(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月16日(16.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/147391 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01)　*C08L 23/10* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)　*C08L 23/16* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)　*C08L 101/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/004478

(22) 国際出願日：　2018年2月8日(08.02.2018)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-024304　2017年2月13日(13.02.2017)　JP
特願 2017-107773　2017年5月31日(31.05.2017)　JP
特願 2017-148444　2017年7月31日(31.07.2017)　JP
特願 2017-212455　2017年11月2日(02.11.2017)　JP

(71) 出願人：出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]；〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：藤井 望(**FUJII, Nozomu**)；〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 金丸 正実(**KANAMARU, Masami**)；〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 南 裕(**MINAMI, Yutaka**)；〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 世良 正憲(**SERA, Masanori**)；〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP).

(74) 代理人：平澤 賢一，外(**HIRASAWA, Kenichi** et al.)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/147391 A1

(54) **Title:** THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称： 熱可塑性樹脂組成物及び成形体

(57) **Abstract:** Provided are: a thermoplastic resin composition which is capable of reducing the addition amount of an oil contained in the composition without deteriorating various physical properties; and a molded body which is formed from this thermoplastic resin composition. This thermoplastic resin composition contains a thermoplastic elastomer resin (A) and a polyolefin resin (B) having a melting endotherm (ΔH - D) of from 0 J/g to 80 J/g (inclusive), and is configured such that from 15% by mass to 99.5% by mass (inclusive) of the thermoplastic elastomer resin (A) and from 0.5% by mass to 50% by mass (inclusive) of the polyolefin resin (B) are contained per 100% by mass of the thermoplastic resin composition.

(57) 要約：種々の物性を損なうことなく、組成物中に含まれるオイル添加量を低減することが可能な熱可塑性樹脂組成物、及び該熱可塑性樹脂組成物からなる成形体を提供する。 熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）および融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下含み、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下含む、熱可塑性樹脂組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 熱可塑性樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物及び該熱可塑性樹脂組成物からなる成形体に関する。

背景技術

[0002] 自動車や機械、電気製品など種々の分野で使用される熱可塑性エラストマーには、機械的特性や加工性を向上させるため、一般にプロセスオイルが配合されている。このプロセスオイルは、天然ゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、オレフィン系熱可塑性エラストマー、およびスチレン系エラストマー等の合成ゴム基材に配合されている。

[0003] 上記熱可塑性エラストマーを用いた熱可塑性樹脂組成物では、ブリードアウトが発生しやすい。また、該熱可塑性エラストマーの粘度は比較的高いため、成形性の改善が求められている。

これに対し、特許文献１では、熱可塑性樹脂組成物中にシリコーンオイル及び／又はシリコーンポリマーとシリコーンパウダーとを混在させることにより、ブリードアウトの抑制を図っている。また、特許文献２及び３では、熱可塑性エラストマー中にポリオレフィンを添加することにより、柔軟性や加工性の改善を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０００－１０９７０２号公報

特許文献2：特開２００２－１６７４８１号公報

特許文献3：特開平１１－３１５１７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の熱可塑性樹脂組成物では、ブリードア

ウトの抑制が十分なものではなかった。また、特許文献２及び３に記載の熱可塑性エラストマーでは、粘度を十分に低減するに至っておらず、柔軟性及び加工性の改善は十分なものではなかった。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、種々の物性を損なうことなく、組成物中に含まれるオイル添加量を低減することが可能な熱可塑性樹脂組成物、及び該熱可塑性樹脂組成物からなる成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の発明により当該課題を解決できることを見出した。

[0008] すなわち、本願開示は、以下に関する。

［１］熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、及び示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、

前記熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下含み、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下含む、熱可塑性樹脂組成物。

［２］更に、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が１２０℃を超え１８０℃以下であるポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を含有する、上記［１］に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［３］更に、オイル（Ｄ）を含有する、上記［１］又は［２］に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［４］熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用

い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が１２０℃を超え１８０℃以下であるポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、

前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及び前記オイル（Ｄ）の合計１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を０質量％以上３０質量％以下及び前記オイル（Ｄ）を０質量％以上７０質量％以下含む、熱可塑性樹脂組成物。

［５］更に、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及び前記オイル（Ｄ）の合計１００質量部に対して、添加剤を０．０５質量部以上５００質量部以下含有する、上記［４］に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［６］前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の前記融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が２０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下である、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［７］前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が、下記（１）を満たす、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が、観測されないか又は０℃以上１２０℃以下である。

［８］前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の極限粘度［η］が、０．０１ｄＬ／ｇ以上１．８０ｄＬ／ｇ以下である、上記［１］～［７］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［９］前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のメソトリアッド分率［ｍｍ］が２０モル％以上９５モル％以下である、上記［１］～［８］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１０］前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のメソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］が１０モル％以上９０モル％以下である、上記［１］～［９］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１１］前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が、エチレン及び炭素数４～３０のα－オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも１つの構成単位を０モル％を超え２０モル％以下含む、上記［１］～［１０］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１２］前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）が、スチレン、ジエン、ケイ素、フッ素、エチレンおよびイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、上記［１］～［１１］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１３］前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がスチレンを含む、上記［１］～［１２］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１４］前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がスチレンと共役ジエンとの共重合体である、上記［１］～［１３］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１５］前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がエチレン－プロピレン－非共役ジエン系共重合体ゴムである、上記［１］～［１２］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

［１６］上記［１］～［１５］のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、種々の物性を損なうことなく、組成物中に含まれるオイル添加量を低減することが可能な熱可塑性樹脂組成物、及び該熱可塑性樹脂組成物からなる成形体を提供することができる。特に、本発明によれば、粘度が低く、成形性に優れるとともに、熱可塑性樹脂組成物におけるブリードアウトを抑制することができる熱可塑性樹脂組成物、及び該熱可塑性樹脂組成物からなる成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、及び示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下含み、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下含むことを特徴とする。

[0011] また、他の実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、及び示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が２０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を５０質量％以上９９．５質量％以下含み、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下含むことを特徴とする。

[0012] また、更に他の実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、前記ポリプロピレ

ン系樹脂（Ｃ）及び前記オイル（Ｄ）の合計１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を０質量％以上３０質量％以下及び前記オイル（Ｄ）を０質量％以上７０質量％以下含むことを特徴とする。

[0013] ＜熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）＞

本実施形態で用いる熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）は、特に限定されないが、公知の各種オレフィン系ゴムを用いることができる。ここで、スチレン、ジエン、ケイ素、フッ素、エチレンおよびイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが、弾性回復性の観点から好ましく、中でも、スチレンあるいはジエンを含むことが耐熱性、成形性及び弾性回復性のバランスが良く、より好ましい。

熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）としては、例えば、スチレンと共役ジエンとの共重合体、及びその水添物、エチレン－α－オレフィン系共重合体ゴム、ブタジエンラバー及びニトリルラバー等が挙げられる。また、エチレン、炭素数３～２０のα－オレフィン及び非共役ポリエンからなるエチレン－α－オレフィン－非共役ポリエン共重合体ゴムを挙げることもでき、その具体例としては、エチレン－プロピレン－非共役ジエン系共重合体ゴムが挙げられる。熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）としては、スチレンと共役ジエンとの共重合体、エチレン－プロピレン－非共役ジエン系共重合体ゴムが好ましい。

[0014] エチレン－α－オレフィン－非共役ポリエン共重合体ゴムは、エチレンと炭素原子数が３～２０のα－オレフィンと非共役ポリエンとからなる無定形ランダムな弾性共重合体が好ましく、ペルオキシドと混合し、加熱下で混練することによって、架橋して流動性が低下するか、あるいは流動しなくなるオレフィン系共重合体ゴムをいう。このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン－α－オレフィン－非共役ジエン共重合体ゴム［エチレン／α－オレフィン（モル比）＝約９０／１０～５０／５０］が

挙げられ、エチレン－α－オレフィン－非共役ジエン共重合体ゴム［エチレン／α－オレフィン（モル比）＝９０／１０～５１／４９］が好ましい。

[0015] 上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、１，４－ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらのうちでは、エチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・１－ブテン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、特にエチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体ゴム、中でもエチレン－プロピレン－エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが特に好ましい。

[0016] また、非共役ジエン以外の非共役ポリエンとしては、具体的には、６，１０－ジメチル－１，５，９－ウンデカトリエン、５，９－ジメチル－１，４，８－デカトリエン、６，９－ジメチル－１，５，８－デカトリエン、６，８，９－トリメチル－１，５，８－デカトリエン、６－エチル－１０－メチル－１，５，９－ウンデカトリエン、４－エチリデン－１，６－オクタジエン、７－メチル－４－エチリデン－１，６－オクタジエン、７－メチル－４－エチリデン－１，６－ノナジエン、７－エチル－４－エチリデン－１，６－ノナジエン、６，７－ジメチル－４－エチリデン－１，６－オクタジエン、６，７－ジメチル－４－エチリデン－１，６－ノナジエン、４－エチリデン－１，６－デカジエン、７－メチル－４－エチリデン－１，６－デカジエン、７－メチル－６－プロピル－４－エチリデン－１，６－オクタジエン、４－エチリデン－１，７－ノナジエン、８－メチル－４－エチリデン－１，７－ノナジエン、４－エチリデン－１，７－ウンデカジエン等の非共役トリエン等が挙げられる。

[0017] エチレン－α－オレフィン－非共役ポリエン共重合体ゴムのムーニー粘度［ＭＬ（１＋４）、１００℃］は、１０～２５０が好ましく、特に５０～２００の範囲内にあることが好ましい。また、エチレン－α－オレフィン－非共役ポリエン共重合体ゴムのヨウ素価は、２５以下であることが好ましい。ヨウ素価がこのような範囲にあると、部分的にバランスよく架橋された熱可

塑性エラストマー組成物が得られる。

[0018] 熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の具体例としては、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、アクリロニトリル－クロロプレンゴム（ＡＣＲ）、スチレン－ブタジエン共重合樹脂（ＳＢＣ）、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレン－ブタジエン－ブチレン－スチレン共重合体（ＳＢＢＳ）、スチレン－エチレン－プロピレン－スチレン共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレン－エチレン－エチレン－プロピレン－スチレン共重合体（ＳＥＥＰＳ）、スチレン－エチレン－プロピレン－スチレン共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレン－イソプレン－スチレン共重合体（ＳＩＳ）、スチレン－エチレン－プロピレン共重合体（ＳＥＰ）等が挙げられる。また、これらが含酸素不飽和エチレン性モノマーで変性されたものを用いてもよい。

その他にも、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の具体例として、天然ゴム、ブタジエンゴム（ＢＲ）、エチレン－プロピレンゴム（ＥＰＲ）、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、スチレン－イソプレン－ブタジエンゴム（ＳＩＢＲ）、エチレン－アクリルゴム（ＥＡ）、ポリノルボルネンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン（ＣＳＭ）、ウレタンゴム、エピクロロヒドリンゴム、プロピレンオキシドゴム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレン、シリコーンゴム、フッ素ゴム等が挙げられる。

[0019] また、本発明における熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）には、前記ＥＰＤＭやＳＥＢＳに流動相となる熱可塑性樹脂や軟化剤を含んだエラストマー組成物も含まれる。

本発明の熱可塑性組成物中に前記エラストマー組成物が含まれる場合、当該エラストマー組成物中のＥＰＤＭ自体やＳＥＢＳ自体等ではなく、当該エラストマー組成物全体を指して熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）と呼ぶ。

流動相となる熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリプロピレンが挙げられ

る。流動相となる軟化剤の具体例としては、オイルが挙げられる。エラストマー組成物の具体例としては、動的架橋型熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー及びオレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0020] 動的熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン、ＥＰＤＭや天然ゴム及びオイルで構成されることが多く、過酸化物や硫黄等を添加して混練することによってＥＰＤＭや天然ゴムが架橋されてできる熱可塑性エラストマーであり、ＴＰＶ（Ｔｈｅｒｍｏｐｌａｓｔｉｃ Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｅｓ）とも略すことがある。

スチレン系熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン、スチレンブロックコポリマー及びオイルで構成されることが多い。スチレンブロックコポリマー自体が熱可塑性を有する場合、それ単体で熱可塑性エラストマーと称することもあるが、スチレンブロックコポリマーの分子量が高く、熱可塑性を示さない場合、ポリプロピレン及びオイルを含む組成物とすることで熱可塑性を付与することが一般的である。ＴＰＳ（Ｔｈｅｒｍｏｐｌａｓｔｉｃ Ｓｔｙｒｅｎｉｃ Ｅｌａｓｔｏｍｅｒ）やＴＰＳコンパウンドと略すことがある。

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレン、エチレン－プロピレンゴム等のオレフィン系ゴム及びオイルで構成されることが多い。各原料を押出機等で混練する以外に、重合時にリアクター内で各成分を重合しながら混合することもある。コンパウンディングＴＰＯ（Ｔｈｅｒｍｏｐｌａｓｔｉｃ Ｏｌｅｆｉｎ）やリアクターＴＰＯと略すことがある。

[0021] これらのエラストマー組成物に対して、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加することで、流動性が向上すると共に、圧縮永久歪み、引裂強度及び反発弾性などの物性をも改良することが可能である。その理由は定かではないが、次のように推察される。

つまり、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）はポリプロピレンとの相溶性が高く、ポリプロピレンへの選択相溶性を示すため、エラストマー組成物中の

ポリプロピレンの流動性を向上させ、かつ、結晶化度を下げて軟質化する働きをすると考えられる。これにより、エラストマー組成物全体の流動性が向上するほか、エラストマー組成物のポリプロピレンのオイル保持率が上がり、軟化剤としてオイルを添加することによる脆化を抑制するため、圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性等の物性が向上すると考えられる。

[0022] また、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は軟化剤としての役割も果たすため、エラストマー組成物の硬度を一定とした場合は、オイルの添加量を低減することができる。これにより、揮発性有機化合物（ＶＯＣ：Ｖｏｌａｔｉｌｅ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ）の含有量を低減することが可能となり、また、オイルによるゴム成分の膨潤が抑制され、ゴムの架橋密度が向上するため、やはり圧縮永久歪み、引裂強度、反発弾性等の物性等が向上することとなり、かつ、オイルブリード量も抑制される。

[0023] このように、ゴム成分の膨潤が抑制されることでポリプロピレンに対する体積分率が低下するため、エラストマー組成物の流動性を一定とした場合は、当該エラストマー組成物中のポリプロピレン含有率も下げることとなり、圧縮永久歪み等が向上することとなる。また、オイルブリードが抑制されることで、表面外観が一定に保たれ、ブリードアウトしたオイルに付着物が付着せず、表面汚染も抑制される。さらに、熱可塑性エラストマー樹脂を他材料と接着する際、接着面へのオイルのブリードが抑制されるため、界面接着強度が向上し、接着強度が経時と共に低下することも抑制される。

[0024] さらに、ポリプロピレンに対して前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加することで、結晶性が下がり、透明性が向上するほか、硬度を一定とする場合は、軟化剤であるオイルの添加量を低減することができるため白濁が抑制され、その意味でも透明性は向上する。

[0025] その他、ポリプロピレンに対して前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加することで、結晶化速度も下がるので、成型時に樹脂表面の流動性が急激に下がることを防ぎ、結果として、金型またはロールの転写性が向上し、ひいては、成形体の表面外観が向上する。なお、単にポリプロピレンのＭＦＲを

引き上げるのではなく、その代わりに前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加することで、脆性破壊しない物性を維持したまま流動性を向上させることができるので、引張破断強度、引裂強度及び圧縮永久歪み等を改善した熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

[0026] ここで、ＴＰＶの製造に当たっては、流動相の粘度が下がると混練時のせん断力が低下してＴＰＶ中のゴム成分が十分に分散されず、引張物性等の大変形時における破断強度や破断伸びが低下するなどの問題を生じることがある。このような場合、流動相の粘度を維持するためにＭＦＲの低いポリプロピレンと前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）とを組み合わせて用いることが有効である。こうすることで、ＭＦＲの低いポリプロピレンによって引張破断強度や引張破断伸び等の力学物性が向上しつつ、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）によって弾性率が低下し、軟化剤であるオイル添加量を低減することが可能となる。オイル添加量を低減することによる利点は上述した通りである。

[0027] 前記エラストマー組成物に前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加する場合、前記ＴＰＶ、ＴＰＳ及びＴＰＯ等を製造する際に前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加して製造してもよく、市販のＴＰＶ、ＴＰＳ及びＴＰＯ等に対して前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を添加して混練してもよい。市販のＴＰＶ、ＴＰＳ及びＴＰＯとしては、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌ社製「Ｓａｎｔｏｐｒｅｎｅ」、Ｈｅｘｐｏｌ社製「Ｄｒｙｆｌｅｘ」、Ｋｒａｉｂｕｒｇ社製「Ｔｈｅｒｍｏｌａｓｔ」、「Ｈｉｐｅｘ」、Ａｌｌｏｄ社製「Ａｌｒｕｎａ」、三井化学社製「ミラストマー」、三菱ケミカル社製「トックスプレーン」、「サーモラン」、「ラバロン」、住友化学社製「エスポレックス」、及びリケンテクノス社製「レオストマー」、「アクティマー」、「トリニティ」等が挙げられる。また、混練方法に制約は無い。

[0028] なお、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がエラストマー組成物である場合、前記エラストマー組成物中のＥＰＤＭ、天然ゴム、イソプレンゴム及びブラジエンゴム等が架橋していてもよい。例えば、ＥＰＤＭ、天然ゴム、

イソプレンゴム及びブラジエンゴム等は過酸化物や硫黄等によって主鎖や側鎖の二重結合が結合して架橋することが知られているが、これらが前記エラストマー組成物中に含まれていても、当該エラストマー組成物全体として熱可塑性を有していればよい。

[0029] 前記熱可塑性樹脂組成物中における熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の含有量は、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、１５質量％以上９９．５質量％以下である。１５質量％未満では、熱可塑性樹脂組成物の引張弾性率を低下させるおそれがあり、９９．５質量％を超えると熱可塑性樹脂組成物の流動性を低下させるおそれがある。このような観点から、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の含有量は、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは３０質量％以上であり、そして、好ましくは９９．０質量％以下、より好ましくは９８．０質量％以下、更に好ましくは９５．０質量％以下である。また、同様の観点から、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）の合計１００質量％に対して、１５質量％以上９９．５質量％以下であり、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは３０質量％以上であり、そして、好ましくは９９．０質量％以下、より好ましくは９８．０質量％以下、更に好ましくは９５．０質量％以下である。

[0030] また、熱可塑性樹脂組成物が、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の２成分からなる場合、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の含有量は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０．０質量％以上、更に好ましくは７５．０質量％以上、より更に好ましくは８５．０質量％以上であり、そして、好ましくは９９．０質量％以下、より好ましくは９８．０質量％以下、更に好ましくは９５．０質量％以下である。

[0031] ＜ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）＞

本実施形態で用いるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃

／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下である。融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ未満であると、熱可塑性樹脂組成物においてブリードアウトの発生を抑制することができず、８０Ｊ／ｇを超えると、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性を低下させるおそれがある。このような観点から、融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）は、好ましくは２０Ｊ／ｇ以上、より好ましくは２５Ｊ／ｇ以上、更に好ましくは２７Ｊ／ｇ以上、より更に好ましくは３０Ｊ／ｇ以上であり、そして、好ましくは５０Ｊ／ｇ以下、より好ましくは４５Ｊ／ｇ以下、更に好ましくは４０Ｊ／ｇ以下である。

上記融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）は、熱量変化の無い低温側の点と熱量変化の無い高温側の点とを結んだ線をベースラインとして、ＤＳＣ測定により得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークを含むライン部分と当該ベースラインとで囲まれる面積を求めることで算出される。

なお、融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）は、モノマー濃度や反応圧力を適宜調整することで制御することができる。

[0032] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は、下記（１）を満たすことが好ましい。

（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が、観測されないか又は０℃以上１２０℃以下である。

[0033] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の融点（Ｔｍ－Ｄ）は、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性を高め、ブリードアウトの発生を抑制する観点から、観測されないか又は０℃以上１２０℃以下であることが好ましい。融点が観測される場合には、同様の観点から、より好ましくは３０℃以上、更に好ましくは３５℃以上、より更に好ましくは４０℃以上であり、そして、より好ましくは９０℃以下、更に好ましくは８０℃以下、より更に好ましくは７０℃以下、より更に好ましくは６０℃以下である。

なお、融点は、モノマー濃度や反応圧力を適宜調整することで制御可能で

ある。

[0034] また、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の極限粘度［η］は、好ましくは０．０１ｄＬ／ｇ以上、より好ましくは０．１０ｄＬ／ｇ以上、更に好ましくは０．３０ｄＬ／ｇ以上、より更に好ましくは０．４０ｄＬ／ｇ以上であり、そして、好ましくは２．５０ｄＬ／ｇ以下、より好ましくは２．００ｄＬ／ｇ以下、更に好ましくは１．８０ｄＬ／ｇ以下、より更に好ましくは１．７０ｄＬ／ｇ以下、より更に好ましくは１．００ｄＬ／ｇ以下である。極限粘度［η］を０．０１ｄＬ／ｇ以上とすることで、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）とポリオレフィン系樹脂（Ｂ）との混合性をより高めることができる。また、２．５０ｄＬ／ｇ以下とすることで、粘度をより低下させることができる。

[0035] なお、上記極限粘度［η］は、１３５℃のテトラリン中、ウベローデ型粘度計で還元粘度（η_{SP}／ｃ）を測定し、下記式（ハギンスの式）を用いて算出される。

η_{SP}／ｃ＝［η］＋Ｋ［η］^{2}ｃ

η_{SP}／ｃ（ｄＬ／ｇ）：還元粘度

［η］（ｄＬ／ｇ）：極限粘度

ｃ（ｇ／ｄＬ）：ポリマー粘度

Ｋ＝０．３５（ハギンス定数）

[0036] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は、上述の融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が上記範囲を満たせば、特に限定されないが、例えば、プロピレン系樹脂又はエチレン系樹脂が好ましい。プロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、プロピレン－エチレンブロック共重合体、プロピレン－ブテンブロック共重合体、プロピレン－α－オレフィンブロック共重合体、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－ブテンランダム共重合体、プロピレン－エチレン－ブテン三元ランダム共重合体、プロピレン－α－オレフィンランダム共重合体、又はプロピレン－α－オレフィングラフト共重合体等から選択されるプロピレン系重合体であることが好ましく、プロピレン単独重合体

、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－ブテンランダム共重合体、プロピレン－α－オレフィンランダム共重合体、プロピレン－エチレン－ブテン三元ランダム共重合体から選択されるプロピレン系重合体であることがより好ましい。エチレンユニットを含まないことで過酸化物、光及び熱などにより発生するラジカルによって架橋しないため、プロピレン単独重合体であることがさらに好ましい。また、エチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）等が好ましい。さらに、エチレンを主成分とする共重合体としては、例えば、エチレンとエチレン以外のα－オレフィンとのランダム共重合体、及びエチレンとエチレン以外のα－オレフィンとのブロック共重合体が好ましい。

[0037] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）がプロピレン単独重合体である場合のメソトリアッド分率［ｍｍ］は、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、更に好ましくは４０モル％以上、より更に好ましくは５０モル％以上、より更に好ましくは６０モル％以上であり、そして、好ましくは９５モル％以下、より好ましくは８０モル％以下、更に好ましくは７５モル％以下、より更に好ましくは７１モル％以下である。

メソトリアッド分率［ｍｍ］は、アイソタクティック性を表す立体規則性指標であり、メソトリアッド分率［ｍｍ］が上記範囲内であれば、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性をより高め、ブリードアウトの発生をより抑制することができる。

[0038] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）がプロピレン単独重合体である場合のメソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］は、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは１６モル％以上、更に好ましくは２５モル％以上、より更に好ましくは３５モル％以上であり、そして、好ましくは９０モル％以下、より好ましくは７０モル％以下、更に好ましくは６４モル％以下、より更に好ましくは６０モル％以下、より更に好ましくは５１モル％以下である。

ここで、メソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］は、ポリプロピレン系樹脂の立

体規則性を表す指標であり、メソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］が大きくなると、立体規則性が高くなる。

本実施形態においては、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のメソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］を上記範囲内とすることで、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性をより高め、ブリードアウトの発生をより抑制することができる。

[0039] ここで、メソトリアッド分率［ｍｍ］、メソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］、及び後述するラセミペンタッド分率［ｒｒｒｒ］は、エイ・ザンベリ（Ａ．Ｚａｍｂｅｌｌｉ）等により「Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，６，９２５（１９７３）」で提案された方法に準拠し、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のトリアッド単位でのメソ分率、並びにペンタッド単位でのメソ分率及びラセミ分率である。また、後述する［ｒｒ］及び［ｍｒ］も上記方法により算出される。

[0040] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは３．０以下、より好ましくは２．８以下、更に好ましくは２．６以下、より更に好ましくは２．５以下であり、そして、好ましくは１．５以上、より好ましくは１．６以上、更に好ましくは１．７以上、より更に好ましくは１．８以上である。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を上記範囲内とすることで、熱可塑性樹脂組成物の流動性をより高め、熱可塑性樹脂組成物のべたつきをより抑制することができる。

なお、本実施形態において、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量Ｍｗ及び数平均分子量Ｍｎより算出した値である。

[0041] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）がプロピレン単独重合体である場合、さらに下記（２）及び（３）の少なくとも１つを満たすことが好ましい。

（２）［ｒｒｒｒ］／（１００－［ｍｍｍｍ］）≦０．１

（３）０．７≦［ｍｍ］×［ｒｒ］／［ｍｒ］^{2}≦１．３

[0042] （２）［ｒｒｒｒ］／（１００－［ｍｍｍｍ］）

［ｒｒｒｒ］／（１００－［ｍｍｍｍ］）の値は、メソペンタッド分率［

ｍｍｍｍ］及びラセミペンタッド分率［ｒｒｒｒ］から求められ、ポリプロピレンの規則性分布の均一さを示す指標である。［ｒｒｒｒ］／（１００－［ｍｍｍｍ］）の値が小さければ高立体規則性ポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物の割合が低くなり、熱可塑性樹脂組成物のべたつきが抑制される。なお、上記における［ｒｒｒｒ］及び［ｍｍｍｍ］の単位は、モル％である。

ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）における［ｒｒｒｒ］／（１００－［ｍｍｍｍ］）の値は、べたつきを抑制する観点から、好ましくは０．１以下である。また、上限値としては、より好ましくは０．０７５以下、さらに好ましくは０．０５以下であり、下限値としては、より好ましくは０．０２５以上、さらに好ましくは０．０３５以上である。

[0043] （３）［ｍｍ］×［ｒｒ］／［ｍｒ］^{2}

トリアッド分率［ｍｍ］、［ｒｒ］及び［ｍｒ］から算出される［ｍｍ］×［ｒｒ］／［ｍｒ］^{2}の値は、重合体のランダム性の指標を表し、１に近いほどランダム性が高くなり、熱可塑性エラストマーの非晶領域との親和性が高くなり、混合性が向上し、組成物の流動性が向上しやすくなる。ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は、上式の値が好ましくは１．３以下、より好ましくは１．２以下である。下限値は、好ましくは０．７以上、より好ましくは０．８以上である。なお、上記における［ｍｍ］及び［ｒｒ］、［ｍｒ］の単位は、モル％である。

[0044] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が共重合体である場合は、エチレン及び炭素数４～３０のα－オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも１つの構成単位を、０モル％を超えて２０モル％以下含むことが、架橋によるブツ発生を抑制し、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性を高める観点から好ましい。このような観点から、より好ましくは０．５モル％以上、更に好ましくは１．０モル％以上であり、そして、より好ましくは１８．５モル％以下、更に好ましくは１５．０モル％以下、より更に好ましくは１０．０モル％以下である。

[0045] また、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は、炭素数が２のオレフィンを含有す

る共重合体の場合には、炭素数が２のオレフィン（すなわち、エチレンモノマー）の構成単位が、好ましくは０モル％を超え２０モル％以下、より好ましくは０モル％を超え１８モル％以下、更に好ましくは０モル％を超え１６モル％以下、より更に好ましくは０モル％を超え１４モル％以下である。また、炭素数が４以上のαオレフィンを含有する共重合体の場合には、炭素数が４以上のα－オレフィン含有量が、好ましくは０モル％を超え３０モル％以下、より好ましくは０モル％を超え２５モル％以下、更に好ましくは０モル％を超え２０モル％以下である。

[0046] 前記熱可塑性樹脂組成物中におけるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の含有量は、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、０．５質量％以上５０．０質量％以下である。０．５質量％未満では、熱可塑性樹脂組成物の流動性を低下させるおそれや、硬度が高くなり過ぎるおそれがあり、５０質量％を超えると熱可塑性樹脂組成物の弾性回復性を低下させるおそれがある。このような観点から、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の含有量は、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、好ましくは１．０質量％以上、より好ましくは２．０質量％以上、更に好ましくは５．０質量％以上であり、そして、好ましくは３０．０質量％以下、より好ましくは２５．０質量％以下、更に好ましくは２２．０質量％以下である。また、同様の観点から、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）の合計１００質量％に対して、０．５質量％以上５０．０質量％以下であり、好ましくは１．０質量％以上、より好ましくは２．０質量％以上、更に好ましくは５．０質量％以上であり、そして、好ましくは３０．０質量％以下、より好ましくは２５．０質量％以下、更に好ましくは２２．０質量％以下である。上記範囲内であれば、前記熱可塑性樹脂組成物の混練温度を下げることが可能となり、混練時における熱劣化が抑制される。

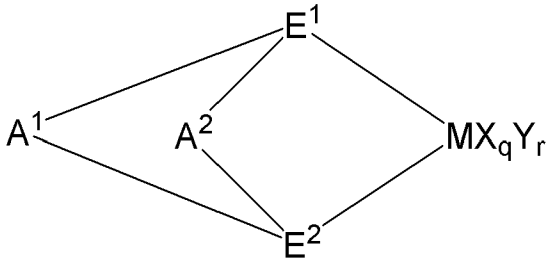
[0047] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）は、例えば、ＷＯ２００３／０８７１７２に記載されているようなメタロセン系触媒を使用して製造することができる。

特に、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物を用いたものが好ましく、なかでも、２個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られるメタロセン系触媒が好ましい。

[0048] 具体的に例示すれば、

（ｉ）一般式（Ｉ）

[化1]



(I)

〔式中、Ｍは周期律表第３～１０族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E^1及びE^2はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A^1及びA^2を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Ｘはσ結合性の配位子を示し、Ｘが複数ある場合、複数のＸは同じでも異なっていてもよく、他のＸ、E^1、E^2又はＹと架橋していてもよい。Ｙはルイス塩基を示し、Ｙが複数ある場合、複数のＹは同じでも異なっていてもよく、他のＹ，E^1、E^2又はＸと架橋していてもよく、A^1及びA^2は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－Ｓｅ－、－NR^1－、－PR^1－、－Ｐ（Ｏ）R^1－、－BR^1－又は－ＡｌR^1－を示し、R^1は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基又は炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。ｑは１～５の整数で〔（Ｍの原子価

）－２〕を示し、ｒは０～３の整数を示す。〕

で表される遷移金属化合物、並びに

（ii）（ii－１）該（ｉ）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び（ii－２）アルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種の成分

を含有する重合用触媒が挙げられる。

[0049] 上記（ｉ）成分の遷移金属化合物としては、配位子が（１，２’）（２，１’）二重架橋型の遷移金属化合物が好ましく、例えば（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライドが挙げられる。

[0050] 上記（ii－１）成分の化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ－ｎ－ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル（トリ－ｎ－ブチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル（トリ－ｎ－ブチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル（２－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ－ｎ－ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリ－ｎ－ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メ

チルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸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）硼酸トリ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）硼酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（２－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（２－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（４－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス（３，５－ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（１，１’－ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

[0051] 上記（ii－２）成分のアルミノキサンとしては、公知の鎖状アルミノキサンや環状アルミノキサンが挙げられる。

[0052] また、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、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、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアル

ミニウムセスキクロリド等の有機アルミニウム化合物を併用して、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を製造してもよい。

[0053] ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）に該当する市販のプロピレン系樹脂としては、出光興産社製「エルモーデュ」、住友化学社製「タフセレン」、三井化学社製「タフマーＸＭ」、「タフマーＰＮ」、三菱化学社製「ウィンテック」、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌ社製「Ｖｉｓｔａｍａｘｘ」、Ｄｏｗ社製「Ｖｅｒｓｉｆｙ」、Ｃｌａｒｉａｎｔ社製「Ｌｉｃｏｃｅｎｅ」、ＲＥＸｔａｃ社製「ＲＥＸｔａｃ」、Ｅｖｏｎｉｋ社製「Ｖｅｓｔｏｐｌａｓｔ」、Ｅａｓｔｍａｎ社製「Ｅａｓｔｏｆｌｅｘ」、「Ａｅｒａｆｉｎｅ」等が挙げられる。

[0054] また、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）に該当する市販のポリエチレン系樹脂としては、（株）プライムポリマー製の各種ポリエチレン樹脂「ハイゼックス」、「ネオゼックス」、「ウルトゼックス」、「モアテック」、「エボリュー」の各シリーズ（例えば、高密度ポリエチレン樹脂「ハイゼックス２２００Ｊ」）、及び東ソー（株）製の低密度ポリエチレン（例えば、「ペトロセン１９０」）、Ｄｏｗ社製「Ｅｎｇａｇｅ」、「Ａｆｆｉｎｉｔｙ」等が挙げられる。

[0055] ＜ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）＞

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、更に、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が１２０℃を超え１８０℃以下であるポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を含有することが、強度の観点から好ましい。ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）の融点（Ｔｍ－Ｄ）は、好ましくは１３０℃以上、より好ましくは１４０℃以上であり、そして、好ましくは１７０℃以下、より好ましくは１６５℃以下である。

[0056] ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）としては、プロピレン単独重合体、プロピレン－エチレンブロック共重合体、プロピレン－ブテンブロック共重合体、プ

ロピレン－α－オレフィンブロック共重合体、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－ブテンランダム共重合体、プロピレン－α－オレフィンランダム共重合体、プロピレン－α－オレフィングラフト共重合体等から選択されるプロピレン系重合体（C’）であることが好ましい。

[0057] さらに、得られる成形体の剛性の観点から、プロピレン系重合体（C’）は、重合体中に含まれるエチレン構成単位の含有量が１モル％以下であることが好ましく、エチレン構成単位を含まないプロピレン単独重合体であることがより好ましい。

なお、上記の重合体は、石油又は石炭由来のモノマーを用いた重合体でもよいし、バイオマス由来のモノマーを用いた重合体でもよい。

[0058] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物がポリプロピレン系樹脂（C）を含有する場合、その含有量は、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、好ましくは５質量％以上、より好ましくは８質量％以上、更に好ましくは１１質量％以上であり、そして、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下である。５質量％以上であれば組成物の強度向上が期待でき、３０質量％以下であれば柔軟性を損なわない。また、同様の観点から、熱可塑性エラストマー樹脂（A）、ポリオレフィン系樹脂（B）、ポリプロピレン系樹脂（C）及びオイル（D）の合計１００質量％に対して、好ましくは５質量％以上、より好ましくは８質量％以上、更に好ましくは１１質量％以上であり、そして、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下である。

[0059] ＜オイル（D）＞

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、更に、オイル（D）を含有することが成形性の観点から好ましい。オイル（D）としては、特に限定されず、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、イソパラフィン系オイル等の鉱物油、芳香族系の鉱物油系炭化水素、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリ（α－オレフィン）等の低分子量物等の合成樹脂系炭化水素、アルキルベンゼンやひまし油、あまに油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化

剤、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤などが例示できる。中でも、鉱物油系炭化水素、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルが好ましく用いられる。特にパラフィン系炭化水素の炭素数が全炭素数の５０％を占めるパラフィン系オイルが好ましい。

[0060] また、鉱物油系炭化水素の重量平均分子量は５０～２，０００、特に１００～１，５００のものが好ましく、４０℃の動粘度は３～８００ｃＳｔ、特に５～６００ｃＳｔであるのが好ましく、更に流動点は－４０～０℃、特に－３０～０℃であるのが好ましく、引火点（ＣＯＣ法）は２００～４００℃、特に２５０～３５０℃であることが好ましい。

なお、動粘度は、ＩＳＯ３１０４に準拠して測定した値であり、流動点はＪＩＳ Ｋ２２６９に準拠して測定した値であり、引火点はＪＩＳ Ｋ２２６５に準拠して測定した値である。

[0061] オイル（Ｄ）の市販品としては、出光興産（株）製の「ダイアナプロセスオイルＰＷ－３２」、「ダイアナプロセスオイルＰＷ－９０」、「ダイアナプロセスオイルＰＷ－１５０」、「ダイアナプロセスオイルＰＷ－３８０」、「ダイアナプロセスオイルＰＳ－３２」、「ダイアナプロセスオイルＰＳ－９０」、「ダイアナプロセスオイルＰＳ－４３０」；シェブロンＵＳＡ社製の「Ｋａｙｄｏｌオイル」、「ＰａｒａＬｕｘオイル」、「Ｓｙｎｆｌｕｉｄ」、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌ社製の「ＡＰ／Ｅ Ｃｏｒｅ」、「ＳｐｅｃｔｒａＳｙｎ」、三井化学（株）製の「ルーカント」、「タフセレン」及びイネオス社製の「Ｄｕｒａｓｙｎ」、「Ｉｎｄｏｐｏｌ」、ＪＸＴＧエネルギー（株）製の「テトラックス」等が挙げられる（いずれも商品名）。

[0062] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物がオイル（Ｄ）を含有する場合、その含有量は、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、更に好ましくは２５質量％以上であり、そして、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは６０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。１０質量％以上であれば成形性の改

善や、適切な硬度となることが期待でき、７０質量％以下であればオイルのブリードアウトの軽減が期待できる。また、同様の観点から、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）の合計１００質量％に対して、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、更に好ましくは２５質量％以上であり、そして、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは６０質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。

なお、前記熱可塑性樹脂組成物中に前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が含まれていれば、熱可塑性樹脂組成物の硬度が低く抑えられるため、適切な硬度とするためのオイル（Ｄ）含有量を低減することが可能である。

[0063] 熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）を合計で、熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上含む。熱可塑性樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、その他の熱可塑性樹脂や添加剤を含んでもよい。

[0064] ＜その他の熱可塑性樹脂＞

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物においては、目的に応じて、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）及び／又は前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）の一部又は全部を前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）及び前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）以外の、その他の熱可塑性樹脂に置き換えることも出来る。その他の熱可塑性樹脂の具体例としては、特に限定されず、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、エチレン－エチルアクリレート共重合体等のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルサルホン酸樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の飽和エステル系樹脂、ポリカーボネート、熱可塑性ウレタン樹脂、熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニル、

ポリフッ化ビニリデン等のフッ化ビニル系樹脂、シリコーン樹脂を例示できる。

[0065] ＜添加剤＞

前記熱可塑性樹脂組成物は、本実施形態の目的を損なわない範囲で、必要に応じてさらに任意の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、ラジカル発生剤；ポリオレフィン；スリップ剤；アンチブロッキング剤；熱安定剤；フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；結晶核剤；ブロッキング防止剤；シール性改良剤；ステアリン酸、シリコーンオイル等の離型剤；ポリエチレンワックス等の滑剤；着色剤；セラミック、カーボンブラック、アンバー、シェンナ、カオリン、ニッケルチタンイエロー、コバルトブルー、プラマスターグレー、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン、ジオキサジン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの顔料；タルク、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、ガラス粉、ガラスバルーンなどの無機中空フィラー；セラミックス粉、マイカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、ウォラストナイト、クレーなどの無機充填剤；コルク粉末、木粉、グラファイトなどの有機充填剤；発泡剤；水和化合物、赤燐、ポリりん酸アンモニウム、アンチモン、シリコーンなどの難燃剤；老化防止剤；帯電防止剤；抗菌剤；ロジン誘導体などの粘着付与剤（タッキファイヤー）；「レオストマー（登録商標）Ｂ」（商品名、リケンテクノス（株）製）などの接着性エラストマー；クマロン樹脂、クマロン－インデン樹脂、フェノールテルペン樹脂等が挙げられる。

[0066] 酸化防止剤としては、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、「アデカスタブ　１１７８」（（株）ＡＤＥＫＡ製、「アデカスタブ」は登録商標）、「スミライザー　ＴＮＰ」（住友化学（株）製、「スミライザー」は登録商標）、「イルガフォス１６８」（ＢＡＳＦ社製、「イルガフォス」は登録商標）、「Ｓａｎｄｏｓ

ｔａｂ　Ｐ－ＥＰＱ」（サンド社製、「Ｓａｎｄｏｓｔａｂ」は登録商標）等のリン系酸化防止剤、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、ｎ－オクタデシル－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、「イルガノックス　１０１０」（ＢＡＳＦ社製、「イルガノックス」は登録商標）等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）、「スミライザー　ＴＰＬ」（住友化学（株）製）、「ＤＳＴＰ「ヨシトミ」」（三菱化学（株）製、「ヨシトミ」は登録商標）、「アンチオックス　Ｌ」（日油（株）製、「アンチオックス」は登録商標）等のイオウ系酸化防止剤等を例示できる。

[0067] 前記熱可塑性樹脂組成物に添加剤を含有させる場合、その含有量は添加剤の種類に応じて適宜決定することができる。例えば、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計量１００質量部に対して、好ましくは５００質量部以下、より好ましくは２００質量部以下、更に好ましくは１００質量部以下、更に好ましくは２０質量部以下、更に好ましくは１０質量部以下、更に好ましくは５質量部以下とすることができ、また、好ましくは０．０５質量部以上、より好ましくは０．１質量部以上、更に好ましくは０．２質量部以上、更に好ましくは０．５質量部以上とすることができる。

[0068] さらに、本実施形態の熱可塑性樹脂組成物においては、架橋剤や架橋助剤などを添加して部分架橋させることも可能である。

架橋剤としては、有機パーオキサイド、イオウ、イオウ化合物、フェノール樹脂等のフェノール系加硫剤等が挙げられる。これらの中では、有機パーオキサイドが好ましい。有機パーオキサイドの具体例としては、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－３－ヘキシン；２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）－ヘキサン；ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート；ジクミルパーオキサイド；ｔ－ブチルクミルパーオキサイド；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド；１，３－ビス（ｔ－

ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン；ベンゾイルパーオキサイド；１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、ｐ－クロロベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどが挙げられる。これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）－３－ヘキシン、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレートが好ましく、中でも、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンが最も好ましい。

[0069] また、架橋助剤としては、例えば、Ｎ－メチル－Ｎ，４－ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、キノンジオキシム、ｐ，ｐ’－ジベンゾイルキノンジオキシム、ビスマレイミド、フェニレンビスマレイミド、トリメチロールプロパン－Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミド、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ビニルブチラート、ビニルステアレート、不飽和シラン化合物、硫黄などが挙げられる。このような架橋助剤を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。

これらの架橋助剤の中では、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ビスマレイミドが好ましい。これらは、取扱いが容易であり、被架橋処理物の主成分である熱可塑性エラスト

マー樹脂（Ａ）と、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

[0070] 架橋剤及び架橋助剤は、それぞれ１種を用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

架橋剤及び架橋助剤を使用する場合は、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計量１００質量部に対して、０．１～５質量部の範囲で任意に使用し、架橋度を調整することができる。

なお、架橋助剤として不飽和シラン化合物を使用した場合には、さらにシラノール縮合触媒の存在下で水分と接触させて架橋を進行させることができる。

[0071] ＜熱可塑性樹脂組成物の製造＞

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、更に必要に応じてポリプロピレン系樹脂（Ｃ）、オイル（Ｄ）、及び添加剤を加えて配合、溶融混練することにより得られる。例えば、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のペレットをドライブレンド後、押出機のホッパーに投入して溶融混練することができる。また、重合装置によってポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を製造した後、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）のペレットを添加し、重合装置に連結された押出機を用いて溶融混練してもよい。また、溶媒中にポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が存在する状態で、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を添加し、溶媒除去および乾燥工程を経てペレットあるいはベール（塊）を得てもよい。さらに、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を重合した後、溶媒脱気前にポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を溶液混合・脱溶媒して熱可塑性エラストマー（Ａ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の組成物を製造してもよい。その後、必要に応じてペレタイズを行うこともできる。ペレタイズ工程の有無に関わらず、熱可塑性エラストマー（Ａ）及びポリオレフィン

系樹脂（Ｂ）からなる前記混練後の組成物と、更にポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及び／又はオイル（Ｄ）とを混練することもできる。このような工程を採ることで、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）とオイル（Ｄ）を混練する際、予め熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）をオイル（Ｄ）に浸さなくとも、両者を容易に混練することが可能となる。混練は、通常用いられている機器、例えば、高速ミキサー、バンバリーミキサー、連続ニーダー、一軸又は二軸押出機、ロール、ブラベンダープラストグラフ等の通常の混合混練機を使用して行うことができる。押出機以外の混練機で混練後、押出機を用いてペレット化してもよい。

[0072] ＜熱可塑性樹脂組成物の物性＞

本実施形態の熱可塑性樹脂組成物の角周波数１ｒａｄ／ｓにおける粘度（η_1）は、好ましくは２５，０００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは２１，０００ｍＰａ・ｓ以下、そして、好ましくは８００ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは１，０００ｍＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは１，２００ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。また、該熱可塑性樹脂組成物の角周波数１００ｒａｄ／ｓにおける粘度（η_{100}）は、好ましくは１，５００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは１，０００ｍＰａ・ｓ以下、そして、好ましくは１００ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは１５０ｍＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは２００ｍＰａ・ｓ以上とすることができる。上記範囲内であれば、十分な成形性が確保される。

なお、所定の各速度における熱可塑性樹脂組成物の粘度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0073] また、前記熱可塑性樹脂組成物は、角周波数１ｒａｄ／ｓの粘度（η_1）と角周波数１００ｒａｄ／ｓの粘度（η_{100}）との粘度比（η_1/η_{100}）を好ましくは３．０以上、より好ましくは５．０以上、更に好ましくは７．０以上とすることができ、そして、好ましくは６０以下、より好ましくは５０以下、更に好ましくは４０以下、更に好ましくは１５以下とすることができる。粘度比（η_1/η_{100}）を３．０以上とすることでせん断により粘度が下がり、射

出時の流動性が改善され、６０以下とすることで射出ムラが抑制され、射出不良を減らすことができる。

[0074] 前記熱可塑性樹脂組成物のメルトフローレート（ＭＦＲ）は、流動性の観点から、好ましくは２．０ｇ／１０ｍｉｎ以上、より好ましくは２．５ｇ／１０ｍｉｎ以上、更に好ましくは３．０ｇ／１０ｍｉｎ以上であり、そして、好ましくは２０．０ｇ／１０ｍｉｎ以下、より好ましくは１５．０ｇ／１０ｍｉｎ以下、更に好ましくは１０．０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。ＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ７２１０で規定された測定方法により測定され、温度２３０℃、荷重２１．１８Ｎの条件で測定される。

[0075] 前記熱可塑性樹脂組成物の引張弾性率は、好ましくは０．５ＭＰａ・ｓ以上、より好ましくは１．０ＭＰａ・ｓ以上、更に好ましくは５．０ＭＰａ・ｓ以上であり、そして、好ましくは２００ＭＰａ・ｓ以下、より好ましくは１００ＭＰａ・ｓ以下、更に好ましくは８０ＭＰａ・ｓ以下である。

なお、引張弾性率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0076] ＜成形体＞

本発明の成形体は、上記樹脂組成物からなる成形体である。

上記樹脂組成物は、公知の成形方法、例えば射出成形、押出し成形、ブロー成形、インフレーション成形、圧縮成形、真空成形等の方法により、所望形状の成形体を得ることができる。

実施例

[0077] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0078] 〔製造例１：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）の製造〕

撹拌機付き、内容積２００Ｌのステンレス製反応器に、ｎ－ヘプタンを２６Ｌ／ｈ、トリイソブチルアルミニウムを７．７ｍｍｏｌ／ｈ、さらに、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、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド及びトリイソブ

チルアルミニウムを質量比１：２４００：１０８００でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で１０μｍｏｌ／ｈで連続供給した。反応器内の全圧を１．０ＭＰａ・Ｇに保つようプロピレンと水素を連続供給し、重合温度を調整した。得られた重合溶液に、酸化防止剤（商品名：スミライザーＧＰ、住友化学（株）製）を１０００質量ｐｐｍになるように添加し、溶媒を除去することによりポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）を得た。

[0079] 〔製造例２：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）の製造〕

撹拌機付きの内容積２００Ｌのステンレス製反応器に、ｎ－ヘプタンを２０Ｌ／ｈ、トリイソブチルアルミニウムを１５ｍｍｏｌ／ｈ、さらに、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、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド及びトリイソブチルアルミニウムを質量比１：２：２０でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で６μｍｏｌ／ｈで連続供給した。

重合温度を５８℃に設定し、反応器の気相部の水素分圧が５０ｋＰａ、反応器内の全圧が１．０ＭＰａＧに保たれるように、プロピレンと水素を連続供給し、重合反応を行った。

得られた重合溶液に、安定剤として「イルガノックス１０１０」（ＢＡＳＦジャパン（株）製）をその含有割合が５００質量ｐｐｍになるように添加し、次いで溶媒であるｎ－ヘプタンを除去することにより、ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）を得た。

[0080] 〔製造例３：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－３）の製造〕

撹拌機付きの内容積２００Ｌのステンレス製反応器に、ｎ－ヘプタンを２０Ｌ／ｈｒ、トリイソブチルアルミニウムを１５ｍｍｏｌ／ｈｒ、さらに、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、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド及びトリイソブ

チルアルミニウムを質量比１：２：２０でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で６μｍｏｌ／ｈｒで連続供給した。

重合温度７５℃で気相部水素濃度を２４ｍｏｌ％、反応器内の全圧を１．０ＭＰａ・Ｇに保つようプロピレンと水素とを連続供給した。得られた重合溶液に、酸化防止剤をその含有割合が１０００質量ｐｐｍになるように添加し、次いで溶媒であるｎ－ヘプタンを除去することにより、プロピレン系重合体（Ｂ－３）を得た。

[0081] 〔製造例４：ポリプロピレン系樹脂（Ｂ－４）の製造〕

撹拌機付きの内容積２０Ｌのステンレス製反応器に、ｎ－ヘプタンを２０Ｌ／ｈｒ、トリイソブチルアルミニウムを１５ｍｍｏｌ／ｈｒ、さらに、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、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド及びトリイソブチルアルミニウムを質量比１：２：２０でプロピレンと事前に接触させて得られた触媒成分を、ジルコニウム換算で６μｍｏｌ／ｈｒで連続供給した。

重合温度７０℃で気相部水素濃度を１５ｍｏｌ％、反応器内の全圧を１．０ＭＰａ・Ｇに保つようプロピレンと水素とを連続供給した。得られた重合溶液に、酸化防止剤をその含有割合が１０００質量ｐｐｍになるように添加し、次いで溶媒であるｎ－ヘプタンを除去することにより、プロピレン系重合体（Ｂ－４）を得た。

[0082] 〔製造例５：非晶質プロピレン単独重合体（Ｄ）の製造〕

加熱乾燥した１Ｌのオートクレーブに、ヘプタン（４００ｍＬ）、トリイソブチルアルミニウム（２Ｍ、０．２ｍＬ、０．４ｍｍｏｌ）、（１，１’－エチレン）（２，２’－テトラメチルジシリレン）ビスインデニルジルコニウムジクロライド（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．２０ｍＬ、２．０μｍｏｌ）、東ソーファインケム社製ＭＡＯ（２０００μｍｏｌ）を加え、更に水素０．１ＭＰａ導入した。撹拌しながらプロピレンを張り込み、全圧０．７ＭＰａまで昇圧し、温度５０℃で６０分重合した。重合反応終了後、プロピレ

ン、水素を脱圧し、重合液を加熱、減圧下にて乾燥することにより、非晶質プロピレン単独重合体（Ｄ）１０５ｇを得た。

[0083] 前記製造例１～４で得られたポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）～（Ｂ－４）について、以下の測定を行った。測定結果を表１に示す。

[0084] 〔ＤＳＣ測定〕

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、「ＤＳＣ－７」）を用い、試料１０ｍｇを窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）として求めた。また、得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップから融点（Ｔｍ－Ｄ）を求めた。

なお、融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）は、熱量変化の無い低温側の点と熱量変化の無い高温側の点とを結んだ線をベースラインとして、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、「ＤＳＣ－７」）を用いた、ＤＳＣ測定により得られた融解吸熱カーブのピークを含むライン部分と当該ベースラインとで囲まれる面積を求めることで算出される。

[0085] 〔重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）測定〕

ゲルパーミエイションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）法により、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）を測定し、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を求めた。測定には、下記の装置および条件を使用し、ポリスチレン換算の重量平均分子量および数平均分子量を得た。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、これらの重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）より算出した値である。

＜ＧＰＣ測定装置＞

カラム　　：東ソー（株）製「ＴＯＳＯ　ＧＭＨＨＲ－Ｈ（Ｓ）ＨＴ」

検出器　　：液体クロマトグラム用ＲＩ検出　ウォーターズ・コーポレーション製「ＷＡＴＥＲＳ　１５０Ｃ」

＜測定条件＞

溶媒　　：１，２，４－トリクロロベンゼン

測定温度　　：１４５℃

流速　　：１．０ｍＬ／分

試料濃度　　：２．２ｍｇ／ｍＬ

注入量　　：１６０μＬ

検量線　　：Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｃａｌｉｂｒａｔｉｏｎ

解析プログラム：ＨＴ－ＧＰＣ（Ｖｅｒ．１．０）

[0086] 〔ＮＭＲ測定〕

以下に示す装置および条件で、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定を行った。なお、ピークの帰属は、エイ・ザンベリ（Ａ．Ｚａｍｂｅｌｌｉ）等により「Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，８，６８７（１９７５）」で提案された方法に従った。

装置：日本電子（株）製、「ＪＮＭ－ＥＸ４００型^{13}Ｃ－ＮＭＲ装置」

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：２２０ｍｇ／ｍＬ

溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼンと重ベンゼンの９０：１０（容量比）混合溶媒

温度：１３０℃

パルス幅：４５°

パルス繰り返し時間：４秒

積算：１００００回

[0087] ＜計算式＞

Ｍ＝ｍ／Ｓ×１００

Ｒ＝γ／Ｓ×１００

Ｓ＝Ｐββ＋Ｐαβ＋Ｐαγ

Ｓ：全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

Ｐββ：１９．８～２２．５ｐｐｍ

Ｐαβ：１８．０～１７．５ｐｐｍ

Ｐαγ：１７．５～１７．１ｐｐｍ

γ：ラセミペンタッド連鎖：２０．７～２０．３ｐｐｍ

ｍ：メソペンタッド連鎖：２１．７～２２．５ｐｐｍ

[0088] メソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］、ラセミペンタッド分率［ｒｒｒｒ］およびラセミメソラセミメソペンタッド分率［ｒｍｒｍ］は、エイ・ザンベリ（Ａ．Ｚａｍｂｅｌｌｉ）等により「Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，６，９２５（１９７３）」で提案された方法に準拠して求めたものであり、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率、およびラセミメソラセミメソ分率である。メソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］が大きくなると、立体規則性が高くなる。また、トリアッド分率［ｍｍ］、［ｒｒ］および［ｍｒ］も上記方法により算出した。

[0089] 〔メルトフローレート（ＭＦＲ）測定〕

ＪＩＳ Ｋ７２１０に準拠し、温度２３０℃、荷重２．１６ｋｇの条件で測定した。

[0090] 〔結晶化度の測定〕

ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の結晶化度については、以下の方法で求めた。

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製「ＤＳＣ－７」）を用い、試料１０ｍｇを窒素雰囲気下２２０℃で５分間保持し、１０℃／分で－４０℃まで降温させた。－４０℃で５分間保持し、１０℃／分で２２０℃まで昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの面積から融解熱容量ΔＨを求め、下記式から結晶化度（％）を算出した。

結晶化度（％）＝ΔＨ／ΔＨm^0×１００

式中、ΔＨm^0は完全結晶の融解熱容量を表し、ポリプロピレン系樹脂では２０９Ｊ／

ｇである。

[0091] 〔極限粘度［η］〕

粘度計（（株）離合社製、商品名：「ＶＭＲ－０５３Ｕ－ＰＣ・Ｆ０１」）、ウベローデ型粘度管（測時球容積：２～３ｍＬ、毛細管直径：０．４４～０．４８ｍｍ）、溶媒としてテトラリンを用いて、０．０２～０．１６ｇ／ｄＬの溶液を１３５℃にて測定した。

[0092] [表1]

表１

ポリプロピレン系樹脂		(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)
融点 (Tm-D)	℃	80	73.8	71	77
融解吸熱量 (ΔH-D)	J/g	40	39.3	36	38
[mm]	モル%	63.5	70.8	67.8	64.6
[mmmm]	モル%	49.7	50.4	45.9	49.6
[rrrr] / (100-[mmmm])	—	0.05	0.028	0.039	0.038
[rmrm]	モル%	2.4	2.5	2.9	2.9
[mm]×[rr] / [mr] ^{2}	—	1.5	1.6	1.4	1.6
[η]	dL/g	1.2	1.7	0.54	0.78
重量平均分子量 (Mw)	—	130,000	255,200	45,000	75,000
分子量分布 (Mw / Mn)	—	2.0	2.2	2	2
MFR	g/10min	50	7	—	—
結晶化度	%	19	18.8	—	—

[0093] 〔参考例１，２、実施例１～３、及び比較例１～３〕

表２に記載の種類及び配合量の各成分を、ラボプラストミルを用いて２３０℃で３分間溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を２００℃で４分間プレス機を用いて成形し、厚み１ｍｍのプレスシートを得た。

なお、表２中、空欄は配合なしを表す。

[0094] 〔実施例４、５及び比較例４～６〕

表３に記載の種類及び配合量の各成分を、ラボプラストミルを用いて２３０℃で３分間溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を２００℃で４分間プレス機を用いて成形し、厚み１ｍｍのプレスシートを得た。

[0095] 〔実施例６～８及び比較例７〕

表４に記載の種類及び配合量の各成分のうち、架橋剤及び架橋助剤以外の成分を、ラボプラストミルを用いて２００℃で１０分間溶融混練し、その後

、架橋剤及び架橋助剤を加えて更に１０分間溶融混練して、熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を２００℃で４分間プレス機を用いて成形し、厚み１ｍｍのプレスシートを得た。なお、表４中、空欄は配合なしを表す。また、酸化防止剤、架橋剤及び架橋助剤の含有量は、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計量１００質量部に対する含有量である。

[0096] 〔実施例９～２１及び比較例８〕

表５に記載の種類及び配合量の各成分のうち、架橋剤及び着色剤以外の成分を、ラボプラストミルを用いて２００℃で１０分間溶融混練し、その後、架橋剤及び着色剤を加えて更に１０分間溶融混練して、熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を２００℃で４分間プレス機を用いて成形し、厚み１ｍｍのプレスシートを得た。なお、表５中、空欄は配合なしを表す。また、架橋剤及び着色剤の含有量は、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計量１００質量部に対する含有量である。

[0097] 〔実施例２２～２５及び比較例９～１０〕

表６に記載の種類及び配合量の各成分を、ラボプラストミルを用いて２３０℃で３分間溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を２００℃で４分間プレス機を用いて成形し、厚み１ｍｍのプレスシートを得た。なお、表６中、空欄は配合なしを表す。

[0098] 〔実施例２６～３４及び比較例１１〕

表７に記載の種類及び配合量の各成分のうち、架橋剤及び着色剤以外の成分を、ラボプラストミルを用いて２００℃で１０分間溶融混練し、その後、架橋剤及び着色剤を加えて更に１０分間溶融混練して、熱可塑性樹脂組成物を調製した。得られた熱可塑性樹脂組成物を２００℃で４分間プレス機を用いて成形し、厚み１ｍｍのプレスシートを得た。なお、表７中、空欄は配合なしを表す。

[0099] 実施例、参考例、及び比較例で使用した原料は以下の通りである。

＜熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）＞

・（Ａ－１）Ｋｒａｔｏｎ（登録商標）　Ｄ１１０２ＪＳ：スチレン－ブタ

ジエン共重合体、クレイトンポリマージャパン（株）製、スチレン含有量２９重量%、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）２ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ａ－２）Ｋｒａｔｏｎ（登録商標）　Ｇ１６５１：スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体、クレイトンポリマージャパン（株）製、スチレン含有量３３重量%、溶液粘度：１．５Ｐａ・ｓ（Ｂ型粘度計、１０ｗｔ%トルエン溶液、２５℃）

・（Ａ－３）Ｎｏｒｄｅｌ（登録商標）　ＩＰ　４７６０Ｐ：エチレン－プロピレン－エチリデンノルボルネン共重合体、ダウ・ケミカル社製、エチレン単位含有量：６７重量%、エチリデンノルボルネン単位含有量：４．９重量%、ムーニー粘度（ＭＬ（１＋４）、１２５℃）：６０

・（Ａ－４）エスプレン（登録商標）　５１２Ｆ：住友化学（株）製、エチレン単位含有量：６５重量%、ジエン単位含有量：４．０重量%、ムーニー粘度（ＭＬ（１＋４）、１２５℃）：６６

・（Ａ－５）Ｓａｎｔｏｐｒｅｎｅ　１０１－５５：動的架橋型熱可塑性エラストマー、エクソンモービル社製、ショアＡ硬度：９４

・（Ａ－６）Ｓａｎｔｏｐｒｅｎｅ　１０１－８７：動的架橋型熱可塑性エラストマー、エクソンモービル社製、ショアＡ硬度：６０

[0100] ＜ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）＞

・（Ｂ－１）製造例１で製造したポリプロピレン系樹脂（Ｂ－１）

・（Ｂ－２）製造例２で製造したポリプロピレン系樹脂（Ｂ－２）

・（Ｂ－３）製造例３で製造したポリプロピレン系樹脂（Ｂ－３）

・（Ｂ－４）製造例４で製造したポリプロピレン系樹脂（Ｂ－４）

・（Ｂ－５）Ｖｉｓｔａｍａｘｘ　６２０２：プロピレン－エチレン共重合体、エクソンモービル社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１０５℃、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）：２０ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ｂ－６）Ｖｉｓｔａｍａｘｘ　３９８０：プロピレン－エチレン共重合体、エクソンモービル社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：８０℃、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）：７ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ｂ－７）Ｖｉｓｔａｍａｘｘ　８３８０：プロピレン－エチレン共重合体、エクソンモービル社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１０５℃

・（Ｂ－８）Ｅｎｇａｇｅ　８２００：エチレン－オクテン共重合体、ダウ社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：６０℃、ＭＦＲ（１９０℃、２．１６ｋｇ）：５ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ｂ－９）Ｖｅｓｔｏｐｌａｓｔ　７０８：プロピレン－ブテン－エチレン共重合体、エボニック社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１０５℃

・（Ｂ－１０）Ｖｉｓｔａｍａｘｘ　８７８０：プロピレン－エチレン共重合体、エクソンモービル社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１０５℃

・（Ｂ－１１）Ａｆｆｉｎｉｔｙ　ＧＡ　１９５０：エチレン－オクテン共重合体、ダウ社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：６０℃

・（Ｂ－１２）Ｌｉｃｏｃｅｎｅ　１６０２：プロピレン－エチレン共重合体、クラリアント社製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：７０℃

[0101] ＜ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）＞

・（Ｃ－１）ノバテックＰＰ　ＦＹ６：ホモポリプロピレン、（株）日本ポリプロ製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１６４℃

・（Ｃ－２）Ｊ－２０００ＧＰ：ホモポリプロピレン、（株）プライムポリマー製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１６５℃、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）：２０ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ｃ－３）ノバテックＰＰ　ＭＡ３：ホモポリプロピレン、（株）日本ポリプロ製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１６５℃、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）：１１ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ｃ－４）プライムポリプロ　Ｊ１０８Ｍ：ホモポリプロピレン、（株）プライムポリマー製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１６２℃、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）：４５ｇ／１０ｍｉｎ

・（Ｃ－５）プライムポリプロ　Ｅ－１００ＧＶ：ホモポリプロピレン、（株）プライムポリマー製、融点（Ｔｍ－Ｄ）：１６６℃、ＭＦＲ（２３０℃、２．１６ｋｇ）：０．５ｇ／１０ｍｉｎ

[0102] ＜オイル（Ｄ）＞

・（Ｄ－１）ＰＷ－９０：オイル、出光興産（株）製、商品名、４０℃における動粘度９０ｃＳｔ、流動点－１７．５℃、引火点２６６℃

・（Ｄ－２）製造例５で製造した非晶質プロピレン単独重合体（Ｄ）

・（Ｄ－３）ポリブテン　ＬＶ－１００：ポリブテン（ＰＢ）、ＪＸエネルギー（株）製、商品名

・（Ｄ－４）ＰＷ－３２：オイル、出光興産（株）製、商品名、４０℃における動粘度３０．６ｍｍ^2／ｓ、流動点－１７．５℃、引火点２２２℃

[0103] ＜酸化防止剤＞

・Ｉｒｇａｎｏｘ　１０１０、ＢＡＳＦ社製

＜架橋剤＞

・パーヘキサ２５Ｂ、日油（株）製

・パークミルＤ、日油（株）製

＜架橋助剤＞

・トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、和光純薬工業（株）製

＜着色剤＞

・シースト３：カーボンブラック、東海カーボン（株）製

[0104] ［測定方法］

以下に示す測定条件により、表２～４の各実施例、参考例、比較例で得られた熱可塑性樹脂組成物、及びプレスシートの特性の測定、並びに評価を行った。なお、結果を表２～４に示す。

[0105] （１）粘度

プレス成形により、直径２５ｍｍ、厚さ１ｍｍの円盤状の試験片を作製した。アントンパール社製のレオメーターＭＣＲ３０１を用い、上記試験片１枚をギャップ間距離１．０ｍｍ、歪み５％、温度２３０℃でせん断速度を６００ｓ$^{-1}$から１ｓ$^{-1}$までの条件で動的粘弾性を測定した。測定結果から、せん断速度が１ｓ$^{-1}$と１００ｓ$^{-1}$の時の粘度を求め、粘度比（η_1／η_{100}）を算出した。なお、実施例４～８及び比較例４～７では、測定温度を２２０℃に変更

して動的粘弾性を測定した。

[0106] （２）角周波数１００ｒａｄ／ｓの粘度低下率：（R_{100}）

熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の角周波数１００ｒａｄ／ｓにおける粘度をａ（ｍＰａ・ｓ）、熱可塑性樹脂組成物の角周波数１００ｒａｄ／ｓにおける粘度をｂ（ｍＰａ・ｓ）とし、粘度低下率（R_{100}）を下記式（１）により算出した。

R_{100}＝（ｂ－ａ）／ａ×１００（％）　　（１）

[0107] （３）混合率１％あたりの角周波数１００ｒａｄ／ｓの粘度低下率：（$R_{100-1\%}$）

ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の添加量および熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の添加量の和に対するポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の添加量比率をｃ（質量％）とし、粘度低下率（$R_{100-1\%}$）を下記式（２）により算出した。

$R_{100-1\%}$＝R_{100}／ｃ（％）　　（２）

[0108] （４）角周波数１ｒａｄ／ｓの粘度低下率

粘度低下率（R_{100}）の算出において、角周波数１００ｒａｄ／ｓにおける粘度の代わりに１ｒａｄ／ｓにおける粘度を用いた以外はR_{100}の算出と同様に実施した。

[0109] （５）混合率１％あたりの角周波数１ｒａｄ／ｓの粘度低下率

$R_{100-1\%}$の算出において、角周波数１００ｒａｄ／ｓにおける粘度の代わりに１ｒａｄ／ｓにおける粘度を用いた以外は$R_{100-1\%}$の算出と同様に実施した。

[0110] （６）メルトフローレート（ＭＦＲ）の測定

ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠し、温度２３０℃、荷重２．１６ｋｇの条件で測定した。

[0111] （７）ブリードアウト

熱可塑性樹脂組成物を直径３５ｍｍ、高さ２０ｍｍのシリコーン製の型に入れ、真空乾燥機中（１８０℃）で溶解後、冷却することにより試験サンプルを得た。このサンプルをろ紙の上に置き、６５℃の恒温槽中で７日間放置

後、しみ出し成分がろ紙に吸収された程度でブリードアウト性を以下の基準により評価した。

Ａ：染み出しが全く見られなかった

Ｂ：サンプル形状（直径３５ｍｍの円）の１％以上５０％未満の面積に染み出しがあった

Ｃ：サンプル形状（直径３５ｍｍの円）の５０％以上１００％以下の面積に染み出しがあった

[0112] 〔プレスシート作製〕

得られた熱可塑性樹脂組成物を、下記の条件でプレス成形して１ｍｍ厚みのシート状の試験片（プレスシート）を作製した。作製した熱可塑性樹脂組成物のプレスシートを、室温で１日間保管して、状態調節した。

プレス成形条件：成形温度２００℃、予熱時間１０分、加圧時間５分、冷却時間５分（水冷）

[0113] （８）引張弾性率

ＪＩＳ　Ｋ　７１１３に準拠して、下記条件にて引張弾性率を測定した。

・試験片（２号ダンベル）厚み：１ｍｍ

・クロスヘッド速度：１００ｍｍ／分

・ロードセル：１００Ｎ

・測定温度：２３℃

[0114] （９）引張破断強度

上記（８）引張弾性率測定において、サンプルが破断したときの応力をサンプル断面積で除することにより、算出した。

[0115] （１０）オイルブリード性＜１＞

実施例４、５及び比較例４～６において、作製したプレスシートから、採取した縦２０ｍｍ×横２０ｍｍ×幅１ｍｍのシートを薬包紙で挟みサンプルとした。１ｋｇの鉄製の重りを用いて、サンプルに荷重をかけ、室温（２５℃）下、５日間放置した。取り外した薬包紙に付着したブリードアウトしたオイルの面積のサンプル面積（縦２０ｍｍ×横２０ｍｍ）に対する割合を求

め、下記基準にてブリードアウト量を評価した。なお、数値が大きい程、ブリードアウトが少ないことを表す。

［評価基準］

１：９０％以上

２：６０％以上９０％未満

３：４０％以上６０％未満

４：１０％以上４０％未満

５：１０％未満

[0116] （１１）オイルブリード性＜２＞

実施例６～８及び比較例７において、熱プレス成形により、３０ｍｍ×３０ｍｍ×１ｍｍのサンプルを作製した。予め重量を測定しておいた油取り紙（６５ｍｍ×９７ｍｍ）で、サンプルを挟んだ後、油取り紙で挟んだサンプルの上下をアルミニウム板（４５ｍｍ×４５ｍｍ）でさらに挟んだ。これをバットに置き、その上に１ｋｇの分銅を置いて、予め６０℃に設定した恒温槽に設置した。２４時間後に恒温槽からサンプルを取り出し、室温で２４時間放置後、油取り紙の重量を測定し、増加した重量をブリードした油の重量とした。

[0117] （１２）破断伸び

上記（８）引張弾性率測定において、サンプルが破断したときの伸度を破断伸びとした。

[0118] （１３）ショアＡ硬度

ＪＩＳ　Ｋ６２５３（タイプＡ）に準拠して測定した。

[0119]

[表2]

表２

				参考例		実施例			比較例		
				1	2	1	2	3	1	2	3
熱可塑性ｴﾗｽﾄﾏｰ樹脂（A）	A-1	Kraton*1 D1102JS	質量%	100		90	80	80	90	90	90
ポリオレフィン系樹脂（B）	B-1	ポリプロピレン系樹脂(B-1)	質量%		100	10	20				
	B-2	ポリプロピレン系樹脂(B-2)	質量%					20			
オイル（D）	D-1	PW-90	質量%						10		
	D-2	非晶質ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ単独重合体(D)	質量%							10	
	D-3	ﾎﾟﾘﾌﾞﾃﾝ LV-100	質量%								10
230℃における角周波数100rad/sの粘度（η_{100}）			mPa･s	1745	105	1496	1182	1419	281	795	361
230℃における角周波数1rad/sの粘度（η_1）			mPa･s	28150	124	15900	11700	14980	3520	8630	4350
粘度比（η_1/η_{100}）				16.1	1.2	10.6	9.9	10.6	12.5	10.9	12.0
角周波数100rad/sの粘度低下率			%	—	—	14.3	32.3	18.7	83.9	54.4	79.3
混合率1%あたりの角周波数100rad/sの粘度低下率			%	—	—	1.4	1.6	0.9	8.4	5.4	7.9
角周波数1rad/sの粘度低下率			%	—	—	43.5	58.4	46.8	87.5	69.3	84.5
混合率1%あたりの角周波数1rad/sの粘度低下率			%	—	—	1.4	1.6	0.9	8.4	5.4	7.9
MFR（230℃、2.16kg）			g/10min	1.8	50	2.5	3.2	2.6	16.5	5.3	11.2
ブリードアウト			—	-	-	A	A	A	C	B	B
引張弾性率			MPa	4	105	39	55	60	3	3	3

＊１：登録商標

[0120] 表２の結果より、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む熱可塑性樹脂組成物を用いた実施例１～３では、いずれも引張弾性率を低下させることなく、粘度比（η_1/η_{100}）を５．０以上１５．０以下の範囲内とすることができ、ブリードアウトの発生もみられなかった。

[0121] [表3]

表３

				実施例		比較例		
				4	5	4	5	6
熱可塑性ｴﾗｽﾄﾏｰ樹脂（A）	A-2	Kraton*1 G1651	質量部	30	30	30	30	30
			質量%	31.6	27.3	27.3	23.1	42.9
ポリオレフィン系樹脂（B）	B-3	ポリプロピレン系樹脂(B-3)	質量部	5	30	0	0	0
			質量%	5.3	27.3	0	0	0
ポリプロピレン系樹脂（C）	C-1	FY6	質量部	15	20	20	20	20
			質量%	15.8	18.2	18.2	15.4	28.6
オイル(D)	D-1	PW-90	質量部	45	30	60	80	20
			質量%	47.4	27.3	54.5	61.5	28.6
220℃における角周波数100rad/sの粘度（η_{100}）			mPa･s	510	193	505	359	1,100
220℃における角周波数1rad/sの粘度（η_1）			mPa･s	21,700	1,370	20,700	11,400	16,800
粘度比（η_1/η_{100}）			—	42.5	7.1	41.0	31.8	15.3
オイルブリード性 <1>			—	4	5	2	1	5
引張弾性率			MPa	17	41	11	5	216
引張破断強度			MPa	13.2	17.1	9.4	6.3	33.5
破断伸び			%	806	694	752	703	677
ショアA硬度			–	64.2	79.3	53.0	40.1	90.0

＊１：登録商標

[0122] 表３の結果より、オイルのブリードアウト量は、コンパウンド中のオイル量に依存することが分かる。また、破断強度及び伸度は、（Ａ）成分の含有量と（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分の合計含有量とが逆転しない場合にはオイル

の量に依存する。オイルの量によって破断強度及び伸度が変化するのは、オイルを添加すると（Ａ）成分が膨潤して脆くなるためであると考えられる。一方、（Ｃ）成分の粘度低下および弾性率の低下には寄与するが、（Ａ）成分を膨潤させる効果は無く、（Ａ）成分の物性を低下はさせない。これは、（Ｂ）成分は（Ｃ）成分に対して選択的に相溶するためであると考えられる。（Ｂ）成分の添加によって粘度は下がるので、その分、オイルの量を減らすことが可能となる。結果として、オイルを減らして（Ｂ）成分を添加することで、破断強度等の物性に悪影響を及ぼさず、オイルのブリードアウトを抑制することが可能となっている。

[0123] [表4]

表４

				実施例			比較例
				6	7	8	7
熱可塑性ｴﾗｽﾄﾏｰ樹脂（Ａ）	A-3	Nordel IP 4760P	質量%	40	40	50	40
ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）	B-3	ポリプロピレン系樹脂(B-3)	質量%	20	10	12.5	
ポリプロピレン系樹脂（C）	C-2	J-2000GP	質量%	20	10	12.5	20
オイル(D)	D-1	PW-90	質量%	20	40	25	40
酸化防止剤		Irganox1010	wtppm	1000	1000	1000	1000
架橋剤		パーヘキサ25B	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2
架橋助剤		トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2
220℃における角周波数100rad/sの粘度（η_{100}）			mPa･s	385	388	719	505
220℃における角周波数1rad/sの粘度（η_1）			mPa･s	11,010	8,565	21,330	10,620
粘度比（η_1/η_{100}）			—	28.6	22.1	29.7	21.0
オイルブリード性 <2>			g/m^2	0.39	0.67	0.50	0.72
引張弾性率			MPa	53	9	19	12
引張破断強度			MPa	5.3	1.7	3.8	2.6
破断伸び			%	269	386	381	328
ショアA硬度			–	80.1	45.7	61.7	53.6

[0124] 表４の結果より、酸化防止剤等の添加剤を含有する場合であっても、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、粘度が低く、成形性に優れるとともに、熱可塑性樹脂組成物におけるブリードアウトを抑制できることがわかる。

[0125] なお、上述した以外の材料物性について、表５～７に示す。

［測定方法］

以下に示す測定条件により、表５～７の実施例、比較例で得られた熱可塑

性樹脂組成物およびそれからなる試験片の特性の測定、並びに評価を行った。結果を表５～７に示す。

[0126] 〔試験片作製〕

得られた熱可塑性樹脂組成物を、下記の条件でプレス成形して２ｍｍ厚みのプレスシート状および１５ｍｍ厚みのブロック状の試験片を作製した。作製した熱可塑性樹脂組成物の試験片を、室温で１日間保管して、状態調節した。

プレス成形条件：成形温度１７５℃、予熱時間５分（シート）、１０分（ブロック）、加圧時間３分、冷却時間１０分（水冷）

[0127] （１）ショアＡ硬度

ＪＩＳ　Ｋ６２５３－３：２０１２「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－硬さの求め方－第３部：デュロメータ硬さ」

試験片作製方法：プレス成形によりシート作製後、打抜き加工

試験片形状：２ｍｍのシートを３枚積層

測定温度：２３℃

試験装置：高分子計器株式会社製アスカーゴム硬度計(デュロメータ)Ａ型

[0128] （２）引張破断強度

ＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１０「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－引張特性の求め方」

試験片作製方法：プレス成形によりシート作製後、打抜き加工

試験片形状：ダンベル状３号形

測定温度：２３℃

試験速度：５００ｍｍ／ｍｉｎ

使用試験機：株式会社島津製作所製　精密万能試験機オートグラフＥＺ－ＬＸ　１ｋＮ

試験機容量：ロードセル式１ｋＮ

[0129] （３）Ｍ１００

上記（２）引張破断強度の測定において１００％伸長時の引張応力をＭ１

００とした。

[0130] （４）引裂強度

ＪＩＳ　Ｋ６２５２：２００７「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－引裂強さの求め方」

試験片作製方法：プレス成形によりシート作製後、打抜き加工

試験片形状：切込みなしアングル形

試験温度：２３℃

試験速度：５００ｍｍ／ｍｉｎ

使用試験機：株式会社島津製作所製　精密万能試験機オートグラフＥＺ－ＬＸ　１ｋＮ

試験機容量：ロードセル式１ｋＮ

[0131] （５）圧縮永久歪み

ＪＩＳ　Ｋ６２６２：２０１３「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－常温，高温及び低温における圧縮永久ひずみの求め方」

試験片作製方法：プレス成形したブロック状試験片より切削加工

試験片形状：大形試験片

処理温度：１００±１℃

処理時間：２２時間

圧縮率：２５％

使用試験機：上島製作所製ギヤー老化試験機ＡＧ－１１１０

[0132] （６）反発弾性率

ＪＩＳ　Ｋ６２５５：１９９６「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの反発弾性試験方法」

試験片作製方法：プレス成形したブロック状試験片より切削加工

試験片形状：大形試験片

試験方法：リュプケ式

試験温度：２３℃

保持力：２９～３９Ｎ

試験装置：高分子計器株式会社製リュプケ式反発弾性試験機

[0133] （７）メルトフローレート（ＭＦＲ）の測定

ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠し、温度２３０℃、荷重２．１６ｋｇの条件で測定した。

[0134] （８）内部ヘイズの測定

ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準じてヘイズメーター（型番：「ＮＤＨ２０００」、日本電色工業株式会社製）を用いて測定した。

[0135] [表5]

表５

				比較例	実施例												
				8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
熱可塑性エラストマー樹脂（A）	A-4	エスプレン512F	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			質量%	40	50	44.5	38.1	40	50	50	57.2	50	50	50	50	50	50
ポリオレフィン系樹脂（B）	B-3	ポリプロピレン系樹脂(B-3)	質量部		25	50	12.5	25			12.5						25
			質量%		12.5	22.2	4.8	10			7.1						12.5
	B-1	ポリプロピレン系樹脂(B-1)	質量部						25								
			質量%						12.5								
	B-4	ポリプロピレン系樹脂(B-4)	質量部							25							
			質量%							12.5							
	B-5	Vistamaxx 6202	質量部									25					
			質量%									12.5					
	B-6	Vistamaxx 3980	質量部										25				
			質量%										12.5				
	B-7	Vistamaxx 8380	質量部											25			
			質量%											12.5			
	B-8	Engage 8200	質量部												25		
			質量%												12.5		
	B-9	Vestoplast 708	質量部													25	
			質量%													12.5	
ポリプロピレン系樹脂（C）	C-3	ノバテックPP MA3	質量部	50	25		50	25	25		12.5	25	25	25	25	25	25
			質量%	20	12.5		19.0	10	12.5		7.1	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	C-4	プライムポリプロ J108M	質量部			25											
			質量%			11.1											
	C-5	プライムポリプロ E-100GV	質量部							25							
			質量%							12.5							
オイル(D)	D-4	PW-32	質量部	100	50	50	100	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50
			質量%	40	25	22.2	38.1	10	25	25	28.6	25	25	25	25	25	25
架橋剤		パークミルD	質量部	4	4	4	4	4									
着色剤		シースト３	質量部	5	5	5	5	5									
ショアA硬度			–	61	62	61	66	-	67	64	52	58	65	59	59	51	58
引張破断強度			MPa	3.24	3.64	-	4.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M100			MPa	2.04	2.31	-	2.31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
引裂強度			N/mm	20.2	21.5	22.5	28.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
圧縮永久歪み		100℃、22hr	%	51	42	27	42	31	8	34	13	25	22	40	15	23	24
反発弾性率			%	46	50	54	48	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0136] 表５の結果より、本発明の熱可塑性樹脂組成物は圧縮永久歪みに優れ、ブリードアウトを抑制できることがわかる。

例えば、比較例８と実施例９とを対比すると、実施例９では、比較例８における硬いポリプロピレン系樹脂（Ｃ）の半分をポリオレフィン系樹脂（Ｂ）で置換することにより、系が柔らかくなり、その分軟化剤であるオイル（Ｄ）を減らすことができる。そして、オイル（Ｄ）量が減ることにより、熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）の膨潤率が低下して圧縮永久ひずみを低減することができ、オイルのブリード量も低減することができる。

実施例９及び１０を対比すると、実施例１０では、実施例９におけるポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を高流動グレードのポリプロピレン（Ｃ－４）に変更するとともにポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を増量することにより、実施例９よりも更に圧縮永久ひずみを低減することができ、オイルのブリード量も低減することができる。

比較例８と実施例１１とを対比すると、実施例１１では、比較例８の組成に対してポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を追加することで、系が柔らかくなり、圧縮永久ひずみを低減することができ、オイルのブリード量も低減することができる。

比較例８と実施例１２とを対比すると、実施例１２では、比較例８の組成における硬いポリプロピレン系樹脂（Ｃ）の半分をポリオレフィン系樹脂（Ｂ）で置換することにより、系が柔らかくなり、圧縮永久ひずみを低減することができ、オイルのブリード量も低減することができる。

[0137] [表6]

表６

				比較例		実施例			
				9	10	22	23	24	25
熱可塑性ｴﾗｽﾄﾏｰ樹脂（Ａ）	A-5	TPV Santoprene 101-55	質量部	100		100			
			質量%	100		95.2			
	A-6	TPV Santoprene 101-87	質量部		100		100	100	100
			質量%		100		95.2	95.2	95.2
ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）	B-3	ポリプロピレン系樹脂(B-3)	質量部			5	5		
			質量%			4.8	4.8		
	B-1	ポリプロピレン系樹脂(B-1)	質量部					5	
			質量%					4.8	
	B-7	Vistamaxx 8380	質量部						5
			質量%						4.8
MFR			g/10min	0.56	8.8	0.76	15.9	11.8	14.5

[0138] 表６の結果より、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む熱可塑性樹脂組成物を用いた実施例では、比較例に対してＭＦＲが向上し、流動性を向上できることがわかる。

[0139]

[表7]

表7

				比較例	実施例								
				11	26	27	28	29	30	31	32	33	34
熱可塑性ｴﾗｽﾄﾏｰ樹脂（A）	A-2	Kraton G1651	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			質量%	27.3	27.3	37.5	40	42.8	40	40	40	40	40
ポリオレフィン系樹脂（B）	B-3	ポリプロピレン系樹脂(B-3)	質量部		33.3	33.3	25	16.7					
			質量%		9.1	12.5	10	7.2					
	B-1	ポリプロピレン系樹脂(B-1)	質量部										25
			質量%										10
	B-10	Vistamaxx 8780	質量部						25				
			質量%						10				
	B-11	Affinity GA 1950	質量部							25			
			質量%							10			
	B-9	Vestoplast 708	質量部								25		
			質量%								10		
	B-12	Licocene 1602	質量部									25	
			質量%									10	
ポリプロピレン系樹脂（C）	C-1	ノバテックPP FY6	質量部	66.7	33.3	33.3	25	16.7	25	25	25	25	25
			質量%	18.2	9.1	12.5	10	7.2	10	10	10	10	10
オイル(D)	D-1	PW-90	質量部	200	200	100	100	100	100	100	100	100	100
			質量%	54.5	54.5	37.5	40	42.8	40	40	40	40	40
ショアA硬度			–	57	41	64	58	45	52	51	53	51	56
圧縮永久歪み		100℃、22hr	%	65	-	61	59	46	53	47	53	50	58
内部ヘイズ			%	67	-	29	27	25	-	-	-	-	-

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、種々の物性を損なうことなく、組成物中に含まれるオイル添加量を低減することができ、その結果として、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、粘度が低く、成形性に優れるとともに、熱可塑性樹脂組成物におけるブリードアウトを抑制することができる。そのため、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、モール、ワイパー、バンパーなどの自動車外装材；インストルメンタルパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバックカバーなどの自動車内装材；ラックアンドピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品；リモコンスイッチ、ＯＡ機器の各種キートップ、テレビ、ステレオ、掃除機などの家電部品；電化製品；水中眼鏡、水中カメラなどのカバー；各種パッキン；シール材、接着剤；ローラー；日用雑貨、工業資材、食品などの包装用シート、フィルム；食品容器；乳児・乳幼児品；電線被覆材、消音ギア；スポーツシューズ、ファッションサンダルなどの履物；表皮材；ベルト、ホース、チューブ；スポーツ用品；ドア、窓枠材などの建材用資材；振動吸収材；各種継ぎ手；バルブ部品；医療用ギプス、カテーテル、輸液バッグ、医療用シリンジガスケット

などの医療用品等に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、及び示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、

前記熱可塑性樹脂組成物１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下含み、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下含む、熱可塑性樹脂組成物。

[請求項2] 更に、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が１２０℃を超え１８０℃以下であるポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を含有する、請求項１に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項3] 更に、オイル（Ｄ）を含有する、請求項１又は２に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項4] 熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が１２０℃を超え１８０℃以下であるポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及びオイル（Ｄ）を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、

前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及び前記オイル（Ｄ）の合計１００質量％に対して、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）を１５質量％以上９９．５質量％以下、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）を０．５質量％以上５０質量％以下、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）を０質量％以上３０質量％以下及び前記オイル（Ｄ）を０質量％以上７０質量％以下含む、熱可塑性樹脂組成物。

[請求項5] 更に、前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）、前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、前記ポリプロピレン系樹脂（Ｃ）及び前記オイル（Ｄ）の合計１００質量部に対して、添加剤を０．０５質量部以上５００質量部以下含有する、請求項４に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項6] 前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の前記融解吸熱量（ΔＨ－Ｄ）が２０Ｊ／ｇ以上８０Ｊ／ｇ以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が、下記（１）を満たす、請求項１～６のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、試料を窒素雰囲気下－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークトップとして定義される融点（Ｔｍ－Ｄ）が、観測されないか又は０℃以上１２０℃以下である。

[請求項8] 前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の極限粘度［η］が、０．０１ｄＬ／ｇ以上１．８０ｄＬ／ｇ以下である、請求項１～７のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] 前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のメソトリアッド分率［ｍｍ］が２０モル％以上９５モル％以下である、請求項１～８のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のメソペンタッド分率［ｍｍｍｍ

］が１０モル％以上９０モル％以下である、請求項１～９のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項11] 前記ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）が、エチレン及び炭素数４～３０のα－オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも１つの構成単位を０モル％を超え２０モル％以下含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項12] 前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）が、スチレン、ジエン、ケイ素、フッ素、エチレンおよびイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１～１１のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項13] 前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がスチレンを含む、請求項１～１２のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項14] 前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がスチレンと共役ジエンとの共重合体である、請求項１～１３のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項15] 前記熱可塑性エラストマー樹脂（Ａ）がエチレン－プロピレン－非共役ジエン系共重合体ゴムである、請求項１～１２のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08L21/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/095987 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 02 July 2015, claims, paragraphs [0036]-[0038], [0080], [0082], examples 1-4 & JP 2017-500423 A & US 2016/0289410 A1 & EP 3087133 A1 & KR 10-2016-0090854 A & CN 106459535 A	1, 3-16 2
X A	JP 2015-193821 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 05 November 2015, claims, paragraphs [0036], [0074], [0075], example 3, (Family: none)	1-3, 6-10, 12-14, 16 4-5, 11, 15

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06.04.2018	17.04.2018
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/JP2018/004478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-226864 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08 October 2009, claims, paragraph [0023], examples 1-2, (Family: none)	1-2, 4-10, 12-14, 16 3, 11, 15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００４４７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L21/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L101/12(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, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2015/095987 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2015.07.02, [特許請求の範囲], [0036]-[0038], [0080], [0082], 実施例 1-4 & JP 2017-500423 A & US 2016/0289410 A1 & EP 3087133 A1 & KR 10-2016-0090854 A & CN 106459535 A	1, 3-16 2
X A	JP 2015-193821 A (三菱化学株式会社) 2015.11.05, [特許請求の範囲], [0036], [0074]-[0075], 実施例３（ファミリーなし）	1-3, 6-10, 12-14, 16 4-5, 11, 15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０４．２０１８	１７．０４．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　６１９１
横山　法緒
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-226864 A (住友化学株式会社) 2009.10.08, [特許請求の範囲],[0023],実施例 1-2（ファミリーなし）	1-2,4-10,12-14,16
A		3,11,15