(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9月6日(06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/181060 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 293/00 (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/004029

(22) 国際出願日： 2024年2月7日(07.02.2024)

(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 2023-031542 2023年3月2日(02.03.2023) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 市野 洋之 (**ICHINO, Hiroyuki**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 渋谷 健太 (**SHIBUYA, Kenta**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 中川 淳 (**NAKAGAWA, Atsushi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 神村 知伺 (**KAMIMURA, Satoshi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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)）

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND COMPOSITION

(54) 発明の名称： ブロック共重合体、及び組成物

(57) Abstract: A block copolymer (I) having a polymer block A which has a vinyl aromatic monomer unit as a principal component thereof and a polymer block B which has a conjugated diene monomer unit as a principal component thereof, wherein the polymer block A content is 3-40 mass%, the vinyl bond content in the polymer block B before hydrogenation is 35-55 mol%, the degree of hydrogenation of the conjugated diene monomer unit included in the polymer block B is 30-90 mol%, and the weight-average molecular weight is 150,000-600,000.

(57) 要約：ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡと、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢを有し、 前記重合体ブロックＡの含有量が３～４０質量％であり、 前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が３５～５５ｍｏｌ％であり、 前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が３０～９０ｍｏｌ％であり、 重量平均分子量が１５万～６０万である、 ブロック共重合体（Ｉ）。

WO 2024/181060 A1

明　細　書

発明の名称 ： ブロック共重合体、及び組成物

技術分野

[0001]　本発明は、ブロック共重合体、及び組成物に関する。

背景技術

[0002]　ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物を用いたブロック共重合体は、常温で天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を有し、また、高温では熱可塑性樹脂と同様の成形加工性を有し、さらには、耐候性、耐熱性にも優れていることから、従来から、樹脂改質剤として、自動車部品、タイヤ部材、医療用成形品、アスファルト改質剤、履物、食品容器等の成形品、包装材料、粘接着シート、家電・工業用部品等の分野で幅広く利用されている。

[0003]　前記自動車部品としての自動車用エアバッグシステムは、自動車等の衝突の際に運転手や搭乗者を保護するシステムであり、衝突の際の衝撃を感知する装置とエアバッグ装置とからなる。前記エアバッグ装置は、ステアリングホイール、助手席前方のインストルメントパネル、運転席及び助手席のシート、フロント、及びサイドピラー等に設置される。前記エアバッグ装置におけるエアバッグ収納カバーについては、エアバッグ膨張時に設計通り開裂するように、その構造や材質において、従来から種々の提案がなされている。

[0004]　例えば、低温耐衝撃性と耐熱性に優れる熱可塑性エラストマー組成物を用いたエアバッグ収納カバー向けの材料を構成する熱可塑性エラストマーとして、スチレン・共役ジエンブロック共重合体であるスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、プロピレン系樹脂及びエチレン・α－オレフィン共重合体等が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２２－１０９６５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、安全性の観点からエアバッグの大型化がすすむ一方で、エアバッグ装置については美観の観点から小型化が求められている。そのため、エアバッグ展開時にエアバッグ収納カバーにかかる相対的な出力が強まっており、かかるエアバック収納カバーの材料には、より優れた低温下での耐衝撃性が求められている。

前記特許文献１に開示されている熱可塑性エラストマー組成物は、プロピレン系ブロック共重合体、エチレンからなる重合体ブロックとエチレン・α－オレフィン共重合体ブロックとを含むエチレン系重合体、及びスチレン・共役ジエンブロック共重合体の部分水素添加物を含有する。この熱可塑性エラストマー組成物は、－４５℃での低温耐衝撃性に優れ、エアバッグシステムのエアバッグ収納カバーの材料として好適であることが記載されている。

[0007] しかしながら、特許文献１に開示されている熱可塑性エラストマー組成物は、－７０℃程度の極低温下では、耐衝撃性に関して改良の余地がある、という問題点を有している。

[0008] そこで本発明において、特にエアバック収納カバーの材料として実用上十分な破断伸びや剛性が得られ、極低温下における耐衝撃性及び低グロス性に優れる組成物、及び前記組成物に用いるブロック共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するブロック共重合体からなる組成物が、上述した従来技術の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0010] 〔１〕

ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡと、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢを有し、

前記重合体ブロックＡの含有量が３～４０質量％であり、

前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が３５～５５ｍｏｌ％であり、

前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が３０～９０ｍｏｌ％であり、

重量平均分子量が１５万～６０万である、

ブロック共重合体（Ｉ）。

〔２〕

前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が３０～７７ｍｏｌ％である、前記〔１〕に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

〔３〕

ＩＳＯ　１１３３に準拠する、測定温度２３０℃、測定荷重２．１６ｋｇの条件下でのメルトフローレートが、０．１ｇ／１０分未満である、前記〔１〕又は〔２〕に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

〔４〕

下記式（１）で表され、カップリング率が８０％以上のカップリングポリマーの水添物である、前記〔１〕乃至〔３〕のいずれか一に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

$$(A-B)_n-X \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａはビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡであり、Ｂは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢであり、ｎは１以上の整数であり、Ｘは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。）

〔５〕

クラム、フレーク、及びパウダーからなる群より選ばれるいずれかである、

前記〔１〕乃至〔４〕のいずれか一に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

〔６〕

成分（Ｉ）：前記〔１〕乃至〔５〕のいずれか一に記載のブロック共重合

体（Ｉ）を１～５８質量部と、

成分（ＩＩ）：エチレン系共重合体１１～６８質量部と、

成分（ＩＩＩ）：プロピレン系重合体１００質量部と、

を、含有する、

エアバック収納カバー用の組成物。

〔７〕

前記〔６〕に記載の組成物よりなるエアバッグ収納カバー。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、破断伸びや剛性が実用上良好で、極低温下における耐衝撃性及び低グロス性に優れた組成物、及び前記組成物に用いるブロック共重合体が得られる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。

なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の実施形態に限定するものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

[0013] 〔ブロック共重合体〕

以下、本実施形態のブロック共重合体について詳細に説明する。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、

ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡと、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢを有し、

前記重合体ブロックＡの含有量が３～４０質量％であり、

前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が３５～５５ｍｏｌ％であり、

前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が３０～９０ｍｏｌ％であり、

重量平均分子量が１５万～６０万である。

[0014] 本明細書において、重合体ブロックを構成する単量体単位に関し、「主体とする」とは、対象の単量体単位を対象の重合体ブロック中に、８０質量％以上１００質量％以下含むことを言い、好ましくは９０質量％以上１００質量％以下含むものとする。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、少なくとも１つの、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡと、少なくとも１つの、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢとを有する。

[0015] 上述した構成を有することにより、破断伸びや剛性が実用上良好で、極低温下における耐衝撃性及び低グロス性に優れた組成物を提供可能なブロック共重合体が得られる。

[0016] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、例えば、下記一般式で表されるような構造を有することが好ましい。

また、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、下記構造を複数種類、任意の割合で含む混合物でもよい。

$(A-B)_n$

$A-(B-A)_n$

$A-B-A-B$

$B-A-B-A$

$B-(A-B)_n$

$[(A-B)_n]_m-Z$

$[(B-A)_n]_m-Z$

$[(A-B)_n-B1]_m-Z$

$[(B-A)_n-B2]_m-Z$

[0017] 前記ブロック共重合体を表す各一般式において、Ａはビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、Ｂは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックである。これにより、重合体ブロックＡと、重合体ブロックＢとは、明確に区別される。重合体ブロックＡと重合体ブロックＢとの境界線は必ずしも明瞭に区別される必要はない。

式中のＢ１、Ｂ２等の数字は、各重合体ブロックを区別するためのものである。

また、ｎは１以上の整数、好ましくは１～１６の整数である。

ｍは２以上の整数、好ましくは２～１２の整数、より好ましくは２～８の整数である。

Ｚはカップリング剤残基を表す。カップリング剤としては、以下に限定されないが、例えば、後述するポリハロゲン化合物や酸エステル類等が挙げられる。

[0018] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の構造は、下記式（１）で表されるカップリング構造のポリマーを水添した構造が好ましい。なお、カップリング率は８０％以上であることが好ましい。

$$(A-B)_n-X \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａはビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡであり、Ｂは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢであり、ｎは１以上の整数であり、Ｘは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。）

[0019] 前記構造を有するブロック共重合体（Ｉ）は、例えば、重合体ブロックＡ、重合体ブロックＢの順に重合し、これらをカップリングしたカップリングポリマーを水添することにより得ることができる。

[0020] 具体的には、重合工程において、分子量１５万以上のリニア型の高分子トリブロックＡ－Ｂ－Ａ型のブロック共重合体を一般的なリビングアニオン重合で製造する場合には、重合開始剤の量が非常に微量であり、溶剤やモノマー中に含まれる微量の失活成分（不純物）の影響で分子量が大きくずれるため、収率が低下する傾向にある。これらを回避するためには、溶剤やモノマーの精製を強化する必要があるが、経済的に不利である、という問題点を有している。さらに、水添反応工程においては、系内での水素の拡散効率が低下する傾向にあるため目的の水添率を得るためには、長時間の水添工程を要する傾向にあり生産性が低下する、という問題点を有している。また、一般

的なスチームストリッピング工程及び脱水押出工程からなる脱溶剤工程においても、駆動機器に過剰な負荷がかかることによる機器の破損、ポリマーの分子鎖切断や場合によっては発火などの事象が生じる可能性がある。また、乾燥後は、ペレットにはならず、クラム、フレーク、またはパウダーであることが多いため、工程内に付着し、収率低下やコンタミの原因となる。

一方において、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）を、上記のようなカップリング構造を有するものとすることにより、高分子量でありながら、カップリング率を調整することにより、カップリングした分岐ポリマーと未カップリングのポリマー（Ａ－Ｂ）を共存させることができ、かかるブロック共重合体（Ｉ）を用いて得られる組成物の加工性、プロピレン系重合体との相溶性、及び、表面外観の各特性をバランス良く向上させることができる。

[0021] また、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）が、前記式（１）で表されるカップリングポリマーの水添物である場合において、カップリング剤によるカップリング率は８０％以上が好ましい。より好ましくは８２％以上であり、さらに好ましくは８４％以上である。

ブロック共重合体（Ｉ）中のカップリング率が８０％以上であれば、得られる組成物の加工性、及び表面外観に優れる傾向にある。

なお、カップリング率は、カップリング剤の量、反応時間、及び反応温度を調整することによって、上記数値範囲に制御できる。

[0022] （重合体ブロックＡ、及び重合体ブロックＢの含有量）

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、前記ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡの含有量が、３質量％～４０質量％であり、好ましくは５質量％～３８質量％、より好ましくは７質量％～３６質量％である。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）中の重合体ブロックＡの含有量が３質量％以上であれば、後述する本実施形態の組成物は引張強度に優れる傾向にある。ブロック重合体Ａの含有量が４０質量％以下であれば、後述する本実施形態の組成物は破断伸びに優れる傾向にある。

なお、重合体ブロックＡ、及び重合体ブロックＢの含有量は、単量体のフィード量を調整することによって上述した数値範囲に制御できる。

[0023] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、前記共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢの含有量が、６０質量％～９７質量％であり、好ましくは６２質量％～９５質量％、より好ましくは６４質量％～９３質量％である。

[0024] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）における重合体ブロックＡの含有量は、水添前のブロック共重合体を、四酸化オスミウムを触媒として、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（Ｉ．Ｍ．ＫＯＬＴＨＯＦＦ，ｅｔ ａｌ．，Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．１，４２９（１９４６）に記載の方法）（以下、四酸化オスミウム分解法と称する。）で求めたビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体の質量（ただし、平均重合度が約３０以下のビニル芳香族化合物は除かれている）を用いて算出することができる。

また、ブロック共重合体における重合体ブロックＡの含有量は、水素添加後の共重合体（ブロック共重合体（Ｉ））を用いて、Ｙ．Ｔａｎａｋａ，ｅｔ ａｌ．，ＲＵＢＢＥＲ ＣＨＥＭＩＳＴＲＹ ａｎｄ ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ ５４，６８５（１９８１）に記載の方法で、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）により測定することができる。

ＮＭＲ法を、ビニル芳香族化合物をスチレン、共役ジエン化合物を１，３－ブタジエンとした場合を例に挙げて具体的に説明する。

ブロック共重合体３０ｍｇを重水素化クロロホルム１ｇに溶解した試料を用いて１Ｈ－ＮＭＲを測定し、重合体ブロックＡ（この場合、ポリスチレンブロックとなる）の含有量（Ｎｓ値）を全積算値に対する化学シフト６．９ｐｐｍ～６．３ｐｐｍの積算値の比率から求めた。

ブロックスチレン強度（ｂ－Ｓｔ強度）

＝（６．９ｐｐｍ～６．３ｐｐｍの積算値）／２

ランダムスチレン強度（ｒ－Ｓｔ強度）

＝（７．５ｐｐｍ～６．９ｐｐｍの積算値）－３×（ｂ－Ｓｔ）

エチレン・ブチレン強度（ＥＢ強度）

＝全積算値－３×｛（ｂ－Ｓｔ強度）＋（ｒ－Ｓｔ強度）｝／８

ＮＭＲ法で得られるポリスチレンブロック含有量（Ｎｓ値）

＝１０４×（ｂ－Ｓｔ強度）

／[１０４×｛（ｂ－Ｓｔ強度）＋（ｒ－Ｓｔ強度）｝＋５６×（ＥＢ強度）]

ここで、四酸化オスミウム分解法で測定した水素添加前の共重合体（Ｉ’）中のブロック重合体Ａの含有量（「Ｏｓ値」と称する）とＮＭＲ法により測定した水素添加後のブロック共重合体中のブロック重合体Ａの含有量（「Ｎｓ値」と称する。）の間には下記式で表される相関関係がある。

Ｏｓ値＝－０．０１２（Ｎｓ値）^{2}＋１．８（Ｎｓ値）－１３．０

[0025]（ビニル結合量）

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が、３５ｍｏｌ％～５５ｍｏｌ％であり、好ましくは３６ｍｏｌ％～５４ｍｏｌ％であり、より好ましくは３７ｍｏｌ％～５３ｍｏｌ％であり、さらに好ましくは４０ｍｏｌ％～５０ｍｏｌ％である。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が３５ｍｏｌ％以上であると、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）を用いた後述する本実施形態の組成物は、極低温下における耐衝撃性が優れたものとなる傾向にある。

前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が５５ｍｏｌ％以下であれば、後述する本実施形態の組成物は、剛性に優れる傾向にある。

なお、本明細書において、ビニル結合量とは、全共役ジエンに対する、１，２－ビニル結合量（１，２－結合で重合体に組み込まれている共役ジエン）と３，４－ビニル結合量（３，４－結合で重合体に組み込まれている共役ジエン）の合計含有量（ここで、共役ジエンとして１，３－ブタジエンを使用した場合には、１，２－ビニル結合含有量、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合には、３，４－ビニル結合含有量）をいう。

水添前の重合体ブロックＢのビニル結合量は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて測定することができる。本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）中の共役ジエン単量体単位に由来するミクロ構造（シス比率、トランス比率、ビニル結合量）は、後述する極性化合物等の使用、及び量の調整により上述した数値範囲に制御することができる。

[0026]（水素添加率）

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が、３０ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％であり、好ましくは３０ｍｏｌ％～８５ｍｏｌ％であり、より好ましくは３０ｍｏｌ～８０ｍｏｌ％、さらに好ましくは３０ｍｏｌ％～７７ｍｏｌ％である。

水素添加率は、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の溶解パラメータ値、流動性、プロピレン樹脂との相溶性、及びガラス転移温度に影響するため、好ましい水素添加率は、それらへの影響も踏まえて設定される。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の水素添加率が３０ｍｏｌ％以上であることにより、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）を用いた後述する本実施形態の組成物において、プロピレン系重合体（ＩＩＩ）との相溶性が良化し、破断伸び、及び耐熱性が優れたものとなる傾向にある。

前記水素添加率が９０ｍｏｌ％以下であることにより、後述する本実施形態の組成物において極低温下での耐衝撃性が優れる傾向にある。

ブロック共重合体（Ｉ）の水素添加率は、例えば、水素添加時の触媒量を調整することによって上記数値範囲に制御することができる。水素添加速度は、例えば、水素添加時の触媒量、水素フィード量、時間、圧力及び温度等を調整するによって制御することができる。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の水素添加率は、プロトン核磁気共鳴（１Ｈ－ＮＭＲ）法により測定できる。

[0027]（重量平均分子量）

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、重量平均分子量が、１５０００

０～６０００００である。好ましくは２００００００～６０００００、より好ましくは２５００００～６０００００、さらに好ましくは３０００００～６０００００である。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の重量平均分子量が１５００００以上であると、本実施形態のブロック共重合体を用いた後述する本実施形態の組成物において、極低温下における耐衝撃性、及び低グロス性が優れたものとなる傾向にある。

また、本実施形態の組成物においては、ブロック共重合体（Ｉ）の分散形態は、ブロック共重合体の重量平均分子量に応じて海島構造(海：成分(ＩＩ)、成分（ＩＩＩ）、島：成分（Ｉ）)に変化する。ブロック共重合体（Ｉ）の重量平均分子量が１５００００以上であると、本実施形態のブロック共重合体を用いた組成物において、ブロック共重合体の分散形態が、共連続構造から海島構造(海：成分(ＩＩ)、及び成分（ＩＩ）、島：成分（Ｉ）)へと、配向（残留歪み）が低減されるモルフォロジーに変化するため、組成物を１１０℃で１０００時間加熱した際の収縮率を低減することができる。

なお、ブロック共重合体（Ｉ）の重量平均分子量が１５００００未満であると、かかるブロック共重合体を用いた組成物において、ブロック共重合体の分散形態は、共連続構造になる。

ブロック共重合体（Ｉ）の重量平均分子量が６０００００以下であると、本実施形態のブロック共重合体を用いた組成物において、加工性、及び外観が優れたものとなる傾向にある。

ブロック共重合体（Ｉ）の重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定したクロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。

なお、ＧＰＣにより測定したブロック共重合体の分子量分布の形状は特に限定されず、ピークが二ヶ所以上存在するポリモーダルの分子量分布を持つ

ものでもよいし、ピークが一つであるモノモーダルの分子量分布を持つものでもよい。

ブロック共重合体（Ｉ）の重量平均分子量は、重合工程時のモノマー添加量、反応開始剤添加量、重合時間、重合温度を調整することにより、上述した数値範囲に制御できる。

[0028]（メルトフローレート）

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、メルトフローレート（ＭＦＲ；ＩＳＯ　１１３３に準拠、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重）が、０．１／１０分未満であることが好ましく、０．０１ｇ／１０分以下であることがより好ましく、Ｎ．Ｆ．（Ｎｏｎ　Ｆｌｏｗ）であることがさらに好ましい。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）のＭＦＲが０．１ｇ／１０分未満であることにより、後述する本実施形態の組成物の耐衝撃性、低グロス性が向上する傾向にあり、組成物を１１０℃で１０００時間加熱した際の収縮率を低減することができる傾向にある。

ブロック共重合体のメルトフローレートは、後述する実施例に記載する方法により測定でき、重合工程時のモノマー添加量、反応開始剤添加量、重合添加剤量、重合時間、重合温度を調整することにより、上記数値範囲に制御できる。

[0029]（形態）

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の形態は、ペレット、フレーク、クラム、及びパウダーからなる群より選ばれるいずれかであることが好ましく、フレーク、クラム、及びパウダーであることがより好ましい。

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）が、フレーク、クラム、及びパウダーの場合、ペレットと比較して、比表面積が大きくなり、溶剤が揮発しやすくなり、シクロヘキサン等の残存量を低減することができ、後述する本実施形態の組成物のＶＯＣを低減することができる。

なお、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の形態は、重量平均分子量の調整や、重合後のブロック共重合体と溶剤を分離する工程の操作により制御

することができる。

[0030] 〔ブロック共重合体の製造方法〕

本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、例えば、有機溶媒中で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合を行い、ブロック共重合体を得た後、水素添加反応を行うことにより製造することができる。

重合の態様としては、バッチ重合であっても連続重合であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。分子量分布が狭いブロック共重合体を得る観点からは、バッチ重合方法が好ましい。

重合温度は一般に０℃～１５０℃であり、２０℃～１２０℃であることが好ましく、４０℃～１００℃であることがより好ましく、４０℃～８０℃であることがさらに好ましい。

重合時間は目的とするブロック共重合体によって異なるが、通常は２４時間以内であり、０．１時間～１０時間であることが好ましい。分子量分布が狭く、高い強度を有するブロック共重合体を得る観点からは、０．５時間～３時間であることがより好ましい。

重合圧力は、窒素及び溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲であればよく、特に限定されるものではない。

重合系内に、重合開始剤及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば、水、酸素、炭酸ガス等が存在しないことが好ましい。

[0031] 有機溶媒としては、以下に限定されないが、例えば、ｎ－ブタン、イソブタン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0032] 重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。

有機リチウム化合物としては、以下に限定されないが、例えば、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物を用いる

ことができる。

有機リチウム化合物としては、以下に限定されないが、例えば、エチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、及びイソプロペニルジリチウム等が挙げられる。これらの中でも、重合活性の観点から、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウムが好ましい。

重合開始剤である有機アルカリ金属化合物の使用量は、目的とする重合体の分子量によって異なるが、一般的には０．０１ｐｈｍ～０．５ｐｈｍ（単量体１００質量部当たりに対する質量部）の範囲であることが好ましく、０．０３ｐｈｍ～０．３ｐｈｍの範囲であることがより好ましく、０．０５ｐｈｍ～０．１５ｐｈｍの範囲であることがさらに好ましい。

[0033] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の水添前における重合体ブロックＢの共役ジエン単量体単位の１，２－結合及び３，４－結合の総量は、ルイス塩基（例えばエーテル、アミン等）を使用することにより制御できる。ルイス塩基の使用量は、目的とする１，２－結合及び３，４－結合の割合によって調整する。また、ルイス塩基及び後述する金属アルコキシドを２以上の条件に分けて添加することにより、１，２－結合及び３，４－結合の割合が異なる重合体ブロックＢを有するブロック共重合体（Ｉ）を製造することができる。

ルイス塩基としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エーテル化合物、酸素原子を２個以上有するエーテル系化合物、及び第３級アミン系化合物等が挙げられる。

前記第３級アミン系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ピリジン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、トリブチルアミン、テトラメチルプロパンジアミン、１，２－ジピペリジノエタン、ビス［２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル］エーテル等が挙げられる。これらは、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

第３級アミン化合物としては、アミンを２個有する化合物が好ましい。さらに、それらの中でも、分子内で対称性を示す構造を有するものがより好ましく、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミンや、ビス［２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル］エーテルや、１，２－ジピペリジノエタンがさらに好ましい。

[0034] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の製造工程においては、上述したルイス塩基、有機リチウム化合物、及びアルカリ金属アルコキシドの共存下で、重合を行ってもよい。ここで、アルカリ金属アルコキシドとは、一般式ＭＯＲ（式中、Ｍはアルカリ金属、Ｒはアルキル基である）で表される化合物である。

アルカリ金属アルコキシドのアルカリ金属としては、高い１，２－結合及び３，４－結合の割合、狭い分子量分布、高い重合速度の観点から、ナトリウム又はカリウムであることが好ましい。

アルカリ金属アルコキシドとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、炭素数２～１２のアルキル基を有するナトリウムアルコキシド、リチウムアルコキシド、カリウムアルコキシドが好ましく、より好ましくは、炭素数３～６のアルキル基を有するナトリウムアルコキシドやカリウムアルコキシドであり、さらに好ましくは、ナトリウム－ｔ－ブトキシド、ナトリウム－ｔ－ペントキシド、カリウム－ｔ－ブトキシド、カリウム－ｔ－ペントキシドである。これらの中でも、ナトリウムアルコキシドであるナトリウム－ｔ－ブトキシド、ナトリウム－ｔ－ペントキシドがさらにより好ましい。

[0035] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の製造工程において、水素化の方法は特に限定されないが、例えば、上述のようにして得られたブロック共重合体を、水素化触媒の存在下で水素を供給し、水素添加することにより、共役ジエン単量体単位の二重結合残基が水素添加されたブロック共重合体を得ることができる。

[0036] 重合工程及び水添工程を不活性炭化水素溶媒中で行った場合は、例えば、

不活性炭化水素溶媒を除去してブロック共重合体を単離することができる。

具体的な溶媒を除去する方法としては、特に限定されないが、例えば、スチームストリッピングが挙げられる。スチームストリッピングにより、含水クラムを得て、得られた含水クラムを乾燥することによりブロック共重合体を得ることができる。

スチームストリッピングにおいては、クラム化剤として界面活性剤を用いることが好ましい。そのような界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、上記同様のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。これら界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に０．１ｐｐｍ～３０００ｐｐｍ添加することができる。また、界面活性剤に加えて、Ｌｉ，Ｎａ，Ｍｇ，Ｃａ，Ａｌ，Ｚｎ等の金属の水溶性塩をクラムの分散助剤として用いることもできる。

[0037] ブロック共重合体（Ｉ）の重合工程及び前記スチームストリッピングを経て得られる、水中に分散したクラム状のブロック共重合体の濃度は、一般に０．１質量％～２０質量％（ストリッピング帯の水に対する割合）である。この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得ることができる。このブロック共重合体（Ｉ）のクラムを脱水により含水率を１質量％～３０質量％に調整し、その後、含水率が１質量％以下になるまで乾燥を行うことが好ましい。

前記クラムの脱水工程においては、ロール、バンバリー式脱水機、スクリュー押出機式絞り脱水機等の圧縮水絞機での脱水、あるいはコンベヤー、箱型の熱風乾燥機で脱水を適用することができ、これらの脱水と乾燥を同時に行ってもよい。

[0038] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）の製造方法においては、必要に応じて、重合開始剤等に由来する金属類を脱灰する工程を採用することができる。

また、本実施形態のブロック共重合体の製造方法では、さらに、必要に応じ、酸化防止剤、中和剤、界面活性剤等を添加する工程を採用してもよい。

酸化防止剤としては、以下に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物等が挙げられ、これらを１種単独で使用してもよく、２種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0039] ヒンダードフェノール系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、ｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）プロピオネート、〔オクタデシル－３－（３，５－ジブチル－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，４－ビス〔（オクチルチオ）メチル〕－Ｏ－クレゾール、２－ｔ－ブチル－６－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２，４－ジ－ｔ－アミル－６－〔１－（３，５－ジ－ｔ－アミル－２－ヒドロキシフェニル）エチル〕フェニルアクリレート、２－［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェニル）］アクリレート等が挙げられる。

[0040] リン系化合物、イオウ系化合物としては、以下に限定されないが、例えば、３，３’－チオジプロピオネート、２－メルカプトベンズイミダゾール、４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール、チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、ジラウリルチオジプロビオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール－テトラキス（６－ラウリルチオプロピオネート）、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト等が挙げられる。

[0041] 酸化防止剤の添加量は、ブロック共重合体（Ｉ）１００質量部に対して、０．０１質量部～１質量部が好ましく、０．０５質量部～０．５質量部がより好ましく、０．１質量部～０．４質量部がさらに好ましい。

[0042] 中和剤としては、以下に限定されないが、例えば、各種のステアリン酸金属塩、ハイドロタルサイト、安息香酸等が挙げられる。

界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩等が挙げられる。

また、ノニオン系界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル等が挙げられる。

さらに、カチオン系界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、アルキルアミン塩、第４級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0043] 本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、必要に応じてそのクラムに、ブロッキングの防止を目的としてブロッキング防止剤を配合することができる。

ブロッキング防止剤としては、以下に限定されないが、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビスステアリルアミド、タルク、アモルファスシリカ等が挙げられる。

ブロッキング防止剤の配合量としては、ブロック共重合体（Ｉ）に対して５００～１００００ｐｐｍが好ましく、１０００～７０００ｐｐｍがより好ましい。ブロッキング防止剤は、クラム表面に付着した状態で配合されていることが好ましいが、クラム内部に一部を含んでいてもよい。

[0044] なお、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）は、上記添加剤を配合した場合も包含する。

[0045] 〔組成物〕

本実施形態の組成物は、本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）と、下記成分（ＩＩ）、及び成分（ＩＩＩ）を含有する。

すなわち本実施形態の組成物は、

成分（Ｉ）：本実施形態のブロック共重合体（Ｉ）１～５８質量部と、

成分（ＩＩ）：エチレン系共重合体１１～６８質量部と、

成分（ＩＩＩ）：プロピレン系重合体１００質量部と、

を、含有する。

[0046]（成分（ＩＩ）：エチレン系共重合体）

本実施形態の組成物は、成分（ＩＩ）としてエチレン系共重合体を含有する。

成分（ＩＩ）のエチレン系共重合体は、全単量体単位に対するエチレン単位の含有率が５０質量％以上のものであればよく、特に制限はないが、なかでも、エチレン・α－オレフィン共重合体が好ましい。

エチレン・α－オレフィン共重合体は、エチレン単位とα－オレフィン単位との合計の含有率を１００質量％としたときに、エチレン単位の含有率が５０～８０質量％、α－オレフィン単位の含有率が２０～５０質量％であるものが好ましい。エチレン単位の含有率が上記範囲内であると、本実施形態の組成物における成分（ＩＩ）と他の成分との親和性が良好となり、本実施形態の組成物の微分散性が向上し、剛性、破断伸び、及び、耐衝撃性に優れる傾向にある。

[0047] エチレン・α－オレフィン共重合体を構成するα－オレフィンは、以下に限定されないが、例えば、１－プロピレン、１－ブテン、２－メチルプロピレン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテンが挙げられる。

これらのα－オレフィンは、成分（ＩＩ）中に１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

これらの中でも、α－オレフィンとしては、炭素数が４～８であるものが好ましく、１－オクテンがより好ましい。

エチレン・α－オレフィン共重合体がα－オレフィン単位として１－オクテン単位を含むことで、本実施形態の組成物の破断伸びが良好となる傾向にある。

エチレン・α－オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン・α－オ

レフィンランダム共重合体、エチレン・α－オレフィンブロック共重合体等が挙げられ、これらの中でもエチレン・α－オレフィンブロック共重合体、特にエチレンからなる重合体ブロックとエチレン・α－オレフィン共重合体ブロックとを含むエチレン・α－オレフィンブロック共重合体が好ましい。

[0048] 本実施形態の組成物に用いる成分（ＩＩ）のエチレン系共重合体は、１１０～１２５℃に結晶溶融ピークを有し、かつその結晶融解熱量が２０～６０Ｊ／ｇであることが好ましい。

ここで、成分（ＩＩ）において、１１０～１２５℃に結晶融解ピークを有し、その結晶融解熱量が２０～６０Ｊ／ｇであることは、成分（ＩＩ）が、結晶性のエチレンからなる重合体ブロックを有することを示す指標である。成分（ＩＩ）の結晶融解熱量は、本実施形態の組成物の高温強度の観点から好ましくは２０Ｊ／ｇ以上であり、より好ましくは３０Ｊ／ｇ以上である。また、成分（ＩＩ）の結晶融解熱量は、本実施形態の組成物の極低温下の耐衝撃性の観点から好ましくは６０Ｊ／ｇ以下であり、より好ましくは５０Ｊ／ｇ以下である。

[0049] 成分（ＩＩ）は、結晶性を有するエチレンからなる重合体ブロックを有することに加え、エチレン・α－オレフィン共重合体ブロックによる非晶性を有することが好ましい。

この非晶性はガラス転移温度により表すことができ、成分（ＩＩ）のＤＳＣ法によるガラス転移温度は好ましくは－８０℃以上であり、より好ましくは－７５℃以上であり、一方、好ましくは－５０℃以下であり、より好ましくは－６０℃以下である。

成分（ＩＩ）がこのような構造を有することにより、本実施形態の組成物の剛性、及び極低温下の耐衝撃性が優れたものとなる傾向にある。

[0050] 成分（ＩＩ）の結晶融解ピーク、結晶融解熱量、及びガラス転移温度のそれぞれの値は、示差走査熱量測定法（ＤＳＣ）によって測定できる。

結晶融解ピークは、示差走査熱量計により得られる融解ピークのトップ温度である。

結晶融解熱量は、示差走査熱量計により得られる融解ピークの面積から求めることができる。

また、ガラス転移温度は、示差走査熱量計によって得られるベースラインと変曲点での接線の交点である。

これらの値を求める際の具体的な測定条件は次のとおりである。

すなわち、サンプル量１０ｍｇを採り、ＤＳＣを用い、２５℃から２００℃まで１００℃／分の昇温速度で融解させ、２００℃で１分間保持した後、－１３０℃まで１０℃／分の降温速度で結晶化させ、－１３０℃で１０分間保持した後、１０℃／分の昇温速度で２００℃まで測定して求める。

[0051] 成分（ＩＩ）であるエチレン系共重合体は、エチレン単位を主体とするものであるが、エチレン単位に加え他の単量体単位を有していてもよい。

ここで「主体とする」とは、全体の５０質量％以上占めることをいい、特に６０～１００質量％を占めることが好ましい。

他の単量体としては、例えば、１－プロピレン、１－ブテン、２－メチルプロピレン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン等のα－オレフィンが挙げられる。好ましくは、１－プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテンである。

成分（ＩＩ）がこれらの末端の炭素原子に炭素間二重結合を有する炭素数３～８のα－オレフィン単位を含む場合、α－オレフィンの１種のみがエチレンと共重合したものであっても、２種以上がエチレンと共重合したものであってもよい。

[0052] 成分（ＩＩ）がエチレン・α－オレフィン共重合体である場合、エチレン単位及びα－オレフィン単位に加え、非共役ジエンに基づく単量体単位（非共役ジエン単位）等の他の単量体単位を有していてもよい。前記非共役ジエンとしては、１，４－ヘキサジエン、１，６－オクタジエン、２－メチル－１，５－ヘキサジエン、６－メチル－１，５－ヘプタジエン、７－メチル－１，６－オクタジエンのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジ

シクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、５－ビニルノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、６－クロロメチル－５－イソプロペニル－２－ノルボルネンのような環状非共役ジエン等が挙げられる。好ましくは、５－エチリデン－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。

[0053] 成分（ＩＩ）中のエチレン単位の含有率は、成分（ＩＩ）全体に対して、５０～８０質量％であることが好ましい。成分（ＩＩ）のエチレン単位の含有率は、成分（ＩＩ）のブロッキングによる融着防止のためには多い方が好ましく、本実施形態の組成物の極低温下での耐衝撃性の観点では少ない方が好ましい。

成分（ＩＩ）のエチレン単位の含有率の下限は、より好ましくは５５質量％以上であり、さらに好ましくは６０質量％以上である。

一方、成分（ＩＩ）のエチレン単位の含有率の上限は、より好ましくは７５質量％以下である。なお、成分（ＩＩ）におけるエチレン単位の含有率及びα－オレフィン単位の含有率は、それぞれ赤外分光法により求めることができる。

[0054] また、成分（ＩＩ）が非共役ジエン単位等の他の単量体単位を有する場合、その含有率は、成分（ＩＩ）全体に対して、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下である。

非共役ジエン単位の含有率についても、赤外分光法により求めることができる。

[0055] 本実施形態の組成物に用いる成分（ＩＩ）としては、具体的には、エチレンからなる重合体ブロックと、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、エチレン・プロピレン・１－ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・１－ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン・１－オクテン共重合体等のエチレン・α－オレフィン共重合体ブロックとを含む、エチレン系ブロック共重合体を好ましい

ものとして例示することができる。

成分（ＩＩ）中に、これらのエチレン・α－オレフィン共重合体ブロックは、１種含まれていてもよく、２種以上の組み合わせで含まれていてもよい。

これらの中でも、成分（ＩＩ）は、エチレンからなる重合体ブロックとエチレン・１－オクテン共重合体ブロックとを含むエチレン系ブロック共重合体であることが最も好ましい。

[0056] 成分（ＩＩ）のメルトフローレートは限定されないが、通常、１０ｇ／１０分以下であり、本実施形態の組成物の強度の観点から、好ましくは８．０ｇ／１０分以下、より好ましくは５．０ｇ／１０分以下、さらに好ましくは３．０ｇ／１０分以下である。

また、成分（ＩＩ）のメルトフローレートは、通常０．０１ｇ／１０分以上であり、本実施形態の組成物の流動性の観点から、好ましくは０．０５ｇ／１０分以上、より好ましくは０．１０ｇ／１０分以上である。

成分（ＩＩ）のメルトフローレート（ＭＦＲ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に従い、測定温度１９０℃、測定荷重２１．１８Ｎの条件で測定される。

[0057] 成分（ＩＩ）の密度は実施形態の組成物の極低温下の耐衝撃性の観点から、好ましくは０．８８０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは０．８７５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。一方、その下限については特に制限されないが、通常０．８５０ｇ／ｃｍ^{3}以上である。

成分（ＩＩ）の密度は、ＩＳＯ　１１８３－Ａ法に従って測定温度２３℃で測定される。

[0058] 成分（ＩＩ）は、特表２００７－５２９６１７号公報、特表２００８－５３７５６３号公報、特表２００８－５４３９７８号公報に開示された方法に従って合成することができる。

例えば、第１のオレフィン重合触媒と、同等の重合条件下で第１のオレフィン重合触媒によって調製されるポリマーとは化学的性質又は物理的性質が異なるポリマーを調製可能な第２のオレフィン重合触媒と、鎖シャトリング

剤とを組み合わせて得られる混合物又は反応生成物を含む組成物を準備し、上記エチレンとα－オレフィンとを、付加重合条件下で、前記組成物と接触させる工程を経て製造することができる。

[0059] 成分（ＩＩ）の重合には、好ましくは連続溶液重合法が適用される。

連続溶液重合法においては、触媒成分、鎖シャトリング剤、モノマー類、並びに必要に応じて溶媒、補助剤、捕捉剤、及び重合助剤を反応ゾーンに連続的に供給し、ポリマー生成物を連続的に取り出す。

また、重合体ブロックの長さは、前記触媒の比率及び種類、鎖シャトリング剤の比率及び種類、重合温度等を調整することによって制御できる。

[0060] なお、成分（ＩＩ）のエチレン系共重合体の合成方法において、その他の条件は、特表２００７－５２９６１７号公報、特表２００８－５３７５６３号公報、特表２００８－５４３９７８号公報に開示されている条件を適用することができる。

また、成分（ＩＩ）は、市販の該当品を用いることもできる。例えばダウ・ケミカル社製Ｅｎｇａｇｅ（登録商標）－ＸＬＴシリーズやＩＮＦＵＳＥ（登録商標）シリーズが挙げられる。

なお、成分（ＩＩ）のうち、エチレン・オクテン共重合体ブロックを有するものについては、ＩＮＦＵＳＥ（登録商標）シリーズが２００７年に、Ｅｎｇａｇｅ（登録商標）－ＸＬＴシリーズが２０１１年に、それぞれダウ・ケミカル社において商業的に生産開始されるまで、製品として入手することができなかったものである。

[0061] 本実施形態の組成物は、成分（ＩＩ）を１種のみを含んでいてもよく、単量体単位組成や物性等の異なるものを２種以上含んでいてもよい。

[0062] （成分（ＩＩＩ）：プロピレン系重合体）

本実施形態の組成物は、成分（ＩＩＩ）：プロピレン系重合体を含有する。

成分（ＩＩＩ）のプロピレン系重合体とは、全単量体単位に対するプロピレン単位の含有率が５０質量％よりも多い重合体である。

すなわち、成分（ＩＩＩ）は、プロピレン単位の含有率が５０質量％を超え１００質量％以下であるポリプロピレン系樹脂である。

成分（ＩＩＩ）のプロピレン系重合体としては、その種類は特に制限されず、プロピレン単独重合体であってもよく、プロピレン単位に加え、プロピレン以外のα－オレフィン単位（ただし、ここでいう「α－オレフィン」には、エチレンも含むものとする。）やα－オレフィン以外の単量体単位を含有するプロピレン系共重合体であってもよい。

プロピレン系共重合体は、プロピレン系ランダム共重合体、プロピレン系ブロック共重合体等のいずれも使用することができる。

[0063] 成分（ＩＩＩ）において、プロピレン系重合体成分は、本実施形態の組成物の剛性、耐熱性に寄与する。

プロピレン系共重合体に含まれるプロピレン以外のα－オレフィン単位としては、例えば、エチレン及び炭素数４～２０のα－オレフィン単位が挙げられる。

炭素数４～２０のα－オレフィンとしては、例えば、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－トリデセン、１－テトラデセン、１－ペンタデセン、１－ヘキサデセン、１－ヘプタデセン、１－オクタデセン、１－ノナデセン、１－エイコセン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、２－エチル－１－ヘキセン、２，２，４－トリメチル－１－ペンテン等が挙げられる。

プロピレン以外のα－オレフィンとしては、好ましくは、エチレン及び炭素数４～１０のα－オレフィンであり、より好ましくは、エチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテンである。

[0064] 成分（ＩＩＩ）のプロピレン系重合体としては、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、プロピレン・エチレン・１－オクテン共重合体等が挙げられる。好ましくは、プロピレン単独重合体、エチレン及び炭素数４～１０のα－オレフィンから選ばれる少なくとも１種の単量体とプロピレンとの共重合体である。

本実施形態の組成物の極低温下の耐衝撃性、及び破断伸びの観点から特に好ましい成分（ＩＩＩ）は、第１工程でプロピレン単独重合体を重合し、続いて第２工程でエチレン・プロピレン共重合体を重合して得られるポリプロピレン系ブロック共重合体である。

[0065] 成分（ＩＩＩ）中のプロピレン単位の含有率は、成分（ＩＩＩ）全体に対し、５０質量％を超え１００質量％以下であり、好ましくは７０～１００質量％であり、より好ましくは９０～１００質量％である。

成分（ＩＩＩ）のプロピレン単位の含有率が前記下限値以上であることにより、本実施形態の組成物の剛性及び耐熱性が良好となる傾向にある。

なお、成分（ＩＩＩ）中のプロピレン単位やエチレン等のα－オレフィン単位の含有量は、赤外分光法により求めることができる。

[0066] 成分（ＩＩＩ）のメルトフローレートは、本実施形態の組成物の成形体の外観の観点から、好ましくは１ｇ／１０分以上であり、より好ましくは５ｇ／１０分以上であり、さらに好ましくは１０ｇ／１０分以上、さらにより好ましくは２０ｇ／１０分以上である。

また、成分（ＩＩＩ）のメルトフローレートは、通常１５０ｇ／１０分以下であり、引張強度の観点から、好ましくは１３０ｇ／１０分以下であり、より好ましくは１００ｇ／１０分以下である。

成分（ＩＩＩ）のメルトフローレート（ＭＦＲ）は、ＩＳＯ　１１３３に従って、測定温度２３０℃、測定荷重２１．１８Ｎの条件で測定される。

[0067] 成分（ＩＩＩ）が異なるＭＦＲを有するプロピレン系重合体のブレンド物の場合、成分（ＩＩＩ）のＭＦＲは、以下の式によって計算することができる。

ｌｏｇ（ＭＦＲブレンド）＝ｗ１ｌｏｇ（ＭＦＲ１）＋ｗ２ｌｏｇ（ＭＦ

Ｒ２）＋……＋ｗｉｌｏｇ（ＭＦＲｉ）＋…＋ｗｎｌｏｇ（ＭＦＲｎ）

…（式）

式中、ｗｉは構成成分ｉの質量分画、ＭＦＲｉは構成成分ｉのＭＦＲ、ｎはブレンド中の構成成分の総数である。ｗ１＋ｗ２＋…＋ｗｉ＋…ｗｎ＝１である。

[0068] 成分（ＩＩＩ）のプロピレン系重合体の製造方法としては、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法が用いられる。

例えば、チーグラー・ナッタ系触媒を用いた多段重合法を挙げることができる。

多段重合法には、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等を用いることができ、これらを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0069] また、成分（ＩＩＩ）は、市販の該当品を用いることも可能である。

成分（ＩＩＩ）におけるプロピレン系重合体としては下記に挙げる製造者等から調達可能であり適宜選択することができる。

入手可能な市販品としては、例えば、プライムポリマー社のＰｒｉｍＰｏｌｙｐｒｏ（登録商標）、住友化学社の住友ノーブレン（登録商標、サンアロマー社のポリプロピレンブロックコポリマー、日本ポリプロ社のノバテック（登録商標）ＰＰ、ＬｙｏｎｄｅｌｌＢａｓｅｌｌ社のＭｏｐｌｅｎ（登録商標）、ＨｉｆａｘＸ（登録商標）、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌ社のＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌＰＰ、ＦｏｒｍｏｓａＰｌａｓｔｉｃｓ社のＦｏｒｍｏｌｅｎｅ（登録商標）、Ｂｏｒｅａｌｉｓ社のＢｏｒｅａｌｉｓＰＰ、ＬＧＣｈｅｍｉｃａｌ社のＳＥＥＴＥＣＰＰ、Ａ．Ｓｃｈｕｌｍａｎ社のＡＳＩＰＯＬＹＰＲＯＰＹＬＥＮＥ、ＩＮＥＯＳＯｌｅｆｉｎｓ＆Ｐｏｌｙｍｅｒｓ社のＩＮＥＯＳＰＰ、Ｂｒａｓｋｅｍ社のＢｒａｓｋｅｍＰＰ、ＳＡＭＳＵＮＧＴＯＴＡＬＰＥＴＲＯＣＨＥＭＩＣＡＬＳ社のＳｕｍｓｕｎｇＴｏｔａｌ、Ｓａｂｉｃ社のＳａｂｉｃ（登録商標）ＰＰ、ＴＯＴＡＬＰＥＴＲＯＣＨＥＭＩＣＡＬＳ社のＴＯＴＡＬＰＥＴＲＯＣＨＥＭＩＣＡＬＳＰｏｌｙｐｒｏｐｙｌｅｎｅ、ＳＫ社のＹＵＰＬＥＮＥ（登録商標）等がある。

[0070] 本実施形態の組成物は、成分（ＩＩＩ）を１種のみを含んでいてもよく、単量体単位組成や物性等の異なるものの２種以上を含んでもよい。

[0071]（含有割合）

本実施形態の組成物においては、前記成分（Ｉ）の含有量は、得られる成形体の極低温下の耐衝撃性、破断伸び、及び耐熱性の観点から、成分（ＩＩＩ）１００質量部に対して１質量部以上であり、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、さらに好ましくは１５質量部以上、さらにより好ましくは２０質量部以上である。また、成分（Ｉ）の含有量は、得られる成形体の極低温下の耐衝撃性と耐熱性の観点から、成分（ＩＩＩ）１００質量部に対して５８質量部以下であり、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４５質量部以下、さらに好ましくは４０質量部以下、さらにより好ましくは３５質量部以下である。

本実施形態の組成物において、成分（ＩＩ）の含有量は、得られる成形体の低温特性、耐熱性の観点から、成分（ＩＩＩ）１００質量部に対して１１質量部以上であり、好ましくは１５質量部以上、より好ましくは２０質量部以上、さらに好ましくは２５質量部以上、さらにより好ましくは３０質量部以上である。また、成分（ＩＩ）の含有量は、得られる成形体の耐熱性の観点から、成分（ＩＩＩ）１００質量部に対して６８質量部以下であり、好ましくは６５質量部以下、より好ましくは６０質量部以下、さらに好ましくは５５質量部以下、さらにより好ましくは５０質量部以下である。

[0072]（その他の成分）

本実施形態の組成物には、上記の成分以外に本発明の効果を著しく損なわない範囲内で、各種目的に応じて以下の添加剤、無機フィラー、有機フィラーや、成分（Ｉ）～（ＩＩＩ）以外の樹脂（以下、「その他の樹脂」と称する。）等の任意成分を配合することができる。

添加剤としては、着色剤、酸化防止剤、耐候助剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、難燃剤、分散剤、帯電防止剤、導電性付与剤、金属不活性剤、分子量調整

剤、防菌剤、蛍光増白剤等の各種添加物が挙げられる。

これらの添加剤は、通常、成分（Ｉ）～（ＩＩＩ）の合計１００質量部に対し、それぞれの添加剤を０．０１～２質量部の範囲で配合して用いることができる。

[0073] 本実施形態の組成物が含有し得るその他の樹脂としては、例えば、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン樹脂（ただし、成分（Ｉ）に該当するものを除く。）、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂（ただし、成分（ＩＩ），成分（ＩＩＩ）に該当するものを除く。）、前記以外の各種エラストマー等が挙げられる。

上記で挙げたその他の樹脂は１種のみを含有しても２種以上を含有してもよい。

[0074] （組成物の製造方法）

本実施形態の組成物は、成分（Ｉ）～（ＩＩＩ）や、その他の成分を通常の押出機やバンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフ、ニーダーブラベンダー等を用いて常法で混練して製造することができる。

これらの製造方法の中でも、押出機、特に二軸押出機を用いることが好ましい。

本実施形態の組成物は、押出機等で混練して、通常１６０～２４０℃、好ましくは１８０～２２０℃に加熱した状態で溶融混練することによって製造することができる。さらに、本実施形態の組成物に、下記の架橋剤や架橋助剤を配合して動的に熱処理することにより、部分的に架橋させてもよい。

本実施形態の組成物を部分的に架橋させるための架橋剤としては、有機過酸化物を用いることが好ましい。有機過酸化物としては、例えば、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）－３－ヘキシン、１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１－ジ（ｔ－ブチルパ

ーオキシ）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（パーオキシベンゾイル）－３－ヘキシン、ジクミルパーオキサイド等が挙げられる。

これらの有機過酸化物により部分的に架橋させる際に用いられる架橋助剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンビスマレイミド、トルイレンビスマレイミド、Ｐ－キノンジオキシム、ｐ－ジニトロソベンゼン、１，３－ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコ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、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等のラジカル重合性の炭素間二重結合を有する化合物と、成分（ＩＩ）の炭素直鎖の部分と反応する官能基をもった化合物を挙げることができる。

[0075] 〔エアバッグ収納カバー〕

本実施形態の組成物は、通常の射出成形法、又は、必要に応じて、ガスインジェクション成形法、射出圧縮成形法、ショートショット発泡成形法等の各種成形法を適用することにより所望の成形体とすることができる。

本実施形態の組成物は、エアバッグ収納カバー用の材料として好適である。

本実施形態のエアバッグ収納カバーは射出成形により製造することが好ましく、射出成形を行う際の成形条件は以下の通りである。

エアバッグ収納カバーを射出成形する際の成形温度は一般に１５０～３００℃であり、好ましくは１６０～２８０℃である。

射出圧力は通常、５～１００ＭＰａであり、好ましくは１０～８０ＭＰａである。

また、金型温度は通常０～８０℃であり、好ましくは２０～６０℃である。

このようにして得られたエアバッグ収納カバーは、自動車等の高速移動体が衝突事故等の際に、その衝撃や変形を感知することにより作動し、膨張展

開するエアバッグシステムのエアバッグ収納カバーとして好適に用いられる。

本実施形態のエアバッグ収納カバーは、運転席用エアバッグ収納カバー、助手席用エアバッグ収納カバー、歩行者用エアバッグ収納カバー、ニー・エアバッグ収納カバー、サイド・エアバッグ収納カバー、カーテン・エアバッグ収納カバー等のいずれにも好適に用いることができる。

実施例

[0076] 以下、具体的な実施例と比較例を挙げて、本実施形態についてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

先ず、実施例及び比較例に適用した、評価方法及び物性の測定方法について下記に示す。

[0077] 〔ブロック共重合体の構造の特定方法、物性の測定方法〕

（ブロック共重合体のピークトップ分子量、重量平均分子量、及びカップリング率）

ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）〔装置：ウォーターズ製〕により、各分子量を下記の測定条件で測定した。

得られたクロマトグラムからブロック共重合体（カップリング構造の場合は、ブロック共重合体中の未カップリングのジブロック成分に該当する）のピークトップの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた。

また、全ピークを含むベースラインを設定し、同様にブロック共重合体全体の重量平均分子量を算出した。

＜測定条件＞

ＧＰＣ；ＡＣＱＵＩＴＹ　ＡＰＣシステム（日本ウォーターズ株式会社製）

システム（測定・解析）ソフト；Ｅｍｐｏｗｅｒ３

検出器；示差屈折率（ＲＩ）検出器

屈折率単位フルスケール；５００μＲＩＵ

出力フルスケール；２０００ｍＶ

サンプリングレート；１０ポイント数／ｓｅｃ

カラム；ＡＣＱＵＩＴＹ　ＡＰＣ　ＸＴ１２５（４．６ｍｍ×１５０ｍｍ）；１本

ＡＣＱＵＩＴＹ　ＡＰＣ　ＸＴ２００（４．６ｍｍ×１５０ｍｍ）；１本

ＡＣＱＵＩＴＹ　ＡＰＣ　ＸＴ９００（４．６ｍｍ×１５０ｍｍ）；１本

ＡＣＱＵＩＴＹ　ＡＰＣ　ＸＴ４５０（４．６ｍｍ×１５０ｍｍ）；１本

溶媒；テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流量；１．０ｍＬ／分

濃度；０．１ｍｇ／ｍＬ

カラム温度；４０℃

注入量；２０μＬ

＜カップリング率＞

カップリング率は、カップリング構造のブロック共重合体において、上記ＧＰＣから得られた各ピーク間曲線の変曲点を垂直分割し、総面積に対する未反応のジブロック成分とそれ以外のカップリングした成分の面積の比から算出した。

[0078]（ブロック共重合体中のビニル芳香族単量体単位の含有量）

一定量のブロック共重合体をクロロホルムに溶解し、紫外分光光度計（島津製作所製、ＵＶ－２４５０）にて測定し、ビニル芳香族化合物成分（スチレン）に起因する吸収波長（２６２ＮＭ）のピーク強度から検量線を用いてビニル芳香族単量体単位（スチレン）の含有量を算出した。

なお、ブロック共重合体中の共役ジエン単量体単位の含有量は、（１００－全ビニル芳香族単量体単位の含有量）により算出した。

[0079]（ブロック共重合体中の重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位における１，２－結合及び３，４－結合の割合（ビニル結合量））

ブロック共重合体中の共役ジエン単量体単位における１，２－結合及び３，４－結合の割合（ビニル結合量）は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて

、下記の測定条件で測定した。

全ての反応終了後（水添ブロック共重合体については水添反応終了後）の反応液に、大量のメタノールを添加することで、ブロック共重合体を沈殿させて回収した。次いで、回収したブロック共重合体をアセトンで抽出し、抽出液を真空乾燥し、１Ｈ－ＮＭＲ測定のサンプルとして用いた。

１Ｈ－ＮＭＲ測定の条件を以下に記す。

＜測定条件＞

測定機器　　：ＪＮＭ－ＬＡ４００（ＪＥＯＬ製）

溶媒　　：重水素化クロロホルム

サンプル濃度　：５０ＭＧ／ＭＬ

観測周波数　　：４００ＭＨＺ

化学シフト基準：ＴＭＳ（テトラメチルシラン）

パルスディレイ：２．９０４秒

スキャン回数　：６４回

パルス幅　　：４５°

測定温度　　：２６℃

ブロック共重合体中の重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位における１，２－結合及び３，４－結合の割合（ビニル結合量）は、得られたピーク中の共役ジエン単量体単位に関わる全てのピーク（１，２－結合、３，４－結合、１，４－結合）合計面積に対する１，２－結合及び３，４－結合のピーク合計面積の比率により求めた。

[0080]（ブロック共重合体中の重合体ブロックＡの含有量）

水素添加前のブロック共重合体を用い、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて（Ｙ．Ｔａｎａｋａ，ｅｔ　ａｌ．，ＲＵＢＢＥＲ　ＣＨＥＭＩＳＴＲＹ　ａｎｄ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ　５４，６８５（１９８１）に記載の方法。以後「ＮＭＲ法」と呼ぶ。）、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡの含有量を測定した。

[0081]（ブロック共重合体中の重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位

の水素添加率（水添率））

ブロック共重合体中の重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位における二重結合の水素添加率は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて、前記（１，２－結合及び３，４－結合の割合）の測定方法と同様の条件で測定した。

ブロック共重合体中の重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位における二重結合の水素添加率は、得られたピーク中の共役ジエン単量体単位中の二重結合に関わる全てのピーク（１，２－結合、３，４－結合、１，４－結合）合計面積に対する水添された１，２－結合及び水添された３，４－結合及び水添された１，４－結合のピーク合計面積の比率を算出することにより求めた。

[0082]（ブロック共重合体のＭＦＲ）

ＪＩＳ　Ｋ７２１０に従って、温度２３０℃、荷重２．１６ｋｇの条件で、ブロック共重合体のＭＦＲの測定を行った。

[0083]〔組成物の製造〕

（成分（Ｉ））

＜水添触媒の調製＞

後述する実施例及び比較例において、ブロック共重合体を作製する際に用いる水添触媒を、下記の方法により調製した。

攪拌装置を具備する反応容器を窒素置換しておき、これに、乾燥及び精製したシクロヘキサンを１Ｌ仕込んだ。次に、ビス（η５－シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド１００ｍｍｏｌを添加した。これを十分に攪拌しながら、トリメチルアルミニウム２００ｍｍｏｌを含むｎ－ヘキサン溶液を添加して、室温にて約３日間反応させ、水添触媒を得た。

[0084]＜ブロック共重合体の製造（（Ｉ－１）～（Ｉ－２６）＞

ブロック共重合体の重合条件、構造、及び特性を表１～表３に示す。

[0085]＜ブロック共重合体（Ｉ－１）＞

内容積が１００Ｌの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を洗浄、乾燥

、窒素置換して以下のとおりバッチ重合を行ってブロック共重合体（Ｉ－１）を製造した。

第１ステップとして、シクロヘキサン３８Ｌ、及びスチレンモノマー２０．０質量部を含むシクロヘキサン溶液を投入後、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（以下「ＴＭＥＤＡ」ともいう。）をｎ－ブチルリチウム（以下「Ｂｕ－Ｌｉ」ともいう。）１モルに対して０．５８ｍｏｌ添加した。

第２ステップとして、温度４０℃に調整した後、全モノマー１００質量部に対してＢｕ－Ｌｉを０．０９０質量部添加し、反応器内温度６０℃で３０分間重合した。

第３ステップとして、共役ジエン系モノマー（ブタジエンモノマー）８０．０質量部を含むシクロヘキサン溶液を投入し、その後さらに６０分間、反応温度を８０℃に調整しながら重合した。

第４ステップとして、テトラメトキシシラン（以下「ＴＭＳ」ともいう。）をＳｉ対Ｌｉのモル比（Ｓｉ／Ｌｉ）が０．３０ｍｏｌになるよう添加し、２０分攪拌した後、メタノールを、Ｂｕ－Ｌｉ　１モルに対して０．１モル添加し、スチレン－ブタジエンのカップリング重合体を得た。

第５ステップとして、上述のようにして調製した水添触媒を用いて、得られたカップリング重合体を９５℃で連続的に水素添加した。水添触媒量は１００ｐｐｍ、水添重合器内の水素圧は０．９５ＭＰａ、平均滞留時間は９０分であった。反応終了後に、ブロック共重合体１００質量部に対して、酸化防止剤（オクタデシル－３－（３，５－ジブチル－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）０．２５質量部を添加し、ブロック共重合体（Ｉ－１）を得た。

表１に、得られたブロック共重合体（Ｉ－１）の特性を示す。

[0086] ＜ブロック共重合体（Ｉ－２、３、４、１６、１９及び２０）＞

第１ステップでＴＭＥＤＡ、及び第２ステップでＢｕ－Ｌｉの添加量を、下記表１～表３に示すとおりに調整した以外は、前記ブロック共重合体（Ｉ

－１）と同様にして、ブロック共重合体（Ｉ－２、３、４、１６、１９及び２０）を得た。

[0087] ＜ブロック共重合体（Ｉ－５、６、及び２１）＞

第１ステップでスチレンモノマー、及び第３ステップでブタジエンモノマーの添加量を、下記表１～表３に示すとおりに調整した以外は、前記ブロック共重合体（Ｉ－１）と同様にして、ブロック共重合体（Ｉ－５、６及び２１）を得た。

[0088] ＜ブロック共重合体（Ｉ－７、８、９、１０、２２、２３及び２４）＞

第１ステップでＴＭＥＤＡの添加量を、下記表１～表３に示すとおりに調整した以外は、前記ブロック共重合体（Ｉ－１）と同様にして、ブロック共重合体（Ｉ－７、８、９、１０、２２、２３及び２４）を得た。

[0089] ＜ブロック共重合体（Ｉ－１１、１２、１３、１４、２５、及び２６）＞

第５ステップで水添反応時の平均滞留時間を、下記表１～表３に示すとおりに調整した以外は、前記ブロック共重合体（Ｉ－１）と同様にして、ブロック共重合体（Ｉ－１１、１２、１３、１４、及び２５）を得た。

なお、ブロック共重合体（Ｉ－２５）は、第５ステップの反応は行わなかった。

[0090] ＜ブロック共重合体（Ｉ－１５、１７、１８）＞

第４ステップでＴＭＳの添加量を、下記表１～表２に示すとおりに調整した以外は、前記ブロック共重合体（Ｉ－１）と同様にして、ブロック共重合体（Ｉ－１５、１７、及び１８）を得た。

[0091] ＜ブロック共重合体（Ｉ－１６）＞

内容積が１００Ｌの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を洗浄、乾燥、窒素置換して以下のとおりバッチ重合を行ってブロック共重合体（Ｉ－１６）を製造した。

第１ステップとして、シクロヘキサン３８Ｌ及び、スチレンモノマー１０．０質量部を含むシクロヘキサン溶液を投入後、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（以下「ＴＭＥＤＡ」ともいう。）をｎ－ブチル

リチウム（以下「Ｂｕ－Ｌｉ」ともいう。）１モルに対して０．６２ｍｏｌ添加した。

第２ステップとして、温度４０℃に調整した後、全モノマー１００質量部に対してＢｕ－Ｌｉを０．０２１質量部添加し、反応器内温度６０℃で３０分間重合した。

第３ステップとして、共役ジエン系モノマー（ブタジエンモノマー）８０．０質量部を含むシクロヘキサン溶液を投入し、その後さらに８０分間、反応温度を８０℃に調整しながら重合した。

第４ステップとして、スチレンモノマー１０．０質量部を含むシクロヘキサン溶液を投入し、反応器内温度８０℃で３０分重合した後、メタノールを、Ｂｕ－Ｌｉ１モルに対して０．１モル添加し、スチレン－ブタジエン－スチレンの重合体を得た。

第５ステップとして、上述のようにして調製した水添触媒を用いて、得られた重合体を９５℃で連続的に水素添加した。水添触媒量は１００ｐｐｍ、水添重合器内の水素圧は０．９５ＭＰａ、平均滞留時間は９０分であった。反応終了後に、ブロック共重合体１００質量部に対して、酸化防止剤（オクタデシル－３－（３，５－ジブチル－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）０．２５質量部を添加し、ブロック共重合体（Ｉ－１６）を得た。下記表２に、得られたブロック共重合体（Ｉ－１６）の特性を示す。

[0092]（成分（ＩＩ））

（ＩＩ－１）：ダウ・ケミカル社製Ｅｎｇａｇｅ（登録商標）ＸＬＴ８６７７（エチレンからなる重合体ブロックとエチレン・１－オクテン共重合体ブロックとを有するエチレン系ブロック共重合体）

結晶融解ピーク温度：１１９℃

結晶融解熱量：３７Ｊ／ｇ

ガラス転移温度（ＤＳＣ法）：－６７℃

ＭＦＲ（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８）：０．５ｇ／１０分

（測定条件：１９０℃、荷重２１．１８Ｎ（２．１６ｋｇｆ））（カタログ値）

密度（ＩＳＯ　１１８３－Ａ法）：０．８７２ｇ／ｃｍ^3（測定温度：２３℃）

[0093]（成分（ＩＩＩ））

（ＩＩＩ－１）：プロピレン系ブロック共重合体（第１工程でプロピレン単独重合体を重合し、続いて第２工程でエチレン・プロピレン共重合体を重合して得られたもの）

ＭＦＲ（ＩＳＯ　１１３３）：６５ｇ／１０分（測定条件：２３０℃、荷重２１．１８Ｎ（２．１６ｋｇｆ））

プロピレン系重合体成分の含有率：９２質量％

エチレン・プロピレン共重合体成分の含有率：８質量％

エチレン・プロピレン共重合体成分中のエチレン単位の含有率：４３質量％

[0094]　（ＩＩＩ－２）：ＬｙｏｎｄｅｌｌＢａｓｅｌｌ社製ＨｉｆａｘＸ（登録商標）１９５６Ａ

（第１工程でプロピレン単独重合体を重合し、続いて第２工程でエチレン・プロピレン共重合体を重合して得られたもの）

ＭＦＲ（ＩＳＯ　１１３３）：１．１ｇ／１０分（測定条件：２３０℃、荷重２１．１８Ｎ（２．１６ｋｇｆ））

プロピレン系重合体成分の含有率：７０質量％

エチレン・プロピレン共重合体成分の含有率：３０質量％、

エチレン・プロピレン共重合体成分中のエチレン単位の含有率：６５質量％

[0095]〔組成物の混練方法〕

下記表４～表６に示す配合内容に従い、下記に記載の材料、及び方法で各成分を混合し、組成物を得た。

前記成分（Ｉ）、成分（ＩＩ）、及び成分（ＩＩＩ）の合計１００質量部

に対して、酸化防止剤０．２質量部（内訳（ＢＡＳＦジャパン社製商品名イルガノックス（登録商標）１０１０）０．１質量部と（ＢＡＳＦジャパン社製商品名イルガフォス（登録商標）１６８）０．１質量部）、耐候助剤（ＢＡＳＦジャパン社製商品名チヌビン（登録商標）ＸＴ８５５ＦＦ）０．２質量部、及び着色剤（黒色顔料、カーボン濃度４０質量％品）１．５質量部を、ヘンシェルミキサーにて１分間ブレンドし、同方向２軸押出機（「ＴＥＸ３０α」、Ｌ／Ｄ＝４５）へ２０ｋｇ／ｈｒの速度で投入し、１８０～２１０℃の範囲で昇温させ、溶融混練を行い、組成物のペレットを製造した。

その後、物性測定用のＩＳＯ短冊状ダンベル試験片（長さ８０ｍｍ、幅約１０ｍｍ、厚約４ｍｍ）を射出成形（シリンダー設定温度２１０℃、金型温度４０℃）で得た。

[0096]〔組成物の評価方法〕

（破断伸び）

前述の〔組成物の混練方法〕で得た射出成形試験片をＪＩＳ　Ｋ　６２５１に準拠し、引張試験機（ミネベア、ＴＧ－５ｋＮ）を用いて、２３℃、クロスヘッドスピード５００ｍｍ／分の条件で引張試験を実施し、破断伸びを計測し、以下の基準により評価した。

○：破断伸びが、６００％以上

△：破断伸びが、３００％以上６００％未満

×：破断伸びが、３００％未満

[0097]（剛性）

前述の〔組成物の混練方法〕で得たＩＳＯ短冊状ダンベル試験片の両端を切削して、平行部分を長さ約８０ｍｍ、幅約１０ｍｍ、厚さ約４ｍｍの短冊状試験片を作製し、三点曲げ試験で得られたひずみ－応力曲線より割線法により曲げ弾性率を算出し、以下の基準により評価した。

○：曲げ剛性が、３００ＭＰａ以上

△：曲げ剛性が、２５０ＭＰａ以上、３００ＭＰａ未満

×：曲げ剛性が、２５０ＭＰａ未満

[0098]（低温下の耐衝撃性（－４５℃、－７０℃））

ＪＩＳ　Ｋ　７１１１－１に準じてノッチ付きシャルピー衝撃強さを測定し、以下の基準により評価した。

試験片は前述の〔組成物の混練方法〕で得た射出成形ＩＳＯダンベル試験片の両端を切削して、平行部分を長さ約８０ｍｍ、幅約１０ｍｍ、厚さ約４ｍｍの短冊状試験片を作製し、ノッチ形状をＡ、打撃方向をエッジワイズとした。

測定温度は－４５℃及び－７０℃とした。単位はｋＪ／ｍ^{2}である。

＜－４５℃＞

○：衝撃強さが、８ｋＪ／ｍ^{2}以上

△：衝撃強さが、３ｋＪ／ｍ^{2}以上８ｋＪ／ｍ^{2}未満

×：衝撃強さが、３ｋＪ／ｍ^{2}未満

＜－７０℃＞

◎：衝撃強さが、５ｋＪ／ｍ^{2}以上

○：衝撃強さが、３ｋＪ／ｍ^{2}以上５ｋＪ／ｍ^{2}未満

△：衝撃強さが、１ｋＪ／ｍ^{2}以上３ｋＪ／ｍ^{2}未満

×：衝撃強さが、１ｋＪ／ｍ^{2}未満

[0099]（低グロス性）

前記〔組成物の混練方法〕で得た組成物を用い、射出成形（シリンダー設定温度２１０℃、金型温度４０℃）にて鏡面の成形板を作製し、入射角６０°にてＩＳＯ　７６６８に準拠して、光沢値（グロス）を測定し、以下の基準により評価した。

○：光沢値が、２０未満

△：光沢値が、２０以上４０未満

×：光沢値が、４０以上

[0100]（加熱後の収縮性）

前記〔組成物の混練方法〕で得た射出成形試験片を、１１０℃で、１０００ｈ加熱曝露し、その後における、加熱前後の寸法変化（ＭＤ方向）を計測

して、以下の基準により評価した。

○：収縮率が、０．５％未満

△：収縮率が、０．５％以上２．０％未満

×：収縮率が、２．０％以上

[0101]（表面外観）

前記〔組成物の混練方法〕で得た射出成形試験片により、フローマーク、及び艶ムラの有無を、肉眼により観察し、以下の基準で表面外観を評価した。

表面外観評価は５人で行い、全員一致する評価結果であった。

○：試験片のフローマーク、及び艶ムラは、確認できない。

△：試験片のフローマーク、及び艶ムラは、わずかに確認できる

×：試験片のフローマーク、及び艶ムラは、明らかに確認できる

[0102]（ＶＯＣ（残存シクロヘキサン））

上述のようにして作製したブロック共重合体に残存するシクロヘキサンを、ブロック共重合体を測定試料として、クロロホルムに５ｇ／５０ｍＬで溶解させた後にメタノールを添加し沈殿させた。その溶液をガスクロマトグラフィー（Agilent社製GC7820A/7890A）を用いて測定し、以下の基準によりＶＯＣを評価した。

○：シクロヘキサン量が、５００ｐｐｍ未満

△：シクロヘキサン量が、５００ｐｐｍ以上１５００ｐｐｍ未満

×：シクロヘキサン量が、１５００ｐｐｍ以上

[0103] ブロック共重合体（製造例１～１８、比較製造例１９～２６）の製造方法及び物性を下記表１～表３に示し、ブロック共重合体を用いた組成物の組成及び特性を、下記表４～表６に示す。

[0104]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
	Ⅰ-1	Ⅰ-2	Ⅰ-3	Ⅰ-4	Ⅰ-5	Ⅰ-6	Ⅰ-7	Ⅰ-8	Ⅰ-9
第１ステップのスチレンモノマー量（質量部）	20	20	20	20	5	35	20	20	20
第１ステップのＴＭＥＤＡ量（mol）	0.58	0.55	0.63	0.51	0.58	0.58	0.51	0.55	0.61
第２ステップのＢｕ－Ｌｉ添加量（質量部）	0.090	0.125	0.072	0.140	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
第３ステップのブタジエンモノマー量（質量部）	80	80	80	80	95	65	80	80	80
第４ステップのＴＭＳ添加量（Ｓｉ／Ｌｉ）	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
第５ステップの平均滞留時間（分）	90	90	90	90	90	90	90	90	90
ブロック共重合体の構造	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X
ビニル芳香族単量体単位の含有量（質量%）	20	20	20	20	5	35	20	20	20
重合体ブロックＡの含有量（質量%）	20	20	20	20	5	35	20	20	20
共役ジエン単量体単位の含有量（質量%）	80	80	80	80	95	65	80	80	80
共役ジエン単量体単位におけるビニル結合量（mol%）	45	45	45	45	45	45	35	40	50
共役ジエン単量体単位における水添率（mol%）	70	70	70	70	70	70	70	70	70
カップリング率（質量%）	85	85	85	85	85	85	85	85	85
カップリング反応前のジブロック成分のピークトップ分子量（万）	15.6	9.7	21.4	5.1	15.8	16.2	15.1	15.3	15.2
ブロック共重合体の重量平均分子量（万）	40.1	25.1	55.5	14.2	39.8	41.1	40.4	40.6	40.4
MFR(ISO 1133, 230℃, 2.16Kg) (g/10分)	No flow	No flow	No flow	0.5	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow
形態	クラム	クラム	クラム	フレーク	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム

[0105] [表2]

	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18
	Ｉ-10	Ｉ-11	Ｉ-12	Ｉ-13	Ｉ-14	Ｉ-15	Ｉ-16	Ｉ-17	Ｉ-18
第１ステップのスチレンモノマー量（質量部）	20	20	20	20	20	20	10	20	20
第１ステップのＴＭＥＤＡ量（mol）	0.65	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.62	0.58	0.58
第２ステップのＢｕ－Ｌｉ添加量（質量部）	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.021	0.090	0.090
第３ステップのブタジエンモノマー量（質量部）	80	80	80	80	80	80	80	80	80
第４ステップのＴＭＳ添加量（Ｓｉ／Ｌｉ）	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.26	-	0.28	0.32
第５ステップの平均滞留時間（分）	90	40	70	100	130	90	90	90	90
ブロック共重合体の構造	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	A-B-A	(A-B)n-X	(A-B)n-X
ビニル芳香族単量体単位の含有量（質量%）	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重合体ブロックＡの含有量（質量%）	20	20	20	20	20	20	20	20	20
共役ジエン単量体単位の含有量（質量%）	80	80	80	80	80	80	80	80	80
共役ジエン単量体単位におけるビニル結合量（mol%）	55	45	45	45	45	45	45	45	45
共役ジエン単量体単位における水添率（mol%）	70	30	50	75	85	70	70	70	70
カップリング率（質量%）	85	85	85	85	85	70	-	80	90
カップリング反応前のジブロック成分のピークトップ分子量（万）	15.5	15.9	15.8	15.6	15.9	16.1	-	15.6	15.6
ブロック共重合体の重量平均分子量（万）	40.5	40.8	39.1	41.2	40.2	40.3	40.9	39.6	41.1
MFR(ISO 1133, 230℃, 2.16Kg) (g/10分)	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow
形態	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム

[0106] [表3]

	比較製造例19	比較製造例20	比較製造例21	比較製造例22	比較製造例23	比較製造例24	比較製造例25	比較製造例26
	Ｉ-19	Ｉ-20	Ｉ-21	Ｉ-22	Ｉ-23	Ｉ-24	Ｉ-25	Ｉ-26
第１ステップのスチレンモノマー量（質量部）	20	20	42	20	20	20	20	20
第１ステップのＴＭＥＤＡ量（mol）	0.48	0.45	0.55	0.4	0.44	0.71	0.6	0.55
第２ステップのＢｕ－Ｌｉ添加量（質量部）	0.151	0.160	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
第３ステップのブタジエンモノマー量（質量部）	80	80	58	80	80	80	80	80
第４ステップのＴＭＳ添加量（Ｓｉ／Ｌｉ）	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
第５ステップの平均滞留時間（分）	90	90	90	90	90	90	なし	150
ブロック共重合体の構造	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X	(A-B)n-X
ビニル芳香族単量体単位の含有量（質量%）	20	20	42	20	20	20	20	20
重合体ブロックＡの含有量（質量%）	20	20	42	20	20	20	20	20
共役ジエン単量体単位の含有量（質量%）	80	80	58	80	80	80	80	80
共役ジエン単量体単位におけるビニル結合量（mol%）	45	45	45	25	32	60	45	45
共役ジエン単量体単位における水添率（mol%）	70	70	70	70	70	70	0	100
カップリング率（質量%）	85	85	85	85	85	85	85	85
カップリング反応前のジブロック成分のピークトップ分子量（万）	4.2	3.3	15.5	15.0	15.6	15.5	15.8	15.7
ブロック共重合体の重量平均分子量（万）	10.0	5.0	40.2	40.1	39.8	40.9	40.5	40.4
MFR(ISO 1133, 230℃, 2.16Kg) (g/10分)	7	15	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow	No flow
形態	ペレット	ペレット	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム	クラム

[0107] [表4]

(質量部)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
(Ⅰ):ブロック共重合体	Ⅰ-1	25									
	Ⅰ-2		25								
	Ⅰ-3			25							
	Ⅰ-4				25						
	Ⅰ-5					25					
	Ⅰ-6						25				
	Ⅰ-7							25			
	Ⅰ-8								25		
	Ⅰ-9									25	
	Ⅰ-10										25
	Ⅰ-11										
	Ⅰ-12										
	Ⅰ-13										
	Ⅰ-14										
	Ⅰ-15										
	Ⅰ-16										
	Ⅰ-17										
	Ⅰ-18										
	Ⅰ-19										
	Ⅰ-20										
	Ⅰ-21										
	Ⅰ-22										
	Ⅰ-23										
	Ⅰ-24										
	Ⅰ-25										
	Ⅰ-26										
(Ⅱ):エチレン系共重合体	Ⅱ-1	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
(Ⅲ):プロピレン系重合体	Ⅲ-1	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	Ⅲ-2	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
物性	破断伸び	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
	剛性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	耐衝撃性(-45℃)	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△
	耐衝撃性(-70℃)	◎	○	◎	○	◎	◎	△	◎	◎	△
	低グロス性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
	加熱後の収縮性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
	表面外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	低VOC(残存シクロヘキサン)	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○

[0108]

[表5]

（質量部）

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
（Ⅰ）：ブロック共重合体	Ⅰ-1											
	Ⅰ-2									8	17	42
	Ⅰ-3											
	Ⅰ-4											
	Ⅰ-5											
	Ⅰ-6											
	Ⅰ-7											
	Ⅰ-8											
	Ⅰ-9											
	Ⅰ-10											
	Ⅰ-11	25										
	Ⅰ-12		25									
	Ⅰ-13			25								
	Ⅰ-14				25							
	Ⅰ-15					25						
	Ⅰ-16						25					
	Ⅰ-17							25				
	Ⅰ-18								25			
	Ⅰ-19											
	Ⅰ-20											
	Ⅰ-21											
	Ⅰ-22											
	Ⅰ-23											
	Ⅰ-24											
	Ⅰ-25											
	Ⅰ-26											
（Ⅱ）：エチレン系共重合体	Ⅱ-1	44	44	44	44	44	44	44	44	61	53	27
（Ⅲ）：プロピレン系重合体	Ⅲ-1	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	Ⅲ-2	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
物性	破断伸び	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	剛性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐衝撃性(-45℃)	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○
	耐衝撃性(-70℃)	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	○	○
	低グロス性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	加熱後の収縮性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	表面外観	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	△
	低VOC(残存シクロヘキサン)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0109] [表6]

(質量部)

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(Ⅰ):ブロック共重合体	Ⅰ-1										
	Ⅰ-2										69
	Ⅰ-3										
	Ⅰ-4										
	Ⅰ-5										
	Ⅰ-6										
	Ⅰ-7										
	Ⅰ-8										
	Ⅰ-9										
	Ⅰ-10										
	Ⅰ-11										
	Ⅰ-12										
	Ⅰ-13										
	Ⅰ-14										
	Ⅰ-15										
	Ⅰ-16										
	Ⅰ-17										
	Ⅰ-18										
	Ⅰ-19		25								
	Ⅰ-20			25							
	Ⅰ-21				25						
	Ⅰ-22					25					
	Ⅰ-23						25				
	Ⅰ-24							25			
	Ⅰ-25								25		
	Ⅰ-26									25	
(Ⅱ):エチレン系共重合体	Ⅱ-1	69	44	44	44	44	44	44	44	44	
(Ⅲ):プロピレン系重合体	Ⅲ-1	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	Ⅲ-2	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
物性	破断伸び	×	○	○	×	○	○	○	×	○	○
	剛性	△	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐衝撃性(-45℃)	×	○	○	○	×	×	×	○	×	○
	耐衝撃性(-70℃)	×	×	×	○	×	×	×	○	×	○
	低グロス性	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○
	加熱後の収縮性	○	×	×	○	○	○	○	○	○	×
	表面外観	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	低VOC(残存シクロヘキサン)	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○

[0110] 表４～表６より、実施例１～２１においては、極低温下での耐衝撃性、破断伸び、剛性、低グロス、及び各特性のバランスにおいて、各評価に×がな

く、○もしくは△であり、優れていることが分かった。

表４～表６より、比較例１～１０においては、極低温下での耐衝撃性、破断伸び、剛性、低グロス、及び各特性のバランスにおいて、各評価のいずれかに×があり、劣ることが分かった。

[0111] 本出願は、２０２３年３月２日に日本国特許庁に出願された、日本特許出願（特願２０２３－０３１５４２）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明のブロック共重合体、及びその組成物は、極低温下の耐衝撃性、破断伸び、剛性、低グロス、及び各特性のバランスに優れ、エアバッグ収納カバー、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル等の自動車内装部品、マッドガード・クロメット等の自動車外装部品、家電部品、建材、家具等の材料として、産業上の利用可能性を有している。特に自動車等の高速移動体が衝突事故等の際に、その衝撃や変形を感知することにより作動し、膨張展開によって乗員を保護するエアバッグシステムのエアバッグ収納カバーの材料として好適である。

請求の範囲

[請求項1] ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡと、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢを有し、

前記重合体ブロックＡの含有量が３～４０質量％であり、

前記重合体ブロックＢの水添前のビニル結合量が３５～５５ｍｏｌ％であり、

前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が３０～９０ｍｏｌ％であり、

重量平均分子量が１５万～６０万である、

ブロック共重合体（Ｉ）。

[請求項2] 前記重合体ブロックＢに含まれる共役ジエン単量体単位の水素添加率が３０～７７ｍｏｌ％である、

請求項１に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

[請求項3] ＩＳＯ　１１３３に準拠する、測定温度２３０℃、測定荷重２．１６ｋｇの条件下でのメルトフローレートが、０．１ｇ／１０分未満である、

請求項１に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

[請求項4] 下記式（１）で表され、カップリング率が８０％以上のカップリングポリマーの水添物である、

請求項１に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

$$(A-B)_n-X \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａはビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックＡであり、Ｂは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックＢであり、ｎは１以上の整数であり、Ｘは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基である。）

[請求項5] クラム、フレーク、及びパウダーからなる群より選ばれるいずれかである、

請求項１に記載のブロック共重合体（Ｉ）。

[請求項6] 成分（Ｉ）：請求項１乃至５のいずれか一項に記載のブロック共重合体（Ｉ）を１～５８質量部と、

成分（ＩＩ）：エチレン系共重合体１１～６８質量部と、

成分（ＩＩＩ）：プロピレン系重合体１００質量部と、

を、含有する、

エアバック収納カバー用の組成物。

[請求項7] 請求項６に記載の組成物よりなるエアバッグ収納カバー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/004029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 293/00(2006.01)i; ***C08F 8/04***(2006.01)i; ***C08L 23/08***(2006.01)i; ***C08L 23/10***(2006.01)i; ***C08L 53/02***(2006.01)i
FI: C08F293/00; C08F8/04; C08L53/02; C08L23/08; C08L23/10

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)

C08F293/00; C08F8/04; C08L23/08; C08L23/10; C08L53/02

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2021-017562 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 15 February 2021 (2021-02-15) claims, paragraphs [0042], [0052], [0057], [0059], examples	1-2, 4-7
A		3
X	WO 2015/111674 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 30 July 2015 (2015-07-30) claims, examples	1-2, 4-5
A		3, 6-7
X	JP 2018-184589 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 22 November 2018 (2018-11-22) claims, paragraphs [0020], [0023], [0030], [0075], examples	1, 2, 4-7
A		3
X	WO 2018/139122 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 02 August 2018 (2018-08-02) claims, paragraph [0021], examples	1-2, 4-5
A		3, 6-7

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
11 April 2024	**23 April 2024**
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/JP2024/004029

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2023/223766 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 23 November 2023 (2023-11-23) claims, examples	1, 2, 4-7
P, A		3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/004029

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-017562 A	15 February 2021	US 2021/0017318 A1 claims, paragraphs [0156], [0193]-[0201], [0236], [0242], examples EP 3766905 A1 CN 112239511 A TW 202110921 A	
WO 2015/111674 A1	30 July 2015	US 2019/0153273 A1 claims, examples EP 3098279 A1 CN 105916955 A KR 10-2016-0102290 A EA 201691313 A MX 2016009673 A SG 11201605519Q A TW 201533194 A ES 2687399 T	
JP 2018-184589 A	22 November 2018	TW 201841720 A	
WO 2018/139122 A1	02 August 2018	US 2019/0367724 A1 claims, paragraph [0103], examples EP 3575361 A1 CN 110023403 A KR 10-2019-0083372 A TW 201831588 A	
WO 2023/223766 A1	23 November 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/004029

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 293/00(2006.01)i; C08F 8/04(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08L 23/10(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i
FI: C08F293/00; C08F8/04; C08L53/02; C08L23/08; C08L23/10

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））

C08F293/00; C08F8/04; C08L23/08; C08L23/10; C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2021-017562 A (旭化成株式会社) 15.02.2021 (2021-02-15) 特許請求の範囲、0042、0052、0057、0059、実施例	1-2,4-7
A		3
X	WO 2015/111674 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 請求の範囲、実施例	1-2,4-5
A		3,6-7
X	JP 2018-184589 A (旭化成株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 特許請求の範囲、0020、0023、0030、0075、実施例	1,2,4-7
A		3
X	WO 2018/139122 A1 (旭化成株式会社) 02.08.2018 (2018-08-02) 請求の範囲、0021、実施例	1-2,4-5
A		3,6-7

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
"A"　特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D"　国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E"　国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L"　優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O"　口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P"　国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T"　国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
"X"　特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y"　特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&"　同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11.04.2024	23.04.2024

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

久保田　葵 4J 5283

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/004029

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
P, X	WO 2023/223766 A1 (旭化成株式会社) 23.11.2023 (2023-11-23) 請求の範囲、実施例	1,2,4-7
P, A		3

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/JP2024/004029

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-017562 A	15.02.2021	US 2021/0017318 A1 特許請求の範囲、0156、0193-0201、0236、0242、実施例 EP 3766905 A1 CN 112239511 A TW 202110921 A	
WO 2015/111674 A1	30.07.2015	US 2019/0153273 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 3098279 A1 CN 105916955 A KR 10-2016-0102290 A EA 201691313 A MX 2016009673 A SG 11201605519Q A TW 201533194 A ES 2687399 T	
JP 2018-184589 A	22.11.2018	TW 201841720 A	
WO 2018/139122 A1	02.08.2018	US 2019/0367724 A1 特許請求の範囲、0103、実施例 EP 3575361 A1 CN 110023403 A KR 10-2019-0083372 A TW 201831588 A	
WO 2023/223766 A1	23.11.2023	（ファミリーなし）	