

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6426829号
(P6426829)

(45) 発行日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日(2018.11.2)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10	
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08	
CO8J 3/24	(2006.01)	CO8J 3/24	CES
CO8F 210/02	(2006.01)	CO8F 210/02	

請求項の数 15 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2017-508283 (P2017-508283)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成28年3月17日 (2016.3.17)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/058468	(72) 発明者	栗田 隼人 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(87) 国際公開番号	W02016/152710	(72) 発明者	若菜 瑞貴 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(87) 国際公開日	平成28年9月29日 (2016.9.29)	(72) 発明者	近藤 隆博 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成29年9月7日 (2017.9.7)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-57726 (P2015-57726)		
(32) 優先日	平成27年3月20日 (2015.3.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-57727 (P2015-57727)		
(32) 優先日	平成27年3月20日 (2015.3.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶性オレフィン系重合体(A)と、

下記要件(1)と(2)を満たすエチレン・ α -オレフィン(炭素数4~20)・非共役ポリエン共重合体(B)とを含む、熱可塑性エラストマー組成物。

(1) 下記式(i)で表されるB値が1.20以上である。

$$B \text{ 値} = ([E X] + 2 [Y]) / \{ 2 \times [E] \times ([X] + [Y]) \} \cdots (i)$$

ここで[E]、[X]および[Y]は、それぞれ、エチレン由来の構造単位、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構造単位、非共役ポリエン由来の構造単位のモル分率を示し、[EX]はエチレン由来の構造単位・炭素数4~20の α -オレフィン由来の構造単位のダイアッド連鎖分率を示す。

(2) 共重合体(B)の、エチレンに由来する構造単位と α -オレフィン(炭素数4~20)に由来する構造単位とのモル比が、40/60~90/10である。

【請求項2】

前記共重合体(B)がさらに以下の要件(3)および(4)の少なくとも1つを満たす、請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

(3) 前記共重合体(B)のムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ (125)が5~100である。

(4) エチレンに由来する構造単位、 α -オレフィン(炭素数4~20)に由来する構造単位および非共役ポリエンに由来する構造単位の合計100モル%に対する、非共役ポリエンに由来する構造単位の含有量が、0.1~6.0モル%である。

【請求項 3】

前記共重合体 (B) の α -オレフィンが 1-ブテンである、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

前記重合体 (A) と、

前記共重合体 (B) と、過氧化物系架橋剤 (D) とを動的架橋して得られる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

過氧化物系架橋剤 (D) が有機過氧化物である、請求項 4 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10

【請求項 6】

前記重合体 (A) がプロピレン系 (共) 重合体である、請求項 4 または 5 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 7】

前記重合体 (A) と前記共重合体 (B) とを、(A) / (B) = 90 / 10 ~ 10 / 90 の重量比で含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 8】

前記重合体 (A) 30 ~ 70 重量部と、

前記共重合体 (B) 1 ~ 30 重量部と、

エチレン・ α -オレフィン (炭素数 3 以上) 共重合体 (C) 1 ~ 60 重量部 (ただし、該重合体 (A)、該共重合体 (B) および該共重合体 (C) の合計を 100 重量部とする) とを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20

【請求項 9】

架橋剤の非存在下で動的熱処理されることにより得られる、請求項 8 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 10】

前記重合体 (A) がプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのブロック共重合体である、請求項 8 または 9 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 11】

前記共重合体 (C) の 190 で測定したメルトフローレート (ASTM D 1238、2.16 kg 荷重) が 0.01 ~ 50 (g / 10 分) である、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

30

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物から得られる、成形体。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いて得られる、自動車部品。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を用いて得られる、自動車用エアバッグカバー。

40

【請求項 15】

結晶性オレフィン系重合体 (A) と、下記式 (i) で表される B 値が 1.20 以上であるエチレン・ α -オレフィン (炭素数 4 ~ 20) ・非共役ポリエン共重合体 (B) と、過氧化物系架橋剤 (D) とを動的架橋することを特徴とする、熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

$$B \text{ 値} = ([E X] + 2 [Y]) / \{ 2 \times [E] \times ([X] + [Y]) \} \cdots (i)$$

(ここで [E]、[X] および [Y] は、それぞれ、エチレン由来の構造単位のマール分率、炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィン由来の構造単位のマール分率、非共役ポリエン由来の

50

構造単位のリモル分率を示し、[E X]はエチレン由来の構造単位 - 炭素数 4 ~ 2 0 の - オレフィン由来の構造単位のリダイアッド連鎖分率を示す。)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は低温耐衝撃性に優れる成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物に関する。詳しくは、低温耐衝撃性および機械物性に優れる成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物、低温耐衝撃性および低温破断伸びに優れる成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物、およびこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易なことから、省エネルギー、省資源タイプの熱可塑性エラストマーとして、特に加硫ゴムの代替として自動車部品、工業機械部品、電子・電気機器部品、建材等に広く使用されている。

【0003】

しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べて、引張強度、破断伸び、圧縮永久歪が劣るといふ欠点があり、その改良が強く求められていた。

【0004】

これらの特性を改良したオレフィン系熱可塑性エラストマーとして、特許文献1には、結晶性ポリオレフィン樹脂とエチレン・プロピレン・非共役ポリエチン共重合体ゴムとを特定の条件下で動的架橋することで得られる熱可塑性エラストマーが提案されている。

20

【0005】

また、用途によっては(例えば自動車部品用途)、あえて架橋することなく、動的熱処理(動的混練)のみ行うことにより得られる熱可塑性エラストマーが用いられることがある(特許文献2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平09-012797号公報

【特許文献2】特開2002-146105号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1に記載の動的架橋された熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムと比較すると低温耐衝撃性に劣っているため問題であった。また、該熱可塑性エラストマーの引張物性などの機械物性改良も求められていた。

【0008】

また、特許文献2の動的架橋をしないオレフィン系熱可塑性エラストマーでは、加硫ゴムと比較すると低温耐衝撃性に劣っているため問題であった。低温での破断伸びにも問題がある場合があった。

40

【0009】

本発明は、低温耐衝撃性に優れる成形体となり得る熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0010】

本発明は、低温耐衝撃性に優れ、引張強度および引張伸びなどの機械物性に優れる成形体となり得る熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0011】

本発明は、低温での耐衝撃性および破断伸びに優れる成形体となり得る熱可塑性エラストマー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】

50

【 0 0 1 2 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。

【 0 0 1 3 】

その結果、結晶性オレフィン系重合体と、特定のエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエチレン共重合体とを含む熱可塑性エラストマー組成物が、特に低温耐衝撃性に優れる成形体となり得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 4 】

結晶性オレフィン系重合体と、特定のエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエチレン共重合体と、過酸化物系架橋剤とを動的架橋することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物が、低温耐衝撃性と、引張物性などの機械物性に優れる成形体となり得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 1 5 】

結晶性オレフィン系重合体と、特定のエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエチレン共重合体と、エチレン・ - オレフィン共重合体とを特定の割合で含有する熱可塑性エラストマー組成物が、低温耐衝撃性と、破断伸びに優れる成形体となり得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物（本発明では、組成物（I）とも称す）は、結晶性オレフィン系重合体（A）と、下記要件（1）と（2）を満たすエチレン・ - オレフィン（炭素数4～20）・非共役ポリエチレン共重合体（B）とを含むことを特徴とする。

20

【 0 0 1 7 】

（1）下記式（i）で表されるB値が1.20以上である。

【 0 0 1 8 】

$$B \text{ 値} = ([E X] + 2 [Y]) / \{ 2 \times [E] \times ([X] + [Y]) \} \cdots (i)$$

ここで[E]、[X]および[Y]は、それぞれ、エチレン由来の構造単位のマール分率、炭素数4～20の - オレフィン由来の構造単位のマール分率、非共役ポリエチレン由来の構造単位のマール分率を示し、[EX]はエチレン由来の構造単位 - 炭素数4～20の - オレフィン由来の構造単位のダイアッド連鎖分率を示す。

【 0 0 1 9 】

（2）共重合体（B）の、エチレンに由来する構造単位と - オレフィン（炭素数4～20）に由来する構造単位とのマール比が、40/60～90/10である。

30

【 0 0 2 0 】

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物（本発明では、組成物（II）とも称す）は、前記重合体（A）、前記共重合体（B）、および過酸化物系架橋剤（D）を動的架橋して得られることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

前記架橋剤（D）は有機過酸化物であることが好ましい。組成物（II）において、前記重合体（A）はプロピレン系（共）重合体であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

前記組成物（I）および（II）において、前記重合体（A）と前記共重合体（B）とを、（A）/（B）=90/10～10/90の重量比で含有することが好ましい。

40

【 0 0 2 3 】

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物（本発明では、組成物（III）とも称す）は、前記重合体（A）30～70重量部と、前記共重合体（B）1～30重量部と、エチレン・ - オレフィン（炭素数3以上）共重合体（C）1～60重量部（ただし、該重合体（A）、該共重合体（B）および該共重合体（C）の合計を100重量部とする）とを含むことを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

前記組成物（III）は、架橋剤の非存在下で動的に熱処理して得られるものであること

50

が好ましい。

【0025】

前記組成物(III)において、前記重合体(A)は、プロピレンとプロピレン以外の
-オレフィンとのブロック共重合体であることが好ましい。前記共重合体(C)の190
で測定したメルトフローレート(ASTM D1238、2.16kg荷重)は0.0
1~50(g/10分)であることが好ましい。

【0026】

前記熱可塑性エラストマー組成物(II)の製造方法は、結晶性オレフィン系重合体(A)
)と、上記式(i)で表されるB値が1.20以上であるエチレン・
-オレフィン(炭素数4~20)・非共役ポリエン共重合体(B)と、過酸化物系架橋剤(D)とを動的架
橋することを特徴とする。

10

【0027】

前記共重合体(B)がさらに以下の要件(3)および(4)の少なくとも1つを満たす
ことが好ましい。

【0028】

(3)前記共重合体(B)のムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$ (125)が5~100である。

【0029】

(4)エチレンに由来する構造単位、
-オレフィン(炭素数4~20)に由来する構
造単位および非共役ポリエンに由来する構造単位の合計100モル%に対する、非共役ポ
リエンに由来する構造単位の含有量が、0.1~6.0モル%である。

20

【0030】

前記共重合体(B)の
-オレフィンが1-ブテンであることが好ましい。

【0031】

前記熱可塑性エラストマー組成物(I)から、低温耐衝撃性に優れた成形体を得られ、
自動車用エアバッグカバーなどの自動車部品を好適に得ることができる。

【0032】

前記熱可塑性エラストマー組成物(II)から、低温耐衝撃性に優れ、引張強度および引
張伸度などの機械物性に優れた成形体を得られ、自動車用エアバッグカバーなどの自動車
部品を好適に得ることができる。

【0033】

前記熱可塑性エラストマー組成物(III)からは、低温での耐衝撃性および破断伸びに
優れた成形体を得られる。前記熱可塑性エラストマーは、特に、低温での耐衝撃性および
破断伸びを向上させることができるという観点から、自動車の内装または外装に用いられ
る自動車部品、例えば、自動車内装部品としては、自動車内装表皮材、自動車用エアバッ
グカバーが、自動車外装部品としては、マッドガードやスポイラーリップ、フェンダーラ
イナーが好適に得られる。

30

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、低温耐衝撃性に優れた成形体となり得る熱可塑性エラストマー組成物
が得られる。

40

【0035】

本発明によれば、低温耐衝撃性に優れ、引張強度および引張伸度などの機械物性に優れ
る成形体となり得る熱可塑性エラストマー組成物を得られる。

【0036】

本発明によれば、低温での耐衝撃性および破断伸びに優れた成形体となり得る熱可塑性
エラストマー組成物を得られる。

【発明を実施するための形態】

【0037】

<熱可塑性エラストマー組成物>

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物(I)は、結晶性オレフィン系重合体(A)

50

と、特定のエチレン・ α -オレフィン（炭素数4～20）・非共役ポリエン共重合体（B））とを含む。

【0038】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物（II）は、結晶性オレフィン系重合体（A）、特定のエチレン・ α -オレフィン（炭素数4～20）・非共役ポリエン共重合体（B）、および過氧化物系架橋剤（D）を動的架橋することによって得られる。該組成物（II）は、少なくとも重合体（A）と共重合体（B）が動的架橋されてなる。

【0039】

このような重合体（A）と共重合体（B）とを架橋剤（D）により動的架橋することにより初めて、低温耐衝撃性、機械物性がともに優れた組成物（II）が得られる。

10

【0040】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物（III）は、結晶性オレフィン系重合体（A）、特定のエチレン・ α -オレフィン（炭素数4～20）・非共役ポリエン共重合体（B）、およびエチレン・ α -オレフィン（炭素数3以上）共重合体（C）を特定の割合で含む。

【0041】

<結晶性オレフィン系重合体（A）>

結晶性オレフィン系重合体（A）（本発明においては、重合体（A）とも称す）は、オレフィンから得られる結晶性の重合体であれば特に制限されないが、1種以上のモノオレフィンを、高压法または低压法の何れかにより重合して得られる結晶性の高分子量固体生成物からなる重合体であることが好ましい。このような重合体としては、アイソタクチックモノオレフィン重合体、シンジオタクチックモノオレフィン重合体等が挙げられる。

20

【0042】

重合体（A）は、従来公知の方法で合成して得てもよく、市販品を用いてもよい。

【0043】

重合体（A）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0044】

重合体（A）の原料となるモノオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。これらのオレフィンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

30

【0045】

重合体（A）の中でも、成形性、耐熱性の点からは、プロピレンを主とするモノオレフィンから得られるプロピレン単独重合体またはプロピレン共重合体であるプロピレン系（共）重合体が好ましい。なお、プロピレン共重合体の場合、プロピレン由来の構造単位の含有量は好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上であり、プロピレン以外の単量体由来の構造単位となるモノオレフィンとしては、好ましくはプロピレン以外の上記モノオレフィン、より好ましくはエチレン、ブテンである。

【0046】

重合様式はランダム型でもブロック型でも、結晶性の樹脂状物が得られればどのような重合様式を採用しても差支えない。

40

【0047】

重合体（A）は、MFR（ASTM D1238-65T、230、2.16kg荷重）が、通常0.01～150（g/10分）、好ましくは0.05～100g/10分、より好ましくは0.05～50g/10分である。

【0048】

組成物（III）において、重合体（A）としてプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を用いられる場合、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよいが、低温での耐衝撃性の点からは、ブロック共重合体が好ましい。この場合、重合体（A）は、MFR（ASTM D1238-65T、230、2.

50

16 kg 荷重)が、通常0.01~150 (g/10分)、好ましくは0.05~100 g/10分である。

【0049】

重合体(A)は、示差走査熱量分析(DSC)で得られる融点(Tm)が、通常100以上、好ましくは105以上である。示差走査熱量測定は、たとえば次のようにして行われる。試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、(株)パーキンエルマー社製DSC Pyris 1またはDSC 7を用い、30 から200 までを320 /minで昇温し、200 で5分間保持したのち、200 から30 までを10 /minで降温し、30 でさらに5分間保持し、次いで10 /minで昇温する際の吸熱曲線より融点を求める。なお、DSC測定時に、複数のピークが検出される場合は、最も高温側で検出されるピーク温度を融点(Tm)と定義する。

10

【0050】

重合体(A)は、熱可塑性エラストマー組成物の流動性および耐熱性を向上させる役割を果たす。該組成物には、特定量の重合体(A)が含まれることが好ましい。

【0051】

<エチレン・ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B)>

本発明で用いるエチレン・ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B)(本発明においては、共重合体(B)とも称す)は、エチレンに由来する構造単位、少なくとも1種の炭素数4~20の -オレフィンに由来する構造単位、および少なくとも一種の非共役ポリエンに由来する構造単位を含み、

20

(1)下記式(i)で表されるB値が1.20以上であり、

$$B \text{ 値} = ([E X] + 2 [Y]) / \{ 2 \times [E] \times ([X] + [Y]) \} \cdots (i)$$

(ここで[E]、[X]および[Y]は、それぞれ、エチレン由来の構造単位のモル分率、炭素数4~20の -オレフィン由来の構造単位のモル分率、非共役ポリエン由来の構造単位のモル分率を示し、[EX]はエチレン由来の構造単位 - 炭素数4~20の -オレフィン由来の構造単位のダイアッド連鎖分率を示す)、

(2)共重合体(B)の、エチレンに由来する構造単位と -オレフィン(炭素数4~20)に由来する構造単位とのモル比が、40/60~90/10である。

【0052】

炭素数4~20の -オレフィンとしては、1-ブテン(炭素数4)、1-ノネン(炭素数9)、1-デセン(炭素数10)、1-ノナデセン(炭素数19)、1-エイコセン(炭素数20)等の側鎖の無い直鎖状の -オレフィン；側鎖を有する4-メチル-1-ペンテン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン等の側鎖を有する -オレフィンなどが挙げられる。これら -オレフィンは1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中では、炭素数4~10の -オレフィンが好ましく、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンがより好ましく、1-ブテンが、低温耐衝撃性、引張強度および引張伸度などの機械物性に優れに優れ、特に、低温での耐衝撃性および破断伸びを向上させることができるため、さらに好ましい。なお、 -オレフィンがプロピレンであるエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体は、低温でのゴム弾性が不十分であるので、用途が限定される。

30

40

【0053】

非共役ポリエンとしては、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-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；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-2-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-ノルボルネン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,5-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、4-

50

エチリデン - 8 - メチル - 1 , 7 - ノナジエン等のトリエンなどが挙げられる。これら非共役ポリエンは、1種単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、1, 4 - ヘキサジエンなどの環状非共役ジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネンおよび5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの混合物が好ましく、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネンがより好ましい。

【0054】

共重合体(B)としては、エチレン・1 - ブテン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - ペンテン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - ヘプテン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - オクテン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - ノネン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - デセン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン・1, 4 - ヘキサジエン共重合体、エチレン・1 - ブテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ペンテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ヘプテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ノネン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - デセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ブテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ペンテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ヘプテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ノネン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - デセン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン・1 - ブテン・1 - オクテン・5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン・5 - ビニル - 2 - ノルボルネン共重合体などが挙げられる。

【0055】

共重合体(B)は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせ用いてもよい。

【0056】

共重合体(B)は、(1)上記式(i)で表されるB値が1.20以上、好ましくは1.20~1.80、特に好ましくは1.22~1.40の範囲にある。

【0057】

B値が1.20未満の共重合体(B)は、低温での圧縮永久ひずみが大きくなり、低温でのゴム弾性と常温での引張強度とのバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られないおそれがある。B値が1.8より大きくなると、モノマーの交互性が高すぎ、共重合体(B)の結晶性が低下して常温での機械物性が低下するおそれがある。

【0058】

なお、B値は、共重合体(B)中における共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示す指標であり、上記式(i)中の[E]、[X]、[Y]、[EX]は、¹³C - NMRスペクトルを測定し、J. C. Randall [Macromolecules, 15, 353 (1982)]、J. Ray [Macromolecules, 10, 773 (1977)]らの報告に基づいて求めることができる。

【0059】

共重合体(B)は、(2)エチレンに由来する構造単位[A]と、 α -オレフィンに由来する構造単位[B]とのモル比〔[A]/[B]〕が、40/60~90/10の範囲にある。モル比[A]/[B]の下限としては、好ましくは45/55、より好ましくは

50 / 50、特に好ましくは55 / 45である。また、モル比 [A] / [B] の上限としては、好ましくは80 / 20、より好ましくは75 / 25、さらに好ましくは70 / 30、特に好ましくは65 / 35である。

【0060】

エチレンに由来する構造単位 [A] と、 α -オレフィンに由来する構造単位 [B] とのモル比が上記範囲にあると、低温でのゴム弾性と常温での引張強度とのバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0061】

本発明では、組成物 (III) に、特定量の共重合体 (B) が含まれることにより、低温での耐衝撃性および破断伸びが向上するため、好ましい。

10

【0062】

共重合体 (B) は、以下の要件 (3) および (4) の少なくとも1つを満たすことが望ましい。

【0063】

共重合体 (B) は、(3) JIS K6300 (1994) に準じて測定して得られた、125 におけるムーニー粘度 $ML_{(1+4)}(125)$ が、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは5 ~ 100、より好ましくは20 ~ 95、さらに好ましくは50 ~ 90の範囲にある。

【0064】

ムーニー粘度が上記範囲にあると、良好な後処理性 (リボンハンドリング性) を示すと共に優れたゴム物性を有する傾向にある。

20

【0065】

共重合体 (B) は、(4) 非共役ポリエンに由来する構造単位 [C] の含有量が、[A]、[B] および [C] の構造単位の合計を100モル%に対して、好ましくは0.1 ~ 6.0モル%の範囲である。[C] に由来する構造単位の含有量の下限としては、好ましくは0.5モル%である。[C] に由来する構造単位の含有量の上限としては、好ましくは4.0モル%、より好ましくは3.5モル%、さらに好ましくは3.0モル%である。非共役ポリエンに由来する構造単位 [C] の含有量が上記範囲にあると、十分な架橋性、低温での耐衝撃性および破断伸びを有するエチレン系共重合体 that 得られる傾向にある。

【0066】

共重合体 (B) は、例えば、以下の製造方法により得ることができる。

30

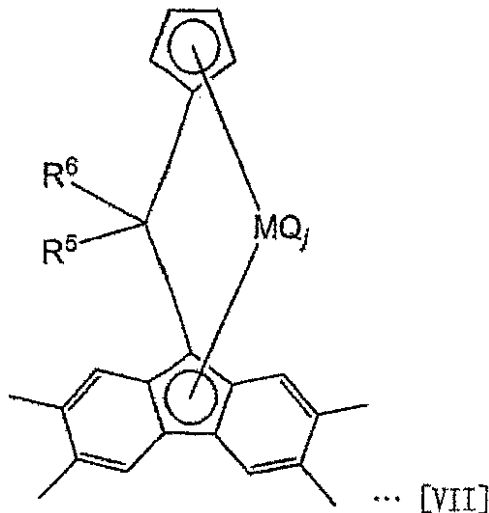
【0067】

具体的には、(a-3) 下記一般式 [VII] で表される遷移金属化合物 (以下の説明では、「架橋メタロセン化合物」と略称する場合がある。) ならびに、(b) (b-1) 有機金属化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (b-3) 遷移金属化合物 (a-3) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、を含むオレフィン重合触媒の存在下において、エチレン、炭素原子数4 ~ 20の α -オレフィンおよび非共役ポリエンとを共重合することにより製造し得る。該架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が4以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する場合、生成する共重合体のさらなる高分子量化が可能であるという利点が得られる。

40

【0068】

【化1】



式 [VII] 中の、M、 R^5 、 R^6 、Q および j を以下に説明する。

【0069】

上記 Y は、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子およびスズ原子からなる群より選ばれる原子であるが、好ましくは炭素原子である。

【0070】

上記 M は、チタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子であるが、好ましくはハフニウム原子である。

【0071】

上記 R^5 および R^6 は、アリアル基の水素原子の一つ以上をハメット則の置換基定数が -0.2 以下の電子供与性置換基で置換してなる置換アリアル基であって、該電子供与性置換基を複数個有する場合にはそれぞれの該電子供与性置換基は同一でも異なってもよく、該電子供与性置換基以外の、炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよく、該置換基を複数個有する場合にはそれぞれの置換基は同一でも異なってもよい置換アリアル基（以下「電子供与性基含有置換アリアル基」ともいう。）である。

【0072】

アリアル基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、テトラセニル基、クリセニル基、ピレニル基、インデニル基、アズレニル基、ピロリル基、ピリジル基、フラニル基、チオフェニル基などの芳香族化合物から誘導された置換基等が挙げられる。上記アリアル基としては、フェニル基または 2-ナフチル基が好ましい。なお、上記芳香族化合物としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、ピレン、インデン、アズレン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェンなどの芳香族炭化水素および複素環式芳香族化合物等が挙げられる。

【0073】

ハメット則の置換基定数が -0.2 以下の電子供与性基は、以下のように定義および例示される。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則で求められた置換基定数にはベンゼン環の para 位に置換した際の p および meta 位に置換した際の m があり、これらの値は多くの一般的な文献に見出すことができる。例えば、Hansch および Taft による文献 [Chem. Rev., 91, 165 (1991)] には非常に広範な置換基について詳細な記載がなされている。ただし、これらの文献に記載されている p および m は、同じ置換基であっても文献によって値が僅かに異なる場合がある。本発明ではこのような状況によって生じる混乱を回避するために

10

20

30

40

50

、記載のある限りの置換基においてはHanschおよびTaftによる文献 [Chem. Rev., 91, 165 (1991)] のTable 1 (168-175頁) に記載された値をハメット則の置換基定数 ρ および m と定義する。本発明においてハメット則の置換基定数 ρ が -0.2 以下の電子供与性基とは、該電子供与性基がフェニル基のパラ位 (4位) に置換している場合は ρ が -0.2 以下の電子供与性基であり、フェニル基のメタ位 (3位) に置換している場合は m が -0.2 以下の電子供与性基である。また、該電子供与性基がフェニル基のオルト位 (2位) に置換している場合、またはフェニル基以外のアリール基の任意の位置に置換している場合は、 ρ が -0.2 以下の電子供与性基である。

【0074】

ハメット則の置換基定数 ρ または m が -0.2 以下の電子供与性置換基としては、 p -アミノ基 (4-アミノ基)、 p -ジメチルアミノ基 (4-ジメチルアミノ基)、 p -ジエチルアミノ基 (4-ジエチルアミノ基)、 m -ジエチルアミノ基 (3-ジエチルアミノ基) などの窒素含有基、 p -メトキシ基 (4-メトキシ基)、 p -エトキシ基 (4-エトキシ基) などの酸素含有基、 p - t -ブチル基 (4- t -ブチル基) などの三級炭化水素基、 p -トリメチルシロキシ基 (4-トリメチルシロキシ基) などのケイ素含有基などが挙げられる。尚、本発明で定義されるハメット則の置換基定数 ρ または m が -0.2 以下の電子供与性置換基は、HanschおよびTaftによる文献 [Chem. Rev., 91, 165 (1991)] のTable 1 (168-175頁) に記載された置換基に限定されない。該文献に記載のない置換基であっても、ハメット則に基づいて測定した場合の置換基定数 ρ または m がその範囲となるであろう置換基は、本発明で定義するハメット則の置換基定数 ρ または m が -0.2 以下の電子供与性基に含まれる。このような置換基としては、 p - N -モルフォリニル基 (4- N -モルフォリニル基)、 m - N -モルフォリニル基 (3- N -モルフォリニル基) などが挙げられる。

【0075】

電子供与性基含有置換アリール基において、該電子供与性置換基が複数個置換している場合それぞれの電子供与性置換基は同一でも異なってもよく、該電子供与性置換基以外に炭素数1から20の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる置換基が置換していてもよく、該置換基が複数個置換している場合それぞれの置換基は同一でも異なってもよいが、一つの置換アリール基に含まれる該電子供与性置換基および該置換基の各々のハメット則の置換基定数の総和は -0.15 以下であることが好ましい。このような置換アリール基としては、 m, p -ジメトキシフェニル基 (3, 4-ジメトキシフェニル基)、 p - (ジメチルアミノ) - m -メトキシフェニル基 (4- (ジメチルアミノ) - 3-メトキシフェニル基)、 p - (ジメチルアミノ) - m -メチルフェニル基 (4- (ジメチルアミノ) - 3-メチルフェニル基)、 p -メトキシ - m -メチルフェニル基 (4-メトキシ - 3-メチルフェニル基)、 p -メトキシ - m, m -ジメチルフェニル基 (4-メトキシ - 3, 5-ジメチルフェニル基) 等が挙げられる。

【0076】

電子供与性基含有置換アリール基が有してもよい炭素数1から20の炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20の環状飽和炭化水素基、炭素数2~20の鎖状不飽和炭化水素基、炭素数3~20の環状不飽和炭化水素基等が挙げられる。

【0077】

炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基などの直鎖状飽和炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1, 1-ジプロピルブチル基、1, 1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などの分岐状飽和炭化水素基等が挙げられる。上記アルキル基の炭素数は好ましくは1~6である。

【 0 0 7 8 】

炭素数 3 ~ 20 の環状飽和炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルネニル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基などの無置換の環状飽和炭化水素基； 3 - メチルシクロペンチル基、3 - メチルシクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、4 - シクロヘキシルシクロヘキシル基、4 - フェニルシクロヘキシル基などの無置換の環状飽和炭化水素基の水素原子が炭素数 1 から 17 の炭化水素基で置き換えられた基等が挙げられる。上記環状飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは 5 ~ 11 である。

【 0 0 7 9 】

炭素数 2 ~ 20 の鎖状不飽和炭化水素基としては、エテニル基（ビニル基）、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基（アリル基）、1 - メチルエテニル基（イソプロペニル基）などのアルケニル基；、アルキニル基であるエチニル基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基（プロパルギル基）等が挙げられる。上記鎖状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは 2 ~ 4 である。

【 0 0 8 0 】

炭素数 3 ~ 20 の環状不飽和炭化水素基としては、シクロペンタジエニル基、ノルボルニル基、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、アズレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの無置換の環状不飽和炭化水素基； 3 - メチルフェニル基（m - トリル基）、4 - メチルフェニル基（p - トリル基）、4 - エチルフェニル基、4 - t - ブチルフェニル基、4 - シクロヘキシルフェニル基、ピフェニル基、3, 4 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基（メシチル基）などの無置換の環状不飽和炭化水素基の水素原子が炭素数 1 から 15 の炭化水素基で置き換えられた基；ベンジル基、クミル基などの直鎖状炭化水素基または分岐状飽和炭化水素基の水素原子が、炭素数 3 から 19 の環状飽和炭化水素基または環状不飽和炭化水素基で置き換えられた基等が挙げられる。環状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは 6 ~ 10 である。

【 0 0 8 1 】

電子供与性基含有置換アリール基が有してもよいケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t - ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基などのアルキルシリル基；ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、t - ブチルジフェニルシリル基などのアリールシリル基；ペンタメチルジシラニル基、トリメチルシリルメチル基などの炭素数 1 から 20 の炭化水素基において、炭素原子がケイ素原子で置き換えられた基等が挙げられる。アルキルシリル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、アリールシリル基の炭素数は 6 ~ 18 が好ましい。

【 0 0 8 2 】

電子供与性基含有置換アリール基が有してもよい窒素含有基としては、アミノ基、ニトロ基、N - モルフォリニル基や、上述した炭素数 1 から 20 の炭化水素基またはケイ素含有基において、= C H - 構造単位が窒素原子で置き換えられた基、- C H₂ - 構造単位が炭素数 1 から 20 の炭化水素基が結合した窒素原子で置き換えられた基、または - C H₃ 構造単位が炭素数 1 から 20 の炭化水素基が結合した窒素原子またはニトリル基で置き換えられた基であるジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジメチルアミノメチル基、シアノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピリジニル基等が挙げられる。窒素含有基としては、ジメチルアミノ基、N - モルフォリニル基が好ましい。

【 0 0 8 3 】

電子供与性基含有置換アリール基が有してもよい酸素含有基としては、水酸基や、上述した炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基または窒素含有基において、- C H₂ - 構造単位が酸素原子またはカルボニル基で置き換えられた基、または - C H₃ 構造単位が炭素数 1 から 20 の炭化水素基が結合した酸素原子で置き換えられた基であるメトキシ基、エトキシ基、t - ブトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシロキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、t - ブトキシメチ

10

20

30

40

50

ル基、1-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、n-2-オキサブチレン基、n-2-オキサペンチレン基、n-3-オキサペンチレン基、アルデヒド基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トリメチルシリルカルボニル基、カルバモイル基、メチルアミノカルボニル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、カルボキシメチル基、エトカルボキシメチル基、カルバモイルメチル基、フラニル基、ピラニル基等が挙げられる。酸素含有基としては、メトキシ基が好ましい。

【0084】

電子供与性基含有置換アリアル基が有していてもよいハロゲン原子としては、第17族元素であるフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

10

【0085】

電子供与性基含有置換アリアル基が有していてもよいハロゲン含有基としては、上述した炭素数1から20の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基または酸素含有基において、水素原子がハロゲン原子によって置換された基であるトリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

【0086】

Qは、ハロゲン原子、炭素数1から20の炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子なる群より選ばれる原子、置換基または配位子であり、Qが複数ある場合には同一でも異なってもよい。

【0087】

Qとなるハロゲン原子および炭素数1から20の炭化水素基の具体例は、上記電子供与性基含有置換アリアル基が有していてもよいハロゲン原子および炭素数1~20の炭化水素基と同様である。Qがハロゲン原子である場合は、塩素原子が好ましい。Qが炭素数1から20の炭化水素基である場合は、該炭化水素基の炭素数は1から7であることが好ましい。

20

【0088】

アニオン配位子としては、メトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基；アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基；メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。

【0089】

孤立電子対で配位可能な中性配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル化合物等が挙げられる。

30

【0090】

jは1から4の整数であり、好ましくは2である。

【0091】

上記一般式[VII]で表される架橋メタロセン化合物(a)に含まれる2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル基は、2,3,6および7位に四つの置換基を有するために電子的な効果が大きく、これにより高い重合活性で、かつ高分子量のエチレン系共重合体を生成するものと推測される。一方、概して非共役ポリエンは-オレフィンに比して嵩高くなるため、これを重合する重合触媒、特に重合活性点となるメタロセン化合物の中心金属近傍は嵩高くない方が非共役ポリエンの共重合性能向上に繋がると推測される。2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル基に含まれる四つのメチル基は、他の炭化水素基等に比べて嵩高くないため、このことが高い非共役ポリエン共重合性能に寄与しているものと考えられる。以上より、特に2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル基を含む上記一般式[VII]で表される架橋メタロセン化合物が、生成するエチレン系共重合体の高い分子量と、高い非共役ポリエン共重合性能と、高い重合活性とを同時に高いレベルでバランス良く実現するものと推測される。

40

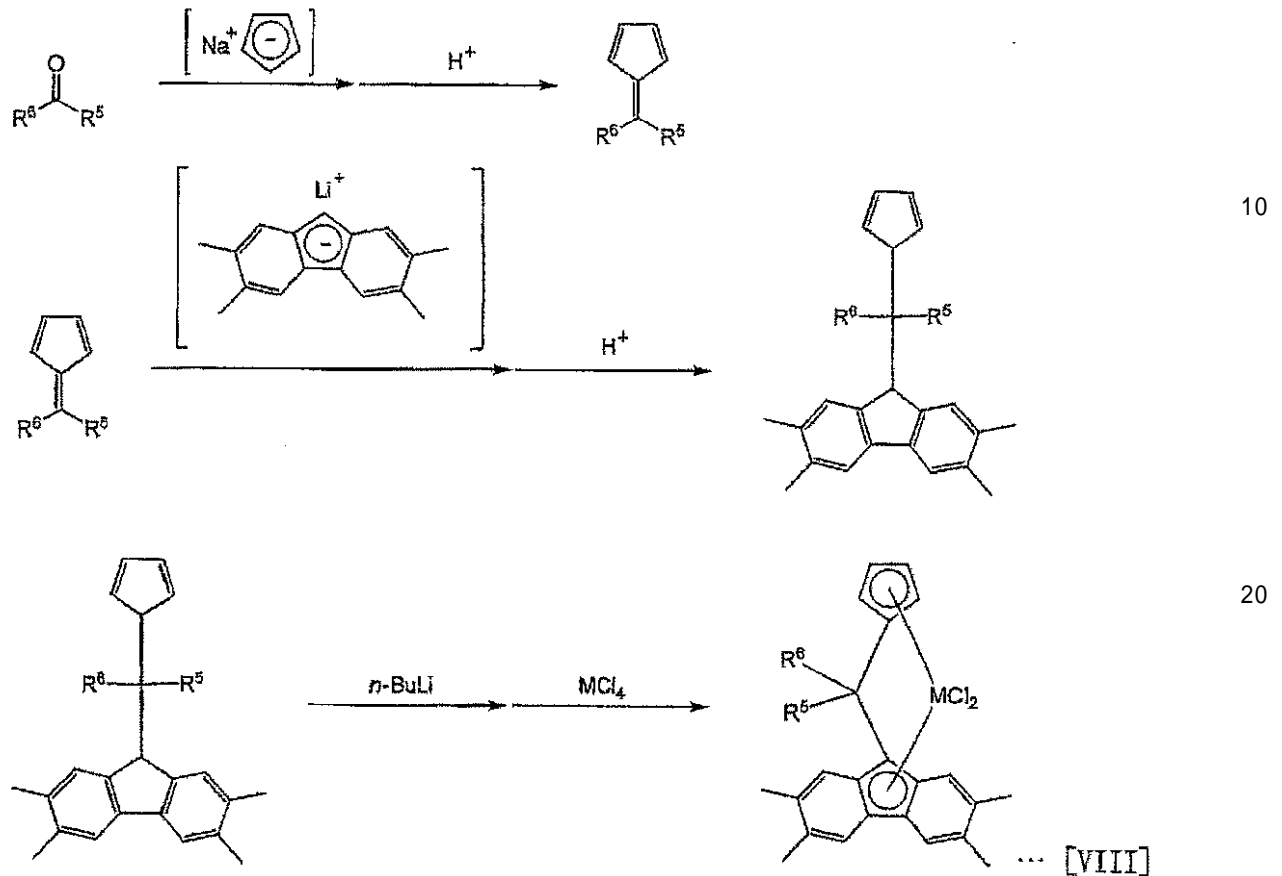
【0092】

50

架橋メタロセン化合物 (a - 3) は、例えば下式 [VIII] のような簡便な方法で合成することが可能である。

【 0 0 9 3 】

【 化 2 】



(式 [VIII] において、M、R⁵、R⁶の定義具体例および好適例は式 [VII] の場合と同様である。)

上記式 [VIII] において、R⁵およびR⁶は上記のとおりであるが、一般式 R⁵-C(=O)-R⁶で表される、このような条件を満たす種々のケトンが一般の試薬メーカーより市販されているため、該架橋メタロセン化合物 (a - 3) の原料の入手が容易である。また、仮にこのようなケトンが市販されていない場合でも、例えばOlahらによる方法 [Heterocycles, 40, 79 (1995)] などにより、該ケトンは容易に合成することが可能である。このように、該架橋メタロセン化合物 (a - 3) は、比較的製造工程が簡素かつ容易であり、製造コストがさらに低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン系共重合体の製造コストが低減されるという利点を得られる。さらに、該架橋メタロセン化合物 (a - 3) を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が4以上の - オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する場合、生成する共重合体のさらなる高分子量化が可能であるという利点も得られる。

【 0 0 9 4 】

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 3) において、R⁵およびR⁶はアリール基および置換アリール基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。該架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が4以上の - オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する場合、重合活性のさらなる向上および生成する共重合体のさらなる高分子量化が可能であるという利点を得られる。また同時に、非共役ポリエンの共重合性能の向上 (例えば、共重合体中の非共役ポリエン単位の含有量を高める、共重合体中に非共役ポリエン単位が均一に分散されやすくなる) という利点も得られる。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 3) において、 R^5 および R^6 は同一の基であることがさらに好ましい。 R^5 および R^6 をこのように選択することにより、該架橋メタロセン化合物の合成工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることで共重合体の製造コストが低減されるという利点が得られる。また、該架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が4以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する場合、生成する共重合体のさらなる高分子量化が可能であるという利点が得られる。

【0096】

本出願人は、種々の架橋メタロセン化合物 (a) について鋭意検討した結果、上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 3) において、 R^5 および R^6 を上記基とした場合に、該架橋メタロセン化合物 (a - 3) を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が4以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する際、生成する共重合体の分子量がさらに高くできることを初めて見出した。

【0097】

本発明の架橋メタロセン化合物 (a - 3) のような有機金属錯体触媒によるオレフィンの配位重合においては、触媒の中心金属上でオレフィンが繰り返し重合することにより、生成するオレフィン重合体の分子鎖が生長し (生長反応)、該オレフィン重合体の分子量が増大することが知られている。一方、連鎖移動と呼ばれる反応において、オレフィン重合体の分子鎖が触媒の中心金属から解離することにより、該分子鎖の生長反応が停止し、従って該オレフィン重合体の分子量の増大も停止することも知られている。以上より、オレフィン重合体の分子量は、それを生成する有機金属錯体触媒に固有の、生長反応の頻度と連鎖移動反応の頻度との比率によって特徴づけられる。即ち、生長反応の頻度と連鎖移動反応の頻度との比が大きいほど生成するオレフィン重合体の分子量は高くなり、逆に小さいほど分子量は低くなるという関係である。ここで、それぞれの反応の頻度はそれぞれの反応の活性化エネルギーから見積もることができ、活性化エネルギーが低い反応はその頻度が高く、逆に活性化エネルギーが高い反応はその頻度が低いと見做すことができると考えられる。一般に、オレフィン重合における生長反応の頻度は連鎖移動反応の頻度に比して十分に高い、即ち生長反応の活性化エネルギーは連鎖移動反応の活性化エネルギーに比して十分に低いことが知られている。従って、連鎖移動反応の活性化エネルギーから生長反応の活性化エネルギーを減じた値 (以下、 E_c) は正となり、この値が大きいほど連鎖移動反応の頻度に比して生長反応の頻度が大きくなり、生成するオレフィン重合体の分子量が高くなることが推定される。このようにして行うオレフィン重合体の分子量の推定の妥当性は、例えばLaineらの計算結果によっても裏付けられている [Organometallics, 30, 1350 (2011)]。上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 3) においては、 R^5 および R^6 を、特にハメット則の置換基定数 σ が - 0.2 以下の電子供与性置換基が一つ以上置換した電子供与性基含有置換アリール基とした場合に、上記 E_c が増大し、該架橋メタロセン化合物 (a - 3) を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が4以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する際に、生成する共重合体の分子量が高くなるものと推測される。

【0098】

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 3) において、 R^5 および R^6 に含まれる電子供与性置換基は、窒素含有基および酸素含有基からなる群より選ばれる基であることがさらに好ましい。

【0099】

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a - 3) において、 R^5 および R^6 は、上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基からなる群より選ばれる基を含む置換フェニル基であることがさらに好ましい。例えば上記式 [VIII] のような方法に従って合成する場合、原料となる種々のベンゾフェノンが一般の試薬メーカーより市販されているため原料の入手が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることで共重合体 (B) の製造コ

10

20

30

40

50

ストが低減されるという利点を得られる。

【0100】

ここで、上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基からなる群より選ばれる基を含む置換フェニル基としては、*o*-アミノフェニル基(2-アミノフェニル基)、*p*-アミノフェニル基(4-アミノフェニル基)、*o*-(ジメチルアミノ)フェニル基(2-(ジメチルアミノ)フェニル基)、*p*-(ジメチルアミノ)フェニル基(4-(ジメチルアミノ)フェニル基)、*o*-(ジエチルアミノ)フェニル基(2-(ジエチルアミノ)フェニル基)、*p*-(ジエチルアミノ)フェニル基(4-(ジエチルアミノ)フェニル基)、*m*-(ジエチルアミノ)フェニル基(3-(ジエチルアミノ)フェニル基)、*o*-メトキシフェニル基(2-メトキシフェニル基)、*p*-メトキシフェニル基(4-メトキシフェニル基)、*o*-エトキシフェニル基(2-エトキシフェニル基)、*p*-エトキシフェニル基(4-エトキシフェニル基)、*o*-*N*-モルフォリニルフェニル基(2-*N*-モルフォリニルフェニル基)、*p*-*N*-モルフォリニルフェニル基(4-*N*-モルフォリニルフェニル基)、*m*-*N*-モルフォリニルフェニル基(3-*N*-モルフォリニルフェニル基)、*o*, *p*-ジメトキシフェニル基(2, 4-ジメトキシフェニル基)、*m*, *p*-ジメトキシフェニル基(3, 4-ジメトキシフェニル基)、*p*-(ジメチルアミノ)-*m*-メトキシフェニル基(4-(ジメチルアミノ)-3-メトキシフェニル基)、*p*-(ジメチルアミノ)-*m*-メチルフェニル基(4-(ジメチルアミノ)-3-メチルフェニル基)、*p*-メトキシ-*m*-メチルフェニル基(4-メトキシ-3-メチルフェニル基)、*p*-メトキシ-*m*, *m*-ジメチルフェニル基(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル基)等が挙げられる。

10

20

【0101】

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a-3) において、 R^5 および R^6 は、上記 Y としての炭素原子との結合に対するメタ位および/またはパラ位に上記電子供与性置換基としての窒素含有基および酸素含有基からなる群より選ばれる基を含む置換フェニル基であることがさらに好ましい。例えば上記式 [VIII] のような方法に従って合成する場合、該基がオルト位に置換した場合に比べて合成が容易となり、製造工程が簡素化され、さらに製造コストが低減され、ひいてはこの架橋メタロセン化合物を用いることでエチレン系共重合体の製造コストが低減されるという利点を得られる。

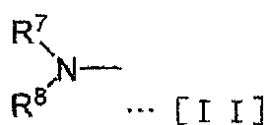
【0102】

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a-3) において、 R^5 および R^6 が、上記 Y としての炭素原子との結合に対するメタ位および/またはパラ位に上記電子供与性置換基としての窒素含有基を含む置換フェニル基である場合、該窒素含有基は下記一般式 [II] で表される基であることがさらに好ましい。

30

【0103】

【化3】



40

(式 [II] において、 R^7 および R^8 は水素原子、炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよく、N の右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。)

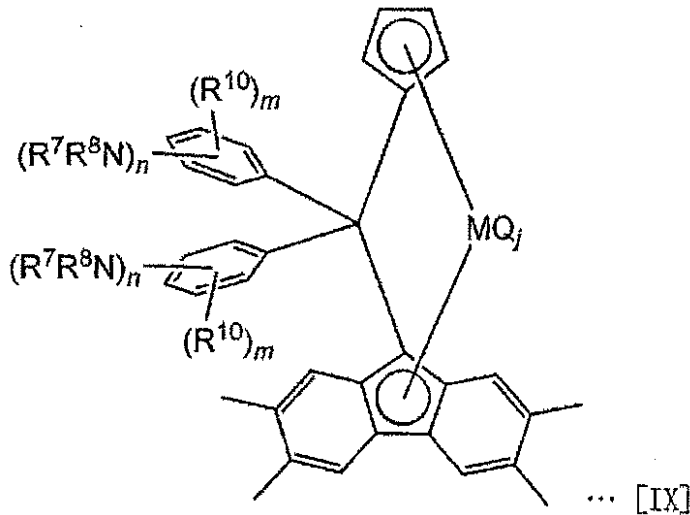
R^7 および R^8 としての炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基およびハロゲン含有基の具体例および好適例は、上記式 [VII] の場合と同様である。

【0104】

このような架橋メタロセン化合物 (a-4) は、下記一般式 [IX] で表される。

【0105】

【化4】



10

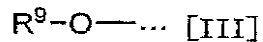
(式 [IX] において、M、Q および j の定義、具体例および好適例は式 [VII] の場合と同様である。R⁷、R⁸ および R¹⁰ は水素原子、炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる置換基であり、それぞれ同一でも異なってもよく、R⁷、R⁸ および R¹⁰ のうちの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、NR⁷R⁸ はハメット則の置換基定数が -0.2 以下の窒素含有基であり、該窒素含有基が複数個存在する場合にはそれぞれの窒素含有基は互いに同一でも異なってもよく、n は 1 から 3 の整数であり、m は 0 から 4 の整数である。)

20

上記一般式 [VII] で表される架橋メタロセン化合物 (a-3) において、R⁵ および R⁶ が、上記 Y としての炭素原子との結合に対するメタ位および/またはパラ位に上記電子供与性置換基としての酸素含有基を含む置換フェニル基である場合、該酸素含有基は下記一般式 [III] で表される基であることがさらに好ましい。

【0106】

【化5】



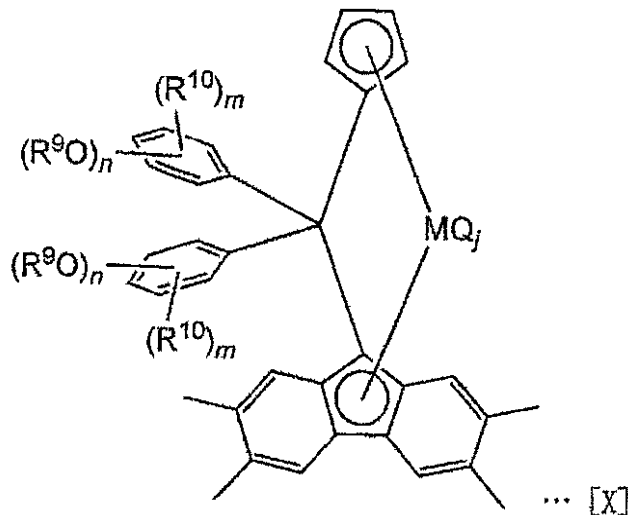
30

(式 [III] において、R⁹ は水素原子、炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる原子または置換基であり、O の右に描かれた線はフェニル基との結合を表す。)

R⁹ としての炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基およびハロゲン含有基の具体例および好適例は、式 [VII] の場合と同様である。このような架橋メタロセン化合物 (a-5) は、下記一般式 [X] で表される。

【0107】

【化6】



10

(式 [X] において、M、Q および j の定義、具体例および好適例は式 [VII] の場合と同様である。R⁹ および R¹⁰ は水素原子、炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基、窒素含有基、酸素含有基、ハロゲン原子およびハロゲン含有基からなる群より選ばれる原子または置換基であり、それぞれ同一でも異なってもよく、R¹⁰ の隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、OR⁹ はハメット則の置換基定数が - 0 . 2 以下の酸素含有基であり、該酸素含有基が複数個存在する場合にはそれぞれの酸素含有基は互いに同一でも異なってもよく、n は 1 から 3 の整数であり、m は 0 から 4 の整数である。)

20

上記一般式 [VII] で表される本発明の架橋メタロセン化合物 (a - 3)、上記一般式 [IX] で表される本発明の架橋メタロセン化合物 (a - 4) または上記一般式 [X] で表される本発明の架橋メタロセン化合物 (a - 5) において、M はハフニウム原子であることがさらに好ましい。M がハフニウム原子である上記架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下でエチレンと炭素数が 4 以上の α -オレフィンと非共役ポリエンとを共重合する場合、生成する共重合体のさらなる高分子量化が可能となり、非共役ポリエンの共重合性能の向上という利点が得られる。

30

【0108】

このような架橋メタロセン化合物 (a) としては、

[ジメチルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジエチルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジ-n-ブチルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジシクロペンチルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジシクロヘキシルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[シクロペンチリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[シクロヘキシリデン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

40

[ジフェニルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジ-1-ナフチルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジ-2-ナフチルメチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ビス(3-メチルフェニル)メチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド

50

ニル)]ハフニウムジクロリド、[ジ(4-メチルフェニル)シリレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[ジメチルゲルミレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、[ジフェニルゲルミレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド、

[1-(⁵-シクロペンタジエニル)-2-(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)エチレン]ハフニウムジクロリド、[1-(⁵-シクロペンタジエニル)-3-(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)プロピレン]ハフニウムジクロリド、[1-(⁵-シクロペンタジエニル)-2-(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)-1,1,2,2-テトラメチルシリレン]ハフニウムジクロリド、[1-(⁵-シクロペンタジエニル)-2-(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)フェニレン]ハフニウムジクロリド、および、これらの化合物のハフニウム原子をジルコニウム原子に置き換えた化合物またはクロロ配位子をメチル基に置き換えた化合物等が挙げられる。これら触媒の中でも、[ビス(4-メチルフェニル)メチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドが好ましい。

【0109】

共重合体(B)の製造に使用される架橋メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造方法が限定されるわけではない。製造方法としては、例えば、J. Organomet. Chem., 63, 509 (1996)、本出願人による出願に係る公報であるWO2006/123759号公報、WO01/27124号公報、特開2004-168744号公報、特開2004-175759号公報、特開2000-212194号公報等記載の製造方法等が挙げられる。

【0110】

次に上記架橋メタロセン化合物を、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B)の製造用触媒(オレフィン重合触媒)として用いる場合の好ましい形態について説明する。

【0111】

架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒成分として用いる場合、触媒は、
 (a) 上記一般式[VII]で表される架橋メタロセン化合物と、
 (b) (b-1)有機金属化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-3)架橋メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物、からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、
 さらに必要に応じて、
 (c) 粒子状担体とから構成される。
 以下、各成分について具体的に説明する。

【0112】

(b-1)有機金属化合物

共重合体(B)の製造に用いられる(b-1)有機金属化合物として、具体的には下記一般式[X]~[XII]のような周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0113】

(b-1a)一般式 $R^a_m A l (OR^b)_n H_p X_q \cdots [X]$
 (式[X]中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0114】

一般式[X]で表される化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウム、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセス

10

20

30

40

50

キクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。

【0115】

(b-1b)一般式 $M^2AlR^a_4 \cdots [XI]$

(式[XI]中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基である。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0116】

一般式[XI]で表される化合物として、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等が挙げられる。

10

【0117】

(b-1c)一般式 $R^aR^bM^3 \cdots [XII]$

(式[XII]中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期律表第2族または第12族金属を有するジアルキル化合物。

【0118】

上記の有機金属化合物(b-1)の中では、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物が好ましい。また、これら有機金属化合物(b-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

20

【0119】

(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物

共重合体(B)の製造に用いられる(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0120】

(b-3)遷移金属化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物

共重合体(B)の製造に用いられる架橋メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(b-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

30

【0121】

上記(b-3)イオン化イオン性化合物の中では、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。(b-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

40

【0122】

上記一般式[VII]で表される遷移金属化合物(a)を触媒とする場合、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物(b-1)、メチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)またはトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのイオン化イオン性化合物(b-3)を併用すると、エチレン・オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B)の製造に際して非常に高い重合活性を示す。

【0123】

また、共重合体(B)の製造に使用されるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合

50

物 (a) と、 (b - 1) 有機金属化合物、 (b - 2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (b - 3) イオン化イオン性化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (b) とともに、必要に応じて担体 (c) を用いることもできる。

【 0 1 2 4 】

上記担体 (c) は、無機化合物または有機化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【 0 1 2 5 】

上記無機化合物の中でも、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【 0 1 2 6 】

多孔質酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 などの無機酸化物、またはこれら無機酸化物を含む複合物または混合物を主成分とする多孔質材が挙げられ、多孔質酸化物としては、具体的には、天然または合成ゼオライト； $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ などを主成分とする多孔質酸化物が挙げられる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とする多孔質酸化物が好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が通常 $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000$ 、好ましくは $150 \sim 700$ で焼成してから使用される。

【 0 1 2 7 】

無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が挙げられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【 0 1 2 8 】

上記担体 (c) として用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【 0 1 2 9 】

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

粘土および粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。

【 0 1 3 1 】

イオン交換性層状化合物としては、 $-\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $-\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半

10

20

30

40

50

径20 以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、0.3~5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~30000 の範囲について測定される。

【0133】

半径20 以上の細孔容積が0.1 cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0134】

上記担体(c)として用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理としては、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0135】

上記担体(c)として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物； $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)；、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は1種単独で用いることもできるし2種以上組み合わせて用いることもできる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0136】

上記粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。これら担体(c)となる物質は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0137】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0138】

有機化合物としては、粒径が10~300 μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体、ビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体が挙げられる。

【0139】

共重合体(B)の製造に使用されるオレフィン重合用触媒は、架橋メタロセン化合物(a)と、(b-1)有機金属化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-3)イオン化イオン性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(b)と、必要に応じて用いられる担体(c)を含むこともできる。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 0 】

エチレン、 α -オレフィン、及び非共役ポリエンを共重合させる際、重合触媒を構成する各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

【 0 1 4 1 】

(1) 前記化合物 (a) を単独で重合器に添加する方法。

【 0 1 4 2 】

(2) 前記化合物 (a) および前記化合物 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。

【 0 1 4 3 】

(3) 前記化合物 (a) を前記担体 (c) に担持した触媒成分、前記化合物 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。 10

【 0 1 4 4 】

(4) 前記化合物 (b) を前記担体 (c) に担持した触媒成分、前記化合物 (a) を任意の順序で重合器に添加する方法。

【 0 1 4 5 】

(5) 前記化合物 (a) と前記化合物 (b) とを前記担体 (c) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【 0 1 4 6 】

上記 (2) ~ (5) の各方法においては、化合物 (a) 、化合物 (b) 、担体 (c) の少なくとも 2 つは予め接触されていてもよい。 20

【 0 1 4 7 】

化合物 (b) が担持されている上記 (4) 、 (5) の各方法においては、必要に応じて担持されていない化合物 (b) を、任意の順序で添加してもよい。この場合化合物 (b) は、担体 (c) に担持されている化合物 (b) と同一でも異なってもよい。

【 0 1 4 8 】

また、上記の担体 (c) に化合物 (a) が担持された固体触媒成分、担体 (c) に化合物 (a) および化合物 (b) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。 30

【 0 1 4 9 】

共重合体 (B) は、上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体用触媒の存在下に、エチレン、 α -オレフィン、および非共役ポリエンを共重合することにより製造し得る。

【 0 1 5 0 】

共重合体 (B) の製造は、溶液 (溶解) 重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれによっても可能である。

【 0 1 5 1 】

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられる。上記不活性炭化水素媒体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。また、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。 40

【 0 1 5 2 】

上記のような共重合体用触媒を用いて、エチレンなどの重合を行うに際して、架橋メタロセン化合物 (a) は、反応容積 1 リットル当り、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-8}$ モルになるような量で用いられる。

【 0 1 5 3 】

有機金属化合物 (b - 1) は、該化合物 (b - 1) と、架橋メタロセン化合物 (a) 中 50

の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-1)/M]$ が通常 $0.01 \sim 50000$ 、好ましくは $0.05 \sim 10000$ となるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2) は、該化合物 (b-2) 中のアルミニウム原子と、化合物 (a) 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(b-2)/M]$ が、通常 $10 \sim 50000$ 、好ましくは $20 \sim 10000$ となるような量で用いられる。イオン化イオン性化合物 (b-3) は、化合物 (b-3) と、化合物 (a) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(b-3)/M]$ が、通常 $1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 15$ となるような量で用いられる。

【0154】

共重合体 (B) の重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ 、好ましくは $0 \sim +200$ の範囲、より好ましくは、 $+80 \sim +200$ の範囲である。

10

【0155】

目標とする到達分子量、用いる触媒の重合活性によるが、生産性の観点から、重合温度は、より高温 ($+80$ 以上) であることが望ましい。

【0156】

共重合体 (B) の重合圧力は、通常常圧 $\sim 10 \text{ MPa}$ ゲージ圧、好ましくは常圧 $\sim 5 \text{ MPa}$ ゲージ圧の範囲である。共重合体 (B) の重合反応形式は、回分式、半連続式、連続式のいずれであってもよい。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

【0157】

得られ共重合体 (B) の分子量は、例えば重合系内に水素を存在させることにより、あるいは重合温度を変化させることにより調整できる。水素を重合系内に存在させることにより分子量を調整する場合には、水素の添加量はオレフィン 1 kg あたり $0.001 \sim 100 \text{ NL}$ 程度が適当である。また、化合物 (b) (例えば、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノキサン、ジエチル亜鉛等) を触媒成分と使用する場合には、共重合体の分子量は、化合物 (b) の使用量により調節できる。

20

【0158】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物では、結晶性オレフィン系重合体 (A) とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエチン共重合体 (B) との重量比 (A)/(B) は、好ましくは $90/10 \sim 10/90$ 、より好ましくは $60/40 \sim 20/80$ である。重量比 (A)/(B) が上記範囲にあると、機械物性、成形性に優れた成形体得られる。

30

【0159】

<エチレン・ α -オレフィン共重合体 (C)>

本発明の熱可塑性エラストマー組成物 (I) には、本発明の効果を奏する限り、エチレン・ α -オレフィン (炭素数 3 以上) 共重合体 (C) (本発明においては、共重合体 (C) と同称す) を加えてもよい。

【0160】

エチレン・ α -オレフィン (炭素数 3 以上) 共重合体 (C) は、エチレンと α -オレフィンとを共重合することにより得られる重合体であり、室温においてゴム弾性を有する重合体である。本発明の熱可塑性エラストマー組成物 (III) に、特定量の共重合体 (C) が含まれることにより、低温での耐衝撃性および破断伸びが向上する。

40

【0161】

共重合体 (C) の原料となる炭素数 3 以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。これら α -オレフィンの中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等の炭素数 3 \sim 20 の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン等の炭素数 3 \sim 8 の α -

50

オレフィンが好ましい。

【0162】

共重合体(C)におけるエチレン由来の構造単位の含有量は、好ましくは30~95モル%、より好ましくは50~90モル%であり、炭素数3以上の - オレフィン由来の構造単位の含有量は、好ましくは5~70モル%、より好ましくは10~50モル%である。ただし、エチレン由来の構造単位の含有量と - オレフィン由来の構造単位の含有量の合計を100モル%とする。

【0163】

共重合体(C)の190 で測定したメルトフローレート(MFR、ASTM D1238、2.16kg荷重)は、好ましくは0.01~50(g/10分)、より好ましくは0.05~45(g/10分)、さらに好ましくは0.1~40(g/10分)である。MFRが上記範囲にあることにより、流動性と耐衝撃性が良好となるため、好ましい。MFRが0.01g/10分未満であると成形が困難になるおそれがあり、50g/10分を超えるとエチレン・ - オレフィン系共重合体(C)の分子量が低いこととなり、耐衝撃性が著しく低下する恐れがあるため、好ましくない。

10

【0164】

共重合体(C)は、示差走査熱量分析(DSC)で得られる融点(Tm)が、通常100未満であるか、または、DSCにて融点ピークが実質的に観測されず、好ましくは95以下であるか、または、DSCにて融点ピークが実質的に観測されないことであり、より好ましくは、DSCにて融点ピークが実質的に観測されないことである。なお、示差走査熱量測定は、たとえば、上記と同様の方法で測定できる。また、DSCにて融点ピークが実質的に観測されないとは、DSCで測定される融解熱量 H(Tm)(単位: J/g)が、実質的に観測されないことを言い、具体的には、たとえば、-150~200の範囲において、融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。

20

【0165】

共重合体(C)としては、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体およびエチレン・1-オクテン共重合体などが挙げられ、エチレン・1-ブテン共重合体およびエチレン・1-オクテン共重合体が、特に優れた低温での耐衝撃性および破断伸びを得られるため、より好ましい。

【0166】

共重合体(C)は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

30

【0167】

本発明の組成物、好ましくは組成物(III)では、重合体(A)の含有量は、通常30~70重量部、好ましくは32~65重量部、より好ましくは35~62重量部であり、共重合体(B)の含有量は、通常1~30重量部、好ましくは2~28重量部、より好ましくは5~25重量部であり、共重合体(C)の含有量は、通常1~60重量部、好ましくは3~58重量部、より好ましくは5~55重量部である(ただし、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)の合計を100重量部とする)。共重合体(C)の含有量が、1重量部未満であると耐衝撃性が低下し、60重量部を超えると耐熱性が低下するため、好ましくない。このような特徴を有することにより、架橋をしない場合であっても、低温での耐衝撃性および破断伸びに優れた成形体となり得る組成物(III)が得られる。

40

【0168】

<過酸化物系架橋剤(D)>

本発明の熱可塑性エラストマー組成物(I)には、本発明の効果を奏する限り、過酸化物系架橋剤(D)(本発明においては、架橋剤(D)とも称す)を加えてもよい。

【0169】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物(II)は、重合体(A)および共重合体(B)を架橋剤(D)により動的架橋することにより得られる。なお、本発明において、「動的架

50

橋」とは、前記組成物にせん断力を加えながら架橋することをいう。架橋剤(D)は、無機過酸化物、有機過酸化物が挙げられる。これら架橋剤(D)の中でも、ゴム弾性の点からは、有機過酸化物が好ましい。

【0170】

有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)パレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

10

【0171】

これら有機過酸化物のうち、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが好ましく、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンがより好ましい。

20

【0172】

架橋剤(D)は、重合体(A)、共重合体(B)、必要に応じて添加されるその他の樹脂成分、その他のゴム成分、および軟化剤(E)の合計量100重量部に対して、通常0.02~3重量部、好ましくは0.05~1重量部となるような量で用いられる。

【0173】

有機過酸化物の配合量を上記範囲にすることにより、成形性に優れる組成物が得られ、また、得られる成形体は、適度な架橋度を有し、十分な耐熱性、引張特性、弾性回復、反発弾性を有する。

【0174】

本発明においては、架橋剤(D)による動的架橋に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、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などの多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートなどの多官能性ビニルモノマー等の助剤を配合することができる。

30

【0175】

上記助剤を用いることにより、均一かつ穏やかな架橋反応が期待できる。上記助剤としては、ジビニルベンゼンが好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、熱可塑性エラストマー組成物(I)または(II)に主成分として含まれる重合体(A)および共重合体(B)との相溶性が良好であり、かつ、架橋剤(D)(典型的には有機過酸化物)を可溶化する作用を有し、架橋剤(D)の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

40

【0176】

上記助剤は、重合体(A)、共重合体(B)、必要に応じて添加されるその他の樹脂成分、その他のゴム成分、および軟化剤(E)の合計量100重量部に対して、通常2重量部以下、好ましくは0.3~1重量部となるような量で用いられる。

【0177】

また、架橋剤(D)(典型的には有機過酸化物)の分解を促進するために、分散促進剤

50

を用いてもよい。分解促進剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、2,4,6-トリ(ジメチルアミノ)フェノールなどの三級アミン；、アルミニウム、コバルト、バナジウム、銅、カルシウム、ジルコニウム、マンガン、マグネシウム、鉛、水銀等のナフテン酸塩等が挙げられる。

【0178】

<その他の成分>

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、前記の(共)重合体以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、適宜、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、特に限定されないが、軟化剤(E)、無機充填剤(F)等が挙げられる。また、添加剤としては、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)以外のゴム(たとえば、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・ブテン共重合体ゴムおよびプロピレン・ブテン・エチレン共重合体ゴムなどのプロピレン系エラストマー、エチレン・プロピレン共重合体ゴムなどのエチレン系エラストマー、スチレン・ブタジエン・スチレンブロックポリマー、スチレン・イソブレン・スチレンブロックポリマー、スチレン・イソブチレン・スチレンブロックポリマーおよびこれらの水素添加物などのスチレン系エラストマー)；熱硬化性樹脂、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂等の結晶性オレフィン系重合体(A)以外の樹脂；耐熱安定剤；老化防止剤；耐光安定剤、耐候安定剤；帯電防止剤；金属セッケン；脂肪族アミド；ワックスなどの滑剤等、ポリオレフィンの分野で用いられている公知の添加剤が挙げられる。

【0179】

これら添加剤は、それぞれ1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本明細書において特に言及している添加剤以外の添加剤の配合量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)の合計100重量部に対して、それぞれ通常0.0001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部程度である。

【0180】

軟化剤(E)としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。軟化剤(E)としては、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン油、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ(ファクチス)；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸または脂肪酸塩；ナフテン酸；パイン油、ロジンまたはその誘導体；テルペン樹脂、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。

【0181】

これら軟化剤(E)は、組成物(I)および(II)においては、本発明の効果を奏する限り限定されないが、重合体(A)および重合体(B)の合計量100重量部に対し、通常2~100重量部、好ましくは5~80重量部の量で用いられる。組成物(III)においては、軟化剤(E)は、本発明の効果を奏する限り限定されないが、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)の合計量100重量部に対し、通常1~100重量部、好ましくは1.5~80重量部の量で用いられる。軟化剤(E)をこのような量で用いると、熱可塑性エラストマー組成物の作製時および成形時の流動性に優れ、得られる成形体の機械的物性を低下させ難く、また、得られる成形体は、耐熱性、耐熱老化性に優れる。

【0182】

無機充填剤(F)としては、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アル

ミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等が挙げられる。

【0183】

これら無機充填剤(F)は、組成物(I)および(II)においては、本発明の効果を奏する限り限定されないが、重合体(A)および共重合体(B)の合計量100重量部に対して、通常2~100重量部、好ましくは2~50重量部の量で用いられる。組成物(III)においては、無機充填剤(F)は、本発明の効果を奏する限り限定されないが、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)の合計量100重量部に対して、通常0.1~100重量部、好ましくは1~50重量部の量で用いられる。

10

【0184】

組成物(I)および(II)においては、共重合体(B)以外のゴムを用いる場合には、該ゴムは、重合体(A)および共重合体(B)の合計量100重量部に対して、通常2~200重量部、好ましくは5~150重量部の量で用いる。組成物(III)において、共重合体(B)および共重合体(C)以外のゴムを用いる場合には、該ゴムは、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)の合計量100重量部に対して、通常1~200重量部、好ましくは3~150重量部の量で用いる。

【0185】

熱可塑性エラストマー組成物(I)、(II)、(III)

本発明の組成物(I)は、重合体(A)および共重合体(B)と、必要に応じて配合される添加剤を含む混合物から、公知の製造方法、好ましくは動的に熱処理することによって得ることができる。

20

【0186】

本発明の組成物(II)は、重合体(A)、共重合体(B)、必要に応じて配合される添加剤を含む混合物を架橋剤(D)の存在下に、動的に熱処理して架橋(動的架橋)することによって得られる。

【0187】

本発明の組成物(III)は、重合体(A)、共重合体(B)および共重合体(C)、必要に応じて配合される添加剤を含む混合物を、架橋剤の非存在下で混合、好ましくは架橋剤の非存在下で、動的に熱処理することによって得られる。

30

【0188】

なお、本発明において、「動的に熱処理する」とは、前記組成物を熔融状態で混練することをいう。

【0189】

なお、組成物(II)は、重合体(A)、共重合体(B)を含む重合体成分が部分的架橋された組成物であってもよく、完全に架橋された組成物であってもよい。

【0190】

動的な熱処理は、非開放型の装置中に行なうことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理の温度は、通常重合体(A)の融点から300の範囲であり、好ましくは150~280、より好ましくは170~270である。混練時間は、通常0.25~20分間、好ましくは0.5~10分間、より好ましくは1~10分間である。また、加えられる剪断力は、最高剪断速度で通常10~100,000 sec^{-1} 、好ましくは100~50,000 sec^{-1} 、より好ましくは1,000~10,000 sec^{-1} 、さらに好ましくは2,000~7,000 sec^{-1} の範囲である。

40

【0191】

混練の際の混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー(例えばバンバリーミキサー、ニーダー)、一軸押出機、二軸押出機等が挙げられる。なお、これら混練装置としては、非開放型の装置が好ましい。

【0192】

50

組成物(I)、および組成物(I)を従来公知の方法で成形して得られる成形体は、低温耐衝撃性に優れる。

【0193】

組成物(II)、および該組成物(II)を従来公知の方法で成形して得られる成形体は、低温耐衝撃性、機械物性がともに優れる。このため、組成物(II)および成形体は、冷蔵庫のパッキンなどの低温下で使用されるシール材、自動車内装表皮材、自動車用エアバッグカバー、マッドガードやスポイラーリップ、フェンダーライナーなどの自動車部品、工業機械部品、電子・電気機器部品、建材等に好適に使用することができる。

【0194】

組成物(III)、および組成物(III)を従来公知の方法で成形して得られる成形体は、低温での耐衝撃性および破断伸びに優れる。このため、組成物(III)および成形体は、冷蔵庫のパッキンなどの低温下で使用されるシール材、自動車部品、工業機械部品、電子・電気機器部品、建材などに好適に使用することができる。特に、低温での耐衝撃性および破断伸びが必要な自動車部品用途、例えば、自動車内装部品として、自動車内装表皮材、自動車用エアバッグカバーなどに、自動車外装部品として、マッドガードやスポイラーリップ、フェンダーライナーなどに好適に使用することができる。

【実施例】

【0195】

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り「部」は「重量部」を示す。

【0196】

<結晶性オレフィン系重合体>

(A-1)ホモポリプロピレン

プライムポリプロ(商標) J105(商品名、プライムポリマー社製)、メルトフローレート(ASTM-D-1238-65T; 230、2.16kg荷重)が9.0g/10分である。

【0197】

(A-2)ブロックポリプロピレン

メルトフローレート(ASTM D1238-65T、230、2.16kg荷重)が55g/10分であり、DSCで得られる融点(Tm)が161.8であるブロックタイプのポリプロピレン(エチレン単位含量9モル%)。

【0198】

<エチレン・ -オレフィン共重合体>

(C-1)エチレン・1-ブテン共重合体

エチレンと1-ブテンからなり、エチレン含量81モル%、メルトフローレート(ASTM D1238、190、2.16kg荷重)が0.5g/10分であり、DSCにて融点ピークが実質的に観測されない共重合体。

【0199】

<エチレン・ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体>

[各構造単位のリモル量]

エチレン[A]に由来する構造単位、 -オレフィン[B]に由来する構造単位および非共役ポリエン[C]に由来する構造単位のリモル量は、¹H-NMRスペクトルメーターによる強度測定によって求めた。なお、油展されたエチレン・ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体については、油展前のエチレン・ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体について測定を行った。

【0200】

[ムーニー粘度]

ムーニー粘度ML₍₁₊₄₎(125)は、ムーニー粘度計((株)島津製作所製SMV202型)を用いて、JISK6300(1994)に準じて測定した。

10

20

30

40

50

【0201】

〔ヨウ素価〕

共重合体のヨウ素価は、滴定法により求めた値である。具体的には、以下の方法で行った。

【0202】

共重合体 0.5 g を四塩化炭素 60 ml に溶解し、少量のウィス試験および 20% ヨウ化カリウム溶液を加え、0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で適定した。終点付近では澱粉指示薬を加え、よく攪拌しながら薄紫色が消えるところまで適定し、試料 100 g に対する消費されるハロゲンの量としてヨウ素の g 数を算出した。なお、油展されたエチレン・
- オレフィン・非共役ポリエン共重合体については、油展前のエチレン・
- オレフィン・非共役ポリエン共重合体について測定を行った。

10

【0203】

〔B 値〕

o-ジクロロベンゼン-d₄/ベンゼン-d₆ (4/1 [v/v]) を測定溶媒とし、測定温度 120 °C にて、¹³C-NMR スペクトル (100 MHz、日本電子製 ECX 400 P) を測定し、下記式 (i) に基づき、B 値を算出した。なお、油展されたエチレン・
- オレフィン・非共役ポリエン共重合体については、油展前のエチレン・
- オレフィン・非共役ポリエン共重合体について測定を行った。

【0204】

$$B \text{ 値} = ([EX] + 2[Y]) / \{ 2 \times [E] \times ([X] + [Y]) \} \cdots (i)$$

20

ここで [E]、[X] および [Y] は、それぞれ、エチレン [A]、炭素数 4 ~ 20 の
- オレフィン [B] および非共役ポリエン [C] のモル分率を示し、[EX] はエチレン [A] - 炭素数 4 ~ 20 の
- オレフィン [B] ダイアッド連鎖分率を示す。

【0205】

〔遷移金属化合物の合成〕

[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド (触媒 - a 1) の合成

(i) 6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベンの合成

窒素雰囲気下、500ml 三口フラスコにリチウムシクロペンタジエニド 8.28g (115mmol) および脱水 THF (テトラヒドロフラン) 200 ml を加えた。氷浴で冷却しながら DMI (1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン) 13.6 g (119 mmol) を添加し、室温で 30 分間攪拌した。その後 4,4'-ジメトキシベンゾフェノン 25.3 g (105 mmol) を加え、加熱還流下で 1 週間攪拌した。氷浴で冷却しながら水 100 ml を徐々に添加し、更にジクロロメタン 200 ml を加えて室温で 30 分間攪拌した。得られた二層の溶液を 500 ml 分液漏斗に移し、有機層を水 200 ml で 3 回洗った。無水硫酸マグネシウムで 30 分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して橙褐色固体を得た。シリカゲルクロマトグラフ (700 g、ヘキサン：酢酸エチル = 4:1) による分離を行い、赤色溶液を得た。減圧下で溶媒を留去し、橙色固体として 6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 9.32 g (32.1 mmol, 30.7%) を得た。6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベンの同定は ¹H NMR スペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

30

40

【0206】

¹H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl₃): /ppm 7.28-7.23 (m, 4H), 6.92-6.87 (m, 4H), 6.59-6.57 (m, 2H), 6.30-6.28 (m, 2H), 3.84 (s, 6H)

(ii) ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタンの合成

窒素雰囲気下、100 ml 三口フラスコに 2,3,6,7-テトラメチルフルオレン 500 mg (2.25 mmol) および脱水 t-ブチルメチルエーテル 40 ml を添加した。氷浴で冷却しながら n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 1.45 ml (2.36 mmol) を徐々に添加し、室温で 18 時間攪拌した。6,6-ビス(4-メトキシフェニル)フルベン 591 mg (2.03 mmol) を添加した後、3 日間加熱還流を行った。氷浴で冷却しながら水 50 ml を徐々に添加し、得られた溶液

50

を300 ml分液漏斗に移した。ジクロロメタン 50 mlを加えて数回振った後水層を分離し、有機層を水 50 mlで3回洗った。無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、白色固体を得た。更に、洗浄液の溶媒を減圧下で留去し、得られた固体を少量のジエチルエーテルで洗浄して白色固体を採取し、先に得た白色固体と合わせた。この固体を減圧下で乾燥し、ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタン 793 mg (1.55 mmol、76.0%)を得た。ビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタンの同定はFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

【0207】

FD-MSスペクトル: M/z 512 (M⁺)

(iii)[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの合成

窒素雰囲気下、100 mlシュレンク管にビス(4-メトキシフェニル)(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)メタン 272 mg (0.531 mmol)、脱水トルエン 20 mlおよびTHF 90 μl (1.1 mmol)を順次添加した。氷浴で冷却しながらn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.63 M) 0.68 ml (1.1 mmol)を徐々に添加し、45 °Cで5時間攪拌したところ赤色溶液が得られた。減圧下で溶媒を留去し、脱水ジエチルエーテル 20 mlを添加して再び赤色溶液とした。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら四塩化ハフニウム 164 mg (0.511 mmol)を添加し、室温まで徐々に昇温しながら16時間攪拌したところ、黄色スラリーが得られた。減圧下で溶媒を留去して得られた固体をグローブボックス内に持ち込み、ヘキサンで洗浄した後ジクロロメタンで抽出した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を少量のジクロロメタンに溶解し、ヘキサンを加えて-20 °Cで再結晶した。析出した固体を採取し、ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥することにより、黄色固体として[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリド 275 mg (0.362 mmol、70.8%)を得た。[ビス(4-メトキシフェニル)メチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-2,3,6,7-テトラメチルフルオレニル)]ハフニウムジクロリドの同定は¹H NMRスペクトルおよびFD-MSスペクトルにて行った。以下にその測定値を示す。

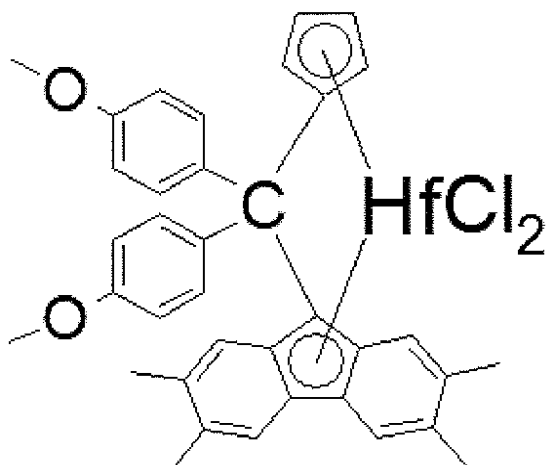
¹H NMRスペクトル(270 MHz, CDCl₃): /ppm 7.87 (s, 2H), 7.80-7.66 (m, 4H), 6.94-6.83 (m, 4H), 6.24 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 6.15 (s, 2H), 5.65 (t, J = 2.6 Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.47 (s, 6H), 2.05 (s, 6H)

FD-MSスペクトル: M/z 760 (M⁺)

得られた触媒 - a 1 の化学式を以下に示す。

【0208】

【化7】



〔製造例1〕

(B-1) エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (EBDM-1)

攪拌翼を備えた容積300Lの重合器を用いて、連続的に、エチレン、1-ブテン、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) の重合反応を95℃にて行った。

【0209】

重合溶媒としてはヘキサン (フィード量: 32 L/h) を用いて、連続的に、エチレンフィード量が3.2 kg/h、1-ブテンフィード量が1.2 kg/h、ENBフィード量が520 g/hおよび水素フィード量が0 NL (ノルマルリットル) / hとなるように、重合器に連続供給した。

【0210】

重合圧力を1.6 MPa G、重合温度を95℃に保ちながら、主触媒として、前記触媒-a1を用いて、フィード量0.030 mmol/hとなるよう、重合器に連続的に供給した。また、共触媒として(C₆H₅)₃CB(C₆F₅)₄ (CB-3) をフィード量0.15 mmol/h、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウム (TIBA) をフィード量10 mmol/hとなるように、それぞれ重合器に連続的に供給した。

【0211】

このようにして、エチレン、1-ブテンおよびENBから形成されたエチレン・1-ブテン・ENB共重合体を15重量%含む溶液が得られた。重合器下部から抜き出した重合反応液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にてエチレン・1-ブテン・ENB共重合体を溶媒から分離した後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。

【0212】

以上の操作によって、エチレン、1-ブテンおよびENBから形成されたエチレン・1-ブテン・ENB共重合体 (EBDM-1) が、毎時5.4 kgの速度で得られた。

【0213】

得られたEBDM-1の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0214】

〔製造例2〕

(B-2) エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (EBDM-2)

製造例1で得たEBDM-1 100重量部に、更にダイアナプロセスPW-100を10重量部油展して、エチレン・1-ブテン・ENB共重合体 (EBDM-2) を得た。得られたEBDM-2の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0215】

〔製造例3〕

(b-1) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (EPDM-1)

攪拌翼を備えた容積300Lの重合器を用いて、連続的に、エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) の重合反応を80℃にて行った。

【0216】

重合溶媒としてはヘキサン (フィード量: 26.8 L/h) を用いて、連続的に、エチレンフィード量が4.0 kg/h、プロピレンフィード量が5.2 kg/h、ENBフィード量が1.2 kg/h、水素フィード量が25 NL (ノルマルリットル) / hとなるように、重合器に連続供給した。

【0217】

重合圧力を2.1 MPa G、重合温度を80℃に保ちながら、主触媒として [N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジメチル-1-[(1,2,3,3A,8A)-1,5,6,7-テトラヒドロ-2-メチル-S-インダセン-1-yl]シランアミンート(2-)-N] [(1,2,3,4)-1,3-ペンタジエン]-チタニウムを用いて、フィード量0.070 mmol/hとなるよう、重合器に連続的に供給した。

10

20

30

40

50

また、共触媒として $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ (CB-3) をフィード量 0.28 mmol/h 、有機アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウム (TIBA) をフィード量 1.8 mmol/h となるように、それぞれ重合器に連続的に供給した。

【0218】

このようにして、エチレン、プロピレンおよびENBから形成されたエチレン・プロピレン・ENB共重合体を15重量%含む溶液が得られた。重合器下部から抜き出した重合反応液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にてエチレン・プロピレン・ENB共重合体を溶媒から分離した後、80 で一昼夜減圧乾燥した。

【0219】

以上の操作によって、エチレン、プロピレンおよびENBから形成されたエチレン・プロピレン・ENB共重合体 (EPDM-1) が、毎時 5.4 kg の速度で得られた。

【0220】

得られたEPDM-1の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0221】

[製造例4]

(b-2) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (EPDM-2)

製造例3で得たEPDM-1 100重量部に、更に、ダイアナプロセスPW-100を10重量部油展して、エチレン・プロピレン・ENB共重合体 (EPDM-2) を得た。

【0222】

【表1】

表1 EBDMおよびEPDMの物性

	EBDM-1	EBDM-2	EPDM-1	EPDM-2
要件(1): B値	1.28	1.28	1.00	1.00
エチレン単位含量 (mol%)	60	60	60	60
要件(2): C_2/C_α モル比	60.5 /39.5	60.5 /39.5	60.1 /39.9	60.1 /39.9
要件(3): ムーニー粘度 $ML_{(1+4)} 125^\circ C$	85	67	81	59
ヨウ素価 (g/100g)	9	9	11	11
要件(4): 非共役ポリエン含量 (mol%)	1.4	1.4	1.4	1.4

<熱可塑性エラストマー組成物および成形体の物性>

下記実施例および比較例における熱可塑性エラストマー組成物および成形体の物性の評価方法は次の通りである。

【0223】

[ショアーD硬度]

(実施例1および比較例1)

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを210 でプレス成形して厚さ2mmのプレスシートを作製し、JIS K6253に準拠して、厚み6mm (厚み2mm片の3枚重ね) の積層されたシートを用い、ショアーD硬度計により測定した。

【0224】

(実施例 2 および比較例 2)

J I S K 6 2 5 3 に準拠して、厚さ 3 mm の射出成形角板を用い、厚み 6 mm (厚み 3 mm 片の 2 枚重ね) の積層されたシートを用いてショアー D 硬度計により測定した。ショアー D 硬度については、測定 5 秒後の値を求めた。

【 0 2 2 5 】

[M F R (g / 1 0 分)]

(実施例 1 および比較例 1)

J I S K 7 2 1 0 に準拠して、2 3 0 で 2 . 1 6 k g f の荷重にて測定した。

【 0 2 2 6 】

(実施例 2 および比較例 2)

M F R は、A S T M D 1 2 3 8 に準拠して、2 3 0 で 2 . 1 6 k g f の荷重にて測定した (単位 : g / 1 0 m i n) 。

【 0 2 2 7 】

[圧縮永久歪 (C S)]

(実施例 1 および比較例 1)

J I S K 6 2 5 0 に準拠して上述のようにして作製された厚さ 2 mm のプレスシートを積層し、J I S K 6 2 6 2 に準拠して圧縮永久ひずみ試験を行った。

【 0 2 2 8 】

試験条件は、厚み 1 2 mm (厚み 2 mm 片の 6 枚重ね) の積層されたシートを用い、2 5 % 圧縮、- 3 0 、 2 3 、 7 0 、 2 4 時間の条件で圧縮を行い、歪み除去 (圧縮) 後 3 0 分経過後に測定した。

【 0 2 2 9 】

[引張特性]

(実施例 1 および比較例 1)

J I S K 6 2 5 1 (2 0 1 0) に準拠して、上述のようにして作製された厚さ 2 mm のプレスシートから、ダンベル状の J I S - 3 号形試験片を作製し、この試験片を用いて引張速度 5 0 0 m m / m i n で測定した。

【 0 2 3 0 】

測定温度 : 2 3 、

M 1 0 0 : 1 0 0 % 伸び時の応力

T B : 引張強さ

E B : 引張破断点伸び

[引張強さ、破断伸び]

(実施例 2 および比較例 2)

J I S K 6 2 5 1 に準拠して、射出成形にて試験片 (J I S 3 号ダンベル、厚み 2 m m) を作成し、引張強さ (単位 : M P a) と破断伸び (単位 : %) を 2 3 と - 3 5 雰囲気下にて引張速度 5 0 0 m m / m i n にて測定した。

【 0 2 3 1 】

[低温脆化温度]

(実施例 1 および比較例 1)

J I S K 6 2 6 1 に準拠して、上述のようにして作製された厚さ 2 mm のプレスシートから、A 形試験片を作製し、この試験片を用いて B T C 法にて測定した。

【 0 2 3 2 】

[引裂き強度]

(実施例 1 および比較例 1)

J I S K 6 2 5 2 に準拠して、上述のようにして作製された厚さ 2 mm のプレスシートから、アングル形試験片を作製し、この試験片を用いて測定した。

【 0 2 3 3 】

[成形体の外観]

(実施例 1 および比較例 1)

10

20

30

40

50

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットから、100 tの射出成形機を用いて、150 mm × 120 mm × 3 mmの角板を作製し、目視により、得られた角板の外観を目視により評価した。

【0234】

[アイゾット衝撃強度]

(実施例1および比較例1)

A S T M D 2 5 6 に準拠して、得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットから、100 tの射出成形機を用いて、ノッチ付試験片(63.5 mm × 12.5 mm × 3 mm)を作製し、23、-30、-40、-45、-50で衝撃試験を行った。なお、各温度の試験は5つの試験片に対して行い、測定結果にはその結果の平均値を示している。

10

【0235】

(実施例2および比較例2)

A S T M D 2 5 6 に準拠して、射出成形にてI Z O D衝撃強さ用のノッチの付いた試験片(厚み3.2 mm)を作成し、温度-45にて、試験片の破壊状態(N B : 非破壊、B : 破壊)と衝撃強度(単位: J / m)を測定した。

【0236】

[実施例1]

製造例2で得られたE B D M - 2を110重量部と、ポリプロピレン(A - 1)40重量部を、バンバリーミキサーで十分に混合したマスターバッチペレットを得た。これに架橋剤として有機過酸化物(商品名: パーヘキサ25B、化合物名: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン単一製品、日油(株)製)0.17重量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン0.17重量部と、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤(イルガノックス1010、B A S F ジャパン(株)製)0.2重量部と、カーボンブラックマスターバッチ(F - 32387MM、マエダ化成社製)2.5重量部と、軟化剤(ダイアナプロセスPW - 100)0.17重量部とをヘンシェルミキサーで十分に混合し、押出機(品番 K T X - 46、神戸製鋼(株)製、シリンダー温度: C 1 120、C 2 ~ C 3 130、C 4 140、C 5 180、C 6 200、C 7 ~ C 14 230、ダイス温度: 220、スクリュウ回転数: 400 rpm、押出量: 60 kg / h)にて、得られた混合物の動的架橋を行い、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。得られた熱可塑性エラストマー組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表2に示す。

20

30

【0237】

[比較例1]

E B D M - 2の代わりに、製造例4で得られたE P D M - 2を使用した以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。得られた熱可塑性エラストマー組成物の物性を前記記載の方法で測定した。結果を表2に示す。なお、低温脆化温度は測定下限値以下(-70未満)であった。また、-45のI z o d衝撃強度の測定結果は、測定を行った5つの試験片のうち、4つの試験片が部分的な破壊、1つの試験片が完全破壊であったという意味であり、部分的な破壊の場合の4つの平均値と、完全破壊の場合の値とを分けて記載している。

40

【0238】

【表 2】
表 2

		実施例 1	比較例 1
ショアーD硬度		50	51
MFR [g/10min]	230°C×2.16kg	2.3	1.8
CS [%]	-30°C	98	99
	23°C	61	61
	70°C	75	75
低温脆化温度	(プレスシート)	-67.3°C	-70°C未満
M100 [MPa]		8.6	7.9
TB [MPa]		12.6	9.7
EB [%]		698	474
引裂き強度 [N/mm]		78	69
Izod衝撃強度 [J/m]	23°C	557 (部分的な破壊)	588 (部分的な破壊)
	-30°C	994 (部分的な破壊)	1,036 (部分的な破壊)
	-40°C	1,114 (部分的な破壊)	1,134 (部分的な破壊)
	-45°C	1,107 (部分的な破壊)	(N=4) 991 (部分的な破壊) (N=1) 170 (完全破壊)
	-50°C	166 (完全破壊)	54 (完全破壊)

【実施例 2】

ブロックポリプロピレン (A-2) を 27 重量部と、製造例 1 で得られた EBDM-1 を 66 重量部と、軟化剤 (D) (ダイアナプロセス PW-100、パラフィン系プロセスオイル、出光興産社製) 7 部を、予め、密閉式混合機 [神戸製鋼 (株) ミクストロン BB16] で混合し、シーティングロールに通しシート状にした後、朋来鉄工社製ペレタイザーにより角ペレットマスターバッチを製造した。

【0239】

次いで、得られたマスターバッチペレット 27.3 重量部と、ブロックポリプロピレン (A-1) 47.7 重量部と、エチレン・1-ブテン共重合体 (C-1) 25 重量部と、耐熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤 (イルガノックス (登録商標) 1010、BASF (株) 製) 0.1 重量部と、耐候安定剤としてジアゾ系耐候安定剤 (チヌピン (登録商標) 326、BASF (株)) 0.1 重量部とをヘンシェルミキサーで十分に混合し、押出機 (品番 KTX-46、神戸製鋼 (株) 製) にて 220 で 1 時間当たり 60 kg の処理速度で混練を行い、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。得られた熱可塑性エラストマーの物性測定結果を表 3 に示す。

【0240】

【比較例 2】

製造例 1 で得られた EBDM-1 の代わりに、製造例 3 で得られた EPDM-1 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。得られた熱可塑性エラストマーの物性測定結果を表 3 に示す。

【0241】

【表 3】

表3

	実施例2			比較例2		
	マスターバッチ標記	→	成分ごと標記	マスターバッチ標記	→	成分ごと標記
(A-1)ブロックポリプロピレン	重量部	47.7	55	47.7	→	55
	重量部	7.3		7.3		
(B-1)EBDM-1	重量部	18	18	マスターバッチ 27.3	→	-
	重量部	-			18	
(D)パラフィン系プロセソイル	重量部	2	2	25	→	2
	重量部	25			25	
(C-1)エチレン・1-ブテン共重合体	重量部	0.1	0.1	0.1	→	0.1
フェノール系酸化防止剤	重量部	0.1			0.1	
ジアノ系耐候安定剤	重量部	0.1	0.1	0.1	→	0.1
MFR (230°C、2.16kg荷重)	g/10min	9.0			→	9.2
ショアD硬度(5秒後)	-	41			→	42
引張強さ (23°C)	MPa	13.2			→	13.1
破断伸び (23°C)	%	450			→	350
引張強さ (-35°C)	MPa	26.0			→	27.3
破断伸び (-35°C)	%	90			→	60
IZOD衝撃試験 (-45°C)	(J/m)	NB (1050)			→	NB (970)

EPDMと比較して、EBDMが柔軟性や低温特性に優れることは一般に知られている。しかしながら、低温での破断伸びについては、柔軟な重合体ではむしろ破断しやすくなる場合もあるため、EPDMとEBDMのどちらが優れた値を示すかを温度特性(Tg)等から予想することは、困難であった。それゆえ、本願実施例の低温破断伸びが、比較例より優れた結果を示すのは予想外の効果であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 望月 英樹
東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内
- (72)発明者 野口 裕司
東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内
- (72)発明者 坂井 達弥
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開2001-011120(JP,A)
特開2001-011248(JP,A)
特開2001-011249(JP,A)
特開2011-001497(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L
C08F
C08J
Japio-GPG/FX