

(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
2024年4月18日(18.04.2024)



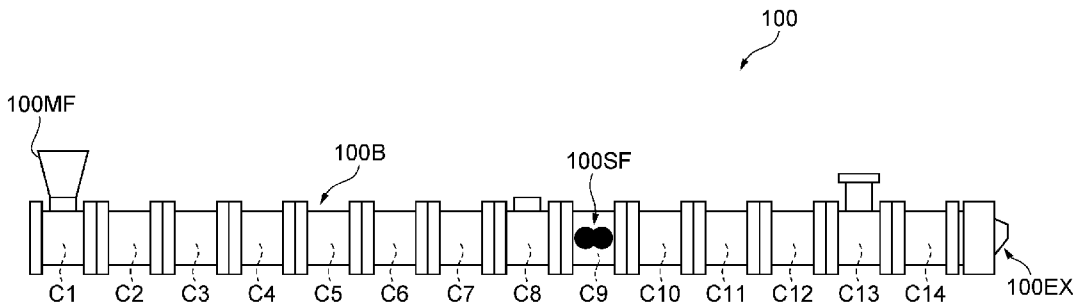
(10) 国際公開番号

WO 2024/080124 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
B29B 7/24 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/034767
- (22) 国際出願日: 2023年9月25日(25.09.2023)
- (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 2022-164949 2022年10月13日(13.10.2022) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二
- 丁目7番1号 Tokyo (JP). ニューライト テクノロジーズ インコーポレイテッド(NEWLIGHT TECHNOLOGIES, INC.) [US/US]; 92647 カリフォルニア州ハンティントンビーチ アストロノータイクズレーン 1 4 3 8 2 California (US).
- (72) 発明者: 嶋野 光吉 (SHIMANO Mitsuyoshi); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学株式会社内 Chiba (JP). 袋田 裕史 (FUKURODA Hiroshi); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 丸の内 M Y P L A Z A

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing a composition, which includes an olefin-based polymer A and a polyhydroxyalkanoate-based polymer B, and which contains 99.9-70 parts by mass of the olefin-based polymer A and 0.1-30 parts by mass of the polyhydroxyalkanoate-based polymer B with respect to the total 100 parts by mass of the olefin-based polymer A and the polyhydroxyalkanoate-based polymer B, comprises the steps of: supplying, to an extruder, a material 1 containing the olefin-based polymer A from a main feed port of the extruder and melting and kneading the material 1;

[続葉有]

WO 2024/080124 A1

(明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

and supplying, to the extruder, a material 2 containing the polyhydroxyalkanoate-based polymer B from a side feed port arranged on the downstream side of the main feed port in the extruder, and melting and kneading the material 2.

(57) 要約: オレフィン系重合体 A、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B を含む組成物の製造方法であって、前記組成物は、オレフィン系重合体 A 及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B の合計を 100 質量部としたときに、オレフィン系重合体 A を 99.9~70 質量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B を 0.1~30 質量部含み、押出機の、メインフィード口からオレフィン系重合体 A を含む材料 1 を押出機に供給して熔融及び混練させる工程、及び、前記押出機において前記メインフィード口よりも下流側に配置されたサイドフィード口からポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B を含む材料 2 を前記押出機に供給して熔融及び混練させる工程、を備える。

明 細 書

発明の名称：組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、オレフィン系重合体と、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体とを含む樹脂組成物が知られている。特許文献1では、このような樹脂組成物を、オレフィン系重合体と、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体とを、混練機により溶融及び混練して組成物を得ることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-77063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、本発明者らが検討したところ、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体とオレフィン系重合体とを含む組成物において、機械的強度が劣化しやすいことが判明した。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、オレフィン系重合体と、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体とを含み、かつ、機械的強度に優れた組成物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

[0006] [1] オレフィン系重合体A、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む組成物の製造方法であって、

前記組成物は、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計を100質量部としたときに、オレフィン系重合体Aを99.9～70質量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを0.1～30質量部含み、

押出機のメインフィード口からオレフィン系重合体 A を含む材料 1 を押出機に供給して溶融及び混練させる工程、及び、

前記押出機において前記メインフィード口よりも下流側に配置されたサイドフィード口からポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B を含む材料 2 を前記押出機に供給して溶融及び混練させる工程、を備える、組成物の製造方法。

[0007] [2] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B を含む前記材料 2 は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B とオレフィン系重合体 A を下記の質量比率で含む、[1] に記載の製造方法。C_A は材料 2 におけるオレフィン系重合体 A の質量を、C_B は材料 2 におけるポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B の質量である。

$$C_B / C_A = 95 / 5 \sim 5 / 95$$

[0008] [3] オレフィン系重合体 A がプロピレン系重合体を含む [1] 又は [2] に記載の製造方法。

[0009] [4] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B が 3-ヒドロキシブチレートの構造単位を含む [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の製造方法。

[0010] [5] 前記オレフィン系重合体 A が、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンに由来する単量体単位と、エチレンに由来する単量体単位とを有するオレフィン系エラストマーを含む [1] ~ [4] のいずれか一項に記載の製造方法。

[0011] [6] 前記組成物が、無機フィラー (D) を含む [1] ~ [5] のいずれか一項に記載の製造方法。

[0012] [7] 前記組成物は、オレフィン系重合体 A 及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B の合計を 100 質量部としたときに、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体 B を 20 質量部以下含む、[1] ~ [6] のいずれか一項の製造方法。

[0013] [8] 前記組成物は射出成形用である、[1] ~ [7] のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

[9] [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の組成物の製造方法で得られる組成物。

[0014] [10] [9] に記載の組成物の成形体。

[0015] [11] 前記成形体が自動車用部品である、[10] に記載の成形体。

[0016] [12] 前記自動車用部品が、バンパー、グリル、サイドモール、マッドガード、又は、アンダーカバーである、[11] に記載の成形体。

[0017] [13] 前記自動車用部品が、インスルメンツパネル、ドアパネル、ピラー、スカッフ、カウル、ツールボックス、フィニッシュエンド、又は、テールゲートである [11] に記載の成形体。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、オレフィン系重合体と、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体とを含み、かつ、成形体の機械的強度を高くできる組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、実施形態にかかる製造方法に用いられる押出機の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、色相検査に用いる平板の模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0021] (組成物の製造方法)

本発明の1実施形態にかかる組成物の製造方法は、オレフィン系重合体A、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む組成物の製造方法である。この組成物は、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計を100質量部としたときに、オレフィン系重合体Aを99.9~70質量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを0.1~30質量部含む。

[0022] 本形態の製造方法は、押出機のメインフィールド口からポリオレフィン（A

)を含む材料1を押し出し機に供給して溶融及び混練させる工程、及び、前記押し出し機において前記メインフィード口よりも下流側に配置されたサイドフィード口から押し出し機にポリヒドロキシアルカノエート(B)を含む材料2を供給して溶融及び混練させる工程、を備える。

[0023] <組成物>

<オレフィン系重合体A>

オレフィン系重合体Aとは、炭素原子数2以上10以下のオレフィンに由来する構造単位を50質量%以上含有する重合体である(ただし、オレフィン系重合体の全量を100質量%とする)。炭素原子数2以上10以下のオレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンである。

[0024] オレフィン系重合体Aは、炭素原子数2以上10以下のオレフィン以外の単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。炭素原子数2以上10以下のオレフィン以外の単量体の例は、スチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)などの共役ジエン；及び、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンである。

[0025] オレフィン系重合体Aは、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、及びブテン系重合体からなる群から選択される少なくとも1つであることができ、これらの内の任意の2種以上の組み合わせであってもよい。

[0026] (エチレン系重合体)

エチレン系重合体とは、エチレンに由来する構造単位を50質量%以上含

有する重合体であり、その例は、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-オクテン共重合体、及び、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体である。エチレン系重合体は、2以上のエチレン系重合体の組み合わせであってもよい。

[0027] エチレン系重合体は、炭素原子数3~20の α -オレフィンに由来する単量体単位と、エチレンに由来する単量体単位とを有するオレフィン系エラストマーであってよい。オレフィン系エラストマー中のエチレンに由来する単量体単位の含有量は、10~85重量%であることが好ましい（但し、オレフィン系エラストマーの全重量を100重量%とする）。炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、および1-ドデセン等が挙げられ、好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、または1-オクテンである。

[0028] 上記のオレフィン系エラストマーとしては、エチレン-プロピレン共重合エラストマー、エチレン-1-ブテン共重合エラストマー、エチレン-1-ヘキセン共重合エラストマー、およびエチレン-1-オクテン共重合エラストマー等が挙げられる。オレフィン系エラストマーについては、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。好ましくは、エチレン-1-ブテン共重合エラストマー、またはエチレン-1-オクテン共重合エラストマーである。

[0029] （プロピレン系重合体）

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を50質量%以上含有する重合体であり、その例は、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、

及び、プロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体である。プロピレン系重合体は、2種以上のプロピレン系重合体の組み合わせであってもよい。オレフィン系重合体Aがプロピレン系重合体であることは好適である。

[0030] ここで、プロピレン系重合体について詳しく説明する。

[0031] プロピレン系重合体とは、プロピレン系重合体に含まれる全構成単位の量を100質量%としたときに、プロピレン単位が50質量%より多く含まれる重合体である。

[0032] プロピレン系重合体の例としては、プロピレン単独重合体、プロピレンおよびプロピレンと共重合しうる他のモノマーの共重合体が挙げられる。このような共重合体は、ランダム共重合体（以下、ポリプロピレン系ランダム共重合体ともいう。）であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。

[0033] プロピレン系重合体は、1種単独のプロピレン系重合体を含んでいてもよく、2種以上のプロピレン系重合体を、任意の組み合わせ、任意の割合で含んでいてもよい。

[0034] 2種以上のプロピレン系重合体の組み合わせの例としては、重量平均分子量等が異なる2種以上のプロピレン単独重合体の組み合わせ、下記の重合体（1）および重合体（11）の組み合わせが挙げられる。

[0035] プロピレン系重合体は、ヘテロファジックプロピレン重合材料を含んでいてもよい。ここで、ヘテロファジックプロピレン重合材料とは、下記の重合体（1）および重合体（11）を含んでおり、当該重合体（1）および重合体（11）が相溶することなく、互いに異なる相を形成しているプロピレン系重合体（組成物）を意味する。

[0036] ここで、重合体（1）は、全構成単位の量を100質量%としたときに、プロピレン単位を80質量%より多く、100質量%以下含むポリプロピレン系重合体である。重合体（1）は、プロピレン単独重合体であってもよく、プロピレンと他のモノマーとの共重合体であってもよい。

[0037] また、重合体（11）は、プロピレン単位と、エチレン単位および炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位からなる群から選択される少なくとも1

種のモノマー単位との共重合体であるポリプロピレン系重合体である。

[0038] 重合体(1)および重合体(11)は、それぞれ1種単独の重合体であってもよく、2種以上の重合体の組み合わせであってもよい。

[0039] プロピレン系重合体は、樹脂組成物の成形体の剛性および耐衝撃性を向上させる観点から、好ましくはプロピレン単独重合体およびヘテロファジックプロピレン重合材料からなる群から選択される1種以上であり、より好ましくは、ヘテロファジックプロピレン重合材料である。

[0040] プロピレン系重合体は、組成物の成形体の剛性のさらなる向上の観点から、 ^{13}C -NMRで測定されるアイソタクチック・ペンタッド分率([mmmm]分率ともいう。)が、0.97以上であることが好ましく、0.98以上であることがより好ましい。

[0041] プロピレン系重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率は、1に近いほど、プロピレン系重合体の分子構造の立体規則性が高く、ポリプロピレン系重合体の結晶性が高いといえる。

[0042] プロピレン系重合体が共重合体である場合は、共重合体中のプロピレン単位の連鎖についてアイソタクチック・ペンタッド分率が測定されうる。

[0043] プロピレン系重合体は、プロピレン系樹脂組成物の成形加工性をより良好にする観点から、230℃、荷重2.16kgfの条件で、JIS K7210に準拠して測定されるメルトフローレート(MFR)が、1g/10分以上であることが好ましく、2g/10分以上であることがより好ましい。ポリプロピレン系重合体のメルトフローレートは250g/10分以下であることが好ましく、200g/10分以下であることがより好ましい。一態様において、ポリプロピレン系重合体のメルトフローレートは10g/10分~160g/10分であることが好ましい。

[0044] プロピレン系重合体は、例えば、重合触媒を用いる重合方法により製造することができる。

[0045] 重合触媒の例としては、チーグラ型触媒、チーグラ型・ナッタ型触媒、周期表第4族の遷移金属元素を含みシクロペンタジエニル環を有する化合物

とアルキルアルミノキサンとを含む触媒、周期表第4族の遷移金属元素を含みシクロペンタジエニル環を有する化合物、当該化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物、および有機アルミニウム化合物を含む触媒、触媒成分（例、周期表第4族の遷移金属元素を含みシクロペンタジエニル環を有する化合物、イオン性の錯体を形成する化合物、有機アルミニウム化合物等）を、無機粒子（例、シリカ、粘土鉱物等）に担持し変性させた触媒が挙げられる。

- [0046] また、重合触媒として、既に説明した触媒の存在下でエチレンや α -オレフィンなどの単量体を予備重合させて調製される予備重合触媒を用いてもよい。
- [0047] チーグラ-ナッタ型触媒の例としては、チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分とが組み合わされた触媒が挙げられる。
- [0048] 上記の重合触媒の具体例としては、特開昭61-218606号公報、特開平5-194685号公報、特開平7-216017号公報、特開平9-316147号公報、特開平10-212319号公報、特開2004-182981号公報に記載の従来公知の触媒が挙げられる。
- [0049] 重合方法の例としては、バルク重合、溶液重合、および気相重合が挙げられる。ここで、バルク重合とは、重合温度において液状のオレフィンを媒体として重合を行う方法をいう。溶液重合とは、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の不活性炭化水素溶媒中で重合を行う方法をいう。気相重合とは、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中で気体状態の単量体を重合する方法をいう。
- [0050] 上記の重合方法における方式（重合方式）の例としては、バッチ式、連続式およびこれらの組み合わせが挙げられる。重合方式は、直列に連結した複数の重合反応槽を用いて行われる多段式であってもよい。
- [0051] 上記の重合方法にかかる重合工程における各種条件（重合温度、重合圧力、モノマー濃度、触媒投入量、重合時間等）は、目的とするプロピレン系重合体に応じて任意好適な条件を適宜決定することができる。

[0052] プロピレン系重合体を製造するにあたり、上記の重合方法により重合されたプロピレン系重合体中に含まれる残留溶媒や、重合工程において副生したオリゴマー等の不純物を除去するために、上記の重合方法により重合されたプロピレン系重合体を、例えば、残留溶媒やオリゴマー等の不純物が揮発し得る温度であって、かつプロピレン系重合体が融解、変性等し得ない温度で保持してもよい。このような不純物の除去方法の例としては、特開昭55-75410号公報、特許第2565753号公報等に記載の従来公知の任意好適な方法が挙げられる。

[0053] 以下、プロピレン系重合体であるプロピレン単独重合体、プロピレン系ランダム共重合体およびヘテロファジックプロピレン重合材料について説明する。

[0054] (プロピレン単独重合体)

プロピレン単独重合体は、組成物の流動性と、組成物の成形体の韌性とを良好にする観点から、極限粘度数 $[\eta]$ が、 $0.1 \sim 2 \text{ dL/g}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.9 \text{ dL/g}$ であることがより好ましく、 $0.7 \sim 1.8 \text{ dL/g}$ であることがさらに好ましい。

[0055] また、プロピレン単独重合体は、組成物の流動性と、組成物の成形体の韌性とを良好にする観点から、分子量分布 M_w/M_n が、3以上7未満であることが好ましく、3~6であることがより好ましい。ここで、 M_w は重量平均分子量を表し、 M_n は数平均分子量を表す。なお、分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定される数値である。

[0056] (プロピレン系ランダム共重合体)

プロピレン系ランダム共重合体の例としては、プロピレン単位とエチレン単位とを含むランダム共重合体 (以下、ランダム共重合体 (1) という。) 、プロピレン単位と炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位とを含むランダム共重合体 (以下、ランダム共重合体 (2) という。) 、およびプロピレン単位とエチレン単位と炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位とを含む

ランダム共重合体（以下、ランダム共重合体（3）という。）が挙げられる。

- [0057] プロピレン系ランダム共重合体を構成しうる、炭素原子数が4以上の α -オレフィン、好ましくは炭素原子数が4～10の α -オレフィンである。炭素原子数が4～10の α -オレフィンの例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、および1-デセンが挙げられ、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、および1-オクテンである。
- [0058] ランダム共重合体（2）の例としては、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレン-1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン-1-オクテンランダム共重合体、およびプロピレン-1-デセンランダム共重合体が挙げられる。
- [0059] ランダム共重合体（3）の例としては、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体、およびプロピレン-エチレン-1-デセン共重合体が挙げられる。
- [0060] ランダム共重合体（1）中のエチレン単位の含有量は、好ましくは0.1～40質量%であり、より好ましくは0.1～30質量%であり、さらに好ましくは2～15質量%である。
- [0061] ランダム共重合体（2）中の炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位の含有量は、好ましくは0.1～40質量%であり、より好ましくは0.1～30質量%であり、さらに好ましくは2～15質量%である。
- [0062] ランダム共重合体（3）中のエチレン単位および炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位の合計含有量は、好ましくは0.1～40質量%であり、より好ましくは0.1～30質量%であり、さらに好ましくは2～15質量%である。
- [0063] ランダム共重合体（1）～（3）中のプロピレン単位の含有量は、好ましくは60～99.9質量%であり、より好ましくは70～99.9質量%で

あり、さらに好ましくは85～98質量%である。

[0064] (ヘテロファジックプロピレン重合材料)

ヘテロファジックプロピレン重合材料に含まれる重合体(1)は、既に説明したとおり、プロピレン単位を、80質量%より多く100質量%以下含有する重合体である。重合体(1)中のプロピレン単位以外のモノマー単位の合計の含有量は、通常0質量%以上20質量%未満であり、0質量%であってもよく、0.01質量%以上であってもよい。

[0065] 重合体(1)が有していてもよいプロピレン単位以外のモノマー単位の例としては、エチレン単位および炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位が挙げられる。

[0066] 重合体(1)を構成する炭素原子数が4以上の α -オレフィン、好ましくは炭素原子数が4～10の α -オレフィンであり、より好ましくは1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンであり、さらに好ましくは1-ブテンである。

[0067] 重合体(1)の例としては、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、およびプロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体が挙げられる。

[0068] 重合体(1)は、これらの中でも、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、およびプロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体であることが好ましく、ポリプロピレン系樹脂組成物を含む成形体の剛性の観点から、プロピレン単独重合体であることがより好ましい。

[0069] 重合体(1)のGPCで測定された分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは3以上7未満であり、より好ましくは3～6である。

[0070] 重合体(11)は、既に説明したとおり、プロピレン単位と、エチレン単位および炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位からなる群から選択され

る少なくとも1種のモノマー単位との共重合体である。

[0071] 重合体(11)中のエチレン単位および炭素原子数が4以上の α -オレフィン単位の合計の含有量は、好ましくは20~80質量%であり、より好ましくは、20~60質量%である。

[0072] 重合体(11)を構成しうる炭素原子数が4以上の α -オレフィン、好ましくは炭素原子数が4~10の α -オレフィンである。重合体(11)を構成しうる α -オレフィンの例としては、既に説明した重合体(1)を構成しうる α -オレフィンの例と同様の例が挙げられる。

[0073] 重合体(11)の例としては、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-デセン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、およびプロピレン-1-デセン共重合体が挙げられ、好ましくはプロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、およびプロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体であり、より好ましくはプロピレン-エチレン共重合体である。

[0074] ヘテロファジックプロピレン重合材料における重合体(11)の含有量は、重合体(1)および重合体(11)の合計を100質量%としたときに、1~50質量%であることが好ましく、1~40質量%であることがより好ましく、5~30質量%であることがさらに好ましく、8~25質量%であることが特に好ましい。

[0075] ヘテロファジックプロピレン重合材料の例としては、重合体(1)がプロピレン単独重合体である、プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン)共重合体との組み合わせ、プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン-1-ブテン)共重合体との組み合わせ、プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン-1-ヘキセン)共重合体との組み合わせ、プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン-1-オクテン)共重合体との組み合わせ

せ、プロピレン単独重合体と（プロピレン-1-ブテン）共重合体との組み合わせ、プロピレン単独重合体と（プロピレン-1-ヘキセン）共重合体との組み合わせ、プロピレン単独重合体と（プロピレン-1-オクテン）共重合体との組み合わせ、およびプロピレン単独重合体と（プロピレン-1-デセン）共重合体との組み合わせが挙げられる。

[0076] また、ヘテロファジックプロピレン重合材料の別の例としては、重合体（1）が、プロピレン単位およびプロピレン単位以外のモノマー単位を含む重合体である、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-エチレン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-ブテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-ヘキセン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-オクテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-デセン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-1-ブテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-1-ヘキセン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-1-オクテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-エチレン）共重合体と（プロピレン-1-デセン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-エチレン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-ブテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-ヘキセン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-オクテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-エチレン-1-デセン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-1-ブテン）共重合体との組み合わせ、（プロピレン-1-ブテン）共重合体と（プロピレン-1-ヘ

キセン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-1-ブテン) 共重合体と(プロピレン-1-オクテン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-1-ブテン) 共重合体と(プロピレン-1-デセン) 共重合体との組み合わせ; (プロピレン-1-ヘキセン) 共重合体と(プロピレン-1-ヘキセン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-1-ヘキセン) 共重合体と(プロピレン-1-オクテン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-1-ヘキセン) 共重合体と(プロピレン-1-デセン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-1-オクテン) 共重合体と(プロピレン-1-オクテン) 共重合体との組み合わせ、および(プロピレン-1-オクテン) 共重合体と(プロピレン-1-デセン) 共重合体との組み合わせが挙げられる。なお、上記の組み合わせの例示においては、重合体(Ⅰ)を先に記載し、重合体(ⅠⅠ)を後に記載している。

[0077] ポリプロピレン系樹脂組成物に含まれるヘテロファジックプロピレン重合材料は、(プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン) 共重合体との組み合わせ、プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン-1-ブテン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-エチレン) 共重合体と(プロピレン-エチレン) 共重合体との組み合わせ、(プロピレン-エチレン) 共重合体と(プロピレン-エチレン-1-ブテン) 共重合体との組み合わせ、および(プロピレン-1-ブテン) 共重合体と(プロピレン-1-ブテン) 共重合体との組み合わせであることが好ましく、プロピレン単独重合体と(プロピレン-エチレン) 共重合体との組み合わせであることがより好ましい。

[0078] ヘテロファジックプロピレン重合材料は、重合体(Ⅰ)を生成させる第1の重合工程と、第1の重合工程で生成した重合体(Ⅰ)の存在下に重合体(ⅠⅠ)を生成させる第2の重合工程を含む多段の重合工程を含む製造方法により製造することができる。ヘテロファジックプロピレン重合材料の重合は、既に説明したポリプロピレン系重合体の製造に使用可能な触媒として例示した触媒を用いて行うことができる。

- [0079] 重合体 (I) の極限粘度数 (以下、 $[\eta]_I$ という。) は、好ましくは 0.1 ~ 2 dL/g であり、より好ましくは 0.5 ~ 1.5 dL/g であり、さらに好ましくは 0.7 ~ 1.3 dL/g である。
- [0080] 重合体 (II) の極限粘度数 (以下、 $[\eta]_{II}$ という。) は、好ましくは 1 ~ 10 dL/g であり、より好ましくは 2 ~ 10 dL/g であり、さらに好ましくは 2.5 ~ 8 dL/g である。
- [0081] また、 $[\eta]_{II}$ の $[\eta]_I$ に対する比 ($[\eta]_{II} / [\eta]_I$) は、好ましくは 1 ~ 20 であり、より好ましくは 2 ~ 10 であり、さらに好ましくは 2 ~ 9 である。
- [0082] ポリプロピレン系重合体が上記のとおり多段の重合工程により形成された重合体 (I) と重合体 (II) とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料である場合には、第 1 の重合工程で生成した重合体 (I) を、第 1 の重合工程を行った重合槽からその一部を抜き出して極限粘度数を求め、第 2 の重合工程により最終的に生成したヘテロファジックプロピレン重合材料の極限粘度数 (以下、 $([\eta]_{Total})$ という。) を求め、これらの極限粘度数の値と含有量とを用いて、第 2 の重合工程で生成した重合体 (II) の極限粘度数を算出する。
- [0083] また、重合体 (I) と重合体 (II) とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料が、重合体 (I) が第 1 の重合工程で得られ、重合体 (II) が第 2 の重合工程で得られる製造方法によって製造された場合には、重合体 (I) および重合体 (II) の各々の含有量、極限粘度数 ($[\eta]_{Total}$ 、 $[\eta]_I$ 、 $[\eta]_{II}$) の測定および算出の手順は、以下のとおりである。
- [0084] 第 1 の重合工程で得られた重合体 (I) の極限粘度数 ($[\eta]_I$)、第 2 の重合工程により得られた最終重合体 (すなわち、重合体 (I) と重合体 (II) とからなるヘテロファジックプロピレン重合材料) について既に説明した方法で測定した極限粘度数 ($[\eta]_{Total}$)、最終重合体が含有している重合体 (II) の含有量から、重合体 (II) の極限粘度数 $[\eta]_{II}$ を、下記式により計算する。

$$\text{式: } [\eta]_{11} = ([\eta]_{\text{Total}} - [\eta]_1 \times X_1) / X_{11}$$

式中、

$[\eta]_{\text{Total}}$ は、最終重合体の極限粘度数（単位：dL/g）を表し、

$[\eta]_1$ は、重合体（1）の極限粘度数（単位：dL/g）を表し、

X_1 は、最終重合体に対する重合体（1）の重量比を表し、

X_{11} は、最終重合体に対する重合体（11）の重量比を表す。

なお、 X_1 および X_{11} は重合工程における物質収支から求めることができる。

。

[0085] ここで、最終重合体に対する重合体（11）の重量比 X_{11} は、重合体（1）および最終重合体それぞれの結晶融解熱量を用いて下記式により算出してもよい。

$$\text{式: } X_{11} = 1 - (\Delta H f)_T / (\Delta H f)_P$$

式中、

$(\Delta H f)_T$ は、最終重合体（重合体（1）および重合体（11））の融解熱量（単位：cal/g）を表し、

$(\Delta H f)_P$ は、重合体（1）の融解熱量（単位：cal/g）を表す。

[0086] （ブテン系重合体）

ブテン系重合体とは、1-ブテンに由来する構造単位を50質量%以上含有する重合体であり、その例は、1-ブテン単独重合体、1-ブテン-エチレン共重合体、1-ブテン-プロピレン共重合体、1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、1-ブテン-1-オクテン共重合体、1-ブテン-エチレン-プロピレン共重合体、1-ブテン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、1-ブテン-エチレン-1-オクテン共重合体、1-ブテン-プロピレン-1-ヘキセン共重合体、及び、1-ブテン-プロピレン-1-オクテン共重合体である。ブテン系重合体は、2種以上のブテン系重合体の組み合わせであってもよい。

[0087] 上記のオレフィン系重合体Aは、公知の重合用触媒を用いた公知の重合方法を用いて製造することができる。

[0088] (オレフィン系重合体Aの別の態様)

オレフィン系重合体Aは、プロピレン系重合体と、オレフィン系エラストマーと、の混合物であってもよい。

[0089] オレフィン系重合体Aにおいて、プロピレン系重合体とオレフィン系エラストマーと、の質量比は、1 : 20 ~ 20 : 1とすることができる。オレフィン系重合体Aにおいて、オレフィン系エラストマーと、プロピレン系重合体との質量の合計は、50質量%以上であることができる。

[0090] JIS K7210-2014に従って230℃、荷重2.16kgfの条件で測定されるオレフィン系重合体Aのメルトマスフローレート(MFR)は、好ましくは0.1g/10分以上250g/10分以下である。オレフィン系重合体Aのメルトマスフローレート(MFR)は、2g/10分以上であってよく、10g/10分以上であってよい。オレフィン系重合体Aのメルトマスフローレート(MFR)は、250g/10分以下であってよく、160g/10分以下であってよい。

[0091] <ポリヒドロキシアルカノエート系重合体B>

ポリヒドロキシアルカノエート系重合体とは、ヒドロキシアルカン酸のポリエステルである。ヒドロキシアルカン酸の例は、2-ヒドロキシアルカン酸、3-ヒドロキシアルカン酸、4-ヒドロキシアルカン酸である。

[0092] 2-ヒドロキシアルカン酸の例は、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸である。2-ヒドロキシアルカン酸のポリエステル、すなわち、ポリ(2-ヒドロキシアルカノエート)系重合体の例は、ポリグリコール酸、及び、ポリ乳酸である。

[0093] 3-ヒドロキシアルカン酸の例は、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシペンタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸である。3-ヒドロキシアルカン酸のポリエステル、すなわち、ポリ(3-ヒドロキシアルカネート)系重合体については、後で詳述する。

[0094] 4-ヒドロキシアルカン酸の例は、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシペンタン酸、4-ヒドロキシヘキサン酸である。

[0095] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、ヒドロキシアルカン酸の単独重合体でもよく、2種以上のヒドロキシアルカン酸の重合体でもよい。

[0096] ポリ(3-ヒドロキシアルカネート)系重合体とは、ポリヒドロキシアルカノエートすなわちヒドロキシアルカン酸のポリエステルであって、かつ、(1)式で示される3-ヒドロキシアルカネートの繰り返し単位を必ず含む。(1)式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~15のアルキル基、シアノ基、炭素原子数1~18のアミノ基、炭素原子数1~11のアルコキシ基(アルキルオキシ基)、炭素原子数1~20のアミド基、炭素原子数6~12のアリール基、又は、炭素原子数1~9の1価の複素環基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。特に、ペレットに含まれる重合体B以外の成分(例えば、オレフィン系重合体A)との相溶性の観点から、Rは、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~20のアミド基、又は、炭素原子数6~8のアリール基が好ましい。

[0097] $[-O-CHR-CH_2-CO-] \dots (1)$

[0098] ハロゲン原子の例は、F、Cl、Br、及びIである。

[0099] 炭素原子数1~15のアルキル基は直鎖状でも分岐状でもよい。アルキル基の炭素原子数は、1~8が好ましく、1~4がより好ましい。アルキル基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基である。

[0100] 炭素原子数1~18、あるいは、1~11のアミノ基の例は、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基である。

[0101] アルキルアミノ基の例は、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルア

ミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基、イソプロピルアミノ基、イソブチルアミノ基、イソペンチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、*sec*-ペンチルアミノ基、*tert*-ペンチルアミノ基、*tert*-オクチルアミノ基、ネオペンチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、シクロブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、シクロヘプチルアミノ基、シクロオクチルアミノ基、1-アダマンタミノ基、2-アダマンタミノ基である。

[0102] ジアルキルアミノ基の例は、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、ジシクロプロピルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基である。

[0103] アリールアミノ基の例としては、アニリノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、*o*-トルイジノ基、*m*-トルイジノ基、*p*-トルイジノ基、1-フルオレンアミノ基、2-フルオレンアミノ基、2-チアゾールアミノ基、*p*-ターフェニルアミノ基である。

[0104] アルキルアリールアミノ基としては、*N*-メチルアニリノ基、*N*-エチルアニリノ基、*N*-プロピルアニリノ基、*N*-ブチルアニリノ基、*N*-イソプロピルアニリノ基、*N*-ペンチルアニリノ基である。

[0105] 炭素原子数1~11のアルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペントキシ基である。

[0106] 「アミド基」とは、カルボン酸アミドから窒素原子に結合した水素原子1個を除いた基を意味する。炭素原子数1~20のアミド基の例は、ホルムア

ミド基、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブチルアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基等の $-NH-C(=O)-R^A$ で表される基（ただし、 R^A は、水素原子、又は、1価の有機基）、及び、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオンアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基のように $-N(-C(=O)-R^A)(-C(=O)-R^B)$ で表される基（ただし、 R^A 、 R^B はそれぞれ独立に、水素原子、又は、1価の有機基）である。有機基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基であることができる。なかでも、アミド基は、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基が好ましい。

[0107] 炭素原子数6～12のアリール基の例は、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基であり、なかでも、フェニル基、トリル基、キシリル基がより好ましい。

[0108] 炭素原子数1～9の1価の複素環基のヘテロ原子の例は、N、O、及び、Sであり、飽和していても不飽和であってもよく、ヘテロ原子が単数であっても複数であっても異種のヘテロ原子を有していてもよい。このような複素環基の例は、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピペリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チアゾリル基が挙げられる。

[0109] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの繰り返し単位は、1又は複数種の(1)式で示される3-ヒドロキシアルカノエートのみからなってもよく、1又は複数種の(1)式で示される3-ヒドロキシアルカノエート、及び、1又は複数種の他のヒドロキシアルカノエートを有してもよい。

[0110] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、(1)式で示される3-ヒドロキシアルカノエートの繰り返し単位を、ヒドロキシアルカノエートの全繰り返し単位(100モル%)に対して50モル%以上含むものが好ましく、より好ましくは70モル%以上である。

- [0111] (1) 式で示される3-ヒドロキシアルカノエートの例は、Rが水素原子または C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基であって、nは1~15の整数である場合、n=1である3-ヒドロキシブチレート（以降、3HBと記載することがある）、n=2である3-ヒドロキシバリレート（以降、3HVと記載することがある）、n=3である3-ヒドロキシヘキサノエート（以降、3HHと記載することがある）、n=5の3-ヒドロキシオクタネート、n=15である3-ヒドロキシオクタデカネート、Rが水素原子である3-ヒドロキシプロピオネートである。
- [0112] (1) 式で表される1種の繰り返し単位のみを有するポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの例は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）（以降、P3HBと記載することがある）である。
- [0113] (1) 式で表される複数種の繰り返し単位のみを有するポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの例は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシヘキサノエート）（以下、P3HB3HHと記載することがある。）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシバリレート）（以下、P3HB3HVと記載することがある）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシプロピオネート（以下P3HB3HPと記載することがある））である。
- [0114] (1) 式で示される3-ヒドロキシアルカノエート以外の他のヒドロキシアルカノエートの例は、(2) 式で示される繰り返し単位（式中、 R^1 は水素原子または C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基で、nは1以上15以下の整数であり、mは、2~10の整数である。）である。
- [0115] $[-O-CHR^1-C_mH_{2m+1}-CO-] \dots (2)$
- [0116] (1) 式および(2) 式の繰り返し単位を含むポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの例は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート）（例えば下式（P3HB4HB））である。
- [0117] 融点を高くする観点から、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの繰り返し単位が、(1) 式で示される3-ヒドロキシアルカノエートの中でも

3-ヒドロキシブチレートを少なくとも含むことが好ましい。

[0118] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、3-ヒドロキシブチレートの繰り返し単位を、ヒドロキシアルカノエートの全繰り返し単位（100モル%）に対して50モル%以上含むものが好ましく、より好ましくは70モル%以上である。

[0119] 重合体Bは2種以上のエステルの繰り返し単位を有してもよく、例えば、上記のように2種の繰り返し単位を有するジ-ポリマー、3種の繰り返し単位を有するトリ-コポリマー、及び、4種の繰り返し単位を有するテトラ-コポリマーであってもよい。

[0120] 例えば、トリ-コポリマーの例は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-3-ヒドロキシバリレート-3-ヒドロキシヘキサノエート）（以下、（P3HB3HV3HH）と記載することがある。）である。

[0121] 上述のように、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、（1）式で示される3-ヒドロキシアルカノエートの繰り返し単位の中でも3-ヒドロキシブチレートを含むことが好ましい。全ヒドロキシアルカノエートのエステル繰り返し単位100モルに対して、3-ヒドロキシブチレートの繰り返し単位の割合XXは、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、98.0モル%以上であることが更に好ましい。

[0122] 割合XXは、通常、100モル%以下であり、99.9モル%以下であることが好ましく、99.8モル%以下であることが好ましい。

[0123] コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。

[0124] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、（1）式及び（2）式以外の他のエステル繰り返し単位を有してもよいが、当該他のエステル繰り返し単位の主鎖は芳香族炭化水素構造を含まない。すなわち、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは脂肪族ポリエステルである。ただし、当該他のエステル繰り返し単位の主鎖の炭素に芳香族炭化水素基を有する基が結合して

いることは可能である。

- [0125] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bにおける繰り返し単位の構成比は、L. Tripathi., M. C. Factories, 11, 44 (2012)に記載されているように、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ 等のNMR測定結果から算出して求めることができる。
- [0126] また、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体の2種以上のブレンドでもよい。
- [0127] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの重量平均分子量(Mw)は、1万~100万であることができ、2万~80万であることが好ましく、より好ましくは3万~60万である。重量平均分子量(Mw)を1万以上とすることにより、衝撃強度及び引張伸びに優れた成形体を得ることが可能となる。また、重量平均分子量を50万以下にすることにより、オレフィン系重合体A中での分散性が良好となる。重量平均分子量は、40万以下でもよく、30万以下でもよく、20万以下でもよく、10万以下でもよい。なお本明細書において、重量平均分子量(Mw)は、GPCにより、標準ポリスチレンを分子量標準物質として用いて測定される。
- [0128] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、熱可塑性樹脂であり、結晶性であることが好適である。
- [0129] JIS K7210-2014に従って、温度190℃および荷重2.16kgfの条件で測定される重合体Bのメルトマスフローレート(MFR(B))は、好ましくは0.1g/10分以上、200g/10分以下である。MFR(B)は、0.5g/10分以上でもよく、1g/10分以上でもよく、1.5g/10分以上でもよい。MFR(B)は、150g/10分以下でもよく、100g/10分以下でもよく、70g/10分以下、50g/10分以下、30g/10分以下、20g/10分以下でもよい。
- [0130] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの融点(Tm)は150℃以上であってよく、155℃以上、160℃以上、165℃以上、170℃以上、または、175℃以上であってよい。ポリヒドロキシアルカノエート系

重合体Bの融点（ T_m ）は、 220°C 以下であることができ、 200°C 以下であってもよく、 190°C 以下であってもよい。

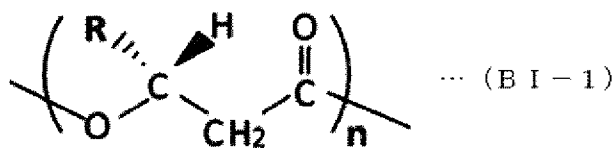
[0131] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの融点（ T_m ）は、JIS K 7121に準拠した示差走査熱量計（DSC）測定により求められる結晶の融解に基づく主ピークの位置により測定される。

[0132] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、微生物が生産したものであってもよいし、石油または植物原料から誘導された化合物（例えば環状ラクトンなど）由来のものであってもよい。

[0133] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bは、微生物から生産されたもののようにヒドロキシアルカネートの各繰り返し単位がD体（R体）のみからなってもよいが、D体（R体）及びL体（S体）の混合物から誘導されたもののようにヒドロキシアルカノエートの繰り返し単位がD体（R体）及びL体（S体）を両方含むものでもよい。

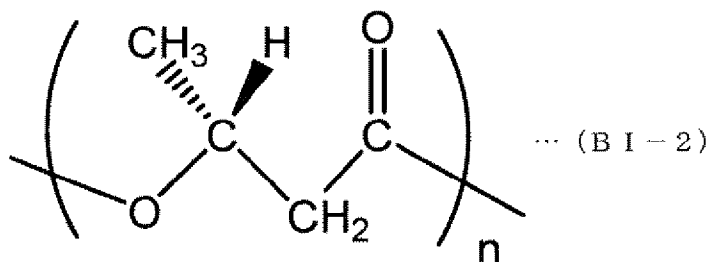
[0134] 微生物から生産されたポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系重合体において、（1）式の繰り返し単位は下式のように表すことができる。（B I - 1）式中、 n は重合度を表す。

[0135] [化1]



[0136] そして、例えば、微生物から生産されたポリ（3-ヒドロキシブチレート）は以下のような構造を有する。（B I - 2）式中、 n は重合度を表す。

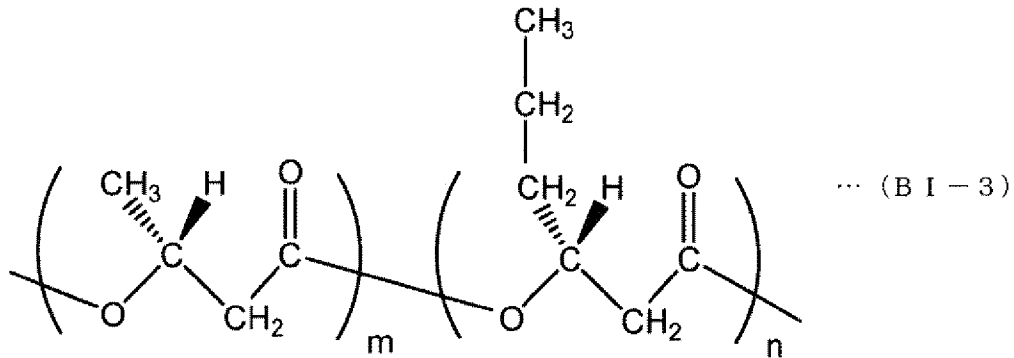
[0137] [化2]



[0138] また、微生物から生産されたポリ（3-ヒドロキシブチレート-co-

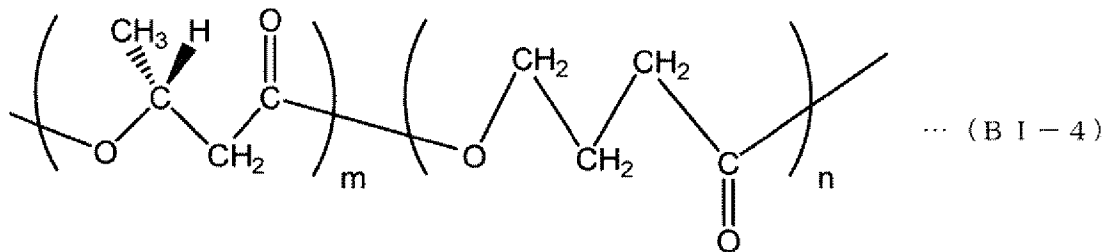
3-ヒドロキシヘキサノエート)は以下のような構造を有する。(B I-3)
) 式中、m及びnは重合度を表す。

[0139] [化3]



[0140] また、微生物から生産されたポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート)は以下のような構造を有する。(B I-4) 式中、m及びnは重合度を表す。

[0141] [化4]



[0142] 重合体Bは、生分解性を有することができる。

[0143] 例えば、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系重合体は、*Alcaligenes eutrophus* に *Aeromonas caviae* 由来の PHA 合成酵素遺伝子を導入した *Alcaligenes eutrophus* AC32 株 (ブダペスト条約に基づく国際寄託、国際寄託当局：独立行政法人産業技術総合研究所特許生物寄託センター (日本国茨城県つくば市東1丁目1番地1中央第6)、原寄託日：平成8年8月12日、平成9年8月7日に移管、受託番号 FERMBP-6038 (原寄託 FERMP-15786 より移管)) (J. Bacteriol., 179, 4821 (1997)) 等の微生物によって産生することができる。

[0144] (添加剤)

組成物は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、スチレン系エラストマー、安定剤、防菌剤、防黴剤、分散剤、可塑剤、難燃剤、粘着付与剤、着色剤、金属粉末、有機粉末、無機繊維、有機繊維、有機及び無機の複合繊維、無機ウイスキー、及び、充填剤からなる群から選択される少なくとも一種であることができる。

[0145] 安定剤の例は、滑剤、老化防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐光剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、及び、銅害防止剤からなる群から選択される少なくとも一種である。耐光剤の例はヒンダードアミン系耐光剤である。

[0146] 着色剤の例は、酸化チタン、カーボンブラック及び有機顔料からなる群から選択される少なくとも一種である。金属粉末の例はフェライトなどの酸化鉄である。

[0147] 有機粉末の例はタンパク質、ポリエステル（ポリヒドロキシアルカノエート系重合体を除く）、芳香族ポリアミド、セルロース、及びビニロンである。無機繊維の例は、ガラス繊維及び金属繊維である。有機繊維の例は、炭素繊維及びアラミド繊維である。無機ウイスキーの例はチタン酸カリウムウイスキーである。

[0148] 充填剤（フィラー）の例は、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク等のガラス粉、珪酸塩鉱物、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸塩鉱物、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、硫化カドミウム、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、セルロースパウダー、及び、木粉からなる群から選択される少なくとも一種である。特に、添加剤として、無機フィラーを含むことが好適である。充填剤の添加量は、組成物全体に対し

て、50質量%以下とすることができる。

[0149] 添加剤が粒子である場合の形状に限定はなく、板状、針状、又は、繊維状であってよい。

[0150] ペレットや組成物の剛性、耐衝撃性及び寸法安定性の観点から、無機添加剤が好ましく、板状ケイ酸塩鉱物であるタルクがより好ましい。

[0151] 組成物は、上記の添加剤を1種のみ含んでもよく、2種以上の組み合わせを含んでもよい。

[0152] 組成物において、添加剤は、オレフィン系重合体Aとポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bのいずれに含まれていてよい。添加剤は、オレフィン系重合体Aの連続相中に、重合体Bとは別の分散相を形成していてもよい。

[0153] 動的機械分析(DMA)法により求められる組成物の温度に対する損失弾性率 E'' のカーブにおけるピークは複数(例えば2峰)であってもよいが、1つ(単峰)であることが好適である。

[0154] DMA法は、短冊状に切り出した0.3mm厚の測定試料を、測定周波数5Hz、引っ張りの測定モードで、測定温度-150℃から2℃/分の昇温速度で段階的に昇温し、試料が融解して測定不能になるまで測定して行うことができる。歪みは0.1%以下の範囲で行った。

[0155] 当該カーブにおけるピークがひとつである場合、当該ピークの温度はガラス転移温度 T_g に対応する。組成物のガラス転移温度 T_g は、-70℃~150℃であることができる。

[0156] <組成物の組成>

[0157] 組成物は、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計を100質量部としたときに、オレフィン系重合体Aを99.9~70質量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを0.1~30質量部含む。

[0158] オレフィン系重合体Aの含有量は99~70質量部かつポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの含有量が1~30質量部であることができ、オレフィン系重合体Aの含有量が98~70質量部かつポリヒドロキシアルカノ

エート系重合体Bの含有量が2～30質量部であることができ、オレフィン系重合体Aの含有量が95～80質量部かつポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの含有量が5～20質量部であることができる。

[0159] 前記組成物は、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計を100質量部としたときに、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを20質量部以下含むことができる。

[0160] 組成物の全体に占める、オレフィン系重合体Aとポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計の割合は40質量%以上であることができ、50質量%以上であることが好適であり、60質量%以上であることがさらに好適である。

[0161] (組成物の製造方法)

本実施形態に係る樹脂の組成物の製造方法は、以下の工程を有する。

[0162] 工程1：押出機のメインフィード口からオレフィン系重合体Aを含む材料1を押出機に供給して溶融及び混練させる。

[0163] 工程2：当該押出機においてメインフィード口よりも下流側に配置されたサイドフィード口からポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む材料2を押出機に供給して溶融及び混練させる。

[0164] 押出機の種類に特に限定はなく、バレル、及び、バレル内に配置されるスクリーを有し、供給される樹脂組成物の原料を溶融及び混練できるものであればよい。

[0165] 例えば、押出機として、2軸押出機（2軸混練機）を好適に利用できる。

[0166] 図1に、押出機概念図を示す。押出機100は、筒状のバレル100Bと、バレル100B内に上流から下流に向かって配置されたスクリーC1～C14を有する。

バレル100Bにおける最上流のスクリーC1が収容される部分には、最上流原料投入口であるメインフィード口100MFが設けられている。バレル100Bにおける最下流のスクリーC14よりもさらに下流側には、溶融及び混練がなされた組成物を排出する出口100EXが設けられている

。バレル100Bにおけるメインフィード口100MFよりも下流側、かつ、バレル100Bの出口100EXよりも上流側の部分には、中間原料投入口である、サイドフィード口100SFが設けられている。

[0167] 工程1及び工程2のバレル内の温度は、組成物が溶融する範囲で適宜設定できる。具体的には、例えば、150～210℃の温度とすることができる。

[0168] 工程1では、押出機で製造される最終組成物を構成するオレフィン系重合体Aの少なくとも一部をメインフィード口100MFに投入すればよい。工程1では、最終組成物を構成するオレフィン系重合体Aのうち、ある程度多くのオレフィン系重合体Aをメインフィード口100MFに供給することが好適である。工程1では、最終組成物を構成するオレフィン系重合体Aのうちの、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、または、100質量%のオレフィン系重合体Aをメインフィード口から投入してよい。

[0169] 工程1でメインフィード口100MFに供給する材料1は、オレフィン系重合体Aのみからなってもよく、他の樹脂、添加剤等が混合されていてもよい。材料1は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含まないことが好適である。

[0170] 工程2では、押出機で製造される最終組成物を構成するポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの少なくとも一部をサイドフィード口に投入すればよい。工程2では、最終組成物を構成するポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bのうち、なるべく多くの重合体Bをサイドフィード口に供給することが好適である。工程2では、最終組成物を構成するポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bのうちの、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、又は、100質量%をサイドフィード口から投入してよい。

[0171] 工程2でサイドフィード口100SFに供給する材料2は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bのみからなってもよく、他の樹脂、添加剤等が

混合されていてもよい。材料2は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体B以外に、オレフィン系重合体Aを一定量含んでいることが好適である。

[0172] 具体的には、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む前記材料2は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bに加えて、オレフィン系重合体Aを下記の質量比率で含むことが好適である。ここで、 C_A は材料2におけるオレフィン系重合体Aの質量を、 C_B は材料2におけるポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの質量である。

[0173] $C_B / C_A = 95 / 5 \sim 5 / 95$

サイドフィード口100SFの位置は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bが組成物中に十分に分散させられ、かつバレル100Bの出口100EXに最も近い位置とすることが好ましい。

[0174] 本実施形態では、例えば、溶融混練により得られた組成物を、出口のダイから押し出してストランドを得る工程、ストランドを切断及び冷却する工程を備えてよく、これにより組成物のペレットなどが得られる。

[0175] (作用)

上記の態様の製造方法によれば、得られる樹脂組成物の成形体の機械的強度を高くすることができる。その理由は明らかでは無いが、以下のような状況が考えられる。

[0176] 本実施形態では、押出機のメインフィード口からオレフィン系重合体Aを、それよりも下流側のサイドフィード口からポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを添加している。したがって、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの両方を、メインフィード口から投入する場合に比べ、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体が高温雰囲気曝される時間が低減できる。そのため、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの溶融／混練過程における劣化（熱分解）などが抑制され、機械的強度に優れることが考えられる。

[0177] (組成物を用いた成形体の製造方法)

本実施形態に係る成形体の製造方法は、成形機の原料供給口に上記の組成

物（例えばペレットの形態）を供給し、成形機により組成物を成形して成形体を製造する工程を備える。なお、成形機の原料供給口に、上記組成物以外の原料を添加してもよい。

[0178] 成形には、射出成形法、押出成形法、真空成形法、圧空成形法、プレス成形法、発泡成形法、ブロー成形法、回転成形法などの公知の樹脂の成形方法を用いることができる。得られる成形体の形状に特段の限定はない。

[0179] 上記の成形体は、樹脂材料として広く利用できる。

[0180] 本発明の組成物の成形体の用途としては、外構部材、家具及び室内装飾部材、家部材、玩具部材、園芸部材、自動車部材、包装材が挙げられる。外構部材として、例えば、カーポート部材、フェンス部材、門扉部材、門柱部材、ポスト部材、サイクルポート部材、デッキ部材、サンルーム部材、屋根部材、テラス部材、手すり部材、シェード部材、オーニング部材などが挙げられ、家具及び室内装飾部材として、例えば、ソファ部材、テーブル部材、チェア部材、ベッド部材、タンス部材、キャブネット部材、ドレッサー部材などが挙げられ、家電部材として、例えば、時計用部材、携帯電話部材、白物家電部材、などが挙げられ、玩具部材として、例えば、プラモデル部材、ジオラマ部材、ビデオゲーム本体部材などが挙げられ、園芸部材として、例えば、プランター部材、花瓶部材、植木鉢用部材などが挙げられ、自動車部材として、例えば、バンパー材、インパネ材、エアバッグカバー材などが挙げられ、包装材としては、例えば、食品用包装材、繊維用包装材、雑貨用包装材などが挙げられる。さらに、その他の用途としては、例えば、モニター用部材、オフィスオートメーション（OA）用機器部材、医療用部材、排水パン、トイレタリー部材、ボトル、コンテナ、除雪用品部材、各種建築用部材などが挙げられる。

[0181] 特に、成形体が自動車用部品であることが好適である。自動車部品の例は、バンパー、グリル、サイドモール、マッドガード、又は、アンダーカバーである。他の自動車部品の例はインスルメンツパネル、ドアパネル、ピラー、スカッフ、カウル、ツールボックス、フィニッシュエンド、又は、テール

ゲートであるである。

実施例

[0182] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0183] 以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り、質量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温及び常圧の条件において行った。

[0184] [実施例及び比較例で用いた成分]

実施例及び比較例で用いた成分を、以下に示す。

[0185] (オレフィン系重合体 A)

(プロピレン系重合体 (A-1) : ヘテロファジックプロピレン重合材料)

特開 2004-182981 号公報の実施例 1 記載の方法によって得られる重合触媒を用いて、液相-気相重合法によって、プロピレン系重合体としてのヘテロファジックプロピレン重合材料 (A-1) を製造した。物性は以下のとおりであった。

・メルトフローレート (230℃、21.18N 荷重) : 63 g / 10 分

・プロピレン単独重合体成分

極限粘度数 : 0.86 dL/g

・エチレン-プロピレンランダム共重合体成分

極限粘度数 : 5.1 dL/g

エチレンに由来する構造単位の含有量 : 30 質量%

[0186] (プロピレン系重合体 (A-2) : プロピレン単独重合体)

特開 2004-182981 号公報の実施例 1 記載の方法によって得られる重合触媒を用いて、液相-気相重合法によって、プロピレン系重合体としてのプロピレン単独重合体 (A-2) を製造した。物性は以下のとおりであった。

・メルトフローレート (230℃、21.18N 荷重) : 120 g / 10 分

・極限粘度数 : 0.93 dL/g

- [0187] ここで、極限粘度数（単位：dL/g）は、下記の方法によって、テトラリンを溶媒として用いて温度135℃で測定された値を意味している。
- [0188] 極限粘度数（単位：dL/g）は、ウベローデ型粘度計を用いて、複数の濃度について還元粘度を測定し、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する「外挿法」により求めた。
- [0189] より具体的には、「高分子溶液、高分子実験学11」（1982年共立出版株式会社刊）第491頁に記載の方法を採用して、濃度0.1g/dL、0.2g/dL及び0.5g/dLの3点について還元粘度を測定し、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する方法により求めた。
- [0190] （ポリヒドロキシアルカノエート系重合体B）
Newlight Technologies社製：ポリ（3-ヒドロキシブチレート）
・メルトフローレート（190℃、21.18N荷重）：1.8g/10分
- [0191] （熱可塑性エラストマー（A-3、A-4））
（A-3）エチレン-オクテンランダム共重合体
ダウ・ケミカル日本株式会社製：ENGAGE EG8842
密度：0.857（g/cm³）
MFR（190℃、21.18N荷重）：1.0g/10分
- [0192] （A-4）エチレン-ブテンランダム共重合体
ダウ・ケミカル日本株式会社製：ENGAGE EG7467
密度：0.862（g/cm³）
MFR（190℃、21.18N荷重）：1.2g/10分
- [0193] （無機フィラー（D））
林化成社製タルク：MWUPN-TT-H
- [0194] 添加剤として、以下の成分を用いた。
- [0195] （添加剤1）
堺化学工業社製 「ステアリン酸カルシウム」
- [0196] （添加剤2）
住友化学社製 「スミライザーGA80」

[0197] (添加剤3)

BASF社製 「IRGAFOS 168」

[0198] (添加剤4)

住友化学社製 「スマライザーTPM」

[0199] (添加剤5)

住化ケムテックス社製 「スミソープ400」

[0200] (添加剤6)

ADEKA社製 「アデカスタブLA-52」

[0201] (添加剤7)

日油社製 「アルフローH-50S」

[0202] (添加剤8)

花王社製 「エレクトロストリッパー TS-5」

[0203] [実施例1]

プロピレン系重合体(A-1)を40重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG8842(A-3)を10重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG7467(A-4)を10重量部、無機フィラーMWUPN-TT-H(D)を20重量部、添加剤として「ステアリン酸カルシウム」を0.05重量部、「スマライザーGA80」を0.05重量部、「IRGAFOS 168」を0.05重量部、「スマライザーTPM」を0.03重量部、「スミソープ400」を0.15重量部、「アデカスタブLA-52」を0.15重量部、「アルフローH-50S」を0.05重量部、「エレクトロストリッパーTS-5」を0.1重量部、全成分混合し、日本製鋼所製 二軸混練機TEX44 α 11の最上流側のメインフィード口100MFから投入した。さらに、プロピレン系重合体(A-1)を14.5重量部、プロピレン系重合体(A-2)を0.5重量部、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(B)を5重量部、全成分混合し、二軸混練機TEX44 α 11の中間のサイドフィード口100SFから投入した。シリンダー温度を180℃、スクリー回転数を200rpm、スクリーンメッシュは80メッシュ

、40メッシュの2枚を重ね、吐出量60kg/hの条件で熔融混練して出口のダイから排出させ、ペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製した。混練機出口での熔融樹脂の樹脂温度は211℃であった。二軸混練機TEX44α11のスクリーにおいて、図1において、C5～C7及びC12の位置にはニーディングディスクを組み合わせた混練部を設置し、他の部分には搬送用のセグメントを設置した。

[0204] [実施例2]

プロピレン系重合体(A-1)を40重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG8842(A-3)を10重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG7467(A-4)を10重量部、無機フィラーMWUPN-TT-H(D)を20重量部、添加剤として「ステアリン酸カルシウム」を0.05重量部、「スミライザーGA80」を0.05重量部、「IRGAFOS168」を0.05重量部、「スミライザーTPM」を0.03重量部、「スミソープ400」を0.15重量部、「アデカスタブLA-52」を0.15重量部、「アルフローH-50S」を0.05重量部、「エレクトロストリッパーTS-5」を0.1重量部、全成分混合し、日本製鋼所製二軸混練機TEX44α11の最上流側のメインフィード口100MFから投入した。さらに、プロピレン系重合体(A-1)を9.5重量部、プロピレン系重合体(A-2)を0.5重量部、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(B)を10重量部、全成分混合し、二軸混練機TEX44α11の中間のサイドフィード口100SFから投入し、シリンダー温度を180℃、スクリー回転数を200rpm、スクリーンメッシュは80メッシュ、40メッシュの2枚を重ね、吐出量60kg/hの条件で熔融混練し、ダイから押し出して、ペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製した。混練機出口での熔融樹脂の樹脂温度は211℃であった。二軸混練機TEX44α11のスクリーにおいて、C5～C7及びC12の位置にニーディングディスクを組み合わせた混練部を設置し、他の部分には搬送用のセグメントを設置した。

[0205] [比較例1]

プロピレン系重合体(A-1)を54.5重量部、プロピレン系重合体(A-2)を0.5重量部、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(B)を5重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG8842(A-3)を10重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG7467(A-4)を10重量部、無機フィラーMWUPN-TT-H(D)を20重量部、添加剤として「ステアリン酸カルシウム」を0.05重量部、「スミライザーGA80」を0.05重量部、「IRGAFOS168」を0.05重量部、「スミライザーTPM」を0.03重量部、「スミソープ400」を0.15重量部、「アデカスタブLA-52」を0.15重量部、「アルフローH-50S」を0.05重量部、「エレクトロストリッパーTS-5」を0.1重量部、全成分混合し、日本製鋼所製 二軸混練機TEX44 α 11の最上流側のメインフィード口100MFから投入し、シリンダー温度を180℃、スクリー回転数を200rpm、スクリーンメッシュは80メッシュ、40メッシュの2枚を重ね、吐出量60kg/hrの条件で熔融混練し、ダイから押し出して、ペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製した。混練機出口での熔融樹脂の樹脂温度は214℃であった。二軸混練機TEX44 α 11のスクリーにおいて、C5~C7及びC12の位置にニーディングディスクを組み合わせた混練部を設置し他の部分には搬送用のセグメントを設置した。

[0206] [比較例2]

プロピレン系重合体(A-1)を49.5重量部、プロピレン系重合体(A-2)を0.5重量部、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(B)を10重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG8842(A-3)を10重量部、熱可塑性エラストマーENGAGE EG7467(A-4)を10重量部、無機フィラーMWUPN-TT-H(D)を20重量部、添加剤として「ステアリン酸カルシウム」を0.05重量部、「スミライザーGA80」を0.05重量部、「IRGAFOS168」を0.05重量部、「

スミライザーTPM」を0.03重量部、「スミソープ400」を0.15重量部、「アデカスタブLA-52」を0.15重量部、「アルフローH-50S」を0.05重量部、「エレクトロストリッパーTS-5」を0.1重量部、全成分混合し、日本製鋼所製 二軸混練機TEX44 α 11の最上流側のメインフィード口100MFから投入し、シリンダー温度を180℃、スクリー回転数を200rpm、スクリーンメッシュは80メッシュ、40メッシュの2枚を重ね、吐出量60kg/hの条件で熔融混練し、ペレット状のプロピレン系樹脂組成物を調製した。混練機出口での熔融樹脂の樹脂温度は214℃であった。二軸混練機TEX44 α 11のスクリーにおいて、C5～C7及びC12の位置にニーディングディスクを組み合わせた混練部を設置し、他の部分には搬送用のセグメントを設置した。

[0207] [評価]

(1) 引張破断伸び (単位: %)

射出成形機: 株式会社名機製作所製M70を用い、成形温度197℃、金型冷却温度40℃の条件により、上記で得られた各例のペレットを原料に射出成形を行い、金型キャビティ形状: ISO金型 タイプAの試験片を作製し、JIS K7161に従って引張速度を50mm/分とし、温度: 23℃において測定した。

[0208] (2) シャルピー衝撃試験 (単位: kJ/m²)

射出成形機: 株式会社名機製作所製M70を用い、成形温度197℃、金型冷却温度40℃の条件により、上記で得られた各例のペレットを原料に射出成形を行い、金型キャビティ形状: ISO金型 タイプAの試験片を作製し、試験片を10mm (幅) × 80mm (長さ) × 4mm (厚さ)、ノッチ加工を施して、JIS K7111に従って、温度: 23℃、-30℃にて測定した。

[0209] (3) 成形品色相L* (単位: -)

射出成形機: 住友重機械工業株式会社製SE180Dを用い、成形温度200℃、金型冷却温度50℃の条件により、上記で得られた各例のペレット

を原料に射出成形を行い、図2に示すように、試験片形状100mm（幅）×400mm（長さ）×3mm（厚さ）の平板を成形した。成形した平板を使用し試験片のゲート部から樹脂の流動方向に40mmの位置を、BYK社製多角度測色計BYK-mac 12mmを用いて測定角45°で測色しL*値を得た。

[0210]

[表1]

| | 実施例1 | 比較例1 | 実施例2 | 比較例2 |
|---------------|--------------------------------------|------|------|------|
| 最上流側投入口(C1) | プロピレン系重合体(A-1) | 40 | 54.5 | 49.5 |
| | プロピレン系重合体(A-2) | - | 0.5 | 0.5 |
| | ポリヒドロキシアルカノエート(B) | - | 5 | 10 |
| | 熱可塑性エラストマー(A-3) | 10 | 10 | 10 |
| 中間投入口(C9) | 熱可塑性エラストマー(A-4) | 10 | 10 | 10 |
| | 無機ファイバー(D) | 20 | 20 | 20 |
| | プロピレン系重合体(A-1) | 14.5 | - | - |
| | プロピレン系重合体(A-2) | 0.5 | - | - |
| 物性 | ポリヒドロキシアルカノエート(B) | 5 | - | - |
| | 引張破断伸び[%] | 45 | 41 | 25 |
| | シャルピー衝撃試験(23°C)[kJ/m ²] | 51.9 | 49.3 | 35.5 |
| | シャルピー衝撃試験(-30°C)[kJ/m ²] | 4.4 | 3.8 | 3.0 |
| 成形品色相(L*) 45° | 13.9 | 16.6 | 16.2 | 16.9 |

[0211] ポリヒドロキシアルカノエートをサイドフィード口から供給した、実施例では、対応する比較例に比して、成形体の強度の物性が向上した。

符号の説明

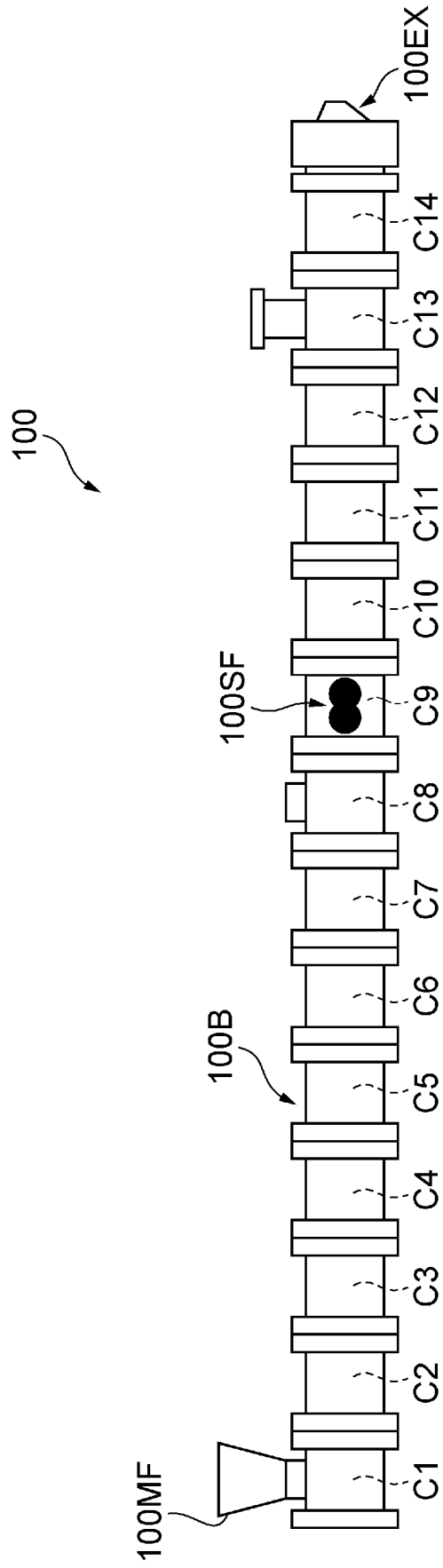
[0212] 100MF…メインフィード口、100SF…サイドフィード口、100B…バレル、C1～C14…スクリュー又はニーダ、100…押出機。

請求の範囲

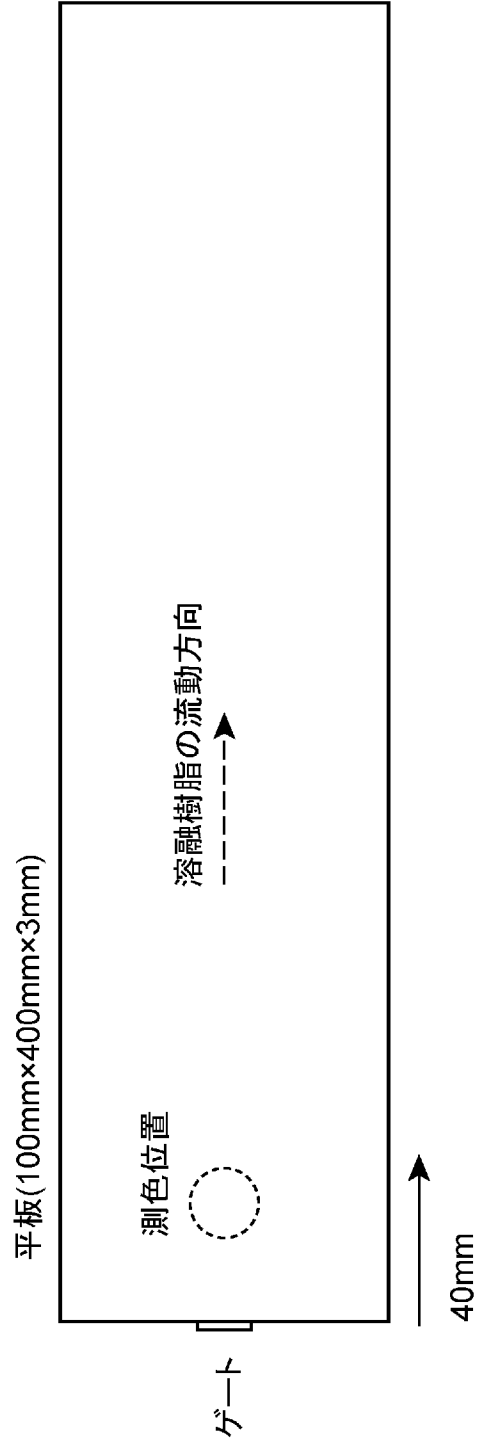
- [請求項1] オレフィン系重合体A、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む組成物の製造方法であって、
- 前記組成物は、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計を100質量部としたときに、オレフィン系重合体Aを99.9～70質量部、及び、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを0.1～30質量部含み、
- 押出機のメインフィード口からオレフィン系重合体Aを含む材料1を押出機に供給して溶融及び混練させる工程、及び、
- 前記押出機において前記メインフィード口よりも下流側に配置されたサイドフィード口からポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む材料2を前記押出機に供給して溶融及び混練させる工程、を備える、組成物の製造方法。
- [請求項2] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを含む前記材料2は、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bとオレフィン系重合体Aを下記の質量比率で含む、請求項1に記載の方法。ただし、 C_A は材料2におけるオレフィン系重合体Aの質量を、 C_B は材料2におけるポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの質量である。
- $$C_B / C_A = 95 / 5 \sim 5 / 95$$
- [請求項3] オレフィン系重合体Aがプロピレン系重合体を含む請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bが3-ヒドロキシブチレートの構造単位を含むである請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項5] オレフィン系重合体Aが、炭素原子数3～20の α -オレフィンに由来する単量体単位と、エチレンに由来する単量体単位とを有するオレフィン系エラストマーを含む請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項6] 前記組成物が、無機フィラー(D)を含む請求項1又は2に記載の方法。

- [請求項7] 前記組成物は、オレフィン系重合体A及びポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bの合計を100質量部としたときに、ポリヒドロキシアルカノエート系重合体Bを20質量部以下含む、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項8] 前記組成物は射出成形用である、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の組成物の製造方法で得られる組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の組成物の成形体。
- [請求項11] 前記成形体が自動車用部品である、請求項10に記載の成形体。
- [請求項12] 前記自動車用部品が、バンパー、グリル、サイドモール、マッドガード、又は、アンダーカバーである、請求項11に記載の成形体。
- [請求項13] 前記自動車用部品が、インスルメンツパネル、ドアパネル、ピラー、スカッフ、カウル、ツールボックス、フィニッシュエンド、又は、テールゲートである請求項11に記載の成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034767

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| <i>C08J 3/20</i> (2006.01)i; <i>B29B 7/24</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08L 23/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 67/04</i> (2006.01)i FI: C08J3/20 Z CFD; B29B7/24; C08L23/00; C08L67/04; C08K3/013 | | |
| 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) C08J3/00-3/28; C08J99/00; B29B7/00-11/14; B29B13/00-15/06; B29C31/00-31/10; B29C37/00-37/04; B29C71/00-71/02; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 | | |
| 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 2022-124475 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 25 August 2022 (2022-08-25) claims 1-3, paragraphs [0014]-[0017], [0034]-[0043], [0075]-[0076], [0079], examples | 1-13 |
| Y | | 1-13 |
| Y | JP 2008-239858 A (INOAC CORP) 09 October 2008 (2008-10-09) claim 1, paragraphs [0001], [0025]-[0027], [0037], [0044], [0046], [0048], table 2 | 1-13 |
| Y | JP 2005-232231 A (TOSOH CORP) 02 September 2005 (2005-09-02) paragraph [0042] | 1-13 |
| Y | JP 2021-155629 A (KANEKA CORP) 07 October 2021 (2021-10-07) paragraphs [0047], [0049], [0072] | 1-13 |
| Y | JP 2021-123705 A (KANEKA CORP) 30 August 2021 (2021-08-30) paragraph [0009] | 1-13 |
| Y | JP 2020-205145 A (PANASONIC IP MAN CORP) 24 December 2020 (2020-12-24) paragraph [0074] | 1-13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 December 2023 | | Date of mailing of the international search report 19 December 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034767

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2008-239857 A (INOAC CORP) 09 October 2008 (2008-10-09) entire text, all drawings | 1-13 |
| A | JP 2014-012812 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 23 January 2014 (2014-01-23) entire text, all drawings | 1-13 |
| A | JP 2013-129756 A (SEKISUI TECHNO SEIKEI KK) 04 July 2013 (2013-07-04) entire text, all drawings | 1-13 |
| A | JP 2013-010850 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 17 January 2013 (2013-01-17) entire text, all drawings | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/034767

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|---|-----------------------------------|-------------------------|-------------|----|-----------------------------------|
| JP | 2022-124475 | A | 25 August 2022 | WO | 2022/173011 | A1 | |
| | | | | TW | 202244168 | A | |
| JP | 2008-239858 | A | 09 October 2008 | (Family: none) | | | |
| JP | 2005-232231 | A | 02 September 2005 | (Family: none) | | | |
| JP | 2021-155629 | A | 07 October 2021 | (Family: none) | | | |
| JP | 2021-123705 | A | 30 August 2021 | (Family: none) | | | |
| JP | 2020-205145 | A | 24 December 2020 | (Family: none) | | | |
| JP | 2008-239857 | A | 09 October 2008 | (Family: none) | | | |
| JP | 2014-012812 | A | 23 January 2014 | (Family: none) | | | |
| JP | 2013-129756 | A | 04 July 2013 | (Family: none) | | | |
| JP | 2013-010850 | A | 17 January 2013 | (Family: none) | | | |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/20(2006.01)i; B29B 7/24(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i FI: C08J3/20 Z CFD; B29B7/24; C08L23/00; C08L67/04; C08K3/013</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|----------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|------------|--|------------|-------------|------------|------|---|--|------|---|---|------|---|---|------|---|---|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J3/00-3/28; C08J99/00; B29B7/00-11/14; B29B13/00-15/06; B29C31/00-31/10; B29C37/00-37/04; B29C71/00-71/02; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2023年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2023年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2023年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2023年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2023年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2023年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2022-124475 A（住友化学株式会社）25.08.2022（2022-08-25） 請求項1-3, [0014]-[0017], [0034]-[0043], [0075]-[0076], [0079], 実施例</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-239858 A（株式会社イノアックコーポレーション）09.10.2008（2008-10-09） 請求項1, [0001], [0025]-[0027], [0037], [0044], [0046], [0048], 表2</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2005-232231 A（東ソー株式会社）02.09.2005（2005-09-02） [0042]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-155629 A（株式会社カネカ）07.10.2021（2021-10-07） [0047], [0049], [0072]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-123705 A（株式会社カネカ）30.08.2021（2021-08-30） [0009]</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> | | | 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 2022-124475 A（住友化学株式会社）25.08.2022（2022-08-25） 請求項1-3, [0014]-[0017], [0034]-[0043], [0075]-[0076], [0079], 実施例 | 1-13 | Y | | 1-13 | Y | JP 2008-239858 A（株式会社イノアックコーポレーション）09.10.2008（2008-10-09） 請求項1, [0001], [0025]-[0027], [0037], [0044], [0046], [0048], 表2 | 1-13 | Y | JP 2005-232231 A（東ソー株式会社）02.09.2005（2005-09-02） [0042] | 1-13 | Y | JP 2021-155629 A（株式会社カネカ）07.10.2021（2021-10-07） [0047], [0049], [0072] | 1-13 | Y | JP 2021-123705 A（株式会社カネカ）30.08.2021（2021-08-30） [0009] | 1-13 |
| 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 2022-124475 A（住友化学株式会社）25.08.2022（2022-08-25） 請求項1-3, [0014]-[0017], [0034]-[0043], [0075]-[0076], [0079], 実施例 | 1-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | | 1-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2008-239858 A（株式会社イノアックコーポレーション）09.10.2008（2008-10-09） 請求項1, [0001], [0025]-[0027], [0037], [0044], [0046], [0048], 表2 | 1-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2005-232231 A（東ソー株式会社）02.09.2005（2005-09-02） [0042] | 1-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2021-155629 A（株式会社カネカ）07.10.2021（2021-10-07） [0047], [0049], [0072] | 1-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2021-123705 A（株式会社カネカ）30.08.2021（2021-08-30） [0009] | 1-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>06.12.2023</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.12.2023</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>深谷 陽子 4F 4516</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 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 | JP 2020-205145 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 24.12.2020 (2020 - 12 - 24) [0074] | 1-13 |
| A | JP 2008-239857 A (株式会社イノアックコーポレーション) 09.10.2008 (2008 - 10 - 09) 全文, 全図 | 1-13 |
| A | JP 2014-012812 A (三洋化成工業株式会社) 23.01.2014 (2014 - 01 - 23) 全文, 全図 | 1-13 |
| A | JP 2013-129756 A (積水テクノ成型株式会社) 04.07.2013 (2013 - 07 - 04) 全文, 全図 | 1-13 |
| A | JP 2013-010850 A (住友化学株式会社) 17.01.2013 (2013 - 01 - 17) 全文, 全図 | 1-13 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/034767

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-------------|-------------|----|-----|
| JP | 2022-124475 | A | 25.08.2022 | WO | 2022/173011 | A1 | |
| | | | | TW | 202244168 | A | |
| JP | 2008-239858 | A | 09.10.2008 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2005-232231 | A | 02.09.2005 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2021-155629 | A | 07.10.2021 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2021-123705 | A | 30.08.2021 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2020-205145 | A | 24.12.2020 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2008-239857 | A | 09.10.2008 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2014-012812 | A | 23.01.2014 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2013-129756 | A | 04.07.2013 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2013-010850 | A | 17.01.2013 | (ファミリーなし) | | | |