含む本組成物は低温耐衝撃性に劣る傾向がある。また、 $\beta$ -オレフィンから導かれる繰り返し単位のモル比が前記範囲を上回ると、後述する側鎖を形成するマクロモノマーを共重合するうえで不利に働くので、後述するグラフト型重合体〔

G P ]による効果が発揮され難く、耐衝撃性とその他の機械物性とのバランスに劣る組成物となる傾向がある。

【 0 0 5 7 】

前記主鎖中のエチレンおよび - オレフィンから導かれる繰り返し単位のモル比は、主鎖を製造する工程で重合反応系中に存在させるエチレンの濃度と - オレフィンの濃度の割合を制御することにより調整できる。

【 0 0 5 8 】

なお、主鎖に含まれる - オレフィンから導かれる繰り返し単位のモル比 ( m o l % )、すなわち主鎖中の - オレフィン組成は、例えば、後述する末端不飽和ポリプロピレンまたは末端不飽和ポリエチレンを含まない条件下で得られるエチレン・ - オレフィン共重合体の - オレフィン組成を常法により求めることや、樹脂 ( B ) の - オレフィン組成から、末端不飽和ポリプロピレンおよび末端不飽和ポリエチレンの側鎖 ( S C ) に由来する影響を差し引くことから求められる。

10

【 0 0 5 9 】

要件 ( i i )

側鎖 ( S C ) が、エチレン重合体から構成される側鎖 ( S E ) およびプロピレン重合体から構成される側鎖 ( S P ) から選ばれる少なくとも1種であり、好ましくはエチレン重合体から構成される側鎖 ( S E ) である。側鎖 ( S C ) が、側鎖 ( S E ) および / または側鎖 ( S P ) である樹脂 ( B ) は、適度な機械的強度を有するため、該樹脂 ( B ) を含む本組成物はより良好な物性バランスを有する。また、側鎖 ( S C ) が、側鎖 ( S E ) および / または側鎖 ( S P ) である樹脂 ( B ) は、べたつきが低減されるため、該樹脂 ( B ) を用いることで、ペレットハンドリング性に優れ、配合工程における経済性にも優れる。特に側鎖 ( S C ) が側鎖 ( S E ) の場合、前記の特徴が顕著に発現する。

20

【 0 0 6 0 】

・側鎖 ( S C ) が側鎖 ( S E ) である場合

側鎖 ( S C ) が、側鎖 ( S E ) の場合、以下の要件 ( i i i ) ~ 要件 ( v ) のいずれか1つ以上を満たしていることが好ましく、要件 ( i i i ) ~ 要件 ( v ) の全ての要件を満たすことがより好ましい。

【 0 0 6 1 】

要件 ( i i i )

側鎖 ( S C ) が、側鎖 ( S E ) であり、エチレンから導かれる繰り返し単位、および必要に応じて炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンから選ばれる少なくとも1種から導かれる繰り返し単位を含み、前記エチレンから導かれる単位の含有割合が側鎖 ( S E ) に含まれる全繰り返し単位 1 0 0 m o l % に対し、好ましくは 9 5 ~ 1 0 0 m o l % の範囲である。前記エチレンから導かれる単位の含有割合は、より好ましくは 9 8 ~ 1 0 0 m o l %、さらに好ましくは 9 9 . 5 ~ 1 0 0 m o l % である。

30

【 0 0 6 2 】

炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとしては、要件 ( i ) の項で挙げたオレフィンと同様である。エチレンから導かれる単位の含有割合が前記範囲にあることによって、側鎖 ( S E ) は結晶性のエチレン重合体鎖となる。側鎖 ( S E ) が結晶性であることにより、樹脂 ( B ) はべたつきが低減されハンドリングにより優れ、接着樹脂として耐熱性に優れ、適度な弾性率を備える。さらに、該樹脂 ( B ) を樹脂 ( A ) と混合すると、剛性と低温耐衝撃性のバランスに優れる本組成物を得ることができる。

40

【 0 0 6 3 】

要件 ( i v )

側鎖 ( S E ) を構成するエチレン重合体の重量平均分子量 ( M w ) は、好ましくは 5 0 0 ~ 3 0 0 0 0、より好ましくは 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 である。

該 M w が 5 0 0 を下回ると、側鎖 ( S E ) に由来する融点が低下し、樹脂 ( B ) の結晶成分が形成する物理架橋点が脆弱化しやすく、該樹脂 ( B ) を含む本組成物の機械物性が低下するおそれがある。一方、該 M w が 3 0 0 0 0 を上回ると、主鎖 ( M C ) における工

50

チレン共重合体部位からなる非晶もしくは低結晶成分の相対量が低下する傾向にあるため、十分な柔軟性や耐衝撃性を有する本組成物を得ることができないおそれがある。

【0064】

なお、側鎖（SE）を構成するエチレン重合体のMwは、GPCにおける低分量側の溶出成分として分離された側鎖（SE）に相当するエチレン重合体（マクロモノマー）、または、予め合成された、側鎖（SE）に相当するエチレン重合体（マクロモノマー）のGPC分析を行うこと、すなわち下記工程（B）で生成する末端不飽和ポリエチレンの重量平均分子量をGPC測定することで求められる。

【0065】

側鎖（SE）を構成するエチレン重合体のMwを調整する方法としては、後述する末端不飽和ポリエチレン生成用触媒に用いる遷移金属化合物の種類を変更する方法や、重合条件を調整する方法等が挙げられる。

10

【0066】

要件（v）

グラフト型重合体〔GP〕の側鎖は、主鎖重合体分子鎖中の炭素原子1000個あたり、好ましくは0.5～20個の平均頻度で存在し、より好ましくは0.5～15個の平均頻度、さらに好ましくは0.5～10個の平均頻度で存在する。

【0067】

側鎖が前記範囲の平均頻度で主鎖に導入された樹脂（B）を用いることで、表面硬度が高く、かつ剛性を保持しながら高耐衝撃性により優れる本組成物を得ることができる。

20

一方で、側鎖が前記範囲を下回る平均頻度で主鎖に導入されている場合、側鎖による物理架橋点の効果が少なくなる傾向にあり、該樹脂を含む本組成物は、剛性や硬度が低下する場合がある。また、側鎖が前記範囲を上回る平均頻度で主鎖に導入されている場合、エチレン重合体部位からなる結晶成分の相対量が大きくなる傾向にあるため、該樹脂を含む本組成物は、耐衝撃性が低下する場合がある。

【0068】

前記側鎖の平均頻度を算出する方法は、例えば、下記、〔a〕同位体炭素核磁気共鳴スペクトル（<sup>13</sup>C-NMR）を用いる方法、または、〔b〕ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による方法を用いることができる。

【0069】

〔a〕グラフト型重合体〔GP〕は、主鎖がエチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素数3～20の - オレフィンから選ばれる少なくとも1種の - オレフィンから導かれる繰り返し単位とを含み、同位体炭素核磁気共鳴スペクトル（<sup>13</sup>C-NMR）による測定において、37.8～38.1ppmの範囲に前記 - オレフィンに由来するメチン炭素とは別に、側鎖と主鎖との接合部分のメチン炭素に帰属できるシグナルが観測されることが好ましい。

30

該シグナルが観測される場合、次式にて側鎖平均頻度を求めることができる。

〔側鎖平均頻度〕 =  $1000 \times [I_{PE-methine}] / \{ [I_{all-C}] \times (100 - [R2'] - [M]) / 100 \}$  ;

〔I<sub>PE-methine</sub>〕：側鎖と主鎖の接合部分のメチン炭素の積分値

40

〔I<sub>all-C</sub>〕：全炭素積分値

〔R2'〕：グラフト型重合体〔GP〕製造時に副生する重合体以外の〔R2〕の樹脂（B）に対する重量比（wt%）

〔M〕：グラフト型重合体〔GP〕製造時に添加または生成するマクロモノマーの樹脂（B）に対する重量比（wt%）

なお、グラフト型重合体〔GP〕製造時に副生する重合体以外の〔R2〕とは、重合時に添加される、スカベンジャー・触媒種などに由来する成分のことをいう。通常、成分〔R2〕に対して、生成するグラフト型重合体〔GP〕量が圧倒的に多いため、〔R2〕の量は、ゼロと見なすことができる。

【0070】

50

[ b ] 前述の通り、樹脂 ( B ) をゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) により分析した場合に得られる低分子量側のピークは、共重合反応時に共重合せずに残存したエチレン系重合体 ( マクロモノマー ) に由来する。したがって、樹脂 ( B ) と共重合せずに残存したエチレン系重合体との面積比から、樹脂 ( B ) 中に含まれる残存したマクロモノマーの重量比を求めることができる。グラフト型重合体 [ G P ] 製造時に添加または生成するマクロモノマーの重量組成が明らかな場合、その重量組成と残存したマクロモノマーの重量比の差から側鎖平均頻度を求めることができる。具体的には次式で求めることができる。

$$[ \text{側鎖平均頻度} ] = \{ ( [ M ] - [ M' ] ) / ( 100 - [ M' ] ) \} \times ( 1 / [ M n_{-M} ] ) \times [ 14 / \{ 1 - ( [ M ] - [ M' ] ) / ( 100 - [ M' ] ) \} ] \times ( 1 / 100 ) ;$$

[ M ] : グラフト型重合体 [ G P ] 製造時に添加または生成するマクロモノマーのグラフト型重合体 [ G P ] 製造時に得られる樹脂 ( B ) 全量に対する重量比 ( w t % )

[ M' ] : G P C から求められる残存したマクロモノマーのグラフト型重合体 [ G P ] 製造時に得られる樹脂 ( B ) 全量に対する重量比 ( w t % )

[ M n<sub>-M</sub> ] : マクロモノマーの数平均分子量 ( M n )

【 0 0 7 1 】

なお、前記方法 [ a ]、[ b ] により求められる平均頻度は、副生する樹脂 ( B ) 以外のエチレン・ - オレフィン共重合体が存在する場合、該共重合体を側鎖本数 0 本としてカウントしたときの値である。

【 0 0 7 2 】

側鎖の本数は、重合系中のマクロモノマーのモル濃度を制御することで調整可能である。例えば、一定の重合条件下で、側鎖分子量を一定とした場合、マクロモノマーの仕込み重量または生成重量を多くすると、マクロモノマーのモル濃度が高くなり、生成するグラフト型重合体 [ G P ] における側鎖本数が多くなる。また、マクロモノマーの仕込み重量または生成重量を一定とした場合、側鎖分子量を小さくすることで、マクロモノマーのモル濃度が高くなり、生成するグラフト型重合体 [ G P ] における側鎖本数を多くすることができる。

さらに、後述する遷移金属化合物 ( A ) の種類を選択することによっても、グラフト型重合体 [ G P ] における側鎖本数を調整することができ、たとえば高温で高共重合性を示し、高分子量の重合体を生成できる遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒を選択することで、側鎖本数を多くすることができる。

【 0 0 7 3 】

・側鎖 ( S C ) が側鎖 ( S P ) である場合

側鎖 ( S C ) が、プロピレン重合体から構成される側鎖 ( S P ) の場合、以下の要件 ( v i ) および要件 ( v i i ) のいずれか 1 つ以上を満たすことが好ましく、要件 ( v i ) および要件 ( v i i ) を満たすことがより好ましい。

【 0 0 7 4 】

要件 ( v i )

側鎖 ( S C ) が、プロピレン重合体から構成される側鎖 ( S P ) であり、プロピレンから導かれる繰り返し単位と、必要に応じてエチレンおよび炭素数 4 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種から導かれる繰り返し単位とを含み、前記プロピレンから導かれる繰り返し単位の含有割合が側鎖 ( S P ) に含まれる全繰り返し単位 100 モル % に対して、好ましくは 95 ~ 100 m o l % の範囲である。前記プロピレンから導かれる繰り返し単位の含有割合は、より好ましくは 99.5 ~ 100 m o l % である。

プロピレンから導かれる繰り返し単位の含有割合が前記範囲にあることによって、側鎖 ( S P ) は結晶性のプロピレン重合体鎖となる。側鎖 ( S P ) が結晶性であることにより樹脂 ( B ) はハンドリングに優れ、該樹脂 ( B ) を用いることで、剛性と低温耐衝撃性のバランスにより優れる本組成物を得ることができる。

【 0 0 7 5 】

側鎖 ( S P ) においては、その役割と特徴を損なわない範囲でエチレンおよびプロピレ

10

20

30

40

50

ン以外の - オレフィンが少量共重合されていてもよい。炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンとしては、要件 ( i ) の項で挙げたオレフィンと同様である。

【 0 0 7 6 】

要件 ( v i i )

側鎖 ( S P ) を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量 ( M w ) は、好ましくは 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 、より好ましくは 5 0 0 0 ~ 6 0 0 0 0 、さらに好ましくは 5 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 である。

側鎖 ( S P ) を構成するプロピレン重合体の M w が前記範囲にある樹脂 ( B ) を配合した本組成物は、硬度や剛性を保持しながら、低温での耐衝撃性により優れる。側鎖 ( S P ) を構成するプロピレン重合体の M w が 5 0 0 0 より小さいと、得られる組成物の硬度や剛性が低下するおそれある。側鎖 ( S P ) を構成するプロピレン重合体の M w が 1 0 0 0 0 0 より大きいと、得られる組成物の成形時における流動性や加工性の悪化の原因となる場合があり、また、非晶または低結晶成分の相対量が低下するため、得られる組成物の柔軟性、伸びおよび耐衝撃性が低下する恐れがある。

10

【 0 0 7 7 】

側鎖 ( S P ) を構成するプロピレン重合体の M w は、下記工程 ( A ) で生成する末端不飽和ポリプロピレンの重量平均分子量を常法にて測定することで求めることができる。例えば、GPC により求められる前記末端不飽和ポリプロピレンのポリプロピレン換算の重量平均分子量を、側鎖を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量として用いことができる。

20

側鎖 ( S P ) を構成するプロピレン重合体の重量平均分子量の調整方法としては、後述する工程 ( A ) において、重合温度や重合圧力を調整する方法等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

< 要件 ( B - 2 ) >

樹脂 ( B ) は、示差走査熱量分析 ( D S C ) において、好ましくは 6 0 ~ 1 7 0 の範囲に融点 ( T m ) がある。すなわち、樹脂 ( B ) は、D S C により測定される融解ピークを 6 0 ~ 1 7 0 の範囲に有する。

前記融解ピークが現れる温度、すなわち融点 ( T m ) は、試料を D S C により一度昇温工程により融解させた後、3 0 までの冷却工程により結晶化させ、2 度目の昇温工程 ( 昇温速度 1 0 / 分 ) の際に観測される吸熱ピークを解析したものである。具体的な示差走査熱量測定は、実施例に記載の方法を参照できる。

30

【 0 0 7 9 】

前述した好ましい態様として、側鎖 ( S C ) が側鎖 ( S E ) である場合、側鎖 ( S E ) に起因する融点は、通常 6 0 ~ 1 3 0 の範囲に観測される。側鎖 ( S E ) に起因する融点が当該範囲にある樹脂 ( B ) は、その結晶成分が形成する物理架橋点により硬度や剛性を保持しながら、低温における高い耐衝撃性も有する。また、側鎖 ( S E ) に起因する融点が当該範囲にあることで、耐熱性を有し、かつ、べたつきが低減された樹脂 ( B ) が得られるため、該樹脂 ( B ) を用いることで、本組成物を製造する際の、ペレットハンドリング性に優れ、配合工程における経済性にも優れる。

側鎖 ( S E ) に起因する融点を前記範囲に調整する方法として、後述する工程 ( B ) において、重合温度や重合圧力を調整する方法等が挙げられる。

40

【 0 0 8 0 】

側鎖 ( S C ) が、側鎖 ( S P ) である場合、側鎖 ( S P ) に起因する融点は、通常 1 0 0 ~ 1 7 0 の範囲に観測される。側鎖 ( S P ) に起因する融点が当該範囲にある樹脂 ( B ) は、側鎖 ( S E ) の場合と同様に、硬度や剛性を保持しながら、低温における高い耐衝撃性も有し、耐熱性にも優れる。

側鎖 ( S P ) に起因する融点を前記範囲に調整する方法として、後述する工程 ( A ) において、重合温度や重合圧力を調整する方法等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

< 要件 ( B - 3 ) >

50

樹脂 ( B 1 ) は、 D S C において観測されるガラス転移温度 ( T g ) が - 8 0 ~ - 3 0 の範囲にあり、樹脂 ( B 2 ) は、 D S C において観測される T g が - 1 1 0 ~ - 2 0 の範囲にある。 T g は、主にグラフト型重合体 [ G P ] の主鎖 ( M C ) を構成するエチレン系重合体の性質に起因する。 T g が、前記範囲にある樹脂 ( B ) を配合した本組成物は、低温での耐衝撃性を良好に発現する。

【 0 0 8 2 】

前記範囲の T g は、主鎖 ( M C ) を構成するエチレン系重合体に含まれる  $\alpha$ -オレフィン構成単位の種類や組成を制御することで得ることができる。具体的な測定方法は、実施例を参照できる。

樹脂 ( B ) は、さらに下記要件 ( B - 4 ) を満たしていることが好ましい。

10

【 0 0 8 3 】

< 要件 ( B - 4 ) >

樹脂 ( B ) は、 1 3 5 のデカリン中で測定した極限粘度 [  $\eta$  ] が、好ましくは 0 . 1 ~ 1 2 d l / g の範囲にあり、より好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 d l / g 、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 5 d l / g である。 [  $\eta$  ] が前記範囲にある樹脂 ( B ) を含む本組成物は、良好な剛性や機械強度を示し、さらに良好な成形加工性も両立する。

【 0 0 8 4 】

前述した好ましい態様として、側鎖 ( S C ) が側鎖 ( S E ) である場合、樹脂 ( B ) は、下記要件 ( B - 5 ) および ( B - 6 ) のいずれかを満たすことが好ましく、さらに下記要件 ( B - 5 ) および ( B - 6 ) を同時に満たしていることがより好ましく、さらに要件 ( B - 7 ) を満たしていることが特に好ましい。

20

【 0 0 8 5 】

< 要件 ( B - 5 ) >

樹脂 ( B ) の D S C により測定される融点 ( T m ) は、好ましくは 8 0 ~ 1 3 0 、より好ましくは 8 0 ~ 1 2 5 、さらに好ましくは 9 0 ~ 1 2 0 である。

また、融解ピーク面積から算出される融解熱量 H は、好ましくは 5 ~ 1 0 0 J / g 、より好ましくは 5 ~ 8 0 J / g 、さらに好ましくは 5 ~ 7 0 J / g 、特により好ましくは 8 ~ 6 0 J / g である。

【 0 0 8 6 】

前記範囲に観測される T m および H は主に樹脂 ( B ) を構成するグラフト型重合体 [ G P ] の側鎖 ( S C ) であるエチレン重合体に由来しており、 T m および H が前記範囲にある樹脂 ( B ) を用いることで、剛性と低温耐衝撃性のバランスにより優れる本組成物を容易に得ることができる。一方、 T m または H が当該範囲を下回る場合、得られる組成物の剛性が低下する傾向にある。また、 H が当該範囲を上回る場合、得られる組成物の耐衝撃性が低下する傾向にある。

30

【 0 0 8 7 】

< 要件 ( B - 6 ) >

樹脂 ( B ) のクロス分別クロマトグラフ ( C F C ) により測定された 2 0 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合 ( E 値 ) は、好ましくは 4 5 w t % 以下であり、より好ましくは 3 5 w t % 以下であり、さらに好ましくは 3 0 w t % 以下である。下限は特に限定されないが、通常 5 w t % である。具体的な測定方法は、実施例を参照できる。

40

【 0 0 8 8 】

通常、市販のエチレン・  $\alpha$ -オレフィン共重合体、例えば、エチレン / プロピレン共重合体、エチレン / 1 - ブテン共重合体、エチレン / 1 - オクテン共重合体は、プロピレン、 1 - ブテンまたは 1 - オクテン等の  $\alpha$ -オレフィンの組成が 1 0 ~ 5 0 m o l % 程度となるよう調整されたポリマーであり、非晶性または低結晶性を示し、室温以下の温度でも特定の有機溶剤に対して良好に溶解する。例えば、市販のエチレン / 1 - ブテン共重合体、例えばタフマー A - 5 0 5 5 S ( 三井化学 ( 株 ) 製 ) は、 2 0 以下のオルトジクロロベンゼンに対して大半が可溶であり、 E 値は通常 9 3 % 以上である。

【 0 0 8 9 】

50

一方、主鎖が上述のようなエチレン系共重合体（エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体）でありながら、側鎖が結晶性エチレン重合体であるグラフト型重合体〔GP〕は、室温以下のオルトジクロロベンゼンに対して難溶となる。そのため該重合体〔GP〕はE値が小さいという特徴を有する。

【0090】

樹脂（B）のE値が小さいということは、グラフト型重合体〔GP〕の主鎖構造と側鎖構造とが化学的に結合していることの間接的な証拠であり、さらに樹脂（B）にグラフト型重合体〔GP〕が相当量含まれていることを示している。樹脂（B）中に含まれるグラフト型重合体〔GP〕の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは10～100wt%、より好ましくは20～90wt%である。

10

【0091】

本組成物において、樹脂（B）は、一般に改質剤として用いられている市販のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と同様に、樹脂（A）中に分散し、耐衝撃性の向上を付与する役割を担うと考えられる。ここで市販のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のみを用いた場合、添加量に応じ耐衝撃性が向上する反面、樹脂（A）本来の剛性や機械強度が低下する。一方、前記樹脂（B1）を用いる場合、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が形成するドメインの中でグラフト型重合体〔GP〕の側鎖が物理架橋点を形成し、該ドメイン自身に高い剛性、硬度、機械強度が生まれ、結果として、本組成物は低温での耐衝撃性に著しく優れるだけでなく、剛性とのバランスにおいても優れると推察される。従って、樹脂（B1）にグラフト型重合体〔GP〕が相当量含まれていることは、本組成物に良好な物性バランスを発現するうえで好ましい。

20

【0092】

また、耐衝撃性と剛性とのバランスにより優れる本組成物を容易に得ることができる等の点から、樹脂（B）のHとE値とが以下の（a）、（b）、（c）のいずれかの関係を満たすことが好ましい。

【0093】

（a） Hが5J/g以上、15J/g未満の場合、E値が45wt%以下であり、好ましくは40wt%以下、さらに好ましくは10～35wt%である。

（b） Hが15J/g以上、30J/g未満の場合、E値が40wt%以下であり、好ましくは35wt%以下、さらに好ましくは5～30wt%である。

30

（c） Hが30J/g以上の場合、E値が33wt%以下であり、好ましくは31wt%以下である。

【0094】

前記関係が満たされることは、樹脂（B）に含まれるグラフト型重合体〔GP〕の含量が十分に多いことを示すため、該樹脂（B）を用いることで、剛性と低温耐衝撃性とのバランスに更に優れる本組成物を容易に得ることができる。

【0095】

前記関係が満たされない場合、すなわちE値が大きくなると、樹脂（B）に含まれるグラフト型重合体〔GP〕の含量が十分でなく、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とエチレン重合体やプロピレン重合体とのポリマーブレンドのような性質となり、前記で説明した良好な物性バランスを発現しにくくなる場合がある。

40

例えば、Hが5J/g以上、15J/g未満である場合のように、側鎖分量、特にエチレン重合体分量が少ない場合で、E値が45wt%を上回ると、既存のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いた場合の性能に近くなり、該樹脂を用いる場合、耐衝撃性は向上するが剛性に優れない組成物になる可能性がある。また、Hが30J/g以上である場合のように、側鎖分量、特にエチレン重合体分量が比較的多い場合で、E値が33wt%を上回ると、主鎖に組み込まれなかった側鎖成分、特にエチレン重合体成分が多くなり、該樹脂を用いる場合、得られる組成物は耐衝撃性に劣るだけでなく、剛性が著しく低下するおそれがある。

【0096】

50

既に説明したように、エチレン・ - オレフィン共重合体に結晶性のエチレン重合体部位が化学的に結合している成分を相当量含む樹脂 ( B ) は、前述の要件 ( B - 5 ) と要件 ( B - 6 ) とを同時に満たすことができる。このような樹脂を得るには、エチレンと - オレフィンおよび末端ビニルエチレン重合体とを共重合させる工程で用いる触媒を適宜選択することで得ることができ、該触媒としては、後述する遷移金属化合物 ( C ) の中でも架橋メタロセン化合物 [ C ] が好適である。

#### 【 0 0 9 7 】

< 要件 ( B - 7 ) >

樹脂 ( B ) の A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重で測定されるメルトフローレート ( M F R ) を  $M ( g / 1 0 m i n )$  とし、1 3 5 のデカリン中で測定された極限粘度 [ ] を  $H ( d l / g )$  としたとき、下記関係式 ( E q - 1 ) で表される値 A は、好ましくは 3 0 ~ 2 8 0 、より好ましくは 6 0 ~ 2 5 0 の範囲、さらに好ましくは 7 0 ~ 2 0 0 である。

$$A = M / e x p ( - 3 . 3 H ) \cdots ( E q - 1 )$$

#### 【 0 0 9 8 】

樹脂 ( B ) がこのような範囲の A 値を持つということは、側鎖 ( マクロモノマー ) 導入率が高いことを示しており、要件 ( B - 7 ) を満たす樹脂 ( B ) は、樹脂 ( A ) に配合した場合であっても、残存するマクロモノマーや非グラフト型ポリマーが原因となる剛性等の物性低下を引き起こしにくいため好ましい。

#### 【 0 0 9 9 】

< 要件 ( B - 8 ) >

樹脂 ( B ) の A S T M D 1 2 3 8 E に準拠して、1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重で測定される M F R は、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 g / 1 0 m i n 、より好ましくは 0 . 1 ~ 8 . 0 g / 1 0 m i n 、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 6 . 0 g / 1 0 m i n 、特に好ましくは 0 . 2 ~ 4 . 0 g / 1 0 m i n である。

樹脂 ( B ) の M F R が前記範囲にあると、引張伸びおよび衝撃性に優れた効果を発現する傾向にあり、該樹脂 ( B ) を用いることで、剛性等の機械物性と成形加工性により優れた組成物を得ることができる。

#### 【 0 1 0 0 】

[ オレフィン系樹脂 ( B ) のその他物性 ]

・ 弾性率

樹脂 ( B ) の弾性率は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは 2 ~ 1 2 0 M P a 、より好ましくは 3 ~ 1 0 0 M P a 、さらに好ましくは 5 ~ 9 0 M P a である。弾性率が前記範囲にある樹脂 ( B ) を含む本組成物は、剛性と耐衝撃性とのバランスにより優れる。

樹脂 ( B ) は、グラフト型重合体 [ G P ] の主鎖構造がエチレン・ - オレフィン共重合体にて構成されるので柔軟性に富む。すなわち、樹脂 ( B ) を含む本組成物は、耐衝撃性を良好に発現する。

なお、本発明における弾性率は、A S T M D 6 3 8 に準拠した引張弾性率である。

#### 【 0 1 0 1 】

・ 相分離構造

樹脂 ( B ) は、透過型電子顕微鏡 ( T E M ) で観測される結晶性成分を示す相がマイクロメートルオーダーの非連続相であることが好ましい。なお、前述の相構造を有しているかどうかの観察は、たとえば以下のようにして実施する。

#### 【 0 1 0 2 】

まず、樹脂 ( B ) を、1 7 0 に設定した油圧式熱プレス成形機を用いて、5 分間加熱後、1 0 M P a で 1 分間加圧することで成形したのち、2 0 で 1 0 M P a の加圧下で 3 分間冷却することにより所定の厚みのプレスシートを作製することにより試験片を得る。前記試験片を 0 . 5 m m 角の小片とし、ルテニウム酸 (  $R u O_4$  ) によって染色する。さらにダイヤモンドナイフを備えたウルトラマイクロトームで、得られた小片を約 1 0 0 n m

10

20

30

40

50

の膜厚の超薄切片とする。この超薄切片にカーボン蒸着させて透過型電子顕微鏡（加速電圧100kV）で観察する。

【0103】

この観察方法によると、グラフト型重合体〔GP〕の側鎖エチレン重合体成分は、該成分が形成するラメラ構造の結晶間非晶部位が選択的にルテニウム酸に染色されるので、より高いコントラストとして観察される。

【0104】

樹脂（B）は、このようにして観察されるグラフト型重合体〔GP〕の側鎖エチレン重合体からなる結晶性成分を示す相がマイクロメートルオーダーの非連続相であることが好ましい。

非晶性または低結晶性の主鎖と結晶性側鎖が共有結合で繋がったグラフト型重合体〔GP〕を主成分とする樹脂（B）は、非晶成分と結晶成分との相溶効果が大きく、このため前記のようなマイクロ相分離構造が形成されると考えられる。

【0105】

樹脂（B）において観測される前記非連続相は、側鎖エチレン重合体からなる物理架橋点であり、本組成物の中に形成されるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ドメインにおいても該物理架橋点が形成されると考えられる。このため、前記非連続相を有する樹脂（B）を用いることで、剛性と低温耐衝撃性とのバランスにより優れた本組成物を容易に得ることができると考えられる。

一方、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とエチレン重合体とのポリマーブレンドを用いる場合、前記のようなマイクロ相分離構造は形成されず、粗大な結晶相が観測される。このため、該ポリマーブレンドを用いた組成物においては、オレフィン共重合体ドメインにおいて物理架橋点は形成されず、良好な物性バランスを示す組成物を得ることはできない傾向にある。

【0106】

<オレフィン系樹脂（B）の製造方法>

樹脂（B）は、例えば、下記工程（A）および/または工程（B）と、続いて工程（C）と、必要に応じて工程（D）の各工程を含む製造方法により製造される。

【0107】

工程（A）：ジメチルシリルビスインデニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属の化合物〔A〕（以下「遷移金属化合物〔A〕」ともいう。）を含むオレフィン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合し、末端不飽和ポリプロピレンを製造する工程

工程（B）：フェノキシミン配位子を有する周期表第4族または第5族の遷移金属の化合物〔B〕（以下「遷移金属化合物〔B〕」ともいう。）を含むオレフィン重合用触媒の存在下でエチレンを重合し、末端不飽和ポリエチレンを製造する工程

工程（C）：周期表第4族の遷移金属化合物〔C〕（以下「遷移金属化合物〔C〕」ともいう。）を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、工程（A）で製造された末端不飽和ポリプロピレンおよび/または工程（B）で製造された末端不飽和ポリエチレンと、エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンとを共重合し、グラフト型重合体〔GP〕を含むオレフィン系樹脂（B）を製造する工程

工程（D）：工程（A）、（B）または（C）それぞれの後、必要に応じて、各工程で生成する重合体を回収する工程

【0108】

なお、側鎖（SC）が側鎖（SE）であるグラフト型重合体〔GP〕を製造する際には、前記工程（B）と前記工程（C）とを同時に行ってもよい。前記工程（B）と前記工程（C）とを同時に行えるのは、遷移金属化合物〔B〕を含むオレフィン重合用触媒は、エチレンと $\alpha$ -オレフィン等のモノマーとが共存する条件下においても、エチレンを選択的に重合し、末端不飽和ポリエチレンを生成できるからである。前記工程（B）と前記工程（C）とを同時に行うことは、製造工程の簡略化の上でも好ましい。

【0109】

10

20

30

40

50

## 工程 ( A )

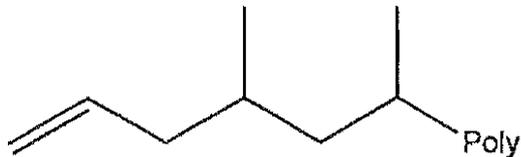
工程 ( A ) は、グラフト型重合体 [ G P ] におけるプロピレン重合体から構成される側鎖 ( S P ) の原料となる末端不飽和ポリプロピレンを製造する工程である。

前記末端不飽和ポリプロピレンとは、下記末端構造 ( I ) ~ ( I V ) で表される不飽和末端を有するポリプロピレンを意味する。末端構造 ( I ) ~ ( I V ) における「 P o l y 」は、末端構造と、該末端構造以外のプロピレン重合体分子鎖との結合位置を示す。

【 0 1 1 0 】

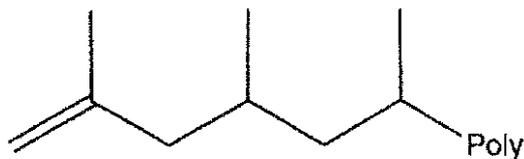
【 化 1 】

## 末端構造 ( I )



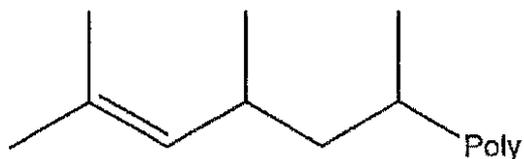
10

## 末端構造 ( I I )

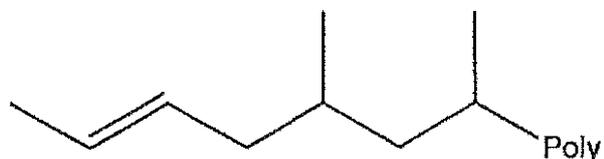


20

## 末端構造 ( I I I )



## 末端構造 ( I V )



30

【 0 1 1 1 】

前記末端不飽和ポリプロピレンにおける不飽和末端の割合は、プロピレン重合体の全炭素原子 1 0 0 0 個あたり、通常 0 . 1 ~ 1 0 個であるが、より好ましくは 0 . 4 ~ 5 . 0 個である。さらに、一般的に末端ビニルと呼ばれる末端構造 ( I ) で表される不飽和末端の割合、いわゆる末端ビニル量は、プロピレン重合体の全炭素原子 1 0 0 0 個あたり、通常 0 . 1 ~ 2 . 0 個であるが、好ましくは、 0 . 2 ~ 2 . 0 個、より好ましくは 0 . 4 ~ 2 . 0 個である。末端ビニル量が少ない場合、工程 ( C ) における当該末端不飽和ポリプロピレンの主鎖への導入量が少なくなり、グラフト型重合体 [ G P ] の生成量が少なくなるため、所望の効果が得られない場合がある。

40

【 0 1 1 2 】

前記不飽和末端量の定量は、末端不飽和ポリプロピレンの末端構造を  $^1\text{H-NMR}$  で決定することにより求められる。 $^1\text{H-NMR}$  は常法に従って測定すればよい。末端構造の帰属は、Macromolecular Rapid Communications 2 0 0 0 , 1 1 0 3 等に記載の方法に従って行うことができる。

50

## 【0113】

例えば、末端構造（I）に由来する 4.9 ~ 5.1（2H）の積分値をA、末端構造を含めたプロピレン重合体に由来する全積分値をBとすると、1000炭素原子あたりの末端構造（I）の割合は  $1000 \times [(A/2)/(B/2)]$  の式で求められる。他の末端構造の割合を求める場合も、水素の比に注意しながら各構造に帰属されるピークの積分値に置き換えればよい。前記不飽和末端のうち末端構造（I）の占める割合は、通常30%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上である。なお、前述の不飽和末端のうち末端構造（I）の占める割合は、末端不飽和ポリプロピレンに含まれる炭素原子1000個あたりに存在する前述の末端構造（I）~（IV）のそれぞれの個数の和に対する、該炭素原子1000個あたりに存在する末端構造（I）の個数の比を百分率で表したものである。

10

## 【0114】

遷移金属化合物 [A] は、末端不飽和ポリプロピレンを製造する重合触媒として機能するが、工程（A）で用いるオレフィン重合用触媒としては、該遷移金属化合物 [A] と、後述する化合物 [D] と組み合わせて用いることが好ましい。

該オレフィン重合用触媒としては、Resconi, L. JACS 1992, 114, 1025 - 1032などで古くから知られている。

## 【0115】

グラフト型重合体 [GP] の側鎖としては、アイソタクチックまたはシンジオタクチックな末端不飽和ポリプロピレン、より好ましくはアイソタクチックな末端不飽和ポリプロピレンが好適である。

20

このような高立体規則性かつ、末端構造（I）を持つ末端不飽和ポリプロピレン含量の高いポリプロピレンを製造するのに用いられる、前記遷移金属化合物 [A] としては、特開平6-100579号公報、特表2001-525461号公報、特開2005-336091号公報、特開2009-299046号公報、特開平11-130807号公報、特開2008-285443号公報等により開示されている化合物を好適に用いることができる。

## 【0116】

前記遷移金属化合物 [A] としてより具体的には、架橋ビス（インデニル）ジルコノセン類および架橋ビス（インデニル）ハフノセン類からなる群から選択される化合物を好適な例として挙げるができる。より好ましくは、ジメチルシリル架橋ビス（インデニル）ジルコノセンまたはハフノセンである。より具体的には、ジメチルシリルビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドまたはジメチルシリルビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジメチルを好適な化合物として用いることができる。

30

工程（A）で用いられる遷移金属化合物 [A] は1種でもよく、2種以上でもよい。

## 【0117】

工程（A）は、気相重合、スラリー重合、バルク重合、溶液（溶解）重合のいずれの方法においても実施可能であり、特に重合形態は限定されない。

## 【0118】

工程（A）が、溶液重合で実施される場合、重合溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられる。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン炭化水素が挙げられる。これら重合溶媒は1種単独で用いてもよく、または2種以上を用いることができる。なお、これらのうち、工程（D）などの後処理工程の負荷低減等の観点から、ヘキサンが好ましい。

40

## 【0119】

また、工程（A）の重合温度は、通常50~200、好ましくは80~150、よ

50

り好ましくは80～130 であり、重合温度を適切にコントロールすることで、所望の分子量および立体規則性の末端不飽和ポリプロピレンを得ることが可能となる。

【0120】

工程(A)の重合圧力は、通常、常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。このうち、モノマーを連続して反応器に供給して重合を行う方法を採用することが好ましい。

【0121】

反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常0.5分～5時間、好ましくは5分～3時間である。

10

【0122】

工程(A)の反応系中におけるポリマー濃度は、定常運転時は、5～50wt%であり、好ましくは、10～40wt%である。重合能力における粘度制限、工程(D)などの後処理工程(脱溶媒)の負荷および生産性等の観点から、15～50wt%であることが好ましい。

【0123】

工程(A)にて製造される末端不飽和ポリプロピレンの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは5000～100000、より好ましくは5000～60000、さらに好ましくは5000～25000である。前記範囲のMwを有する末端不飽和ポリプロピレンを用いることにより、後述する工程(C)において、末端不飽和ポリプロピレンのモル濃度をエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンに対して相対的に高めることができ、末端不飽和ポリプロピレンの主鎖への導入効率が高くなる。一方、Mwが前記範囲を上回る場合、後述する工程(C)において、末端不飽和ポリプロピレンのモル濃度が相対的に低くなり、末端不飽和ポリプロピレンの主鎖への導入効率が低くなる傾向にある。また、Mwが前記範囲を下回る場合、得られる樹脂(B)の融点が低下する傾向にある。

20

【0124】

工程(A)にて製造される末端不飽和ポリプロピレンの分子量分布(Mw/Mn)は、通常1.5～3.0、典型的には1.7～2.5程度である。

なお、後述する工程(C)で用いる末端不飽和ポリプロピレンとしては、場合によっては、異なる分子量の混合物を用いてもよい。

30

【0125】

工程(B)

工程(B)は、グラフト型重合体[GP]におけるエチレン重合体から構成される側鎖(SE)の原料となる末端不飽和ポリエチレンを製造する工程である。

ここで、末端不飽和ポリエチレンとは、ポリマー鎖の片末端にビニル基を有するポリエチレンを含むものであり、前記末端不飽和ポリエチレンは、片末端にビニル基をもつポリエチレンを、通常は60%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上含む。末端不飽和ポリエチレンは、ポリマー鎖の片末端にビニル基をもつポリエチレン以外に、ビニレン基やビニリデン基等の不飽和炭素-炭素結合を有するポリエチレンや両末端飽和ポリエチレンを含む場合がある。

40

末端ビニル基率(全不飽和炭素-炭素結合に対する、末端ビニル基数の割合)は、通常は60%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、さらにより好ましくは90%以上である。

【0126】

末端不飽和ポリエチレンにおける末端ビニル基の割合は、エチレン重合体の全炭素原子1000個あたり、通常0.1～30個、好ましくは0.5～20個、さらに好ましくは1.0～10個である。

前記末端ビニル基率および末端不飽和ポリエチレンにおける末端ビニル基の割合は、<sup>1</sup>H-NMR測定によるポリマー構造解析により常法にて算出することができる。

50

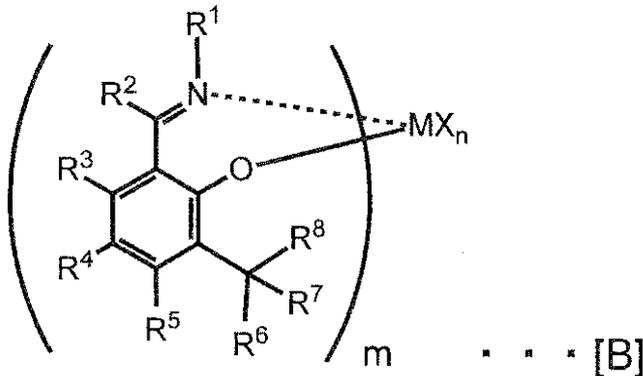
【0127】

[遷移金属化合物[B]]

前記遷移金属化合物(B)は、下記式[B]で表される構造を有する特定の化合物であることが好ましく、工程(B)で用いるオレフィン重合用触媒としては、該遷移金属化合物[B]と、後述する化合物[D]とを用いることが好ましい。

【0128】

【化2】



10

【0129】

式[B]中、Mは周期表第4族または5族の遷移金属原子を示す。

20

mは1~4の整数を示す。mが2以上の場合には、式[B]の構造単位相互間においてR<sup>2</sup>~R<sup>8</sup>で表される基のうち2個の基が連結されていてもよい。

【0130】

R<sup>1</sup>は、式C<sub>n</sub>·H<sub>2n'+1</sub>(n'は1~8の整数である)で表される炭素数1~8の炭化水素基を示す。

【0131】

R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、該炭化水素基の一部が置換基で置換された基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

30

【0132】

R<sup>6</sup>~R<sup>8</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基または該炭化水素基の一部がハロゲン原子で置換された基であって、そのうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基または該芳香族炭化水素基の一部がハロゲン原子で置換された基である。

R<sup>6</sup>~R<sup>8</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【0133】

nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、該炭化水素基の一部が置換基で置換された基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の整数である場合には、複数のXは互いに同一であっても、異なっていてもよく、また、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

40

【0134】

遷移金属化合物[B]を含むオレフィン重合用触媒は、主にエチレンを重合し、片末端ビニル基となるエチレン重合体を高選択率で生成する特徴を有する。さらに、遷移金属化合物[B]を含むオレフィン重合用触媒は、比較的分子量のエチレン重合体(Mwで500~10000の範囲)を生成できる特徴を有している。遷移金属化合物[B]を含むオレフィン重合用触媒が、前記特徴を有していることにより、得られるエチレン重合体を用いたグラフト型重合体[GP]には側鎖が効率よく導入され、該グラフト型重合体[G

50

P]を用いることで、低温での耐衝撃性と剛性と物性バランスに優れる本組成物を容易に得ることができる。

【0135】

さらに、遷移金属化合物[B]を含むオレフィン重合用触媒は、エチレンが - オレフィンやビニル末端マクロモノマーと共存する条件下においてもエチレンを高選択的に重合できる特徴を有する。該特徴を有するオレフィン重合用触媒を用いることで、側鎖に、エチレン重合体としての機械的特性、熱的特性を良好に保持するグラフト型重合体[GP]を得ることができ、該グラフト型重合体[GP]を用いることで、耐衝撃性と剛性と物性バランスの優れる本組成物を容易に得ることができる。前記特徴は前述の製造方法のうち、前記工程(B)と前記工程(C)とを同時に行う方法を採用するうえでも好ましい特徴である。

10

【0136】

また、遷移金属化合物[B]を含むオレフィン重合用触媒は、重合体鎖内部にオレフィン構造、いわゆる内部オレフィンを実質的に生成しない性能を有することが、得られる樹脂(B)の耐光性や耐着色性などの観点から好ましい。

【0137】

以下、本発明で用いられる遷移金属化合物[B]の化学構造上の特徴について説明する。

式[B]中、N・・・Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。

20

【0138】

式[B]において、Mは周期表第4族または5族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは周期表第4族の金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはジルコニウムである。

【0139】

mは1～4の整数を示し、好ましくは1～2であり、特に好ましくは2である。

【0140】

R<sup>1</sup>は、式C<sub>n</sub>H<sub>2n'+1</sub>(n'は1～8の整数である)で表される炭素数1～8の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、iso-プロピル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環式炭化水素基が挙げられる。好ましくは、直鎖炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基である。これらの中では、メチル基、エチル基、n-プロピル基がより好ましい。さらに好ましくは、メチル基、エチル基である。前記炭化水素基を選択することで、比較的低分子量、例えばMwが500～10000のエチレン重合体を容易に製造することができ、前述の通り、該Mwのエチレン重合体を用いることで、物性バランスに優れる本組成物を容易に得ることができる。

30

【0141】

R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、該炭化水素基の一部が置換基で置換された基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

40

【0142】

mが2以上の場合には、式[B]の構造単位相互間においてR<sup>2</sup>～R<sup>8</sup>で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。

【0143】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

50

## 【0144】

炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素数1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素数3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5~30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素数6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基等のアルキル置換アリール基などが挙げられる。

また、前記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基が挙げられる。

## 【0145】

前記炭化水素基の一部が置換基で置換された基としては、前記炭化水素基の水素原子がハロゲンで置換された基、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素数1~30、好ましくは1~20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

## 【0146】

さらにまた、前記炭化水素基の一部が置換基で置換された基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となった基などの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を有していてもよい。

## 【0147】

これらのうち、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素数1~30、好ましくは1~20の直鎖状および分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素数6~30、好ましくは6~20のアリール基；これらのアリール基に、ハロゲン原子、炭素数1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素数6~30、好ましくは6~20のアリール基およびアリーロキシ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基などが好ましい。

## 【0148】

$R^2 \sim R^5$ における酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、前記置換基として例示した基と同様の基が挙げられる。

## 【0149】

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄

10

20

30

40

50

化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に、炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0150】

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル - t - ブチルシリル基、ジメチル (ペンタフルオロフェニル) シリル基などが挙げられる。これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ましい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

10

【0151】

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換した基などが挙げられる。

【0152】

アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、t - ブトキシ基などが挙げられる。

20

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。

【0153】

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2, 6 - ジメチルフェノキシ基、2, 4, 6 - トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基などが挙げられる。

【0154】

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p - クロロベンゾイル基、p - メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、p - クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられる。

30

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。

【0155】

アミド基として具体的には、アセトアミド基、N - メチルアセトアミド基、N - メチルベンズアミド基などが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられる。

アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

40

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられる。

【0156】

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、N - メチルスルホンアミド基、N - メチル - p - トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

【0157】

R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup>は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または窒素原子などの異原子を含むヘテロ環を形成していてもよく、これら

50

の環はさらに置換基を有していてもよい。

【0158】

n は、M の価数を満たす数であり、具体的には 0 ~ 5、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

【0159】

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、該炭化水素基の一部が置換基で置換された基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、n が 2 以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

10

【0160】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0161】

炭化水素基および該炭化水素基の一部が置換基で置換された基としては、前記  $R^2 \sim R^5$  で例示した基と同様の基などが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、イコシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの炭素数 3 ~ 30 のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリーラルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリール基等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

また、前記炭化水素基の一部が置換基で置換された基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。これらのうち、炭素数が 1 ~ 20 であるものが好ましい。

【0162】

ヘテロ環式化合物残基としては、前記  $R^2 \sim R^5$  で例示した基と同様の基などが挙げられる。

【0163】

酸素含有基としては、前記  $R^2 \sim R^5$  で例示した基と同様の基などが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリーラルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0164】

イオウ含有基としては、前記  $R^2 \sim R^5$  で例示した基と同様の基などが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、p - トルエンスルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、p - クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基などのスルフォネート基；メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、p - トルエンスルフィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基などのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0165】

窒素含有基として具体的には、前記  $R^2 \sim R^5$  で例示した基と同様の基などが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチ

50

ルフェニルアミノ基などのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0166】

ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$  (Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0167】

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィン基、トリシクロヘキシルホスフィン基などのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基などのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基などのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0168】

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示した基と同様の基などが挙げられ、具体的には、フェニルシリル基、ジフェニルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0169】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示した基と同様の基などが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0170】

スズ含有基として具体的には、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示した基と同様の基などが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0171】

ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0172】

アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$  (Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0173】

$R^6 \sim R^8$ は炭化水素基または該炭化水素基の一部がハロゲン原子で置換された基であって、そのうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基または該芳香族炭化水素基の一部がハロゲン原子で置換された基である。

前記炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素数1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素数2~30、好ましくは2~20の直鎖状および分岐状のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基など炭素数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素数3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5~30の環状不飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素数6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、

40

50

t - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ - t - ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

また、前記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0174】

前記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、そのような基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素数1~30、好ましくは1~20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0175】

前記芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの炭素数6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、t - ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ - t - ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

10

前記芳香族炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。

【0176】

$R^6 \sim R^8$ のうち少なくとも一つは芳香族炭化水素基またはハロゲン化芳香族炭化水素基であることによって、遷移金属化合物[B]を含む重合用触媒は、高温の重合条件下でも良好な活性を有するため、樹脂(B)の製造に適している。従って、遷移金属化合物[B]を含む重合用触媒を用いて得られた樹脂(B)を用いることで、良好な性能を有する本組成物を容易に得ることができる。

20

【0177】

mが2以上である場合には、式[B]の構造単位相互間において $R^2 \sim R^8$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、mが2以上である場合には $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0178】

なお、nが2以上の整数の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

30

また、以上のような、前記式[B]で表される遷移金属化合物[B]は、1種単独で用いてもよく、または、2種以上を用いてもよい。

【0179】

工程(C)

工程(C)で用いるオレフィン重合用触媒は、工程(A)で用いるオレフィン重合用触媒と同一であってもよいし、異なってもよい。工程(A)で用いるオレフィン重合用触媒と同一である場合、工程(A)で用いた触媒を工程(C)においても用いることができる点において好ましい。

【0180】

前記遷移金属化合物[C]は、遷移金属化合物[A]の上位概念である。

40

遷移金属化合物[C]は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物であることが好ましい。なお、シクロペンタジエニル骨格はインデニル骨格やフルオレニル骨格の上位概念として認識される。

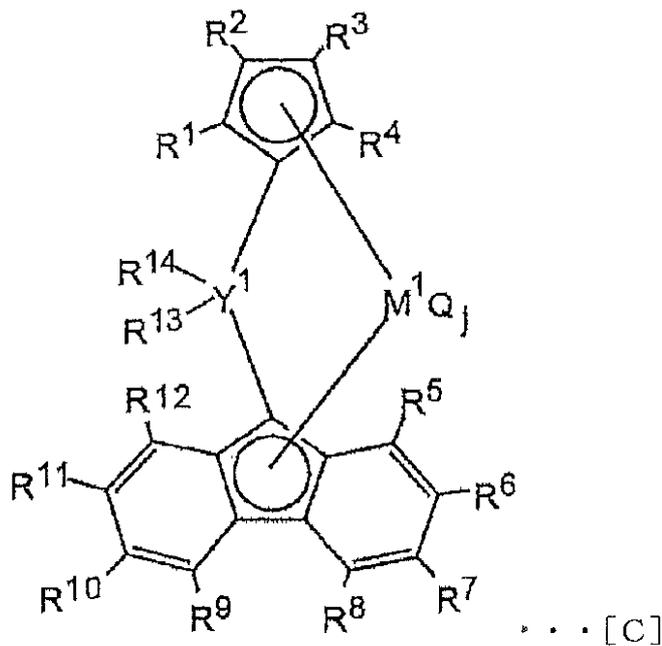
【0181】

工程(C)におけるオレフィン重合用触媒として、工程(A)で用いるオレフィン重合用触媒とは異なる触媒を用いる場合、工程(C)は、好ましくは、下記式[C]で表される架橋メタロセン化合物[C]を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、工程(A)で製造された末端不飽和ポリプロピレンおよび/または工程(B)で製造された末端不飽和ポリエチレンと、エチレンと、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンとを共重合する工程である。

50

【 0 1 8 2 】

【 化 3 】



10

20

【 0 1 8 3 】

式 [ C ] 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、 $R^1 \sim R^4$ のうち相互に隣り合う二つの基同士は互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 1 8 4 】

$R^6$ および $R^{11}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 $R^7$ および $R^{10}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、 $R^6$ および $R^7$ は互いに結合して環を形成していてもよく、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。ただし、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ が全て水素原子であることはない。

30

【 0 1 8 5 】

$R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ独立にアリール基を示す。

$M^1$ はジルコニウム原子またはハフニウム原子を示す。

$Y^1$ は炭素原子またはケイ素原子を示す。

【 0 1 8 6 】

Qはハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素数4～10の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、jは1～4の整数を示し、jが2以上の整数の場合は複数あるQはそれぞれ同一でも異なってもよい。

40

【 0 1 8 7 】

工程 ( C ) では、高温にて十分な活性を有し、高共重合性かつ高分子量化可能な触媒を選定することが好ましい。末端ビニルポリプロピレン ( 前記末端構造 ( I ) を有するポリプロピレン ) は、4位にメチル分岐を有し、立体的に嵩高い構造を有するので、直鎖状のビニルモノマーに比べ重合が難しい。また、末端ビニルポリプロピレンは、ポリマーが析出してくる低温条件では、共重合されにくい。このため、触媒には、好ましくは、90以上の重合温度にて十分な活性を有し、主鎖を所望の分子量にする性能が求められる。

【 0 1 8 8 】

このような観点から、高含量のプロピレン重合体から構成される側鎖 ( SP ) を有するグラフト型重合体 [ GP ] を含有する樹脂 ( B ) を得るには、工程 ( C ) において、架橋

50

メタロセン化合物 [ C ] が好適に用いられる。

架橋メタロセン化合物 [ C ] は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

【 0 1 8 9 】

架橋メタロセン化合物 [ C ] は、後述する化合物 [ D ] と組み合わせて、工程 ( A ) で製造された末端不飽和ポリプロピレンおよび / または工程 ( B ) で製造された末端不飽和ポリエチレンと、エチレンと、炭素数 3 ~ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合するオレフィン重合用触媒として機能する。

【 0 1 9 0 】

架橋メタロセン化合物 [ C ] は、構造上、次の特徴 [ m 1 ] および [ m 2 ] を備える。

[ m 1 ] 二つの配位子のうち、一つは置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基であり、他の一つは置換基を有するフルオレニル基（以下「置換フルオレニル基」ともいう。）である。

[ m 2 ] 二つの配位子が、アリール ( a r y l ) 基を有する炭素原子またはケイ素原子からなるアリール基含有共有結合架橋部（以下「架橋部」ともいう。）によって結合されている。

【 0 1 9 1 】

・置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基

式 [ C ] 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、末端ビニルポリプロピレンや末端ビニルポリエチレンを良好に取り込む構造として、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は全て水素原子であるか、または  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  のいずれか一つ以上がメチル基である構造が特に好ましい。

【 0 1 9 2 】

・置換フルオレニル基

式 [ C ] 中、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基またはケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基を示し、水素原子、炭化水素基またはケイ素含有基が好ましい。

$R^6$  および  $R^{11}$  は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく； $R^7$  および  $R^{10}$  は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基およびケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有基が好ましく； $R^6$  および  $R^7$  は互いに結合して環を形成していてもよく、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。

ただし、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  が全て水素原子であることはない。

【 0 1 9 3 】

重合活性の視点からは、 $R^6$  および  $R^{11}$  がいずれも水素原子でないことが好ましく； $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  がいずれも水素原子ではないことがさらに好ましく； $R^6$  および  $R^{11}$  が炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であり、かつ、 $R^7$  と  $R^{10}$  が炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であることが特に好ましい。また、 $R^6$  および  $R^7$  が互いに結合して脂環または芳香環を形成し、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  が互いに結合して脂環または芳香環を形成していることも好ましい。

【 0 1 9 4 】

$R^5$  ~  $R^{12}$  における炭化水素基の例示および好ましい基としては、例えば、炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、以下「炭化水素基 ( f 1 ) 」として参照することがある。）またはケイ素含有基（好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 のケイ素含有基、以下「ケイ素含有基 ( f 2 ) 」として参照することがある。）が挙げられる。

なお、前記ケイ素含有基以外のヘテロ原子含有基としては、ハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基などが挙げられる。

【 0 1 9 5 】

炭化水素基 ( f 1 ) としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*

10

20

30

40

50

- ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基、アリル (allyl) 基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基およびこれらの核アルキル置換体；ベンジル基、クミル基などの飽和炭化水素基が有する少なくとも1つの水素原子がアリール基で置換された基等が挙げられる。

10

## 【0196】

$R^5 \sim R^{12}$ におけるケイ素含有基 (f2) としては、好ましくは炭素数1~20のケイ素含有基であり、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素にケイ素原子が直接共有結合している基が挙げられ、具体的には、アルキルシリル基 (例：トリメチルシリル基)、アリールシリル基 (例：トリフェニルシリル基) などが挙げられる。

## 【0197】

前記ヘテロ原子含有基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、*N*-メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。

20

## 【0198】

炭化水素基 (f1) の中でも、炭素数1~20の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などが好適な例として挙げられる。

## 【0199】

$R^6$ および $R^7$  ( $R^{10}$ および $R^{11}$ ) が互いに結合して脂環または芳香環を形成した場合の置換フルオレニル基としては、後述する式 [I I] ~ [V I] で表される化合物に由来する基が好適な例として挙げられる。

## 【0200】

・架橋部

式 [C] 中、 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ独立にアリール基を示し、 $Y^1$ は炭素原子またはケイ素原子を示す。架橋メタロセン化合物 [C] の特徴の一つは、架橋部の架橋原子  $Y^1$  に、互いに同一でも異なっていてもよいアリール (aryl) 基である  $R^{13}$ および $R^{14}$  を有することである。該化合物 [C] の製造容易性等の点から、 $R^{13}$ および $R^{14}$  は互いに同一であることが好ましい。

30

## 【0201】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基およびこれらが有する芳香族水素 (sp<sup>2</sup>型水素) の一つ以上が置換基で置換された基が挙げられる。

40

該置換基としては、前記炭化水素基 (f1)、ケイ素含有基 (f2)、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基およびヘテロ原子含有基が挙げられる。

## 【0202】

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピフェニル基などの炭素数6~14、好ましくは6~10の非置換アリール基；トリル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基などのアルキル基置換アリール基；シクロヘキシルフェニル基などのシクロアルキル基置換アリール基；クロロフェニル基、プロモフェニル基、ジクロロフェニル基、ジプロモフェニル基などのハロゲン化アリール基；(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基などのハロゲン化アルキル基置換アリール基が挙げられる。

50

置換基の位置は、メタ位および/またはパラ位が好ましい。これらの中でも、置換基がメタ位および/またはパラ位に位置する置換フェニル基がさらに好ましい。

【0203】

(架橋メタロセン化合物 [C] のその他の特徴)

式 [C] 中、Q はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭素数 4 ~ 10 の中性の共役もしくは非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子を示し、j は 1 ~ 4 の整数を示し、j が 2 以上の整数の場合は複数ある Q はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0204】

Q における炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、ネオペンチル基が挙げられる。脂環族炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が挙げられる。

10

【0205】

Q におけるハロゲン化炭化水素基としては、Q における前記炭化水素基が有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

20

【0206】

式 [C] 中、M<sup>1</sup> はジルコニウム原子またはハフニウム原子を示し、ハフニウム原子が、末端不飽和ポリプロピレンや末端不飽和ポリエチレンを高効率で共重合でき、また得られる樹脂 (B) を高分子量に制御できる点でも好ましい。末端不飽和ポリプロピレンや末端不飽和ポリエチレンを高効率で共重合でき、また得られる樹脂 (B) を高分子量に制御できる性能を備えた触媒を用いることは、樹脂 (B) の高い生産性を確保する等の点で好ましい。なぜなら、高い生産性を確保するために高温条件下で反応を行うことが望ましいが、高温条件下では生成する樹脂の分子量の低下が起こる傾向となるためである。

【0207】

・好ましい架橋メタロセン化合物 [C] の例示

以下に架橋メタロセン化合物 [C] の具体例を示す。

好ましい架橋メタロセン化合物 [C] としては、例えば、国際公開第 2001/27124 号、国際公開第 2004/029062 号、国際公開第 2015/122414 号、国際公開第 2015/122415 号等に例示されている化合物が挙げられる。

30

【0208】

架橋メタロセン化合物 [C] としては、例えば、

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (1, 1', 3, 6, 8, 8'-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (1, 3, 3', 6, 6', 8-ヘキサメチル-2, 7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジフェニル-3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチル-3, 6-ジ tert-

40

50











ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、

ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリドが挙げられる。

#### 【0211】

架橋メタロセン化合物[C]としては、前記例示の化合物の「ジクロリド」を「ジフロライド」、「ジプロミド」、「ジアイオダイド」、「ジメチル」または「メチルエチル」などに代えた化合物、「シクロペンタジエニル」を「3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル」、「3,5-ジメチル-シクロペンタジエニル」、「3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル」または「3-メチル-シクロペンタジエニル」などに代えた化合物を挙げることができる。

#### 【0212】

以上の架橋メタロセン化合物[C]は公知の方法によって製造可能であり、特に製造方法は限定されない。公知の方法としては、例えば、国際公開第2001/27124号、国際公開第2004/029062号、国際公開第2015/122414号、国際公開第2015/122415号等に記載の方法が挙げられる。

#### 【0213】

工程(C)は、溶液(溶解)重合において実施可能であり、重合条件については、オレフィン系ポリマーを製造する溶液重合プロセスを用いれば、特に限定されないが、下記重合反応液を得る工程を有することが好ましい。

#### 【0214】

前記重合反応液を得る工程とは、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素などを重合溶媒として用いて、架橋メタロセン化合物[C]、好ましくは、前記式[C]におけるY<sup>1</sup>に結合しているR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>がフェニル基、または、アルキル基、ハロゲン基もしくはあるコキシ基により置換されたフェニル基であり、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>、ならびに、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>がそれぞれ互いに結合したアルキル置換基を有する脂環である、メタロセン触媒の存在下に、エチレンと、炭素数3~20の-オレフィンと、工程(A)で製造された末端不飽和ポリプロピレンおよび/または工程(B)で製造された末端不飽和ポリエチレンとの共重合体の重合反応液を得る工程である。

#### 【0215】

10

20

30

40

50

工程(C)の重合溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられる。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられ、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

また、工程(C)の重合溶媒は、工程(A)の重合溶媒と同一でも異なってもよい。なお、これらのうち、工業的観点からはヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素が好ましく、さらに樹脂(B)との分離、精製等の観点から、ヘキサンが好ましい。

【0216】

また、工程(C)の重合温度は、好ましくは90～200、より好ましくは100～200である。このような温度が好ましいのは、前述の重合溶媒として工業的に好ましく用いられるヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素中で、末端不飽和ポリプロピレンまたは末端不飽和ポリエチレンが良好に溶解する温度が90以上であるためである。前記重合温度は、より高温であることが側鎖の導入量を向上させる上で好ましく、さらに生産性向上の観点からもより高温であることが好ましい。

【0217】

工程(C)の重合圧力は、通常、常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0218】

工程(C)の反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常0.5分～5時間、好ましくは5分～3時間である。

【0219】

工程(C)の反応系中におけるポリマー濃度は、定常運転時は、通常5～50wt%であり、好ましくは10～40wt%である。重合能力における粘度制限、工程(D)などの後処理工程(脱溶媒)負荷および生産性等の点から、15～35wt%であることが好ましい。

【0220】

得られる共重合体の分子量は、重合系内に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、後述の化合物[D1]の使用量により調節することもできる。該化合物[D1]としては、具体的には、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサン、ジエチル亜鉛等が挙げられる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001～100NL程度が適当である。

【0221】

[化合物[D]]

前記樹脂(B)の製造方法では、前述した工程(A)、(B)および(C)においてオレフィン重合用触媒として用いられる遷移金属化合物[A]、遷移金属化合物[B]または遷移金属化合物[C]と共に、化合物[D]を用いることが好ましい。

【0222】

化合物[D]は、遷移金属化合物[A]、遷移金属化合物[B]および遷移金属化合物[C]と反応して、オレフィン重合用触媒として機能する化合物であり、具体的には、[D1]有機金属化合物、[D2]有機アルミニウムオキシ化合物、および、[D3]遷移金属化合物[A]、遷移金属化合物[B]または遷移金属化合物[C]と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる化合物である。

【0223】

・ [D1]有機金属化合物

10

20

30

40

50

前記 [ D 1 ] 有機金属化合物として具体的には、下記式 ( D 1 - a ) で表される有機アルミニウム化合物、式 ( D 1 - b ) で表される周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、および式 ( D 1 - c ) で表される周期表第 2 族または第 1 2 族金属のジアルキル化合物が挙げられる。なお、[ D 1 ] 有機金属化合物には、後述する [ D 2 ] 有機アルミニウムオキシ化合物は含まれない。

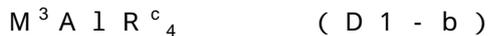
## 【 0 2 2 4 】



前記式 ( D 1 - a ) 中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $Y$  はハロゲン原子を示し、 $p$  は  $0 < p \leq 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$ 、 $r$  は  $0 \leq r < 3$ 、 $s$  は  $0 \leq s < 3$  を満たし、かつ  $p + q + r + s = 3$  である。

10

## 【 0 2 2 5 】



前記式 ( D 1 - b ) 中、 $M^3$  は  $Li$ 、 $Na$  または  $K$  を示し、 $R^c$  は炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。

## 【 0 2 2 6 】



前記式 ( D 1 - c ) 中、 $R^d$  および  $R^e$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、 $M^4$  は  $Mg$ 、 $Zn$  または  $Cd$  である。

20

## 【 0 2 2 7 】

前記式 ( D 1 - a ) で表される有機アルミニウム化合物としては、次のような式 ( D 1 - a - 1 ) ~ ( D 1 - a - 4 ) で表される有機アルミニウム化合物を例示できる。



( 式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $p$  は好ましくは 1 . 5  $\leq p \leq 3$  の数である。 )



( 式中、 $R^a$  は炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $Y$  はハロゲン原子を示し、 $p$  は好ましくは  $0 < p < 3$  の数である。 )



( 式中、 $R^a$  は炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $p$  は好ましくは  $2 \leq p < 3$  の数である。 )

30



( 式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $Y$  はハロゲン原子を示し、 $p$  は  $0 < p \leq 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$ 、 $s$  は  $0 \leq s < 3$  の数であり、かつ  $p + q + s = 3$  である。 )

## 【 0 2 2 8 】

式 ( D 1 - a ) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ  $n$  - ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ  $n$  - アルキルアルミニウム；

40

トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリス  $sec$  - ブチルアルミニウム、トリ  $tert$  - ブチルアルミニウム、トリ 2 - メチルブチルアルミニウム、トリ 3 - メチルブチルアルミニウム、トリ 2 - メチルペンチルアルミニウム、トリ 3 - メチルペンチルアルミニウム、トリ 4 - メチルペンチルアルミニウム、トリ 2 - メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3 - メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2 - エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム

50

;

ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド;

(  $i - C_4H_9$  )<sub>x</sub> Al<sub>y</sub> (  $C_5H_{10}$  )<sub>z</sub> ( 式中、x、y、z は正の数であり、z = 2x である。 ) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム

;

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド;

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド;

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド;

 $R^{a_{2.5}} Al (OR^b)_{0.5}$  で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム ( 式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す );

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム ( 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシド )、エチルアルミニウムビス ( 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシド )、ジイソブチルアルミニウム ( 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシド )、イソブチルアルミニウムビス ( 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシド ) などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド;

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド;

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド;

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム;

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド;

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム;

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

## 【 0 2 2 9 】

また ( D 1 - a ) に類似する化合物も使用することができ、そのような化合物として例えば、窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5)_5 Al (C_2H_5)_2$  などを挙げることができる。

## 【 0 2 3 0 】

前記式 ( D 1 - b ) に属する化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$  などを挙げることができる。

## 【 0 2 3 1 】

前記式 ( D 1 - c ) に属する化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジ - n - プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ - n - ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ビス ( ペンタフルオロフェニル ) 亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウムなどを挙げることができる。

## 【 0 2 3 2 】

またその他にも、 [ D 1 ] 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム

10

20

30

40

50

、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリドなどを使用することもできる。

【0233】

また重合系内で前記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを、前記[D1]有機金属化合物として使用することもできる。

前記のような[D1]有機金属化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

10

【0234】

・[D2]有機アルミニウムオキシ化合物

[D2]有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[D2]有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0235】

[D2]有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

20

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

【0236】

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

【0237】

30

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

【0238】

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0239】

なお前記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された前記アルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルミノキサンを溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

40

【0240】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記式(D1-a)に属する有機アルミニウム化合物として例示した化合物と同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0241】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

前記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いて

50

もよい。

【0242】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または前記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

10

【0243】

また、前記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60 のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下である化合物、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることが好ましい。

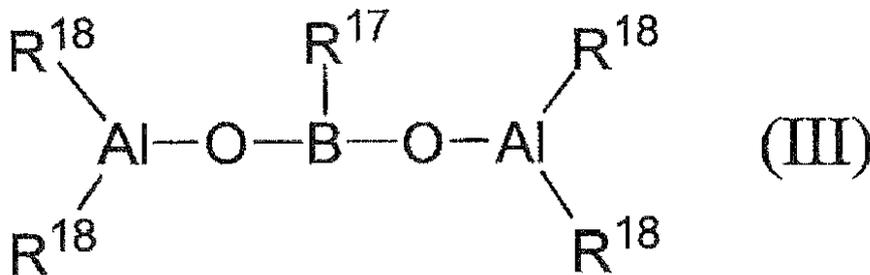
【0244】

[D2] 有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0245】

【化4】

20



(式(III)中、 $R^{17}$ は炭素数1~10の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、4つの $R^{18}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の炭化水素基を示す。)

30

【0246】

前記式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式(IV)で表されるボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下の不活性溶媒中で、-80 ~ 室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0247】

【化5】



40

(式(IV)中、 $R^{19}$ は前記式(III)における $R^{17}$ と同じ基を示す。)

【0248】

前記式(IV)で表されるボロン酸の具体的な例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸が挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を

50

用いてもよい。

【0249】

このようなボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記式(D1-a)に属する有機アルミニウム化合物として例示した化合物と同様の有機アルミニウム化合物を挙げるができる。

【0250】

前記有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

10

【0251】

・[D3]遷移金属化合物[A]、遷移金属化合物[B]または遷移金属化合物[C]と反応してイオン対を形成する化合物

遷移金属化合物[A]、遷移金属化合物[B]または遷移金属化合物[C]と反応してイオン対を形成する化合物[D3](以下「イオン化イオン性化合物」ともいう。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第5321106号明細書などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げるができる。

20

【0252】

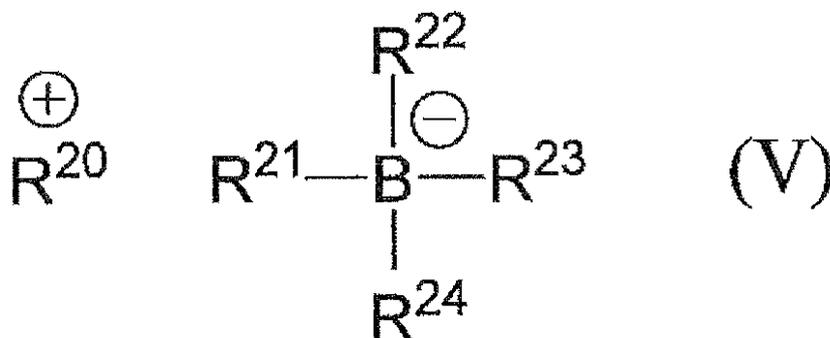
具体的には、前記ルイス酸としては、 $BR_3$ (Rは、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物等が挙げられ、例えば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンが挙げられる。

前記イオン化イオン性化合物としては、例えば下記式(V)で表される化合物が挙げられる。

30

【0253】

【化6】



40

(式(V)中、 $R^{20}$ は $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。)

【0254】

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

50

## 【0255】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリ(tert-ブチル)アンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0256】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

10

## 【0257】

R<sup>20</sup>としては、カルボニウムカチオンおよびアンモニウムカチオンが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

## 【0258】

またイオン化イオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

20

## 【0259】

前記トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m, m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

30

## 【0260】

前記N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

## 【0261】

前記ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

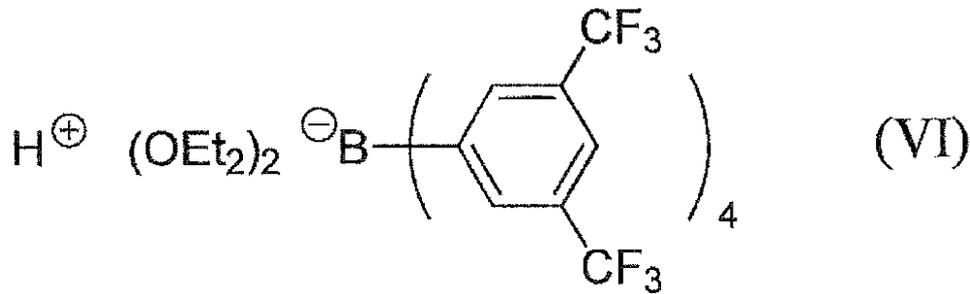
40

## 【0262】

さらにイオン化イオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VI)または(VII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

## 【0263】

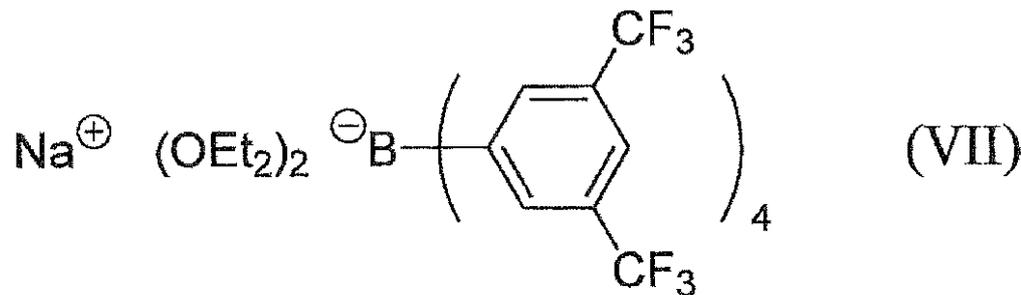
【化 7】



(式(VI)中、Etはエチル基を示す。)

【0264】

【化 8】



(式(VII)中、Etはエチル基を示す。)

【0265】

イオン化イオン性化合物の例であるボラン化合物として具体的には、例えば、デカボラン；

ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカヒドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカヒドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0266】

イオン化イオン性化合物の例であるカルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカヒドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカヒドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカヒドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカヒドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルウンバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカヒドライド-

10

20

30

40

50

8 - メチル - 7 , 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムウンデカハイドライド - 8 - エチル - 7 , 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムウンデカハイドライド - 8 - ブチル - 7 , 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムウンデカハイドライド - 8 - アリル - 7 , 9 - ジカルバウンデカボレート、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムウンデカハイドライド - 9 - トリメチルシリル - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムウンデカハイドライド - 4 , 6 - ジプロモ - 7 - カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩 ;

トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ノナハイドライド - 1 , 3 - ジカルバノナボレート ) コバルト酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) 鉄酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) コバルト酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) ニッケル酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) 銅酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) 金酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ノナハイドライド - 7 , 8 - ジメチル - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) 鉄酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( ノナハイドライド - 7 , 8 - ジメチル - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) クロム酸塩 ( I I I )、トリ ( n - ブチル ) アンモニウムビス ( トリプロモオクタハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート ) コバルト酸塩 ( I I I )、トリス [ トリ ( n - ブチル ) アンモニウム ] ビス ( ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート ) クロム酸塩 ( I I I )、ビス [ トリ ( n - ブチル ) アンモニウム ] ビス ( ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート ) マンガン酸塩 ( I V )、ビス [ トリ ( n - ブチル ) アンモニウム ] ビス ( ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート ) コバルト酸塩 ( I I I )、ビス [ トリ ( n - ブチル ) アンモニウム ] ビス ( ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート ) ニッケル酸塩 ( I V ) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

#### 【 0 2 6 7 】

イオン化イオン性化合物の例であるヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる 1 種または 2 種以上の原子とを含む化合物である。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の、例えば周期表第 1 族または 2 族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

#### 【 0 2 6 8 】

イオン化イオン性化合物の例であるイソポリ化合物は、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる 1 種の原子の金属イオンから構成される化合物であり、金属酸化物の分子状イオン種であるとみなすことができる。具体的には、バナジン酸、ニオブ酸、モリブデン酸、タングステン酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の例えば周期表第 1 族または第 2 族の金属、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等

10

20

30

40

50

の有機塩が挙げられる。

【0269】

前記イオン化イオン性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0270】

遷移金属化合物[A]、遷移金属化合物[B]、遷移金属化合物[C]に加えて、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの[D2]有機アルミニウムオキシ化合物を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

【0271】

[D1]有機金属化合物は、[D1]有機金属化合物と、工程(A)においては遷移金属化合物[A]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D1/M)が、工程(B)においては遷移金属化合物[B]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D1/M)が、工程(C)においては遷移金属化合物[C]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D1/M)が、通常0.01~100000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。

10

【0272】

[D2]有機アルミニウムオキシ化合物は、[D2]有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子と、工程(A)においては遷移金属化合物[A]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D2/M)が、工程(B)においては遷移金属化合物[B]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D2/M)が、工程(C)においては遷移金属化合物[C]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D2/M)が、通常10~500000、好ましくは20~100000となるような量で用いられる。

20

【0273】

イオン化イオン性化合物(化合物[D3])は、イオン化イオン性化合物と、工程(A)においては遷移金属化合物[A]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D3/M)が、工程(B)においては遷移金属化合物[B]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D3/M)が、工程(C)においては遷移金属化合物[C]中の遷移金属原子(M)とのモル比(D3/M)が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0274】

工程(D)

樹脂(B)の製造方法は、工程(A)、(B)または(C)のそれぞれの後、必要に応じて、各工程で生成する重合体を回収する工程(D)を含んでもよい。工程(D)は、工程(A)、(B)または(C)において用いられる有機溶剤を分離してポリマーを取り出し製品形態に変換する工程であり、溶媒濃縮、押し出し脱気、ペレタイズ等の既存のポリオレフィン樹脂を製造する過程であれば特段制限はない。

30

【0275】

[その他の成分]

樹脂(B)は本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、充填剤などを配合することができ、また耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等、結晶核剤などの添加剤を配合することができる。前記他の樹脂、他のゴム、充填剤、添加剤等の添加剤の添加量は本発明の目的を損なわない範囲であれば、特に限定されないが、例えば、樹脂(B)のうちの50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下となるように含まれている態様を例示することができる。

40

【0276】

[エチレン・ -オレフィン共重合体(C)]

前記エチレン・ -オレフィン(炭素数3以上)共重合体(C)は、エチレンと -オレフィンとを共重合することにより得られる共重合体であり、室温においてゴム弾性を有する重合体であることが好ましい。本組成物に、必要に応じて、特定量の共重合体(C)が含まれることにより、低温での耐衝撃性および破断伸びが向上する。

【0277】

50

前記共重合体(C)の原料となる炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンの中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等の炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等の炭素数3~8の $\alpha$ -オレフィンがより好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

10

**【0278】**

前記共重合体(C)におけるエチレン由来の構造単位の含有量は、好ましくは30~95モル%、より好ましくは50~90モル%であり、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィン由来の構造単位の含有量は、好ましくは5~70モル%、より好ましくは10~50モル%である。ただし、エチレン由来の構造単位の含有量と $\alpha$ -オレフィン由来の構造単位の含有量の合計を100モル%とする。

**【0279】**

前記共重合体(C)の190℃で測定したMFR(ASTM D1238E、2.16kg荷重)は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは0.01~50g/10分、より好ましくは0.05~45g/10分、さらに好ましくは0.1~40g/10分である。

20

MFRが前記範囲にある共重合体(C)を用いることで、流動性と耐衝撃性により優れた本組成物が得られるため、好ましい。MFRが0.01g/10分未満である共重合体を用いた場合、得られる組成物の成形が困難になるおそれがあり、50g/10分を超えると、重合体(C)の分子量が低いこととなるため、該共重合体を用いた場合、得られる組成物の耐衝撃性が著しく低下する恐れがある。

**【0280】**

前記共重合体(C)は、DSCで測定される融点(Tm)が、通常100℃未満であるか、または、DSCにて融点ピークが実質的に観測されず、好ましくは95℃以下であるか、または、DSCにて融点ピークが実質的に観測されないことであり、より好ましくは、DSCにて融点ピークが実質的に観測されないことである。

30

なお、DSCは、例えば、前記と同様の方法で測定できる。また、DSCにて融点ピークが実質的に観測されないとは、DSCで測定される融解熱量H(単位:J/g)が、実質的に観測されないことをいい、具体的には、例えば、-150~200℃の範囲において、融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。

**【0281】**

前記共重合体(C)としては、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体およびエチレン・1-オクテン共重合体などが挙げられ、エチレン・1-ブテン共重合体およびエチレン・1-オクテン共重合体を用いる場合、低温での耐衝撃性および破断伸びに特に優れた本組成物を得ることができるため、より好ましい。

40

前記共重合体(C)は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。

**【0282】**

〔その他の成分〕

本組成物には、樹脂(A)、樹脂(B)および共重合体(C)の他に、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて、各種の添加剤を適宜配合してもよい。

該添加剤としては、軟化剤(D)、充填剤(E)等が挙げられる。また、該添加剤としては、樹脂(B)および共重合体(C)以外のゴム(例えば、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・ブテン共重合体ゴムおよびプロピレン・ブテン・エチレン共重合体ゴムなどのプロピレン系エラストマー、エチレン・ブ

50

ロピレン共重合体ゴムなどのエチレン系エラストマー、スチレン・ブタジエン・スチレンブロックポリマー、スチレン・イソプレン・スチレンブロックポリマー、スチレン・イソブチレン・スチレンブロックポリマーおよびこれらの水素添加物などのスチレン系エラストマー)；熱硬化性樹脂、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂等の重合体(A)以外の樹脂；耐熱安定剤；老化防止剤；耐光安定剤、耐候安定剤；帯電防止剤；金属セッケン；脂肪族アミド；ワックスなどの滑剤等、ポリオレフィンの分野で用いられている公知の添加剤が挙げられる。

【0283】

これら添加剤は、それぞれ1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

また、本明細書において特に言及している添加剤以外の添加剤の配合量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、樹脂(A)、樹脂(B)および共重合体(C)100重量部に対して、それぞれ通常0.0001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部程度である。

10

【0284】

・軟化剤(D)

前記軟化剤(D)としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。

軟化剤(D)としては、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、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；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または脂肪酸塩；ナフテン酸；パイン油、ロジンまたはその誘導体；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軟化剤；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エン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。

20

【0285】

これら軟化剤(D)の使用量は、本発明の効果を奏する限り限定されないが、樹脂(A)、樹脂(B)および共重合体(C)の合計量100重量部に対し、通常1~100重量部、好ましくは1.5~80重量部である。軟化剤(D)をこのような量で用いると、本組成物の作製時および成形時の流動性により優れ、得られる成形体の機械的物性を低下させ難く、また、得られる成形体は、耐熱性、耐熱老化性により優れる。

30

【0286】

・充填剤(E)

前記充填剤(E)としては、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等が挙げられる。これらの中でも、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、カオリンが好ましく、その中でもカーボンブラックが特に好ましい。

40

【0287】

これら充填剤(E)の使用量は、本発明の効果を奏する限り限定されないが、樹脂(A)、樹脂(B)および共重合体(C)の合計量100重量部に対して、通常5重量部以下、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは1~3重量部である。

【0288】

低温特性により優れる本組成物を得ること等を目的として、本組成物には、スチレン系ゴム(SEBS等)を配合してもよい。

低温特性を得るためには、スチレン系ゴムを用いることが効果的であるが、該スチレン

50

系ゴムは高価であることから、該スチレン系ゴムの配合量を低減しつつ、樹脂(B)に置き換えることで従来の組成物と同等またはそれ以上の低温特性を有する組成物を容易に得ることができる。

【0289】

樹脂(B)および共重合体(C)以外のゴムを用いる場合には、該ゴムは、重合体(A)、樹脂(B)および共重合体(C)の合計量100重量部に対して、通常1~200重量部、好ましくは3~150重量部の量で用いる。

【0290】

[熱可塑性エラストマー組成物の製造方法]

本組成物は、樹脂(A)、樹脂(B)および共重合体(C)、必要に応じて配合される添加剤を含む混合物であって、該樹脂(A)/(該樹脂(B)+該共重合体(C))の重量比が70/30~30/70となる割合で含む混合物を、架橋剤の非存在下で混合、好ましくは架橋剤の非存在下で、動的に熱処理することによって得られる。なお、本発明において、「動的に熱処理する」とは、前記混合物を溶融状態で混練することをいう。

10

【0291】

動的な熱処理は、非開放型の装置中に行なうことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理の温度は、通常樹脂(A)の融点~300の範囲であり、好ましくは150~280、より好ましくは170~270である。混練時間は、通常0.25~20分間、好ましくは0.5~10分間である。また、加えられる剪断力は、最高剪断速度で通常10~100,000 $\text{sec}^{-1}$ 、好ましくは100~50,000 $\text{sec}^{-1}$ 、より好ましくは1,000~10,000 $\text{sec}^{-1}$ 、さらに好ましくは2,000~7,000 $\text{sec}^{-1}$ である。

20

【0292】

混練の際の混練装置としては、ミキシングロール、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)、一軸押出機、二軸押出機等が挙げられる。なお、これら混練装置としては、非開放型の装置が好ましい。

【0293】

成形体および用途

本組成物および該組成物から得られる成形体は、低温での耐衝撃性および破断伸びに優れる。

30

【0294】

このため、本組成物および該組成物から得られる成形体は、冷蔵庫のパッキンなどの低温下で使用されるシール材、自動車部品、工業機械部品、電子・電気機器部品、建材等に好適に使用することができる。特に、低温での耐衝撃性および破断伸びが必要な自動車部品用途、例えば、自動車内装部品である、自動車内装表皮材、自動車用エアバックカバーなどに、自動車外装部品である、マッドガードやスポイラーリップ、フェンダーライナーなどに好適に使用することができる。

【0295】

[自動車内装表皮材]

本発明の一実施形態に係る自動車内装表皮部材としては、具体的には下記i)~iii)のような材料が挙げられる。

40

i)本組成物を押出成形またはカレンダー成形することにより得られたシート状成形体を真空成形またはスタンピング成形することにより加工される、インパネ(インストゥルメントパネル)表皮、ドア表皮、天井表皮、コンソール表皮など。

ii)本組成物を粉砕することにより1.0mm以下の粉体状にし、パウダースラッシュ成形することにより加工される、インパネ(インストゥルメントパネル)表皮、ドア表皮、天井表皮、コンソール表皮など。

iii)本組成物を射出成形により成形・加工される、ハンドル表皮、コンソール表皮、アームレスト表皮、シフトノブ表皮、パーキングレバーグリップ表皮、アシストグリップ表皮、シートアジャストグリップ表皮などの各種表皮。この場合、ポリプロピレンなど

50

のオレフィン系樹脂等との逐次射出成形、同時射出成形によりオレフィン系樹脂等の基材と前記表皮とを一体成形することもできる。

【0296】

〔エアバッグカバー〕

本発明の一実施形態のエアバッグカバーは、低温から高温までの幅広い温度範囲において、異常な破壊をして飛散することが防止されたカバーである。

【0297】

該エアバッグカバーは、射出成形法などの公知の成形法や、必要に応じて、ガスインジェクション成形法、射出圧縮成形法、ショートショット発泡成形法等の各種成形法を用いて成形される。

10

【0298】

また、前記エアバッグカバーは、例えば、二色成形やインサート成形により、本組成物とインストルメントパネル等の基材層とを一体成形することにより製造することもできる。この製造方法によれば、基材層と本組成物とは、接着剤を使用することなしに、一体成形時に熱融着により接合される。成形は、例えば、170～260の温度で行う。

【0299】

該エアバッグカバーは、運転席用エアバッグカバー、助手席用エアバッグカバー、サイドエアバッグカバー、二用エアバッグカバー、リアウインド用エアバッグカバー等に用いられる。

20

【実施例】

【0300】

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【0301】

<製造例1～6で得られた樹脂物性の測定方法>

(1)融解温度(T<sub>m</sub>)および融解熱量Hの測定

融解温度(T<sub>m</sub>)および融解熱量Hは、以下の条件でDSC測定を行い求めた。

示差走査熱量計〔SII社製、RDC220〕を用いて、約10mgの試料を窒素雰囲気下で30から昇温速度50/minで200まで昇温し、その温度で10分間保持した。さらに降温速度10/minで30まで冷却し、その温度で5分間保持した後、昇温速度10/minで200まで昇温した。この2度目の昇温の際における60以上の範囲に観測される吸熱ピークを融解ピークとし、その温度(60以上)を融解温度(T<sub>m</sub>)として求めた。

30

また、融解熱量Hは、前記融解ピークの面積を算出し求めた。なお融解ピークが多峰性の場合は、全体の融解ピークの面積を算出し求めた。

【0302】

(2)ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の測定

ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、以下の条件でDSC測定を行い求めた。

示差走査熱量計〔SII社製、RDC220〕を用いて、約10mgの試料を窒素雰囲気下で30から昇温速度50/minで200まで昇温し、その温度で10分間保持した。さらに降温速度10/minで-100まで冷却し、その温度で5分間保持した後、昇温速度10/minで200まで昇温した。この2度目の昇温の際に、比熱の変化によりDSC曲線が屈曲する。この屈曲より低温のベースラインの接線と、屈曲した部分で傾きが最大となる点の接線との交点の温度をガラス転移温度(T<sub>g</sub>)とした。

40

【0303】

(3)オルトジクロロベンゼン可溶成分の測定

20以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合(E値)(wt%)は、次の条件でCFC測定を行い求めた。

装置：クロス分別クロマトグラフ CFC2(Polymer CHAR社製)、検出器(内蔵)：赤外分光光度計 IR<sup>4</sup>(Polymer CHAR社製)、検出波長：3

50

. 42  $\mu\text{m}$  (2,920  $\text{cm}^{-1}$ ) ; 固定、試料濃度 : 120  $\text{mg} / 30 \text{mL}$ 、注入量 : 0.5  $\text{mL}$ 、降温時間 : 1.0 /  $\text{min}$ 、溶出区分 : 4.0 間隔 ( - 20 ~ 140 )、GPCカラム : Shodex HT - 806 M  $\times$  3本 (昭和電工 (株) 製)、GPCカラム温度 : 140、GPCカラム校正 : 単分散ポリスチレン (東ソー (株) 製)、分子量較正法 : 汎用較正法 (ポリスチレン換算)、移動相 : オルトジクロロベンゼン (ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) 添加)、流量 : 1.0  $\text{mL} / \text{min}$

#### 【0304】

(4) 弾性率測定 (引張試験)

得られた樹脂を200 で5分間プレス成型して得られた試験片を用い、ASTM D 638に準拠して弾性率を測定した。

10

#### 【0305】

(5)  $^{13}\text{C}$  - NMR測定

主鎖の組成分析 (要件 (i))、側鎖 (マクロモノマー) のメチル分岐数およびグラフト本数 (要件 (v)) を確認することを目的にして、次の条件で $^{13}\text{C}$  - NMR測定を実施した。

なお、メチル分岐数は、側鎖重合体分子鎖中の炭素原子1000個あたりのメチル分岐数であり、グラフト本数は、主鎖重合体分子鎖中の炭素原子1000個あたりの側鎖の個数である。

装置 : ブルカーバイオスピン社製 AVANCE I I I 500 CryoProbe Prodigy 型核磁気共鳴装置、測定核 :  $^{13}\text{C}$  (125  $\text{MHz}$ )、測定モード : シングルパルスプロトンブロードバンドデカップリング、パルス幅 : 45° (5.00  $\mu\text{s}$ )、ポイント数 : 64  $\text{k}$ 、測定範囲 : 250  $\text{ppm}$  ( - 55 ~ 195  $\text{ppm}$ )、繰り返し時間 : 5.5  $\text{s}$ 、積算回数 : 512回、測定溶媒 : オルトジクロロベンゼン / ベンゼン -  $d_6$  (4 / 1  $\text{v} / \text{v}$ )、試料濃度 : ca. 60  $\text{mg} / 0.6 \text{mL}$ 、測定温度 : 120、ウィンドウ関数 : exponential (BF : 1.0  $\text{Hz}$ )、ケミカルシフト基準 : ベンゼン -  $d_6$  (128.0  $\text{ppm}$ )

20

#### 【0306】

(6) GPC分析

ポリマーの分子量分析 (Mw、Mn) および残存マクロモノマー量の見積もりを行うために、次の条件でGPC分析を実施した。

30

装置 : Waters社製 Alliance GPC 2000型、カラム : TSK gel GMH6 - HT 2本、TSK gel GMH6 - HTL 2本 (いずれも東ソー (株) 製、内径7.5  $\text{mm}$ 、長さ30  $\text{cm}$ )、カラム温度 : 140、移動相 : オルトジクロロベンゼン (0.025% BHT含有)、検出器 : 示差屈折計、流量 : 1.0  $\text{mL} / \text{min}$ 、試料濃度 : 0.15% (w/v)、注入量 : 0.5  $\text{mL}$ 、サンプリング時間間隔 : 1  $\text{s}$ 、カラム校正 : 単分散ポリスチレン (東ソー (株) 製)

#### 【0307】

(7) 極限粘度 ( [ ] [  $\text{dl} / \text{g}$  ] ) 測定

極限粘度は、デカリン溶媒を用いて、135 で測定した。

#### 【0308】

(8) メルトフローレート (MFR [  $\text{g} / 10 \text{min}$  ] )

メルトフローレートは、ASTM D 1238 Eに準拠して、2.16  $\text{kg}$  荷重で測定した。測定温度は190 とした。

40

#### 【0309】

(9) 樹脂中のグラフト型重合体 [ GP ] の量 ( wt % )

各製造例で得られた樹脂中のグラフト型重合体 [ GP ] の量 ( wt % ) は、GPC分析から算出される樹脂中に残存したマクロモノマーの重量比 ( wt % ) と、20 以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合から概算される側鎖を持たないまたはほとんど持たないエチレン・オレフィン共重合体の重量比 ( wt % ) を、全量100 wt % から減じた値を最小値として概算した。

50

## 【0310】

## (10) A値

各製造例で得られた樹脂のASTM D1238Eに準拠して得られた190、2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)をM(g/10min)とし、135のデカリン中で測定された極限粘度[ ]をH(dl/g)として、下記関係式(Eq-1)でA値を算出した。

$$A = M / \exp(-3.3H) \dots (Eq-1)$$

## 【0311】

## [製造例1] オレフィン系樹脂(B-1)の製造

触媒として使用した下記式(1)で示される化合物(1)および下記式(2)で示される化合物(2)は公知の方法によって合成した。

10

## 【0312】

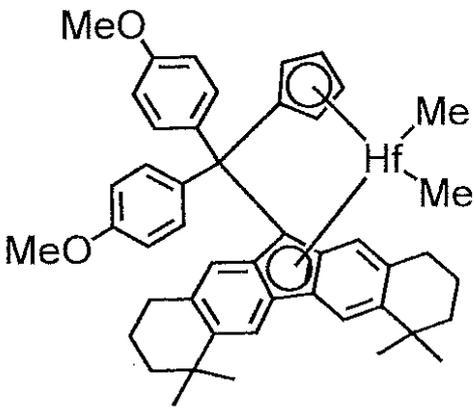
攪拌羽根を備えた内容積100Lのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm、内温110、重合圧力1.0MPa・G)に、脱水精製したヘキサンを23L/hr、化合物(2)を0.0095mmol/hr、化合物(1)を0.0029mmol/hr、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.049mmol/hr、トリイソブチルアルミニウムを5.0mmol/hrの速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン/エチレンとして0.33(モル比)、水素/エチレンとして0.040(モル比)になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を、重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量28Lを維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて180に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを80mLで添加し、重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系樹脂(B-1)を4.1kg/hrの生産速度で得た。

20

得られたオレフィン系樹脂(B-1)の分析結果を表1に示す。

## 【0313】

## 【化9】

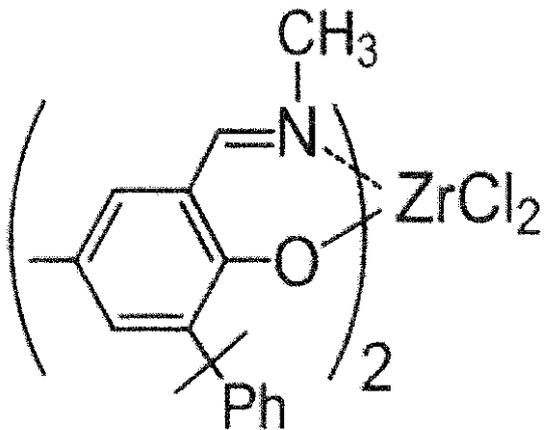


化合物(1)

30

## 【0314】

【化 1 0】



化合物 (2)

10

【 0 3 1 5】

〔製造例 2〕オレフィン系樹脂 (B - 2) の製造

攪拌羽根を備えた内容積 100 L のステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 250 rpm、内温 110、重合圧力 0.6 MPa・G) に、脱水精製したヘキサンを 24 L/hr、化合物 (2) を 0.040 mmol/hr、化合物 (1) を 0.0080 mmol/hr、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を 0.192 mmol/hr、トリイソブチルアルミニウムを 5.0 mmol/hr の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン/エチレンとして 0.47 (モル比)、水素/エチレンとして 0.067 (モル比) になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を、重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量 28 L を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて 180 に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを 80 mL で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系樹脂 (B - 2) を 4.2 kg/hr の生産速度で得た。

20

得られたオレフィン系樹脂 (B - 2) の分析結果を表 1 に示す。

【 0 3 1 6】

〔製造例 3〕オレフィン系重合体 (C - 1) の製造例

攪拌羽根を備えた内容積 100 L のステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 250 rpm、内温 110、重合圧力 1.0 MPa・G) に、脱水精製したヘキサンを 23 L/hr、化合物 (1) を 0.0078 mmol/hr、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を 0.031 mmol/hr、トリイソブチルアルミニウムを 2.3 mmol/hr の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン/エチレンとして 0.23 (モル比)、水素/エチレンとして 0.040 (モル比) になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を、重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量 28 L を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて 180 に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを 80 mL で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系重合体 (C - 1) を 3.1 kg/hr の生産速度で得た。

40

得られたオレフィン系重合体 (C - 1) の分析結果を表 1 に示す。

【 0 3 1 7】

〔製造例 4〕オレフィン系重合体 (C - 2) の製造

攪拌羽根を備えた内容積 100 L のステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 250 rpm、内温 110、重合圧力 1.0 MPa・G) に、脱水精製したヘキサンを 23 L/hr、化合物 (1) を 0.0078 mmol/hr、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を 0.031 mmol/hr、トリイソブチルアルミニ

50

ウムを  $2.3 \text{ mmol/hr}$  の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン/エチレンとして  $0.18$  (モル比)、水素/エチレンとして  $0.070$  (モル比) になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量  $28 \text{ L}$  を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて  $180$  に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを  $80 \text{ mL}$  で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系重合体 (C-2) を  $3.1 \text{ kg/hr}$  の生産速度で得た。

得られたオレフィン系重合体 (C-2) の分析結果を表 1 に示す。

【0318】

10

[製造例 5] オレフィン系重合体 (C-3) の製造

攪拌羽根を備えた内容積  $100 \text{ L}$  のステンレス製重合器 (攪拌回転数 =  $250 \text{ rpm}$ 、内温  $110$ 、重合圧力  $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{G}$ ) に、脱水精製したヘキサンを  $23 \text{ L/hr}$ 、化合物 (1) を  $0.0053 \text{ mmol/hr}$ 、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を  $0.021 \text{ mmol/hr}$ 、トリイソブチルアルミニウムを  $2.2 \text{ mmol/hr}$  の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン/エチレンとして  $0.23$  (モル比)、水素/エチレンとして  $0.017$  (モル比) になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を、重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量  $28 \text{ L}$  を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて  $180$  に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを  $80 \text{ mL}$  で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系重合体 (C-3) を  $2.1 \text{ kg/hr}$  の生産速度で得た。

20

得られたオレフィン系重合体 (C-3) の分析結果を表 1 に示す。

【0319】

[製造例 6] オレフィン系重合体 (C-4) の製造

攪拌羽根を備えた内容積  $100 \text{ L}$  のステンレス製重合器 (攪拌回転数 =  $250 \text{ rpm}$ 、内温  $110$ 、重合圧力  $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{G}$ ) に、脱水精製したヘキサンを  $23 \text{ L/hr}$ 、化合物 (1) を  $0.0068 \text{ mmol/hr}$ 、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を  $0.027 \text{ mmol/hr}$ 、トリイソブチルアルミニウムを  $2.3 \text{ mmol/hr}$  の速度で連続的に供給し、気相重合器内のガス組成が、ブテン/エチレンとして  $0.23$  (モル比)、水素/エチレンとして  $0.027$  (モル比) になるようにブテン、エチレン、水素を連続的に供給し、生成する重合液を、重合器側壁部に設けられた排出口を介して、重合器内溶液量  $28 \text{ L}$  を維持するように液面制御弁の開度を調節しながら連続的に排出した。得られた重合溶液を加熱器に導いて  $180$  に昇温し、触媒失活剤として、毎時、メタノールを  $80 \text{ mL}$  で添加し重合を停止させ、減圧した脱揮工程に連続的に移送して乾燥することにより、オレフィン系重合体 (C-4) を  $2.7 \text{ kg/hr}$  の生産速度で得た。

30

得られたオレフィン系重合体 (C-4) の分析結果を表 1 に示す。

【0320】

40

【表 1】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	
オレフィン系樹脂の記号	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4	
60°C以上の融解ピークが現れる温度 T <sub>m</sub> (°C)	114.7	111.7	—	—	—	—	
融解熱量 ΔH (J/g)	33.2	32.4	0.0	0.0	0.0	0.0	
20°C以下のオルトジクロロベンゼン可溶成分の割合E (wt%)	12.4	30	82	70	81	82	
ガラス転移温度 T <sub>g</sub> (°C)	-69.8	-71.7	-65.3	-60.2	-65.2	-65.1	
極限粘度 [η] (dl/g)	1.62	1.29	1.9	2.0	2.6	2.2	
MFR (g/10min)	0.36	2.0	1.0	1.0	0.2	0.5	
A値	78	145	549	765	1122	849	
弾性率 (MPa)	23.7	11.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
グラフト型重合体[GP]の構造	主鎖: エチレン・ α-オレフィン 共重合体 ユニット	α-オレフィン種	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	
		α-オレフィン組成 (mol%)	24	30	19	15	19
		重量平均分子量	90000	70000	90000	100000	150000
	側鎖: エチレン 重合体 ユニット	重量平均分子量	2800	2800	—	—	—
		グラフト本数 (/1000C)	1.3	1.8	—	—	—
		メチル分岐 (/1000C)	<0.05	<0.05	—	—	—
残存したマクロモノマー重量比 (wt%)	12	7.6	—	—	—	—	
オレフィン系重合体[GP]の重量比 (wt%)	>75	>62	0	0	0	0	

10

20

30

40

## 【0321】

&lt; 結晶性オレフィン系樹脂 (A) &gt;

前記結晶性オレフィン系樹脂 (A) として、下記樹脂 (A-1) を用いた。

(A-1) ブロックポリプロピレン (融点: 164、MFR (ISO1133、230、2.16kg荷重): 64g/10min)、密度: 0.90g/cm<sup>3</sup>)

## 【0322】

&lt; オレフィン系樹脂 (B) &gt;

前記オレフィン系樹脂 (B) として、前記製造例 1 または 2 で得られた共重合体を使用

50

した。

但し、比較例としては、製造例 3、4 で得られた共重合体、または DOWLEX (商標) 2035 (ダウケミカル社製) を用いた。DOWLEX 2035 は、オレフィン系樹脂 (B) の側鎖であるエチレン重合体ユニットに相当する分子量のオリゴマーである。

【0323】

<エチレン・ - オレフィン共重合体 (C) >

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 (C) として、製造例 5 および 6 で得られた共重合体を用いた。

【0324】

<試料 (組成物) 調製方法 >

[実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 3]

表 2 に記載の各樹脂を表 2 に記載の割合でヘンシェルミキサーで十分に混合し、押出機 (品番 KTX - 46、神戸製鋼 (株) 製) にて 200 で 1 時間当たり 100 kg の処理速度で混練を行い、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。得られた熱可塑性エラストマー組成物の物性を以下の方法で測定した結果を表 2 に示す。

なお、必要により、この熱可塑性エラストマー組成物のペレットから射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製、NEX140) を用いて、物性測定用のサンプルを成形し、以下の方法で物性の評価を行なった。

【0325】

<物性測定方法 >

(1) MFR (g / 10 min)

MFR は、ASTM D1238E に準拠して、230 で 2.16 kg の荷重にて測定した (単位: g / 10 min)。

【0326】

(2) 100% 引張応力、破断点抗張力、破断点伸び

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 2 mm) を作成し、100% 伸びにおける引張応力 (単位: MPa) を測定し、破断点抗張力 (引張強さ (単位: MPa)) および破断点伸び (単位: %) を、23、-35 と -40 の雰囲気下で引張速度 500 mm / min にて測定した。

【0327】

(3) 曲げ初期弾性率

曲げ初期弾性率 (曲げ弾性率) は、ASTM D - 790 に準拠して、下記の条件にて曲げ試験を行って求めた。

試験片; 3.1 mm (厚さ) × 12.5 mm (幅)

スパン間; 48 mm 曲げ速度; 5 mm / 分

測定温度; 23

【0328】

(4) 低温衝撃強度 (Izod 衝撃強度)

ASTM D256 に準拠して、射出成形にて IZOD 衝撃強度用のノッチの付いた試験片 (厚み 3.2 mm) を作成し、温度 -35、-40 および -45 にて、試験片の破壊状態 (NB: 非破壊、PB: 部分破壊、HB: ヒンジ破壊、CB: 破壊) と衝撃強度 (単位: J / m) を測定した。なお、表 2 中の低温衝撃強度の欄の括弧内の数値が衝撃強度の値である。

【0329】

(5) 硬さ (ショアー D)

JIS K6253 に準拠して、厚さ 3 mm の射出成形角板を用い、厚み 6 mm (厚み 3 mm 片の 2 枚重ね) の積層されたシートを用いてショアー D 硬度計により硬さを測定した。ショアー D 硬度については、測定 5 秒後の値を求めた。

【0330】

(6) 成形収縮率

10

20

30

40

50

射出成形によって得られた角板の縦方向（MD）および横方向（TD）の成形収縮率を下記の要領で測定し、成形収縮率差（LR）の絶対値を求めた。

「縦方向10mm×横方向10mmの間隔でケガキ線を有する厚さ3mmの角板を射出成形し、成形後48時間以上常温にて養生した角板のケガキ線間距離を測定し、収縮率を求めた。

【0331】

（7）自動車用内装表皮材およびエアバッグカバーの成形性

実施例1および2で得られた組成物を用い、従来公知の方法で、自動車用内装表皮材およびエアバッグカバーを成形したところ、これらを容易に成形することができた。

【0332】

【表 2】

配合	単位	試験条件	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
A-1			55	55	55	55	55
B-1			20				
B-2				20			
C-1						16	
C-2							16
Dowlex 2035					4	4	4
C-3			15	15	15	15	15
C-4			10	10	26	10	10
物性							
MFR	g/10min	230°C 2.16荷重	12.5	14.1	13.2	16	14.5
100%引張応力	MPa		12.5	12.0	12.6	12.5	12.9
破断点抗張力 (23°C)	MPa	K6251	130	12.5	13.4	13.4	13.7
破断点伸び (23°C)	%	JIS3号ダンベル	361	390	389	381	338
破断点抗張力 (-35°C)	MPa	K6251	26.6	25.4	28.1	28.3	28.9
破断点伸び (-35°C)	%	JIS3号ダンベル	75	74	58	58	52
破断点抗張力 (-40°C)	MPa	K6251	28.7	27.4	30.7	30.8	31.5
破断点伸び (-40°C)	%	JIS3号ダンベル	56	76	46	36	47
曲げ初期弾性率	MPa	D790 t=3mm	420	393	433	436	452
低温衝撃強度	J/m	ノリ付 -35°C	PB(1110)	PB(1064)	PB(1073)	PB(1038)	PB(1017)
		-40°C	PB(1081)	PB(1076)	PB(1009)	PB(963)	PB(939)
		-45°C	PB(1015)	PB(1035)	CB(182)	CB(219)	CB(151)
硬さ shore D		43	41	44	44	45	
成形収縮率	%	t=3mm MD	0.76	0.62	0.50	0.57	0.57
		TD	0.89	0.76	0.64	0.71	0.72

【0333】

表2から、前記オレフィン系樹脂(B)を配合した実施例1および実施例2の熱可塑性エラストマー組成物は、低温(-35 および -40 )での伸びに優れ、さらに低温(特に -45 )での耐衝撃性に優れることが分かった。

これらの組成物が前記低温特性に優れるのは、以下の理由によるものではないかと推測

される。すなわち、実施例 1 および 2 の組成物では、樹脂 (A) 中に、樹脂 (B) と共重合体 (C) とが分散する微細構造を形成し、その際に、樹脂 (B) が相溶化剂的に作用するなどして、構造を微分散化させるか、各成分の界面を補強するような効果を発揮しているのではないかと考えられる。

## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2017/021302
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08L23/00(2006.01)i, B60R21/215(2011.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L1/00-101/14, B60R21/00-21/38, C08K3/00-13/08, C08F255/00-255/10  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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/147187 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims 1 to 12; paragraphs [0066], [0086] to [0087], [0207], [0217], [0223]; preparation examples 1 to 2; examples 1 to 19 & US 2017/0096514 A1 claims 1 to 12; paragraphs [0107], [0135] to [0136], [0429], [0442], [0450]; Production examples 1 to 2; examples 1 to 19 & EP 3124514 A1	1-4, 6-19 5
A	WO 2003/008497 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 30 January 2003 (30.01.2003), & US 2004/0176520 A1 & EP 1408080 A1	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 10 July 2017 (10.07.17)		Date of mailing of the international search report 18 July 2017 (18.07.17)
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/JP2017/021302

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 2009-249429 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), (Family: none)	1-19
A	JP 2009-275104 A (Japan Polypropylene Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), (Family: none)	1-19
P,X	WO 2016/093266 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 June 2016 (16.06.2016), claims 1 to 7; examples 1 to 6 & US 2017/0081509 A1 claims 1 to 8; examples 1 to 6	1-19
P,X P,A	JP 2017-66200 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 April 2017 (06.04.2017), claims 1 to 14; examples 1 to 13 (Family: none)	1-4,6-19 5
P,X P,A	JP 2017-57320 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 March 2017 (23.03.2017), claims 1 to 7; example 1 (Family: none)	1-4,6-19 5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 1 3 0 2													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/00(2006,01)i, B60R21/215(2011,01)i, C08K3/00(2006,01)i, C08L23/08(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. C08L1/00-101/14, B60R21/00-21/38, C08K3/00-13/08, C08F255/00-255/10,															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017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) CAplus/REGISTRY (STN)															
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 A	WO 2015/147187 A1 (三井化学株式会社) 2015.10.01, 請求項 1-12, [0066], [0086]-[0087], [0207], [0217], [0223], 製造例 1-2, 実施例 1-19 & US 2017/0096514 A1, Claims 1-12, [0107], [0135]-[0136], [0429], [0442], [0450], Production Example 1-2, Example 1-19 & EP 3124514 A1	1-4, 6-19 5													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 10.07.2017		国際調査報告の発送日 18.07.2017													
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) 中西 聡	4 J 3638												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 1 3 0 2
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	WO 2003/008497 A1 (出光石油化学株式会社) 2003.01.30, & US 2004/0176520 A1 & EP 1408080 A1	1-19
A	JP 2009-249429 A (出光興産株式会社) 2009.10.29, (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2009-275104 A (日本ポリプロ株式会社) 2009.11.26, (ファミリーなし)	1-19
P, X	WO 2016/093266 A1 (三井化学株式会社) 2016.06.16, 請求項 1-7, 実施例 1-6 & US 2017/0081509 A1, Claims 1-8, Example 1-6	1-19
P, X P, A	JP 2017-66200 A (三井化学株式会社) 2017.04.06, 請求項 1-14, 実施例 1-13 (ファミリーなし)	1-4, 6-19 5
P, X P, A	JP 2017-57320 A (三井化学株式会社) 2017.03.23, 請求項 1-7, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-4, 6-19 5

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 柳本 泰

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 中村 達也

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 3D054 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08 AA12 AA13 AA14 AA16 AA21

BB01 BB08 BB15 BB21 FF03 FF04 FF20

4J002 BB05Y BB11W BN06X DA036 DE236 DJ036 FD016 GN00

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。