

(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3月3日(03.03.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/031992 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 53/02 (2006.01) C08K 5/103 (2006.01)  
C08J 3/24 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)  
C08K 5/01 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074546
- (22) 国際出願日: 2015年8月28日(28.08.2015)
- (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 2014-175799 2014年8月29日(29.08.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 城後 洋祐(JOGO, Yosuke); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 生地 正樹(IKUJI, Masaki); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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: 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 having excellent mechanical properties and also having excellent wear resistance and surface smoothness. Specifically, a thermoplastic elastomer composition is provided that contains a cross-linked composition (X) and a hydrogenated block copolymer (Y) at a mass ratio (X) : (Y) = 10:90-90:10. • The cross-linked composition (X) is a composition obtained by heat treating, under melting conditions, a composition containing: 100 parts by mass of at least one type of block copolymer (I) selected from a group consisting of a block copolymer and a hydrogenated product thereof, said block copolymer having a polymer block B mainly comprising a structural unit derived from a conjugated diene compound and a polymer block A mainly comprising a structural unit derived from an aromatic vinyl compound and containing at least 1% by mass of a structural unit (a) derived from a styrene having a C1-8 alkyl group bonded to a benzene ring; 10-30 parts by mass of an olefin resin (II); 0.01-20 parts by mass of a cross-linking agent (III); 1-50 parts by mass of a cross-linking agent (IV); and 30-250 parts by mass of a rubber-softening agent (V). • The hydrogenated block copolymer (Y) is obtained by hydrogenating a block copolymer having at least two polymer blocks C mainly comprising a structural unit derived from an aromatic vinyl compound and at least one polymer block D mainly comprising a structural unit derived from a conjugated diene compound (however the hydrogenated block copolymer does not include the block copolymer (I).)

(57) 要約: 機械的特性と共に耐摩耗性および表面平滑性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供する。具体的には、下記架橋組成物 (X) と下記水添ブロック共重合体 (Y) とを質量比 (X) : (Y) = 10 : 90 ~ 90 : 10 で含有する熱可塑性エラストマー組成物を提供する。・架橋組成物 (X) : 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基がベンゼン環に結合したスチレンに由来する構造単位 (a) を 1 質量%以上含有する重合体ブロック A と、共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロック B とを有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のブロック共重合体 (I) 100 質量部、オレフィン系樹脂 (II) 10 ~ 300 質量部、架橋剤 (III) 0.01 ~ 20 質量部、架橋助剤 (IV) 1 ~ 50 質量部、およびゴム用軟化剤 (V) 30 ~ 250 質量部を含有する組成物を熔融条件下で熱処理することにより得られる組成物。・水添ブロック共重合体 (Y) : 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロック C を少なくとも 2 個および共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロック D を少なくとも 1 個有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 (但し、前記ブロック共重合体 (I) は含まれない。)

WO 2016/031992 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。

### 背景技術

[0002] 近年、ゴムのな軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様の成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療部品、履物、雑貨等の分野で用いられている。熱可塑性エラストマーの中でも、芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロックと共役ジエン化合物由来の構造単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体またはその水素添加物に代表されるスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性および成形加工性等に優れた材料として使用されているが、耐摩耗性の改善が求められている。

[0003] ところで、本出願人は以前に、高温での歪み回復性（耐熱性）に優れ、かつ良好な成形加工性および柔軟で良好なゴムの特性を有する熱可塑性エラストマーとして下記組成物（1）を開発した（特許文献1参照）。

（1）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロック（A）を1個以上および共役ジエン化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロック（B）を1個以上有するブロック共重合体であって、重合体ブロック（A）中に、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレンに由来する構造単位を重合体ブロック（A）の質量に対して1質量%の割合で有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体（I<sub>0</sub>）100質量部に対して；ポリオレフィン（II）を10～300質量部；ゴム用軟化剤（III）を0～300質量部；および、架橋剤（IV）を0.1～20質量部；の割合で混合した混合物を、溶融条件下に動的に架橋処理してなる熱可塑性エラストマー組成物であって、熱可塑性エラストマー組成物中で、

付加重合系ブロック共重合体（ $1_0$ ）が少なくとも重合体ブロック（A）部分で架橋されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[0004] またその後、高温時の歪み回復性（耐熱性）、押出成形加工性に優れ、表面性に優れた成形品を与える熱可塑性エラストマー組成物として、下記組成物（2）を開発した（特許文献2参照）。

（2）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、炭素数1～8のアルキル基がベンゼン環に結合したアルキルスチレンに由来する構造単位（a）を1質量%以上含有する重合体ブロックAと、共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックBとを有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体（I）100質量部に対して、オレフィン系樹脂（II）10～300質量部、架橋剤（III）0.01～20質量部、2個以上のメタクリロイル基とヒドロキシル基とを有する架橋助剤（IV）0.5～50質量部並びにゴム用軟化剤（V）30～250質量部を熔融条件下で熱処理することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物であって、該架橋剤（III）が有機過酸化物である熱可塑性エラストマー組成物。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3946080号公報

特許文献2：特許第5085174号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1および2の熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱性をはじめとする諸物性または諸特性に優れていることが開示されているが、種々の用途において要求される耐摩耗性や、さらには外観に影響を及ぼす表面平滑性が必ずしも充分ではなく、まだこれらに改善の余地があることが分かった。

しかして、本発明の課題は、機械的特性と共に耐摩耗性および表面平滑性

に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記 [1] ~ [8] に関する。

[1] 下記架橋組成物 (X) と下記水添ブロック共重合体 (Y) とを質量比 (X) : (Y) = 10 : 90 ~ 90 : 10 で含有する熱可塑性エラストマー組成物。

・ 架橋組成物 (X) :

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基がベンゼン環に結合したスチレンに由来する構造単位 (a) を 1 質量%以上含有する重合体ブロック A と、共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロック B とを有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のブロック共重合体 (I) 100 質量部、オレフィン系樹脂 (II) 10 ~ 300 質量部、架橋剤 (III) 0.01 ~ 20 質量部、架橋助剤 (IV) 1 ~ 50 質量部、およびゴム用軟化剤 (V) 30 ~ 250 質量部を含有する組成物を熔融条件下で熱処理することにより得られる組成物。

・ 水添ブロック共重合体 (Y) :

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロック C を少なくとも 2 個および共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロック D を少なくとも 1 個有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 (但し、前記ブロック共重合体 (I) は含まれない。 ) 。

[2] 前記水添ブロック共重合体 (Y) が有する重合体ブロック C が、スチレンまたは  $\alpha$ -メチルスチレンに由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである、上記 [1] の熱可塑性エラストマー組成物。

[3] 前記水添ブロック共重合体 (Y) が有する重合体ブロック C が、 $\alpha$ -メチルスチレンに由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである、上記 [1] の熱可塑性エラストマー組成物。

[4] 水添ブロック共重合体 (Y) の数平均分子量 (Mn) が 30,000 ~ 300,000 である、上記 [1] ~ [3] の熱可塑性エラストマー組成物。

[5] 前記水添ブロック共重合体 (Y) が、

(1) 数平均分子量 1,000 ~ 50,000 の重合体ブロック C と、

(2) 数平均分子量が 1,000 ~ 30,000 であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の 1,4-結合量が 30 モル%未満である重合体ブロック d1 と、数平均分子量が 10,000 ~ 290,000 であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の 1,4-結合量が 30 モル%以上である重合体ブロック d2 とを含む重合体ブロック D

を有する水添ブロック共重合体である、上記 [1] ~ [4] の熱可塑性エラストマー組成物。

[6] 前記構造単位 (a) が、p-メチルスチレンに由来する構造単位である、上記 [1] ~ [5] の熱可塑性エラストマー組成物。

[7] 前記架橋剤 (III) が有機過酸化物から選ばれる少なくとも 1 種である、上記 [1] ~ [6] の熱可塑性エラストマー組成物。

[8] 前記架橋助剤 (IV) が、メタクリロイル基およびアクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を 2 個以上有する化合物である、上記 [1] ~ [7] 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、機械的特性と共に、耐摩耗性および表面平滑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ができる。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下の説明において、好ましいとする規定は任意に選択することができ、好ましいとする規定同士の組み合わせはより好ましいと言える。

[0010] [熱可塑性エラストマー組成物]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、下記架橋組成物 (X) と下記水

添ブロック共重合体（Y）とを質量比（X）：（Y）＝10：90～90：10で含有する熱可塑性エラストマー組成物である。

・架橋組成物（X）：

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、炭素数1～8のアルキル基がベンゼン環に結合したスチレンに由来する構造単位（a）を1質量%以上含有する重合体ブロックAと、共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックBとを有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体（I）100質量部、オレフィン系樹脂（II）10～300質量部、架橋剤（III）0.01～20質量部、架橋助剤（IV）1～50質量部、およびゴム用軟化剤（V）30～250質量部を含有する組成物を熔融条件下で熱処理することにより得られる組成物。

・水添ブロック共重合体（Y）：

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックCを少なくとも2個および共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックDを少なくとも1個有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体（但し、前記ブロック共重合体（I）は含まれない。）。

[0011] 架橋組成物（X）と水添ブロック共重合体（Y）との質量比（X）：（Y）は、好ましくは20：80～90：10であり、より好ましくは20：80～80：20であり、さらに好ましくは30：70～80：20である。

また、熱可塑性エラストマー組成物において、前記架橋組成物（X）と前記水添ブロック共重合体（Y）の合計含有量は、機械的特性、耐摩耗性および表面平滑性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

以下、まずは架橋組成物（X）について説明する。

[0012] {架橋組成物（X）}

## 〔（１）成分〕

（１）成分は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、炭素数１～８のアルキル基がベンゼン環に結合したスチレン（以下、アルキルスチレンともいう。）に由来する構造単位（a）を１質量％以上含有する重合体ブロックAと、共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックBとを有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも１種のブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体（１）と略称することがある。〕である。

ここで、「芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり」とは、重合体ブロックAの合計質量に基づいて芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（以下、芳香族ビニル化合物単位と略称することがある。）を５０質量％以上含むことをいう。該重合体ブロックA中の芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、重合体ブロックAの合計質量に基づいて、７０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましく、９５質量％以上であることが特に好ましい。

また、「共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる」とは、重合体ブロックBの合計質量に基づいて共役ジエン化合物に由来する構造単位（以下、共役ジエン化合物単位と略称することがある。）を５０質量％以上含むことをいう。該重合体ブロックB中の共役ジエン化合物に由来する構造単位の含有量は、重合体ブロックBの合計質量に基づいて、７０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましく、９５質量％以上であることが特に好ましい。

以下、まずは重合体ブロックAおよびBについて詳細に説明する。

## 〔0013〕－重合体ブロックA－

ブロック共重合体（１）において、重合体ブロックAは熱可塑性エラストマーのハードセグメントに相当し、構造単位（a）におけるベンゼン環に結合したアルキル基は、架橋剤と反応して、重合体ブロックAからなるハードセグメントに架橋を導入する役割を有する。

重合体ブロックAにおいて、前記構造単位(a)を与えるアルキルスチレンとしては、例えばアルキル基の炭素数が1~8である、o-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2,4-ジアルキルスチレン、3,5-ジアルキルスチレン、2,4,6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレンにおけるアルキル基の水素原子の1個または2個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン等が挙げられる。より具体的には、前記構造単位(a)を与えるアルキルスチレンとしては、例えば、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、2,4,6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2,4-ジプロピルスチレン、3,5-ジプロピルスチレン、2,4,6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、2,4-ビス(クロロメチル)スチレン、3,5-ビス(クロロメチル)スチレン、2,4,6-トリ(クロロメチル)スチレン、o-ジクロロメチルスチレン、m-ジクロロメチルスチレン、p-ジクロロメチルスチレン等が挙げられる。

重合体ブロックAは、構造単位(a)を与えるアルキルスチレン1種または2種以上に由来する単位を有することができる。

[0014] 構造単位(a)のベンゼン環に結合したアルキル基の炭素数が9以上になると、架橋剤(III)との反応性に劣り、架橋構造が形成されにくくなる。同様の観点から、構造単位(a)を与えるアルキルスチレンにおいて、ベンゼン環に結合したアルキル基の炭素数は、好ましくは1~5、より好ましくは1~3、さらに好ましくは1である。

入手容易性の観点および架橋剤(III)との反応性の観点から、構造単位(



a) が p-アルキルスチレンに由来する構造単位であることが好ましく、p-メチルスチレンに由来する構造単位であることがより好ましい。

[0015] ブロック共重合体(1)は、重合体ブロックAを構成する芳香族ビニル化合物単位として、構造単位(a)以外の他の芳香族ビニル化合物単位を有することができる。他の芳香族ビニル化合物単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデンまたはアセトナフチレンに由来する構造単位等が挙げられる。他の芳香族ビニル化合物単位は、1種からなっているとしても、2種以上からなっているともよい。中でも、他の芳香族ビニル化合物単位としては、スチレンに由来する構造単位が好ましい。

[0016] 重合体ブロックAにおける構造単位(a)の含有割合は、ブロック共重合体(1)を構成する重合体ブロックAの質量[ブロック共重合体(1)が2個以上の重合体ブロックAを有する場合はその合計質量]に対して1質量%以上であり、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましく、一方、上限値に特に制限はないが、80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、45質量%以下であることがさらに好ましく、40質量%以下であることが特に好ましい。また、重合体ブロックAを構成する全ての構造単位が前記構造単位(a)からなっているともよい。

重合体ブロックAにおける構造単位(a)の含有割合が1質量%未満であると、重合体ブロックAに架橋が十分に導入されず、得られる熱可塑性エラストマー組成物において耐熱性が劣ったものになり易い。

重合体ブロックAにおける構造単位(a)と該構造単位(a)以外の他の芳香族ビニル化合物単位との結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパ-状、テーパ-ブロック状およびそれらの2種以上の組み合わせのいずれの形態であってもよい。

[0017] 重合体ブロックAは、構造単位(a)を含有する上記した芳香族ビニル化合物単位と共に、他の重合性化合物に由来する構造単位を有していてもよい。その場合、他の重合性化合物に由来する構造単位の含有割合は、重合体ブロックAの合計質量に基づいて50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、5質量%以下であることが特に好ましい。その場合の他の重合性化合物としては、例えば、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、1,3-ヘキサジエン等の共役ジエン化合物；1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、メチルビニルエーテル等が挙げられる。これら他の重合性化合物の結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパー状、テーパーブロック状およびそれらの2種以上の組み合わせのいずれの形態であってもよい。

[0018] ブロック共重合体(1)における重合体ブロックAの含有量は、5~40質量%であることが好ましく、15~40質量%であることがより好ましい。5質量%以上であると、熱可塑性エラストマー組成物の機械的特性が良好となり、耐熱性に優れる傾向にある。40質量%以下であると、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性に優れる傾向にある。なお、ブロック共重合体(1)における重合体ブロックAの含有量は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより求めた値である。

[0019] ー重合体ブロックBー

重合体ブロックBを構成する構造単位の由来となる共役ジエン化合物としては、例えば、イソプレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。重合体ブロックBは、共役ジエン化合物1種のみから構成されていても、2種以上から構成されていてもよい。中でも、重合体ブロックBは、ブタジエン、イソプレン、またはブタジエンとイソプレンの混合物に由来する構造単位から構成されているのが好ましく、ブタジエンとイソプレンの混合物に由来する構造単位から構成されているのがより好ましい。

なお、重合体ブロックBのマイクロ構造の種類（1，2－結合構造、1，4－結合構造、3，4－結合構造等）およびそれらの含有割合に特に制限はない。また、重合体ブロックBが2種以上の共役ジエンに由来する構造単位を有している場合、それらの結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパー状、テーパーブロック状およびそれらの2種以上の組み合わせのいずれであってもよい。

[0020] 重合体ブロックBは、共役ジエンに由来する構造単位以外に、他の重合性化合物に由来する構造単位を少量含有していてもよい。その場合、他の重合性化合物の含有割合は、重合体ブロックBの合計質量に基づいて50質量%以下であり、30質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。該他の重合性化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、前記した構造単位（a）を与えるアルキルスチレン（好ましくはp-メチルスチレン）等が挙げられる。

[0021] 重合体ブロックBは、主としてイソプレンに由来する構造単位からなるポリイソプレンブロックまたは該ポリイソプレンブロック中の炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソプレンブロック；主としてブタジエンに由来する構造単位からなるポリブタジエンブロックまたは該ブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いは主としてイソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造からなる共重合体ブロックまたは該共重合体ブロック中の炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添共重合体ブロックであることが、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の耐候性および耐熱性等の観点から好ましい。

[0022] 重合体ブロックBの構成ブロックとなり得る上記したポリイソプレンブロックでは、その水素添加前には、イソプレンに由来する構造単位（以下、イソプレン単位と略称することがある。）は、2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基  $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$ ；1,4-結合のイソプレン単位]、イソプロペニルエチレン基  $[-CH(C(CH_3)=CH_2)$

—CH<sub>2</sub>—；3，4—結合のイソプレン単位] および1—メチル—1—ビニルエチレン基 [—C(CH<sub>3</sub>)(CH=CH<sub>2</sub>)—CH<sub>2</sub>—；1，2—結合のイソプレン単位] からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、各単位の割合は特に限定されない。

[0023] 重合体ブロックBの構成ブロックとなり得る上記したポリブタジエンブロックでは、その水素添加前には、そのブタジエンに由来する構造単位（以下、ブタジエン単位と略称することがある。）の70～20モル%、特に65～40モル%が2—ブテン—1，4—ジイル基（—CH<sub>2</sub>—CH=CH—CH<sub>2</sub>—；1，4—結合のブタジエン単位）であり、30～80モル%、特に35～60モル%がビニルエチレン基 [—CH(CH=CH<sub>2</sub>)—CH<sub>2</sub>—；1，2—結合のブタジエン単位] であるのが好ましい。ポリブタジエンブロックにおける1，4—結合構造単位の含有量が上記した70～20モル%であると、ゴム弾性が良好になる傾向にある。

[0024] 重合体ブロックBの構成ブロックとなり得る上記したイソプレンとブタジエンの混合物からなる共重合体ブロックでは、その水素添加前には、イソプレン単位は2—メチル—2—ブテン—1，4—ジイル基、イソプロペニルエチレン基および1—メチル—1—ビニルエチレン基からなっており、またブタジエン単位は2—ブテン—1，4—ジイル基およびビニルエチレン基からなっており、各単位の割合は特に制限されない。イソプレンとブタジエンの混合物からなる共重合体ブロックでは、イソプレン単位とブタジエン単位の配置は、ランダム状、ブロック状、テーパー状、テーパーブロック状およびそれらの2種以上の組み合わせのいずれの形態になっていてもよい。そして、イソプレンとブタジエンの混合物からなる共重合体ブロックでは、ゴム弾性の観点から、イソプレン単位：ブタジエン単位の質量比が10：90～90：10であるのが好ましく、30：70～70：30であるのがより好ましく、35：65～65：35であるのがさらに好ましく、40：60～65：35であるのが特に好ましい。

[0025] ブロック共重合体（1）を含有する熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性

および耐候性の観点から、ブロック共重合体（I）の重合体ブロックBにおける炭素－炭素二重結合の一部または全部が水素添加されているのが好ましい。その際の重合体ブロックBの水添率は60モル%以上であるのが好ましく、80モル%以上であるのがより好ましく、95モル%以上であるのがさらに好ましい。なお、重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素－炭素二重結合の水素添加率は、<sup>1</sup>H-NMR測定により、水素添加反応前後における重合体ブロックB中の炭素－炭素二重結合の量を測定し、その測定値から算出することができる。とりわけ該水添率が100モル%に近いと、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する際に、重合体ブロックBと架橋剤（III）との反応割合が低減する一方で、重合体ブロックAの有する構造単位（a）と架橋剤（III）との反応が促進されて、ハードセグメントをなす重合体ブロックAに架橋が導入される割合が高くなるために好ましい。

重合体ブロックBにおける炭素－炭素二重結合の水素添加方法に特に制限はなく、公知の方法を採用することができる。

[0026] ブロック共重合体（I）は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A－B－Aで示されるトリブロック共重合体、A－B－A－Bで示されるテトラブロック共重合体、A－B－A－B－Aで示されるペンタブロック共重合体等を挙げることができる。中でも、トリブロック共重合体（A－B－A）が、ブロック共重合体（I）の製造の容易性、柔軟性等の観点から好ましく用いられる。

[0027] ブロック共重合体（I）は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的特性および成形加工性等の観点から、重合体ブロックAの数平均分子量が好ましくは2,500～75,000、より好ましくは5,000～50,000であり、重合体ブロックBの数平均分子量が好ましくは10,000

～400,000、より好ましくは30,000～35,000であり、ブロック共重合体(Ⅰ)全体の数平均分子量が好ましくは12,500～2,000,000、より好ましくは50,000～1,000,000、さらに好ましくは100,000～500,000、特に好ましくは200,000～450,000である。なお、本明細書でいう数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値をいう。

[0028] [(Ⅱ)成分]

オレフィン系樹脂(Ⅱ)としては、例えば、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ここで、エチレン系重合体とは、エチレンに由来する構造単位の含有量(以下、エチレン含有量と略称することがある。)が60モル%以上である重合体を言い、該エチレン含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上である。また、プロピレン系重合体とは、プロピレンに由来する構造単位の含有量(以下、プロピレン含有量と略称することがある。)が60モル%以上である重合体を言い、該プロピレン含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。

[0029] エチレン系重合体の具体例としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等のエチレン単独重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ヘプテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、およびこれらの変性物等が挙げられる。

プロピレン系重合体の具体例としては、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-4-メチルペンテン-1共重合体、およびこれらの変性物等が挙げられる。

前記変性物としては、ポリプロピレン系樹脂に変性剤をグラフト共重合して得られるものや、ポリプロピレン系樹脂の主鎖に変性剤を共重合させて得られるもの等が挙げられる。変性剤の具体例としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、ハロゲン化マレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボン酸のエステル、アミドまたはイミド；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ハロゲン化無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、無水エンド-シス-ビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；不飽和モノカルボン酸のエステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等）、アミドまたはイミド等が挙げられる。なお、オレフィン系樹脂（II）としては、変性物ではないことが好ましい。

[0030] オレフィン系樹脂（II）としては、以上の中でも、成形加工性の観点から、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等のエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体等のプロピレン系重合体が好ましく、プロピレン系重合体がより好ましく、プロピレン単独重合体がさらに好ましい。

オレフィン系樹脂（II）の230℃、2.16kgの条件下で測定されるメルトフローレート（MFR）は、熱可塑性重合体組成物の成形加工性や耐

摩耗性の観点から、0.1g/10分以上であることが好ましく、0.1～50g/10分であることがより好ましく、0.1～20g/10分であることがさらに好ましく、0.1～10g/10分であることが特に好ましい。なお、当該MFRは、JIS K7210に準拠して測定した値である。

[0031] 前記オレフィン系樹脂(II)の含有量は、ブロック共重合体(1)100質量部に対して10～300質量部であり、10～200質量部が好ましく、15～100質量部がより好ましく、20～60質量部がより好ましく、20～40質量部がさらに好ましく、20～37質量部が特に好ましい。ブロック共重合体(1)100質量部に対して10質量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性が乏しくなり、一方、300質量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性およびゴム弾性が低下する。

[0032] [(III)成分]

架橋剤(III)としては、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得る際の溶融条件下での熱処理中に、ブロック共重合体(1)の重合体ブロックAに存在する構造単位(a)に作用してその部分で重合体ブロックAに架橋を形成させ得る架橋剤が用いられる。かかる熱処理時の条件(例えば処理温度や処理時間等)に応じて、反応性等を考慮して適当な架橋剤を選択することができ、中でも、有機過酸化物およびビスマレイミド系化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上が好ましく、有機過酸化物がより好ましい。

[0033] 有機過酸化物としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ $t$ -ブチルペルオキシド、 $t$ -ブチルクミルペルオキシド等のジアルキルモノペルオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ( $t$ -ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $t$ -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス( $t$ -ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 $n$ -ブチル-4,4-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)バレレート等のジペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、 $p$ -クロロベンゾイルペルオキシド、2,4



ージクロロベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド；*t*-ブチルペルオキシベンゾエート等のモノアシルアルキルペルオキシド；*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等の過炭酸；ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、反応性の観点から、ジクミルペルオキシド等のジアルキルモノペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン等のジペルオキシドが好ましい。

[0034] ビスマレイミド系化合物としては、ベンゼン環に結合したアルキル基部分および不飽和二重結合部分で架橋を生じさせ得るビスマレイミド系化合物であればいずれでもよく、例えばN, N' -*m*-フェニレンビスマレイミド、N, N' -*p*-フェニレンビスマレイミド、N, N' -*p*-フェニレン(1-メチル)ビスマレイミド、N, N' -2,7-ナフテンビスマレイミド、N, N' -*m*-ナフテンビスマレイミド、N, N' -*m*-フェニレン-4-メチルビスマレイミド、N, N' -*m*-フェニレン(4-エチル)ビスマレイミドおよびトルイレンビスマレイミド等が挙げられる。中でも、反応性の観点から、N, N' -*m*-フェニレンビスマレイミドが好ましい。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0035] 前記架橋剤(III)の含有量は、ブロック共重合体(I)100質量部に対して0.01~20質量部であり、0.01~10質量部が好ましく、0.1~10質量部がさらに好ましく、0.3~6質量部が特に好ましい。ブロック共重合体(I)100質量部に対して0.01質量部未満であると、十分な架橋結合を形成させることができず、一方、20質量部を超えると、後述するゴム用軟化剤(V)のブリードアウトや、熱可塑性エラストマー組成物の力学的特性の低下等が生ずる。

[0036] [(IV)成分]

架橋助剤としては、公知の架橋助剤を使用することができ、例えば、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、トリメリット酸トリアリルエステル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、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、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリセロールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

架橋助剤としては、メタクリロイル基およびアクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を2個以上有する化合物が好ましく、1個のメタクリロイル基と、1個のアクリロイル基と、1個以上のヒドロキシル基とを有する化合物がより好ましい。このような架橋助剤を用いることにより、架橋後の耐摩耗性および機械的特性の向上効果が顕著となる。その詳細なメカニズムは定かではないが、このような特定の構造を有する架橋助剤を使用することで架橋助剤の相容性が高まり、架橋構造が均等に存在するようになるためと推測する。このような架橋助剤について、以下にさらに詳細に説明する。

このような架橋助剤が有するヒドロキシル基の数は、1個以上であれば特に制限されないが、その上限は好ましくは8個以下であり、より好ましくは6個以下であり、さらに好ましくは3個以下である。このような架橋助剤が有するヒドロキシル基の数は、特に好ましくは1個である。

このような架橋助剤は、メタクリロイル基、アクリロイル基およびヒドロキシル基以外に、さらに他の官能基、例えばアミノ基、エポキシ基、フルオロ基およびシリル基等からなる群から選ばれる1個以上を有していてもよい。

このような架橋助剤としては、機械的特性、耐摩耗性および耐熱性の観点から、1個のメタクリロイル基と、1個のアクリロイル基と、1個以上のヒドロキシル基と共に、炭素数3~12（好ましくは3~8、より好ましくは

3～6、さらに好ましくは3)のアルキレン基を有するものが好ましい。また、耐摩耗性および耐熱性の観点から、メタクリロイル基とアクリロイル基との間にヒドロキシル基を有するものが好ましい。

なお、架橋助剤が有するメタクリロイル基とアクリロイル基は、いずれも酸素原子に結合していてもよく、つまりそれぞれメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基となってもよい。

中でも架橋助剤(IV)としては、耐摩耗性および耐熱性の観点から、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタアクリレートが好ましい。

このような架橋助剤(IV)は、例えば、3価以上のアルコールが有するヒドロキシル基のうちの2個を1個のアクリロイルオキシ基および1個のメタクリロイルオキシ基で置換することで製造できる。3価以上のアルコールとしては、グリセリン(グリセロール)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の炭素数3～12(好ましくは3～8、より好ましくは3～6、さらに好ましくは3)の3価以上のアルコールを挙げることができる。

[0037] 前記架橋助剤(IV)の含有量は、ブロック共重合体(I)100質量部に対して1～50質量部であり、好ましくは5～45質量部、より好ましくは10～40質量部、さらに好ましくは20～37質量部である。ブロック共重合体(I)100質量部に対して1質量部未満であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的特性、耐摩耗性および耐熱性が劣り、50質量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不足する。

[0038] [(V)成分]

ゴム用軟化剤(V)としては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等の石油系プロセスオイル；芳香族系プロセスオイル；シリコンオイル；落花生油、ロジン等の植物油系軟化剤；エチレン- $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、液状ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等の

合成軟化剤等が挙げられる。

ゴム用軟化剤（V）としては、特に40℃における動粘度が20～800 mm<sup>2</sup>/s（好ましくは40～600 mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは60～500 mm<sup>2</sup>/s）である軟化剤が好ましい。なお、動粘度はJIS K2283に準拠して測定した値である。

ゴム用軟化剤（V）としては、石油系プロセスオイルが好ましく、パラフィン系プロセスオイルがより好ましい。

ゴム用軟化剤（V）は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ゴム用軟化剤（V）としては、例えば出光興産（株）が上市している商品名「ダイアナプロセスオイル」シリーズにおけるパラフィン系プロセスオイルやナフテン系プロセスオイル（好ましくはパラフィン系プロセスオイル）等を使用できる。

[0039] 前記ゴム用軟化剤（V）の含有量は、ブロック共重合体（I）100質量部に対して30～250質量部であり、50～200質量部が好ましく、50～140質量部がより好ましく、50～130質量部がさらに好ましい。ブロック共重合体（I）100質量部に対して250質量部を超えると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の機械的特性が低下するほか、熱可塑性エラストマー組成物より得られる成形体からゴム用軟化剤（V）がブリードアウトし易くなる。一方、30質量部未満であると、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が不足する。

[0040] [その他の成分]

本発明で使用する架橋組成物（X）は、前記各成分を前記所定量含有する組成物を溶融条件下で熱処理することにより得られるが、その熱処理前の組成物において、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体を含有することができる。他の重合体としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6・12、ポリヘキサメチレンジアミンテレ

フタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂；スチレン単独重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン単独重合体、アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴム（EPDM）；スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴムまたはその水素添加物またはその変性物；天然ゴム；合成イソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴムおよびその水素添加物または変性物；クロロプレンゴム；アクリルゴム；ブチルゴム；アクリロニトリル-ブタジエンゴム；エピクロロヒドリルゴム；シリコーンゴム；フッ素ゴム；クロロスルホン化ポリエチレン；ウレタンゴム；ポリウレタン系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；スチレン系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記熱処理前の組成物がこれらの他の重合体を含有する場合、その含有量（2種以上の場合にはその合計含有量）は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的特性が損なわれない範囲、例えば、ブロック共重合体（I）100質量部に対して200質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましく、50質量部以下がより好ましく、20質量部以下がさらに好ましく、10質量部以下が特に好ましい。

但し、以上の条件の中でも、本発明においては、後述する水添ブロック共重合体（Y）が前記熱処理前の組成物に含まれていないことが好ましい。また、たとえ水添ブロック共重合体（Y）が前記熱処理前の組成物に含まれていたとしても、本発明の効果を著しく損なわない程度が好ましく、例えば、

ブロック共重合体（I）100質量部に対して、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、より好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下であり、実質的に含有していないことが最も好ましい。

[0041] また、前記熱処理前の組成物は、必要に応じて無機充填剤を含有することができる。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレイ、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、マイカ、ガラス繊維、ウイスキー、炭素繊維、炭酸マグネシウム、ガラス粉末、金属粉末、カオリン、グラファイト、二硫化モリブデン、酸化亜鉛等を挙げることができる。これらの1種または2種以上を含有することができる。前記熱処理前の組成物が無機充填剤を含有する場合、その含有量は、本発明の効果が損なわれない範囲、例えば、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して50質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

[0042] さらに、前記熱処理前の組成物は、必要に応じて難燃剤、滑剤、光安定剤、顔料、熱安定剤、防曇剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、酸化防止剤および着色剤等からなる群から選ばれる1種以上を含有することができる。このうち、酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系およびイオウ系の酸化防止剤等が挙げられる。

[0043] （架橋組成物（X）の製造方法）

本発明で使用する架橋組成物（X）は、前記各成分を前記所定量含有する組成物を溶融条件下で熱処理することにより前記重合体ブロックAの少なくとも一部を架橋させて得られる組成物である。組成物を動的架橋させる観点から、熱処理は、前記各成分を前記所定量含有する組成物を攪拌または混合しながら行なうことが好ましい。

組成物を溶融条件下で熱処理するために用いる装置としては、各成分を均一に混合し得る溶融混練装置のいずれもが使用できる。このような装置とし

ては、例えば一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロール、各種ニーダー等の熔融混練機が挙げられる。中でも、混練中の剪断力が大きくて微細かつ均一に分散させることができ、連続運転が可能という観点から、二軸押出機が好ましい。

一軸押出機または二軸押出機を使用して本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、1台の押出機を使用しても、各成分をより分散させるために2台以上の押出機を使用して段階的に順次熱処理（好ましくは熔融混練）してもよい。

[0044] 熱処理温度は、オレフィン系樹脂（II）が溶融し、ブロック共重合体（I）と架橋剤（III）が反応する温度の範囲内で適宜選択でき、通常、140～270℃が好ましく、160～240℃がより好ましく、170～240℃がさらに好ましい。熱処理時間は30秒～5分間が好ましく、45秒～3分間がより好ましい。

こうして得られる架橋組成物（X）の230℃、10kgの条件下で測定されるメルトフローレート（MFR）は、好ましくは0.5～35g/10分、より好ましくは0.5～20g/10分、さらに好ましくは0.5～10g/10分、特に好ましくは0.5～7g/10分の範囲にある。該MFRは、実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0045] 次に、水添ブロック共重合体（Y）について説明する。

{水添ブロック共重合体（Y）}

水添ブロック共重合体（Y）は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックCを少なくとも2個および共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックDを少なくとも1個有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体である。但し、この水添ブロック共重合体（Y）には、前記ブロック共重合体（I）は含まれない。

ここで、「芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる」とは、重合体ブロックCの合計質量に基づいて芳香族ビニル化合物に由来する

構造単位（以下、芳香族ビニル化合物単位と略称することがある。）を50質量%以上含むことをいう。該重合体ブロックC中の芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、重合体ブロックCの合計質量に基づいて、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。

また、「共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる」とは、重合体ブロックDの合計質量に基づいて共役ジエン化合物に由来する構造単位（以下、共役ジエン化合物単位と略称することがある。）を50質量%以上含むことをいう。該重合体ブロックD中の共役ジエン化合物に由来する構造単位の含有量は、重合体ブロックDの合計質量に基づいて、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。

以下、重合体ブロックCおよびDについて詳細に説明する。

[0046] ー重合体ブロックCー

水添ブロック共重合体（Y）における重合体ブロックCは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる。

該芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、2,4,6-トリク



ロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、シリル基で置換されたスチレン、インデン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらから選ばれる1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

中でも、特に耐摩耗性および表面平滑性の観点から、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、およびこれらの混合物が好ましく、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンがより好ましく、 $\alpha$ -メチルスチレンがさらに好ましい。

但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロックCは芳香族ビニル化合物以外の他の不飽和化合物を10質量%以下の割合で含有していてもよい。該他の不飽和化合物としては、例えば、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、1, 3-ヘキサジエン、イソブチレン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8, 9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。重合体ブロックCが該他の不飽和化合物に由来する構造単位を含有する場合の結合形態は特に制限はなく、ランダム状、ブロック状、テーパー状、テーパーブロック状およびそれらの2種以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0047] 水添ブロック共重合体(Y)における重合体ブロックCの数平均分子量は、好ましくは1, 000~50, 000であり、より好ましくは2, 000~40, 000である。

水添ブロック共重合体(Y)における重合体ブロックCの含有量は、水添ブロック共重合体(Y)のゴム弾性、柔軟性、耐摩耗性および表面平滑性の観点から、5~45質量%であることが好ましく、15~40質量%である

ことがより好ましい。なお、水添ブロック共重合体（Y）における重合体ブロックCの含有量は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより求めた値である。

[0048] ー重合体ブロックDー

水添ブロック共重合体（Y）における重合体ブロックDは、共役ジエン化合物由来の構造単位から主としてなる。

該共役ジエン化合物としては、例えば、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、1，3-ヘキサジエンなどから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中でも、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物が好ましく、ブタジエンがより好ましい。

[0049] 共役ジエン単量体に由来する構造単位のミクロ構造は特に制限されない。

例えば、重合体ブロックDがブタジエン単量体に由来する構造単位から主としてなる場合は、その1，4-結合構造単位の含有量（以下、単に1，4-結合量と称する）は10～95モル%であることが好ましく、30～80モル%であるのがより好ましく、45～65モル%であるのがさらに好ましい。一方、重合体ブロックDがイソプレンに由来する構造単位を主体とするか、またはブタジエンとイソプレンの混合物に由来する構造単位を主体とする場合は、その1，4-結合量は5～99モル%であることが好ましく、30～97モル%であるのがより好ましく、50～97モル%であるのがさらに好ましく、80～97モル%であるのが特に好ましく、90～97モル%であるのが最も好ましい。

[0050] また、重合体ブロックDが2種以上の共役ジエン化合物（例えば、ブタジエンとイソプレン）に由来する構造単位から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、またはそれらの2種以上の組合せからなることができる。

なお、共役ジエン化合物に由来する構造単位中の炭素-炭素二重結合は、少なくとも一部が水素添加（以下、水添と略称することがある。）されており、耐熱性、耐候性、耐摩耗性および表面平滑性の観点から、共役ジエン化

合物単位中の炭素－炭素二重結合の50モル%以上が水添されていることが好ましく、70モル%以上が水添されていることがより好ましく、90モル%以上が水添されていることがさらに好ましく、95モル%以上が水添されていることが特に好ましい。なお、上記の水素添加率（水添率）は、重合体ブロックD中の共役ジエン化合物単位中の炭素－炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて算出した値である。

重合体ブロックDにおける炭素－炭素二重結合の水素添加方法に特に制限はなく、公知の方法を採用することができる。

[0051] さらに、重合体ブロックDは、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロックDの合計質量に基づいて、通常は好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下で、共役ジエン化合物以外の他の重合性の化合物に由来する構造単位を含有していてもよい。該他の重合性の化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8,9-p-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどから選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。重合体ブロックDが共役ジエン化合物以外の他の重合体の化合物に由来する構造単位を含有する場合、その結合形態は特に制限はなく、ランダム状、ブロック状、テーパー状、テーパーブロック状およびそれらの2種以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0052] 特に、重合体ブロックDとしては、数平均分子量が1,000~30,000であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の1,4-結合量が30モル%未満（好ましくは5~25モル%、より好ましくは10~25モル%）である重合体ブロックd1と、数平均分子量が10,000~290,000であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の1,4-結合量が30モル%以上（好ましくは30~80モル%、より好ましくは40~80モル%、さらに好まし

くは50～70モル%)である重合体ブロックd2とを含むことが好ましい。  
。

上記重合体ブロックd1の数平均分子量は、より好ましくは1,000～30,000、さらに好ましくは2,000～20,000、特に好ましくは3,000～10,000である。また、上記重合体ブロックd2の数平均分子量は、より好ましくは10,000～290,000、さらに好ましくは5,000～200,000、特に好ましくは10,000～100,000、最も好ましくは10,000～60,000である。

[0053] (重合体ブロックCと重合体ブロックDの結合様式)

水添ブロック共重合体(Y)は、重合体ブロックCと重合体ブロックDとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはこれらの2つ以上が組合わさった結合様式のいずれでもよい。中でも、重合体ブロックCと重合体ブロックDの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックCをCで、また重合体ブロックDをDで表したときに、C-D-Cで示されるトリブロック共重合体、C-D-C-Dで示されるテトラブロック共重合体、C-D-C-D-Cで示されるペンタブロック共重合体、(C-D)<sub>n</sub>X型共重合体(Xはカップリング剤残基を表し、nは3以上の整数を表す)などを挙げることができる。中でも、トリブロック共重合体(C-D-C)が、水添ブロック共重合体(Y)の製造の容易性、柔軟性、耐摩耗性および表面平滑性の観点から好ましく用いられる。

ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが2価のカップリング剤などを介して直線状に結合している場合、結合している重合体ブロック全体は一つの重合体ブロックとして取り扱われる(但し、数平均分子量については、それぞれ別々に求める。)。これに従い、上記例示も含め、本来厳密にはY-X-Y(Xはカップリング剤残基を表す)と表記されるべき重合体ブロックは、特に単独の重合体ブロックYと区別する必要がある場合を除き、全体としてYと表示される。本明細書においては、カップリング剤残基を

含むこの種の重合体ブロックを上記のように取り扱うので、例えば、カップリング剤残基を含み、厳密にはC-D-X-D-C（Xはカップリング剤残基を表す）と表記されるべきブロック共重合体はC-D-Cと表記され、トリブロック共重合体の一例として取り扱われる。

また、水添ブロック共重合体（Y）には、本発明の目的を損なわない範囲内で、重合体ブロックCおよび重合体ブロックD以外の、他の重合性化合物からなる重合体ブロックHが存在していてもよい。この場合、重合体ブロックHをHで表したとき、ブロック共重合体の構造としては、C-D-H型トリブロック共重合体、C-D-H-C型テトラブロック共重合体、C-D-C-H型テトラブロック共重合体などが挙げられる。

[0054] 水添ブロック共重合体（Y）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、好ましくは30,000～300,000、より好ましくは35,000～180,000、さらに好ましくは40,000～150,000、特に好ましくは40,000～120,000、最も好ましくは60,000～110,000である。水添ブロック共重合体（Y）の数平均分子量が30,000以上であれば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の耐摩耗性および表面光沢性が良好となり、一方、300,000以下であれば、水添ブロック共重合体（Y）が十分な成形加工性を有する。

水添ブロック共重合体（Y）としては、（1）数平均分子量1,000～50,000の重合体ブロックCと、（2）数平均分子量が1,000～30,000であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の1,4-結合量が30モル%未満である重合体ブロックd1と、数平均分子量が10,000～290,000であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の1,4-結合量が30モル%以上である重合体ブロックd2とを含む重合体ブロックDを有する水添ブロック共重合体、つまり、（C-d1-d2）構造を少なくとも1つ含む水添ブロック共重合体であることが、機械的特性、耐摩耗性および表面平滑性の観点から好ましい。なお、各数平均分子量のより好ましい範囲は前述の

通りである。

[0055] 水添ブロック共重合体（Y）は、本発明の目的および効果を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を1種または2種以上を有していてもよい。また、水添ブロック共重合体（Y）として、前記した官能基を有する水添ブロック共重合体（Y）と官能基を有さない水添ブロック共重合体（Y）を混合して使用してもよい。

[0056]（熱可塑性エラストマー組成物の製造方法）

本発明の熱可塑性エラストマー組成物に含まれる架橋組成物（X）は、前記所定量の成分（I）～（V）を含有する架橋前の組成物を溶融条件下で熱処理することにより、前記重合体ブロックAの少なくとも一部を架橋させたものであり、これに前記水添ブロック共重合体（Y）を加えたものが本発明の熱可塑性エラストマー組成物である。すなわち、前記熱処理前の未架橋の組成物と水添ブロック共重合体（Y）とを混合した後に溶融条件下で熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物とは異なるものである。本発明の効果の中でも特に耐摩耗性および表面平滑性は、前記組成物を熱処理して得られる架橋組成物（X）と水添ブロック共重合体（Y）とを混練することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物において達成されたものであり、未架橋の組成物に水添ブロック共重合体（Y）を含有させてから溶融混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物では、同様の耐摩耗性および表面平滑性の効果は得られない。

従って、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造においては、前述の方法により架橋組成物（X）を調製した後に水添ブロック共重合体（Y）を加えて混練する必要がある。製造方法の好ましい一例としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロール、各種ニーダー等の溶融混練機を用いて、架橋組成物（X）と水添ブロック共重合体（Y）とを混練する方法が挙げられる。一軸押出機または二軸押出機を使用して本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、1台の押出機を使用して

も、各成分をより分散させるために2台以上の押出機を使用して段階的に順次熱処理（好ましくは溶融混練）してもよい。溶融混練する際の樹脂温度は、通常、140～270℃が好ましく、160～240℃がより好ましく、170～240℃がさらに好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法の別の好ましい一例としては、例えば、二軸押出機等のサイドフィード可能な溶融混練機を用い、前記成分（I）～（V）をホッパーから供給して、前記熱処理温度にて溶融混練しながら架橋組成物（X）を溶融混練機内で製造し、架橋組成物（X）が熱処理された後の位置またはそれ以降の位置から水添ブロック共重合体（Y）をサイドフィードして、架橋組成物（X）と共に混練する方法が挙げられる。

なお、二軸押出機において、長さ（L）と直径（D）との比であるL/Dは、好ましくは30～100、より好ましくは30～70、更に好ましくは40～70である。上記の様に、水添ブロック共重合体（Y）をサイドフィードする場合、スクリューの残り1/3程度の位置からサイドフィードすることが好ましく、スクリューの残り1/4程度の位置からサイドフィードすることがより好ましい。

[0057] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前記した架橋組成物（X）および水添ブロック共重合体（Y）以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体を含有することができる。他の重合体としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6・12、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂；スチレン単独重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン単独重合体、

アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴム（EPDM）；スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴムまたはその水素添加物またはその変性物；天然ゴム；合成イソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴムおよびその水素添加物または変性物；クロロプレンゴム；アクリルゴム；ブチルゴム；アクリロニトリル-ブタジエンゴム；エピクロロヒドリンゴム；シリコンゴム；フッ素ゴム；クロロスルホン化ポリエチレン；ウレタンゴム；ポリウレタン系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；スチレン系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて無機充填剤を含有することができる。無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、マイカ、ガラス繊維、ウイスキー、炭素繊維、炭酸マグネシウム、ガラス粉末、金属粉末、カオリン、グラファイト、二硫化モリブデン、酸化亜鉛等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を含有することができる。

[0059] さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて難燃剤、滑剤、光安定剤、顔料、熱安定剤、防曇剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、着色剤等の1種または2種以上を含有することができる。このうち、酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系およびイオウ系の酸化防止剤等が挙げられる。

[0060] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物が、これらの架橋組成物（X）および水添ブロック共重合体（Y）以外の他の成分を含有する場合、その含有量は、本発明の効果が損なわれない範囲、例えば、熱可塑性エラストマー組成



物全体に対して、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

これらの他の成分を含有する熱可塑性エラストマー組成物の調製方法に特に制限はなく、(i) 前述の通り架橋組成物(X)を調製した後、水添ブロック共重合体(Y)と一緒に添加してから混練する方法でもよいし、(ii) 架橋組成物(X)と該他の成分の少なくとも一部を混練した後、水添ブロック共重合体(Y)と必要に応じて残りの他の成分とと一緒に混練する方法でもよいし、(iii) 架橋組成物(X)と水添ブロック共重合体(Y)とを混練した後、該他の成分を更に添加して混練する方法でもよい。中でも、簡便性の観点から、前記方法(i)が好ましい。

[0061] このようにして得られる熱可塑性エラストマー組成物を、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、カレンダー成形等の公知の方法により成形することにより成形品が得られる。また、二色成形法により他の部材(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系エラストマー、ABS樹脂、ポリアミド等の高分子材料、金属、木材、布等)と複合化することもできる。

[0062] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、DIN摩耗試験による摩耗量は、おおよそ5~90mm<sup>3</sup>、好ましくは10~40mm<sup>3</sup>の範囲にある。

引張破断強度は、おおよそ9~20MPa、好ましくは10~15MPaの範囲にある。引張破断伸びは、おおよそ560~800%、好ましくは650~800%、より好ましくは680~750%の範囲にある。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、表面平滑性に優れており、成形品にはフローマークができ難い。

なお、上記の熱可塑性重合体組成物の摩耗量、引張破断強度および引張破断伸びは、実施例に記載の方法に従って測定した値である。

## 実施例

[0063] 以下、実施例等により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる

実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例で用いた各成分については、以下のものを用いた。

また、数平均分子量は、以下の条件でゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定を行い、標準ポリスチレン換算の値として求めた。

（GPC測定条件）

カラム：「TSK gel G4000HXL」（商品名）×2、東ソー（株）製（カラム温度：40℃）

移動相：テトラヒドロフラン（流速：1ml/min）

検出器：示差屈折計（なお、多波長検出器（検出波長：254nm）をさらに連結させた。）

標準物質：TSK標準ポリスチレン、東ソー（株）製

試料濃度：0.06質量%

#### [0064] [ブロック共重合体（I）の製造]

##### [製造例1]

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン30kg、sec-ブチルリチウム14ml（1.3Mシクロヘキサン溶液）およびp-メチルスチレン/スチレン=30/70（質量比）の混合物778gを加え、50℃で120分間重合し、次いでイソプレン/ブタジエン=60/40（質量比）の混合物3,630gを加えて120分間重合した。その後、さらにp-メチルスチレン/スチレン=30/70（質量比）の混合物778gを加え、120分間重合した後、メタノールを添加して重合を停止し、ポリ（p-メチルスチレン/スチレン）-ポリ（イソプレン/ブタジエン）-ポリ（p-メチルスチレン/スチレン）トリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。得られた反応混合液に、オクチル酸ニッケルとトリイソプロピルアルミニウムより調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下において5時間水素添加反応を行い、ポリ（p-メチルスチレン/スチレン）-ポリ（イソプレン/ブタジエン）-ポリ（p-メチルスチレン/スチレン）ト

リブロック共重合体の水素添加物〔以下、ブロック共重合体（I）と称する〕を得た。得られたブロック共重合体（I）の数平均分子量（M<sub>n</sub>）は360,000、各重合体ブロックの割合は15/70/15（質量比）〔重合体ブロックA/重合体ブロックB/重合体ブロックA〕、<sup>1</sup>H-NMR測定の結果、ポリ（イソプレン/ブタジエン）ブロックの水添率は99モル%であった。

[0065] ここで、製造例1で得たブロック共重合体（I）の物性について下記表1にまとめる。

[表1]

表 1

		ブロック 共重合体	芳香族ビニル 化合物単位 〔重合体ブロックA〕 (質量比)	共役ジエン 化合物 〔重合体ブロックB〕 (質量比)	各重合体ブロック の割合 [A/B/A] (質量比)	数平均 分子量	水添率 (mol%)
製 造 例	1	(I)	p-MeSt/St (30/70)	イソプレン/ブタジエン (60/40)	15/70/15	360,000	99

<表1中の略号の説明>

p-MeSt/St : p-メチルスチレンに由来する構造単位/スチレンに由来する構造単位

[0066] 〔オレフィン系樹脂 (II) 〕

プロピレン単独重合体〔(株) プライムポリマー製、商品名「プライムポリプロE111G」、MFR : 0.5g/10分 (230℃、2.16kg)、融点165℃〕

[0067] 〔架橋剤 (III) 〕

2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン〔日油(株)製、商品名「パーヘキサ25B-40」〕

[0068] 〔架橋助剤 (IV) 〕

2-ヒドロキシー-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート〔新中村化学工業(株)製、商品名「NKエステル701A」〕

[0069] 〔ゴム用軟化剤 (V) 〕

パラフィン系プロセスオイル[出光興産(株)製、商品名「PW-90」、  
動粘度：95.54 mm<sup>2</sup>/s (40℃)]

[0070] [水添ブロック共重合体(Y1)の製造]

[製造例2]

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 $\alpha$ -メチルスチレン90.9g、シクロヘキサン138g、メチルシクロヘキサン15.2gおよびテトラヒドロフラン3.1gを仕込んだ。この混合液にsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)9.4mlを添加し、-10℃で3時間重合させた。重合開始から3時間後のポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)(重合体ブロックC)の数平均分子量(Mn)をGPCにより測定したところ、標準ポリスチレン換算で6,600であり、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合転化率は89%であった。

次いで、この反応混合液にブタジエン23gを添加し、-10℃で30分間攪拌して重合を行った後、シクロヘキサン930gを加えた。この時点での $\alpha$ -メチルスチレンの重合転化率は89%であり、形成したポリブタジエンブロックd1の数平均分子量(GPC測定、標準ポリスチレン換算)は3,700であり、<sup>1</sup>H-NMR測定から求めた1,4-結合構造単位の含有量は19モル%であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン141.3gを加え、50℃で2時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体(構造：C-d1-d2)のポリブタジエンブロックd2の数平均分子量(GPC測定、標準ポリスチレン換算)は29,800であり、<sup>1</sup>H-NMR測定から求めた1,4-結合構造単位の含有量は60モル%であった。

続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン(0.5Mトルエン溶液)12.2mlを加え、50℃にて1時間攪拌し、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)トリブロック共重合体を得た。このときのカップリング効率を、カップリング体[ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)トリブ

ロック共重合体： $C-d1-d2-X-d2-d1-C$ ；式中、 $X$ はカップリング剤残基（ $-Si(CH_3)_2-$ ）を表す。数平均分子量＝81,000]と、未反応ブロック共重合体〔ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）-ポリブタジエンブロック共重合体： $C-d1-d2$ 、数平均分子量＝41,000〕のGPCにおけるUV吸収の面積比から算出すると94質量%であった。また、 $^1H-NMR$ 解析の結果、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）-ポリブタジエン-ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）トリブロック共重合体中のポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）ブロックの含有量は33質量%であり、ポリブタジエンブロック（重合体ブロックD）全体、すなわちブロックd1およびブロックd2の1,4-結合構造単位の含有量は56モル%であった。

上記で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ-系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力0.8MPa、80℃で5時間の水素添加反応を行ない、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）-ポリブタジエン-ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）トリブロック共重合体の水素添加物〔以下、これを水添ブロック共重合体（Y1）と略称する〕を得た。

得られた水添ブロック共重合体（Y1）をGPC測定した結果、主成分はピークトップ分子量（Mt）＝81,000、数平均分子量（Mn）＝78,700、重量平均分子量（Mw）＝79,500、 $Mw/Mn=1.01$ であるポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）-ポリブタジエン-ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）トリブロック共重合体の水添物（カップリング体）であり、GPCにおけるUV（254nm）吸収の面積比から、カップリング体は94質量%含まれることが判明した。また、 $^1H-NMR$ 測定により、ブロックd1およびブロックd2から構成されるポリブタジエンブロック（重合体ブロックD）の水素添加率は99モル%であった。

[0071] [水添ブロック共重合体（Y2）の製造]

[製造例3]

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン50kg、sec-ブチルリチ

ウム218ml (1.3Mシクロヘキサン溶液) およびスチレン1.5kgを加え、50℃で120分間重合し、次いでイソプレンを13.6kgを加えて120分間重合した。その後、さらにスチレン1.5kgを加え、120分間重合した後、メタノールを添加して重合を停止し、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。得られた反応混合液に、オクチル酸ニッケルとトリイソプロピルアルミニウムより調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下において5時間水素添加反応を行い、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物〔以下、ブロック共重合体(Y2)と略称する〕を得た。

得られたブロック共重合体(Y2)の数平均分子量(Mw)は96,000、Mw/Mn=1.01、各重合体ブロックの割合は9/82/9(質量比)〔重合体ブロックC/重合体ブロックD/重合体ブロックC〕、<sup>1</sup>H-NMR測定の結果、ポリイソプレンブロックの水添率は99モル%であり、1,4-結合構造単位の含有量は96モル%であった。

[0072] ここで、製造例2および製造例3で得た水添ブロック共重合体(Y1)および(Y2)の物性について下記表2にまとめる。

[表2]

表2

		水添ブロック 共重合体	芳香族ビニル 化合物単位 〔重合体ブロックC〕	共役ジエン 化合物 〔重合体ブロックD〕	各重合体ブロック の割合〔C/D/C〕 (質量比)	数平均 分子量	水添率 (mol%)	1,4-結合 含有量 (mol%)
製 造 例	2	(Y1)	α-MeSt	ブタジエン	16.5/67/16.5	78,700	99	56
	3	(Y2)	St	イソプレン	9/82/9	96,000	99	96

<表2中の略号の説明>

α-MeSt : α-メチルスチレンに由来する構造単位

St : スチレンに由来する構造単位

[0073] <参考例1~4>

下記表3に示す成分を各配合割合（単位：質量部）でそれぞれ予備混合した後、一括して二軸押出機〔（株）日本製鋼所製「TEX-44XCT」、L/D=42〕に供給して温度170～200℃、回転数300min<sup>-1</sup>で熔融混練し、ホットカットすることによって、ペレット状の架橋組成物（X1）～（X4）を製造した。

[0074] (1) メルトフローレート（MFR）の測定

ペレット状の架橋組成物（X1）～（X4）を、JIS K7210に準じた方法で、230℃、荷重10kgの条件下でMFR（g/10分）を測定した。結果を表3に示す。

[0075] [表3]

表 3

		参考例			
		1	2	3	4
架橋組成物		(X1)	(X2)	(X3)	(X4)
(I)	ブロック共重合体(I)	100	100	100	100
(II)	オレフィン系樹脂(II)	30	30	30	45
(III)	架橋剤(III)	1	1	2	2
(IV)	架橋助剤(IV)	30	0.5	13	30
(V)	ゴム用軟化剤(V)	105	105	110	145
物性	(1)MFR (g/10分)	3.2	39	12	25

[0076] <実施例1～6および比較例1～3>

参考例1～4で得た架橋組成物（X1）～（X4）を用い、表4に示す配合割合（単位：質量部）でそれぞれ予備混合した後、水添ブロック共重合体（Y1）または（Y2）と共に二軸押出機〔（株）日本製鋼所製「TEX-44XCT」、L/D=42〕に供給して温度170～200℃、回転数300min<sup>-1</sup>で熔融混練し、ホットカットすることによって、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を製造した。

得られたペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を用いて、各物性を以下の方法で測定した。結果を表4に示す。

[0077] <比較例4>

実施例1において、架橋組成物(X1)の代わりに、架橋組成物(X1)の熱処理前の組成物を用いたこと以外は同様に操作を行ない、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を製造した。

得られたペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を用いて、各物性を以下の方法で測定した。結果を表4に示す。

[0078] (2) 摩耗量の測定

JIS K6264-2に準拠したDIN摩耗試験機(GOTECH TESTING MACHINES社製、製品名「DIN摩耗試験機GT-7012-D」)を用いて、次のようにして、上記実施例および比較例で得た熱可塑性エラストマー組成物の成形体の耐摩耗性を調べた。

まず、実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを用いて、射出成形機(東芝機械(株)製「IS-55EPN」、型締圧 $55 \times 10^3 \text{ kg}$ )を使用して、熔融温度 $230^\circ\text{C}$ 、金型温度 $40^\circ\text{C}$ の条件下にて射出成形して、 $110 \text{ mm} \times 110 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (縦×横×厚さ)のシート状成形品を製造し、その後、直径 $16 \text{ mm}$ の円柱状に打ち抜き、これを摩耗試験用サンプルとした。

DIN摩耗試験機は、表面に#60の研磨紙を巻きつけた直径 $150 \text{ mm}$ 、幅 $460 \text{ mm}$ のドラムを $0.32 \text{ m/sec}$ の速度で回転させ、このドラムの研磨紙に摩耗試験用サンプルを荷重 $10 \text{ N}$ で押し付けて摩耗させる試験機である。試験に際して摩耗面を平滑にするため、まず予備摩りを行った。予備摩りは、摩耗試験用サンプルのドラムに対する押し付けを $23^\circ\text{C}$ 雰囲気下で $20 \text{ m}$ 行った。その後、この予備摩り後の摩耗試験用サンプルの重量を測定し、本試験を実施した。本試験は、予備摩り後のサンプルのドラムに対する押し付けを $40 \text{ m}$ 行った後、重量を測定した。本試験前の重量と本試験後の重量の差を求めた(この差を摩耗重量という)。なお、研磨紙の消耗状態の影響を無くすため、標準ゴムの摩耗重量も上記と同様な手順で測定した。

ここで、標準ゴムの摩耗重量を $W_1$ 、摩耗試験用サンプルの摩耗重量を $W_2$



、摩耗試験用サンプルの比重をSとすると、各摩耗試験用サンプルの摩耗体積（摩耗量）A（mm<sup>3</sup>）は、以下の式から求められる。摩耗量の値が小さいほど耐摩耗性に優れる。

$$A = (W_2 \times 200) / (W_1 \times S)$$

[0079] (3) 引張破断強度および引張破断伸びの測定

ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物から、上記した耐摩耗性評価の場合と同様の射出成形によりシートを作製し、このシートからJIS K6251に準拠したダンベル5号型の試験片を打ち抜いた。得られた試験片に対し、23℃、引張速度500mm/分およびチャック間距離5cmの条件で引張試験を実施して引張破断強度（MPa）および引張破断伸び（%）を測定した。

[0080] (4) 表面平滑性の評価

ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物から、上記した耐摩耗性評価の場合と同様の射出成形によりシートを作製し、下記評価基準に従って評価した。

A：目視にて、成形品の表面にフローマークを確認できる。

C：目視では、成形品の表面にフローマークを確認できない。

[0081] [表4]

表 4

熱可塑性エラストマー組成物		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
架橋組成物(X1)		50	70	40			50	100	95		
架橋組成物(X2)										50	
架橋組成物(X3)					50						
架橋組成物(X4)						50					
架橋組成物(X1)の熱処理前の組成物											50
水添ブロック共重合体(Y1)		50	30	60	50	50			5	50	50
水添ブロック共重合体(Y2)							50				
評価結果	(2) 磨耗量 (mm <sup>3</sup> )	14	12	36	60	80	55	6	8	148	148
	(3) 引張破断強度 (MPa)	13.8	14.2	12.6	9.9	9.7	12.0	15.0	14.7	7.8	7.8
	(3) 引張破断伸び (%)	710	700	700	580	670	740	690	690	620	620
	(4) 表面平滑性	A	A	A	A	A	A	C	C	A	C

[0082] 表4より、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的特性と共に、耐摩耗性および表面平滑性にも優れていることがわかる。

一方、水添ブロック共重合体（Y1）もしくは（Y2）を含有しないか、またはその含有量が少ない比較例1および2では、表面平滑性が明らかに低下した。また、架橋助剤（IV）の含有量を1質量部未満として得られた架橋組成物（X2）を用いた比較例3では、耐摩耗性が大幅に低下した。さらに、架橋組成物（X1）を熱処理して架橋させる前の未架橋の組成物に水添ブロック共重合体（Y1）を加えてから溶融混練した比較例4では、耐摩耗性および表面平滑性が大幅に低下し、機械的特性も満足できるものではなかった。

### 産業上の利用可能性

[0083] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、その特性を活かして、例えば、インストルメントパネル、ラック&オピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツ、バンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、マットガード、エンブレム、レザーシート、フロアーマット、アームレスト、エアバッグカバー、ステアリングホイール被覆、ベルトラインモール、フラッシュマウント、ギア類、ノブ類等の自動車内外装材部品；耐圧ホース、消防ホース、塗装用ホース、洗濯機ホース、燃料チューブ、油・空圧チューブ、透析用チューブ等のホース、チューブ；各種製品（例えば、はさみ、ドライバー、歯ブラシ、ペン、カメラ等）用のグリップ材；冷蔵庫ガスケット、掃除機バンパー、携帯電話保護フィルム、防水ボディー等の家電部品；コピー機送りローラー、巻き取りローラー等の事務機部品；ソファ、チェアシート等の家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴム等の部品；被覆鋼板、被覆合板等の建材；水中眼鏡、スノーケル、スキースtock、スキーブーツ、スノーボードブーツ、スキー板・スノーボード表皮材、ゴルフボールカバー等のスポーツ用品；シリンジガスケット、ローリングチューブ等の医療用品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロール等の工業資材；紙おむつ、ハップ剤、包帯等の衛生材料の伸縮部材；ヘアバン

ド、リストバンド、時計バンド、眼鏡バンド等のバンド用途；スノーチェーン、電線被覆材、トレイ、フィルム、シート、文房具、玩具、日用雑貨等の幅広い用途に有効に使用することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記架橋組成物（X）と下記水添ブロック共重合体（Y）とを質量比（X）：（Y）＝10：90～90：10で含有する熱可塑性エラストマー組成物。

・架橋組成物（X）：

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなり、炭素数1～8のアルキル基がベンゼン環に結合したスチレンに由来する構造単位（a）を1質量%以上含有する重合体ブロックAと、共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックBとを有するブロック共重合体およびその水素添加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体（I）100質量部、オレフィン系樹脂（II）10～300質量部、架橋剤（III）0.01～20質量部、架橋助剤（IV）1～50質量部、およびゴム用軟化剤（V）30～250質量部を含有する組成物を溶融条件下で熱処理することにより得られる組成物。

・水添ブロック共重合体（Y）：

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックCを少なくとも2個および共役ジエン化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックDを少なくとも1個有するブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体（但し、前記ブロック共重合体（I）は含まれない。）。

[請求項2] 前記水添ブロック共重合体（Y）が有する重合体ブロックCが、スチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンに由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである、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] 前記水添ブロック共重合体（Y）が有する重合体ブロックCが、 $\alpha$ -メチルスチレンに由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである、請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

- [請求項4] 水添ブロック共重合体（Y）の数平均分子量（ $M_n$ ）が30,000～300,000である、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項5] 前記水添ブロック共重合体（Y）が、
- (1) 数平均分子量1,000～50,000の重合体ブロックCと、
  - (2) 数平均分子量が1,000～30,000であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の1,4-結合量が30モル%未満である重合体ブロックd1と、数平均分子量が10,000～290,000であって、重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物に由来する構造単位の1,4-結合量が30モル%以上である重合体ブロックd2とを含む重合体ブロックDを有する水添ブロック共重合体である、請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項6] 前記構造単位（a）が、p-メチルスチレンに由来する構造単位である、請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項7] 前記架橋剤（III）が、有機過酸化物から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [請求項8] 前記架橋助剤（IV）が、メタクリロイル基およびアクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を2個以上有する化合物である、請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074546

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/02(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, C08K5/103  
(2006.01)i, C08K5/14(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)

C08L53/00-53/02, C08J3/24, C08K5/01, C08K5/103, C08K5/14, C08L23/00-23/36

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2005-187536 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-136594 A (Kuraray Co., Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2010-159363 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 July 2010 (22.07.2010), entire text (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  
05 November 2015 (05.11.15)

Date of mailing of the international search report  
17 November 2015 (17.11.15)

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/JP2015/074546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-335901 A (Kaneka Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-162049 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), entire text & US 2005/0256264 A1 entire text & WO 2004/037918 A1 & EP 1561781 A1 & DE 60332145 D & CA 2502233 A & KR 10-2005-0062630 A & CN 1729246 A & AT 464351 T & AU 2003301540 A & KR 10-0975246 B1	1-8
A	JP 2005-89656 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-277575 A (Riken Technos Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text & JP 2008-174760 A	1-8
A	JP 2003-20383 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 January 2003 (24.01.2003), entire text & US 2004/0132907 A1 entire text & WO 2002/090433 A1 & EP 1398349 A1 & EP 1923425 A1 & DE 60226865 D & CA 2444534 A & ES 2305294 T & ES 2516699 T	1-8
A	JP 2008-248148 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08L53/02(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/01(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/14(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（IPC））  
 Int.Cl. C08L53/00-53/02, C08J3/24, C08K5/01, C08K5/103, C08K5/14, C08L23/00-23/36

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 1971-2015年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
A	JP 2005-187536 A（株式会社クラレ）2005.07.14, 全文 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2004-136594 A（株式会社クラレ）2004.05.13, 全文 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2010-159363 A（株式会社クラレ）2010.07.22, 全文 （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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.11.2015	国際調査報告の発送日 17.11.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J	9 5 5 3
-----	---------



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
A	JP 2006-335901 A (株式会社カネカ) 2006. 12. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-162049 A (株式会社クラレ) 2004. 06. 10, 全文 & US 2005/0256264 A1, 全文 & WO 2004/037918 A1 & EP 1561781 A1 & DE 60332145 D & CA 2502233 A & KR 10-2005-0062630 A & CN 1729246 A & AT 464351 T & AU 2003301540 A & KR 10-0975246 B1	1-8
A	JP 2005-89656 A (三菱化学株式会社) 2005. 04. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-277575 A (リケンテクノス株式会社) 2003. 10. 02, 全文 & JP 2008-174760 A	1-8
A	JP 2003-20383 A (株式会社クラレ) 2003. 01. 24, 全文 & US 2004/0132907 A1, 全文 & WO 2002/090433 A1 & EP 1398349 A1 & EP 1923425 A1 & DE 60226865 D & CA 2444534 A & ES 2305294 T & ES 2516699 T	1-8
A	JP 2008-248148 A (株式会社クラレ) 2008. 10. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-8