

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)

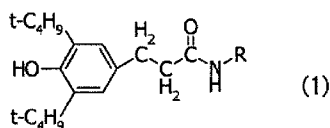


(10) 国際公開番号
WO 2013/140905 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01) *C08K 5/524* (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053748
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-067832 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川本 尚史(KAWAMOTO Naoshi); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 漆原 剛(URUSHIHARA Tsuyoshi); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 岡本 康平(OKAMOTO Kohei); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). ▲瀬 ▼口 哲哉(SEGUCHI Tet-suya); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎(HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFIN RESIN COMPOSITION FOR ELECTRIC APPLIANCE MATERIALS AND AUTOMOTIVE INTERIOR MATERIALS

(54) 発明の名称: 家電材料用及び自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing an olefin resin composition for electric appliance materials and automotive interior materials, which contains stabilizing agents in a reduced total amount and therefore can be produced at reduced cost and has a good color and excellent fogging resistance. A method for producing an olefin resin composition for automotive interior materials by polymerizing an olefin monomer, said method being characterized by involving a step of adding a masking product of an phenolic antioxidant agent represented by general formula (1) with an organoaluminum compound to an olefin resin in an amount of 0.001 to 0.5 part by mass relative to 100 parts by mass of an olefin resin produced by the polymerization of the olefin monomer prior to or during the polymerization of the olefin monomer. (In the formula, R represents an alkyl group having 1 to 30 carbon atoms which may have a branch, a cycloalkyl group having 3 to 12 carbon atoms which may be substituted, or an aryl group having 6 to 18 carbon atoms which may have a substituent.)

(57) 要約: 安定剤の総添加量を抑制して低コスト化を図れ、かつ、色調が良好で、耐フォギング性に優れた家電材料・自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物を製造することができる方法を提供する。オレフィンモノマーを重合してなる自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法であって、下記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスクング処理したものを、重合により得られるオレフィン樹脂100質量部に対して、0.001~0.5質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に添加する工程を備えることを特徴とする自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法である。(1)(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1~30のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3~12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6~18のアリール基を表す。)

WO 2013/140905 A1

明 細 書

発明の名称：

家電材料用及び自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、家電材料用及び自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法に関し、詳しくは、色調、耐フォギング性が良好で、家電材料用または自動車内装材料用として好適なオレフィン樹脂組成物を製造することのできる家電材料用及び自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法に関する。
- [0002] オレフィン樹脂は、熱や光に対する安定性が乏しく、高温となる成形加工や強い光に曝されると容易に酸化／劣化するため、プラスチック製品として必要な寿命が得られない。この酸化／劣化を防止するために、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン化合物、ヒンダードアミン化合物、紫外線吸収剤、酸捕捉剤等の安定剤を添加することが一般的に行われている。
- [0003] オレフィン樹脂に安定剤を添加する方法としては、オレフィンモノマーを重合したオレフィン樹脂と安定剤を混合して、押出機などの成形加工機器により溶融混練して、オレフィン樹脂中に安定剤を分散させる方法と、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に、安定剤を添加して重合することによって安定化されたオレフィン樹脂を得る方法が挙げられる。
- [0004] しかしながら、オレフィン樹脂と安定剤を溶融混練により配合する方法は、安定剤の分散不良の問題に対応するために、必要以上に安定剤を添加しなければならず、経済的に不利である。一方、オレフィンモノマーの重合前または重合中に安定剤を添加する方法は、安定剤がオレフィンモノマーの重合を阻害することがあるという問題があった。
- [0005] また、オレフィン樹脂を長期的に安定化させるためには、酸化防止剤の配合を増量する方法が考えられるが、安定剤を多量に配合するのは、経済的に

不利であるばかりか、安定剤自身の着色が影響して、成形品が着色してしまう等の問題がある。

[0006] オレフィン樹脂は、家電の外装や自動車内装にも採用されるが、これらの物品は、日常生活において消費者の目に常にさらされ、また、近年、機能性のみならずデザイン面での要求が高まっているという特徴がある。そのため、家電材料や自動車内装に用いられるオレフィン樹脂については、外観が良好であることが特に重視され、耐熱性、耐光性などの一般的特性に優れるとともに、耐着色性、耐フォギング性に優れることが要求される。

[0007] 例えば、自動車内装材料においては、屋外での駐車等において高温下で強い日差しに曝されるため、高度の耐光性、耐候着色性が要求されている。また、フォギングとは、例えば、自動車内装材に含まれる添加剤が、高温になった車内で揮発して外気で冷えた窓ガラス内面で凝縮し、白く曇らせて視界を妨げる現象をいい、外観を損ねるばかりか、視界を遮ることから安全に支障をきたすことになりかねない。

[0008] これまで、耐熱性、耐候性、耐フォギング性に優れる家電材料や自動車内装材料を得る方法として、種々のものが提案されている。

例えば、特許文献1には、(A)オレフィン樹脂、(B)エチレン- α -オレフィン系共重合体ゴム、(C)特定の条件を満足する樹脂用添加剤をそれぞれ、(A)と(B)の合計量100重量部あたり、0.05~0.6重量部、0.05~0.4重量部添加することが開示されている。上記(C)に該当する樹脂用添加剤としては、分子量200~1500のフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、分子量200~1000であるヒンダードアミン系耐光剤、ヒドロキシベンゾトリアゾール系耐光剤、炭素数10~25の脂肪酸アミド及び／又はビス脂肪酸アミド系滑剤が開示されている。

[0009] 特許文献2には、重合触媒としてメタロセン触媒を用いてプロピレンの重合を行うことにより、低分子量成分の副生が抑制されて狭分子量分布のプロピレン系重合体を得られ、それによって、耐フォギング性に優れた樹脂組成物を得られることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平 1 0－3 6 5 7 8 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 6－1 8 8 6 2 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、上記特許文献 1 記載の方法では、得られる樹脂組成物の耐フォギング性は未だ満足できるものではなく、更なる改良が求められていた。また、特許文献 2 記載の樹脂組成物は分子量分布が狭くなることにより、加工性が低下し、複雑な形状の成形品では成形ムラが多発するなどの問題があった。

[0012] そこで本発明の目的は、安定剤の総添加量を抑制して低コスト化を図れ、かつ、色調が良好で、耐フォギング性に優れた家電材料・自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物を製造することができる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

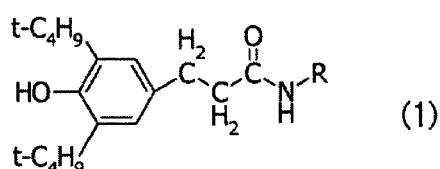
[0013] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、有機アルミニウム化合物でマスキング処理した特定のフェノール系酸化防止剤をオレフィンモノマーの重合時に添加することで、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお、本発明者等は、これまで、特開 2 0 0 5－2 0 6 6 2 5 号公報、特開 2 0 0 5－2 5 5 9 5 3 号公報、特開 2 0 0 6－2 8 2 9 8 5 号公報等において、既存の触媒フィードタンク又は重合槽において、オレフィン重合で通常使用される有機アルミニウム化合物及びフェノール系酸化防止剤を混合してマスキング処理をすることにより、重合触媒の活性を低下させることなく重合物を安定化させる方法を提案しているが、上記文献において、耐フォギング性の改善といった効果は全く触れられていなかった。

[0014] すなわち、本発明の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法は

、オレフィンモノマーを重合してなる自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

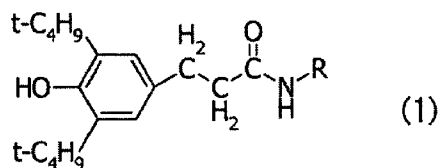
下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスキング処理したものを、重合により得られるオレフィン樹脂１００質量部に対して、０．００１～０．５質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に添加する工程を備えることを特徴とするものである。



（式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数３～１２のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数６～１８のアリール基を表す。）

[0015] また、本発明の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法は、オレフィンモノマーを重合してなる家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスキング処理したものを、重合により得られるオレフィン樹脂１００質量部に対して、０．００１～０．５質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に添加する工程を備えることを特徴とするものである。



（式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数３～１２のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数６～１８のアリール基を表す。）

- [0016] 本発明の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法は、前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムであることが好ましい。
- [0017] 本発明の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法は、前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムであることが好ましい。
- [0018] 本発明の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法においては、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合前又は重合中に、さらにリン系酸化防止剤を添加することが好ましい。
- [0019] 本発明の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法においては、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合前又は重合中に、さらにリン系酸化防止剤を添加することが好ましい。
- [0020] 本発明の自動車内装材は、上記の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法により製造された自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物を成形してなることを特徴とするものである。
- [0021] 本発明の家電外装材は、上記の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法により製造された家電材料用オレフィン樹脂組成物を成形してなることを特徴とするものである。

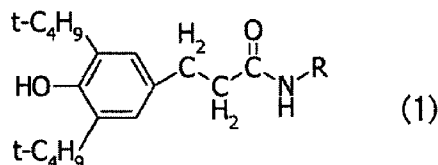
発明の効果

- [0022] 本発明により、安定剤の総添加量を抑制して低コスト化を図れ、かつ、色調が良好で、耐フォギング性に優れた家電材料・自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物を製造できる方法を提供することが可能となる。好適には、本発明の製造方法により得られる家電材料・自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物は、ISO 6452に準拠した耐フォギング試験において、フォギング性が現れない。

発明を実施するための形態

- [0023] 本発明の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法、家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法はそれぞれ、下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウムでマスキング処理したものを、重合により得られる重合体１００質量部に対して、０．００１～０．５質量

部となるようにオレフィンモノマーの重合前または重合中に配合することを特徴とするものである。



(式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数1～30のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基を表す。)

[0024] 前記一般式(1)中のRで表される、分岐を有してもよい炭素原子数1～30のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、t-オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられるが、本発明においては、炭素原子数が12～24であるものが特に好ましい。アルキル基の炭素原子数が12より少ないフェノール系酸化防止剤は揮散しやすくなる場合があり、アルキル基の炭素原子数が24を超えると、フェノール系酸化防止剤の分子量に対するフェノールの割合が低下して、安定化効果が低下する場合がある。

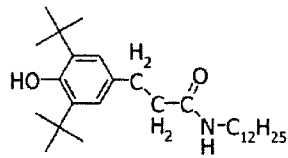
[0025] これらアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、又は、下記のアリール基で中断されていてもよく、アルキル基中の水素原子が、ヒドロキシ基、シアノ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基等の鎖状脂肪族基、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2H-ピラン、4H-ピラン、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピロリジン、プリンジン、インドリジン、インドール、イソインドール、イン

ダゾール、プリン、キノリジン、キノリン、イソキノリン、又はシクロアルキル基等の環状脂肪族基で置換されていてもよい。また、これらの中断又は置換は組み合わされていてもよい。

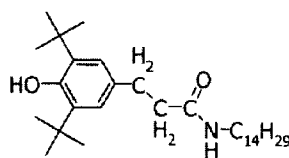
[0026] 前記一般式(1)中のRで表される、置換されていてもよい炭素原子数3～12のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられ、シクロアルキル基中の水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよく、該アルキル基は酸素原子、又は硫黄原子で中断されていてもよい。

[0027] 前記一般式(1)中のRで表される、置換基を有してもよい炭素原子数6～18のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ベンジル、フェニルエチル基、1-フェニル-1-メチルエチル基等が挙げられる。また、アリール基中の水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、又はシアノ基で置換されていてもよく、該アルキル基は酸素原子、又は硫黄原子で中断されていてもよい。

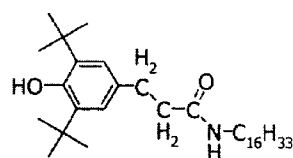
[0028] 一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤の具体的な構造の例としては、下記化合物No. 1～No. 16が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により制限を受けるものではない。



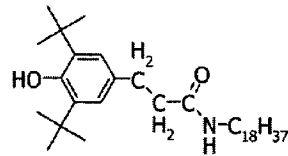
化合物No. 1



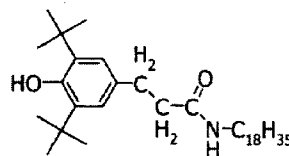
化合物No. 2



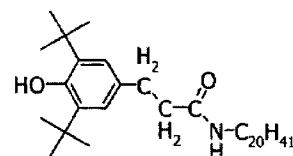
化合物No. 3



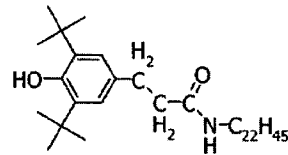
化合物No. 4



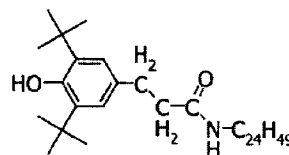
化合物No. 5



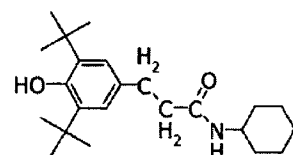
化合物No. 6



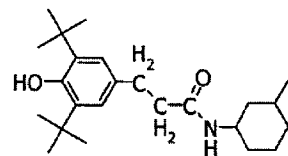
化合物No. 7



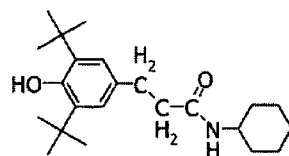
化合物No. 8



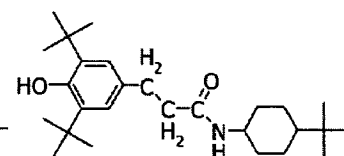
化合物No. 9



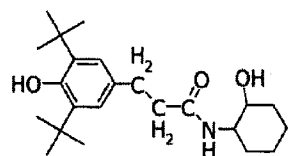
化合物No. 10



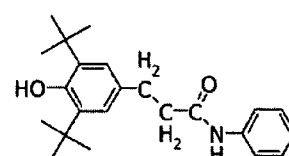
化合物No. 11



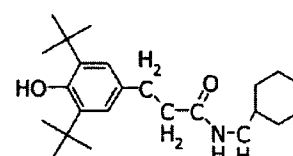
化合物No. 12



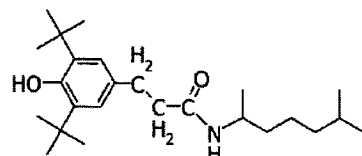
化合物No. 13



化合物No. 14



化合物No. 15



化合物No. 16

[0029] 上記フェノール系酸化防止剤は、重合により得られる重合体（以下、単に重合体とも称する。）100質量部に対して、0.001～0.5質量部、好ましくは0.001～0.3質量部となるように添加する。

[0030] 本発明においては、特に、ステアリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、パルミチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ミリスチル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド、ラウリル-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)

プロピオン酸アミドなどの一般式（１）で表される３－（３，５－ジアルキル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸のアミド化合物が安定化効果と得られるオレフィン樹脂組成物の色調に優れるので好ましい。

[0031] 本発明において、有機アルミニウム化合物とフェノール系酸化防止剤を混合することにより、フェノール系酸化防止剤のフェノール性ヒドロキシル基の水素を、有機アルミニウム化合物で容易に置換することができ、フェノール系酸化防止剤を有機アルミニウムでマスキングできる。有機アルミニウム化合物としては、マスキングされたフェノール系酸化防止剤を水、アルコール、酸等の水素供与性化合物で処理することにより、フェノールに再生可能となるような有機アルミニウム化合物が用いられる。

[0032] 上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハイドライド等が使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましく、特に好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ－*n*－プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－*n*－ヘキシルアルミニウム、トリ－*n*－オクチルアルミニウム等が挙げられる。前記有機アルミニウム化合物はいずれも混合物として使用することができる。また、アルキルアルミニウム又はアルキルアルミニウムハイドライドと水との反応によって得られるアルミノキサンも同様に使用することができる。

[0033] 本発明の製造方法において、上記マスキングしたフェノール系酸化防止剤は、オレフィンモノマーの重合前または重合中に添加されるが、添加箇所としては、例えば、重合系、触媒系、又は配合管が挙げられる。

[0034] 上記マスキングの方法とは、不活性な溶媒中で有機アルミニウム化合物とフェノール系酸化防止剤とを混合・攪拌するだけでよい。この方法による反応において、副生した化合物が重合物へ影響しない場合はそのまま用いることができるが、副生した化合物が重合を阻害する場合は、該化合物を減圧留去等により取り除いてから用いることが好ましい。

[0035] 有機アルミニウム化合物及び前記一般式（１）で表されるフェノール系酸

化防止剤の混合比としては、質量比で、 $1/5 \sim 100/1$ が好ましい。 $1/5$ より少ないと、過剰なフェノール系酸化防止剤が触媒活性に悪影響を及ぼす問題があり、 $100/1$ より多いと、重合後にアルミニウム化合物が重合体に残留し、重合体の物性が低下したり、触媒金属の成分比に影響して所望の重合を行えない場合がある。

[0036] 上記不活性な溶媒としては、脂肪族及び芳香族炭化水素化合物が挙げられる。脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシン等の飽和炭化水素化合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状飽和炭化水素化合物等が挙げられ、芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレンなどの化合物が挙げられる。これらの化合物のうち、*n*-ヘキサン、又は、*n*-ヘプタンが好ましく用いられる。不活性な溶媒中のトリアルキルアルミニウム塩の濃度は、 $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ の範囲が好ましく、特に好ましくは、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ である。

[0037] 本発明の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法、家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法においては、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合前又は重合中に、さらにリン系酸化防止剤を添加することが好ましい。

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチル-5-メチルフェニル)ホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシー-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス（２，６－ジ第三ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４，６－トリ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ（トリデシル）－４，４’－ｎ－ブチリデンビス（２－第三ブチル－５－メチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサ（トリデシル）－１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－第三ブチルフェニル）ブタントリホスファイト、テトラキス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ビフェニレンジホスホナイト、９，１０－ジハイドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、２，２’－メチレンビス（４，６－第三ブチルフェニル）－２－エチルヘキシルホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－第三ブチルフェニル）－オクタデシルホスファイト、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）フルオロホスファイト、トリス（２－〔（２，４，８，１０－テトラキス第三ブチルジベンゾ〔d，f〕〔１，３，２〕ジオキサホスフェピン－６－イル）オキシ〕エチル）アミン、２－エチル－２－ブチルプロピレングリコールと２，４，６－トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。中でもトリス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイトのような重合前に添加しても重合に悪影響しないリン系酸化防止剤が好ましい。上記リン系酸化防止剤の使用量は、重合して得られる重合体１００質量部に対して、０．００１～１質量部、より好ましくは、０．００１～０．５質量部である。

[0038] 前記リン系酸化防止剤を、エチレン性不飽和モノマーの重合前または重合中に添加する際は、前記不活性な溶媒と混合して用いられるが、予め前記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤と一緒に不活性な溶媒と混合してもよく、前記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤とは別に前記不活性な溶媒と混合して、重合系、触媒系又は配管に添加するものであってもよい。

- [0039] 上記エチレン性不飽和結合を有するモノマーとしては、例えば、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、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロアルカン、スチレンあるいはこれらの誘導体等が挙げられる。好ましくは、上記エチレン性不飽和結合を有するモノマーのうち1種を単独で用いる。
- [0040] エチレン性不飽和モノマーの重合は、重合触媒の存在下で、窒素等の不活性ガス雰囲気中にて行う必要があるが、上記の不活性な溶媒中に行ってもよい。また、重合を阻害しない範囲で、活性水素化合物、微粒子状担体、有機アルミニウム化合物、イオン交換性層状化合物、無機珪酸塩を添加してもよい。
- [0041] 上記重合触媒は、特に限定されるものではなく、公知の重合触媒を利用可能であり、例えば、周期表第3～11族の遷移金属（例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、鉄、ニッケル、鉛、白金、イットリウム、サマリウム等）の化合物が挙げられ、代表的なものとしては、チーグラ-触媒、チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分からなるチーグラ-・ナッタ触媒、少なくとも一個のシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族～第6族の遷移金属化合物と助触媒成分からなるメタロセン触媒が挙げられるが、電子供与化合物を使用すると高品質の重合体を得られるので好ましい。
- [0042] 上記チーグラ-触媒としては、例えば、四塩化チタンを有機アルミニウム等で還元して得られた三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物を電子供与性化合物で処理し更に活性化したもの（例えば特開昭47-34478号公報、特開昭58-23806号公報、特開昭63-146906号公報）、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、更に各種の電子供与体及び電子受容体で処理して得られた三塩化チタン組成物と、有機アルミニウム化合物及び芳香族カルボン酸エステルとからなる触媒（特開昭56-100806号公報、特開昭56-120712号公報、特開昭58-104907号公報等参照）、及び、ハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンと各種の電

子供与体からなる担持型触媒（特開昭57-63310号公報、特開昭58-157808号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-5310号公報、特開昭61-218606号公報、特開昭63-43915号公報、特開昭63-83116号公報等参照）等が挙げられる。

[0043] 上記メタロセン触媒としては、例えば、特開平9-12621号公報に記載されている遷移金属メタロセン触媒や特開平5-043616号公報、特開平5-295022号公報、特開平5-301917号公報、特開平6-239914号公報、特開平6-239915号公報、特開平6-239917号公報、特開平7-082311号公報、特開平7-228621号公報、特開平7-330820号公報、特開平8-059724号公報、特開平8-085707号公報、特開平8-085708号公報、特開平8-127613号公報、特開平10-226712号公報、特開平10-259143号公報、特開平10-265490号公報、特開平11-246582号公報、特開平11-279189号公報、特開平11-349633号公報、特開2000-229990号公報、特開2001-206914号公報、特開2002-37795号公報、特開2002-194015号公報、特開2002-194016号公報、特表2002-535339号公報、WO99/37654号公報、WO99/45014号公報およびWO00/8036号公報に記載されている主としてポリプロピレンの重合に用いられる遷移金属メタロセン触媒などが挙げられる。

[0044] 上記電子供与性化合物としては、エーテル系化合物、エステル系化合物、ケトン系化合物、アルコキシシラン系化合物等が挙げられる。上記電子供与化合物は、単独の化合物を添加してもよく、必要に応じて複数の化合物を添加してもよい。

[0045] 上記エーテル系化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルテト

ラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

[0046] 上記エステル系化合物としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－*n*－プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－*n*－プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸－*n*－プロピル、フェニル酢酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、メトキシ安息香酸メチル、メトキシ安息香酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、 γ －ブチロラクトン、エチルセロソルブ等が挙げられる。

[0047] 上記ケトン系化合物としては、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0048] 上記アルコキシシラン系化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、*t*－ブチルトリメトキシシラン、*i*－ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、*t*－ブチルメチルジメトキシシラン、*t*－ブチルエチルジメトキシシラン、*t*－ブチル－*n*－プロピルジメトキシシラン、*t*－ブチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、*t*－ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、*t*－ブチルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0049] 上記担体としては、特に種類の制限はないが、例えば、無機酸化物等の無機担体、多孔質ポリオレフィンなどの有機担体が挙げられ、複数を併用したものであってもよい。

上記無機担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化亜鉛等が挙げられる。またこの他の無機担体としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム、マグネシウムエトキシドなどのマグネシウムアルコキシド、イオン交換性層状化合物が挙げられる。

[0050] 上記イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が、互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有するもので、含有するイオンが交換可能な化合物を表す。イオン交換性層状化合物としての具体例としては、例えば、カオリン、ベントナイト、タルク、カオリナイト、バーミキュライト、モンモリロナイト群、雲母群、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。

[0051] 上記有機担体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレンーブテン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリ塩化ビニル等であり、これらは例えばスチレンージビニルベンゼン共重合体のように架橋していてもかまわない。またこれら有機担体上に触媒が化学結合したものの使用可能である。

[0052] これら担体の粒径（体積平均）は通常、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ であるが、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。粒径が $1 \mu\text{m}$ よりも小さいと微粉状の重合体となりやすく、また大きすぎると粗大粒子が生成するため、所望の粒子形状に応じて担体の粒径を選択すべきである。

[0053] 上記の担体の細孔容積は通常、 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、好ましくは0

、 $3 \sim 3 \text{ cm}^2/\text{g}$ である。細孔容積は例えばBET法や水銀圧入法などにより測定できる。

[0054] 重合反応を行う方法としては、通常用いられている方法を採用することができる。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ガソリン留分、水素化ジゼル留分などの不活性溶媒の存在下に液相で重合を行う方法、液化したオレフィン自身を媒体とする重合方法、液相が実質的に存在しない条件下、気相で重合を行う方法、又はこれらを2種以上組み合わせた重合方法も使用可能である。また、重合は、回分式、連続式の何れでもよく、一段重合法又は多段重合法であってもよい。

[0055] 上記重合反応で用いられる重合槽としては、既存の重合設備における連続反応槽をそのまま使用すればよく、サイズ、形状、材質など本発明が従来の重合設備に対して特に限定されることはない。

[0056] 上記重合体には、必要に応じてさらに他の通常の添加剤を配合することができる。他の添加剤の配合方法としては、重合を阻害するものでなければ、他の添加剤をオレフィンモノマーの重合時に添加することができる。オレフィンモノマーの重合後に、他の添加剤を目的に応じた配合量でオレフィン樹脂と混合して、押出機などの成形加工機で溶融混練して造粒、成形する方法によってもよい。

[0057] 他の添加剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、紫外線吸収剤、重金属不活性化剤、造核剤、難燃剤、金属石鹼、ハイドロタルサイト、充填剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、染料、可塑剤等が挙げられる。

[0058] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジ

ル) ホスホネート、トリデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-*s*-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-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]メタン、2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(2-アクロイルオキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス[2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシナモイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]及び前記一般式(1)で表されるフェノール系酸化防止剤が挙げられる。中でも、テトラキス[メチレン-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] メタンが比較的安価で、コストパフォーマンスが良いので好ましく用いられる。

[0059] 前記リン系酸化防止剤としては、上記に例示した化合物と同様なものが挙げられる。

[0060] 上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、テトラキス [メチレン-3-(ラウリルチオ) プロピオネート] メタン、ビス (メチル-4-[3-n-アルキル (C12/C14) チオプロピオニルオキシ] 5-t-ブチルフェニル) スルファイド、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリル/ステアリルチオジプロピオネート、4, 4'-チオビス (6-t-ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-チオビス (6-t-ブチル-p-クレゾール)、ジステアリルジサルファイドが挙げられる。

チオエーテル系酸化防止剤の使用量は、好ましくは、前記重合体100質量部に対して、0.001~0.3質量部、より好ましくは0.01~0.3質量部である。

[0061] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス (2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン) 等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス (4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル) ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコ

ールエステル、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三オクチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル〕-5-クロロベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第三アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル〕-5-クロロベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル〕ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-C₁₂~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-〔2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,

， 5-トリアジン、2， 4， 6-トリス（2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル）-1， 3， 5-トリアジン等の2-（2-ヒドロキシフェニル）-4， 6-ジアリール-1， 3， 5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2， 4-ジ第三ブチルフェニル-3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル（3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ベンゾエート、ドデシル（3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ベンゾエート、テトラデシル（3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ベンゾエート、ヘキサデシル（3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ベンゾエート、オクタデシル（3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ベンゾエート、ベヘニル（3， 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β ， β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-（p-メトキシフェニル）アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩、又は金属キレート、特にニッケル、クロムの塩、又はキレート類等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤の使用量は、前記重合体100質量部に対して、0.001～5質量部、より好ましくは0.005～0.5質量部である。

[0062] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2， 2， 6， 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1， 2， 2， 6， 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2， 2， 6， 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス（2， 2， 6， 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、テトラキス（2， 2， 6， 6-テトラメチル-4-ピペリジル）-1， 2， 3， 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1， 2， 2， 6， 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）-1， 2， 3， 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（2， 2， 6， 6-テトラメチル-4-ピペリジル）・ジ（トリデシル）-1， 2， 3， 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1， 2， 2， 6， 6-ペンタメチル-4-ピペリジル

)・ジ(トリデシル)－1, 2, 3, 4－ブタンテトラカルボキシレート、
 ビス(1, 2, 2, 4, 4－ペンタメチル－4－ピペリジル)－2－ブチル
 －2－(3, 5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンジル)マロネート、1
 －(2－ヒドロキシエチル)－2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリ
 ジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6－ビス(2, 2, 6, 6－テ
 トラメチル－4－ピペリジルアミノ)ヘキサン／2, 4－ジクロロ－6－モ
 ルホリノー s－トリアジン重縮合物、1, 6－ビス(2, 2, 6, 6－テ
 トラメチル－4－ピペリジルアミノ)ヘキサン／2, 4－ジクロロ－6－第三
 オクチルアミノ s－トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12－テトラキス
 [2, 4－ビス(N－ブチル－N－(2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－
 ピペリジル)アミノ)－s－トリアジン－6－イル]－1, 5, 8, 12－
 テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12－テトラキス[2, 4－ビス(N－
 ブチル－N－(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジル)アミ
 ノ)－s－トリアジン－6－イル]－1, 5, 8－12－テトラアザドデカ
 ン、1, 6, 11－トリス[2, 4－ビス(N－ブチル－N－(2, 2, 6
 , 6－テトラメチル－4－ピペリジル)アミノ)－s－トリアジン－6－イ
 ル]アミノウンデカン、1, 6, 11－トリス[2, 4－ビス(N－ブチル
 －N－(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジル)アミノ)－
 s－トリアジン－6－イル]アミノウンデカン、ビス{4－(1－オクチル
 オキシ－2, 2, 6, 6－テトラメチル)ピペリジル}デカンジオナート、
 ビス{4－(2, 2, 6, 6－テトラメチル－1－ウンデシルオキシ)ピペ
 リジル}カーボナート、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製T I N U V
 I N N O R 3 7 1等が挙げられる。

上記ヒンダードアミン系光安定剤の使用量は、前記重合体100質量部
 に対して、0.001～5質量部、より好ましくは0.005～0.5質量部
 である。

[0063] 上記造核剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、4－第三ブチル安息
 香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム及び2ナトリウムビスクロ[2

、 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボキシレート等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス(4-第三ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート及びリチウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス(メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、及びビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等の多価アルコール誘導体、N, N', N''-トリス[2-メチルシクロヘキシル]-1, 2, 3-プロパントリカルボキサミド(RIKACLEAR PC1)、N, N', N''-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミド、N, N'-ジシクロヘキシル-ナフタレンジカルボキサミド、1, 3, 5-トリ(ジメチルイソプロピルアミノ)ベンゼン等のアミド化合物等が挙げられる。

上記造核剤の使用量は、前記重合体100質量部に対して、0.001～10質量部、より好ましくは0.005～5質量部である。

[0064] 上記難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルー2, 6-キシレニルホスフェート及びレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)等の芳香族リン酸エステル、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル及びフェニルホスホン酸(1-ブテニル)等のホスホン酸エステル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体等のホスフィン酸エステル、ビス(2-アリルフェノキシ)ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、リン含有ビニルベンジル化合物及び赤リン等のリン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化

フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、エチレンビステトラブロモフタルイミド、1，2-ジブロモ-4-（1，2-ジブロモエチル）シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン及び2，4，6-トリス（トリブロモフェノキシ）-1，3，5-トリアジン、トリブロモフェニルマレイミド、トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、テトラブロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、及び、臭素化スチレン等の臭素系難燃剤等が挙げられる。

上記難燃剤の使用量は、前記重合体100質量部に対して、1～70質量部、より好ましくは、10～30質量部である。

[0065] 上記充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ガラス粉末、ガラス繊維、クレー、ドロマイト、マイカ、シリカ、アルミナ、チタン酸カリウムウィスカー、ワラステナイト、繊維状マグネシウムオキシサルフェート等が好ましい。これらの充填剤において、平均粒径（球状乃至平板状のもの）又は平均繊維径（針状乃至繊維状）が5 μ m以下のものが好ましい。上記充填剤の使用量は、本発明を阻害しない範囲で適宜使用できる。

[0066] 上記滑剤は、成形体表面に滑性を付与し傷つき防止効果を高める目的で加えられる。滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド；ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド等が挙げられる。これらは1種または2種以上併用して用いてもよい。

上記滑剤の添加量は、前記重合体100質量部に対し、0.03～2質量部、より好ましくは0.04～1質量部の範囲である。0.03質量部未満

では、所望の滑性が得られない場合があり、2質量部を超えると滑剤成分が重合体の成形品表面にブリードしたり、物性低下の原因となる場合がある。

[0067] 上記帯電防止剤は、成形品の帯電性の低減化や、帯電による埃の付着防止の目的で加えられる。帯電防止剤としては、カチオン系、アニオン系、非イオン系等、種々多様にある。好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルアミンやポリオキシエチレンアルキルアミドないしそれらの脂肪酸エステル、グリセリンの脂肪酸エステル等が挙げられる。これらは1種または2種以上併用して用いてもよい。また、帯電防止剤の添加量は、前記重合体100質量部に対し、好ましくは0.03～2質量部、より好ましくは0.04～1質量部である。帯電防止剤が過少の場合、帯電防止効果が不足し、一方過多であると、表面へのブリード、重合体の物性低下を引き起こす場合がある。

[0068] 本発明の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法により得られる自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物は、自動車の内装に用いられるプラスチック材料として好適である。自動車の内装としては、例えば、エアバッグ用カバー、ドアモジュール、ステアリングハンドル、コンソールボックス、グローブボックス、ヒーターケース、室内ランプハウジング、ルームミラー、アシストグリップ、種々レバーのグリップや、インパネ、ステアリングメンバー、エアコンシステム、エアバッグシステム、各種ディスプレイ、スイッチ、オーディオなどを統合したコックピットモジュール等が挙げられる。

[0069] また、本発明の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法により得られる家電材料用オレフィン樹脂組成物は、家電材料、特に、家電の内装、外装に用いられるプラスチック材料として好適である。家電としては、テレビ、ビデオデッキ、DVDデッキ、ブルーレイプレイヤー、オーディオ、コンポ、冷蔵庫、電子レンジ、炊飯器、洗濯機、食洗機、掃除機、エアコン等が挙げられる。

実施例

[0070] 以下、製造例A～C、実施例、及び、比較例をもって本発明を更に詳しく説明するが、

本発明はこれらの実施例等によって制限を受けるものではない。尚、製造例とはエチレン性不飽和モノマーの重合方法を表し、実施例及び比較例は、重合して得られたオレフィン樹脂組成物の評価を表す。

[0071] [製造例A]

(固体触媒成分の調製)

無水塩化マグネシウム4.76g (50mmol)、デカン25mL及び2-エチルヘキシルアルコール23.4mL (150mmol)を加えて、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、さらに無水フタル酸1.11g (7.5mmol)を添加し、130℃を維持しながら1時間攪拌して、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。次に、均一溶液を室温に冷却し、-20℃に保持された四塩化チタン200mL (1.8mol)中に1時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、4時間かけて110℃まで昇温した。110℃に到達後、ジイソブチルフタレート2.68mL (12.5mmol)を加え、110℃を維持しながら2時間攪拌して反応させた。反応終了後、熱時ろ過にて残渣を採取し、該残渣を200mLの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃まで加熱して2時間反応させた。反応終了後、再び熱時ろ過で残渣を採取し、110℃のデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離しているチタン化合物が検出されなくなるまで十分に洗浄して固体チタン触媒成分を得た。この固体チタン触媒成分の一部をサンプリングして乾燥し、触媒組成を分析したところ、チタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0重量%及びイソブチルフタレート20.9重量%であった。

[0072] (フェノキシドの調製)

窒素置換したフラスコに、ヘプタン10mL、トリエチルアルミニウム54mg及び表1記載のフェノール系酸化防止剤161mgを混合・攪拌してフェノール系酸化防止剤をマスキングし、フェノール系酸化防止剤の濃度が

16 mg / ml の安定剤溶液を調製した。

[0073] (重合)

窒素置換したオートクレーブにヘプタン600 mL、トリエチルアルミニウム303 mg、前記フェノキシド溶液を表1に記載の安定剤組成物の配合になるように添加し、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.26 mmol 及び固体Ti触媒成分のヘプタンスラリー (Tiとして13 μ mol) を順次加えた。オートクレーブ内をプロピレン雰囲気置換し、プロピレンで1 kgf / cm² Gの圧力をかけ、50℃で5分間プレ重合した。プロピレンをパージした後、水素340 ml (23℃) を吹き込み、70℃まで昇温し、オートクレーブ内にプロピレンで6 kgf / cm² Gの圧力をかけ、70℃で1時間重合反応を行った。窒素ガスで系内を置換してから40℃でエタノール5 mlを加え重合反応を停止させた後、50℃で減圧脱溶媒を行ない、次いで、真空中、40℃でポリマーを5時間乾燥することにより、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

[0074] [製造例B]

製造例Aの重合において、下記の方法でホスファイト溶液を調製して、フェノキシド溶液及びホスファイト溶液を表1に記載の安定剤組成物の配合になるように添加した以外には、製造例Aと同様の手順で重合を行い、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

[0075] (ホスファイト溶液の調製)

窒素置換したフラスコに、リン系酸化防止剤144 mgを加え、ヘプタン6 mLを添加して混合・攪拌して、リン系酸化防止剤24 mg / mLのホスファイト溶液を調製した。

[0076] [製造例C]

製造例Aの重合において、フェノキシド溶液を添加しなかった以外は、製造例Aと同様の手順で重合を行い、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

[0077] (加工)

上記の方法で得られたポリオレフィン樹脂組成物100質量部に対して、

表 1 に記載の安定剤組成物及びステアリン酸カルシウム 0.05 質量部を添加し、混合した。混合後、押出機（単軸押出機；押出温度 230℃、スクリー速度 50 rpm）で造粒し、ペレットを得た。

[0078] 上記の方法で得られたペレットの物性について、下記の方法で評価した。

[0079] （熱安定性）

上記ペレットについて、二軸押出機（東洋精機製作所製プラストミルマイクロ、押出温度 230℃、スクリー回転速度 50 rpm）に投入して混練を 5 回くり返し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（装置：ウォーターズ社製 GPC 2000 型、カラム：ウォーターズ社製 Styragel HT6E 2 本と Styragel HT2 1 本、測定温度 135℃、溶媒：オルトジクロロベンゼン、濃度：6 mg / 10 g）により重量平均分子量を測定した。これらの結果について下記表 1 に示す。

[0080] （耐着色性（Y. I.））

上記ペレットについて、180℃に加熱してプレスし、厚み 2 mm のシートを作成した。分光測色計（SC-T；スガ試験機株式会社製）によりシートの黄色度を測定した。これらの結果について下記表 1 に示す。

[0081] （耐フォギング性）

上記ペレットについて、ISO 6452 に準拠してフォギング試験を行ったガラス板の曇り具合を目視し、ガラス板に曇りが認められなかった場合について、耐フォギング性ありとして○をつけ、ガラス板に曇りがあった場合は耐フォギング性がなしとして×をつけて評価した。これらの結果について下記表 1 に示す。

[0082]

[表1]

	重合時添加 安定剤組成物		造粒時添加 安定剤組成物		製造例	測定評価			
	化合物	添加量 [質量部]	化合物	添加量 [質量部]		重合平均分子量		耐着色 性	耐フタイング 性
						押出前	5回 押出後		
実施例 1	AO-1	0.01	Ca-St	0.05	A	4.48×10 ⁵	4.05×10 ⁵	2.4	○
実施例 2	AO-1 P-1	0.005 0.015	Ca-St	0.05	B	4.46×10 ⁵	4.04×10 ⁵	1.7	○
比較例 1			P-1 Ca-St	0.015 0.05	C	4.48×10 ⁵	3.13×10 ⁵	3.8	○
比較例 2			AO-2 Ca-St	0.05 0.05	C	4.48×10 ⁵	3.58×10 ⁵	3.3	×
比較例 3			AO-2 P-1 Ca-St	0.05 0.05 0.05	C	4.48×10 ⁵	4.00×10 ⁵	2.3	×
比較例 4			AO-3 Ca-St	0.05 0.05	C	4.47×10 ⁵	3.73×10 ⁵	3.6	×
比較例 5			AO-3 P-1 Ca-St	0.05 0.05 0.05	C	4.44×10 ⁵	4.06×10 ⁵	2.5	×
比較例 6			AO-1 Ca-St	0.01 0.05	C	4.45×10 ⁵	3.12×10 ⁵	4.6	○
比較例 7			AO-1 P-1 Ca-St	0.005 0.015 0.05	C	4.47×10 ⁵	3.08×10 ⁵	5.0	○
比較例 8	AO-2	0.01	Ca-St	0.05	A	4.44×10 ⁵	3.21×10 ⁵	2.8	×
比較例 9	AO-3	0.01	Ca-St	0.05	A	4.45×10 ⁵	3.54×10 ⁵	3.1	×

1) AO-1 : 化合物 No. 4

2) AO-2 : オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート

3) AO-3 : テトラキス〔メチレンビス-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタン

4) P-1 : トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

5) Ca-St : ステアリン酸カルシウム

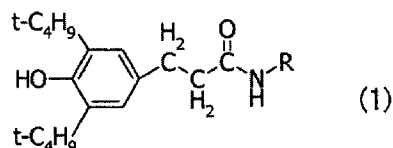
[0083] 比較例1～9において、本発明の製造方法とは異なる製造方法で得られた

ポリオレフィン樹脂組成物は、熱安定性、耐着色性、耐フォギング性の全てを満たすものは得られなかった。それに対して、実施例 1 および 2 から明らかのように、本発明の製造方法により得られたポリオレフィン樹脂組成物は、熱安定性に優れ、色調や耐フォギング性に優れることが確認できた。また、実施例 1 および 2 は、酸化防止剤の総使用量がそれぞれ比較例 6 および 7 と同等であるにもかかわらず、得られた重合体の熱安定性が高く、耐着色性に優れていた。

請求の範囲

[請求項1] オレフィンモノマーを重合してなる自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

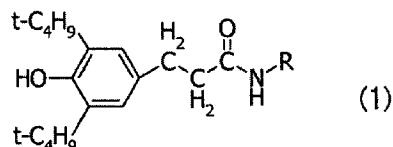
下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスキング処理したものを、重合により得られるオレフィン樹脂１００質量部に対して、０．００１～０．５質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に添加する工程を備えることを特徴とする自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法。



（式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数３～１２のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数６～１８のアリール基を表す。）

[請求項2] オレフィンモノマーを重合してなる家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

下記一般式（１）で表されるフェノール系酸化防止剤を有機アルミニウム化合物でマスキング処理したものを、重合により得られるオレフィン樹脂１００質量部に対して、０．００１～０．５質量部となるように、オレフィンモノマーの重合前又は重合中に添加する工程を備えることを特徴とする家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法。



（式中、Rは分岐を有してもよい炭素原子数１～３０のアルキル基、置換されていてもよい炭素原子数３～１２のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数６～１８のアリール基を表す。）

- [請求項3] 前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムである請求項1記載の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウムである請求項2記載の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法。
- [請求項5] エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合前又は重合中に、さらにリン系酸化防止剤を添加する請求項1記載の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法。
- [請求項6] エチレン性不飽和結合を有するモノマーの重合前又は重合中に、さらにリン系酸化防止剤を添加する請求項2記載の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法。
- [請求項7] 請求項1記載の自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法により製造された自動車内装材料用オレフィン樹脂組成物を成形してなることを特徴とする自動車内装材。
- [請求項8] 請求項2記載の家電材料用オレフィン樹脂組成物の製造方法により製造された家電材料用オレフィン樹脂組成物を成形してなることを特徴とする家電外装材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F4/646(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08K5/13
(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/00-2/60, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-196033 A (ADEKA Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims 1 to 6; paragraphs [0001] to [0014] & US 2011/0288216 A1 & EP 2392616 A1 & WO 2010/087064 A1 & CN 102300919 A	1-8
A	JP 2004-323545 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 November 2004 (18.11.2004), claims 1, 2; paragraph [0045] (Family: none)	1-8



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

09 May, 2013 (09.05.13)

Date of mailing of the international search report

21 May, 2013 (21.05.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F4/646(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F2/00-2/60, C08L1/00-101/14		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-196033 A（株式会社A D E K A） 2010.09.09, 請求項1 - 6, 【0 0 0 1】 - 【0 0 1 4】 & US 2011/0288216 A1 & EP 2392616 A1 & WO 2010/087064 A1 & CN 102300919 A	1-8
A	JP 2004-323545 A（三井化学株式会社）2004.11.18, 請求項1, 2, 【0 0 4 5】（ファミリーなし）	1-8
☐ 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 0 9 . 0 5 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 2 1 . 0 5 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 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） 久保田 英樹 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 3 7 7 6