

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月1日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81461 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 23/00 // (C08L 23/00, 51:00) (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮本正広 (MIYAMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 Hyogo (JP). 川井秀紀 (KAWAI, Hidenori) [JP/JP]; 〒654-0123 兵庫県神戸市須磨区清水台1-9-2-807 Hyogo (JP). 角倉護 (KADOKURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-2-31 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03339
- (22) 国際出願日: 2001年4月19日 (19.04.2001)
- (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2000-121514 2000年4月21日 (21.04.2000) JP (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP). (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, NL).

[続葉有]

(54) Title: NONCRYSTALLINE POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物

(57) Abstract: A noncrystalline polyolefin resin composition which has significantly improved impact resistance while retaining intact transparency due to an impact modifier produced from easily available materials by an ordinary polymerization method. The composition contains as the impact modifier a core-shell elastomer obtained by graft-polymerizing in the presence of a conjugated diene copolymer rubber a monomer mixture comprising: an alkyl (meth)acrylate in which the alkyl has 3 to 8 carbon atoms, an alkyl (meth)acrylate in which the alkyl has up to 2 carbon atoms, or a vinyl cyanide compound; and an aromatic vinyl monomer in a specific proportion.

(57) 要約:

入手容易な原料から一般的な重合方法で製造することのできる耐衝撃性改良剤によって透明性を損なうことなく耐衝撃性が著しく改良された非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物であり、耐衝撃性改良剤として、共役ジエン系共重合ゴムの存在下に、アルキル基の炭素数3～8のアルキル(メタ)アクリレート、アルキル基の炭素数2以下のアルキル(メタ)アクリレートまたはビニルシアン化合物、および芳香族ビニルモノマーの特定割合のモノマー混合物をグラフト重合することによって得られるコアシェルエラストマーを含有する。

WO 01/81461 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物

技術分野

本発明は、透明性および耐衝撃性が良好な非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、非晶性ポリオレフィンが有する透明性の最小限の損失で非晶性ポリオレフィンの耐衝撃性を改善するのに有効なコアシェルエラストマーを含有する非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

背景技術

最近、成形性、寸法安定性、透明性、防湿性に優れるプラスチックとして、非晶性ポリオレフィンの1種である環状オレフィン系重合体（共重合体も含む）が注目されているが、耐衝撃強度については充分でないことから、耐衝撃性を改良する検討がなされている。環状オレフィン系重合体の耐衝撃性を向上させ、なおかつ優れた透明性を保持できることが求められている。

一般的に、脆性的な熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、熱可塑性樹脂をこれと非相溶のゴム成分とアロイ化することはよく知られている。この方法は環状オレフィン系重合体に対しても有効である。たとえば、コアシェルエラストマーを配合することによって非晶性ポリオレフィンの耐衝撃性を改善することが、特開平7-233301号公報、特開平7-233302号公報および特開平7-300540号公報に開示されている。

特開平 7-233301号公報および特開平 7-233302号公報には、コアシェルエラストマーが、非晶性ポリオレフィンの1種である環状オレフィン系重合体の耐衝撃性の改善に有効であることが記載されているが、耐衝撃性の改善や透明性のレベルは充分とは言えないし、これらをさらに改善するための方策はなんら記載されていない。

特開平 7-300540号公報には、環状アルキル(メタ)アクリレートグラフト重合によってグラフト層(シェル層)として導入したコアシェルエラストマーが、環状オレフィン系共重合体の耐衝撃性の改善に有効であることが記載されている。しかしながら、環状アルキル(メタ)アクリレートは工業的には特殊なモノマーであり、また水への溶解度が著しく低いため、コアシェルエラストマーの工業的生産において一般的に行なわれている乳化重合もしくはシード重合は、簡便な満足できる方法として環状アルキル(メタ)アクリレートに適用しがたい。

本発明の目的は、非晶性ポリオレフィンの優れた透明性を大幅に低下することなく耐衝撃性の改善された非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物を提供することにある。

さらに本発明の目的は、入手容易な原料を用いて一般的な重合方法によって製造し得る、非晶性ポリオレフィンの耐衝撃性の改善に好適なコアシェルグラフト共重合体を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、入手容易な直鎖状または分岐状アルキル(メタ)アクリレートおよび芳香族ビニルモノマーを含有するモノマー混合物を共役ジエン系共重合体ゴムに

グラフト重合することによって、工業的に特殊な環状アルキル（メタ）アクリレートを用いることなく非晶性ポリオレフィンの耐衝撃性改善に有効なコアシェルエラストマーが得られることを見い出した。

しかして、本発明によれば、コアシェルエラストマー（A）1～40重量％と非晶性ポリオレフィン（B）99～60重量％とからなる樹脂組成物であって、コアシェルエラストマー（A）が、共役ジエンモノマー50重量％以上およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50重量％以下との共重合ゴム（A-1）の存在下に、グラフト成分（A-2）をグラフト重合してなるコアシェルエラストマーであり、グラフト成分（A-2）が、アルキル基の炭素数が3～8の直鎖および／または分岐状アルキル（メタ）アクリレート（M1）と、アルキル基の炭素数が2以下のアルキル（メタ）アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー（M2）とのモノマー混合物99～1重量％と、1種以上の芳香族ビニルモノマー1～99重量％との混合物であり、M1とM2との混合割合が重量比でM1/M2=99/1～30/70である非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物が提供される。

本発明におけるコアシェルエラストマーは、透明性と耐衝撃性とのバランスの点から、多層構造のシェル層を有するコアシェルエラストマーが好ましい。

しかして、本発明の好ましい態様によれば、コアシェルエラストマー（A）1～40重量％と非晶性ポリオレフィン（B）99～60重量％とからなる樹脂組成物であって、

コアシェルエラストマー(A)が、共役ジエンモノマー50重量%以上およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50重量%以下との共重合ゴム(A-1)の存在下に、グラフト成分(A-2)およびグラフト成分(A-2')の一方をグラフト重合したのちに他方をグラフト重合してなる多層構造のコアシェルエラストマー(A')であり、

グラフト成分(A-2)が、アルキル基の炭素数が3~8の直鎖および/または分岐状アルキル(メタ)アクリレート(M1)と、アルキル基の炭素数が2以下のアルキル(メタ)アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー(M2)とのモノマー混合物(M1/M2重量比=99/1~30/70)99~1重量%と、1種以上の芳香族ビニルモノマー1~99重量%との混合物であり、

グラフト成分(A-2')が、アルキル基の炭素数が3~8の直鎖および/または分岐状アルキル(メタ)アクリレート(M1)0~100重量%、アルキル基の炭素数が2以下のアルキル(メタ)アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー(M2)0~50重量%および芳香族ビニルモノマー50~100重量%の混合物である、非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物が提供される。

コアを構成する共重合ゴム(A-1)としては、たとえばスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-イソプレンゴムなどが用いられる。本発明におけるコアシェルエラストマーのコアは、多層構造を有することができる。共役ジエンモノマーおよびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマーとの共重合ゴムの存在下に、さ

らに共役ジエンモノマー50~100重量%およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50~0重量%とからなるモノマー成分をラジカル重合することによって得られる多層構造を有する共重合ゴム(A-1)が、透明性および(または)耐衝撃性の点からコアとして好適に用いられ、平均粒径が0.05~0.30 μ mの多層構造共重合ゴムが特に好ましく用いられる。

本発明のコアシェルエラストマーは非晶性ポリオレフィンに適用することができ、特に、 α -オレフィンと環状オレフィンからなる環状オレフィン系付加型共重合体、エチレンと環状オレフィンと α -オレフィンとからなる環状オレフィン系付加型共重合体、環状オレフィンの開環(共)重合体の水添物などの環状オレフィン系単独重合体または共重合体の耐衝撃性の改良に好適である。

発明を実施するための最良の形態

コアシェルエラストマー(A)

コアシェルエラストマー(A)は、コア部と、コア部の表面の一部もしくは全体を覆っているシェル層からなる。コアシェルエラストマーは、成分(A)として、本発明の要件を満たすものであれば、単独で使用してもよく2種以上の混合物として使用してもよい。

コア部は、共役ジエンモノマー50重量%以上、好ましくは70~90重量%、より好ましくは80~88重量%およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50重量%以下との共重合ゴム(A-1)からなる。コア部を構成する共重合ゴム(A-1)の共役ジエンモノマーの構成割合が低いと、非晶性ポリオレフィンの耐衝撃性の改善効果が充

分でなくなる傾向がある。

共重合ゴム(A-1)は、周知の方法で製造することができるが、とくに乳化重合が好ましい。

共重合ゴム(A-1)は、ガラス転移温度(T_g)が0℃未満であることが好ましく、-30℃以下であることがさらに好ましい。

共役ジエンモノマーとしては、たとえば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが好ましいものとしてあげることができるが、その他の共役ジエン系化合物も使用することができる。ブタジエンがとくに好ましい。

共役ジエンモノマーと共重合し得るビニル単量体としては、たとえば、アルキル(メタ)アクリレート、置換アルキル(メタ)アクリレート(置換アルキル基としては、たとえば、アリールアルキル基、ハロアルキル基などがあげられる)、アリール(メタ)アクリレート、ビニル芳香族系モノマー、ビニルシアン系モノマーなどをあげることができる。共役ジエンモノマーと共重合し得るビニル単量体は、単独で使用してもよく2種以上を混合して使用してもよい。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、たとえば、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数が4~12のアルキル(メタ)アクリレートがあげられる。置換アルキル(メタ)アクリレートとしては、たとえば、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどのアリール置換アルキル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレートなどのハロアルキル(メタ)アクリレートなどが

あげられる。アリール（メタ）アクリレートとしては、たとえば、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレートなどがあげられる。ビニル芳香族系モノマーとしては、たとえば、スチレン； α -メチルスチレンなどの α -置換スチレン；メチルスチレンや4-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、ブロモスチレンなどのハロスチレン、4-フェニルスチレンおよびその他の核置換スチレン；ビニルナフタレン；インデンなどがあげられる。ビニルシアン系モノマーとしては、たとえば、（メタ）アクリロニトリルおよび置換アクリロニトリルなどがあげられる。

コア部を構成する共重合ゴム(A-1)は、架橋されていてもよく、したがって0～5重量%の多官能性モノマーを含むことができる。多官能性モノマーの含有量が5重量%を超えると、樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向がある。多官能性モノマーとしては、たとえば、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物、ブタンジオールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリレート化合物、（イソ）シアヌル酸トリアリル、（メタ）アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、フタル酸ジアリルなどのアリル化合物およびその他の公知の架橋性モノマーをあげることができる。

共重合ゴム(A-1)の製造に際して、分子量や架橋度を調節するために、連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、たとえば、炭素数5～20のアルキルメルカプタンなどの公知の連鎖移動剤をあげることができる。

コア部(A-1)は多層構造を有していてもよい。本発明

の好ましい形態の1つにおいては、共役ジエンモノマーおよびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマーとの共重合体の存在下において、共役ジエンモノマー50~100重量%およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50~0重量%からなるモノマー混合物を1段またはそれ以上でラジカル重合することによって得られる多層構造の共重合ゴムが、コア部(A-1)として用いられる。多段で重合を行なう場合は、各段におけるモノマー組成は異なってもよい。最内層となる共重合体中に含まれる共役ジエンモノマーの量は任意であるが、コア部(A-1)全体に含まれる共役ジエン量は50重量%以上である。このような多層構造のゴムは、平均粒径が0.05~0.30 μ mの範囲にあることがとくに好ましい。

多層構造の共重合ゴム(A-1)中の最内層の割合は特に限定されないが、通常50~70重量%である。

多層構造の共重合ゴム(A-1)において、最内層となる共重合体のガラス転移温度(T_g)は0℃以上であってもよいが、最内層以外の層の重合体のガラス転移温度は、0℃未満、好ましくは-30℃以下である。最内層の T_g が0℃未満である場合は、該 T_g は最内層以外の層の T_g より高いことが好ましい。

多層構造を有する共重合ゴムの製造に用いられる共役ジエンモノマーや共重合性ビニルモノマーや多官能性モノマーとしては、前記と同じものが例示できる。多官能性モノマーは、任意の層において使用でき、各層における含有量は0~5重量%である。

コア部はコアシェルエラストマー(A)の全量に対して、40~95重量%、好ましくは50~80重量%含まれる。40

重量%未満では耐衝撃性の向上効果が確認できない場合があり、95重量%を超えるとコアシェルエラストマーを製造する際の取り扱い性に劣る傾向がある。

共重合ゴム(A-1)の具体例としては、例えばスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-イソプレンゴム、スチレン-ブタジエン-クロロプレンゴムなどが挙げられる。

コアシェルエラストマー(A)は、共重合ゴム(A-1)の存在下に、グラフト成分を1段または多段でグラフト重合することによって製造することができる。

本発明において用いられるコアシェルエラストマー(A)のシェル層は、グラフト成分(A-2)から形成される少なくとも1層からなる。

グラフト成分(A-2)は、(1)アルキル基の炭素数が3~8、好ましくは3~6である直鎖状および/または分岐状(脂環式のものとは含まない)アルキル(メタ)アクリレート(M1)と、アルキル基の炭素数が2以下であるアルキル(メタ)アクリレートおよびビニルシアン化合物からなる群より選ばれた1種以上のモノマー(M2)とのモノマー混合物1~99重量%、および(2)1種以上の芳香族ビニルモノマー1~99重量%との混合物である。モノマー(1)とモノマー(2)の割合(1)/(2)は、重量比で、好ましくは10/90~90/10、より好ましくは30/70~70/30である。(M1)成分がアルキル基の炭素数が9以上のアルキル(メタ)アクリレートでは、コアシェルエラストマーの製造における取り扱い性に劣ったり、または、工業上、コアシェルエラストマーに導入するのに困難が伴う傾向がある。芳香族ビニルモノマー(2)を使用しな

かったり、アルキル（メタ）アクリレートおよびビニルシアン化合物からなる群から選ばれたモノマー（M2）を使用しなかったりすると、樹脂組成物の透明性と耐衝撃性のバランスが充分でなくなる傾向がある。

グラフト成分（A-2）中の（M1）成分と（M2）成分との混合割合は、（M1）成分と（M2）成分の合計に対して、（M1）成分が99～30重量%、好ましくは95～30重量%であり、（M2）成分が1～70重量%、好ましくは5～70重量%である。（M2）成分の割合が70重量%を超えると、アイゾット（Izod）衝撃強度の向上が得られがたくなる傾向があり、好ましくない。

グラフト成分（A-2）の重合は1段で行なってただ1つのシェル層を形成させてもよく、あるいはグラフト成分（A-2）を2以上に分割して、多段でグラフト重合させて2以上のシェル層を形成させてもよい。但し、2以上に分割される場合、シェル層の各々はグラフト成分（A-2）の要件を満たしている。

本発明の好ましい態様において、コアシェルエラストマー（A）のシェル層は、グラフト成分（A-2）を重合して形成される層とグラフト成分（A-2'）を重合して形成される層からなる。このようなコアシェルエラストマーは透明性と耐衝撃性のバランスがよい。

グラフト成分（A-2'）は、アルキル基の炭素数が3～8である直鎖および／または分岐状（脂環式のものは含まない）アルキル（メタ）アクリレート（M1）0～100重量%、アルキル基の炭素数が2以下であるアルキル（メタ）アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー（M2）0～50重量%

および芳香族ビニルモノマー50~100重量%の混合物である。(M1)成分がアルキル基の炭素数が9以上のアルキル(メタ)アクリレートでは、コアシェルエラストマーを製造する際の取り扱い性に劣ったり、または、工業上、コアシェルエラストマーに導入するのに困難が伴う傾向がある。グラフト成分(A-2')のような優勢量の芳香族ビニルモノマーを含有するグラフト成分からなるシェル層を設けることによって、より透明性と強度のバランスに優れたものを得ることができる。

共重合ゴム(A-1)の存在下に、グラフト成分(A-2)とグラフト成分(A-2')とをグラフト重合せしめる順番にはとくに限定はなく、シェル層は、グラフト成分(A-2)とグラフト成分(A-2')のいずれか一方をグラフト重合した後、他方をグラフト重合することによって形成される。また、シェル層(A-2)とシェル層(A-2')のグラフト状態に関してもとくに制限はなく、たとえば、第2のシェル層は、コア部全体を覆っている第1のシェル層の全体を覆っていても、コア部全体を覆っている第1のシェル層の一部を覆っていてもよく、第1のシェル層が覆い切れていないコア表面を覆っていてもよい。グラフト成分(A-2)と(A-2')の各々は2以上に分割し、グラフト重合せしめて3層以上のシェル層を形成させてもよい。

グラフト成分(A-2)とグラフト成分(A-2')の割合は、重量比で、 $(A-2)/(A-2')=95/5\sim 5/95$ 、好ましくは $90/10\sim 60/40$ である。

グラフト成分(A-2)および(A-2')に用いられるアルキル基の炭素数が3~8である直鎖状および/または分

岐状アルキル（メタ）アクリレート（M1）としては、たとえば、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどをあげることができる。これらのアルキル（メタ）アクリレートは単独で使用してもよくあるいは2種以上を混合して使用してもよい。

グラフト成分（A-2）および（A-2'）に用いられるアルキル基の炭素数が2以下であるアルキル（メタ）アクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートがあげられる。これらは単独で使用してもよくあるいは2種以上を混合して使用してもよい。

グラフト成分（A-2）および（A-2'）に用いられるビニルシアン化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、置換アクリロニトリルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよくあるいは2種以上を混合して使用してもよい。

グラフト成分（A-2）および（A-2'）に用いられる芳香族ビニルモノマーとしては、たとえば、スチレン、 α -置換スチレン（ α -メチルスチレンなど）、核置換スチレン（メチルスチレン、ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、ブロモスチレンなどのハロスチレン、フェニルスチレンなど）、ビニルナフタレン、インデンなどがあげられる。

シェル層を構成するポリマーのガラス転移温度は、コアゴム層と区別する点で、好ましくは0℃以上であり、

より好ましくは20℃以上であり、さらに好ましくは40℃以上である。

コアシェルエラストマー(A)中のシェル層の含有量は、好ましくは5～60重量%、より好ましくは20～50重量%、さらに好ましくは20～30重量%である。5重量%未満ではコアシェルエラストマーを製造する際の取り扱い性に劣る傾向があり、60重量%を超えると耐衝撃性の向上効果が確認できない場合がある。

シェル層の少なくとも1層は架橋されていてもよく、グラフト成分は多官能性モノマーを含むことができる。多官能性モノマーの使用量は、グラフト成分に用いられるモノマーの合計重量に対して0～5重量%である。多官能性モノマーとしては、たとえば、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物、ブタンジオールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート化合物、(イソ)シアヌル酸トリアリル、(メタ)アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、フタル酸ジアリルなどのアリル化合物およびその他の公知の架橋性モノマーをあげることができる。

グラフト成分をグラフト重合する際に連鎖移動剤を使用することによって、シェル層を構成するポリマーの分子量を調節することができる。連鎖移動剤としては、たとえば、炭素数5～20のアルキルメルカプタンなどの公知の連鎖移動剤を使用することができる。

シェル層の形成は、周知の方法で行なうことができるが、乳化重合やシード重合がとくに好ましい。またシェル層形成の際に、モノマー混合物の全量を一度に添加してもよく、あるいは全量もしくは一部を連続的に添加し

てもよい。

コアシェルエラストマーは、たとえば、米国特許第3,833,682号、米国特許第3,787,522号の明細書に記載されている方法によって製造することができる。

コアシェルエラストマー(A)は、一次粒子の平均粒径が $0.02\sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径が $0.02\mu\text{m}$ 未満または $0.5\mu\text{m}$ を超えるコアシェルエラストマー(A)は、簡便に生産性よく製造することが難しい傾向がある。

共重合ゴム(A-1)およびコアシェルエラストマーの平均粒径は、既知の方法、たとえば、ラテックス状態において光散乱法(動的散乱法)で測定することができる。
非晶性ポリオレフィン(B)

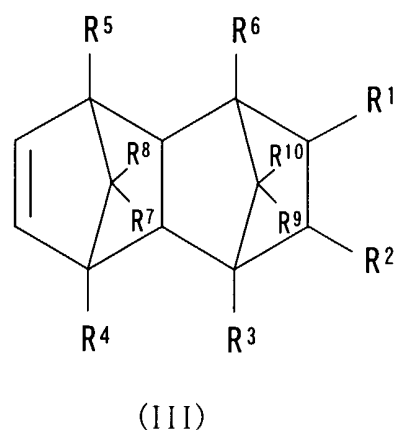
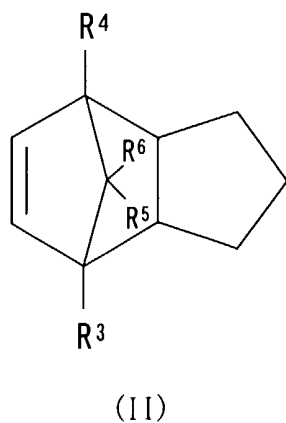
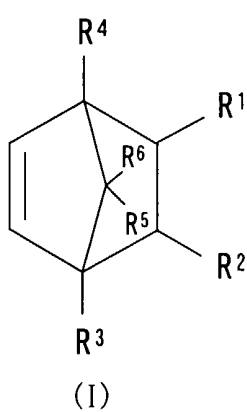
本発明に用いる非晶性ポリオレフィンは、実質的に非晶性であり、透明で、 2000MPa 以上の曲げ弾性率を有することが好ましい。

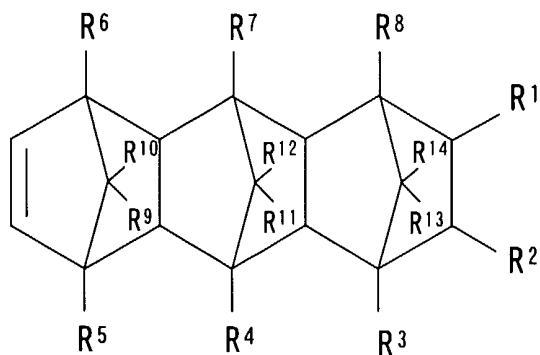
非晶性ポリオレフィンとしては、環状オレフィン系(共)重合体が好ましい。環状オレフィン系(共)重合体としては、たとえば、 α -オレフィンなどの非環式オレフィンと環状オレフィンとの環状オレフィン系付加型共重合体(B-1)、エチレンと環状オレフィンと α -オレフィンとの環状オレフィン系付加型共重合体(B-2)、環状オレフィンの開環(共)重合体の水添物(B-3)などをあげることができる。

環状オレフィン系共重合体(B-1)および(B-2)は、環状オレフィン構造を有する非晶性の重合体であり、好ましくは $70\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、とくに好ましくは $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有する。

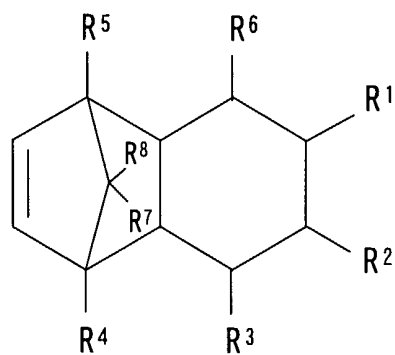
環状オレフィン系共重合体 (B-1) および (B-2) としては、たとえば、1~99重量%、好ましくは20~90重量%の1種以上の環式オレフィンモノマー単位、99~1重量%、好ましくは80~10重量%の1種以上の非環式オレフィンモノマー単位および0~20重量%の二重結合を少なくとも1個含む上記以外のビニルモノマー単位よりなる重合体をあげることができる。

好ましい環式オレフィンとしては、たとえば、下記式 I、II、III、IV、V、VI または VII で表される環式オレフィンをあげることができる。好ましい非環式オレフィンとしては、たとえば、下記式 VIII で表される非環式オレフィンをあげることができる。その他のビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -スチレンなどがあげられる。

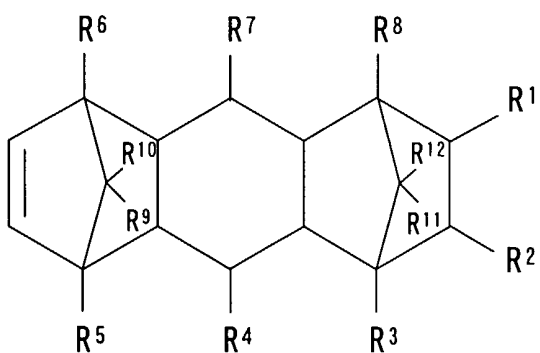




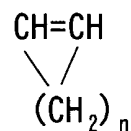
(IV)



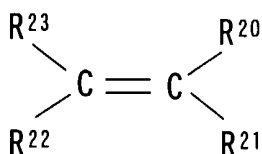
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

式 I ~ VI 中、 $R^1 \sim R^{14}$ は同一または異なっており、それぞれ水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基（たとえば、直鎖または分岐状の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアルキレンアリール基）であり、 $R^1 \sim R^{14}$ の 2 つまたはそれ以上が環を形成していてもよい。式 VII 中、 n は 2 ~ 10 の数である。式 VIII 中、 $R^{20} \sim R^{23}$ は同一または異なっており、それぞれ水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、たとえば直鎖または分岐状の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、

炭素数 6 ~ 18 のアリール基などである。

好ましい環状オレフィン系共重合体 (B-1) および (B-2) としては、たとえば、ノルボルネン基礎構造を有する環式オレフィンと末端二重結合を有する非環式オレフィンとからなる重合体、なかんずくノルボルネンまたはテトラシクロドデセンの構造を有する環式オレフィン (式 I および式 III の化合物) と α -オレフィンとからなる重合体をあげることができる。 α -オレフィンとしては、好ましくは、エチレン、プロピレンをあげることができる。好ましい環状オレフィン系共重合体 (B-1) および (B-2) の具体例としては、たとえば、ノルボルネン/エチレンのコポリマー、ノルボルネン/プロピレンのコポリマー、テトラシクロドデセン/エチレンのコポリマー、およびテトラシクロドデセン/プロピレンのコポリマーをあげることができる。

本発明の目的に適した環状オレフィン系共重合体は、25~200ml/g、好ましくは40~80ml/g、とくに好ましくは40~80ml/gの粘度数(デカリン中135℃で測定)を有する。

環状オレフィン系付加型共重合体として、たとえば、TICONA GmbH (ドイツ国) からの“TOPAS”や、三井化学株式会社からの“APEL”といった市販品を用いることもできる。

環状オレフィンの開環(共)重合体の水添物(A-3)は、たとえば、環状オレフィンを開環(共)重合したのち、生成した重合体が有するオレフィン性不飽和結合部分を水素還元することによって製造することができる。環状オレフィンとしては、たとえば、ビシクロ[2, 2, 1]-2-

ヘプテン、9-メチル-9-カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 17, 10]-3-ドデセンなどのノルボルネン類などをあげることができる。

該開環重合は、たとえば、環状オレフィンを遷移金属化合物または白金族金属化合物と有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物を含む触媒系において、必要に応じて、脂肪族または芳香族の第三級アミンなどの添加剤の存在下に、 $-30\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度、 $0\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の範囲内の圧力で行なわれる。また、該水素還元（水素添加）は、通常の水素化触媒の存在下で行なうことができる。

環状オレフィンの開環重合体の水添物(A-3)としては、たとえば、日本ゼオン株式会社からの“ZEONEX”や“ZEONOR”、JSRからの“ARTON”といった市販品を用いることもできる。

樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、コアシェルエラストマー(A)および（または）コアシェルエラストマー(A')1～40重量%と、非晶性ポリオレフィン(B)99～60重量%とからなる。

非晶性ポリオレフィンの優れた透明性を保持するために、コアシェルエラストマー(A)と非晶性ポリオレフィン(B)との屈折率 n_D の差の絶対値が0.005以下であり、かつ、コアシェルエラストマーのコア部(A-1)と非晶性ポリオレフィン(B)との屈折率 n_D の差の絶対値が0.010以下であることが好ましい。このような樹脂組成物は、優れた耐衝撃性のみならず、良好な透明性を発現する。 n_D 差が前述の範囲を超えると、樹脂組成物の透明性が低

下する傾向がある。

コアシェルエラストマー(A)のnD値から非晶性ポリオレフィン(B)のnD値を引いた値(ΔnD)を、+0.002~-0.004以内、とくに0以下の値に設定することによって、樹脂組成物の外観と透明性のバランスが取りやすくなる。

コアシェルエラストマー(A)は、非晶性ポリオレフィン(B)中で凝集しコロニー(集合体)を形成していてもよいが、3 μm を超える大きさのコロニーが存在しないことが好ましく、2 μm を超える大きさのコロニーが存在しないことがさらに好ましい。3 μm を超えるものが存在すると組成物の耐衝撃性や透明性に問題が生ずる可能性がある。1 μm を超える大きさのコロニーが存在しない場合はとくに透明性に優れ、かつ、シートやフィルム状態において、非常に優れた耐衝撃強度を実現することができる。このような状態は、超薄切片法で観察したTEM(透過型電子顕微鏡)写真により確認することができる。

本発明の樹脂組成物は、マスターバッチとして使用することもできる。

本発明の樹脂組成物は、通常の方法で、コアシェルエラストマーと非晶性ポリオレフィンを押出し機、ミキサ、混練機などで混合することによって得られる。本発明の樹脂組成物は、コアシェルエラストマー(A)と非晶性ポリオレフィン(B)を前記範囲外の割合で混合して調製された樹脂組成物(マスターバッチ)を経由して、製造することもできる。

本発明の樹脂組成物は、周知の方法により、成形加工

することができる。たとえば、バンバリーミキサー、ローラー、単軸押出機、二軸押出機、二軸コニカル押出機、ブラベンダー、射出成形機、ダイレクトブロー成型機、延伸ブロー成型機などを用いることができ、たとえば、プレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、インフレーション成形、真空成形、一軸延伸、二軸延伸などで成形体や板、フィルムなどに加工することができる。

本発明の樹脂組成物は、慣用の範囲内の量で添加剤、たとえば可塑剤、紫外線安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、過酸化物分解剤、帯電防止剤、外滑剤、内滑剤、トナーなどを含有することができる。

本発明の樹脂組成物は、たとえば、ボトル、カップ、医療用材料（たとえばブリスタパック、薬剤包装用フィルム）、押出フィルム（たとえば梱包用のもの）、食品包装用フィルム、射出成形体などに、とくに好適に使用することができる。

以下に本発明の実施例を示す。これらは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の記載において、%および部は特に断らない限り、それぞれ重量%、重量部を表す。

なお、以下の実施例におけるコアシェルエラストマーの製造に使用された共重合ゴム(A-1)(コア成分)は、次のようにして製造した。

コアシェルエラストマーのコア成分(A-1)の製造

(1) 窒素ガス置換したオートクレーブに以下の組成で原料を仕込んで、60℃で20時間、攪拌しながら反応させた。

ブタジエン

76部

スチレン	24部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0.3部
硫酸鉄(I)	0.01部
ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.3部
オレイン酸カリウム	1部
純水	220部

反応後の転化率は99%であり、平均粒径が $0.10\mu\text{m}$ のスチレン・ブタジエンゴム(SBR)ラテックスが得られた。

(2) 前記(1)で得られたSBRゴムラテックスをオートクレーブに仕込んで窒素ガス置換したのち、以下の組成で原料をさらに仕込んで、 60°C で20時間、攪拌しながら反応させた。

(1)で得られたSBRゴムラテックス	20部(固形分)
ブタジエン	60.8部
スチレン	19.2部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0.15部
硫酸鉄(I)・7水和物	0.002部
ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.2部
オレイン酸カリウム	1部
純水	130部

反応開始から、7時間後と14時間後にオレイン酸カリウムを0.5部ずつ加え、10時間後と16時間後にジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.1部とソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部ずつを添加した。

反応後の転化率は98%であり、平均粒径が $0.17\mu\text{m}$ のスチレン・ブタジエンゴムラテックスが得られた。

得られた平均粒径 $0.17\mu\text{m}$ のスチレン・ブタジエンゴムラテックスを以下の実施例においてコア成分(A-1)として用いた。

実施例において、次の環状オレフィン系共重合体を非晶性ポリオレフィン(B)として用いた。

非晶性ポリオレフィン(B)

(1) TOPAS8007 (商品名、TICONA GmbH製)

(2) APEL6509T (商品名、三井化学株式会社製)

589nmにおける屈折率(nD)の実測値は、TOPAS8007が1.531、APEL6509Tが1.538である。

組成物の物性の測定、評価は下記の方法で行なった。

樹脂組成物の物性の測定および評価

所定量の原料をドライブレンドしたのち、該混合物を二軸押し出し機(日本製鋼製 TEX-30HSS)により220℃にて熔融混練し、ペレット化した。さらに該ペレットを、ノズル温度250℃で射出成形(FANUC製射出成形機FAS-75Dと所定の金型を用いた)またはプレス成形(成形温度220℃)して試験片を作成した。

(1)アイゾット衝撃強度(V-ノッチ付)

JIS-K7110に従って評価した。試験片の幅は1.0cm、厚さは6mmで、射出成形により作成した。

(2)透明性(全光線透過率およびヘイズ)

熱プレス成形で作成した1mm厚の平板を使用し、JIS-7105に従い、温度23℃で、日本電色(株)製NDH-Σ80を用いて、全光線透過率(Tt%)およびヘイズ(曇価)を測定した。

実施例 1

原料をガラス容器に下記の組成になるように仕込んで、

70℃にて攪拌した。

純水	30部
スチレン・ブタジエンゴムラテックス(A-1)	65部(固形分)
クメンヒドロパーオキシド	0.15部
硫酸鉄(I)	0.002部

窒素ガス置換を行ない、該混合物に下記のモノマー混合物を70℃で2時間かけて連続添加してグラフト重合を行ない、シェル層を形成させた。

ブチルメタクリレート	19.4部
メチルメタクリレート	1.3部
スチレン	14.3部

添加終了後、クメンヒドロパーオキシド0.2部を加えて、さらに2時間反応させてコアシェルエラストマーのラテックスを得た。反応後の転化率は99%で、ラテックスの平均粒径は0.19 μ mであった。

このラテックスに、2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾールとジラウリルチオジプロピオネートを各1部ずつ加えて充分攪拌し、ついで1%塩化カルシウム水溶液を加えてラテックスを凝固し、脱水、乾燥を行なってコアシェルエラストマーの粉末を得た。

得られたコアシェルエラストマー粉末を表1に示す処方にしたがって非晶性ポリオレフィンとドライブレンドし、得られた混合物を二軸押し出し機(日本製鋼製 TEX-30HSS)により220℃にて溶融混練し、ペレット化して樹脂組成物を得た。

樹脂組成物の物性の測定結果を表1に示す。

実施例2-1および2-2

原料をガラス容器に下記の組成になるように仕込んで、

70℃にて攪拌した。

純水	30部
スチレン・ブタジエンゴムラテックス(A-1)	70部(固形分)
クメンヒドロパーオキシド	0.15部
硫酸鉄(I)	0.002部

窒素ガス置換を行ない、該混合物に下記のモノマー混合物を2時間かけて連続添加してグラフト重合を行ない、シェル層を形成させた。

ブチルメタクリレート	10部
メチルメタクリレート	3部
スチレン	17部

添加終了後、クメンヒドロパーオキシド0.2部を加えて、さらに2時間反応させてコアシェルエラストマーのラテックスを得た。重合転化率は99%で、ラテックスの平均粒径0.19 μ mであった。

このラテックスに、2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾールとジラウリルチオジプロピオネートを各1部ずつ加えて充分攪拌し、1%塩化カルシウム水溶液を加えて凝固したのち、脱水、乾燥を行なってコアシェルエラストマーの粉末を得た。

得られたコアシェルエラストマー粉末を表1に示す処方にしたがって非晶性ポリオレフィンと混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。樹脂組成物の物性の測定結果を表1に示す。

実施例3

原料をガラス容器に下記の組成になるように仕込んで、70℃にて攪拌した。

純水	30部
----	-----

スチレン・ブタジエンゴムラテックス(A-1)	70部(固形分)
クメンヒドロパーオキシド	0.15部
硫酸鉄(I)	0.002部
ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.05部

窒素ガス置換を行ないつつ、該混合物に下記の第1グラフト成分を1時間かけて連続添加してグラフト重合を行なった。

ブチルメタクリレート	7.6部
メチルメタクリレート	3部
スチレン	14.4部

添加終了後、クメンヒドロパーオキシド0.1部を加えて、さらに2時間反応させて第1シェル層を形成した。反応後の転化率は99%であった。

さらにこのラテックスに、第2グラフト成分としてスチレン5部を0.3時間かけて連続添加してグラフト重合を行なった。添加終了後、クメンヒドロパーオキシド0.2部を加えて、さらに2時間反応させて第2シェル層を形成した。反応後の転化率は98%で、ラテックスの平均粒径は0.22 μ mであった。

このようにして得たラテックスを実施例1と同様に処理してコアシェルエラストマーの粉末を得た。得られたコアシェルエラストマー粉末を表1に示す処方にしたがって非晶性ポリオレフィンと混合し、実施例1と同様に樹脂組成物を得た。樹脂組成物の物性の測定結果を表1に示す。

実施例4

原料をガラス容器に下記の組成になるように仕込んで、70℃にて攪拌した。

純水	40部
スチレン・ブタジエンゴムラテックス(A-1)	73部(固形分)
クメンヒドロパーオキシサイド	0.15部
硫酸鉄(I)	0.002部
ソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.05部

窒素ガス置換を行ないつつ、該混合物に下記の第1グラフト成分を1時間かけて連続添加してグラフト重合を行なった。

ブチルメタクリレート	3部
メチルメタクリレート	6部
スチレン	11部

添加終了後、クメンヒドロパーオキシサイド0.1部を加えて、さらに2時間反応させて第1シェル層を形成した。反応後の転化率は99%であった。

さらにこのラテックスに、第2グラフト成分としてスチレン7部を0.4時間かけて連続添加してグラフト重合を行なった。添加終了後、クメンヒドロパーオキシサイド0.2部を加えて、さらに2時間反応させて第2シェル層を形成した。反応後の転化率は98%で、ラテックスの平均粒径は0.22 μ mであった。

このようにして得たラテックスを実施例1と同様に処理してコアシェルエラストマーの粉末を得た。得られたコアシェルエラストマー粉末を表1に示す処方にしたがって非晶性ポリオレフィンと混合し、実施例1と同様に樹脂組成物を得た。樹脂組成物の物性の測定結果を表1に示す。

実施例5

第1グラフト成分および第2グラフト成分を下記のご

とく変更した以外は、実施例 3 と同様にして樹脂組成物を得た。結果を表 1 に示す。

第 1 グラフト成分

ブチルメタクリレート	9.5部
メチルメタクリレート	2部
スチレン	8.5部
ジアリルフタレート	0.12部 (0.6%)

第 2 グラフト成分

ブチルメタクリレート	1部
スチレン	9部

比較例 1

第 1 グラフト成分を下記のごとく変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。結果を表 1 に示す。

第 1 グラフト成分

メチルメタクリレート	13部
スチレン	17部

比較例 2

第 1 グラフト成分および第 2 グラフト成分を下記のごとく変更した以外は実施例 3 と同様にして樹脂組成物を得た。結果を表 1 に示す。

第 1 グラフト成分

ブチルアクリレート	2部
メチルメタクリレート	10部
スチレン	8部

第 2 グラフト成分

スチレン	10部
------	-----

比較例 3

第 1 グラフト成分および第 2 グラフト成分を下記のご

とく変更した以外は実施例 3 と同様にして樹脂組成物を得た。結果を表 1 に示す。

第 1 グラフト成分

ブチルメタクリレート	1 部
メチルメタクリレート	10 部
スチレン	11 部

第 2 グラフト成分

スチレン	8 部
------	-----

比較例 4 ~ 5

コアシェルエラストマーを加えずに、非晶性ポリオレフィン(B)のみで耐衝撃性と透明性を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例 番号	コアシェルエラストマー (A)				架橋剤 部	第2グラフト成分:部 モノマー組成:%	非晶性ポリオ レフィン(B)	(A)/(B) %	アイゾット 衝撃強度 V-ノッチ付 kg·cm/cm	透明性 Hz
	コア成分 (A-1) 部	グラフト成分		モノマー組成:%						
		第1グラフト成分:部 モノマー組成:%	モノマー組成:%							
1	65	BMA:MMA:St=55.4:3.7:40.9 BMA:MMA=93.7:6.2 ³⁵	—	—	—	TOPAS8007	20/80	40	5	
2-1	70	BMA:MMA:St=33.3:10:56.7 BMA:MMA=72:28 ³⁰	—	—	—	APEL6509T	20/80	49	7	
2-2	70	BMA:MMA:St=33.3:10:56.7 BMA:MMA=72:28 ³⁰	—	—	—	APEL6509T	10/90	19	5	
3	70	BMA:MMA:St=30.4:12:57.6 BMA:MMA=62:38 ²⁵	—	—	5 St=100	APEL6509T	20/80	45	6	
4	73	BMA:MMA:St=15:30:55 BMA:MMA=33:67 ²⁰	—	—	7 St=100	APEL6509T	20/80	48	7	
5	70	BMA:MMA:St=47.5:10:42.5 BMA:MMA=83:17 ²⁰	DAP 0.12	10 BMA:St=10:90	10 BMA:St=10:90	APEL6509T	20/80	39	7	
比較例 1	70	MMA:St=43.3:56.7 MMA=100 ³⁰	—	—	—	APEL6509T	20/80	4	6	
比較例 2	70	BA:MMA:St=10:50:40 BA:MMA=10:90 ²⁰	—	10 St=100	10 St=100	APEL6509T	20/80	5	5	
比較例 3	70	BMA:MMA:St=4.5:45.5:50 BMA:MMA=5:95 ²²	—	8 St=100	8 St=100	APEL6509T	20/80	5	6	
比較例 4	—	—	—	—	—	APEL6509T	0/100	3	2	
比較例 5	—	—	—	—	—	TOPAS8007	0/100	3	2	

表 1 において、BMAはブチルメタクリレート、BAはブチルアクリレート、MMAはメチルメタクリレート、Stはスチレン、DAPはジアリルフタレートを示す。

表 1 において、比較例 4 および比較例 5 は非晶性ポリオレフィンのみのも物性を示している。非晶性ポリオレフィンには透明性に優れるものの、アイゾット衝撃強度は低い。表 1 に示される結果から、実施例 1 ~ 5 の本発明の非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物は、非晶性ポリオレフィンの透明性損失を低く押さえつつ、耐衝撃性が改善されていることがわかる。

これに対し、比較例 1 の樹脂組成物は、コアシェルエラストマーのグラフト成分がメチルメタクリレートとスチレンからなり、グラフト成分に必須成分であるアルキル基の炭素数が 3 ~ 8 のアルキル（メタ）アクリレートを含まないため、十分なアイゾット衝撃強度を有していない。

比較例 2 および比較例 3 の樹脂組成物は、コアシェルエラストマーのグラフト成分がブチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびスチレンからなり、グラフト成分にブチルアクリレートを含むが、メチルメタクリレートに対する使用割合が小さいため、十分なアイゾット衝撃強度を有していない。

産業上の利用可能性

本発明の非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物は、入手容易な原料から一般的な重合方法で製造することのできる耐衝撃性改良剤を含有しており、それによって非晶性ポリオレフィンが有する優れた透明性を損なうことなく著しく改良された耐衝撃性を有しているため、ボトルやカップなどの容器、包装用フィルムなど種々の用途に有用である。

請求の範囲

1. コアシェルエラストマー(A) 1～40重量%および非晶性ポリオレフィン(B) 99～60重量%とからなる樹脂組成物であって、
コアシェルエラストマー(A)が、共役ジエンモノマー50重量%以上およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50重量%以下との共重合ゴム(A-1)の存在下に、グラフト成分(A-2)をグラフト重合してなるコアシェルエラストマーであり、
グラフト成分(A-2)が、アルキル基の炭素数が3～8の直鎖および／または分岐状アルキル(メタ)アクリレート(M1)と、アルキル基の炭素数が2以下のアルキル(メタ)アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー(M2)とのモノマー混合物99～1重量%と、1種以上の芳香族ビニルモノマー1～99重量%との混合物であり、
M1とM2との混合割合が重量比でM1/M2=99/1～30/70である非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物。
2. 共重合ゴム(A-1)が、共役ジエンモノマーおよびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマーとの共重合体の存在下に、共役ジエンモノマー50～100重量%およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50～0重量%とからなるモノマー成分をラジカル重合することによって得られる平均粒径が0.05～0.30 μ mの多層構造を有する共重合ゴムである請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。
3. 非晶性ポリオレフィン(B)が、 α -オレフィンと環状

オレフィンからなる環状オレフィン系付加型共重合体 (B-1)、エチレンと環状オレフィンと α -オレフィンとからなる環状オレフィン系付加型共重合体 (B-2) および環状オレフィンの開環単独または共重合体の水添物 (B-3) からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

4. 共重合ゴム (A-1) が、スチレン-ブタジエンゴムおよびスチレン-ブタジエン-イソプレンゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

5. コアシェルエラストマー (A) 1 ~ 40 重量% および非晶性ポリオレフィン (B) 99 ~ 60 重量% とからなる樹脂組成物であって、

コアシェルエラストマー (A) が、共役ジエンモノマー 50 重量% 以上およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー 50 重量% 以下との共重合ゴム (A-1) の存在下に、グラフト成分 (A-2) およびグラフト成分 (A-2') のいずれか一方をグラフト重合したのちに他方をグラフト重合してなる多層構造のコアシェルエラストマー (A') であり、

グラフト成分 (A-2) が、アルキル基の炭素数が 3 ~ 8 の直鎖および/または分岐状アルキル (メタ) アクリレート (M1) と、アルキル基の炭素数が 2 以下のアルキル (メタ) アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー (M2) との M1 / M2 重量比が 99 / 1 ~ 30 / 70 であるモノマー混合物 99 ~ 1 重量% と、1種以上の芳香族ビニルモノマー 1 ~ 99 重量% との混合物であり、

グラフト成分(A-2')が、アルキル基の炭素数が3～8の直鎖および/または分岐状アルキル(メタ)アクリレート(M1)0～100重量%、アルキル基の炭素数が2以下であるアルキル(メタ)アクリレートおよびビニルシアン系モノマーからなる群より選ばれた1種以上のモノマー(M2)0～50重量%および芳香族ビニルモノマー50～100重量%の混合物である非晶性ポリオレフィン系樹脂組成物。

6. 共重合ゴム(A-1)が、共役ジエンモノマーおよびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマーとの共重合体の存在下に、共役ジエンモノマー50～100重量%およびこれと共重合し得る1種以上のビニルモノマー50～0重量%とからなるモノマー成分をラジカル重合することによって得られる平均粒径が0.05～0.30 μ mの多層構造を有する共重合ゴムである請求の範囲第5項記載の樹脂組成物。
7. 非晶性ポリオレフィン(B)が、 α -オレフィンと環状オレフィンからなる環状オレフィン系付加型共重合体(B-1)、エチレンと環状オレフィンと α -オレフィンとからなる環状オレフィン系付加型共重合体(B-2)および環状オレフィンの開環単独または共重合体の水添物(B-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第5項記載の樹脂組成物。
8. 共重合ゴム(A-1)が、スチレン-ブタジエンゴムおよびスチレン-ブタジエン-イソプレングムからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第5項記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L23/00 // (C08L23/00, C08L51:00)

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)

Int.Cl.⁷ C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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, 5-339433, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), entire description & JP, 5-339434, A & EP, 575809, A2 & JP, 6-73192, A & JP, 6-299006, A & CA, 2097941, A1 & SG, 42325, A & US, 5733975, A1 & KR, 253955, B	1, 2
X	EP, 671433, A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 13 September, 1995 (13.09.95), entire description & JP, 7-292179, A & JP, 7-300540, A & CA, 2144241, A1 & CN, 1111658, A & US, 5574100, A1	3-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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
09 July, 2001 (09.07.01)Date of mailing of the international search report
17 July, 2001 (17.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08L23/00 //(C08L23/00, C08L51:00)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08L23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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 請求の範囲の番号
X	JP 5-339433 A(鐘淵化学工業株式会社)21. 12月. 1993(21. 12. 93), 全明細書 & JP 5-339434 A & EP 575809 A2 & JP 6-73192 A & JP 6-299006 A & CA 2097941 A1 & SG 42325 A & US 5733975 A1 & KR 253955 B	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行人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日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 07. 01
 国際調査報告の発送日 17. 07. 01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 三谷 祥子

4 J 9362
 電話番号 03-3581-1101 内線 6832

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 671433 A1(MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)13. 9月. 1995(13. 09. 95), 全明細書 & JP 7-292179 A & JP 7-300540 A & CA 2144241 A1 & CN 1111658 A & US 5574100 A1	3-8