

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6057827号
(P6057827)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)C08L 23/14
C08L 23/20

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-92871 (P2013-92871)
(22) 出願日	平成25年4月25日 (2013.4.25)
(65) 公開番号	特開2014-214227 (P2014-214227A)
(43) 公開日	平成26年11月17日 (2014.11.17)
審査請求日	平成27年7月31日 (2015.7.31)

(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(72) 発明者	植草 貴行 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査官	久保 道弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性重合体組成物、およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 - メチル - 1 - ペンテンから導かれる構成単位 (i) : 63 ~ 80 モル%、4 - メチル - 1 - ペンテンを除く炭素原子数 2 ~ 20 の - オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種以上の - オレフィンから導かれる構成単位 (ii) : 20 ~ 37 モル% および非共役ポリエンから導かれる構成単位 (iii) 0 ~ 10 モル% とからなる (ただし、構成単位 (i)、(ii) および (iii) の合計を 100 モル% とする) 4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体 (A) 、と

¹³C-NMR により測定されるシンジオタクチックペントッド分率 (rrrr 分率) が 85 % 以上であり、プロピレンから導かれる構成単位を 90 ~ 100 モル% 含有するプロピレン系重合体 (B) 、と

プロピレン由来の構成単位を 40 ~ 89 モル%、炭素数 2 ~ 20 の - オレフィン由來の構成単位を 11 ~ 60 モル% 含有するプロピレン系重合体 (C) 、とを含み、

共重合体 (C) は、(c1) 135 、デカリン中で測定した極限粘度 [] (d1 / g) と 230 、荷重 2160 g で測定した MFR が下記の関係式

$$1.50 \times MFR^{(-0.20)} \quad [] \quad 2.65 \times MFR^{(-0.20)}$$

を満たし、

共重合体 (A) と共重合体 (B) + (C) の質量比 (A) / ((B) + (C)) が 5 / 95 ~ 49 / 51 であることを特徴とする熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の熱可塑性重合体組成物から得られる成形体。

【請求項 3】

請求項 1 記載の熱可塑性重合体組成物から得られる表皮材。

【請求項 4】

請求項 3 記載の表皮材を少なくとも一部に有する積層体。

【請求項 5】

請求項 3 記載の表皮材で被覆された物品。

【請求項 6】

表皮材により被覆された自動車部品である、請求項 5 記載の物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性、触感、応力緩和性、形状追従性などに優れる 4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂とを含む熱可塑性重合体組成物およびその用途に係る。

【背景技術】

【0002】

オレフィン系合成皮革（オレフィン系レザー）は、文具、各種ケース、包装、家具、建装、自動車内装等の種々の用途に使用されている。そして、このようなオレフィン系合成皮革に使用される軟質オレフィン系樹脂としては、オレフィン系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、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体等が知られている。しかし、いずれの材料も触ったときの触感が本皮に対して劣ることがわかっており、風合いや触感に優れるポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが望まれている。

20

【0003】

一方、柔軟性、応力緩和性に優れる重合体として、4 - メチル - 1 - ペンテンを 5 ~ 95 モル%含む 4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体が提案されており（国際公開第 2011 / 055803 号パンフレット：特許文献 2）、4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体をポリプロピレンなどの結晶性ポリオレフィン、あるいはエチレン - - オレフィン共重合ゴムと混合してもよいと記載されている。

30

【0004】

さらに、特許文献 2（特開 2012 - 82401 号公報）には、グリップ用材料として、4 - メチル - 1 - ペンテンを 15 ~ 75 モル%含む 4 - メチル - 1 - ペンテン・プロピレン共重合体が提案されており、4 - メチル - 1 - ペンテン・プロピレン共重合体をポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂またはゴムと混合してもよいと記載されている。

しかしながら、いずれにしても、表皮材に用いるには、未だ改良すべき点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 国際公開第 2011 / 055803 号パンフレット

40

【特許文献 2】 特開 2012 - 82401 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、応力緩和性（形状追従性）と柔軟性に優れ、基材貼付時に皺になり難く、触感が良好な表皮材を得るために好適な熱可塑性重合体組成物を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような課題を解決すべく鋭意検討した結果、4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体（A）とともに、プロピレン含量が異なるプロピレン系重合体（B）、（

50

C)とを組み合わせると、応力緩和性（形状追従性）と柔軟性とがバランスよく優れ、表皮材として上記課題をいずれも解消できることを見出した。

【0008】

本発明は、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)：63～80モル%、4-メチル-1-ペンテンを除く炭素原子数2～20の-オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の-オレフィンから導かれる構成単位(ii)：20～37モル%および非共役ポリエンから導かれる構成単位(iii)0～10モル%とからなる（ただし、構成単位(i)、(ii)および(iii)の合計を100モル%とする）4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)と、プロピレン系重合体(B)およびプロピレン系重合体(C)を(A)/(B)+(C)（質量比）が5/95～49/51、好ましくは10/90～45/55の範囲で含む（ただし、(A)+(B)+(C)の合計は100重量部とする）熱可塑性重合体組成物である。
10

【発明の効果】

【0009】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、応力緩和性（形状追従性）と柔軟性に優るので、表皮材に用いた場合に、皺になり難く、且つ、触感に優れる。そして、このような重合体組成物からなる表皮材や成型体は、触ったときの触感が本皮と遜色ないものであり、風合いや触感に優れる。

【発明を実施するための形態】

20

【0010】

以下、本発明を詳細に説明するが本発明はこれらに限定的解釈されるものではない。

<4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)>

本発明の熱可塑性重合体組成物に含まれる成分の一つである4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)は、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)：63～80モル%、好ましくは65～75モル%、4-メチル-1-ペンテンを除く炭素原子数2～20の-オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の-オレフィンから導かれる構成単位(ii)：20～37モル%、好ましくは25～35モル%、および非共役ポリエンから導かれる構成単位(iii)0～10モル%、好ましくは0～5モル%とからなる（ただし、構成単位(i)、(ii)および(iii)の合計を100モル%とする）。
30

【0011】

4-メチル-1-ペンテンと共に重合される炭素原子数2～20の-オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが好適な例として挙げられる。

【0012】

これらのうち、共重合性および得られる共重合体の物性の観点から、好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセンが挙げられ、より好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンであり、さらに好ましくは、エチレン、プロピレンである。これらの炭素原子数2～20の-オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。
40

【0013】

4-メチル-1-ペンテンと共に重合される非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペントジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノ
50

ルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、6 - クロロメチル - 5 - イソプロペンル - 2 - ノルボルネン、2 , 3 - ジイソプロピリデン - 5 - ノルボルネン、2 - エチリデン - 3 - イソプロピリデン - 5 - ノルボルネン、2 - プロペニル - 2 , 2 - ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられ、より好ましくは、5 - ビニルノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンである。

【0014】

なお、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体(A)は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記 - オレフィン以外にその他の重合性化合物由来の構造単位を含んでいてもよい。

このような他の重合性化合物としては、例えばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等の環状構造を有するビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体；ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2 , 3 - ジメチルブタジエン等の共役ジエン類などが挙げられる。

【0015】

本発明で使用される4 - メチル - 1 - ペンテン・ - オレフィン共重合体(A)は、4 - メチル - 1 - ペンテンから導かれる構成単位(i)が上記範囲にあるので、得られる熱可塑性重合体組成物は柔軟性および室温での応力緩和性(形状追従性)に優れる。

【0016】

本発明で使用される4 - メチル - 1 - ペンテン・ - オレフィン共重合体(A)は、好みしくは、135、デカリソルトメトリカル溶媒中で測定した極限粘度[η]が0 . 1 ~ 5 . 0 d l / g、より好ましくは0 . 5 ~ 4 . 0 d l / g、さらに好みしくは0 . 5 ~ 3 . 5 d l / gの範囲にある。極限粘度[η]が上記範囲にあると、より成形加工性が良好な性熱可塑性重合体組成物が得られる。

【0017】

極限粘度は、重合中に水素を併用することで分子量が調整できるので、分子量を調整することで、調整できる。

本発明に係る4 - メチル - 1 - ペンテン・ - オレフィン共重合体(A)は、好みしくはゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との割合(分子量分布; Mw / Mn)が、1 . 0 ~ 3 . 5、さらに好みしくは1 . 2 ~ 3 . 0、より好みしくは1 . 5 ~ 2 . 5の範囲にある。分子量分布が、上記範囲にあると、より触感に優れる熱可塑性重合体組成物が得られる。

【0018】

また、本発明で使用される4 - メチル - 1 - ペンテン・ - オレフィン共重合体(A)の、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で、好みしくは500 ~ 10,000,000、より好みしくは1,000 ~ 5,000,000、さらに好みしくは1,000 ~ 2,500,000である。

【0019】

本発明で使用される4 - メチル - 1 - ペンテン・ - オレフィン共重合体(A)は、好みしくは密度(ASTM D 1505にて測定)が880 ~ 810 kg / m³、より好みしくは870 ~ 820 kg / m³、さらに好みしくは860 ~ 820 kg / m³、特に好みしくは855 ~ 830 kg / m³の範囲にある。密度は、コモノマー組成比を変えることによって、調整可能である。

【0020】

本発明で使用される4 - メチル - 1 - ペンテン・ - オレフィン共重合体(A)は、さらには、シートにした際に、押針接触開始から15秒後におけるショアA硬度(JIS K 6253に準拠、厚さ3 mmのプレスシートの状態で測定)の値が、5 ~ 90、好みしくは10 ~ 85、さらに好みしくは15 ~ 80の範囲にあることが望ましい。プレスシートの作成方法は、実施例に示すとおりである。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明で使用される4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)は、さらには、シートにした際に、下式で定義されるショアーA硬度(JIS K 6253に準拠、厚さ3mmのプレスシートの状態で測定)の値の変化HSが、10~60、好ましくは10~50、さらに好ましくは10~45の範囲にあることが望ましい。

HS = (押針接触開始直後のショアーA硬度値 - 押針接触開始から15秒後のショアA硬度値)

【0022】

本発明で使用される4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)は、さらには、酢酸メチルによる抽出量が好ましくは0~1.5質量%、より好ましくは0~1.0質量%、さらに好ましくは0~0.8質量%、特に好ましくは0~0.7質量%の範囲にあることが望ましい。10

【0023】

酢酸メチル抽出量は成形時のべたつきの指標となり、この値が大きいと、得られる重合体は組成分布が大きく低分子量成分を含み、成形時に不具合を生じる。酢酸メチル抽出量が上記範囲内であると、成形時のべたつきによる不具合は生じない。酢酸メチル抽出量は、規則性の低いアタクチック成分に由来するので、触媒選定などにより、アタクチック成分が少なくなるように重合すればよい。

【0024】

本発明で使用される4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)は、さらには、示差走査型熱量計(DSC)によって測定した融点[Tm]が認められない、または融点[Tm]を有する場合は110未満であることが好ましい。20

【0025】

本発明で使用される4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)は、さらには、-40~150の温度範囲で、10rad/sの周波数で動的粘弾性測定を行って得られる損失正接tanの最大値(以下「tanピーク値」ともいう。)が、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.5~5.0、さらに好ましくは2.0~4.0の範囲にあることが望ましい。

【0026】

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)は、さらには、-40~150の温度範囲で10rad/sの周波数で動的粘弾性測定して得られる損失正接tanの値が最大となる際の温度(以下「tanピーク温度」ともいう。)は、好ましくは-10~40、より好ましくは0~40の範囲にあることが望ましい。30

【0027】

tanピーク値、tanピーク温度は、コモノマー組成などにより制御することができる。tanピーク値、tanピーク温度が前記範囲にある4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)を用いた表皮材や成型体は、応力緩和性(形状追従性、応力吸収性)に優れる。

【0028】

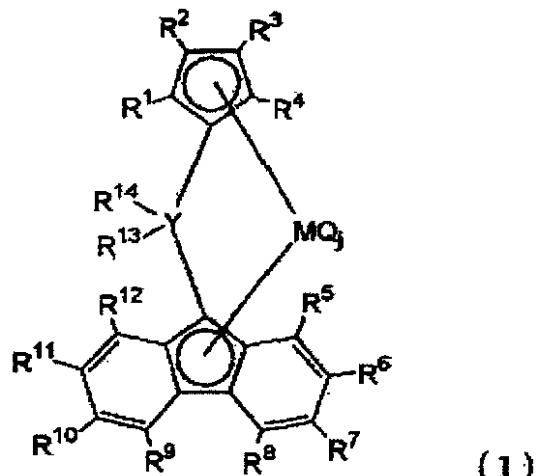
4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)の製造方法

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)の製造方法について説明する。

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)の製造には、従来公知の触媒、例えばマグネシウム担持型チタン触媒、国際公開第01/53369号パンフレット、国際公開第01/27124号パンフレット、特開平3-193796号公報あるいは特開平02-41303号公報中に記載のメタロセン触媒などが好適に用いられ、さらに好ましくは、下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物を含有するオレフィン重合触媒が好適に用いられる。

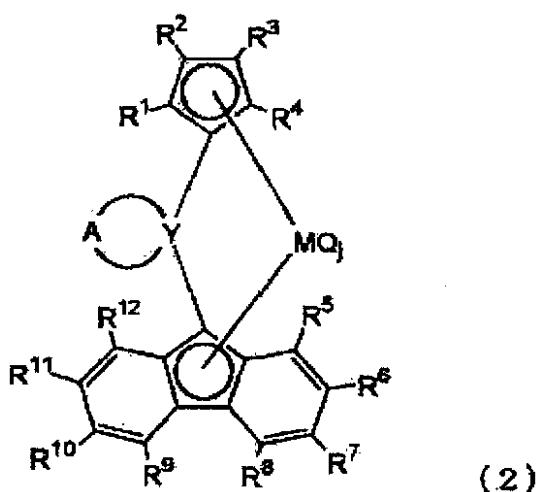
【0029】

【化1】



【0030】

【化2】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、水素、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それ同一でも異なるってしてもよく、R¹からR⁴までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、R⁵からR¹²までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、

Aは一部不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基であり、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、

Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、

Yは炭素またはケイ素であり、

Qはハロゲン、炭化水素基、および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から同一のまたは異なる組合せで選ばれ、

jは1~4の整数である。)

【0031】

上記一般式(1)または(2)のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、水素、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それ同一でも異なるってしてもよい。

【0032】

炭化水素基は、好ましくは炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアリールアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、または炭素原子数7~20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでいてもよい。また、炭化水素基の水素の一部または全部が水酸基、アミノ基、ハロゲン基、フッ素含有炭化水素基などの官能基

30

40

50

で置換されていても良い。炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、2 - メチルプロピル、1 , 1 - ジメチルプロピル、2 , 2 - ジメチルプロピル、1 , 1 - ジエチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 , 1 , 2 , 2 - テトラメチルプロピル、sec - ブチル、tert - ブチル、1 , 1 - ジメチルブチル、1 , 1 , 3 - トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシリメチル、シクロヘキシル、1 - メチル - 1 - シクロヘキシル、1 - アダマンチル、2 - アダマンチル、2 - メチル - 2 - アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2 - フェニルエチル、1 - テトラヒドロナフチル、1 - メチル - 1 - テトラヒドロナフチル、フェニル、ビフェニル、ナフチル、トリル、クロロフェニル、クロロビフェニル、クロロナフチル等が挙げられる。

10

【0033】

ケイ素含有炭化水素基は、好ましくはケイ素数1 ~ 4かつ炭素原子数3 ~ 20のアルキルシリル基またはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、tert - ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

【0034】

フルオレン環上のR⁵からR¹²までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル等を挙げることができる。

20

【0035】

また、フルオレン環上のR⁵からR¹²の置換基は、合成上の容易さから左右対称、すなわちR⁵ = R¹²、R⁶ = R¹¹、R⁷ = R¹⁰、かつR⁸ = R⁹であることが好ましく、フルオレン環が無置換フルオレン、3 , 6 - 二置換フルオレン、2 , 7 - 二置換フルオレンまたは2 , 3 , 6 , 7 - 四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環上の3位、6位、2位、7位はそれぞれR⁷、R¹⁰、R⁶、R¹¹に対応する。

【0036】

上記一般式(1)のR¹³およびR¹⁴は、水素および炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。好ましい炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

【0037】

30

Yは炭素またはケイ素である。一般式(1)の場合は、R¹³およびR¹⁴はYと結合し、架橋部として置換メチレン基または置換シリレン基を構成する。好ましい具体例としては、メチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert - ブチルメチレン、ジシクロヘキシリメチレン、メチルシクロヘキシリメチレン、メチルフェニルメチレン、フルオロメチルフェニルメチレン、クロロメチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、ジクロロフェニルメチレン、ジフルオロフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジビフェニルメチレン、ジp - メチルフェニルメチレン、メチル - p - メチルフェニルメチレン、エチル - p - メチルフェニルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチル - tert - ブチルシリレン、ジシクロヘキシリシリレン、メチルシクロヘキシリシリレン、メチルフェニルシリレン、フルオロメチルフェニルシリレン、クロロメチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジp - メチルフェニルシリレン、メチル - p - メチルフェニルシリレン、エチル - p - メチルフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン等を挙げることができる。

40

【0038】

一般式(2)の場合は、Yは一部不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素原子数2 ~ 20の2価の炭化水素基Aと結合し、シクロアルキリデン基またはシクロメチレンシリレン基等を構成する。好ましい具体例としては、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビシクロ[3 . 3 . 1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシ

50

リレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン等を挙げることができる。

【0039】

一般式(1)および(2)のMは、周期表第4族から選ばれる金属であり、Mとしてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

Qはハロゲン、炭素原子数1～20の炭化水素基、および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から同一のまたは異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられ、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、およびメシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、およびテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、Qは同一でも異なった組み合わせでもよいが、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。10

【0040】

本発明における上記メタロセン化合物の具体例として、国際公開第01/27124号パンフレット、国際公開第2006/025540号パンフレットまたは国際公開第2007/308607号パンフレット中に例示される化合物が好適に挙げられるが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。20

【0041】

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン-1-オレフィン共重合体(A)の製造にメタロセン化合物を用いる場合、触媒成分は、

(a) メタロセン化合物(たとえば、上記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物)と、20

(b) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2) メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および

(b-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と、30

さらに必要に応じて、

(c) 微粒子状担体と

から構成される。製造方法としては、たとえば国際公開第01/27124号パンフレットに記載の方法を採用することが出来る。

【0042】

また、有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)(以下「成分(b-1)」ともいう。)、メタロセン化合物(a)(以下「成分(a)」ともいう。)と反応してイオン対を形成する化合物(以下「成分(b-2)」ともいう。)、有機アルミニウム化合物(b-3)(以下「成分(b-3)」ともいう。)、および微粒子状担体(c)の具体例としては、これらの化合物または担体としてオレフィン重合の分野において従来公知のもの、たとえば国際公開第01/27124号パンフレットに記載された具体例が挙げられる。40

【0043】

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン-1-オレフィン共重合体(A)の製造において、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれによっても実施できる。

【0044】

液相重合法においては、不活性炭化水素溶媒を用いてもよく、不活性炭化水素の具体例としては、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 pentan、シクロヘキサン、メチルシクロ pentan、メチルシクロヘキサ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50

の芳香族炭化水素；およびエチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ならびにこれらの混合物などを挙げることができる。

【0045】

また、4-メチル-1-ペンテンおよび-オレフィン自身を溶媒とする塊状重合を実施することもできる。

また、4-メチル-1-ペンテンの単独重合と4-メチル-1-ペンテンと-オレフィンとの共重合を段階的に行うことにより、組成分布が制御された4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)を得ることも可能である。

【0046】

重合を行うに際して、成分(a)は、反応容積1リットル当たり、周期律表第4族金属原子換算で通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(a)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)と成分(a)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-2)/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。成分(b-3)は、成分(b-3)と成分(a)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-3)/M]が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。

【0047】

重合温度は、通常-50~200、好ましくは0~100、より好ましくは20~100の範囲である。

重合圧力は、通常常圧~10 MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5 MPa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。

【0048】

重合に際して生成ポリマーの分子量や重合活性を制御する目的で水素を添加してもよく、その量は4-メチル-1-ペンテンおよび-オレフィンの合計1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

【0049】

<プロピレン系重合体(B)>

発明のプロピレン系重合体組成物に含まれる重合体成分の一つであるプロピレン系重合体(B)は、 $^{13}\text{C-NMR}$ により測定されるシンジオタクチックペントッド分率(rrrr分率)が85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは94%以上であり、プロピレンから導かれる構成単位を90~100モル%、好ましくは92~100モル%、より好ましくは95~100モル%含むプロピレン系重合体である。

【0050】

rrrr分率が上記の範囲にあるプロピレン系重合体(B)は、成形性、さらには耐熱性および透明性にも優れ、結晶性ポリプロピレンとしての特性がより良好なものとなる。

本発明で使用されるプロピレン系重合体(B)のシンジオタクチックペントッド分率(rrrr分率)は、以下のようにして測定される。

【0051】

rrrr分率は、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおけるPr_{rrrr}(プロピレン単位が5単位連続してシンジオタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度)およびPw(プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式(1)により求められる。

$$\text{rrrr分率(\%)} = 100 \times \frac{\text{Pr}_{\text{rrrr}}}{\text{Pw}} \dots (1)$$

【0052】

NMR測定は、例えば、次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサ

10

20

30

40

50

クロロブタジエン 2 . 0 m l に加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター (G 2) で濾過した後、重水素化ベンゼン 0 . 5 m l を加え、内径 1 0 mm の N M R チューブに装入する。そして日本電子製 G X - 5 0 0 型 N M R 測定装置を用い、 1 2 0 ° で ^{13}C · N M R 測定を行う。積算回数は 8 , 0 0 0 回以上とする。

【 0 0 5 3 】

本発明で使用されるプロピレン系重合体 (B) は、プロピレンの単独重合体、あるいは、プロピレンと炭素原子数が 2 ~ 2 0 、例えば、エチレン、 1 - プテン、 1 - ペンテン、 1 - ヘキセン、 4 - メチル - 1 - ペンテン、 1 - オクテン、 1 - デセン、 1 - ドデセン、 1 - テトラデセン、 1 - ヘキサデセン、 1 - オクタデセン、 1 - エイコセンなどが挙げられ、プロピレンと共に重合される - オレフィンとしては、エチレンまたは炭素原子数が 4 ~ 1 0 の - オレフィンが好ましい。プロピレンと共に重合される - オレフィンは一種でも二種以上であってもよい。

【 0 0 5 4 】

本発明で使用されるプロピレン系重合体 (B) は、好ましくは、融解熱量 (H_c) が 2 0 J / g 以上、より好ましくは 4 0 J / g 以上、さらに好ましくは 5 0 J / g 以上のプロピレン系重合体である。融解熱量 (H_c) の上限は特に限定はされないが、通常、 1 2 0 J / g 以下である。

【 0 0 5 5 】

本発明で使用されるプロピレン系重合体 (B) は、好ましくは、示差走査熱量計 (D S C) 測定により得られる融点 (T_m) が、 1 4 5 ° 以上、より好ましくは 1 4 7 ° 以上、さらに好ましくは 1 5 0 ° 以上、特に好ましくは 1 5 5 ° 以上である。なお、 T_m の上限は特にないが、通常は、例えば 1 7 0 ° 以下である。融点 (T_m) が上記の範囲にあるプロピレン系重合体 (B) は、成形性、さらには耐熱性および機械特性にも優れる。

【 0 0 5 6 】

本発明で使用されるプロピレン系重合体 (B) は、好ましくは 1 3 5 d l / g のデカリン中で測定した極限粘度 [] が、 0 . 5 ~ 1 0 d l / g 、より好ましくは 1 . 0 ~ 6 d l / g 、さらに好ましくは 1 . 0 ~ 4 d l / g の範囲にあることが望ましく、極限粘度がこのような範囲にあると、良好な流動性を示し、他の成分と配合しやすく、また得られるプロピレン系重合体組成物は機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

【 0 0 5 7 】

本発明で使用されるプロピレン系重合体 (B) は、プロピレン系重合体 (B) を配合することにより得られるプロピレン系重合体組成物が成形加工し得る限り特に限定はされないが、通常、 2 3 0 ° 、 2 . 1 6 k g 荷重下で測定した M F R が 0 . 0 0 1 ~ 5 0 g / 1 0 分、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 g / 1 0 分、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 g / 1 0 分の範囲にある。

【 0 0 5 8 】

プロピレン系重合体 (B) の製造方法

本発明で使用されるプロピレン系重合体 (B) は、種々公知の製造方法、例えば、国際公開番号 W O 2 0 0 6 / 1 2 3 7 5 9 明細書に記載された製造方法などにより、得られる。

【 0 0 5 9 】

< プロピレン系共重合体 (C) >

本発明の熱可塑性重合体組成物に含まれる重合体成分の一つであるプロピレン系共重合体 (C) は、プロピレン由来の構成単位を 4 0 ~ 8 9 モル%、好ましくは 5 0 ~ 8 9 モル%、より好ましくは 5 5 ~ 8 9 モル%、炭素数 2 ~ 2 0 の - オレフィン由来の構成単位を 1 1 ~ 6 0 モル%、好ましくは 1 1 ~ 5 0 モル%、より好ましくは 6 0 ~ 8 9 モル% 含有し、以下の (c 1) を満たすプロピレン系共重合体である。

【 0 0 6 0 】

(c 1) 1 3 5 ° 、デカリン中で測定した極限粘度 [] (d l / g) と 2 3 0 ° 、荷重 2 1 6 0 g で測定した M F R が下記の関係式 (2) 、好ましくは下記の関係式 (3) を満

10

20

40

50

たす。

$$1.50 \times MFR^{(-0.20)} [] 2.65 \times MFR^{(-0.20)} \dots (2)$$

$$1.80 \times MFR^{(-0.20)} [] 2.50 \times MFR^{(-0.19)} \dots (3)$$

上記(c1)の式(2)、好ましくは式(3)を満たすプロピレン系重合体(B)は、従来のアイソタクチックプロピレン系共重合体に比べて同一極限粘度[]で大きなMFRを示す。

【0061】

これはMacromolecules 31、1335-1340 (1998)にも記載のようにアイソタクチックポリプロピレンの絡み合い点間分子量(論文ではMe = 6900 (g/mol)と報告されている)と、シンジオタクチックポリプロピレンの絡み合い点間分子量(論文ではMe = 2170 (g/mol)と報告されている)との違いに起因すると考えられる。即ち、同一[]ではシンジオタクチック構造を持つことにより、アイソタクチック構造を有する材料に対して絡み合い点が多くなり、MFRが大きくなると考えられる。10

【0062】

以上のように、(c1)上記式(2)を満たすプロピレン系重合体は、アイソタクチック構造を有するプロピレン系重合体とは異なった立体規則性を有した重合体であり、いわゆるシンジオタクチック構造を有するものと考えられる。この場合、得られるプロピレン系重合体組成物は耐摩耗性に優れる。

【0063】

本発明で使用されるプロピレン系共重合体(C)は、プロピレンと炭素原子数が2~20、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、プロピレンと共に重合される-オレフィンとしては、エチレンまたは炭素原子数が4~10の-オレフィンが好ましい。プロピレンと共に重合される-オレフィンは一種でも二種以上であってもよい。20

【0064】

本発明で使用されるプロピレン系共重合体(C)は、好ましくは、融点が90未満、より好ましくは、80以下、さらに好ましくは、融点が存在しない重合体である。本発明において、融点が存在しないとは、融解ピークに起因する融解熱量Hが1J/g以下であることをいう。30

【0065】

本発明で使用されるプロピレン系共重合体(C)は、プロピレン系共重合体(C)を混合することにより得られるプロピレン系重合体組成物が成形加工し得る限り特に限定はされないが、通常、230、2.16kg荷重下で測定したMFRが0.01~100g/10分、好ましくは0.01~50g/10分、より好ましくは0.1~30g/10分、特に好ましくは0.1~10g/10分の範囲にある。

【0066】

本発明で使用されるプロピレン系共重合体(C)は、135デカルン中で測定した極限粘度[]が、通常、0.01~10dl/g、好ましくは0.05~10dl/g、より好ましくは0.1~5dl/gの範囲にあることが望ましい。極限粘度[]が上記範囲にあるプロピレン系重合体(C)を用いた場合、得られるプロピレン系重合体組成物は、成形時の流動性に優れ、得られる成形体の機械物性も十分である。40

【0067】

本発明で使用されるプロピレン系重合体(C)は、通常、GPCで測定したMw/Mn(ポリスチレン換算)は1.2~3.5、より好ましくは1.5~3.0の範囲にある。

本発明で使用されるプロピレン系共重合体(C)は、さらに以下に示すように、¹³C NMR法で測定したrr分率が特定の範囲の値をとるものであっても良い。好ましくは、rr分率が40%以上、さらには45%以上あるものが良い。

【0068】

50

20

30

40

50

r_r 分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける P_{rr} （プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクチック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収強度）および P_w （プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度）の吸収強度から下記式(4)により求められる。

$$r_r \text{ 分率} (\%) = 100 \times P_{rr} / P_w \dots \dots (4)$$

【0069】

ここで、 m_r 由来の吸収（プロピレン単位が3単位の内、少なくともシンジオタクチック結合とアイソタクチック結合の両方から由来する吸収、 P_{mr} （吸収強度）の決定に用いる）、 r_r 由来の吸収（プロピレン単位が3単位連続してシンジオタクチック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、 P_{rr} （吸収強度）の決定に用いる）、または m_m 由来の吸収（プロピレン単位が3単位連続してアイソタクチック結合した部位における第2単位目のメチル基に由来する吸収、 P_{mm} （吸収強度）の決定に用いる）と、コモノマーに由来する吸収とが重なる場合には、コモノマー成分の寄与を差し引かずそのまま算出する。10

【0070】

具体的には、特開2002-097325号公報の[0018]～[0031]までに記載された「シンジオタクティシティパラメータ（SP値）」の求め方の記載のうち、[0018]～[0023]までの帰属に従い、第1領域、第2領域、第3領域のシグナルの積算強度から上記式(4)により計算することにより求める。

【0071】

また r_r 値の測定において、NMR測定は、例えば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mLに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mLを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-400型NMR測定装置を用い、120°で ^{13}C -NMR測定を行う。積算回数は、8,000回以上とする。20

【0072】

r_r 値は、成分(C)がいわゆるシンジオタクチック構造の割合がより多い、ということを示す指標であり、前述した式(b4)を満たすことと類似する意味を有する指標である。

【0073】

本発明で使用されるプロピレン系重合体(C)が条件(c1)を満たす場合、プロピレン由来の構成単位を例えば40～89モル%、好ましくは50～89モル%、より好ましくは55～80モル%、エチレン由来の構成単位を例えば1～35モル%、好ましくは1～30モル%、より好ましくは5～20モル%、及び炭素数4～20の-オレフィン由来の構成単位を例えば10～45モル%、好ましくは10～40モル%、より好ましくは15～40モル%の範囲で含むプロピレン・エチレン・炭素数4～20の-オレフィン共重合体(C1)が望ましい。また、この場合、炭素数4～20の-オレフィン由来の構成単位の含量の、プロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4～20の-オレフィン由来の構成単位の合計量に対する割合(モル%)(P_{b2-2})と、エチレン由来の構成単位の含量の、プロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4～20の-オレフィン由来の構成単位の合計量に対する割合(モル%)(P_{b2-1})が、 $P_{b2-2} > P_{b2-1}$ の関係を満たすことが好ましく、 $P_{b2-2} - P_{b2-1} \geq 1$ モル%以上であることがより好ましい。3040

【0074】

本発明で使用されるプロピレン系重合体(C)が条件(c1)を満たす場合としては、前記プロピレン・エチレン・-オレフィン共重合体(C1)以外にも、プロピレン由来の構成単位を例えば50～89モル%、好ましくは55～89モル%、より好ましくは65～85モル%、エチレン由来の構成単位を例えば11～50モル%、好ましくは11～45モル%、より好ましくは15～35モル%含むプロピレン・エチレン共重合体(C2)を挙げることもできる。(C1)と(C2)とを比較すると、プロピレン・エチレン・-オレフィン共重合体(C1)の吸収強度が(C2)よりも大きい。50

オレフィン共重合体（C1）が好ましい。

プロピレン系重合体（C）を用いて、重合体（A）と組み合わせることで、耐摩耗性に優れた組成物が得られる。

【0075】

プロピレン系重合体（C）の製造方法

本発明で使用されるプロピレン系重合体（C）は、種々公知の製造方法により製造しうる。例えばシンジオタクチックプロピレンを製造可能な触媒でプロピレンと - オレフィンとを共重合して得ることができる。より具体的には例えば、国際公開2008-059895号公報の方法により製造できるがこれに限定されるものではない。

【0076】

< その他の樹脂（D）>

本発明で用いられるその他の樹脂（D）としては、上記の（A）、（B）、（C）に記載のいずれの要件も満たさないもの、例えば、熱可塑性樹脂、エラストマー、共重合体ゴムなどが挙げられる。具体的には、例えば以下の樹脂が挙げられる。

【0077】

熱可塑性ポリオレフィン系樹脂（本発明に係る重合体を除く、以下同じ）；たとえば、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、エチレン・ - オレフィン共重合体、プロピレン・ - オレフィン共重合体、1-ブテン・ - オレフィン共重合体、環状オレフィン共重合体、塩素化ポリオレフィン、

熱可塑性ポリアミド系樹脂；たとえば、脂肪族ポリアミド（ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612）、

熱可塑性ポリエステル系樹脂；たとえば、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリエステル系エラストマー、

熱可塑性ビニル芳香族系樹脂；たとえば、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ス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・エチレン・ブテン・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、前述の水素添加物）、

熱可塑性ポリウレタン；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；アクリル樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体；エチレン・メタクリル酸アクリレート共重合体；アイオノマー；エチレン・ビニルアルコール共重合体；ポリビニルアルコール；フッ素系樹脂ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンサルファイドポリイミド；ポリアリレート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ロジン系樹脂；テルペングリセリル系樹脂および石油樹脂；

共重合体ゴム；たとえば、エチレン・ - オレフィン・ジエン共重合体、プロピレン・ - オレフィン・ジエン共重合体、1-ブテン・ - オレフィン・ジエン共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、ネオブレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、天然ゴム、シリコーンゴム等が例示される。

【0078】

ポリプロピレンとしては、アイソタクティックポリプロピレンが挙げられ、ホモポリプロピレンであっても、プロピレン・炭素数2～20の - オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であってもよい。

【0079】

ポリ4-メチル-1-ペンテンは、前記共重合体とは異なるものを用い、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体、または4-メチル-1-ペンテン含有量80～99.9重量%、好ましくは90～99.9重量%、炭素数2～20、好ましくは6～20の - オレフィン含有量0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の4-メチル-1-ペンテン・ - オレフィンランダム共重合体である。4-メチル-1-ペンテン・ - オレフィンランダム共重合体の場合、4-メチル-1-ペンテンと共に重合する - オレフィ

10

20

30

40

50

ンとしては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセンなどの炭素数2 ~ 20、好ましくは6 ~ 20の - オレフィンが挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2種以上組み合せて用いることができる。ポリ4 - メチル-1 - ペンテンのメルトフロー - レート(M F R ; A S T M D 1 2 3 8 、 2 6 0 、 5 . 0 k g 荷重)は、0.1 ~ 200 g / 10分、好ましくは1 ~ 150 g / 10分の範囲内にあることが望ましい。ポリ4 - メチル-1 - ペンテンは、市販品を使用することもでき、例えば三井化学(株)製のTPX(商標名)などが挙げられる。その他のメーカーのポリ4 - メチル-1 - ペンテンでも、上記要件を満たせば好ましく使用することができる。

【0080】

10

ポリエチレンとしては、従来公知の手法で製造されている、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレンを使用することができる。

【0081】

ポリブテンとしては、1 - ブテンのホモポリマー、あるいは1 - ブテンと、1 - ブテンを除くオレフィンとの共重合体である。オレフィンは、上記のものが挙げられ、これらのオレフィンは、単独で、または2種以上混合して用いられる。共重合体として、例えば、1 - ブテン・エチレンランダム共重合体、1 - ブテン・プロピレンランダム共重合体、1 - ブテン・メチルペンテン共重合体、1 - ブテン・メチルブテン共重合体、1 - ブテン・プロピレン・エチレン共重合体などが挙げられる。このような共重合体において、耐熱性の点から、1 - ブテン含有量が50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることが更に好ましく、85%以上であることが特に好ましい。

20

【0082】

エチレン・ - オレフィン共重合体、プロピレン・ - オレフィン共重合体、ブテン・オレフィン共重合体の例としては、例えばエチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1 - ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1 - ブテンランダム共重合体、エチレン・4 - メチル-1 - ペンテンランダム共重合体、エチレン・1 - ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1 - オクテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1 - ブテン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - オクテンランダム共重合体、プロピレン・1 - ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体、プロピレン・1 - ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・1 - オクテンランダム共重合体、ブテン・1 - ヘキセンランダム共重合体、ブテン・1 - オクテンランダム共重合体などが挙げられる。

30

【0083】

これらのうちでも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1 - ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1 - ブテンランダム共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - オクテンランダム共重合体、エチレン・1 - ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1 - オクテンランダム共重合体、プロピレン・1 - ブテンランダム共重合体、ブロピレン・エチレン・1 - ブテンランダム共重合体、ブロピレン・1 - ヘキセンランダム共重合体、ブロピレン・1 - オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらは市販品を使用することもでき、例えば三井化学(株)製のタフマー(商標名)、ダウケミカル(株)製のENGAGETM、VERSIFYTM、エクソンモービルケミカル(株)製のVis-tamaxxTMなどが挙げられる。

40

【0084】

ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、マレイン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸などで変性した変性ロジン、ロジン誘導体が挙げられる。また、このロジン誘導体としては、前記の天然ロジン、重合ロジンまたは変性ロジンのエステル化物、フェノール変性物およびそのエステル化物などが挙げられる。さらに、これらの水素添加物も挙げることができる。

50

【0085】

テルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ジペンテン、テルペンフェノール、テルペナルコール、テルペナルデヒドなどからなる樹脂が挙げられ、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ジペンテンなどにスチレンなどの芳香族モノマーを重合させた芳香族変性のテルペン系樹脂なども挙げられる。また、これらの水素添加物も挙げができる。

【0086】

石油樹脂としては、たとえば、タールナフサのC5留分を主原料とする脂肪族系石油樹脂、C9留分を主原料とする芳香族系石油樹脂およびそれらの共重合石油樹脂が挙げられる。すなわち、C5系石油樹脂（ナフサ分解油のC5留分を重合した樹脂）、C9系石油樹脂（ナフサ分解油のC9留分を重合した樹脂）、C5 C9共重合石油樹脂（ナフサ分解油のC5留分とC9留分とを共重合した樹脂）が挙げられ、タールナフサ留分のスチレン類、インデン類、クマロン、その他ジシクロペンタジエンなどを含有しているクマロンインデン系樹脂、 p -ターシャリブチルフェノールとアセチレンの縮合物に代表されるアルキルフェノール類樹脂、 α -キシレン、 p -キシレンまたは m -キシレンをホルマリンと反応させてなるキシレン系樹脂なども挙げられる。10

【0087】

また、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる1つ以上の樹脂は、耐候性および耐変色性に優るために水素添加誘導体が好ましい。前記樹脂の環球法による軟化点は、40～180の範囲にあることが好ましい。また、前記樹脂のGPCにより測定される数平均分子量(M_n)分子量は100～10,000程度の範囲にあることが好ましい。ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂からなる群より選ばれる1つ以上の樹脂として市販品を使用することもできる。20

【0088】

またこれらの樹脂として、市販品を使用することもできる。

本発明のその他の樹脂(D)は、これらの熱可塑性樹脂の中から1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。

【0089】

また本発明に記載のその他の樹脂(D)は、上記の樹脂の中から2種類以上を部分架橋、動的架橋された状態でも使用できる。具体的には、例えば α -オレフィン系共重合体ゴムと結晶性ポリオレフィンとを含む混合物を動的架橋して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。30

【0090】オレフィン系熱可塑性エラストマー**・結晶性ポリオレフィン**

オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する結晶性ポリオレフィンは、高圧法または低圧法の何れかによる1種または2種以上のオレフィンを重合して得られる結晶性の重合体である。このような結晶性ポリオレフィンとしては、たとえばアイソタクチックおよびシンジオタクチックのオレフィン重合体が挙げられるが、これらの代表的な重合体は商業的に入手できる。40

【0091】

結晶性ポリオレフィンを構成するオレフィンとしては、具体例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-プロパン、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、1-オクテン、1-デセンを例示できる。結晶性ポリオレフィンは、上記オレフィンの単独重合体であっても、二種以上のオレフィンとの共重合体であってもよい。

【0092】

結晶性ポリオレフィン樹脂としては、特に、プロピレン含量が70モル%以上、好ましくはプロピレン含量が80モル%以上のアイソタクティックポリプロピレンが好適に用いられる。50

【 0 0 9 3 】

結晶性ポリオレフィンは、ランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。

結晶性ポリオレフィンは、MFR (JIS K 7210、2.16 kg 荷重、230) は、通常 0.01 ~ 100 g / 10 分、特に 0.05 ~ 50 g / 10 分の範囲にあることが好ましい。

[0 0 9 4]

結晶性ポリオレフィンは、DSCの吸熱曲線から求められる融点(T_m)が120~165であることが好ましく、130~160の範囲にあることが更に好ましい。

結晶性ポリオレフィンは、通常、結晶性ポリオレフィン及び - オレフィン系共重合体ゴムの合計量 100 質量部中に、10 ~ 60 質量部、好ましくは 20 ~ 55 質量部の割合で用いられる。

[0 0 9 5]

・ オレフィン系共重合体ゴム

オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する - オレフィン系重合体ゴム (C 2 - 2) は、炭素原子数 2 ~ 20、好ましくは炭素原子数 2 ~ 12 の - オレフィンと、必要に応じて非共役ポリエン、例えば非共役ジエンとを共重合して得られるゴムである。

[0 0 9 6]

上記 - オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - トリデセン、1 - テトラデセン、1 - ペンタデセン、1 - ヘキサデセン、1 - ヘプタデセン、1 - ノナデセン、1 - エイコセン、9 - メチル - 1 - デセン、11 - メチル - 1 - ドデセン、12 - エチル - 1 - テトラデセンなどが挙げられる。

〔 0 0 9 7 〕

- オレフィン系重合体ゴム（C 2 - 2）は、上記のような - オレフィンを 1 種単独で用いても良く、また 2 種以上の混合物として用いても良い。4 - メチル - 1 - ペンテンと、他の - オレフィンとを混合物として用いる場合、4 - メチル - 1 - ペンテンと、他の - オレフィンとのモル比（他の - オレフィン / 4 - メチル - 1 - ペンテン）は、1 / 90 ~ 95 / 5 の範囲内にあることが好ましい。

[0 0 9 8]

上記 - オレフィンのうち、特にエチレン、プロピレン、1 - ブテンが好ましく用いられる。

- オレフィン系共重合体ゴム（C 2 - 2）としては、例えば、エチレン由来の構成単位と炭素数 3 以上の - オレフィン由来の構成単位とを含有する共重合体であって、エチレン由来の構成単位と炭素数 3 以上の - オレフィン由来の構成単位との比率であるエチレン / 炭素数 3 以上の - オレフィン（モル比）が 40 / 60 - 95 / 5 であるものが挙げられる。

[0 0 9 9]

ル - 1 , 5 - ノナジエン、5 - エチル - 1 , 5 - ノナジエン、6 - エチル - 1 , 5 - ノナジエン、6 - メチル - 1 , 6 - ノナジエン、7 - メチル - 1 , 6 - ノナジエン、6 - エチル - 1 , 6 - ノナジエン、7 - エチル - 1 , 6 - ノナジエン、7 - メチル - 1 , 7 - ノナジエン、8 - メチル - 1 , 7 - ノナジエン、7 - エチル - 1 , 7 - ノナジエン、5 - メチル - 1 , 4 - デカジエン、5 - エチル - 1 , 4 - デカジエン、5 - メチル - 1 , 5 - デカジエン、6 - メチル - 1 , 5 - デカジエン、5 - エチル - 1 , 5 - デカジエン、6 - エチル - 1 , 5 - デカジエン、6 - メチル - 1 , 6 - デカジエン、7 - メチル - 1 , 6 - デカジエン、6 - エチル - 1 , 6 - デカジエン、7 - エチル - 1 , 6 - デカジエン、7 - メチル - 1 , 7 - デカジエン、8 - メチル - 1 , 7 - デカジエン、8 - エチル - 1 , 7 - デカジエン、7 - エチル - 1 , 7 - デカジエン、8 - エチル - 1 , 7 - デカジエン、8 - メチル - 1 , 8 - デカジエン、9 - メチル - 1 , 8 - デカジエン、8 - エチル - 1 , 8 - デカジエン、9 - メチル - 1 , 8 - ウンデカジエンなどが挙げられる。中でも、特に 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4 , 8 - ジメチル - 1 , 4 , 8 - デカトリエン (D M D T) 、4 - エチリデン - 8 - メチル - 1 , 7 - ノナジエン (E M N D) が望ましい。
10

【 0 1 0 0 】

- オレフィン系重合体ゴムは、上記のような非共役ポリエン、例えば非共役ジエンを含む場合は、1種単独で用いてもよく、また2種以上の混合物として用いてもよい。さらに、上記のような非共役ポリエンの他に、他の共重合可能なモノマーを、本発明の目的を損なわない範囲で用いてもよい。
20

【 0 1 0 1 】

- オレフィン系重合体ゴムにおいて、非共役ポリエンが共重合されている場合には、共重合体中の非共役ポリエンに由来する構成単位の含有量は、0 . 0 1 ~ 3 0 モル%、好ましくは0 . 1 ~ 2 0 モル%、特に好ましくは0 . 1 ~ 1 0 モル%の範囲内（ただし、該
- オレフィン系共重合体ゴム中の構成単位の全量を100モル%とする。）にある。

【 0 1 0 2 】

- オレフィン系共重合ゴムとしては、- オレフィンと非共役ポリエンの共重合体が好ましい。特にエチレン・炭素数3以上の- オレフィン・非共役ポリエン共重合体であって、エチレンと炭素数3以上の- オレフィンとの比率であるエチレン / 炭素数3以上の- オレフィン（モル比）が40 / 60 ~ 95 / 5 であり、かつ非共役ポリエン由來の構成単位を0 . 0 1 ~ 3 0 モル%含有するものが好ましく挙げられる。
30

【 0 1 0 3 】

- オレフィン系共重合ゴムは、通常、135 、デカリソ溶媒中で測定した極限粘度[η]が、1 . 0 ~ 1 0 . 0 d l / g 、好ましくは1 . 5 ~ 7 d l / g の範囲にある。また、特に制限はないが、前記 - オレフィン系共重合体ゴム (C 2 - 2) のD S C の吸熱曲線から求められる融点 (T m) は、存在しないかまたは120 未満に存在することが好ましい。

【 0 1 0 4 】

- オレフィン系共重合体ゴムは、結晶性ポリオレフィン及び - オレフィン系共重合体ゴムの合計量100質量部中に、90 ~ 40質量部、好ましくは80 ~ 45質量部の割合で用いられる。
40

- オレフィン系共重合体ゴムは、以下の方法で製造することができる。前記 - オレフィン系共重合体ゴムは、オレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2 ~ 2 0 の - オレフィンと、必要に応じて非共役ジエンとを共重合させることにより得られる。

【 0 1 0 5 】

・ オレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、例えば、結晶性ポリオレフィンと、- オレフィン系共重合体ゴムと、必要に応じて配合される軟化剤及び / または無機充填剤と、混合物を、下記のような有機過酸化物の存在下に、動的に熱処理して部分的に架橋することによって得られる。
50

【0106】

ここに、「動的に熱処理する」とは、溶融状態で混練することをいう。有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-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(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、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、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ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、tert-ブチルクミルパーオキサイドなどが挙げられる。10

【0107】

このような有機過酸化物は、被処理物全体、すなわち結晶性ポリオレフィンおよび-オレフィン系共重合体ゴムの合計量100質量部に対し0.02~3質量部、好ましくは0.05~1質量部となるような量で用いられる。この配合量が上記範囲であれば、得られる熱可塑性エラストマーは、適度に架橋されているため、耐熱性、成形性なども十分であり、場合によっては、引張特性、弾性回復および反発弹性等も優れる。

【0108】

有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N,N'-m-フェニレンジマレイミド等のパーオキシ架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、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、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アクリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラートまたはビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーを配合してもよい。20

【0109】

上記のような架橋助剤などの化合物を用いることにより、均一かつ温和な架橋反応が期待できる。このような架橋助剤あるいは多官能性ビニルモノマーなどの化合物は、上記被処理物全体100質量部に対し、通常、2質量部以下、さらに好ましくは0.3~1質量部となるような量で用いられる。30

【0110】

また有機過酸化物の分解を促進するために、トリエチルアミン、トリブチルアミン、2,4,6-トリ(ジメチルアミノ)フェノール等の三級アミンや、アルミニウム、コバルト、バナジウム、銅、カルシウム、ジルコニウム、マンガン、マグネシウム、鉛、水銀等のナフテン酸塩などの分解促進剤を用いてもよい。

【0111】

動的な熱処理は、非開放型の装置中で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なうことが好ましい。その温度は、結晶性ポリオレフィンの融点から300の範囲であり、通常、150~250、好ましくは170~225である。混練時間は、通常、1~20分間、好ましくは1~10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度として10~100,000 sec⁻¹、好ましくは100~50,000 sec⁻¹である。40

【0112】

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(たとえばバンバリーミキサー、ニーダー)、一軸または二軸押出機等を用い得るが、非開放型の装置が好ましい。

【0113】

上述した動的な熱処理によって、結晶性ポリオレフィンと-オレフィン系共重合体ゴムとからなるまたは部分的に架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。50

以上のようなオレフィン系熱可塑性エラストマーをその他樹脂(D)として使用すると触感が良くなったり、硬度や応力緩和性をさらに高めることが可能である。

【 0 1 1 4 】

< 热可塑性重合体組成物 >

本発明の熱可塑性重合体組成物は、前記 4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体(A)と前記プロピレン系重合体(B)およびプロピレン系重合体(C)を(A) / ((B) + (C)) (質量比)が 5 / 9 5 ~ 4 9 / 5 1 、好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 4 5 / 5 5 の範囲で含む(ただし、(A) + (B) + (C)の合計は 1 0 0 重量部とする)熱可塑性重合体組成物である。

【 0 1 1 5 】

10

熱可塑性重合体組成物を構成する、前記プロピレン系重合体(B)およびプロピレン系重合体の割合((B) + (C)) (質量比)は、5 / 9 5 ~ 9 0 / 1 0 、好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 7 5 / 2 5 の範囲で含む(ただし、((B) + (C))の合計は 1 0 0 重量部とする)である。

【 0 1 1 6 】

プロピレン系重合体(B)およびプロピレン系重合体(C)は好ましくは双方を使用すると、耐摩耗性、耐傷付き性、耐熱性と柔軟性のバランスに優れる組成物が得られる。

前記プロピレン系重合体(B)およびプロピレン系重合体(C)との比率は、(B) / (C) (質量比)が、5 / 9 5 ~ 9 0 / 1 0 、好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 8 0 / 2 0 である。

【 0 1 1 7 】

20

この比率で(B)と(C)を含むことで、耐摩耗性、耐傷付き性、耐熱性と柔軟性のバランスに優れる組成物が得られる。

または、その他樹脂(D)を含む場合、その含有量は、(D) / ((A) + (B) + (C)) (質量比)が 0 / 1 0 0 ~ 9 0 / 1 0 、好ましくは 5 / 9 5 ~ 7 5 / 2 5 である。この範囲にあれば、その他樹脂(D)を使用する効果を充分發揮できる。

【 0 1 1 8 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体(A)とプロピレン系重合体(B)、プロピレン系重合体(C)、その他の樹脂(D)とを上記範囲で含むことにより、柔軟性、風合いや触感を良くすることが出来る。

【 0 1 1 9 】

30

本発明の熱可塑性重合体組成物は、前記 4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体(A)、及び前記プロピレン系重合体(B)、プロピレン系重合体(C)、その他の樹脂(D)に加えて、他の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含む組成物であってもよい。

【 0 1 2 0 】

この他の成分としては、各種耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、スリップ剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、顔料、染料、老化防止剤、塩酸吸収剤、無機または有機の充填剤、有機系または無機系発泡剤、架橋剤、共架橋剤、架橋助剤、粘着剤、軟化剤、難燃剤等が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

40

上記核剤としては、非融解型および融解型の結晶化核剤が挙げられ、これらを単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。非融解型の結晶化核剤としては、タルク、マイカ、シリカ、アルミニウムなどの無機物、臭素化ビフェニルエーテル、アルミニウムヒドロキシジ - p - t e r t - ブチルベンゾエート(T B B A)、有機リン酸塩、ロジン系結晶化核剤、置換トリエチレンゴリコールテレフタレートおよび T e r y l e n e & N y l o n 繊維などが挙げられ、特にヒドロキシ - ジ - p - t e r t - ブチル安息香酸アルミニウム、メチレンビス(2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル)リン酸ナトリウム塩、2 , 2 ' - メチレンビス(4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル)リン酸ナトリウム、ロジン系結晶化核剤が望ましい。融解型の結晶化核剤としては、ジベンジリデンソルビトール(D B S)、置換 D B S 、低級アルキルジベンジリデンソルビトール(P D T S)

50

)、などのソルビトール系の化合物が挙げられる。

【0122】

上記スリップ剤としては、たとえば脂肪酸アミド、シリコーンオイル、グリセリン、ワックス、パラフィン系オイルなどが挙げられる。

上記充填剤としては、従来公知の充填剤、例えば炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、炭酸マグネシウム、マイカ、カオリナイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタンホワイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、クレー、ゼオライトなどが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0123】

上記軟化剤としては、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等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、椰子油等の脂肪油系軟化剤；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および脂肪酸塩；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、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン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、液状ポリイソブレン、末端変性ポリイソブレン、水添末端変性ポリイソブレン、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。中でも、石油系軟化剤、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

難燃剤の代表例としては水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、リン系化合物などを挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0124】

<熱可塑性重合体組成物の製造方法>

本発明の熱可塑性重合体組成物は、種々公知の方法で製造し得る。例えば、前記4-メチル-1-ペンテン・-オレフィン共重合体(A)と前記プロピレン系重合体(B)、プロピレン系重合体(C)、その他の樹脂(D)とを所定の範囲で種々公知の方法で機械的に混合する方法、あるいは混合した後、押出機を用いて溶融混練する方法等により得られる。

【0125】

<熱可塑性重合体組成物から得られる成形体およびその用途>

本発明の熱可塑性重合体組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、例えばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメントなどを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。成形体として具体的には、カレンダー成形、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

【0126】

以下に数例挙げて成形体を説明する。本発明に係る成形体がたとえばカレンダー成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム(未延伸)、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

【0127】

本発明のプロピレン系重合体組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融した本発明のプロピレン系重合体組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム(未延伸)などに成形することができる。

10

20

30

40

50

【0128】

<シート成形>

本発明のプロピレン系重合体組成物は、特にシート〔一般に、厚さが厚いものをシート、薄いものをフィルムと呼称するが、本発明においては、シートおよびフィルムを総称して「シート」と呼ぶ。〕成形に適する。本発明のプロピレン系重合体組成物を用いてシート成形する場合は、

(工程1)：プロピレン系重合体組成物を加熱溶融する工程と、

(工程2)：加熱溶融したプロピレン系重合体組成物をシート成形する工程で行い得る。

また、前記(工程1)と(工程2)の間に、加熱溶融したプロピレン系重合体組成物を混練する工程を含んでもよい。

10

【0129】

<カレンダー成形>

本発明のプロピレン系重合体組成物は、特にカレンダー成形に適する。本発明のプロピレン系重合体組成物を用いてカレンダー成形する場合は、

(工程1)：プロピレン系重合体組成物を加熱溶融する工程と、

(工程2-1)：カレンダー加工により、シート成形する工程で行い得る。

また、前記(工程1)と(工程2-1)の間に、加熱溶融したプロピレン系重合体組成物を混練する工程を含んでもよい。

また、前記(工程2)が、

(工程2-2)：カレンダー加工により、シート成形と貼り合わせを同時に行う工程により、シート積層体を得る工程を含んでもよい。

20

【0130】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、さらに、上記成形方法で得られたシートなど成形体を熱成形などで二次加工、あるいは、他の材料と積層して成形体とすることができます。

積層し得る基材としては、布、樹脂、ゴム、木材などが挙げられる。具体的には、布としては、綿、麻、羊毛、レーヨン、ポリエステル、ナイロン、ビニロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、アラミド、炭素系などの各繊維の織物、編み物、不織布などが挙げられる。樹脂では、熱可塑性樹脂、及び熱硬化性樹脂、ゴムでは、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー(加硫ゴム)などのフィルム或いはシートが好適である。積層は、通常、接着剤を介して行うが、ポリエチレン、或いはポリプロピレンとの積層の場合には、接着剤を使用せず、熱融着による積層も可能である。

30

【0131】

本発明に係る熱可塑性重合体組成物は特にその使用用途を限定されるものではないが、例えば、自動車用部品、土木・建材用品、電気・電子部品、衛生用品、フィルム・シート、発泡体、人造皮革など種々公知の用途に好適であり、特に自動車内装材などの自動車部品、人造皮革などの表皮材に好適である。

【0132】

自動車部品

本発明の熱可塑性重合体組成物の成形体の使用し得る自動車部品としては、例えば、床材、ウェザーストリップ、天井材、内装シート、バンパーモール、サイドモール、エアスピイラ、エアダクトホース、カップホルダー、サイドブレーキグリップ、シフトノブカバー、シート調整ツマミ、フラッパードアシール、ワイヤーハーネスグロメット、ラックアンドピニオンブーツ、サスペンションカバーブーツ、エアスパッツ、ガラスガイド、インナーベルトライインシール、ルーフガイド、トランクリッドシール、モールデッドクォーターウィンドガスケット、コーナーモールディング、グラスエンキャプシュレーション、フードシール、グラスランチャンネル、セカンダリーシール、各種パッキン類、バンパー部品、ボディパネル、サイドシールド、グラスランチャンネル、インストルメントパネル表皮、ドア表皮、天井表皮、座席表皮、ウェザーストリップ材、ホース、ステアリングホイール、ブーツ、ワイヤーハーネスカバー、ドアトリム、シートアジャスタークバー等を例示でき、中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物は、風合いや触感を良くすることが

40

50

出来るので、特に好ましい。

【0133】

土木・建材用品

本発明の熱可塑性重合体組成物成形体の使用し得る土木・建材用品としては、例えば、地盤改良用シート、上水板、騒音防止壁等の土木資材や建材、土木・建築用各種ガスケットおよびシート、止水材、目地材、建築用窓枠などを例示できき、中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物は、風合いや触感を良くすることが出来るので、特に好ましい。

【0134】

電気・電子部品

本発明の熱可塑性重合体組成物成形体の使用し得る電気・電子部品としては、例えば、電線被覆材、コネクター、キャップ、プラグ等の電気・電子部品などを例示でき、中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物は、風合いや触感を良くすることが出来るので、特に好ましい。

10

【0135】

衛生用品

本発明の熱可塑性重合体組成物成形体の使用し得る衛生用品としては、例えば、生理用品、使い捨ておむつ、歯ブラシ用グリップ等の衛生用品などを例示でき、中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物は、風合いや触感を良くすることが出来るので、特に好ましい。

【0136】

フィルム・シート

20

本発明の熱可塑性重合体組成物成形体の使用し得るフィルム・シートとしては、例えば、輸液バッグ、医療容器、自動車内外装材、飲料ボトル、衣装ケース、食品包材、食品容器、レトルト容器、パイプ、透明基板、シーラントなどを例示でき、中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物は、風合いや触感を良くすることが出来るので、特に好ましい。

【0137】

<人造皮革>

本発明の熱可塑性重合体組成物成形体の使用し得る人造皮革としては、例えば、椅子表皮、鞄、ランドセル、陸上競技用シューズやマラソンシューズ、ランニング用シューズなどのスポーツ用シューズ、ボール、ジャンバー、コート、などのウェア、帯、襷、リボン、手帳カバー、ブックカバー、キーホルダー、ペンケース、財布、名刺入れ、定期入れ、などを例示できる。本発明の熱可塑性重合体組成物を用いると、天然皮革に近い風合いや触感をよくすることができる。

30

【実施例】

【0138】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

[測定条件等]

実施例における物性の測定条件等は、以下のとおりである。

【0139】

[組成]

40

4 - メチル - 1 - ペンテン - - オレフィン共重合体(A)中の4 - メチル - 1 - ペンテンおよび - オレフィン含量は、¹³C - NMRにより以下の装置および条件により測定した。日本電子(株)製 E C P 5 0 0 型核磁気共鳴装置を用い、溶媒としてオルトジクロロベンゼン / 重ベンゼン (80 / 20 容量%) 混合溶媒、試料濃度 5.5 mg / 0.6 mL、測定温度 120 °C、観測核は¹³C (125 MHz)、シーケンスはシングルパルスプロトンデカップリング、パルス幅は 4.7 μs (45°パルス)、繰り返し時間は 5.5 秒、積算回数は 1 万回以上、27.50 ppm をケミカルシフトの基準値として測定した。

【0140】

[密度]

重合体の密度は、ASTM D 1505 (水中置換法) に従って、ALFA MIR

50

A G E 社電子比重計 M D - 3 0 0 S を用い、水中と空気中で測定された各試料の重量から算出した。

【 0 1 4 1 】

〔 融点 (T m) 〕

重合体の融点 (T m) は、セイコーインスツルメンツ社製 D S C 2 2 0 C 装置で示差走査熱量計 (D S C) により測定した。重合から得られた試料 7 ~ 1 2 m g をアルミニウムパン中に密封し、室温から 1 0 / 分で 2 0 0 まで加熱した。その試料を、完全融解させるために 2 0 0 で 5 分間保持し、次いで 1 0 / 分で - 5 0 まで冷却した。 - 5 0 で 5 分間置いた後、その試料を 1 0 / 分で 2 0 0 まで再度加熱した。この再度の (2 度目の) 加熱での吸熱曲線で高温側のピーク温度を、融点 (T m) として採用した。 10

【 0 1 4 2 】

〔 極限粘度 〕

重合体の極限粘度 [] は、デカリン溶媒を用いて 1 3 5 で測定した。

【 0 1 4 3 】

〔 分子量 (M w 、 M n) 、分子量分布 (M w / M n) 〕

重合体の分子量は、液体クロマトグラフ : W a t e r s 製 A L C / G P C 1 5 0 - C p l u s 型 (示唆屈折計検出器一体型) を用い、カラムとして東ソー株式会社製 G M H 6 - H T × 2 本および G M H 6 - H T L × 2 本を直列接続し、移動相媒体として o - ジクロロベンゼンを用い、流速 1 . 0 m l / 分、 1 4 0 で測定した。 20

【 0 1 4 4 】

得られたクロマトグラムを、公知の方法によって、標準ポリスチレンサンプルを使用した検量線を用いて解析することで、 M w / M n 値および M z / M w 値を算出した。 1 サンプル当たりの測定時間は 6 0 分であった。

【 0 1 4 5 】

〔 シート成形 〕

3 0 m m 単軸押出機を兼ね備えた、ダイ幅 2 0 0 m m の T - ダイ成形機を用い、表面層 (A) 、基材層 (C) 、粘着剤層 (B) にそれぞれ連結する原料供給ホッパーより樹脂ペレットを投入し、単軸押出機内のシリンダーを通して原料ペレットを融解させた後に T - ダイより押出成形を行い、トータル厚み 5 0 0 μ m のシートを得た。 30

【 0 1 4 6 】

〔 ショアー A 硬度 (J I S K 6 2 5 3 に準拠) 〕

重合体 (A) および組成物から厚さ 3 m m のプレスシートを作成し、測定試料として用い、押針接触開始直後と押針接触開始から 1 5 秒後の目盛りを読み取った。

【 0 1 4 7 】

〔 動的粘弹性 〕

重合体 (A) および組成物を用いて、厚さ 3 m m のプレスシートを作成し、さらに動的粘弹性測定に必要な 4 5 m m × 1 0 m m × 3 m m の短冊片を切り出した。 A N T O N P a a r 社製 M C R 3 0 1 を用いて、 1 0 r a d / s の周波数で - 4 0 ~ 1 5 0 までの動的粘弹性の温度依存性を測定し、 0 ~ 3 0 の範囲でガラス転移温度に起因する損失正接 (tan) がピーク値 (最大値) となる際の温度 (以下 「 ピーク時温度 」 ともいう。) 、およびその際の損失正接 (tan) の値を測定した。 40

【 0 1 4 8 】

〔 応力緩和測定 〕

5 0 0 μ m のシートから長さ 1 0 0 m m 、幅 1 0 m m のシートに打ち抜いたサンプルを使用しインストロン社製万能引張試験機 3 3 8 0 を用いて、引張速度 = 2 0 0 m m / m i n で試験片を 1 0 % 伸張させた。 1 0 % 伸張させた際の応力を計測し、そのまま伸張を 1 2 0 秒間保持させた。その際の応力の変化を計測し、 1 0 % 伸張直後の応力と 6 0 秒後の応力の差から緩和率を算出した。

【 0 1 4 9 】

〔 触感 (官能評価) 〕

被験者として20～50歳台までの男女各5名、計10名を集めた。被験者を1名ずつ、23%RHに調湿した環境試験室に入室してもらい、しばらく安静にしてもらった後、実施例または比較例のシートを指で撫でてもらった。そのときの触感について、聞き取り調査を行い、以下の5段階で評価した。

なお触感は、しっとり感があり、かつさらさら感のあるものを優れているとした。従つて、しっとり感あるいはさらさら感の不足の度合いで判定した。

5：触感が優れている。

4：触感がやや優れている。

3：普通。

2：触感がやや劣る。

1：触感が劣る。

10

【0150】

〔成形性〕

500μmのシートを用い、熱風乾燥機で100～130℃の範囲に加熱したシートを150%程度伸張させた後、ホモPP板(射出成形機にて120×120×2mm厚の金型にて成形)にホットスタンピング成形の要領で貼り付けた。成形品を目視で観察し、成形性を以下の3段階で評価した。

：シワ等が全くない。

：シワ等ほとんどない。

×：シワ等が発生した。

20

【0151】

〔4-メチル-1-ペンテン・オレフィン共重合体(A)の合成例〕

重合例1

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23%で4-メチル-1-ペンテンを750ml装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)の1.0mmol/mlトルエン溶液を0.75ml装入し攪拌機を回した。

【0152】

次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、全圧が0.13MPa(ゲージ圧)となるようにプロピレンで加圧した。続いて、予め調製しておいたメチルアルミノキサンをA1換算で1mmol、ジフェニルメチレン(1-エチル-3-t-ブチル-シクロペニタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.01mmolを含むトルエン溶液0.34mlを窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。重合反応中、オートクレーブ内温が60℃になるように温度調整した。重合開始60分後、オートクレーブにメタノール5mlを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンを攪拌しながら注いだ。

30

【0153】

得られた溶媒を含むパウダー状の重合体を100g、減圧下で12時間乾燥した。得られた重合体は36.9gで、重合体中の4-メチル-1-ペンテン含量は72.5モル%、プロピレン含量は27.5モル%であった。

40

【0154】

重合例2

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23%で4-メチル-1-ペンテンを750ml装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)の1.0ミリモル/mlトルエン溶液を0.75ml装入し攪拌機を回した。次に、オートクレーブを内温30℃まで加熱し、全圧が0.74MPaGとなるようにプロピレンで加圧し、水素を12Nm³添加した。続いて、予め調製しておいた、メチルアルミノキサンをA1換算で1ミリモル、ジフェニルメチレン(1-メチル-3-t-ブチル-シクロペニタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.005ミリモルの量で含むトルエン溶液0.34mlの

50

トルエン溶液を窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。その後60分間、オートクレーブを内温60℃になるように温度調整した。重合開始60分後、オートクレーブにメタノール5mlを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含むゴム状の重合体を130g、減圧下で12時間乾燥した。得られた重合体は56.3gで、重合体中の4-メチル-1-ペンテン含量は24.7モル%、プロピレン含量は、75.3モル%であった。

【0155】

【表1】

表1

			重合例1	重合例2
組成	4-メチル-1-ペンテン(4MP1)	mol%	72.5	24.7
	プロピレン	mol%	27.5	75.3
	密度	kg/m ³	839	847
分子量	[η]	dL/g	1.5	1.5
	Mw/Mn		2.1	2.0
	Mw		337000	287000
耐熱性	融点	°C	観察されず	観察されず
柔軟性	ショア一硬度(15秒後)		77(A)	26(A)
衝撃吸収性	ピーク時温度	°C	31	6
	tan δ のピーク値		2.8	3.5

【0156】

〔プロピレン系重合体(B)〕

プロピレン系樹脂は下記の通り合成したものを使用した。

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させておいた。一方、充分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミニオキサンのトルエン溶液(A1=1.53mmol/l)を5.00mmol、次いでジベンジルメチレン(シクロペントジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液5.0μmolを加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で45分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、重合体を析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、重合体2.38gが得られた。重合活性は0.63kg-PP/mmol-Zr·hrであり、得られたプロピレン単独重合体(A-1)の極限纖度[η]は1.9dL/g、Tm=158°C(Tm1=152°C、Tm2=158°C)であり、ペントッド分率(rrrrr分率)は93.5%であり、融解熱量(Hc)は57J/gであり、Mw/Mn=2.0であった。

【0157】

〔プロピレン系重合体(C)〕

充分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を60℃に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.63MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペントジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.002mmolとアルミニウム換算で0.6mmolのメチルアルミニオキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器

10

20

30

40

50

内に添加し、内温 60 、系内圧力を 0.63 MPa にエチレンで保ちながら 20 分間重合し、20 mL のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 L のメタノール中で重合溶液から重合体を析出し、真空下 130 、12 時間乾燥した。得られたプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体 (B-1) は 97 g であり、135 °C カリウム中で測定した極限纖度 [] = 2.3 (dl/g) であった。MFR (JIS K 6721、230 °C、2.16 kg 荷重) は 1.3 g / 10 分であった。すなわち、式 (1) (条件 (b4)) の左辺の値は、 $1.50 \times (1.3)^{(-0.20)} = 1.42$ 、右辺の値は $2.65 \times (1.3)^{(-0.20)} = 2.51$ であり、式 (1) を満たしていることがわかる。

【0158】

DSC より得られたガラス転移点は -23.8 °C であり、融解熱量 (H_B) は 1 J / 10 g 以下であった。

プロピレン系重合体 (C) の組成はプロピレン由来の構成単位が 62 モル%、エチレン由来の構成単位が 10 モル%、1-ブテン由来の構成単位が 28 モル% であった。

【0159】

〔その他の樹脂 (D)〕

その他の樹脂 (D) として、下記樹脂を使用した。

D-1 :

旭化成株式会社製 スチレン・エチレン / ブチレン・スチレン共重合体 タフテック H 12 21

D-2 :

三井化学株式会社製 オレフィン系熱可塑性エラストマー ミラストマー 8030 NH S

D-3 :

充分に窒素置換した 2000 mL の重合装置に、917 mL の乾燥ヘキサン、1-ブテン 85 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 65 に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.77 MPa になるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を 0.78 MPa に調整した。次いで、ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニアウムジクロライド 0.002 mmol とアルミニウム換算で 0.6 mmol のメチルアルミニオキサン (東ソー・ファインケム社製) を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 65 、系内圧力を 0.78 MPa にエチレンで保ちながら 20 分間重合し、20 mL のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130 、12 時間乾燥した。得られた共重合体は、60.4 g であった。得られた 1-オレフィン共重合体は、エチレン含量 = 14.0 モル%、1-ブテン含量 = 19 モル%、MFR = 7 g / 10 min 、[] = 2.0 、融点 = 観測されず (H : 0.5 J / g 未満) 、分子量分布 (Mw / Mn) = 2.0 、mm = 92 % のプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体である。

D-4 :

プロピレン・エチレンランダム共重合体 (プロピレン含有量 : 97.0 モル%、エチレン含有量 : 3.0 モル%、mmmm : 97.5 % 以上、融点 : 149 °C 、及び、温度 : 230 °C 、荷重 : 2160 g で測定した MFR : 20 g / 10 分)

【0160】

〔実施例 1〕

重合例 1 で得られた 4-メチル-1-ペンテン・プロピレン共重合体 : 10 質量部と、プロピレン系重合体 (B) : 10.5 質量部、プロピレン系重合体 (C) : 48.5 質量部とを混合して熱可塑性重合体組成物 (組成物 1) を得た。この組成物 1 : 100 質量部に対して、二次抗酸化剤としての耐熱安定剤としての n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル) プロピネートを 0.2 質量部配合した。然る後に、(株) プラスチック工学研究所社製 2 軸押出機 BT-30 (スクリュー系 30 mm 、L/D = 46) を用い、設定温度 250 °C 、樹脂押出量 60 g / min および

20

30

50

40

50

200 rpmの条件で造粒してペレット化し、これをシート成形して物性を測定した。各種物性を表2に示す。

【0161】

〔実施例2〕

実施例1で用いた組成物1に替えて、重合例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・プロピレン共重合体：25質量部と、プロピレン系重合体（B）：9.8質量部、プロピレン系重合体（C）：55.2重量部、上記（A）+（B）+（C）を100重量部とした時、その他の樹脂（D）：旭化成株式会社製 タフテックH1221（D-1）：5重量部を混合して得た熱可塑性重合体組成物（組成物2）を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行って測定用試料を作製した。各種物性を表2に示す。

10

【0162】

〔実施例3〕

実施例1で用いた組成物1に替えて、重合例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・プロピレン共重合体：30質量部と、プロピレン系重合体（B）：6質量部、プロピレン系重合体（C）：34重量部、上記（A）+（B）+（C）を100重量部とした時、その他の樹脂（D）：三井化学株式会社製 ミラストマー8030NHS（D-2）：30重量部を混合して得た熱可塑性重合体組成物（組成物3）を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行って測定用試料を作製した。各種物性を表2に示す。

20

【0163】

〔実施例4〕

実施例1で用いた組成物1に替えて、重合例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・プロピレン共重合体：17質量部と、プロピレン系重合体（B）：5質量部、プロピレン系重合体（C）：28重量部、上記（A）+（B）+（C）を100重量部とした時、その他の樹脂（D）：旭化成株式会社製 タフテックH1221（D-1）：17重量部、D3：26.4重量部、D-4：6.6重量部を混合して得た熱可塑性重合体組成物（組成物4）を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行って測定用試料を作製した。各種物性を表2に示す。

【0164】

〔実施例5〕

実施例1で用いた組成物1に替えて、重合例1で得られた4-メチル-1-ペンテン・プロピレン共重合体：23質量部と、プロピレン系重合体（B）：4.7質量部、プロピレン系重合体（C）：26.3重量部、上記（A）+（B）+（C）を100重量部とした時、その他の樹脂（D）：旭化成株式会社製 タフテックH1221（D-1）：15重量部、D3：24.8重量部、D-4：6.2重量部、を混合して得た熱可塑性重合体組成物（組成物5）を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行って測定用試料を作製した。各種物性を表2に示す。

30

【0165】

〔比較例1〕

実施例1で用いた組成物1に替えて、ミラストマー8030NHS（D-2）を単独で使用してシート成形し、測定用試料を作製した。各種物性を表2に示す。

40

【0166】

〔比較例2〕

実施例1で用いた組成物1に替えて、重合例2で得られた4-メチル-1-ペンテン・プロピレン共重合体：40重量部と、プロピレン系重合体（B）：9質量部、プロピレン系重合体（C）：51重量部とを混合して得た熱可塑性重合体組成物（組成物7）を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行って測定用試料を作製した。各種物性を表2に示す。

【0167】

【表2】

表2

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
組成	4-メチル-1-ペンテン- α-オレフィン共重合体 (A)	重合例1	重合例1	重合例1	重合例1	重合例1	-	重合例2	
	(重量部)	10	25	30	17	23	0	40	
	プロピレン系樹脂(B)	(重量部)	10.5	9.8	6	5	4.7	0	9
	プロピレン系樹脂(C) (A)/((B)+(C))	(重量部)	48.5	55.2	34	28	26.3	0	51
	(重量部)	14.5/85.5	28/72	43/51	34/66	43/57	0	40/60	
	その他の樹脂(D)		D-1	D-2	D-1(17)	D-1(15)	D-2		
					D-3(26.4)	D-3(24.8)			
					D-4(6.6)	D-4(6.2)			
	(D)/((A)+(B)+(C))	(重量部)	0/100	5/95	30/70	50/50	46/54	100/0	0/100
	応力吸収性	tanδピーク温度 °C	29.2	30.4	22.9	32.4	32.5	-50	8.3
柔軟性	tanδピーク値		0.47	0.40	0.48	0.32	0.40	0.3	0.81
	JISA硬度(直後)		85	84	91	71	75	88	70
応力緩和性	JISA硬度(15秒後)		69	64	75	60	60	84	55
	応力緩和率	%	41.3	39.6	38.9	50.7	56	20.3	24.5
触感	官能評価		4	4	5	5	4	1	2
成形性			○	○	○	○	○	×	△

カッコ内は各樹脂(D)の重量部

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-225890(JP,A)
国際公開第2011/055803(WO,A1)
特開2012-082401(JP,A)
特開2001-181459(JP,A)
特開2012-040136(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08F 10/00 - 10/14
C08F 210/00 - 210/18
C08J 5/00 - 5/24