

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/136534 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054412
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 16 日(16.02.2016)
- (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 2015-035414 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
特願 2015-058980 2015 年 3 月 23 日(23.03.2015) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒井 亨(ARAI, Toru); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 デンカ株式会社デンカイノベーションセンター 先進技術研究所内 Tokyo (JP). 塚本 歩(TSUKAMOTO, Ayumu); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 デンカ株式会社デンカイノベーションセンター 先進技術研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京

都渋谷区広尾 3-1-2-40 広尾ビル 4 階
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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))

(54) Title: POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系樹脂組成物およびそれを用いた成形体

(57) Abstract: Provided is a polypropylene-based resin composition having excellent scratch resistance. The polypropylene-based resin composition comprises 100 parts by mass of a polypropylene-based resin (A) and 3-30 parts by mass of a cross copolymer (B) comprising both an ethylene/aromatic vinyl compound/aromatic polyene copolymer and an aromatic-vinyl-compound polymer. This composition has excellent scratch resistance. Molded objects obtained from this composition are useful in applications where scratch resistance is required, in particular, as interior and exterior automotive materials and skin materials.

(57) 要約: 耐傷付き性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。(A) ポリプロピレン系樹脂 100 質量部に対し、(B) エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物重合体からなるクロス共重合体 3~30 質量部を含むポリプロピレン系樹脂組成物により、耐傷付き性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物得られる。さらにこれを用いた成形体は、耐傷付き性を必要とされる特に自動車内装材、外装材、表皮材として有用である。



WO 2016/136534 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン系樹脂組成物およびそれを用いた成形体

技術分野

[0001] 本発明は、耐傷付き性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物およびその成形体に関する。

[0002] 近年、自動車内装用材料は、軽量化、低コスト化の観点からポリプロピレン系材料が多用されるようになってきている。従来のポリプロピレン材料は、衝撃強度が低く、衝撃強度を改良するためにエチレン- α オレフィン共重合体系エラストマー成分（エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体等）を配合することが提案されている（特許文献1～5）。自動車内装用材料としては剛性、耐熱性を改善するためにさらに炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、結晶性ケイ酸カルシウムおよびタルク等の無機充填剤を加えて配合することも提案されている（特許文献6～14）。

さらに、ポリプロピレンに添加されたエラストマー成分を微分散させ、耐衝撃性を向上させるために水素添加したスチレン-ジエン系ブロック共重合体（SEBS、SEPS）を添加することも提案されている（特許文献1～5及び15）。このような樹脂組成物は良好な力学物性、すなわち高い弾性率と高い降伏点強度、降伏点伸び、破断点伸びを示し、優れた剛性、強度と耐衝撃性のバランスを指向しているが、反面ポリプロピレン系樹脂自体の耐傷付き性の悪さに加え、添加される無機充填剤のために一層傷が付き易く目立ち易くなるという課題を有している。

[0003] そこで、ポリプロピレンにエチレン- α オレフィン共重合体系エラストマー成分と完全飽和型のエチレン-スチレン共重合体を添加した耐摩耗性と耐衝撃性樹脂組成物が提案されている（特許文献16）。しかし摩耗性の向上効果は比較例と比較しそれほど顕著でもなく、また摩耗性の評価方法も本願の課題とする耐傷付き性の評価とは全く異なる方法である。さらに本願の課題で

ある耐傷付き性に関しては何の記載もなく、さらに無機充填物を配合した系についての具体的な記載はない。

一方、エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなるソフトセグメントとポリスチレンからなるハードセグメントを有する分岐型共重合体であるクロス共重合体、及びその製造法、用途に関する技術が開示されている（特許文献17～18）。これらの軟質なクロス共重合体及びこれを主成分とする軟質樹脂はそれ自体高い耐傷付き性を有することが知られている（特許文献19）。しかし本クロス共重合体を含め、他の樹脂においても、硬質なポリプロピレン系樹脂や無機充填材を含んでなるポリプロピレン系樹脂組成物に少量添加することで、ポリプロピレン系樹脂組成物の耐傷付き性を大幅に向上する提案は知られていない。そもそも、軟質樹脂の耐傷つき性と硬質な樹脂の耐傷つき性はその形態、メカニズムを含めて全く異なる。

さらに特許文献17～18にはポリプロピレン系樹脂にクロス共重合体を配合した樹脂組成物が記載されている。しかしながらポリプロピレン系樹脂を主体とした配合において上記耐傷付き性を大きく向上させるという提案は従来知られていない。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭53-22552号
特許文献2：特開平6-192500号
特許文献3：特開平6-248156号
特許文献4：特開平6-192506号
特許文献5：特開昭53-40045号
特許文献6：特開昭51-136735号
特許文献7：特開昭53-64256号
特許文献8：特開昭53-64257号
特許文献9：特開昭57-55952号
特許文献10：特開昭57-207630号

特許文献11：特開昭58－17139号

特許文献12：特開昭58－111846号

特許文献13：特開昭59－98157号

特許文献14：特公昭55－3374号公報

特許文献15：特開平11－029669号公報

特許文献16：特開2002－201332号公報

特許文献17：WO00／37517号公報

特許文献18：WO2007／139116号公報

特許文献19：特開2009－102515号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：「相溶化技術を用いた新規自動車用PP材料の開発」住友化学技術誌、2002－11（2002年11月30日発行）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記問題と実状に鑑み、耐傷付き性に優れ、力学物性にも優れたポリプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに、このポリプロピレン系樹脂組成物を用いた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] 上記課題を解決する本発明は、下記より構成される。

[1] (A) ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、(B) エチレン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物重合体からなるクロス共重合体3～30質量部を含むポリプロピレン系樹脂組成物。

[2] (A) ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、さらに(C) 相溶化材樹脂5～30質量部を含む、[1]に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[3] (C) 相溶化材樹脂がエチレン- α オレフィン共重合体であることを特徴とする[2]記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[4] (A) ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、さらに(D) 無機充

填材 1 ～ 60 質量部を含む、[1]～[3]に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[5] (B) クロス共重合体が、配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程から得られ、前記配位重合工程が、シングルサイト配位重合触媒を用いて、エチレン、芳香族ビニル化合物、及び芳香族ポリエンを重合し、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を製造する工程であり、前記アニオン重合工程が、アニオン重合開始剤を用いて前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物を重合する工程である、[1]～[4]に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[6] (B) クロス共重合体が、以下の(1)～(3)の全てを満たす、[5]に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

(1) 前記配位重合工程で得られる、前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体中の芳香族ビニル化合物単位が5～35モル%、芳香族ポリエン単位が0.01～0.2モル%、残部がエチレン単位である。

(2) 前記配位重合工程で得られる、前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量平均分子量が5万～30万、分子量分布が1.8～6である。

(3) 前記クロス共重合体中に含まれる、前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の含量が50～95質量%である。

[7] 前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量平均分子量が10万～25万、分子量分布が1.8～3である、[6]に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

[8] 前記[1]～[7]の何れか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた成形体。

[9] 前記[1]～[7]の何れか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体。

[10] 前記[1]～[7]の何れか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた表皮材。

発明の効果

[0008] 本発明では、ポリプロピレン系樹脂とクロス共重合体からなるポリプロピレン系樹脂組成物が、耐傷付き性に優れることを見出した。さらに特定のエチレン- α オレフィン共重合体を一定量配合することで得られるポリプロピレン系樹脂組成物が、耐傷付き性に一層優れ、力学物性も良好であることを見出した。これらポリプロピレン系樹脂組成物を用いた成形体は、特に自動車内装材、外装材として有用である。また、本ポリプロピレン系樹脂組成物は、耐傷付き性に優れるため、生活環境まわりの表皮材として有用である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の第一は、(A) ポリプロピレン系樹脂 100 質量部に対し、(B) クロス共重合体 3～30 質量部を含み、(B) クロス共重合体がエチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物重合体とのクロス共重合体からなる、ポリプロピレン系樹脂組成物である。本ポリプロピレン系樹脂組成物は良好な耐傷つき性を有する。

[0010] (A) ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンを主体とする重合体で、アイソタクティック、またはシンジオタクティックの立体規則性を有する。好ましくはアイソタクティックの立体規則性を有し、さらに好ましくはホモポリプロピレン(ホモPP)、あるいはブロックポリプロピレン(ブロックPP)、あるいはこれらの混合物である。ホモポリプロピレンやブロックポリプロピレンについては、例えば特開平11-29690号公報、特開平11-29669号公報に記載してあるものも好適に使用できる。

[0011] (B) クロス共重合体は、エチレン-芳香族ビニル化合物-芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物重合体とのクロス共重合体からなる。

クロス共重合体は、ポリプロピレン系樹脂組成物 100 質量部に対し 3～30 質量部であり、好ましくは 3～20 質量部であり、さらに好ましくは 5～20 質量部であり、さらに好ましくは 5～15 質量部である。クロス共重合体が 3 質量部未満であると、耐傷付き性が低下する場合がある。また、30 質量部を超えると、剛性が低下する場合がある。

[0012] クロス共重合体は、配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程から得られる。

配位重合工程では、まず、シングルサイト配位重合触媒を用いて、エチレン、芳香族ビニル化合物、及び芳香族ポリエンを重合しエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を製造し、次に、アニオン重合工程にて、アニオン重合開始剤の存在下、本エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物を重合する工程により得る。

なお、シングルサイト配位重合触媒、アニオン重合開始剤およびクロス共重合体の製造方法に関しては、国際公開WO 00 / 0 3 7 5 1 7号公報および国際公開WO 0 7 / 1 3 9 1 1 6号公報に記載の方法を採用することができる。

[0013] 配位重合工程で得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体は、芳香族ビニル化合物単位が5～35モル%、芳香族ポリエン単位が0.01～0.2モル%、残部がエチレン単位であることが好ましい。

芳香族ビニル化合物単位の含量を5モル%以上とすることで、ソフトセグメントであるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体鎖の結晶性を適切範囲に保つことができ、ポリプロピレン系樹脂との相溶性が向上し、得られるポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性がより良好となる。また、35モル%以下とすることで、ポリプロピレン系樹脂との相溶性が良好となり、ポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性や耐衝撃性がより良好となる。

さらに芳香族ポリエン単位を0.01～0.2モル%以下とすることで、ポリプロピレン系樹脂との相溶性、ポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性および成型加工性がより良好となる。

[0014] 配位重合工程で得られる、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の質量平均分子量は5万～30万、分子量分布は1.8～6が好ましく、質量平均分子量が10万～25万、分子量分布が1.8～3であることがより好ましい。

質量平均分子量を5万以上、分子量分布を6以下とすることで、ポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性がより向上すると共に、成形品表面のべたつきを抑えることができる。また、質量平均分子量を30万以下、分子量分布を1.8以上とすることで、ポリプロピレン系樹脂組成物の成型加工性がより良好となる。

なお、分子量分布は、質量平均分子量を数平均分子量で除した値（質量平均分子量／数平均分子量）を意味する。

[0015] クロス共重合体中に含まれる、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体の含有量、すなわち、配位重合工程にて得られるエチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と、アニオン重合工程にて重合して得られる芳香族ビニル重合体との総和に対する、エチレンー芳香族ビニルー芳香族ポリエン共重合体の含有量は、50～95質量%が好ましく、70～90質量%がより好ましい。50質量%以上とすることで、(A)ポリプロピレン系樹脂との相溶性が向上し、得られるポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性がより良好となる。また、95質量%以下にすることで、ポリプロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性や伸びがより良好となる。クロス共重合した芳香族ビニル化合物重合体の質量平均分子量は直接求めることが困難であるために、本発明では、クロス共重合化されなかった芳香族ビニル重合体ホモポリマーの分子量と同一であるとして、溶媒分別等公知の適切な方法で分離して得た芳香族ビニル化合物重合体ホモポリマーの分子量を用いて規定した。

[0016] 芳香族ビニル化合物としては、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-tert-ブチルスチレン、m-tert-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン等が挙げられる。工業的には好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、特に好ましくはスチレンが用いられる。

[0017] 芳香族ポリエンとしては、特に限定されずに、任意の従来公知の芳香族ポ

リエンを使用可能であるが、重合反応促進の面および得られる重合体の種々の物性面からは、10以上30以下の炭素数を持ち、複数の二重結合（ビニル基）と単数または複数の芳香族環を有するもの。さらに、配位重合可能な芳香族ポリエンであり、二重結合（ビニル基）の1つが配位重合に用いられて重合した状態において、残された二重結合がアニオン重合またはラジカル重合可能な芳香族ポリエンであることが好ましい。とりわけ好ましくは、ジビニルベンゼンであり、オルトジビニルベンゼン、パラジビニルベンゼン及びメタジビニルベンゼンのいずれか1種または2種以上の混合物が好適に用いられる。

[0018] 本発明では、(D) 無機充填材を配合することが好ましい。無機充填材は、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し1～60質量部が好ましく、5～40質量部であることがより好ましい。無機充填材を1～60質量部とすることで、ポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性と耐熱性を向上することができる。

[0019] 無機充填材の好適な例としては炭酸カルシウム、タルク、クレー、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、公知の黒鉛、炭素繊維等が例示できる。耐衝撃性と力学物性のバランスのためには好ましくはタルク、マイカが用いられ、最も好ましくはタルクが用いられる。好ましくはタルクの平均粒子径は3 μm 以下である。3 μm より大きいものは衝撃強度の低下が大きく、光沢等の外観も悪くなる。タルクは無処理のまま使用しても良いがポリプロピレン系樹脂との界面接着性を向上させ、また分散性を向上させる目的で通常知られている各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸塩類あるいは他の界面活性剤で表面を処理したものを使用することができる。ここでタルクの平均粒子径とは遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて水、アルコール等の分散媒中に懸濁させて測定した篩下法の積分分布曲線から求めた50%相当粒子径D50のことを意味する。

[0020] 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、必要に応じ滑剤、オイル、酸化防止剤、可塑剤、分散剤、内部離型剤、無機顔料、着色剤を添加することができる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリプロピレン系樹脂組成物に他の熱可塑性樹脂またはゴム系弾性材料を添加させてもよい。

[0021] 本発明の第二は、好ましくは（Ａ）ポリプロピレン系樹脂１００質量部に対し、（Ｂ）クロス共重合体３～３０質量部を含み、さらに（Ｃ）相溶化材樹脂５～３０質量部を含むポリプロピレン系樹脂組成物である。

（Ｃ）相溶化材樹脂は、（Ａ）ポリプロピレン系樹脂と（Ｂ）クロス共重合体の相溶化材として有効な樹脂であり、具体的にはエチレン- α オレフィン共重合体や水素添加したスチレン-ジエン系ブロック共重合体である。これら相溶化材樹脂を加えることにより、（Ａ）ポリプロピレン系樹脂と（Ｂ）クロス共重合体の相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の耐傷つき性をさらに向上させることが可能となる。またこれら相溶化材樹脂は一般にガラス転移点が-３０℃以下であり、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の低温物性、特に低温での耐衝撃性の改善に有効である。さらにこれら相溶化材樹脂は、プロピレン系樹脂の耐衝撃性改良に効果があるため、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の強度、剛性と耐衝撃性のバランスの向上に効果がある。ここで水素添加したスチレン-ジエン系ブロック共重合体とは水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体（ＳＥＢ、ＳＥＢＳ）、や水素化スチレン-イソプレンブロック共重合体（ＳＥＰ、ＳＥＰＳ）である。（Ｃ）相溶化材樹脂としては、コストと性能のバランスから、エチレン- α オレフィン共重合体が好ましく用いられる。（Ｃ）相溶化材樹脂、好ましくはエチレン- α オレフィン共重合体は、ポリプロピレン系樹脂１００質量部に対し５～３０質量部であり、１０～２５質量部であることがより好ましい。エチレン- α オレフィン共重合体が５質量部未満であると、耐衝撃性が低下する場合がある。また、３０質量部を超えると、力学物性、特に剛性と耐熱性が低下する場合がある。

[0022] エチレン- α オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数３～１０の α オレフ

インの共重合体であることが好ましく、力学物性と耐衝撃性のバランスおよび耐寒性（低温での耐衝撃性）の点で、1-オクテンであることが特に好ましい。エチレン- α オレフィン共重合体は、メタロセン系触媒を用いた公知の方法により製造することができる。

- [0023] エチレン- α オレフィン共重合体中の α オレフィン含量は、15～35質量％であることが耐衝撃性の点で好ましい。また、エチレン- α オレフィン共重合体は、(A) ポリプロピレン系樹脂との相溶性および耐衝撃性の点で、JIS K 7210に準じて測定されるMFRが0.5～2.0であることが好ましい。

さらに、エチレン- α オレフィン共重合体は、力学物性および耐衝撃性の点で、密度が0.850～0.900 g/cm³であることが好ましい。

- [0024] 本ポリプロピレン系樹脂組成物においても上記(D) 無機充填材を配合することが好ましい。無機充填材は、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し1～60質量部が好ましく、5～40質量部であることがより好ましい。無機充填材を1～60質量部とすることで、ポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性と耐熱性を向上することができる。

- [0025] 本発明の第一、第二、いずれのポリプロピレン系樹脂組成物においても、必要に応じ滑剤、オイル、酸化防止剤、可塑剤、分散剤、内部離型剤、無機顔料、着色剤を添加することができる。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリプロピレン系樹脂組成物に他の熱可塑性樹脂またはゴム系弾性材料を添加させてもよい。

- [0026] 本発明のいずれのポリプロピレン系樹脂組成物ともに、任意の形状に加工して用いることができる。成形体の製造方法としては特に限定されず、熱可塑性樹脂組成物に関して一般的に採用される成形方法を選択することができる。成形方法としては、射出成形法、プレス成形法、押出成形法、ブロー成形法、インサート成形、ブロー成形、二色成形等の方法を採用することができる。成形温度としては成形方法及び成形体の形状によるが、200～250℃が好ましい。

[0027] 本発明のいずれのポリプロピレン系樹脂組成物ともに、耐傷付き性に関して従来のポリプロピレン系樹脂組成物に比較して、格段に優れる特徴を有する。そのため、各種成型方法による成形体、特に射出成形体として優れた特性を示す。また、ダブルモールド成形（二色成形）やマルチモールド成形（多色成形）等の異材質成形において成形体の表皮側に好適に用いられる。

[0028] 本発明の第一である（Ａ）ポリプロピレン系樹脂、（Ｂ）クロス共重合体、および必要に応じて（Ｄ）無機充填材からなるポリプロピレン系樹脂組成物は、耐傷つき性に優れるため、特に自動車内層、外装、生活周りの表皮材として有用である。本発明の第二である（Ａ）ポリプロピレン系樹脂、（Ｂ）クロス共重合体、（Ｃ）相溶化材樹脂、および必要に応じて（Ｄ）無機充填材からなるポリプロピレン系樹脂組成物は、力学物性、すなわち、初期引張弾性率、降伏点強度、降伏点伸び、破断点伸び、破断点強度等に優れ、耐傷付き性に関しては従来のポリプロピレン系樹脂組成物に比較して、格段に優れる特徴を有することができる。そのため表皮材としても有用であるが、特に表皮材レスの自動車内層、外装、生活周りの各種構造材、部材として有用である。

実施例

[0029] 以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0030] <原料樹脂>

実施例、比較例に用いた原料樹脂は以下の通りである。

（Ａ）ポリプロピレン系樹脂

プライムポリマー社製ブロックポリプロピレン「プライムポリプロＪ 704 U G」を使用した。

（Ｂ）クロス共重合体

下記クロス共重合体Ｂ 1 ～Ｂ 4を使用した。

これらのクロス共重合体は、配位重合により得られるエチレンーstyreneージビニルベンゼン共重合体と、styreneの共存下でアニオン重合を行うこ

とにより得られる、エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖を有する共重合体である。

これらのクロス共重合体は、WO 2000/37517またはWO 2007/139116号公報記載の実施例あるいは比較例の製造方法で製造したもので、下記組成は、同様にこれら公報記載の方法で求めた。

なお、クロス共重合体を規定するために、用いられるエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量、ジビニルベンゼン含量、質量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、クロス共重合体中のエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の含量、ポリスチレン鎖の質量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) を示す。

[0031] クロス共重合体 (B 1)

- ・エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 13 モル%、ジビニルベンゼン含量 0.04 モル%、質量平均分子量 78000、分子量分布 2.2、

- ・エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の含量 : 85 質量%、

- ・ポリスチレン鎖の質量平均分子量 30000、分子量分布 1.2

クロス共重合体 (B 2)

- ・エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 17 モル%、ジビニルベンゼン含量 0.04 モル%、質量平均分子量 101000、分子量分布 2.2、

- ・エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の含量 : 82 質量%、

- ・ポリスチレン鎖の質量平均分子量 30000、分子量分布 1.2

クロス共重合体 (B 3)

- ・エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 25 モル%、ジビニルベンゼン含量 0.04 モル%、質量平均分子量 142000、分子量分布 2.2、

- ・エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の含量 82 質量%、

- ・ポリスチレン鎖の質量平均分子量 35000、分子量分布 1.2

クロス共重合体 (B4)

- ・エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 29 モル%、ジビニルベンゼン含量 0.05 モル%、質量平均分子量 118000、分子量分布 2.2、
- ・エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量 75 質量%、
- ・ポリスチレン鎖の質量平均分子量 41000、分子量分布 1.2

[0032] (C) 相溶化材樹脂 エチレン- α オレフィン共重合体

ダウケミカル社製エチレン-オクテン共重合体「エンゲージ 8003」、オクテン含量 26 質量%、密度 0.885 g/cm³、190℃、荷重 2.16 kg での MFR は 1.0 g/10 min. を使用した。

(D) 無機充填材成分およびその他の成分

日本タルク株式会社製タルク「マイクロエース P-3」を使用した。

[0033] <クロス共重合体の組成>

上記共重合体中のスチレン単位量の決定は、¹H-NMR で行い、機器は日本電子社製 α -500 及び BRUCKER 社製 AC-250 を用いた。重 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、測定は、80~100℃で行った。各組成の定量は、TMS を基準としてフェニル基プロトン由来のピーク (6.5~7.5 ppm) とアルキル基由来のプロトンピーク (0.8~3 ppm) の面積強度比較で行った。

クロス共重合体中のエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の含量 (質量%) は、配位重合工程で得られたエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の組成 (スチレン含量及びエチレン含量) と、アニオン重合工程を経て得られたクロス共重合体の組成 (スチレン含量及びエチレン含量) から、各組成の変化分がアニオン重合で生成したポリスチレンの質量によるとして求めた。また、別法として配位重合終了時に重合液を一部サンプリングし分析して求めた主鎖エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体生成質量とアニオン重合後の重合液を一部サンプリングし分析して求めたクロス共重合体生成質量の比較からも本割合を求めたが、両値は実質的に一致

した値であった。

エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のジビニルベンゼン含量は、ジビニルベンゼン使用量と配位重合工程終了後にサンプリングした重合液のガスクロ分析による未反応ジビニルベンゼン量から求めた。

[0034] <分子量及び分子量分布>

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて標準ポリスチレン換算の質量平均分子量と数平均分子量を求めた。分子量分布は、質量平均分子量を数平均分子量で除した値とした。常温でのGPC測定は、日立製作所社製L-3350（検出器は示差屈折率検出器）を使用し、カラムはTSK-GEL Multipore HXL-M（東ソー社製）を2本直列し、テトラヒドロフランを溶媒として送液流量1.0 ml/min、40℃で測定した。また常温で溶媒に溶解しにくい試料、本明細書中ではクロス共重合体（C1）の製造工程中のエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の分子量は、高温GPCにより測定した。高温GPC測定は、東ソー社製HLC-8121 GPC/HT（検出器は示差屈折率検出器）を用い、カラムはTSK gel GMHHR-H HT（東ソー社製）を2本直列し、オルトジクロロベンゼンを溶媒として送液流量1.0 ml/min、145℃で測定した。

[0035] 水添ブロック共重合体（SEBS、SEPS）

クロス共重合体の比較例として、市販の下記水添ブロック共重合体（SEBS、SEPS）を用いた。SEBSは、スチレン含量29質量%、密度0.91 g/cm³、A硬度79、MFR（230℃、荷重2.16 kg）1.8 g/10 min.を使用した。SEPSは、スチレン含量30質量%、密度0.91 g/cm³、A硬度80、MFR（230℃、荷重2.16 kg）2.4 g/10 min.を使用した。

エチレン- α オレフィン共重合体

クロス共重合体の比較例として、ダウケミカル社製エチレン-オクテン共重合体「エンゲージ8003」、オクテン含量26質量%、密度0.885 g/

cm³、190℃、荷重2.16kgでのMFRは1.0g/10min.を使用した。

[0036] ブロックポリプロピレン「プライムポリプロJ704UG」50質量部に対し、電気化学工業社アセチレンブラック（デンカブラック）10質量部を加え混練して得られた黒色顔料マスターバッチを用いた。さらに酸化防止剤としてイルガノックス1076を用いた。

[0037] （実施例1～5）

＜ポリプロピレン系樹脂組成物の作製＞

ブラベンダープラスチコーダー（ブラベンダー社製「PL2000型」）を使用し、（A）成分であるブロックポリプロピレン、黒色マスターバッチ、（D）成分であるタルク、および（B）成分であるクロス共重合体を200℃、60rpm、10分間混練し、ポリプロピレン系樹脂組成物を作製した。

[0038] （比較例1～3）

実施例1と同様に、ただし比較例1ではクロス共重合体を用いずに、比較例2～4ではクロス共重合体の代わりにエチレン- α オレフィン共重合体、及び水添ブロック共重合体（SEBS, SEPS）を同量用いて試験を行った。

[0039] ＜シート作製＞

ポリプロピレン系樹脂組成物を加熱プレス法（温度220℃、時間5分間、圧力50kg/cm²）により厚さ1mmのシートを得た。本シートに、さらに皮シボ型をプレスしてシボ付きシートを得た。

[0040] ＜耐傷付き性＞

試験は23±1℃、相対湿度50±2%の恒温恒湿室で実施した。日本電色工業社製測色色差計「ZE-2000」を使用し、シボ付きの樹脂シートの傷を付ける前のL*（明度）を測定した。直径1.0mmボールチップ（超硬性）を有するエリクセン社製引掻き式硬度計「318S」型とAllgoodクロスカット用等間隔スペーサーを使用し、荷重1.7NにてシートのL

測定位置に 1.5 mm 間隔で 11 本傷を引き、さらに垂直方向に 1.5 mm 間隔で 11 本の傷を引き碁盤目状の傷を付けた。再び同じ場所の L^* (明度) を測定しその差 ΔL^* (明度差) を求めた。本値が低いほど傷が付きにくい、あるいは目立ちにくいことを示す。また本値が 1.3 以下であると、傷が目立たなくなり好ましい。

[0041]

[表1]

原料	製品名	配合	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	比較例3	比較例4
ブロックPP	J704UG	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
黒色顔料マスターバッチ	ブロックPP+デンカブラック	質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3
タルク	マイクロエースP-3	質量部	30	30	30	30	30	30	30	30	30
クロス共重合体B1	—	質量部	18	—	—	—	8	—	—	—	—
クロス共重合体B2	—	質量部	—	18	—	—	—	—	—	—	—
クロス共重合体B3	—	質量部	—	—	18	—	—	—	—	—	—
クロス共重合体B4	—	質量部	—	—	—	18	—	—	—	—	—
エチレン- α オレフィン 共重合体	エンゲージ8003	質量部	—	—	—	—	—	—	18	—	—
SEBS	—	質量部	—	—	—	—	—	—	—	18	—
SEPS	—	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	18
酸化防止剤	Irg1076	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
耐傷付き性	荷重1.7N	ΔL^*	0.9	1.1	1.3	1.3	1.1	2.1	1.5	2.5	2.9

表1

[0042] 実施例 1～4 は、ブロック P P 1 0 0 質量部に対して、黒色顔料マスターバッチ 3 質量部、タルク 3 0 質量部、クロス共重合体 1 8 質量部を配合して得られたポリプロピレン系樹脂組成物である。実施例 5 は実施例 1 において、クロス共重合体の添加量を 8 質量部に変更し得られたポリプロピレン系樹脂組成物である。比較例 1 は実施例 1～3 と同じ配合でクロス共重合体を使用しなかった場合、比較例 2 は実施例 1～3 の配合においてクロス共重合体を使用せず、クロス共重合体と同じ質量部のエチレン- α オレフィン共重合体を増量したものである。また、比較例 3、4 はクロス共重合体の代わりにそれぞれ S E B S、S E P S を用いた場合である。

実施例 1～5 の本発明のポリプロピレン系樹脂組成物はいずれも比較例より低い ΔL^* 値を示し、良好な耐傷付き性を有していることが解る。

[0043] 実施例 6 では、ブラベンダープラスチコーダー（ブラベンダー社製「P L 2 0 0 0 型」）を使用し、タルクを用いず、表 2 の配合で（A）成分であるブロックポリプロピレン、黒色マスターバッチ、および（B）成分であるクロス共重合体を 2 0 0 °C、6 0 r p m、1 0 分間混練し、ポリプロピレン系樹脂組成物を作製した。得られたシボ付きシートに対し、直径 1 . 0 m m ボールチップ（超硬性）を有するエリクセン社製引掻き式硬度計「3 1 8 S」型と A l l g o o d クロスカット用等間隔スペーサーを使用し荷重 5 N～9 N までの範囲で荷重を変更して耐傷付き性試験を実施した。比較例 5 では、実施例 6 のクロス共重合体の代わりにエチレン- α オレフィン共重合体を用いて、同様に試験を実施した。

[0044] 実施例 6 の本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、タルクを含まないが、いずれの荷重においても比較例 5 より低い ΔL^* 値を示し、良好な耐傷付き性を有していることが解る。

[0045]

[表2]

表2

原料	製品名	配合	実施例6	比較例5
ブロックPP	J704UG	質量部	100	100
黒色顔料マスターバッチ	ブロックPP+デンカブラック	質量部	3	3
タルク	マイクロエースP-3	質量部	0	0
クロス共重合体B1	—	質量部	18	—
エチレン- α オレフィン共重合体	エンゲージ8003	質量部	—	18
酸化防止剤	Irg1076	質量部	0.1	0.1
耐傷付き性	荷重5N	ΔL^*	0.08	0.59
	荷重6N		0.09	0.86
	荷重7N		0.37	0.58
	荷重8N		0.42	0.97
	荷重9N		0.42	1.25

[0046] (実施例7)

<ポリプロピレン系樹脂組成物の作製>

(A) 成分100質量部、(B) 成分として(B1) 7質量部、(C) 成分18質量部、(D) 成分30質量部、黒色顔料マスターバッチ3質量部、酸化防止剤0.1質量部を、ブラベンダープラスチコーダー(ブラベンダー社製「PL2000型」)を使用し、200℃、60rpm、10分間混練し、ポリプロピレン系樹脂組成物を作製した。なお、「エンゲージ8003」50質量部に対し、電気化学工業社アセチレンブラック(デンカブラック)10質量部を加え混練して得られた黒色顔料マスターバッチを用いた。さらに酸化防止剤としてイルガノックス1076を用いた。

[0047] <シートの成形>

ポリプロピレン系樹脂組成物を加熱プレス法(温度220℃、時間5分間、圧力50kg/cm²)により厚さ0.5mmのシートを得た。本シートは引張試験に用いた。

同様な方法で成形した厚さ1mmのシートに、さらに皮シボ型をプレスしてシボ付きシートを得た。本シートは耐傷付き性試験に用いた。

[0048] <力学物性(引張試験)>

JIS K-6251に準拠し、シートを2号1/2号型テストピース形

状にカットし、島津製作所「AGS-100D」型引張試験機を用い、 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 2\%$ にて、引張速度 500 mm/min 及び 10 mm/min で測定した。初期引張弾性率、降伏点伸び、降伏点強度、破断点伸び、破断点強度を測定し、同一シートよりカットした試料を計5回測定しその平均値を求めた。

[0049] <流動性 (MFR)>

MFRはJIS K7210に従い、 230°C 、荷重 2.16 kgf にて測定した。

[0050] 耐傷付き性評価は上記と同様にして実施した、ただし引掻き式硬度計の荷重は上記と同じ 1.7 N で行ったところ、ほとんど傷がつつかず ΔL^* 値の測定が困難であったため、引掻き式硬度計の荷重は 5 N で実施した。 5 N 測定において本 ΔL^* 値が 1.0 未満であると、表面の傷を目視で認識するのが困難になり非常に好ましい。

[0051] (実施例8～10、比較例6～8)

表3に配合に変更した以外は実施例7と同様な方法で、ポリプロピレン系樹脂組成物を作製し、各試験を実施した。結果を表3に示す。

[0052]

[表3]

表3

原料	製品名	配合	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例6	比較例7	比較例8
ブロックPP	J704UG	質量部	100	100	100	100	100	100	100
エチレン-αオレフィン共重合体	エンゲージ8003	質量部	18	18	18	10	18	25	18
黒色顔料マスターバッチ	エンゲージ8003+デンガブラック	質量部	3	3	3	3	3	3	3
タルク	ミクロエースP-3	質量部	30	30	30	30	30	30	30
クロス共重合体B1	—	質量部	7			10			
クロス共重合体B3	—	質量部		7					
クロス共重合体B4	—	質量部			7				
SEBS	—	質量部							7
酸化防止剤	Irg1076	質量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
流動性 MFR 230°C	荷重 2.16kg	g/10min	4.9	4.5	5.0	4.8	4.7	6.3	5.1
力学物性 引張り速度 500mm/分	初期引張弾性率	MPa	436	422	442	520	476	417	401
	降伏点強度	MPa	20.9	20.3	21.0	21.5	22.1	20.2	19.7
	降伏点伸び	%	8.4	8.2	8.6	8.6	7.9	8.1	8.5
	破断点強度	MPa	16.7	16.3	15.8	17.0	16.7	15.4	15.6
	破断点伸び	%	180	174	167	160	112	125	145
力学物性 引張り速度 10mm/分	初期引張弾性率	MPa	530	540	630	770	870	760	490
	降伏点強度	MPa	17.4	17.3	17.8	17.7	17.4	15.9	17.4
	降伏点伸び	%	6.9	6.8	6.8	6.4	5.1	5.8	5.9
	破断点強度	MPa	19.7	19.9	18.9	18.0	17.0	18.0	18.1
	破断点伸び	%	540	480	520	450	425	540	450
耐傷付き性	荷重 10N	ΔL	7.2	8.1	8.4	8.0	12.8	10.6	8.8
	荷重 5N	ΔL	0.95	0.71	0.84	0.90	2.6	1.4	1.6

[0053] 実施例 7～9 は、ブロック P P 1 0 0 質量部に対して、エチレン- α オレフィン共重合体 1 8 質量部、黒色顔料マスターバッチ 3 質量部、タルク 3 0 質量部、クロス共重合体 7 質量部を配合して得られたポリプロピレン系樹脂組成物である。実施例 1 0 はブロック P P 1 0 0 質量部に対して、エチレン- α オレフィン共重合体 1 0 質量部、黒色顔料マスターバッチ 3 質量部、タルク 3 0 質量部、クロス共重合体 1 0 質量部を配合して得られたポリプロピレン系樹脂組成物である。比較例 6 は実施例 7～9 と同じ配合でクロス共重合体を使用しなかった場合、比較例 7 は実施例 7～9 の配合においてクロス共重合体を使用せず、クロス共重合体と同じ質量部のエチレン- α オレフィン共重合体を増量したものである。また、比較例 8 はクロス共重合体の代わりに S E B S を用いた場合である。

[0054] ここで、エチレン- α オレフィン共重合体とクロス共重合体の合計を軟質樹脂成分量とする。引張速度 5 0 0 m m / m i n . で引張試験を行った場合、軟質樹脂成分量が同一の実施例 7～9 と比較例 6 , 7 を比較すると、実施例は総合的に優れた力学物性、すなわち同等以上の高い初期引張弾性率、降伏点伸び、降伏点強度、破断点伸び、破断点強度を示している。軟質樹脂成分量を減じた実施例 1 0 も同様に優れた力学物性を示す。

引張速度 1 0 m m / m i n . で引張試験を行った場合も、軟質樹脂成分量が同一の実施例 7～9 は比較例 3 (S E B S を同量添加) と比較し同等以上の高い初期引張弾性率、降伏点伸び、降伏点強度、破断点伸び、破断点強度を示している。初期引張弾性率はエチレン- α オレフィン共重合体のみを用いた比較例 7 と比較し低い値となるが、軟質樹脂成分量を減じた実施例 1 0 では同等以上の高い初期引張弾性率を示すと共に、高い降伏点伸び、降伏点強度、破断点伸び、破断点強度を維持している。

すなわち樹脂組成物の力学物性の観点では、本発明の樹脂組成物はその配合組成を本発明の範囲内で適宜調整することで、総合的に高い初期引張弾性率、高い降伏点強度、高い降伏点伸び、高い破断点伸びを満足させることができる。

耐傷付き性の観点では、実施例 7 ～ 10 の本発明の樹脂組成物はいずれも比較例より低い ΔL^* 値を示し、良好な耐傷付き性を有していることが解る。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、(B) エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物重合体からなるクロス共重合体3～30質量部を含むポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項2] (A) ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、さらに(C) 相溶化材樹脂5～30質量部を含む、請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項3] (C) 相溶化材樹脂がエチレン- α オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項2記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項4] (A) ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、さらに(D) 無機充填材1～60質量部を含む、請求項1～3に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項5] (B) クロス共重合体が、配位重合工程とこれに続くアニオン重合工程から得られ、前記配位重合工程が、シングルサイト配位重合触媒を用いて、エチレン、芳香族ビニル化合物、及び芳香族ポリエンを重合し、エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体を製造する工程であり、前記アニオン重合工程が、アニオン重合開始剤を用いて前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体と芳香族ビニル化合物を重合する工程である、請求項1～4に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項6] (B) クロス共重合体が、以下の(1)～(3)の全てを満たす、請求項5に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- (1) 前記配位重合工程で得られる、前記エチレンー芳香族ビニル化合物ー芳香族ポリエン共重合体中の芳香族ビニル化合物単位が5～35モル%、芳香族ポリエン単位が0.01～0.2モル%、残部がエチレン単位である。
- (2) 前記配位重合工程で得られる、前記エチレンー芳香族ビニル化

合物－芳香族ポリエン共重合体の質量平均分子量が5万～30万、分子量分布が1.8～6である。

(3) 前記クロス共重合体中に含まれる、前記エチレン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の含量が50～95質量%である。

- [請求項7] 前記エチレン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体の質量平均分子量が10万～25万、分子量分布が1.8～3である、請求項6に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた成形体。
- [請求項9] 請求項1～7の何れか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体。
- [請求項10] 請求項1～7の何れか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた表皮材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(2006.01)i, C08F295/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/00(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08F295/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2009-299067 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraphs [0042] to [0046], [0093] to [0094], [0095] to [0103], [0111], [0143] to [0144], [0162] & US 6559234 B1 claims; column 9, line 10 to column 10, line 37; column 20, lines 24 to 35; column 20, line 36 to column 21, line 35; column 23, line 64 to column 24, line 2; column 31, line 54 to column 32, line 14 & EP 1170313 A1 & EP 1188776 A1 & DE 69942460 D & DE 60045218 D	1-10

☒ 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
07 March 2016 (07.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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/JP2016/054412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-265700 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 September 2002 (18.09.2002), claims; paragraphs [0011], [0012] to [0014], [0019] to [0021], [0043], [0064] (Family: none)	1-10
X	JP 2002-265721 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 September 2002 (18.09.2002), claims; paragraphs [0002], [0013], [0021] to [0023], [0026], [0037], [0045], [0069] (Family: none)	1-10
X	JP 2011-074187 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraphs [0018] to [0021], [0034], [0045] to [0047], [0054] (Family: none)	1-10
A	WO 2013/018839 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February 2013 (07.02.2013), entire text & CN 103717631 A & KR 10-2014-0064811 A & TW 201329111 A	1-10
A	WO 2013/018171 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February 2013 (07.02.2013), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, C08F295/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/00(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08F295/00

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2009-299067 A (電気化学工業株式会社) 2009.12.24, 特許請求の範囲、段落 [0042] ~ [0046]、[0093] ~ [0094]、[0095] ~ [0103]、[0111]、[0143] ~ [0144]、[0162] & US 6559234 B1 (特許請求の範囲、9 欄 10 行目~10 欄 37 行目、20 欄 24~35 行目、20 欄 36 行目~21 欄 35 行目、23 欄 64 行目~24 欄 2 行目、31 欄 54 行目~32 欄 14 行目)& EP 1170313 A1 & EP 1188776 A1 & DE 69942460 D & DE 60045218 D	1-10

☑ 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

0 7 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 3 . 2 0 1 6

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)

柳本 航佑

4 J

5 0 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 2002-265700 A (電気化学工業株式会社) 2002. 09. 18, 特許請求の範囲、段落 [0011]、[0012] ～ [0014]、[0019] ～ [0021]、[0043]、[0064] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-265721 A (電気化学工業株式会社) 2002. 09. 18, 特許請求の範囲、段落 [0002]、[0013]、[0021] ～ [0023]、 [0026]、[0037]、[0045]、[0069] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2011-074187 A (電気化学工業株式会社) 2011. 04. 14, 特許請求の範囲、段落 [0018] ～ [0021]、[0034]、[0045] ～ [0047]、[0054] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2013/018839 A1 (電気化学工業株式会社) 2013. 02. 07, 全文 & CN 103717631 A & KR 10-2014-0064811 A & TW 201329111 A	1-10
A	WO 2013/018171 A1 (電気化学工業株式会社) 2013. 02. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-10