

(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
2010年6月17日(17.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/067564 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/08 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006647
- (22) 国際出願日: 2009年12月4日(04.12.2009)
- (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 2008-314801 2008年12月10日(10.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (Asahi Kasei Chemicals Corporation) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江口豊 (EGUCHI, Yutaka) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 柴山伸一 (SHIBAYAMA, Shinichi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 荒木祥文 (ARAKI, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木

ヒルズ森タワー 23階 TMI 総合法律事務所
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, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物

(57) Abstract: Provided is a thermoplastic elastomer composition with excellent flexibility, mechanical properties, scratch resistance, abrasion resistance, and low-temperature characteristics. The crosslinked thermoplastic elastomer composition contains 5-70 parts by mass of (C) a hydrogenated product of a block copolymer having at least one conjugated diene monomer unit block and one aromatic vinyl monomer unit block each, and 20-150 parts by mass of (D) an olefinic resin, to a total of 100 parts by mass of (A) an ethylene- α -olefin copolymer containing an ethylene unit and an α -olefin with carbon number 3-20, and (B) a copolymer having at least one hydrogenated copolymer block made primarily of a conjugated diene monomer unit and an aromatic vinyl monomer unit. The mass ratio ((A)/(B)) between the aforementioned (A) and the aforementioned (B) is 20/80-75/25.

(57) 要約: 【課題】柔軟性、機械物性、耐傷性、耐摩耗性、及び低温特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供すること。【解決手段】(A) エチレン単位と炭素数3~20の α -オレフィン単位とを含む、エチレン・ α -オレフィン共重合体と、(B) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする水添共重合体ブロックを少なくとも1つ有する共重合体と、の合計100質量部に対し、(C) 共役ジエン単量体単位ブロックとビニル芳香族単量体単位ブロックとをそれぞれ少なくとも1つずつ有するブロック共重合体の水素添加物5~70質量部と、(D) オレフィン系樹脂20~150質量部と、を含み、前記(A)と前記(B)との質量比((A)/(B))が、20/80~75/25である、架橋された熱可塑性エラストマー組成物。

WO 2010/067564 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関する。より詳しくは、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレン（PP）等のラジカル架橋性がない樹脂と、ラジカル架橋性エラストマーと、をラジカル開始剤の存在下、押出機中で溶融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による熱可塑性エラストマー組成物は、機械部品等に広く使用されている。このようなゴム系組成物として、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を用いたオレフィン系エラストマー組成物等が知られている（特許文献1、特許文献2参照）。また、水素添加ゴムを動的架橋させた組成物も知られている（特許文献3、特許文献4参照）。さらには、オレフィン系樹脂とビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体の水添物を用いた熱可塑性エラストマー組成物が開示されている（特許文献5、特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平8-120127号公報
特許文献2：特開平9-137001号公報
特許文献3：特許第2737251号公報
特許文献4：特開2004-67798号公報
特許文献5：特開2001-49051号公報
特許文献6：特開2005-89656号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）により製

造されたオレフィン系エラストマー組成物は、耐傷性、耐摩耗性が十分ではない。また、水素添加ゴムを用いて動的架橋させた組成物は、低温特性が十分ではない。さらに、熱可塑性エラストマー組成物には、機械物性、耐傷性、耐摩耗性に優れるだけでなく、柔軟性や低温特性にも優れていることが望まれている。

[0005] 本発明は、上記現状に鑑み、柔軟性、機械物性、耐傷性、耐摩耗性、及び低温特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを主な目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、（Ａ）エチレン単位と炭素数３～２０の α -オレフィン単位とを含む、エチレン・ α -オレフィン共重合体と、（Ｂ）共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする水添共重合体ブロックを少なくとも１つ有する共重合体と、（Ｃ）共役ジエン単量体単位ブロックとビニル芳香族単量体単位ブロックとをそれぞれ少なくとも１つずつ有するブロック共重合体の水素添加物と、（Ｄ）オレフィン系樹脂と、を所定量含有する熱可塑性エラストマー組成物とすることにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以下の通りである。

[１]

（Ａ）エチレン単位と炭素数３～２０の α -オレフィン単位とを含む、エチレン・ α -オレフィン共重合体と、（Ｂ）共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする水添共重合体ブロックを少なくとも１つ有する共重合体と、の合計１００質量部に対し、

（Ｃ）共役ジエン単量体単位ブロックとビニル芳香族単量体単位ブロックとをそれぞれ少なくとも１つずつ有するブロック共重合体の水素添加物５～７０質量部と、

（Ｄ）オレフィン系樹脂２０～１５０質量部と、を含み、

前記（Ａ）と前記（Ｂ）との質量比（（Ａ）／（Ｂ））が、 $20/80 \sim 75/25$ である、架橋された熱可塑性エラストマー組成物。

〔２〕

前記（Ｂ）中のビニル芳香族単量体単位の含有量が、 $30 \sim 90$ 質量％である〔１〕に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔３〕

前記（Ｂ）が、さらに、ビニル芳香族単量体単位を主体とするブロックを $5 \sim 50$ 質量％含有する〔１〕又は〔２〕に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔４〕

前記（Ｂ）の $\tan \delta$ ピーク温度の少なくとも１つが、 $-25 \sim 40^{\circ}\text{C}$ に存在する、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔５〕

前記（Ｃ）中のビニル芳香族単量体単位の含有量が、 $20 \sim 80$ 質量％である〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔６〕

前記（Ａ）と前記（Ｂ）との質量比（（Ａ）／（Ｂ））が、 $25/75 \sim 60/40$ である〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔７〕

前記（Ａ）と前記（Ｂ）の合計 100 質量部に対する前記（Ｃ）の含有量が、 $10 \sim 50$ 質量部である〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔８〕

（Ｃ）のブロック共重合体の水素添加物として、（Ｃ－１）ビニル芳香族単量体単位ブロックの含有量が 20 質量％以上 50 質量％以下である水素添加物と、（Ｃ－２）ビニル芳香族単量体単位ブロックの含有量が 50 質量％を

超えて 80 質量%以下である水素添加物と、の少なくとも 2 種以上のブロック共重合体の水素添加物を併用する、〔1〕～〔7〕いずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔9〕

前記（D）が、プロピレン系樹脂である〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔10〕

（E）軟化剤を、さらに含有する〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔11〕

架橋剤により架橋されている、〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔12〕

JIS-A 硬度が 60～90 の範囲である、〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

〔13〕

-30℃での引張伸度が 80%以上である、〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、柔軟性、機械物性、耐傷性、耐摩耗性、及び低温特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施の形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0010] 本実施の形態発明の熱可塑性エラストマー組成物は、

（A）エチレン単位と炭素数 3～20 の α -オレフィン単位とを含むエチ

レン・ α -オレフィン共重合体と、(B) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする水添共重合体ブロックを少なくとも1つ有する共重合体と、の合計100質量部に対し、

(C) 共役ジエン単量体単位ブロックとビニル芳香族単量体単位ブロックとをそれぞれ少なくとも1つずつ有するブロック共重合体の水素添加物5～70質量部と、

(D) オレフィン系樹脂20～150質量部と、を含み、

前記(A)と前記(B)との質量比((A)/(B))が、20/80～75/25である、架橋されたオレフィン系エラストマー組成物である。

[0011] (A) 成分

(A) 成分は、エチレン単位と炭素数3～20の α -オレフィン単位とを含むエチレン・ α -オレフィン共重合体である。(A) 成分は、エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンを少なくとも共重合させることで得ることができる。炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、4-メチルペンテンー1、ヘプテンー1、オクテンー1、ノネンー1、デセンー1、ウンデセンー1、ドデセンー1等が挙げられる。これらの中で、柔軟性付与の観点から、炭素数3～12の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、ブテンー1、オクテンー1がより好ましい。

[0012] (A) 成分には、必要に応じて、不飽和結合を有する単量体を共重合させることができる。不飽和結合を有する単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン、1、4-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン；ジシクロペンタジエン、ノルボルネン誘導体等の環状ジエン化合物；及びアセチレン類が好ましい。これらの中でも、柔軟性の観点から、エチリデンノルボルネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCP)がより好ましい。

[0013] (A) 成分の100℃で測定したムーニー粘度(ML)は、特に限定されないが、架橋反応性及び組成物の柔軟性の観点から、20～150MLが好

ましく、50～120MLがより好ましい。

- [0014] (A)成分の製造には、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。一般に、メタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒とからなる。メタロセン系触媒としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。メタロセン系触媒は、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ系触媒と比較して、得られる共重合体の分子量分布を狭くすることができ、共重合体中のモノマーである炭素数3～20の α -オレフィンの分布を均一にすることができる。
- [0015] (A)成分における α -オレフィンの共重合比率は、特に限定されないが、1～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、20～45質量%であることがさらに好ましい。 α -オレフィンの共重合比率を上記範囲とすることで、熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度（引張強度等）と柔軟性をさらに向上させることができる。
- [0016] (A)成分の密度は、特に限定されないが、0.8～0.9 g/cm³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有する(A)成分を用いることにより、柔軟性がさらに優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。
- [0017] (A)成分の構造は、特に限定されないが、長鎖分岐を有することが好ましい。ここで、長鎖分岐とは、炭素数3以上の分岐であるものをいう。長鎖分岐を有することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている α -オレフィンの共重合比率（質量%）に比して、密度をより小さくすることが可能となる。その結果、より低密度、より高強度の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系エラストマーとしては、特に限定されず、例えば、米国特許第5278272号明細書等に記載されているオレフィン系エラストマーを用いることができる。
- [0018] (A)成分は、室温以上の温度範囲に示差走査熱量測定（DSC）の融点ピークを有することが好ましい。(A)成分が室温以上の温度範囲に融点ピークを有することで、融点以下の温度範囲での形態安定性に優れ、かつ取扱

い性に優れ、ベタツキも少ない熱可塑性エラストマーとすることができる。

[0019] (A) 成分のメルトインデックスは、0.01～100 g/10分（190°C、2.16 kg 荷重（0.212 Pa）、ASTM D1238に準拠。）の範囲であることが好ましく、0.2～10 g/10分の範囲であることがより好ましい。上記範囲内のメルトインデックスとすることで、流動性と機械的強度のバランス特性がより優れた熱可塑性エラストマーとすることができる。

[0020] (B) 成分

(B) 成分は、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位を主体とする水添共重合体ブロックを少なくとも一つ有する共重合体である。本実施の形態において、共重合体を構成する各単量体単位の命名は、該単量体単位が由来する単量体の命名に従っている。例えば、「ビニル芳香族単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族化合物を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。また、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

[0021] 本実施の形態において、「主体とする」とは、共重合体中、単量体単位を60質量%以上含有することを意味し、単量体単位を80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましく、95質量%以上含有することがさらに好ましい。

[0022] 本実施の形態において、ビニル芳香族単量体とは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチルー-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチルー-p-アミノエチルスチレン等のビニル芳香族化合物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用してもよい。これらの中でも、経済性の観点から、スチレンが好ましい。

- [0023] 本実施の形態において、共役ジエンは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、機械強度の観点から、1, 3-ブタジエンを主体とするジオレフィンがより好ましい。これらは1種又は2種以上を使用してもよい。
- [0024] 本実施の形態において、(B)成分の重合方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。(B)成分の重合方法としては、例えば、特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報等に記載された方法等が挙げられる。
- [0025] (B)成分中の水添共重合体ブロックにおける共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位との質量比は、特に限定されないが、好ましくは90:10~10:90であり、より好ましくは、80:20~20:80であり、さらに好ましくは70:30~30:70である。
- [0026] 耐傷性、耐熱性や分散性の観点から、(B)成分は、ビニル芳香族単量体単位を、30質量%以上含有することが好ましく、40質量%以上含有することがより好ましく、45質量%以上含有することがさらに好ましい。また、柔軟性の観点から、90質量%以下含有することが好ましく、80質量%以下含有することが好ましい。
- [0027] (B)成分は、さらに、ビニル芳香族単量体単位を主体とするブロックを、機械強度の観点から5質量%以上、柔軟性の観点から50質量%以下含有することが好ましく、10質量%以上35質量%以下含有することがより好ましく、13質量%以上30質量%以下含有することがさらに好ましい。
- [0028] (B)成分の共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は

、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をtert-ブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法、以下、「四酸化オスミウム酸法」ともいう。）により得たビニル芳香族化合物重合体ブロックの質量（ここで、平均重合度が30以下のビニル芳香族化合物重合体は除かれている。）を用いて、次の式で定義される。

ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量（質量%）＝（水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの質量／水素添加前の共重合体の質量）×100

[0029] （B）成分中に重合体ブロックが複数存在している場合には、各々の分子量や組成等の構造は同一であってもよいし、異なってもよい。（B）成分中に、共役ジエン単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする水添共重合体ブロック、及び共役ジエン単量体単位を主体とする水添共重合体ブロックがあってもよい。各重合体ブロックの境界や最端部は必ずしも明瞭に区別される必要はない。各重合体ブロック中のビニル芳香族単量体単位の分布の様子は、前記ビニル芳香族化合物含有量の範囲ならば限定されず、均一に分布していてもよいし、テーパ状、階段状、凸状、あるいは凹状に分布していてもよい。また、各重合体ブロック中に、結晶部が存在していてもよい。

[0030] 各重合体ブロック中の共役ジエン単位のビニル単位の分布の状況は、特に限定されず、分布に偏りがあってもよい。ビニル単位の分布を制御する方法としては、重合中にビニル化剤を添加する方法や、重合中の温度を変化させる方法等が挙げられる。また、共役ジエン単位の水素添加率の分布に偏りがあってもよい。水素添加率の分布を制御する方法としては、ビニル単位の分布の状況を変更する方法、イソプレンとブタジエンを共重合させた後に、以下に記載する触媒を用いて水素添加し、イソプレン単位とブタジエン単位の水素添加速度の差を利用する方法等が挙げられる。

- [0031] (B) 成分は、耐熱性、耐老化性、耐候性の観点から、水添前の共役ジエン単位中に含まれる不飽和結合のうち、75mol%以上が水添されていることが好ましく、85mol%以上がより好ましく、97mol%以上がさらに好ましい。
- [0032] 水添触媒としては、特に限定されず、従来から公知である(1)Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2)Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3)Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒、等が用いられる。具体的な水添触媒としては、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としては、チタノセン化合物及び／又は還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。チタノセン化合物としては、例えば、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できる。
- [0033] チタノセン化合物としては、例えば、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物が挙げられる。還元性有機金属化合物としては、例えば、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。
- [0034] (B) 成分の損失正接($\tan \delta$)のピーク温度は、特に限定されないが、柔軟性の観点から、40℃以下に少なくとも1つピークを有することが好ましく、耐摩耗性の観点から、-25℃以上に少なくとも1つピークを有することが好ましい。この損失正接は、後述する実施例に記載した粘弾性測定

装置を用いて測定できる。

[0035] (B) 成分中の水素添加前に含まれる共役ジエン中のビニル含有量は、柔軟性、耐傷性の観点から、5 mol%以上が好ましく、製造性、高い破断伸び性、耐傷性の観点から、70 mol%以下が好ましい。共役ジエン中のビニル含有量は、10 mol%以上50 mol%以下の範囲がより好ましく、10 mol%以上30 mol%以下の範囲がさらに好ましく、10 mol%以上25 mol%以下の範囲がよりさらに好ましい。

[0036] ビニル含有量とは、水素添加前の共役ジエンの1, 2-結合、3, 4-結合及び1, 4-結合の結合様式で組み込まれているうちの、1, 2-結合及び3, 4-結合で組み込まれているものの割合を意味する。ビニル結合量は核磁気共鳴スペクトル解析 (NMR) によって測定できる。

[0037] (B) 成分は、必要に応じて、極性基を有してもよい。極性基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、ボロン酸基、ホウ素含有基、ボロン酸塩基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等が挙げられる。

[0038] (B) 成分の重量平均分子量は、耐傷性の観点から、好ましくは5万以上であり、成形流動性の観点から、40万以下であることが好ましく、5万~30万の範囲であることがより好ましく、10万~25万の範囲であることがさらに好ましい。分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) は小さい方が好ましい。重量平均分子量は、実施例に記載した条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めることができる。

[0039] (A) 成分と (B) 成分の含有量の質量比 ((A)/(B)) は、20/80~75/25であり、柔軟性と耐傷性の観点から、25/75~60/

40であることが好ましい。

[0040] (C) 成分

(C) 成分は、共役ジエン単量体単位ブロックとビニル芳香族単量体単位ブロックをそれぞれ少なくとも一つ有するブロック共重合体の水素添加物である。(B) 成分の定義と同様に、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。「ビニル芳香族単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族化合物を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

[0041] 共役ジエン単量体は、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチルー1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられる。好ましくは、1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用してもよい。

[0042] ビニル芳香族単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチルーp-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチルーp-アミノエチルスチレン等のビニル芳香族化合物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用してもよい。これらの中でも、経済性の観点から、スチレンが好ましい。

[0043] 本実施の形態のブロック共重合体の水添物は、共役ジエン単量体単位ブロックと芳香族ビニル単量体単位ブロックをそれぞれ少なくとも一つ有するブロック共重合体の水素添加物である。このブロック共重合体の水素添加物は、芳香族ビニル単量体単位からなる重合体ブロックを「S」で表し、共役ジエン単量体単位及び／又はその部分的に水素添加された単位からなる重合体

ブロックを「B」で表す場合、例えば、下記式で表すことができる；

S B、

S (B S)_{n1} (ここで、n1は1～3の整数を表す。)、

S (B S B)_{n2} (ここで、n2は1～2の整数を表す。) のリニアブロック共重合体、

(S B)_{n3} X (ここで、n3は3～6の整数を表す。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基を表す。)。

これらの中でも、「B」部分を結合中心とする星状（スター）ブロック共重合体であることが好ましい。これらの中でも、S Bの2型（di-block）、S B Sの3型（tri-block）、S B S Bの4型（tetra-block）のリニアブロック共重合体がより好ましい。

[0044] (C) 成分中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、低温特性、機械強度、オイル保持性の観点から、20～80質量%以上が好ましく、耐熱性や分散性の観点から、30～70質量%以上がより好ましい。(C) 成分は、耐熱性、耐老化性、耐候性の観点から、水添前の共役ジエン単位中に含まれる不飽和結合のうち、75mol%以上を水添することが好ましい。85mol%以上がより好ましく、97mol%以上がさらに好ましい。

[0045] (C) 成分として、2種類以上の(C) 成分、すなわち2種類以上のブロック共重合体の水素添加物を併用することが好ましい。(C) 成分として、少なくとも1種が、(C-1) ビニル芳香族単量体単位ブロックの含有量が20質量%以上50質量%以下であり、少なくとももう1種が、(C-2) ビニル芳香族単量体単位ブロックの含有量が50質量%を超えて80質量%以下である。(C-1) 成分は、低温特性向上に寄与し、(C-2) 成分は架橋ゴム成分とオレフィン成分の相溶化剂的に作用し、熱可塑性エラストマー組成物の機械強度を上げる働きをする。さらに、この(C) 成分は、架橋されにくい成分であるから、(F) 成分の軟化剤をより多く熱可塑性エラストマー組成物の中に保持することもできる。

[0046] 水添触媒としては、特に限定されず、例えば、(B) 成分の製造において

使用できる担持型不均一系水添触媒、チーグラ型水添触媒、有機金属錯体等の均一系水添触媒等を用いることができる。これらの中でも、チタノセン化合物及び／又は還元性有機金属化合物との混合物が好ましい。

[0047] 本実施の形態において、上記水素添加前の（C）成分のブロック共重合体の重合方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。重合方法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報等に記載された方法が挙げられる。

[0048] 必要に応じて、（C）成分は、極性基を有してもよい。極性基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、ボロン酸基、ホウ素含有基、ボロン酸塩基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等が挙げられる。

[0049] （C）成分の重量平均分子量は、耐傷性の観点から、好ましくは5万以上であり、成形流動性の観点から、好ましくは40万以下であり、5万～30万の範囲であることがより好ましい。分子量分布（＝重量平均分子量／数平均分子量）は小さい方が好ましい。重量平均分子量は、実施例に記載した条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めることができる。

[0050] （A）と（B）の合計100質量部に対する（C）成分の含有量は、5～70質量部であり、低温特性、柔軟性の観点から、10～50質量部であることが好ましく、さらに10～30質量部であることが好ましい。

[0051] (D) 成分

(D) 成分は、オレフィン系樹脂である。オレフィン系樹脂の中でも、機械強度の観点から、プロピレン系樹脂が好ましい。好ましいプロピレン系樹脂としては、例えば、ホモポリマーであるアイソタクチックポリプロピレン；プロピレンとエチレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合体（ブロック共重合体、ランダム共重合体を含む）等が挙げられる。オレフィン系樹脂のメルトインデックスは、0.1～100 g/10分（230℃、2.16 kg 荷重（0.212 MPa））の範囲が好ましい。メルトインデックスを100 g/10分以下とすることで、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度をより向上させることができ、0.1 g/10分以上とすることで、流動性、成形加工性をより向上させることができる。

[0052] (D) 成分の含有量は、(A) と (B) の合計100質量部に対して、20～150質量部であり、低温特性、柔軟性の観点から、好ましくは40～100質量部である。20質量部未満では、熱可塑性エラストマー組成物の成形流動性が低下するため好ましくなく、150質量部を超えると熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不十分となり好ましくない。

[0053] 本実施の形態の熱可塑性エラストマー組成物は、架橋されているものである。架橋の方法は、特に限定されず、架橋剤で架橋されることが好ましい。より具体的には、架橋剤とは、架橋開始剤を含有し、必要に応じて、架橋助剤として多官能単量体や単官能単量体をさらに含有することが好ましい。架橋開始剤の含有量は、特に限定されないが、(D) オレフィン系樹脂100質量部に対して、2質量部未満であることが好ましく、1.7質量部未満であることがより好ましい。

[0054] 架橋開始剤としては、特に限定されず、有機過酸化物、有機アゾ化合物等のラジカル開始剤等が挙げられる。その具体例としては、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン

、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロデカン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシノー3等のジアルキルパーオキサイド類；アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、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及びm-トリオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウリレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、及びクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノー2, 5-ジヒドロパーオキサイド及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類が挙げられる。

[0055] これらの化合物の中では、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジク

ミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が好ましい。

[0056] 架橋助剤としての多官能単量体は、官能基として、ラジカル重合性の官能基を有することが好ましく、ビニル基がより好ましい。官能基の数は2以上であればよく、前記単官能単量体との組み合わせで、特に3個以上の官能基を有する場合が有効である。

[0057] 多官能単量体の好ましい具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、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、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレートがより好ましい。これらの多官能単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

[0058] 架橋助剤としての単官能単量体としては、ラジカル重合性のビニル系単量体であることが好ましい。これにより架橋反応速度を制御することができる。ビニル系単量体としては、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体、無水マレイン酸単量体、N-置換マレイミド単量体等が挙げられる。

[0059] (E) 成分

熱可塑性エラストマー組成物は、(E) 軟化剤をさらに含有することが好

ましい。軟化剤としては、特に限定されないが、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素からなるプロセスオイルが好ましい。これらの中でも、パラフィン系炭化水素主体、又はゴムとの相容性の観点から、ナフテン系炭化水素主体のプロセスオイルが好ましい。熱・光安定性の観点から、プロセスオイル中の芳香族系炭化水素の含有量は、ASTM D 2140-97 規定に準拠した炭素数比率で 10% 以下であることが好ましく、より好ましくは 5% 以下、さらに好ましくは 1% 以下である。

[0060] (E) 成分の含有量は、組成物の硬度や柔軟性を調整する観点から、(A)、(B)、(C)、及び(D)の合計 100 質量部に対して、好ましくは 5~500 質量部であり、より好ましくは 10~150 質量部である。5 質量部以上とすることで柔軟性、加工性をより向上でき、500 質量部以下とすることでオイルのブリードをより抑制できる。

[0061] (F) 成分

熱可塑性エラストマー組成物は、(F) ポリオルガノシロキサンをさらに含有することが好ましい。ポリオルガノシロキサンの構造としては、特に限定されないが、耐摩耗性や手触り感の観点から、直鎖状、分岐状等の架橋構造のポリマー構造であり、JIS-K 2410 規定に準拠した動粘度(25℃)が 5000 センチストークス(cSt)以上であることが好ましい。有用なポリオルガノシロキサンは、一般にアルキル基、ビニル基及び／又はアリール基により置換されたシロキサン単位を含むポリマーであり、メチル基により置換されたポリジメチルシロキサンがより好ましい。

[0062] (F) 成分の含有量は、(A)、(B)、(C)、及び(D)の合計 100 質量部に対して、好ましくは 0.1~20 質量部であり、より好ましくは 1.0~10 質量部である。0.1 質量部以上とすることで、摩耗性を向上でき、20 質量部以下とすることでポリジメチルシロキサンのブリードをより抑制できる。

[0063] また、熱可塑性エラストマー組成物には、その効果を損ねない範囲で、無機フィラーや可塑剤を含有することができる。ここで用いる無機フィラーと

しては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート（DOP）等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等のその他添加剤も熱可塑性エラストマー組成物に含有させることができる。

[0064] 熱可塑性エラストマー組成物の製造には、通常の樹脂組成物やエラストマー組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機、等の一般的な方法を採用することができる。これらの中でも、とりわけ効率的に動的架橋を達成する観点から、2軸押出機が好ましい。2軸押出機は、（A）、（B）、（C）、及び（D）成分を均一かつ微細に分散させることができるだけでなく、他の成分を添加することで架橋反応を促進させることができる。その結果、熱可塑性エラストマー組成物を連続的に製造することができるため好ましい。

[0065] 本実施形態の熱可塑性エラストマー組成物の製造には、次のような加工工程を経由して製造することが好ましい。

（A）、（B）、（C）、及び（D）成分をよく混合し、押出機のホッパーに投入する。架橋剤の添加のタイミングは限定されず、例えば、（A）、（B）、（C）、及び（D）成分とともに当初から添加してもよいし、架橋剤の一部を押出機の途中から添加してもよい。さらに、（A）、（B）、（C）、及び（D）成分の一部を押出機の途中から添加してもよい。

[0066] （E）軟化剤の添加のタイミングは限定されず、例えば、押出機の途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。この場合でも、必要に応じて、架橋剤の一部を押出機の途中から添加してもよい。さらに、添加剤と軟化剤とをあらかじめ混合し添加することも可能である。

[0067] （F）ポリオルガノシロキサン添加のタイミングは限定されず、当初か

ら添加してもよいし、当初と途中とに分割して添加してもよいし、途中で添加してもよい。(F)の添加方法は、特に限定されず、任意の熱可塑性樹脂又はエラストマーを用いて予めオルガノシロキサンを高濃度に含有するマスターバッチを添加する方法でもよい。

[0068] 押出機内で加熱溶融し混練される際に、(A)成分、(B)成分、及び架橋剤が架橋反応すると同時に、(D)成分のオレフィン系樹脂が架橋剤と分解反応を起こし、成形流動性を向上させることもできる。この観点から、ラジカル分解型のオレフィン系樹脂を(D)成分として用いることが好ましい。さらに、(E)軟化剤等を添加して溶融混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出機から取り出すことにより、本実施の形態の熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得ることができる。

[0069] 特に好ましい溶融押出法としては、原料添加部を基点としてダイ方向に長さLを有し、かつ L/D が $5 \sim 100$ （ここで、Dはバレル直径を表す。）の範囲である二軸押出機を用いる方法が挙げられる。二軸押出機は、その先端部からの距離が異なるメインフィード部とサイドフィード部の複数箇所の供給用部を有することが好ましい。そして、二軸押出機は、複数の供給用部の間、及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用部との間に、ニーディング部分を有し、このニーディング部分の長さがそれぞれ $3D \sim 10D$ であることが好ましい。

[0070] 本実施の形態において用いることができる製造装置の一つである二軸押出機は、二軸同方向回転押出機でも、二軸異方向回転押出機でもよい。スクリュウの噛み合わせについては、非噛み合わせ型、部分噛み合わせ型、完全噛み合わせ型があり、いずれの型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転・部分噛み合わせ型スクリュウが好ましい。やや大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリュウが好ましい。さらに大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリュウが好ましい。

[0071] 得られる熱可塑性エラストマー組成物に優れた機械的強度を付与する観点

から、二軸押出し機を用いて混練する際の混練度Mは、下記式（１）の関係を満足することがより好ましい。

$$10 \times 10^6 \leq M \leq 1000 \times 10^6 \cdots (1)$$

ここで、混練度M： $(\pi^2/2) (L/D) D^3 (N/Q)$ 、

L：原料添加部を基点としてダイ方向の押出機長（mm）、

D：押出機バレル内径（mm）、

Q：吐出量（kg/h）、

N：スクリー回転数（rpm）、である。

[0072] 式（１）において、混練度Mを 10×10^6 以上とすることで、ゴム粒子の肥大化や凝集を防止でき良好な外観とすることができ、Mを 1000×10^6 を以下とすることで、過度のせん断力による機械的強度の低下を防止できる。こうして得られたエラストマー組成物は任意の成形方法により各種成形品とすることができる。成形方法としては、特に限定されないが、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましい。

[0073] 本実施の形態の熱可塑性エラストマー組成物は、JIS-A硬度が60～90の範囲であることが好ましい。これにより、柔軟性、機械物性、耐傷性、耐摩耗性、及び低温特性のいずれも一層満足したものになり得る。また、本実施の形態の熱可塑性エラストマー組成物は、 -30°C での引張伸度が80%以上であるものが好ましい。これにより、一層優れた低温特性を備えたものになり得る。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例及び比較例により、さらに詳細に説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。本実施例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

（１）水素添加率（％）

核磁気共鳴スペクトル解析（NMR）により測定した。

(2) スチレン含有量、1, 4-結合/1, 2-結合単位、エチレン単位あるいはブチレン単位量 ビニル芳香族単量体単位、ブタジエンの1, 4-結合単位及び1, 2-結合単位、エチレン単位あるいはブチレン単位量は、核磁気共鳴スペクトル解析 (NMR) により測定した。

[0075] NMRは、測定機器としてJNM-LA400 (JEOL製、商品名)、溶媒として重水素化クロロホルムを用い、サンプル濃度50mg/mL、観測周波数は400MHz、化学シフト基準に、TMS (テトラメチルシラン)、パルスディレイ2.904秒、スキャン回数64回、パルス幅45°、測定温度26°Cの条件で測定した。

[0076] (3) スチレン重合体ブロック含有量 (Os値)

スチレン重合体ブロック含有量は、水添前の共重合体を用いて、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の四酸化オスミウム酸法で測定した。水添前の共重合体の分解にはオスミウム酸の0.1g/125mL第3級ブタノール溶液を用いた。ここで得られるスチレン重合体ブロック含有量を「Os値」と称する。

[0077] (4) 重量平均分子量及び分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。測定装置としてLC-10 (島津製作所社製、商品名)、カラムとしてTSKgel GMHXL (4.6mmID×30cm) 2本を使用し、溶媒としてテトラヒドロフラン (1.0mL/min) を使用し、オープン温度40°Cにて測定した。ポリスチレン換算分子量として重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) 及び分子量分布 (Mw/Mn) を算出した。

[0078] (5) 損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度

粘弾性測定解析装置 (型式DVE-V4、レオロジー社製) を用い、粘弾性スペクトルを測定することにより求めた。ひずみ0.1%、周波数1Hzの条件で測定した。

(6) 表面硬度

柔軟性の指標として、表面硬度 (JIS-A硬度) を測定した。2mm厚

のシートを4枚重ねて、J I S K 7 2 1 5に準じ、23℃雰囲気下にて評価した。

(7) 機械物性

J I S K 6 2 5 1に準じ、23℃雰囲気下にて引張破断強度(M P a)を評価した。

(8) 低温特性

J I S K 6 2 5 1に準じ、-30℃雰囲気下にて引張破断伸度(%)を評価した。

[0079] (9) 耐傷性

先端の形状が10mm×1mmの長方形であり、重さが300gであるくさびを、高さ5cmからシートに落下させた。落下により生じたシートの傷を目視で観察した。評価は、以下の基準で行った。

優：極めて良好

良：良好

可：良好であるが、傷が目立つ

不可：傷つきが著しい

[0080] (10) 耐摩耗性

学振型摩耗試験機(テスター産業社製、AB-301「COLOR FASTNESS RUBBING TESTER」)を用いて成形品の耐摩耗性を評価した。測定条件は以下の通りである。

温度条件：23℃雰囲気下

ストローク：120mm

周波数：1往復/2秒

荷重：1kg

摩擦物：綿布100% かなきん3号(J I S L 0 8 0 3準拠)三つ折りにして装着した。

接触面積：1cm²

成形品の表面皮のシボの高さが50%に減少するまでの摩擦往復回数を測

定することで、耐摩耗性を評価した。

[0081] 実施例及び比較例で用いた各成分は以下の通りである。

(A) エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造

(1) エチレンとオクテンー１との共重合体 (TPE-1)

特開平３－１６３０８８号公報に記載された、メタロセン触媒を用いた方法により製造した。得られた共重合体のエチレン／オクテンー１の組成比は、７２／２８（質量比）である。（以下、「TPE-1」と称する。）

(2) エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン (ENB) 共重合体 (TPE-2)

特開平３－１６３０８８号公報に記載された、メタロセン触媒を用いた方法により製造した。得られた共重合体のエチレン／プロピレン／ENBの組成比は、７２／２４／４（質量比）である。（以下、「TPE-2」と称する。）

[0082] (B) 水添共重合体、(C) ブロック共重合体の水添物の製造

(1) 水添触媒の調製

(B) 成分及び(C) 成分の水素添加反応に用いた水添触媒は下記の方法で調製した。

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン１Ｌを仕込み、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド１００mmolを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム２００mmolを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約３日間反応させた。

[0083] (2) -1 (B) 水添共重合体の製造

(HSBR-1)

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器（内容積１０Ｌ）を使用して、バッチ重合を行った。予め、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) のモル数が、n-ブチルリチウムのLiモル数の０．３５倍モルとなるように添加してn-ブチルリチウム開始剤を調製した。そして、シクロヘキサン６．４Ｌ、スチレン１００gを反応器に加えた後、n-ブチルリチウム開始剤

のLiのmol数が9mmolとなるようにn-ブチルリチウム開始剤を添加し、初期温度65℃で重合させた。重合終了後、ブタジエン300gとスチレン500gを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22質量%）を60分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、重合終了後、スチレン100gを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22質量%）を10分間かけて添加して共重合体を得た。

[0084] 得られた共重合体中のスチレン含有量は70質量%であり、共重合体中のスチレン重合体ブロック含有量は20質量%であり、共重合体ブロック（即ち、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする共重合体ブロック）中のスチレン含有率は62.5質量%であり、ブタジエン中の1,2-結合単位は16%であった。

[0085] 得られた共重合体に、上記水素添加触媒を、共重合体100質量部当たりチタン換算で100ppmとなるように添加して、水素圧0.7MPa、温度75℃で水素添加反応を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液に、安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを添加した。安定剤は水添共重合体100質量部に対して0.3質量部添加した（以下、「HSBR-1」と称する。）。

[0086] 得られた水添共重合体（HSBR-1）の重量平均分子量は17万であり、水添共重合体中に含まれるブタジエンの二重結合中の水素添加率は99%であった。粘弾性測定により得られたtanδピークの1つが12℃に存在していることが確認された。

[0087] (H S B R-2)

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器（内容積 10 L）を使用して、バッチ重合を行った。予め TMEDA のモル数が、*n*-ブチルリチウムの Li モル数の 0.25 倍モルとなるように添加して *n*-ブチルリチウム開始剤を調製した。そして、シクロヘキサン 6.4 L、スチレン 75 g を反応器に加えた後、*n*-ブチルリチウム開始剤の Li のモル数が 10 mmol となるよ

うに *n*-ブチルリチウム開始剤を添加し、初期温度 65℃で重合させた。重合終了後、ブタジエン 470 g とスチレン 380 g を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 質量%）を 60 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、重合集合後、スチレン 75 g を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 質量%）を 10 分間かけて添加して共重合体を得た。

[0088] 得られた共重合体中のスチレン含有量は 53 質量%であり、共重合体中のスチレン重合体ブロック含有量は 15 質量%であり、共重合体ブロック（即ち、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする共重合体ブロック）中のスチレン含有率は 45 質量%であり、ブタジエン中の 1,2-結合単位は 23%であった。

[0089] 得られた共重合体に、上記水素添加触媒を、共重合体 100 質量部当たりチタン換算で 100 ppm となるように添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 75℃で水素添加反応を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液に、安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを添加した。安定剤は水添共重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加した（以下、「HSBR-2」と称する。）。

[0090] 得られた水添共重合体（HSBR-2）の重量平均分子量は 16 万であり、水添共重合体中に含まれるブタジエンの二重結合中の水素添加率は 99%であった。また、粘弾性測定により得られた $\tan \delta$ ピークの 1 つが -11℃に存在していることが確認された。

[0091] (2)-2 (C) ブロック共重合体の水添物の製造
(SEBS-1)

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器（内容積 10 L）を使用して、バッチ重合を行った。予め TMEDA のモル数が、*n*-ブチルリチウムの Li モル数の 0.30 倍モルとなるように添加して *n*-ブチルリチウム開始剤を調製した。そして、シクロヘキサン 6.4 L、スチレン 175 g を反応器に加えた後、*n*-ブチルリチウム開始剤の Li のモル数が 11 mmol となる

ように *n*-ブチルリチウム開始剤を添加し、初期温度 65℃で重合させた。重合終了後、ブタジエン 650 g を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 質量%）を 60 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、重合終了後、スチレン 175 g を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 質量%）を 10 分間かけて添加して共重合体を得た。

[0092] 得られた共重合体中のスチレン含有量は 35 質量%であり、ブタジエン中の 1, 2-結合単位は 36%であった。

[0093] 得られた共重合体に、上記水素添加触媒を、共重合体 100 質量部当たりチタン換算で 100 ppm となるように添加して、水素圧 0.7 MPa、温度 75℃で水素添加反応を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液に、安定剤としてオクタデシル-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを添加した。安定剤は、ブロック共重合体の水添物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加した（以下、「SEBS-1」と称する。）。

[0094] 得られた水添共重合体（SEBS-1）の重量平均分子量は 15 万であり、水添共重合体中に含まれるブタジエンの二重結合中の水素添加率は 99%であった。

[0095] （SEBS-2）

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器（内容積 10 L）を使用して、バッチ重合を行った。予め、TMEDA のモル数が、*n*-ブチルリチウムの Li モル数の 0.40 倍モルとなるように添加して *n*-ブチルリチウム開始剤を調製した。そして、シクロヘキサン 6.4 L、スチレン 325 g を反応器に加え、*n*-ブチルリチウム開始剤の Li のモル数が 20 mmol となるように *n*-ブチルリチウム開始剤を添加し、初期温度 65℃で重合させた。重合終了後、ブタジエン 350 g を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 質量%）を 60 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給し、重合終了後、スチレン 325 g を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 質量%）を 10 分間かけて添加して共重合体を得た。

[0096] 得られた共重合体中のスチレン含有量は65質量%であり、ブタジエン中の1,2-結合単位は40%であった。

[0097] 得られた共重合体に、上記水素添加触媒を、共重合体100質量部当たりチタン換算で100ppmとなるように添加して、水素圧0.7MPa、温度75℃で水素添加反応を行い、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液に、安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを添加した。安定剤は、ブロック共重合体の水添物100質量部に対して0.3質量部添加した（以下、「SEBS-2」と称する。）。

[0098] 得られた水添共重合体（SEBS-2）の重量平均分子量は5万であり、水添共重合体中に含まれるブタジエンの二重結合中の水素添加率は99%であった。

[0099] (D) オレフィン系樹脂

(PP-1)

ポリプロピレン：サンアロマー社製、ホモポリマータイプ（230℃、2.16kg荷重条件におけるメルトインデックス：0.5g/10分、ASTM D1238に準拠。）（以下、「PP-1」と称する。）

(PP-2)

ポリプロピレン：サンアロマー社製、ブロックコポリマータイプ（230℃、2.16kg荷重条件におけるメルトインデックス：0.35g/10分、ASTM D1238に準拠。）（以下、「PP-2」と称する。）

[0100] (E) パラフィン系オイル

出光興産社製、ダイアナプロセスオイル PW-90（以下、「MO」と称する。）

[0101] 架橋剤

(i) 架橋開始剤

日本油脂社製、2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン（商品名パーヘキサ25B）（以下、「POX」と称する。）

(i i) 多官能単量体

日本化成社製、トリアリルイソシアヌレート（以下、「T A I C」と称する。）

和光純薬社製、ジビニルベンゼン（以下、「D V B」と称する。）

[0102] (F) ポリオルガノシロキサン

ジメチルシロキサン（東レダウコーニング社製、S H 2 0 0） 6 0 0 0
O c S T（以下、「M S I」と称する。）

[0103] (各実施例及び各比較例)

押出機として、バレル中央部にオイル注入口を有した2軸押出機（40 mmφ、 $L/D=47$ 、ここで、 L ：原料添加部を基点としてダイ方向の押出機長（mm）、 D ：押出機バレル内径）を用いた。スクリーとしては、注入口の前後に混練部を備えた2条スクリーを用いた。パラフィンオイル（MO）以外の表1に記載した原料を、表1に記載した組成比（質量部比）で一括混合した後、2軸押出機（シリンダー温度200℃）に定量フィーダーで導入した。引き続き、押出機の中央部にある注入口から、表1に記載した量（質量部比）のパラフィンオイル（MO）をポンプにより注入して、熔融押出を行い、エラストマー組成物を得た。

[0104] このようにして得られたエラストマー組成物を200℃にて圧縮成形して、2 mm厚のシートを作製した。得られたシートの各種特性を評価した。更に、射出成形機を用いて、シートを、シリンダー温度200℃にて射出成形して、表面に皮シボを有し、かつ裏面が鏡面である平板（MD方向長：15 cm、TD方向長：9 cm）を作製した。この平板を、幅2.5 cm四方に切り出してサンプルとした。サンプルの皮シボ面の耐摩耗性を、測定回数2回（ n 数2）にて学振式摩耗試験機により評価した。更にサンプルの裏面の鏡面について手触り感による官能テストを実施した。その結果を表1、2に示す。

[0105]

[表1]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成物		質量部							
(A)	T P E - 1	50	50	35	60		60	25	50
	T P E - 2			15	15	50			
(B)	H S B R - 1	50	50	50	25	50			50
	H S B R - 2						40	75	
(C)	S E B S - 1	10	10		10	15	10	10	10
	S E B S - 2	10	10	10		5	10	10	10
(D)	P P - 1	65					65	65	60
	P P - 2		60	60	60	60			
架橋開始剤	P O X	1	1	1	1	1	1	1	1
多官能単量体	T A I C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D V B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(E)	M O	80	80	60	80	60	80	80	80
(F)	M S I	6	6	5	5	0	6	6	6
評価項目		評価							
硬度	J I S - A	80	78	72	75	73	76	79	71
機械物性	引張強度(MPa)	6.5	7.2	7.4	6.2	6.5	7.0	7.4	6.4
耐傷性		優	優	良	良	良	良	優	良
耐摩耗性	往復回数	30,000	28,000	26000	29000	17000	25000	22000	20000
低温特性	引張伸度(%)	110	100	80	150	110	170	120	90

[0106] [表2]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
		質量部					
(A)	組成物						
	TPE-1	100	50	10	50	50	50
	TPE-2						
(B)	HSBR-1	0	50	90	50	50	50
	HSBR-2						
(C)	SEBS-1	10	0	10	10	10	70
	SEBS-2	10	0	10	10	10	10
(D)	PP-1	65	65	65	160	10	65
	PP-2						
架橋開始剤	POX	1	1	1	1	1	1
多官能単量体	TAIC	1	1	1	1	1	1
	DVB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(E)	MO	80	80	80	80	80	80
(F)	MSI	6	6	6	6	6	6
評価項目		評価					
硬度	JIS-A	68	75	88	92	55	75
機械物性	引張強度(MPa)	7.0	7.0	7.5	8.4	4.7	6.1
耐傷性		不可	可	良	不可	不可	不可
耐摩耗性	往復回数	3000	25000	11000	23000	6000	4000
低温特性	引張伸度(%)	50	20	70	30	150	180

[0107] 表1に示すように、各実施例の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、機械物性、耐傷性、耐摩耗性、低温特性に優れていることが確認された。一

方、表 2 に示すように、比較例 1 では、(B) 成分の水添共重合体の添加量が少ないため、耐傷性、耐摩耗性が十分でないことが少なくとも確認された。比較例 2 では、(C) 成分を添加しない場合、低温特性が十分でないことが少なくとも確認された。さらに、表面にベタツキがあるため好ましくない。比較例 3 では、(A) 成分の添加量が少ない場合、耐摩耗性、低温特性が十分でなく、硬度から評価される柔軟性も十分でないことが確認された。比較例 4 では、(D) 成分の添加量が多い場合、硬度が高すぎ柔軟性が十分でなく、耐傷性、低温特性が十分でないことが少なくとも確認された。比較例 5 では、(D) 成分の含有量が少ない場合、機械強度、耐傷性、耐摩耗性が十分でないことが少なくとも確認された。比較例 6 では、(C) 成分のブロック共重合体の水添物の添加量が多い場合、耐傷性、耐摩耗性が十分でないことが少なくとも確認された。

[0108] 本出願は、2008 年 12 月 10 日に日本国特許庁へ出願された、日本特許出願（特願 2008-314801 号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、機械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エチレン単位と炭素数3～20の α -オレフィン単位とを含む、エチレン・ α -オレフィン共重合体と、(B) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを主体とする水添共重合体ブロックを少なくとも1つ有する共重合体と、の合計100質量部に対し、
- (C) 共役ジエン単量体単位ブロックとビニル芳香族単量体単位ブロックとをそれぞれ少なくとも1つずつ有するブロック共重合体の水素添加物5～70質量部と、
- (D) オレフィン系樹脂20～150質量部と、を含み、
- 前記(A)と前記(B)との質量比((A)/(B))が、20/80～75/25である、架橋された熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項2] 前記(B)中のビニル芳香族単量体単位の含有量が、30～90質量%である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項3] 前記(B)が、さらに、ビニル芳香族単量体単位を主体とするブロックを5～50質量%含有する請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項4] 前記(B)の $\tan \delta$ ピーク温度の少なくとも1つが、-25～40℃に存在する、請求項1～3のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項5] 前記(C)中のビニル芳香族単量体単位の含有量が、20～80質量%である請求項1～4のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項6] 前記(A)と前記(B)との質量比((A)/(B))が、25/75～60/40である請求項1～5のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項7] 前記(A)と前記(B)の合計100質量部に対する前記(C)の含有量が、10～50質量部である請求項1～6のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- [請求項8] (C) のブロック共重合体の水素添加物として、(C-1) ビニル芳香族単量体単位ブロックの含有量が20質量%以上50質量%以下である水素添加物と、(C-2) ビニル芳香族単量体単位ブロックの含有量が50質量%を超えて80質量%以下である水素添加物と、の少なくとも2種以上のブロック共重合体の水素添加物を併用する、請求項1～7いずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項9] 前記(D) が、プロピレン系樹脂である請求項1～8のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項10] (E) 軟化剤を、さらに含有する請求項1～9のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項11] 架橋剤により架橋されている、請求項1～10のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項12] JIS-A硬度が60～90の範囲である、請求項1～11のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項13] -30℃での引張伸度が80%以上である、請求項1～12のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/08(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C08L53/02(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)

C08L23/08, C08L23/10, C08L53/02

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y A	JP 2000-72885 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 07 March 2000 (07.03.2000), paragraphs [0010], [0011], [0024], [0030], [0048]; claim 1 (Family: none)	1-7, 9-13 8
Y A	JP 2004-339339 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), paragraphs [0008] to [0012], [0052] to [0054]; claim 1 & EP 1623822 A1 & WO 2004/101269 A1 & CN 1822948 A	1-7, 9-13 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
24 February, 2010 (24.02.10)Date of mailing of the international search report
09 March, 2010 (09.03.10)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 (IPC))

Int.Cl. C08L23/08(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/08, C08L23/10, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y A	JP 2000-72885 A (旭化成工業株式会社) 2000.03.07, 【0010】, 【0011】, 【0024】, 【0030】, 【0048】, 請求項1 (ファミリーなし)	1-7, 9-13 8
Y A	JP 2004-339339 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.12.02, 【0008】-【0012】, 【0052】-【0054】, 請求項1 & EP 1623822 A1 & WO 2004/101269 A1 & CN 1822948 A	1-7, 9-13 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

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

24.02.2010

国際調査報告の発送日

09.03.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 幹

4J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457