

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年12月18日 (18.12.2008)

PCT

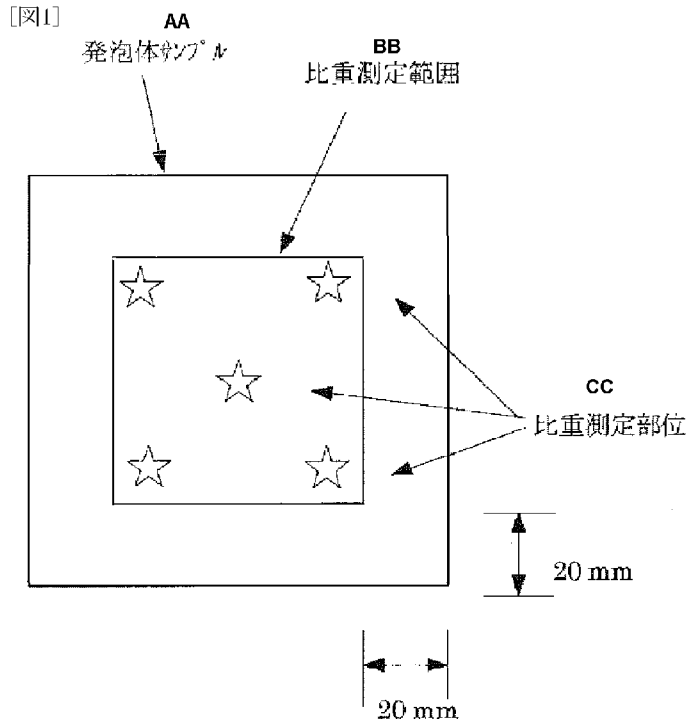
(10) 国際公開番号  
WO 2008/152935 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 210/16* (2006.01)    *C08L 23/16* (2006.01)  
*A43B 1/10* (2006.01)    *H01B 7/02* (2006.01)  
*C08J 3/24* (2006.01)    *H01B 7/17* (2006.01)  
*C08J 9/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060149
- (22) 国際出願日: 2008年6月2日 (02.06.2008)
- (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2007-159414 2007年6月15日 (15.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 梶原 孝之 (KAJIHARA, Takayuki) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 上原 完 (UEHARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 池永 成伸 (IKENAGA, Shigenobu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野田 公憲 (NODA, Kiminori) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山口 昌賢 (YAMAGUCHI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: ETHYLENE COPOLYMER, COMPOSITION CONTAINING THE COPOLYMER, AND USE OF THE SAME

(54) 発明の名称: エチレン系共重合体、該共重合体を含む組成物ならびにその用途



AA SAMPLE OF EXPANDED BODY  
 BB SPECIFIC GRAVITY MEASUREMENT RANGE  
 CC SPECIFIC GRAVITY MEASURED PORTIONS

(57) Abstract: Disclosed are a novel ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer having excellent crosslinking characteristics; an expansion molded body having low specific gravity and low compression set (CS), a composition which enables to obtain such an expansion molded body and a member for foot wear composed of such an expansion molded body; an ethylene copolymer composition having an excellent balance between weather resistance and mechanical strength, and an electric wire coating material and a sheath for electric wire each using the ethylene copolymer composition; and a thermoplastic elastomer which enables to produce a molded body having an excellent balance between mechanical strength and toughness. Specifically disclosed is an ethylene copolymer (A) which is composed only of ethylene and an  $\alpha$ -olefin having 3-20 carbon atoms. This ethylene copolymer (A) is characterized by having (a) a vinyl group content per 1000 carbon atoms as determined by infrared absorption measurement, (b)  $MFR_{10}/MFR_{2.16}$  and (c) a density respectively within specific ranges.

(57) 要約: 本発明は、架橋特性に優れた新規なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体; 低比重で圧縮永久歪み (CS) が小さい発泡成形体およびこれを製造し得

る組成物、発泡成形体からなる履物用部品; 耐候性と機械的強度のバランスに優れたエチレン系共重合体組成物、ならびにこれを用いた電線被覆材および電線用シース; 機械

[ 続葉有 ]

WO 2008/152935 A1



(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

---

的強度と靱性のバランスに優れた成形体を製造しうる熱可塑性エラストマーを提供することを課題としている。  
本発明のエチレン系共重合体 (A) は、エチレンと、炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのみからなる共重合体であって、(a) 赤外線吸収測定により求められる炭素数 1000 個あたりのビニル基含量、(b)  $MFR_{10}/MFR_{2.16}$  および (c) 密度が特定範囲であることを特徴としている。

## 明 細 書

### エチレン系共重合体、該共重合体を含む組成物ならびにその用途 技術分野

[0001] 本発明は、エチレン系共重合体、該共重合体を含む組成物ならびにその用途に関する。詳しくは、本発明は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのみからなり、架橋特性に優れた新規なエチレン系共重合体、およびその共重合体を含む組成物、ならびにその用途に関する。

### 背景技術

[0002] エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、従来より種々の用途に用いられている。

[0003] たとえば、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いた架橋発泡体は、機械的強度が高く、軽量でかつ柔軟であることから、建築用外装材、内装材、ドアガラスランなどの自動車部品、包装材料、日用品などに用いられている。ここで、架橋をともなわなない発泡体は、軽量化は達成されるものの機械的強度は低いため、発泡体を前述のような用途に用いる場合には、樹脂の架橋反応を行うことにより、発泡体内の分子鎖を結合させ、機械的強度の向上が図られている。

[0004] また、履物あるいは履物用部品、たとえばスポーツシューズ等の靴底(主にミッドソール)にも、樹脂の架橋発泡体が使用されている。履物あるいは履物用部品には、軽量で、長期間の使用による変形を抑え、過酷な使用条件に耐え得る機械強度および反発弾性を有する条件が要求されるためである。

[0005] 靴底用に、エチレン・酢酸ビニル共重合体の架橋発泡体が従来から使用されていることは広く知られているが、このエチレン・酢酸ビニル共重合体組成物を用いて成形される架橋発泡体は、比重が高く、かつ圧縮永久歪みが大きいため、たとえば靴底に用いた場合、重く、かつ長期の使用により靴底が圧縮され反発弾性等の機械強度が失われていくという問題がある。

[0006] 特許文献1および2には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いた架橋発泡体、エチレン・酢酸ビニル共重合体とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体との混合物を用いた架橋発泡体に係る発明がそれぞれ記載されているが、これらの発明では、低比

重性、圧縮永久歪み性が改良されるものの、十分な性能が得られていない。また特許文献3には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・特定の非共役ポリエンランダム共重合体が記載されているが、低比重で圧縮永久歪み(CS)が小さい均一な品質の発泡体を提供するという点からはさらに改良の余地があることが、本発明者の検討によりわかってきた。このため、低比重で圧縮永久歪み(CS)が小さい均一な品質の発泡体、これを製造するために用いることのできる架橋特性の高いエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体および組成物の出現が求められる。

[0007] また、本願出願人は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とエチレン系共重合体ゴムを含む樹脂組成物を提案しており(特許文献4参照)、これを電線被覆用原料として用いた場合には、エチレン・プロピレン・ジエンゴムを含む共重合体を電線被覆用原料として用いる場合(たとえば特許文献5参照)よりもさらに、耐候性と機械強度のバランスが優れることを開示している。しかしながら、電線被覆などに用いた場合の耐候性と機械強度のバランスについては、更なる向上が求められていた。

[0008] 一方、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、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、建材等に使用されているが、引張強度、破断伸度およびゴム弾性に優れたものが求められており、たとえば、結晶性ポリオレフィン樹脂と、メタロセン系触媒を用いて調製されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムとを含む組成物を用いると、従来の加硫ゴムよりも低温特性、引張強度の向上した成形体を製造できることが知られている(特許文献6参照)。しかしながら、機械的強度と、引張伸びなどの靱性のバランスにより優れた成形体を製造する熱可塑性エラストマーの出現が望まれていた。

特許文献1:特表平9-501447号公報

特許文献2:特開平11-206406号公報

特許文献3:特開平11-5818号公報

特許文献4:特開2006-249136号公報

特許文献5:特開平8-127680号公報

特許文献6:特開平9-12790号公報

発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、架橋特性に優れた新規なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を提供することを課題とする。また本発明は、履物用部品などに好適な、低比重で圧縮永久歪み(CS)が小さい均一な品質の発泡成形体、これを製造し得るエチレン系共重合体組成物、発泡成形体からなる履物用部品を提供することを課題としている。さらに本発明は、電線被覆材などに好適な、耐候性と機械的強度のバランスに優れたエチレン系共重合体組成物、ならびにこれを用いた電線被覆材および電線用シースを提供することを課題としている。またさらに本願発明は、加硫ゴムの代替として好適に使用でき、機械的強度と、引張伸びなどの靱性のバランスにより優れた成形体を製造する熱可塑性エラストマーを提供することを課題としている。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明のエチレン系共重合体(A)は、エチレンと、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのみからなる共重合体であって、下記(a)、(b)および(c)の要件をすべて満たすことを特徴としている；

(a) 赤外線吸収測定により求められる炭素数1000個あたりのビニル基含量が0.06~1個であり、

(b)  $MFR_{10} / MFR_{2.16}$  が8.5以下であり、かつ、

(c) 密度が0.850~0.910g/cm<sup>3</sup>である。

[0011] このような本発明のエチレン系共重合体(A)は、さらに下記要件(d)を満たすことが好ましい；

(d) 190°C、2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR、ASTM D1238)が、0.01~200g/10分である。

[0012] 本発明の第一のエチレン系共重合体組成物は、前記エチレン系共重合体(A)と、エチレン・極性モノマー共重合体(B1)とを、

(A)が100~20質量部、(B1)が0~80質量部(ここで、(A)と(B1)との合計を100質量部とする)の割合で含むことを特徴としている。

[0013] このような本発明の第一のエチレン系共重合体組成物は、

前記エチレン系共重合体(A)と、エチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計1

00質量部に対して、

ラジカル発生剤(C)を0.1~2.0質量部の範囲で含有することが好ましく、また、前記エチレン系共重合体(A)と、エチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、

ラジカル発生剤(C)を0.1~2.0質量部の範囲で、発泡剤(D)を0.1~30質量部の範囲でそれぞれ含有することも好ましい。

[0014] 本発明の発泡成形体は、前記本発明の第一のエチレン系共重合体組成物を、架橋発泡させて得られることを特徴としている。本発明の発泡成形体は、ポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革よりなる群から選ばれる1種以上の素材からなる層と、前記本発明の第一のエチレン系共重合体組成物を、架橋発泡させて得られる発泡成形体とが積層されてなることが好ましい。

[0015] 本発明の発泡成形体は、履物用部品であることが好ましく、履物用部品が、ミッドソール、インナーソール、またはソールであることがより好ましい。

[0016] 本発明の発泡成形体の製造方法は、前記本発明の第一のエチレン系共重合体組成物を、架橋発泡させることを特徴としている。

[0017] また本発明の発泡成形体の製造方法は、前記本発明の第一のエチレン系共重合体組成物を、架橋発泡させる工程と、得られた発泡体を圧縮成形する工程とを含むことを特徴としている。

[0018] 本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、

前記エチレン系共重合体(A)と、

エチレン由来の構成単位含有量が50~85mol%、非共役ポリエチン由来の構成単位含有量が0.01~30mol%である、エチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエチン共重合体(ここでエチレン由来の構成単位と炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の構成単位と非共役ポリエチン由来の構成単位との合計を100mol%とする)(B2)、とを、

(A)が100~31質量部、(B2)が0~69質量部(ここで、(A)と(B2)との合計を100質量部とする)の割合で含むことを特徴としている。

[0019] このような本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、

エチレン系共重合体(A)とエチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)との合計100質量部に対して、

無機充填材を1~250質量部の範囲で含有することが好ましい。

[0020] また本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、エチレン系共重合体(A)とエチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)との合計100質量部に対して、ラジカル発生剤(C)を、0.1~15質量部の範囲で含有することも好ましい。

[0021] さらに本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、エチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)の100°Cにおけるムーニー粘度(MLV<sub>1+4</sub>)が、10~300の範囲にあることが好ましい。

[0022] 本発明の成形体は、前記本発明の第二のエチレン系共重合体組成物から得られることを特徴としており、該エチレン系共重合体組成物を架橋して得られることが好ましい。

[0023] このような本発明の成形体は、電線被覆材または電線用シースであることが好ましい。本発明の電線は、本発明の成形体からなる電線被覆材および/または電線用シースを備えたことを特徴としている。

[0024] 本発明の熱可塑性エラストマーは、前記エチレン系共重合体(A)10~99質量部と、結晶性プロピレン系重合体(B3)90~1質量部(ただし、(A)と(B3)との合計を100質量部とする)とを含む混合物を、動的架橋して得られることを特徴としている。

### 発明の効果

[0025] 本発明のエチレン系共重合体(A)は、ビニル基含量が多く架橋特性に優れ、各種架橋成形に好適に用いることができ、架橋発泡に用いた場合には、低比重で、圧縮永久ひずみの小さい発泡体を製造することができる。

[0026] 本発明の第一のエチレン系共重合体組成物は、架橋発泡に好適であり、本発明の発泡成形体を成形し得る。本発明の発泡成形体は、低比重であって、機械的強度に優れ、圧縮永久ひずみも小さいことから、各種用途に好適に用いることができ、また、各種素材と積層した発泡成形体とすることも好ましく、特にミッドソール、インナーソー

ル、ソールなどの履物用部品などとして好適に用いることができる。本発明の履物用部品は、軽量で機械的強度に優れるとともに圧縮永久ひずみが小さく、スポーツ用シューズのソール材などとして好適である。

[0027] また本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、架橋成形に好適であり、得られた成形体は柔軟性、耐熱性、耐候性などの特性に優れることから、EPDM(エチレン・プロピレン・ジエンゴム)に代わる素材として各種用途に用いることができ、EPDM製品に代替する成形体を低コストで製造することができる。本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、特に電線被覆材や電線用シースの用途に好適に用いることができる。本発明の電線は、本発明の第二のエチレン系共重合体組成物から形成された電線被覆材および／または電線用シースを備えているため、柔軟性、耐熱性、耐候性などに優れるとともに、EPDMなどを用いて得た場合と比較して低コストである。

[0028] 本発明の熱可塑性エラストマーは、本発明のエチレン系共重合体(A)と、結晶性プロピレン系重合体とを含む混合物を動的架橋して得られるエラストマーであって、低コストで製造することができ、機械的特性に優れ、EPDMと同様の各種用途に使用できる。

#### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1は、発泡体サンプルの一平面上の比重測定範囲および5つの比重測定部位(星型で示す)を示す模式図である。ここで比重測定範囲は、発泡体サンプルの一平面の四辺からそれぞれ20mm以上内部の範囲に採る。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0031] <エチレン系共重合体(A)>

本発明のエチレン系共重合体(A)は、エチレンと、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのみからなる共重合体であり、好ましくは、エチレンと炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。共重合成分である炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンは、1種単独であってもよく、2種以上であってもよい。

[0032] エチレン系共重合体(A)を構成する $\alpha$ -オレフィンの種類は、エチレン系共重合

体(A)を製造する際の共重合モノマーの種類により明確であるが、エチレン系共重合体中の $\alpha$ -オレフィンの種類は、たとえば、10mm $\phi$ の資料管中で約200mgのエチレン系共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを、温度120 $^{\circ}\text{C}$ 、周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2秒、45 $^{\circ}$ パルス幅6 $\mu\text{sec}$ の測定条件下で測定して同定することができる。本発明において、エチレン系共重合体(A)のエチレン含有量は、特に限定されるものではないが、通常全構造単位中50~95モル%である。

[0033] 本発明のエチレン系共重合体(A)は、下記要件(a)、(b)および(c)を、好ましくは下記要件(a)、(b)、(c)および(d)を同時に満たす。

(a)赤外線吸収測定により求められる炭素数1000個あたりのビニル基含量が0.06~1個である。

(b) $\text{MFR}_{10} / \text{MFR}_{2.16}$ が8.5以下である。

(c)密度が0.850~0.910g/cm $^3$ である。

(d)190 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR、ASTM D1238)が、0.01~200g/10分である。

[0034] 以下、これらの各要件についてさらに説明する。

[0035] (a)ビニル基含量

本発明のエチレン系共重合体(A)は、炭素数1000個あたりのビニル基の含量が、0.06~1個、好ましくは0.06~0.8個、より好ましくは0.06~0.5個、さらに好ましくは0.06~0.2個である。本発明において、重合体中のビニル基含量は、赤外吸収測定(IR法)により求められる。

[0036] エチレン系共重合体(A)中において、ビニル基は通常共重合体の末端部に存在する。本発明のエチレン系共重合体(A)は、炭素数1000個あたりのビニル基の含量が0.06~1個と比較的多いため架橋特性に優れるが、ビニル基の含量が、エチレン系共重合体(A)の炭素数1000個あたり1個を越えて多いと、共重合体のビニル基量が多くなりすぎ、加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が過度に起こりやすくなり、成形加工時の $\text{MFR}_{2.16}$ の変動や、やけ等の問題を生じることがある。

[0037] なお、本明細書において、ビニル基の定量は、一般的には、(1)ビニルおよびビニ

リデン型不飽和結合を含まないポリエチレンと、ビニル基含量が既知の1, 2-ポリブタジエンとを用いて、混合試料を調製して赤外線吸収測定を行って検量線を作成し、(2)測定試料について赤外線吸収測定を行い、(3)計算により定量をすることで行うことができる。なおビニルおよびビニリデン型不飽和結合を含まないことは、赤外線吸収測定により、 $1000\text{cm}^{-1}$ と $850\text{cm}^{-1}$ との間の領域に、吸収帯が認められないことで確認できる。具体的には日本分光社製赤外分光光度計FT-IR 350型を用い、以下のようにして測定した。

[0038] 標準試料として、ビニルおよびビニリデン型不飽和結合を含まないポリエチレン(プライムポリマー社製ハイゼックス(登録商標)2200J)の粉末、ビニル基型オレフィンとして(二重結合量が既知の)1, 2-ポリブタジエン(JSR社製:BR830)を用い、約5gを小数点以下4桁まで秤量して $23^{\circ}\text{C}$ でクロロホルムに溶解後、クロロホルムを蒸発させて混合試料とし、これを $180^{\circ}\text{C}$ 熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作成した。なお、JSR社製BR830のビニル含量は93モル%(赤外線吸収測定、モレロ法による)で、これから計算により該1, 2-ポリブタジエンの1000炭素当たりビニル型二重結合数を求めることができる。そしてポリエチレンとビニル型オレフィンとの混合量比を変更した、ビニル型二重結合数( $n$ :炭素数1,000個当たりのビニル含量)の異なる試料について $n$ が0.05から1の範囲で5水準赤外線吸収測定を行い、 $940\sim 850\text{cm}^{-1}$ 付近の極大点の共通接線を引き、これをベースラインとしてビニル基のキイバンド( $910\text{cm}^{-1}$ )における吸光度 $D_s$ およびベースラインの値 $D_0$ を読み取った。また、各試料について厚さ $L$ (cm)をマイクロメーターを用いて正確に読み取り、各試料についてキイバンドの単位厚さ当たりの吸光度 $D/L = (D_s - D_0)/L$ を計算して、これとビニル型二重結合の数 $n$ との間の関係を図示することによって、炭素数1,000個当たりのビニル基量に関する検量線を得た。

[0039] 測定試料についても、熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作成し、上記と同様の方法で $D/L$ を求め、上記で得られた検量線を用いて炭素数1,000個当たりのビニル基量を算出した。

[0040]  $\frac{\text{MFR}_{10}}{\text{MFR}_{2.16}}$

本発明のエチレン系共重合体(A)は、 $\frac{\text{MFR}_{10}}{\text{MFR}_{2.16}}$ が8.5以下、好ましくは8

. 0以下、さらに好ましくは4. 0～8. 0である。ここで、 $MFR_{10}$  は、ASTMD1238の方法により10kg荷重、190°Cで測定したメルトフローレート(g/10分)を表し、 $MFR_{2.16}$  は、ASTM D1238の方法により2. 16kg荷重、190°Cで測定したメルトフローレート(g/10分)を表す。

[0041]  $MFR_{10}/MFR_{2.16}$  は、共重合体の長鎖分岐の程度の指標となり、 $MFR_{10}/MFR_{2.16}$  値が8. 5以下では、長鎖分岐が少ないことが表される。

[0042] (c)密度

本発明のエチレン系共重合体(A)は、密度が0. 850～0. 910g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0. 855～0. 910g/cm<sup>3</sup>である。なお、本発明のエチレン系共重合体(A)の密度は、ASTM D1505により23°Cで測定した値である。

[0043] 密度がこのような範囲を満たす場合には、剛性と耐衝撃強度とのバランスに優れる。

[0044] (d)MFR

本発明のエチレン系共重合体(A)の、190°C、2. 16kg荷重でのメルトフローレート(MFR、ASTM D1238)は、その用途により適宜選択でき、特に限定されるものではないが、好ましくは0. 01～200g/10分、より好ましくは0. 1～100g/10分、さらに好ましくは0. 1～40g/10分、特に好ましくは0. 1～25g/10分、最も好ましくは0. 1～10g/10分の範囲であるのが望ましい。

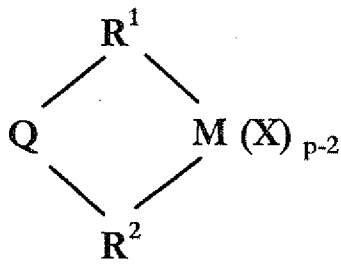
[0045] <エチレン系共重合体(A)の製造方法>

オレフィン重合用触媒

本発明のエチレン系共重合体(A)は、上述した特性を有するものであり、その製造方法は何ら限定されるものではないが、たとえば、下記触媒成分[A]および[B]からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上とを共重合することにより製造することができる。

[A] 下記一般式[I]で表される架橋型メタロセン化合物。

[0046] [化1]



... [I]

[0047] (式[I]中、Mは遷移金属を表し、pは遷移金属の原子価を表し、Xは同一でも異なってもよく、それぞれは水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 $R^1$ および $R^2$ は同一でも異なってもよいMに配位した $\pi$ 電子共役配位子を表し、Qは $R^1$ と $R^2$ とを架橋する2価の基を表す。)

[B](b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2)前記メタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物、および

(b-3)有機アルミニウム化合物

とから選ばれる少なくとも1種の化合物。

[0048] 共重合は、たとえば、このようなオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを0~200°Cの温度で溶媒の共存下で溶液重合することによって行うことができる。

[0049] しかしながら本発明に関わるエチレン系共重合体(A)は、上述の特性を満たす限り上記製造方法には何ら限定されるものではなく、たとえば、共重合において上記式[I]とは異なる構造のメタロセン化合物を使用しても良いし、前記触媒成分[B]以外の助触媒を使用してもよいし、公知の二種類以上のエチレン系共重合体を用いて、反応器ブレンドや物理ブレンド等の手法によって調製してもよい。

[0050] 以下、触媒成分[A]および[B]を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上とを共重合する、エチレン系共重合体(A)を製造する上述の方法についてさらに説明する。

[0051] 触媒成分[A]

触媒成分[A]は、上記式[I]で表される架橋型メタロセン化合物である。上記式[I]中、Mで表される遷移金属としては、たとえば、Zr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrが挙げられ、好ましい遷移金属はZr、TiまたはHfであり、さらに好ましい遷移金属はZr

またはHfである。

[0052] 一般式[I]中、 $R^1$ および $R^2$ で表される $\pi$ 電子共役配位子としては、 $\eta$ -シクロペンタジエニル構造、 $\eta$ -ベンゼン構造、 $\eta$ -シクロヘプタトリエニル構造、および $\eta$ -シクロオクタテトラエン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましい配位子は $\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。 $\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子として、たとえば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、水素化インデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子、アルキル、アリーール、アラルキル、アルコキシ、アリーールオキシなどの炭化水素基、トリアルキルシリル基などの炭化水素基含有シリル基、鎖状または環状アルキレン基などでさらに置換されていてもよい。

[0053] 一般式[I]中、Qで表される $R^1$ と $R^2$ とを架橋する基は、2価の基であれば特に限定されないが、たとえば、直鎖または分枝鎖アルキレン基、非置換または置換シクロアルキレン基、アルキリデン基、非置換または置換シクロアルキリデン基、非置換または置換フェニレン基、シリレン基、ジアルキル置換シリレン基、ゲルミル基、ジアルキル置換ゲルミル基などが挙げられる。

[0054] 触媒成分[A]としては、後述する実施例で用いるメタロセン錯体を具体的に例示することができるが、これらの化合物に何ら限定されるものではない。

[0055] このような触媒成分[A]は、触媒成分[B]とともにオレフィン重合用触媒として用いるのが好ましい。

[0056] 触媒成分[B]

触媒成分[A]を、エチレン系共重合体(A)を製造するためのオレフィン重合触媒の成分として用いる場合、オレフィン重合触媒は、(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)触媒成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物から構成される触媒成分[B]を含むことが好ましい。ここで、触媒成分[B]は、重合活性と生成オレフィン重合体の性状の観点から、次の[c1]~[c4]のいずれかの態様で好ましく用いられる。

[c1] (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物のみ、

[c2] (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物と(b-3)有機アルミニウム化合物、

[c3] (b-2)触媒成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物と(b-3)有機アルミニウム化合物、

[c4] (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物と(b-2)触媒成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物。

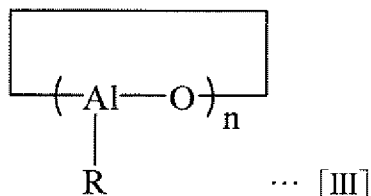
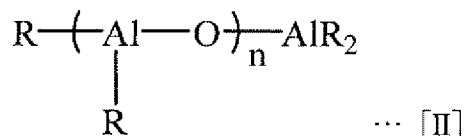
[0057] ただし、触媒成分[A]として、一般式[I]においてQがシリレン基であるメタロセン化合物を用いる場合は、[B]成分としては、(b-2)触媒成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物が使用されることはなく、上記の好ましい[B]成分; [c1]~[c4]においても、[c1]と[c2]のみが採用される。

[0058] 以下、触媒成分[B]を構成しうる各成分について具体的に説明する。

(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式[II]および/または一般式[III]で表される化合物が挙げられる。

[0059] [化2]

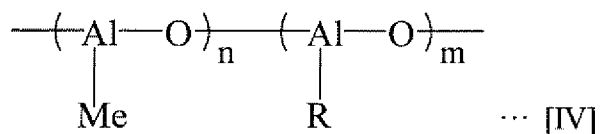


[0060] (式[II]または[III]中、Rは炭素数1~10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で代表される化合物を挙げることができ、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。(一般式[II]または[III]においてRがメチル基である有機アルミニウムオキシ化合物を、以下「メチルアルミノキサン」と呼ぶ場合がある。)

また、有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)としては、飽和炭化水素に溶解するメチルアルミノキサン類縁体を用いることも好ましく、たとえば下記一般式[IV]のような修

飾メチルアルミノキサンを例示できる。

[0061] [化3]

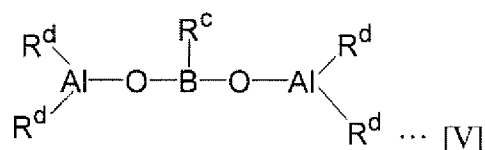


[0062] (式[IV]中、Rは炭素数2～20の炭化水素基、m、nは2以上の整数を示す。)

前記一般式[IV]で表わされる修飾メチルアルミノキサンは、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製され(例えば、US4960878やUS5041584等に製造法が開示)、東ソー・ファインケム社等メーカーからトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製された、Rがイソブチル基であるものがMMAO、TMAOといった商品名で商業生産されている(例えば、「東ソー研究・技術報告」第47巻55(2003)参照)。

[0063] さらに有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)としては、特開平2-78687号公報に例示されているベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を用いてもよく、下記一般式[V]で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を用いてもよい。

[0064] [化4]



[0065] (式[V]中、R<sup>c</sup>は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R<sup>d</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

なお、上述した(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物中には若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

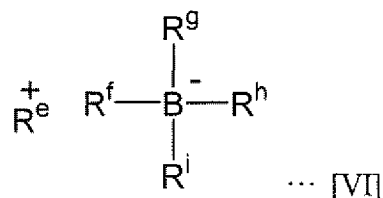
(b-2) 触媒成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物

上記触媒成分[A]と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)(以下、「イオン性化合物(b-2)」と略称する場合がある。)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、USP5321106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ができる。さらに、イオン性化合物(b-2)としては、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げるができる。

[0066] 本発明において、好ましく採用されるイオン性化合物(b-2)は、下記一般式[VI]で表される化合物である。

[0067] [化5]



[0068] 式[VI]中、 $R^{e+}$ としては、 $H^+$ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基である。

[0069] 前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

[0070] 前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-プロピル)アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

[0071] 前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオ

ンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

- [0072] 上記のうち、 $R^{+}$ としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。
- [0073] カルベニウム塩であるイオン性化合物(b-2)としては、具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、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、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリス(4-メチルフェニル)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、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げるができる。
- [0074] アンモニウム塩であるイオン性化合物(b-2)としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げるができる。
- [0075] トリアルキル置換アンモニウム塩であるイオン性化合物(b-2)としては、具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルア

ンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0076] N, N-ジアルキルアニリニウム塩であるイオン性化合物(b-2)としては、具体的には、たとえばN, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、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、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエ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、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-2,4,6-ペンタ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)ボレート等が挙げられる。

[0077] ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

[0078] その他のイオン性化合物(b-2)としては、本出願人によって開示(特開2004-51676号公報)されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

[0079] 上記のイオン性化合物(b-2)は、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いることもできる。

#### (b-3) 有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物(b-3)としては、例えば下記一般式[VII]で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式[VIII]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げる事ができる。

[0080] 
$$R^a \text{ Al}(\text{OR}^b)_m \text{ H X} \cdots \text{ [VII]}$$

(式[VII]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。)

上記一般式[VII]で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチル

アルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ $n$ -アルキルアルミニウム; トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ $sec$ -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム; トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム; トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム; ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド; 一般式 $(i-C_4H_9)_x Al(C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム; イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド; ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド; エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド; 一般式 $R^{a}_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド; ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド; エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド; エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド; エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム; エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなど

を挙げることができる。

[0081]  $M^2AIR^a \cdots$  [VIII]

(式[VIII]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の炭化水素基を示す。)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。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

[0082] また、上記一般式[VII]で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

[0083] (b-3)有機アルミニウム化合物としては、入手容易性の点から、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。

[0084] エチレン系共重合体(A)の製造

本発明のエチレン系共重合体(A)は、上述のオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも一種とを共重合させることにより好適に製造することができる。共重合は、特に限定されるものではないが、0～200°Cの温度で溶媒の共存下で溶液重合することによって行うことが好ましい。

[0085] 重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、例えば触媒成分[A]および触媒成分[B]を任意の順序で重合器に添加する方法を例示することができる。

[0086] 上記方法においては、各触媒成分の2つ以上が予め接触されていてもよい。

[0087] 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも一種との共重合を行い、本発明のエチレン系共重合体(A)を製造する場合、触媒成分[A]は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-9}$ ～ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

[0088] 成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分[A]中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が通常1～10000、好ましくは10～5000となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分[A]中の全遷移金属(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常0.5～50、好ましくは1

～20となるような量で用いられる。成分(b-3)は、重合容積1リットル当り、通常0～5ミリモル、好ましくは約0～2ミリモルとなるような量で用いられる。

[0089] ここで、エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの仕込みモル比は、目的とするエチレン系共重合体(A)の特性に応じて適宜選択すればよく、特に限定されないが、通常、エチレン： $\alpha$ -オレフィン＝10：90～99.9：0.1、好ましくはエチレン： $\alpha$ -オレフィン＝30：70～99.9：0.1、さらに好ましくはエチレン： $\alpha$ -オレフィン＝50：50～95.0：5.0である。

[0090] 炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、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、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどを挙げるができる。これらの $\alpha$ -オレフィンの中では、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンが特に好ましく用いられる。本発明では、これらのうち炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンがより好ましく用いられる。

[0091] エチレン系共重合体(A)の製造に好ましく採用される「溶液重合」とは、共重合反応に不活性な炭化水素溶媒中にポリマーが溶解した状態で重合を行う方法の総称である。本発明に関わる溶液重合における、重合温度は通常0～200℃、好ましくは20～190℃、更に好ましくは40～180℃である。

[0092] 本発明に関わる溶液重合においては、重合温度が0℃に満たない場合、その重合活性は極端に低下するので生産性の点で実用的でなく、さらにエチレン系共重合体(A)のビニル基含量が低下する場合がある。また、0℃以上の重合温度領域では温度が高くなるに従い、重合時の溶液粘度が低下し、重合熱の除熱も容易となり、さらに、エチレン系共重合体(A)のビニル基含量が増加する。しかしながら、重合温度が200℃を超えると、重合活性が極端に低下する場合もある。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～8MPaゲージ圧の条件下であり、共重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。反応時間(共重合反応が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なり適宜選択することができるが、通常1分間～3時間、好ましくは10分間～2.5時間である。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。得られるエチレン系共重合体(A)の分子量は、重合系中の水素濃度や重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する触媒成分[B]の量により調節することもできる。重合系に水素を添加する場合、その量は生成するエチレン系共重合体1kgあたり0.001~5,000NL程度が適当である。また、得られるエチレン系共重合体(A)のビニル基量は、重合温度を高くすること、水素添加量を極力少なくすることで増加させることができる。また、得られるエチレン系共重合体(A)の $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ は、小さいほど長鎖分岐構造が少ないことを表す指標となるが、後述の実施例のような配位重合の場合、エチレン系共重合体(A)中の長鎖分岐構造は、 $\beta$ -水素脱離反応により生成した末端ビニル基を有する分子鎖(マクロモノマー)が、再挿入することにより生成すると考えられている。このため、溶液中のマクロモノマー濃度とエチレン濃度との比([マクロモノマー]/[エチレン])を増減させることで、エチレン系共重合体(A)の $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ の値を制御することができる。一般的に[マクロモノマー]/[エチレン]が高いとエチレン系重合体中の長鎖分岐量は増加し、[マクロモノマー]/[エチレン]が低いとエチレン系重合体中の長鎖分岐量は低下する。溶液中の[マクロモノマー]/[エチレン]を増減させる手法には具体的には以下の[1]~[4]のような方法が挙げられる。

#### [1] 重合温度

重合温度が低いほど $\beta$ -水素脱離反応は起こりにくくなる。そのため、重合温度を低くすれば、[マクロモノマー]/[エチレン]が小さくなり、エチレン系共重合体中の長鎖分岐量は低下する。

#### [2] ポリマー濃度

溶液中のポリマー濃度を低くすれば、相対的にマクロモノマー濃度も低くなるため、[マクロモノマー]/[エチレン]が小さくなり、エチレン系共重合体中の長鎖分岐量は低下する。

#### [3] エチレン転化率

エチレン転化率を低くすれば、溶液中のエチレン濃度が高くなるため、[マクロモノマー]/[エチレン]が小さくなり、エチレン系共重合体中の長鎖分岐量は低下する。

#### [4] 溶媒種

重合溶媒を高沸点の溶媒にすると、溶液中のエチレン濃度が高くなるため、[マクロモノマー]/[エチレン]が小さくなり、エチレン系共重合体中の長鎖分岐量は低下する。

[0093] 他にも、 $\beta$ -水素脱離反応を制御する以外にAlへの連鎖移動反応等を制御することによって[マクロモノマー]/[エチレン]を増減させ、エチレン系重合体中の長鎖分岐量を変化させることもできる。

[0094] 溶液重合において用いられる溶媒は通常、不活性化炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が50°C~200°Cの飽和炭化水素である。具体的には、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が挙げられる。なおベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類やエチレンクロリド、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も本発明の高温溶液重合に関わる「不活性化炭化水素溶媒」の範疇に入り、その使用を制限するものではない。前記したように、本発明に係る高温溶液重合においては、従来繁用されてきた芳香族炭化水素溶解タイプの有機アルミニウムオキシ化合物のみならず、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解するMMAOのような修飾メチルアルミノキサンを使用できる。この結果、溶液重合用の溶媒として脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素を採用すれば、重合系内や生成するエチレン系重合体中に芳香族炭化水素が混入する可能性をほぼ完全に排除することが可能となった。すなわち、本発明に関わる高温溶液重合方法は、環境負荷を軽減でき人体健康への影響を最小化できるという特徴も有するのである。

[0095] 物性値のばらつきを抑制するため、重合反応により得られたエチレン系共重合体および所望により添加される他の成分は、任意の方法で溶融され、混練、造粒などを施されるのが好ましい。

[0096] グラフト変性

本発明のエチレン系共重合体(A)は、一部または全部を極性モノマーによりグラフト変性して用いても良い。

[0097] この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エ

チレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル、カルボジイミド化合物などが挙げられる。

[0098] 極性モノマーとしては、特に不飽和カルボン酸またはその誘導体が特に好ましい。不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物、カルボン酸基を有する化合物とアルキルアルコールとのエステル、無水カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物等を挙げることができ、不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。

[0099] 具体的な化合物としては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸[商標](エンドシス-ビスクロ[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸)等の不飽和カルボン酸; またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられる。

[0100] これらの不飽和カルボン酸および/またはその誘導体は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

[0101] 変性は、被変性体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。被変性体に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、被変性体100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~80重量部の量で使用される。このグラフト重合は、通常ラジカル発生剤の存在下に行なわれる。

[0102] ラジカル発生剤としては、例えば後述するラジカル発生剤(C)において挙げるものと同じものを用いることができる。

[0103] ラジカル発生剤は、被変性体および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル発生剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いるこ

とができる。

- [0104] また被変性体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。
- [0105] 被変性体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができる。
- [0106] このようにして得られる変性体の変性量(極性モノマーのグラフト量)は、変性体を100重量%とした場合に通常0.1~50重量%、好ましくは0.2~30重量%、さらに好ましくは0.2~10重量%であることが望ましい。
- [0107] 本発明のエチレン系共重合体(A)の一部または全部を極性モノマーによりグラフト変性して用いると、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、また得られた成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。
- [0108] また、極性モノマー、例えば不飽和カルボン酸および/またはその誘導体の含有量が上記範囲にあることにより、本発明のエチレン系共重合体(A)の一部または全部をグラフト変性して用いた場合、極性基含有樹脂(たとえばポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、PMMA、ポリカーボネート等)に対して高い接着強度を示す。
- [0109] また、本発明のエチレン系共重合体(A)の一部または全部をグラフト変性して得られたグラフト変性エチレン系共重合体(A)には、該変性物の有する特性を損なわない範囲で、他の重合体、例えば熱可塑性樹脂やエラストマー等を配合することができる。それらの配合は、グラフト変性段階でも変性後の混合であってもよい。
- [0110] 本発明のエチレン系共重合体(A)は種々の方法で成形され、各種用途に用いられる。
- [0111] <エチレン系共重合体組成物(1)>  
本発明の第一のエチレン系共重合体組成物(エチレン系共重合体組成物(1))は、上述したエチレン系共重合体(A)と、必要に応じてエチレン・極性モノマー共重合体(B1)とを含む。
- [0112] エチレン系共重合体(A)  
エチレン系共重合体(A)としては、上述した本発明のエチレン系共重合体(A)が

いずれも好適に用いられる。

[0113] エチレン系共重合体組成物(1)を構成するエチレン系共重合体(A)としては、そのなかでも、前記要件(c)の密度が、好ましくは $0.857\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、より好ましくは $0.860\sim 0.905\text{g}/\text{cm}^3$ のものを用いるのが望ましい。また、エチレン系共重合体(A)のエチレン含有量が、全構造単位中通常50~95モル%、好ましくは60~95モル%、より好ましくは75~95モル%、さらに好ましくは80~95モル%の範囲であることが望ましい。さらに、エチレン系共重合体(A)のGPCによる測定値より求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が、好ましくは1.5~3.5であるのが望ましい。またさらに、前記要件(d)のMFRが、好ましくは $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ 、より好ましくは $0.1\sim 40\text{g}/10\text{分}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 25\text{g}/10\text{分}$ 、特に好ましくは $0.1\sim 10\text{g}/10\text{分}$ の範囲であるのが望ましい。

[0114] エチレン・極性モノマー共重合体(B1)

本発明のエチレン系共重合体組成物(1)を構成するエチレン・極性モノマー共重合体(B1)の極性モノマーとしては、不飽和カルボン酸、その塩、そのエステル、そのアミド、ビニルエステル、一酸化炭素などを例示することができる。より具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸、これら不飽和カルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウムなどの1価金属の塩やマグネシウム、カルシウム、亜鉛などの多価金属の塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、一酸化炭素、二酸化硫黄など的一种または二種以上などを例示することができる。

[0115] エチレン・極性モノマー共重合体(B1)として、より具体的には、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体のようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体、前記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の一部または全部が上記金属で中和されたアイオノマー、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレ

ン・アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン・アクリル酸nブチル共重合体のようなエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸イソブチル・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸nブチル・メタクリル酸共重合体のようなエチレン・不飽和カルボン酸エステル・不飽和カルボン酸共重合体およびそのカルボキシ基の一部または全部が上記金属で中和されたアイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体のようなエチレン・ビニルエステル共重合体などを代表例として例示することができる。

[0116] これらの中ではとくにエチレンと、不飽和カルボン酸、その塩、そのエステルおよび酢酸ビニルから選ばれる極性モノマーとの共重合体が好ましく、特にエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体またはそのアイオノマーやエチレン・(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体またはそのアイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体が好ましく、エチレン・酢酸ビニル共重合体が最も好ましい。

[0117] 上記エチレン・極性モノマー共重合体(B1)としては、極性モノマーの種類によっても異なるが、極性モノマー含量が通常1~50質量%、とくに5~45質量%ものが好ましい。このようなエチレン・極性モノマー共重合体としてはまた、成形加工性、機械的強度などを考慮すると、190°C、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.05~500g/10分、とくに0.1~100g/10分のものを使用するのが好ましい。エチレンと不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルなどとの共重合体は、高温、高圧下のラジカル共重合により得ることができる。またエチレンと不飽和カルボン酸の金属塩の共重合体(アイオノマー)は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と相当する金属化合物を反応させることによって得ることができる。

[0118] 本発明に係るエチレン・極性モノマー共重合体(B1)がエチレン・酢酸ビニル共重合体の場合、エチレン・酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含有量は、通常10~30質量%、好ましくは15~30質量%、さらに好ましくは15~25質量%である。また、このエチレン・酢酸ビニル共重合体は、メルトフローレート(MFR; ASTM D1238, 190°C、荷重2.16kg)が通常0.1~50g/10分、好ましくは0.5~20g/10分、さらに好ましくは0.5~5g/10分である。

[0119] 本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、上述したエチレン系共重合体(A)と、

エチレン・極性モノマー共重合体(B1)とを、(A)が100～20質量部、(B1)が0～80質量部の割合で含み、(A)が100質量部、(B1)が0質量部であることが好ましい態様の1つである。また(B1)を含む場合には好ましくは(A)が99～20質量部、(B1)が1～80質量部の割合で含む(ここで(A)と(B1)との合計を100質量部とする)。すなわち本発明のエチレン系共重合体組成物(1)においては、エチレン系共重合体(A)とエチレン・極性モノマー共重合体(B1)の質量比((A)/(B1))が、100/0～20/80であり、100/0であることが好ましい態様の1つである。(B1)を含む場合には好ましくは99/1～20/80、より好ましくは99/1～40/60の範囲であるのが望ましい。

[0120] 本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、重合体成分として、エチレン系共重合体(A)、必要に応じてエチレン・極性モノマー共重合体(B1)を含有するが、さらに必要に応じてその他の重合体成分を含有してもよい。その他の重合体成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体などが挙げられる。エチレン系共重合体組成物(1)が、エチレン系共重合体(A)およびエチレン・極性モノマー共重合体(B1)以外の重合体を含有する場合、その含有量は、(A)と(B1)との合計100質量部に対して、通常30質量部以下、好ましくは1～10質量部程度であるのが望ましい。

[0121] ラジカル発生剤(C)

本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、架橋剤として作用するラジカル発生剤(C)を含有することも好ましい。

[0122] エチレン系共重合体組成物(1)がラジカル発生剤(C)を含有する場合、その含有量は、エチレン系共重合体(A)とエチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、好ましくは0.1～2.0質量部、より好ましくは0.1～1.5質量部、さらに好ましくは0.2～1.0質量部、特に好ましくは0.2～0.7質量部の範囲であることが望ましい。ラジカル発生剤をこのような量で含有するエチレン系共重合体組成物(1)を用いると、適度な架橋構造を有する成形体や発泡成形体を製造することができる。

[0123] ラジカル発生剤(C)としては、有機過酸化物が好ましく用いられ、具体的には、

ジクミルペルオキシド、  
 ジー $t$ -ブチルペルオキシド、  
 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- $t$ -ブチルペルオキシヘキサン、  
 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- $t$ -ブチルペルオキシヘキシン-3、  
 1, 3-ビス( $t$ -ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、  
 1, 1-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、  
 $n$ -ブチル-4, 4-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)バレレート、  
 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、  
 $t$ -ブチルペルオキシベンゾエート、  
 $t$ -ブチルペルベンゾエート、  
 $t$ -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、  
 $t$ -ブチルクミルペルオキシドなどの有機ペルオキシドが挙げられる。これらの中で、  
 ジクミルペルオキシドが好ましい。

[0124] 本発明のエチレン系共重合体組成物(1)が、ラジカル発生剤(C)を含む場合には、必要に応じてラジカル発生剤(C)とともに架橋助剤を含有することも好ましい。架橋助剤としては、例えば、

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用  
 助剤;あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌ  
 レート(TAIC)が挙げられる。

[0125] また、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  
 クリレート等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

のような多官能性ビニルモノマーなどが挙げられる。中でも、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

[0126] 本発明のエチレン系共重合剤組成物(1)においては、このような架橋助剤は、架橋助剤とラジカル発生剤(C)との質量比[架橋助剤/ラジカル発生剤(C)]が1/30～5/1、好ましくは1/20～3/1、さらに好ましくは1/15～2/1、特に好ましくは1/10～1/1になる量で用いられることが望ましい。

[0127] 発泡剤(D)

本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、発泡剤(D)を含有することも好ましい。

[0128] エチレン系共重合体組成物(1)が発泡剤(D)を含有する場合、その含有量は、発泡剤(D)の種類にもよるが、エチレン系共重合体(A)とエチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、発泡剤(D)を0.1～30質量部、好ましくは0.1～25質量部、更に好ましくは0.5～20質量部の範囲であるのが望ましい。

[0129] 本発明において、発泡剤(D)としては、化学発泡剤、物理発泡剤のいずれも用いることができる。

[0130] 化学発泡剤としては、具体的には、

アゾジカルボンアミド(ADCA)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル-2, 2'-アゾビスブチレート、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]等のアゾ化合物；

N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)等のニトロソ化合物；

4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホニルヒドラジド等のヒドラジン誘導體；

p-トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド化合物；

トリヒドラジノリアジンなどの有機系熱分解型発泡剤、さらには、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の重炭酸塩；炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩；亜硝酸アンモニウム等の亜硝酸塩；水素化合物などの無機系熱分解型発泡剤が挙

げられる。中でも、アゾジカルボンアミド(ADCA)、炭酸水素ナトリウムが特に好ましい。

[0131] また、発泡時に化学反応を必ずしも伴わない発泡剤である物理発泡剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の各種脂肪族炭化水素類;ジクロロエタン、ジクロロメタン、四塩化炭素等の各種塩化炭化水素類;フロン等の各種フッ化塩化炭化水素類などの有機系物理発泡剤、さらに、空気、二酸化炭素、窒素、アルゴン、水などの無機系物理発泡剤等が挙げられる。これらの中で、蒸気にする必要が無く、安価で、環境汚染、発火の可能性が極めて少ない二酸化炭素、窒素、アルゴンが最も優れている。

[0132] 本発明において発泡剤(D)として物理発泡剤を用いると、発泡剤の分解残さがないため、組成物の架橋発泡時における金型汚れを防止することができる。しかも、物理発泡剤は、粉状ではないので、混練性に優れている。また、この物理発泡剤を用いると、得られる発泡体の異臭(ADCA分解時に生成するアンモニア臭など)を防止することができる。

[0133] また、本発明においては、発泡剤(D)として、臭気、金型汚れ等の悪影響を生じない範囲で、上記のような化学発泡剤を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよく、物理発泡剤と化学発泡剤とを組み合わせて用いてもよい。

[0134] 物理発泡剤の貯蔵方法としては、小規模な生産であれば、二酸化炭素、窒素などをボンベに入った状態で使用し、射出成形機および押出成形機等に減圧弁を通して供給することができるし、またポンプ等により昇圧し、射出成形機および押出成形機等に供給する場合もある。

[0135] また、大規模に発泡製品を製造する設備であれば、液化二酸化炭素、液化窒素などの貯蔵タンクを設置し、熱交換機を通し、気化し、配管により、減圧弁により射出成形機および押出成形機等に供給する。

[0136] また、液状の物理発泡剤の場合、貯蔵圧力としては、0.13~100MPaの範囲が好ましい。

[0137] 上記発泡剤(D)として化学発泡剤を用いる場合、化学発泡剤は、エチレン系共重

合体(A)とエチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、通常2~30質量部、好ましくは3~20質量部、より好ましくは5~15質量部の割合で用いられる。ただし、化学発泡剤の使用量は、使用する発泡剤の種類・グレードにより発生ガス量が異なるため、目的の発泡倍率により、適宜増減され得る。

[0138] また、発泡剤(D)として物理発泡剤を用いる場合、物理発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率に応じて、適宜決定されるが、エチレン系共重合体(A)とエチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、通常0.1~15質量部、好ましくは0.5~10質量部である。

[0139] 本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、必要に応じて、発泡剤(D)とともに発泡助剤を含有してもよい。発泡助剤は、発泡剤(D)の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。このような発泡助剤としては、酸化亜鉛(ZnO)、ステアリン酸亜鉛、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

[0140] 任意成分

本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、必要に応じて、フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、塩酸吸収剤、顔料などの各種添加剤を含有してもよい。各種添加剤としては、オレフィン系樹脂に添加し得る添加剤として公知のものが挙げられる。

[0141] 本発明のエチレン系共重合体組成物(1)は、各種成形用途に用いることができ、特に発泡成形の用途に好適に用いることができる。

[0142] <発泡成形体の製造>

本発明の発泡成形体は、上述したエチレン系共重合体組成物(1)を発泡成形して製造することができ、好ましくは、ラジカル発生剤(C)および発泡剤(D)を含有するエチレン系共重合体組成物(1)を架橋発泡成形して製造することができる。

[0143] 発泡成形体の製造に用いるエチレン系共重合体組成物(1)は、未架橋かつ未発泡の状態であり、熔融状態であってもよいし、また、冷却固化したペレットまたはシートであってもよい。

[0144] 発泡成形体を、エチレン系共重合体組成物(1)のペレットを用いて製造する場合、

ペレットは、前述したエチレン系共重合体(A)およびエチレン・極性モノマー共重合体(B1)、ならびに必要なに応じて、ラジカル発生剤(C)、発泡剤(C)、その他の添加剤などの各成分を、上述した割合によりヘンシェルミキサーなどで混合し、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の混練機でラジカル発生剤(C)および／または発泡剤(D)が分解しない温度にて熔融可塑化し、均一に混合分散させて造粒機により調製することができる。

[0145] 発泡成形体を架橋発泡により製造する方法としては、後述するように例えば、熱処理による架橋と、電離性放射線架橋とが挙げられる。熱処理による架橋の場合には、エチレン系共重合体組成物(1)がラジカル発生剤(C)および架橋助剤を含有することが好ましい。また、電離性放射線による架橋の場合には、架橋助剤を含有することが好ましい。

[0146] 本発明の発泡成形体は、必要なに応じて、フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、塩酸吸収剤、顔料などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでもよく、これらの各種添加剤は、エチレン系共重合体組成物(1)中にあらかじめ含まれていてもよく、また、発泡成形体の製造時に添加して用いられてもよい。

[0147] また発泡成形体を、エチレン系共重合体組成物(1)のシートを用いて製造する場合、該シートは、たとえば上記のようにして得られたペレットを押出機あるいはカレンダー成形機を用いて調製することができる。また、エチレン系共重合体組成物(1)を構成する各成分をブラベンダーなどで混練した後、カレンダーロールでシート状に成形する方法、プレス成形機でシート化する方法、または押出機を用いて混練した後Tダイまたは環状ダイを通してシート化する方法などにより、未架橋かつ未発泡状態の発泡性シートを調製することができる。

[0148] 本発明の発泡成形体は、非架橋であってもよく架橋されていてもよく、その製造方法を特に限定するものではないが、例えば次のような方法により調製することができる。

[0149] たとえば、前記発泡性シートを用いて発泡成形体を製造する場合では、前述のようにして得られたエチレン系共重合体組成物(1)のシートをカレンダー成形機、プレス成形機、Tダイ押出機を用いて得ることができる。好ましくは前記エチレン系共重合

体組成物(1)のシートを、カレンダー成形機、プレス成形機、Tダイ押出機を用いて得ることができる。このシート成形時においては、ラジカル発生剤(C)および発泡剤(D)を含む場合にはその分解温度以下でシート成形することが好ましく、具体的には、エチレン系共重合体組成物(1)を構成する成分の熔融状態での温度が例えば100~130°Cとなる条件に設定してシート成形することが好ましい。

- [0150] 上記方法によって得られたシートから一次発泡体を製造する方法を例示すると、例えば、130~200°Cに保持された金型に、金型の容積に対して1.0~1.2の範囲に裁断して、金型内に挿入する。金型の型締め圧力は例えば30~300kgf/cm<sup>2</sup>、保持時間は例えば10~90分の条件下で、一次発泡体(非架橋または架橋発泡体)を作製する。すなわち熱処理により発泡成形体(非架橋または架橋発泡体)を製造する。なお保持時間は、金型の厚さに依存するため、この範囲を超えて、適宜増減され得る。
- [0151] 上記(架橋)発泡体用金型は、その形状は特に制限はされないが、通常シートが得られるような形状を有している金型が用いられる。この金型は、熔融樹脂および発泡剤分解時に発生するガスが抜けないように、完全に密閉された構造とすることが好ましい。また、型枠としては、内面にテーパーが付いている型枠が樹脂の離型性の面から好ましい。
- [0152] また、上記方法以外にも、例えば前記エチレン系共重合体組成物(1)を押出し機から押出し、大気中に解放すると同時に発泡させる押出し発泡法により、本発明の発泡成形体を製造することもできる。すなわち熱処理により発泡体を製造することができる。
- [0153] また、エチレン系共重合体組成物(1)、好ましくはラジカル発生剤(C)および発泡剤(D)を含むエチレン系共重合体組成物(1)を、ラジカル発生剤(C)および発泡剤(D)の分解温度以下で金型内に射出して、金型内で例えば130°C~200°C程度の温度に保って架橋発泡させる方法(射出発泡法)も挙げることができる。すなわち熱処理により発泡体を製造することができる。
- [0154] 上記方法により得られた一次発泡体を、さらに圧縮成形により所定の形状の付与を行うことも好ましい。このときの圧縮成形条件の一例をあげると、金型温度が130~2

00°C、型締め圧力が30～300kgf/cm<sup>2</sup>、圧縮時間が5～60分、圧縮比が1.1～3.0、好ましくは1.3～2の範囲である。

[0155] また、電離性放射線照射による架橋方法により架橋発泡体を得るには、まず、エチレン系共重合体組成物(1)、好ましくは有機系熱分解型発泡剤である発泡剤(D)を含むエチレン系共重合体組成物(1)を、発泡剤(D)の分解温度未満の温度で溶融混練し、得られた混練物をたとえばシート状に成形し、発泡シートを得る。

[0156] 次に、得られた発泡シートに電離性放射線を所定量照射して発泡シートを架橋させた後、得られた架橋発泡シートを有機系熱分解型発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させることによって、シート状の架橋発泡体を得ることができる。すなわち熱処理により発泡体を製造することができる。

[0157] 電離性放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、中性子線、X線などが用いられる。このうちコバルト-60の $\gamma$ 線、電子線が好ましく用いられる。

[0158] 発泡体の製品形状としては、たとえばシート状、厚物ボード状、ネット状、型物などが挙げられる。

[0159] 上記のようにして得られた架橋発泡体について、圧縮成形により所定の形状の付与を行うことにより二次発泡体を製造することができる。このときの圧縮成形条件の一例をあげると、金型温度が130～200°C、型締め圧力が30～300kgf/cm<sup>2</sup>、圧縮時間が5～60分、圧縮比が1.1～3.0の範囲である。

[0160] 上記のような製造法のうちでも、エチレン系共重合体組成物(1)、好ましくはラジカル発生剤(C)および発泡剤(D)を含むエチレン系共重合体組成物(1)を、熱処理して発泡成形体を得ることが好ましい。

[0161] また、本発明の発泡成形体は、比重が0.03～0.30であることも好ましい。また本発明の発泡成形体の、圧縮永久歪(CS、%)と比重(d)とは、特に制限はないが、 $CS \leq -279 \times (d) + 95$ を満たすことが、軽量でかつ圧縮永久歪が小さい発泡成形体を提供できる点から好ましい。このような発泡成形体は、圧縮に対する応力緩和が良好であり、耐へたり性が要求される用途に好適であって、後述する積層体、履物または履物用部品に好ましく用いられる。また前記CS値の下限にも特に制限はないが、例えば10%以上、好ましくは25%以上の値となることが好ましい態様の1つである。

[0162] <積層体、履物用部品>

本発明の発泡成形体は、他素材と、あるいは本発明の発泡成形体同士で積層された積層体であることも好ましい。積層体である本発明の発泡成形体は、上記した、本発明の発泡成形体(非架橋または架橋発泡体)からなる層と、ポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革からなる群から選ばれる少なくとも一種の素材からなる層とを有する積層体であることが好ましい。

[0163] 積層体を構成する他素材、好ましくはポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革からなる群から選ばれる少なくとも一種の素材としては、特に制限されることなく公知のものを用いることができる。このような積層体は履物用部品として特に好適である。

[0164] 履物用部品としては、たとえば靴底、靴のミッドソール、インナーソール、ソール、サンダルなどが挙げられる。

[0165] 本発明に係る履物または履物用部品は、本発明の発泡成形体または積層体である本発明の発泡成形体を用いているため、軽量で、長期間の使用による変形を抑えることができる。このため履物用部品である本発明の発泡成形体は、スポーツシューズ用などに特に有用である。

[0166] <エチレン系共重合体組成物(2)>

本発明の第二のエチレン系共重合体組成物(エチレン系共重合体組成物(2))は、上述したエチレン系共重合体(A)と、エチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)とを含む。

[0167] エチレン系共重合体(A)

エチレン系共重合体(A)としては、上述した本発明のエチレン系共重合体(A)がいずれも好適に用いられる。

[0168] エチレン系共重合体組成物(2)を構成するエチレン系共重合体(A)としては、そのなかでも、前記要件(c)の密度が、好ましくは $0.855\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、より好ましくは $0.855\sim 0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.857\sim 0.890\text{g}/\text{cm}^3$ のものを用いるのが望ましい。また、エチレン系共重合体(A)のエチレン含有量が、全構造単位中通常50~95モル%、好ましくは60~95モル%、より好ましくは75~95モル%、さら

に好ましくは80～95モル%の範囲であることが望ましい。さらに、エチレン系共重合体(A)のGPCによる測定値より求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が、好ましくは1.5～3.5、より好ましくは1.5～3.0であるのが望ましい。またさらに、前記要件(d)のMFRが、好ましくは0.1～100g/10分、より好ましくは0.1～40g/10分、さらに好ましくは0.1～25g/10分、特に好ましくは0.1～10g/10分の範囲であるのが望ましい。

[0169] エチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)

本発明のエチレン系共重合体組成物(2)を構成するエチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)は、エチレンと炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンを構成成分として含む無定形、或いは低結晶性のランダムな弾性共重合体ゴムである。このような(B2)成分としては、公知の広角X線回折法により求めた結晶化度が通常10%未満のものが用いられる。

このような(B2)成分のエチレン由来の構成単位は、通常50～85モル%、好ましくは55～80mol%、より好ましくは60～80mol%である。(ここでエチレン由来の構成単位と炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン由来の構成単位と非共役ポリエン由来の構成単位との合計を100mol%とする)このような(B2)成分のエチレンと $\alpha$ -オレフィンのモル比は特に制限はなく、例えば通常55/45～85/15であり、その中でも60/40～83/17の範囲にある物が好ましい。

[0170] 炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、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、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどを挙げるができる。これらの $\alpha$ -オレフィンの中では、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンが特に好ましく用いられる。本発明では、これらのうち炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンがより好ましく用いられる。

[0171] 非共役ポリエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンなどが挙げられる。(B2)成分中において、非共役ポリエン由来の構成単位含有量は、0.01～30モル%、好ましくは0.1～20モル%、より好ましくは0.1～10モル%

である。なおここでエチレン由来の構成単位と炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン由来の構成単位と非共役ポリエン由来の構成単位との合計を100mol%とする。

- [0172] 本発明に係る(B2)成分としては、これらのうち、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、特にエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、中でもエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体ゴムを用いると、エチレン系共重合体組成物(2)が、適度な架橋構造を形成し得るものとなるため特に好ましい。本発明で用いられる(B2)成分としては、特にエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが好ましい。
- [0173] 本発明においては、上記のような非共役ポリエン、例えば非共役ジエンを単独で用いてもよく、また2種以上の混合物として用いてもよい。さらに、上記のような非共役ポリエンの他に、他の共重合可能なモノマーを、本発明の目的を損なわない範囲で用いてもよい。
- [0174] 本発明において、(B2)成分を構成する非共役ジエンの含有量は、0.01～30モル%、好ましくは0.1～20モル%、特に好ましくは0.1～10モル%の範囲内にあるのが望ましい。
- [0175] 本発明で用いられる(B2)成分としては、例えばエチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体であって、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとの比率であるエチレン/炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィン(モル比)が40/60～95/5であるものが挙げられる。
- [0176] 本発明で用いられる(B2)成分の135°Cデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常1.0～10.0dl/g、好ましくは1.5～7dl/gの範囲にある。また本発明で用いられる(B2)成分は、特に制限はないがDSCの吸熱曲線から求められる融点( $T_m$ )が存在しないかまたは120°C未満に存在することが好ましい。
- [0177] 本発明で用いられる(B2)成分の、100°Cにおけるムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )は、好ましくは10～300、より好ましくは10～200の範囲内にあるのが望ましい。
- [0178] また、(B2)成分のヨウ素価は、3～30であることが好ましく、5～25の範囲にあることが特に好ましい。(B2)成分のヨウ素価がこのような範囲にあると、エチレン系共重

合体組成物(2)が、バランスよく架橋され、成形性とゴム弾性に優れた物となるため好ましい。

- [0179] 本発明において、このような(B2)成分は、たとえば、オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとを共重合させることにより得られる。(B2)成分を構成する $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンは、それぞれ1種単独であっても2種以上組み合わせて用いられていてもよい。
- [0180] 本発明のエチレン系共重合体組成物(2)においては、さらに軟化剤を配合することもできる。軟化剤を用いることでより柔軟性、成形性に優れた組成物が得られる。
- [0181] このような軟化剤としては、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油；トール油、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等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン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可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、サブ(ファクチス)、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコールなどが挙げられる。
- [0182] これらの軟化剤の中でも、パラフィン系のプロセスオイルが特に好ましく、更に、揮発しやすい低分子量成分の含有量が少ない高粘度タイプのパラフィン系プロセスオイルが特に好ましい。ここで高粘度タイプとは、40°Cにおける動粘度が100~1000センチストークスの範囲にあるものをいう。
- [0183] 本発明のエチレン系共重合体組成物(2)においては、軟化剤は、エチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)100質量部に対し、150質量部以下、好ましくは2~100質量部、さらに好ましくは5~60質量部の割合で用いられる。軟化剤は、(B2)とともに予め混合された形でいわゆる油添ゴムとして添加されても良く、後から軟化剤を加えても良い。
- [0184] 本発明のエチレン系共重合体組成物(2)は、エチレン系共重合体(A)と、エチレン・炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)とを、(A)成分と(B

2)成分との合計100質量部に対して、(A)が100～31質量部、(B2)が0～69質量部の割合で、好ましくは(A)が90～35質量部、(B2)が10～65質量部の割合で、より好ましくは(A)が90～40質量部、(B2)が10～60質量部の割合で含むことが望ましい。このような割合で(A)成分と(B2)成分とを用いると、耐熱性、柔軟性、ゴム弾性に優れるとともに、成形加工に優れたエチレン系共重合体組成物(2)が得られる。

[0185] 本発明のエチレン系共重合体組成物(2)は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記(A)成分および(B2)成分以外の樹脂成分、好ましくはゴム成分を含有することができる。このようなその他のゴム成分としては、たとえばスチレン・ブタジエンゴムおよびその水添品、スチレン・イソプレンゴム及びその水添品、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、天然ゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。本発明のエチレン系共重合体組成物(2)が(B2)成分以外のその他のゴム成分を含む場合、その他のゴム成分の含有量は(B2)成分100質量部に対して、通常100質量部以下、好ましくは50質量部以下であるのが望ましい。

[0186] 無機充填材

本発明のエチレン系共重合体組成物(2)は、無機充填材を含有することも好ましい。エチレン系共重合体組成物(2)が無機充填材を含有する場合、その含有量は、前記(A)成分と(B2)成分との合計100質量部に対して、通常1～250質量部、好ましくは10～250質量部、より好ましくは30～250質量部の範囲であるのが望ましい。

[0187] 無機充填剤としては、特に制限はないが、金属水酸化物、天然珪酸または天然珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酸化物、合成珪酸または合成珪酸塩などが挙げられる。

[0188] 金属水酸化物としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどを、天然珪酸または珪酸塩としてはタルク、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレイ、マイカ、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどを、炭酸塩としては炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを、硫酸塩としては硫酸バリウム、硫酸マグネシウムなどを、酸化物としては酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウム、酸化アンチモンなどを、合成珪酸または珪酸塩としては含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪

酸、無水珪酸などを挙げることができる。

[0189] また無機充填材は無機難燃剤であっても良く、この無機難燃剤としてはアンチモン系難燃剤(例:三酸化アンチモン)、金属水酸化物系難燃剤(例:水酸化マグネシウム)などの公知の難燃剤を挙げることができる。

[0190] 本発明のエチレン系共重合体組成物(2)は、上述した無機充填剤を1種単独で含有してもよく、2種以上組み合わせて含有してもよい。無機充填材としては、これらのうち金属水酸化物が特に好ましく用いられる。

[0191] ラジカル発生剤(C)

本発明のエチレン系共重合体組成物(2)は、ラジカル発生剤(C)を含有していてもよい。ラジカル発生剤(C)を含有する場合、その含有量は、前記(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して好ましくは0.1~15質量部、より好ましくは0.1~10質量部の範囲であることが望ましい。ラジカル発生剤(C)としては、エチレン系共重合体組成物(1)において上述したものをいずれも用いることができ、このうち有機過酸化物を用いることがより好ましい。

[0192] エチレン系共重合体組成物(2)においては、ラジカル発生剤(C)とともに、架橋助剤を用いてもよく、用いなくてもよい。架橋所剤としては、たとえば、エチレン系共重合体組成物(1)において上述したものが例示できる。

[0193] 本発明のエチレン系共重合体組成物(2)は、上述した成分のほか、必要に応じて、上述したようなその他の樹脂成分、ならびに添加剤を含有してもよい。添加剤としては、オレフィン系樹脂に添加可能な各種添加剤を用いることができ、たとえば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤などが挙げられる。また、一般に難燃剤として知られたトリアジン環含有化合物、粉末シリコーン(シリコーンパウダーとも言う)を含んでいてもよく、難燃助剤としてホウ酸化合物、好ましくはホウ酸亜鉛を含むことも好ましい。

[0194] 本発明に係るエチレン系重合体組成物(2)は、これを構成する各成分を、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

[0195] 例えば、本発明に係るエチレン系重合体組成物(2)は、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リ

ボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練することによって得られる。

[0196] これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

[0197] また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

[0198] 本発明に係るエチレン系樹脂組成物(2)は、その成分であるエチレン系共重合体(A)が比較的多くのビニル基を含有することに起因して優れた架橋特性を示し、柔軟性に優れるとともに、一般的なEPDM単体よりも伸び特性および色相に優れる。このため本発明に係るエチレン系樹脂組成物(2)を用いると、従来のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とEPDMとの組成物と比較して、色相はそれほど劣らずに架橋性が上がり、耐熱性および強度に優れた成形体を製造することができる。また、従来のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とEPDMとの組成物と、同等物性が求められる場合には、配合するラジカル発生剤量を減少させることができ経済的である。

[0199] 本発明のエチレン系樹脂組成物(2)は、各種用途に用いることができるが、とくに電線被覆用に好適に用いることができ、電線被覆材、電線用シースとして有用である。

[0200] 本発明のエチレン系樹脂組成物(2)は、公知の方法で成形することができる。本発明に係る成形体は、本発明のエチレン系樹脂組成物(2)を用い、従来公知の熔融成形法、たとえば押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、ブロー成形、真空成形などの方法により、種々の形状に成形して製造することができる。このようにして得られる本発明の成形体は、成形時および／または成形後に、架橋されていることが好ましい。架橋方法としては、特に限定されるものではないが、熱的架橋が好ましく挙げられる。

[0201] 本発明の成形体は、電線用シースや電線の絶縁体などの電線被覆用途に好適に使用できる。また本発明に係る成形体は、電線用シースや電線の絶縁体などの被覆層であり、この電線用シースや電線の絶縁体などの被覆層は、従来公知の方法たと

えば押出成形などの方法により電線の周囲に形成される。また本発明の電線は、本発明のエチレン系樹脂組成物(2)により形成された成形体を、電線被覆材および／または電線用シースなどの電線被覆層として備えている。

[0202] <熱可塑性エラストマー>

本発明の熱可塑性エラストマーは、上述したエチレン系共重合体(A)と、結晶性プロピレン系重合体(B3)とを含む混合物を、動的架橋して得られる。

[0203] エチレン系共重合体(A)

エチレン系共重合体(A)としては、上述した本発明のエチレン系共重合体(A)がいずれも好適に用いられる。

[0204] 本発明の熱可塑性エラストマーを構成するエチレン系共重合体(A)としては、そのなかでも、前記要件(c)の密度が、好ましくは $0.855\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、より好ましくは $0.857\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.860\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ のものを用いるのが望ましい。また、エチレン系共重合体(A)のエチレン含有量が、全構造単位中通常50～95モル%、好ましくは60～95モル%、より好ましくは75～95モル%、さらに好ましくは80～95モル%の範囲であることが望ましい。さらに、エチレン系共重合体(A)のGPCによる測定値より求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が、好ましくは1.5～3.5、より好ましくは1.5～3.0であるのが望ましい。またさらに、前記要件(d)のMFRが、好ましくは $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ 、より好ましくは $0.1\sim 40\text{g}/10\text{分}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 25\text{g}/10\text{分}$ 、特に好ましくは $0.1\sim 10\text{g}/10\text{分}$ の範囲であるのが望ましい。

[0205] 結晶性プロピレン系重合体(B3)

本発明に係る結晶性プロピレン系重合体(B3)は、高圧法または低圧法の何れかにより、プロピレンと、必要に応じて1種以上のプロピレン以外のモノオレフィンとを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。このような結晶性プロピレン系重合体(B3)としては、たとえばアイソタクチックおよびシンジオタクチックのプロピレン単独重合体あるいはプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられる。これらの代表的な樹脂は商業的に入手できる。

[0206] 結晶性プロピレン系重合体(B3)がプロピレンと、プロピレン以外のモノオレフィンと

の共重合体である場合、原料オレフィンとしては、具体的には、エチレン、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-ヘキセンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独で、または2種以上混合して用いられる。

[0207] 重合様式はランダム型でもブロック型でも、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。これらの結晶性プロピレン系重合体(B3)は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0208] 本発明で用いられる結晶性プロピレン系重合体(B3)は、プロピレン含量が全構造単位中の65モル%以上、好ましくは67モル%以上であるのが望ましい。

[0209] 本発明で用いられる結晶性プロピレン系重合体(B3)は、MFR(ASTM D 1238-65T, 230°C)が通常0.01~100g/10分、特に0.05~50g/10分の範囲にあることが好ましい。

[0210] 上記結晶性プロピレン系重合体(B3)は、組成物の流動性および耐熱性を向上させる役割を持っている。本発明においては、結晶性プロピレン系重合体(B3)は、エチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)の合計量100質量部に対して、通常90~1質量部、好ましくは90~5質量部、より好ましくは85~10質量部の割合で用いられる。

[0211] 上記のような割合で結晶性プロピレン系重合体(B3)を用いると、ゴム弾性に優れるとともに、成形加工に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

#### [0212] 軟化剤

本発明の熱可塑性エラストマーの原料としては、必要に応じて軟化剤を用いることができる。軟化剤は、エチレン系共重合体(A)に油展してもよいし、油展せずに後から加えてもよい。軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、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、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等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、ヤシ油等の脂肪油；トール油；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又はそ

の金属塩;テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン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、サブ(ファクチス)、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール等が挙げられる。これらの軟化剤の中でも、パラフィン系のプロセスオイルが好ましく、揮発しやすい低分子量成分の含有量が少ない高粘度タイプのパラフィン系プロセスオイルが特に好ましい。ここで高粘度タイプとは、40℃における動粘度が200~1000センチストークスの範囲にあるものをいう。

[0213] 本発明において、軟化剤の配合量は、油展分と併せて、エチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)の合計量100質量部に対し、通常100質量部以下、好ましくは3~80質量部、更に好ましくは5~50質量部である。軟化剤を前記のような割合で用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は成形時の流動性に優れ、その成形体の機械的物性を低下させることもない。

[0214] 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、エチレン系共重合体(A)、結晶性プロピレン系重合体(B3)及び必要に応じて添加される軟化剤に加えて、無機充填剤等を配合することができる。前記無機充填剤としては、具体的には、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。

[0215] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、無機充填剤は、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性、成形加工性の点から、エチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)、並びに必要に応じて用いられるその他の成分の合計量100質量部に対して、通常100質量部以下、好ましくは2~30質量部の割合で用いられる。更に、本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物中に、従来公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤;金属セッケン、ワック

ス等の滑剤等を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

[0216] 熱可塑性エラストマー組成物

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前述したエチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)、ならびに必要なに応じて配合される軟化剤及び／又は無機充填剤等を混合した後、必要なに応じて架橋剤の存在下に動的に熱処理することによって得られる。ここで、「動的に熱処理する」とは、熔融状態で混練することをいう。本発明の熱可塑性エラストマー組成物の調製に用いられる架橋剤としては、有機過酸化物、フェノール樹脂、硫黄、ヒドロシリコン系化合物、アミノ樹脂、キノン又はその誘導体、アミン系化合物、アゾ系化合物、エポキシ系化合物、イソシアネート等、熱硬化型ゴムで一般に使用される架橋剤が挙げられる。これらの架橋剤の中でも有機過酸化物が特に好ましい。

[0217] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の調製に用いられる有機過酸化物としては、具体的には、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)バレレート、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。

[0218] これらのうち、反応性、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、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)バレレート等の1分子内に2つのペルオキシド結合(-O-O-)を有する2官能性の有機過酸化物が好ましく、なかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンが最も好ましい。

[0219] このような有機過酸化物は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、引張

特性、ゴム弾性、成形性の点で、エチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)、並びに必要なに応じて用いられるその他の成分の合計量100質量部に対して、通常0.02~3質量部、好ましくは0.05~1質量部となるような量で用いられる。

[0220] 前記有機過酸化物による架橋処理に際し、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、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような架橋助剤、あるいは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のような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のような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

[0221] 前記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の調製においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、前記の被架橋処理物の主成分であるエチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物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。

[0222] 前記のような架橋助剤又は多官能性ビニルモノマー等の化合物は、エチレン系共重合体(A)及び結晶性プロピレン系重合体(B3)、並びに必要なに応じて用いられるその他の成分の合計量100質量部に対して、通常5質量部以下、好ましくは0.3~3質量部となるような量で用いられる。また、有機過酸化物の分解を促進するために、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)フェノール等の三級アミンや、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の分解促進剤を用いてもよい。

[0223] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の調製における動的な熱処理は、非開放型の装置中で行うことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガスの雰囲気下で行

うことが好ましい。熱処理の温度は、結晶性プロピレン系重合体(B3)の融点から300℃の範囲であり、通常150～270℃、好ましくは170～250℃である。混練時間は、通常1～20分間、好ましくは1～10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度で10～50,000sec<sup>-1</sup>、好ましくは100～20,000sec<sup>-1</sup>の範囲である。

[0224] 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)、一軸又は二軸押出機等を用いることができるが、非開放型の装置が好ましく、二軸押出機が特に好ましい。

[0225] 熱可塑性エラストマー組成物の用途

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、特に制限されることなく各種用途に用いることができ、たとえば従来EPDMにより製造される成形体において、EPDMに代えて用いることによりコストダウンを図ることができる。また本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、これを成形して自動車内装部品あるいは自動車外装部品として用いるのに最適である。本発明の熱可塑性エラストマー組成物から得られる自動車内外装部品は、通常、以下の常法に従って製造される。

(1) T-ダイ付き押出成形機、カレンダー成形機等のプラスチック加工機に供給してシート状等の所望の形状に成形する。

(2) 射出成形により、所望の形状に成形する。

[0226] このようにして得られる自動車内外装部品は、前記オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、オレフィン系樹脂を例えば1～200質量部を含有することができる。ここで用いられるオレフィン系樹脂としては、特に制限されるものではないが、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン・エチレンブロック共重合体、ポリブテン-1、結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(例えば、エチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体)等が好ましい。

[0227] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物から得られる自動車内装部品の表皮層には、ポリウレタン、飽和ポリエステル、アクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル及びイソシアネート樹脂から選ばれる少なくとも1つの化合物からなる表面層を設けることができる。このような表面層を形成するために用いられる飽和ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びその誘導体等が用いら

れる。また、アクリル酸エステル樹脂としては、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリイソブチル(メタ)アクリレート、ポリ2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が用いられる。

更に、イソシアネート樹脂としては、ポリヘキサメチレンジイソシアネート、ポリイソホロンジイソシアネート等が用いられる。

[0228] このような表面層は、300  $\mu$  m以下であることが好ましい。表皮層とこのような表面層との間にはプライマー層を介することができる。更に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物から得られる自動車内外装部品は、ポリオレフィン発泡体との積層体、或いはポリオレフィン樹脂との積層体を構成することができる。ここで用いられるポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

[0229] このような積層体は、例えば、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物をT-ダイ付き押出機によって押出し、押し出された熔融状態にあるシート状の熱可塑性エラストマー組成物をポリオレフィン発泡体シートと積層させた状態で一對のロール間を通したり、或いは、ポリオレフィン樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーとの逐次射出成形により製造される。このような自動車内装部品としては、たとえばドアトリム、インストゥルメンタルパネル、天井、ハンドル、コンソールボックス、座席シート等の表皮層等が挙げられる。

### 実施例

[0230] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0231] 以下の実施例及び比較例において、物性は以下のようにして測定あるいは評価した。

[0232] [共重合体の物性評価]

#### 密度

密度は、ASTM D1505に従い、23°Cにて求めた。

[0233] MFR

MFRは、ASTM D1238に従い、190°Cにて求めた。2.16kg荷重での測定値をMFR<sub>2.16</sub>、10kg荷重での測定値をMFR<sub>10</sub>とした。

[0234] 分子量分布(Mw/Mn)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、オルトジクロロベンゼン溶媒、140°Cにて求めた。Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GNH6-HTを2本、およびTSKgel GNH6-HTLを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140°Cとし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025質量%を用いて、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mlとし、試料注入量は500 $\mu$ lとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ 、および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用いて、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

[0235] [発泡成形体の物性評価]

比重

比重は、JIS K7222に従って測定した。サンプルは、発泡体が立方体であれば最大面積の平面の四辺からそれぞれ20mm以上内部、また該平行平面の表面から2.5mm以上切り取った部位からサンプリングした。なお、サンプル採取対象となる発泡体が、種々の形状の立体である場合でも、当該発泡体のうち最大面積を示す面を上面の面、当該発泡体をはさんで上の面と反対側に位置する面を下の面とすると、端部(側面)からそれぞれ20mm以上内部、該上下面の表面から2.5mm以上切り取った部位からサンプルを調製した。

[0236] 例えばミッドソールの場合、端部からそれぞれ20mm以上内部、略平行平面の両表面から2.5mm以上切り取った部位からサンプルを調製した。

[0237] 測定は発泡体の5部位の平均とする。また発泡体の品質の均一性の尺度である、5部位の比重の測定値の最大値と最小値との差が0.08以下であることが好ましく、0.06以下であることがさらに好ましい。前記範囲が0.08を超えると成型体品質(硬度、機械物性、圧縮永久歪など)が一定でない事を意味する。測定する5部位を図1に示す。

[0238] 圧縮永久歪み(CS)

圧縮永久歪み(CS)は、JIS K6262に準じて測定を行った。サンプルは、発泡体

をφ30mm、厚み15mm以上の円柱形に切り出し、円柱の2つの平行平面のそれぞれについて、該平行平面の表面から2.5mm以上切り取って、厚み10mmとしたものを用いた。

[0239] なお、サンプル採取対象となる発泡体が、種々の形状の立体である場合でも、φ30mm、厚み15mm以上の円柱形に切り出し、円柱の2つの平行平面のそれぞれについて、該平行平面の表面から2.5mm以上切り取って、厚みを10mmとすることでサンプルとした。

[0240] 発泡体から円柱形への切り出し、および平行平面の表面からの発泡体の切り取りは円柱抜きダンベル型を使用することができる。

[0241] このサンプルを、50%圧縮、50℃環境にて6時間静置し、圧縮から解放して30分後に測定した。圧縮永久歪み(CS)は、以下の式により算出した。

$$[0242] \quad CS = (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \times 100$$

t0: サンプル原厚(mm)

t1: サンプルを圧縮装置から取り出し30分後の厚み(mm)

t2: スペーサー厚み(mm)

#### 反発弾性

反発弾性は、JIS K6255に準じて測定を行った。サンプルは上記(2)圧縮永久歪み(CS)に使用するサンプルと同じ方法で調製したサンプルを準備し、23℃雰囲気下にて測定を行った。

[0243] 引き裂き強度

引き裂き強度は、ASTM D3574に従い、23℃環境下にて測定を行った。試験機は引張り試験機を使用し、引っ張り速度は100mm/minとする。引き裂き強度Tr(N/mm)は次式にて計算した。

$$[0244] \quad Tr = T_0 / T_1 \times 9.81$$

t0: 引き裂き応力(kg)

t1: サンプル幅(mm)

#### アスカーC硬度

アスカーC硬度は、JIS K7312-1996付属書2記載の「スプリング硬さ試験タイプ

C試験方法」に従って、23°C環境下にて測定を行った。

[0245] [樹脂組成物、熱可塑性エラストマーの物性評価]

SWOM

サンシャインウェザロメーターを用い、63°C、雨無しの条件で測定した。

[0246] TS[MPa]、EL[%]、M100[MPa]

JIS K6301に準拠し、スパン間20mm、引張速度200mm/分にて引張試験を行い、TS(破断点強度)、EL(破断点伸び)およびM100(100%引張伸び時の引張弾性率)を測定した。

[0247] EL残率(%)

SWOMで一定時間暴露後のサンプルを用いて上述ELと同様の測定を行い、ELとこの測定値から残率を算出した。なお、65%以上が望ましい。

[0248] ΔE(ハンターの色差)

JIS Z 8730-1980に準拠して測定した。なお、ΔEが小さいほど望ましい。

[0249] [実施例1]

エチレン・1-ブテン共重合体Aの製造

攪拌羽根を備えた実質内容積1Lのステンレス製重合器(攪拌回転数=500rpm)を用いて、重合温度125°Cで、満液状態で連続的にエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。重合器側部より液相へ毎時、ヘキサンを1.73L、エチレンを56g、1-ブテンを90gの速度で、また水素を0.5NL、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンズ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.00015mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液をアルミニウム換算で0.075mmol、トリイソブチルアルミニウムを1.0mmolの速度で連続的に供給し、重合圧力3.8MPaGになるように保持し共重合反応を行った。なお、連続的に得られたエチレン/1-ブテン共重合体のヘキサン溶液をホールドラムに貯め、そこに触媒失活剤として、毎時、メタノールを0.2mlで添加し重合を停止した。

[0250] 得られたエチレン/1-ブテン共重合体のヘキサン溶液を、1時間毎に抜き出し2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、10時間乾燥しエチ

レン／1-ブテン共重合体Aを得た。

[0251] 上記のようにして得られたエチレン／1-ブテン共重合体Aは、密度 $884\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)3.7g/10min、収量が毎時49.0gであった。

[0252] 物性を表1に示す。

[0253] [実施例2]

エチレン・1-ブテン共重合体Bの製造

実施例1において、重合温度を $130^\circ\text{C}$ 、ヘキサンを毎時1.82L、1-ブテンを40g、水素を0.6NL、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンズ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.0001mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液アルミニウム換算で0.05mmolの速度に変えた以外は、実施例1と同様にしてエチレン／1-ブテン共重合体Bを得た。

[0254] 上記のようにして得られたエチレン／1-ブテン共重合体Bは、密度 $907\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)1.2g/10min、収量が毎時43.5gであった。

[0255] 物性を表1に示す。

[0256] [実施例3]

エチレン・1-ブテン共重合体Cの製造

実施例1において、重合温度を $110^\circ\text{C}$ 、ヘキサンを毎時1.50L、1-ブテンを210g、水素を供給せず、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンズ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.00035mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液をアルミニウム換算で0.175mmolの速度に変えた以外は、実施例1と同様にしてエチレン／1-ブテン共重合体Cを得た。

[0257] 上記のようにして得られたエチレン／1-ブテン共重合体Cは、密度 $860\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)0.27g/10min、収量が毎時60.8gであった。

[0258] 物性を表1に示す。

[0259] [実施例4]

エチレン・1-ブテン共重合体Dの製造

実施例1において、重合温度を110°C、ヘキサンを毎時1.45L、1-ブテンを210g、水素を0.1NL、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンズ(b,h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.00035mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液をアルミニウム換算で0.175mmolの速度に変えた以外は、実施例1と同様にしてエチレン/1-ブテン共重合体Dを得た。

[0260] 上記のようにして得られたエチレン/1-ブテン共重合体Dは、密度860kg/m<sup>3</sup>、MFR(2.15kg荷重)0.48g/10min、収量が毎時62.0gであった。

[0261] 物性を表1に示す。

[0262] [実施例5]

#### エチレン・1-オクテン共重合体Eの製造

実施例1において、重合温度を150°C、ヘキサンを毎時1.40L、エチレンを94g、1-ブテンではなく、1-オクテンを286g、また水素を供給せず、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンズ(b,h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.003mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液をアルミニウム換算で0.15mmolの速度に変えた以外は、実施例1と同様にしてエチレン/1-オクテン共重合体Eを得た。

[0263] 上記のようにして得られたエチレン/1-オクテン共重合体Eは、密度872kg/m<sup>3</sup>、MFR(2.15kg荷重)1.1g/10min、収量が毎時75.0gであった。

[0264] 物性を表1に示す。

[0265] [実施例6]

#### エチレン・1-オクテン共重合体Fの製造

実施例5において、重合温度を130°C、ヘキサンを毎時1.27L、1-オクテンを380g、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンズ(b,h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.005mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液をアルミニウム換算で0.25mmolに変えた以外は、実施例5と同様にしてエチレン/1-オク

テン共重合体Fを得た。

[0266] 上記のようにして得られたエチレン／1-オクテン共重合体Fは、密度 $871\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)0.5g/10min、収量が毎時109.6gであった。

[0267] 物性を表1に示す。

[0268] [比較例1]

#### エチレン・1-ブテン共重合体Gの製造

実施例1において、重合温度を $105^\circ\text{C}$ 、ヘキサンを毎時1.78L、1-ブテンを100g、水素を0.7NL、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンズ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドに代えて[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドを0.0004mmol、メチルアルミノキサン/トルエン溶液に代えて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0.004mmol、トリイソブチルアルミニウムを0.2mmolの速度に変えた以外は、実施例1と同様にしてエチレン／1-ブテン共重合体Gを得た。

[0269] 上記のようにして得られたエチレン／1-ブテン共重合体Gは、密度 $904\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)3.3g/10min、収量が毎時48.5gであった。

[0270] 物性を表2に示す。

[0271] [比較例2]

#### エチレン・1-ブテン共重合体Hの製造

比較例1において、重合温度を $110^\circ\text{C}$ 、ヘキサンを毎時1.81L、1-ブテンを45g、水素を0.3NL、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライド0.0003mmol、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0.003mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にしてエチレン／1-ブテン共重合体Hを得た。

[0272] 上記のようにして得られたエチレン／1-ブテン共重合体Hは、密度 $906\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)1.2g/10min、収量が毎時44.5gであった。

[0273] 物性を表2に示す。

[0274] [比較例3]

エチレン・1-ブテン共重合体Iの製造

比較例1において、重合温度を130°C、ヘキサンを毎時1.82L、1-ブテンを35g、水素を0.7NL、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドに変えてrac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)}ジルコニウムジクロライドを0.0001mmol、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)ボレートに変えてメチルアルミノキサン/トルエン溶液を0.05mmol、トリイソブチルアルミニウムを1.0mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にしてエチレン/1-ブテン共重合体Iを得た。

[0275] 上記のようにして得られたエチレン/1-ブテン共重合体Iは、密度870kg/m<sup>3</sup>、MFR(2.15kg荷重)1.2g/10min、収量が毎時45.4gであった。

[0276] 物性を表2に示す。

[0277] [比較例4]

エチレン・1-ブテン共重合体Iの製造

比較例1において、重合温度を80°C、ヘキサンを毎時1.48L、1-ブテンを240g、水素を0.8NL、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドを0.0002mmol、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)ボレートを0.002mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にしてエチレン/1-ブテン共重合体Jを得た。

[0278] 上記のようにして得られたエチレン/1-ブテン共重合体Jは、密度859kg/m<sup>3</sup>、MFR(2.15kg荷重)0.26g/10min、収量が毎時62.1gであった。

[0279] 物性を表2に示す。

[0280] [比較例5]

エチレン・1-ブテン共重合体Kの製造

比較例1において、重合温度を110°C、ヘキサンを毎時1.48L、1-ブテンを240g、水素を0.7NL、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドを0.0003mmol、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)を0.003mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にしてエチレン/1-ブテン共重合体Kを得た。

[0281] 上記のようにして得られたエチレン/1-ブテン共重合体Kは、密度 $861\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)2.8g/10min、収量が毎時42.7gであった。

[0282] 物性を表2に示す。

[0283] [比較例6]

#### エチレン・1-ブテン共重合体Lの製造

比較例1において、重合温度を $80^\circ\text{C}$ 、ヘキサンを毎時0.86L、1-ブテンを600g、水素を0.1NL、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドに変えてビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを0.03mmol、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)ボレートに変えてメチルアルミノキサン/トルエン溶液を1.5mmol、トリイソブチルアルミニウムを1.0mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にしてエチレン/1-ブテン共重合体Lを得た。

[0284] 上記のようにして得られたエチレン/1-ブテン共重合体Lは、密度 $861\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(2.15kg荷重)0.54g/10min、収量が毎時60.1gであった。

[0285] 物性を表2に示す。

[0286] [比較例7]

#### エチレン・1-オクテン共重合体Mの製造

比較例1において、重合温度を $150^\circ\text{C}$ 、ヘキサンを毎時1.55L、1-ブテンではなく1-オクテンを240g、水素を0.1NL、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドに変えてrac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)}ジルコニウムジクロライドを0.003mmol、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)ボレートに変えてメチルアルミノキサン/トルエン溶液を0.15mmol、トリイソブチルアルミニウムを1.0mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にしてエチレン/1-オクテン共重合体Mを得た。

[0287] 上記のようにして得られたエチレン/1-オクテン共重合体Mは、密度 $870\text{kg}/\text{m}^3$

、MFR(2.15kg荷重)1.2g/10min、収量が毎時76.2gであった。

[0288] 物性を表2に示す。

[0289] [比較例8]

エチレン・1-オクテン共重合体Nの製造

比較例1において、重合温度を75°C、ヘキサンを毎時1.40L、1-オクテンを350g、水素を0.1NL、ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドに変えてビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを0.02mmol、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)ボレートに変えてメチルアルミノキサン/トルエン溶液を1.0mmolの速度に変えた以外は、比較例1と同様にエチレン/1-オクテン共重合体Nを得た。

[0290] 上記のようにして得られたエチレン/1-オクテン共重合体Nは、密度869kg/m<sup>3</sup>、MFR(2.16kg荷重)0.5g/10min、収量が毎時60.0gであった。

[0291] 物性を表2に示す。

[0292] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
共重合体	A	B	C	D	E	F
共重合モノマー種	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-オクテン	エチレン/ 1-オクテン
密度[kg/m <sup>3</sup> ]	884	907	860	860	872	871
エチレン含量[mol%]	88.6	95.2	81.0	81.2	87.8	87.5
MFR(2.16kg荷重)[g/10分]	3.7	1.2	0.27	0.48	1.1	0.5
MFR <sub>10</sub> /MFR <sub>2.16</sub>	6.5	7.7	6.5	6.5	8.1	8.2
Mw/Mn	2.0	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1
ビニル基含量[個/1000炭素]	0.07	0.09	0.06	0.06	0.12	0.15

[0293] [表2]

表2

	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
共重合体	G	H	I	J	K	L	M	N
共重合モノマー種	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン	エチレン/ 1-ブテン
密度[kg/m <sup>3</sup> ]	884	906	904	859	861	859	870	869
エチレン含量[mol%]	88.6	94.8	94.5	80.0	81.2	80.2	87.0	86.2
MFR(2.16kg荷重)[g/10分]	3.3	1.2	1.2	0.26	2.8	0.49	1.2	0.5
MFR <sub>10</sub> /MFR <sub>2.16</sub>	6.7	7.7	10.5	6.9	6.5	6.7	8.4	6.8
Mw/Mn	2.2	2.0	2.2	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2
ビニル基含量[個/1000炭素]	0.04	0.05	0.08	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04

実施例1で得たエチレン・1-ブテン共重合体A100重量部、酸化亜鉛3.0重量部、ジクミルペルオキシド(DCP)0.7重量部、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)[商品名 M-60(TAIC含有量60%)、日本化成(株)製]0.1重量部(TAIC含量として)、アゾジカルボンアミド5.2重量部からなる混合物を、ロールにより、ロール表面温度120°Cで10分間混練した後、シート状に成形した。

[0295] 得られたシートは、プレス金型に充填し、150kg/cm<sup>2</sup>、155°C、30分の条件で、加圧、加熱し、一次架橋発泡体を得た。このプレス金型のサイズは、厚み15mm、縦150mm、横200mmであった。

[0296] 次に、この一次架橋発泡体を、150kg/cm<sup>2</sup>、155°Cの条件で10分間圧縮成形を行い、二次架橋発泡体を得た。得られた二次架橋発泡体のサイズは、厚み15mm、縦160mm、250mmであった。

[0297] 次に、この二次架橋発泡体の比重、圧縮永久歪み、アスカ-C硬度、反発弾性を上記方法に従って測定した。その結果を表3に示す。

[0298] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

[0299] [実施例8]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、実施例2で得られたエチレン・1-ブテン共重合体B100重量部を用い、アゾジカルボンアミド5.2重量部を4.8重量部に変更した以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0300] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

[0301] [実施例9]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、実施例4で得られたエチレン・1-ブテン共重合体D100重量部を用いたこと以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0302] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全

く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

[0303] [実施例10]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、実施例5で得られたエチレン・オクテン共重合体E100重量部を用いたこと以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0304] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

[0305] [比較例9]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、比較例1で得られたエチレン・1-ブテン共重合体G100重量部を用い、アゾジカルボンアミド5.2重量部を4.8重量部に変更した以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0306] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低い。

[0307] [比較例10]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、比較例2で得られたエチレン・1-ブテン共重合体H100重量部を用い、アゾジカルボンアミド5.2重量部を4.8重量部に変更した以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0308] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

[0309] [比較例11]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、比較例3で得られたエチレン・1-ブテン共重合体I100重量部を用い、アゾジカルボンアミド5.2重量部を4.8重量部に変更した以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0310] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低い。

## [0311] [比較例12]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、比較例6で得られたエチレン・1-ブテン共重合体L 100重量部を用い、アゾジカルボンアミド5.2重量部を4.8重量部に変更した以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0312] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

## [0313] [比較例13]

実施例7において、エチレン・1-ブテン共重合体A100重量部に代えて、比較例7で得られたエチレン・1-オクテン共重合体M 100重量部を用い、アゾジカルボンアミド5.2重量部を4.8重量部に変更した以外は、実施例7と同様にして二次架橋発泡体を調製し、物性測定を行った。その結果を表3に示す。

[0314] なおこの架橋発泡体について190°C、2.16kg荷重にてMFR測定を試みたが、全く流動しなかった。すなわちMFRは0.01g/10分よりも低いものであった。

[0315] [表3]

表 3

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
物性 (150%圧縮品)	使用した重合体	A	B	D	E	G	H	I	L	M
	比重	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.09	0.11	0.11
	反発弾性 (%)	62	41	78	73	62	41	42	78	74
	引き裂き強度 (N/mm)	2.2	2.1	1.9	2	2.2	2.1	2.2	1.9	2
	アスカ-C硬度	43	61	33	38	39	53	55	29	33
圧縮永久歪(CS) (%)	72	51	83	81	78	65	58	88	89	

[0316] [実施例11]

エチレン・1-ブテン共重合体Oの製造

攪拌羽根を備えた実質内容積1Lの満液のステンレス製重合器(攪拌回転数=500rpm)を用いて、重合温度110°Cで、連続的にエチレンと1-ブテンとの共重合を行った。重合器側部より液相へ毎時、ヘキサンを1.32L、エチレンを56g、1-ブテンを210gの速度で、また水素を0.1NL、ビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1,4,4,7,7,10,10-オクタメチル-1,2,3,4,7,8,9,10-オクタヒドロジベンズ(b,h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.00035mmol、東ソー・ファインケム(株)社製テーラーメイドメチルアルミノキサン/ヘキサン溶液(商品名:TMAO-341)をアルミニウム換算で0.18mmol、トリイソブチルアルミニウムを1.0mmolの速度で連続的に供給し、重合圧力3.8MPaGになるように保持し共重合反応を行った。なお、連続的に得られたエチレン・1-ブテン共重合体のヘキサン溶液をホールドラムに貯め、そこに触媒失活剤として、毎時、メタノールを0.2mlで添加し重合を停止した。

[0317] 得られたエチレン・1-ブテン共重合体のヘキサン溶液を、1時間毎に抜き出し2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、10時間乾燥しエチレン・1-ブテン共重合体Oを得た。

[0318] 上記のようにして得られたエチレン・1-ブテン共重合体Oは、収量が毎時62.0gであり、密度が0.860g/m<sup>3</sup>、MFR(2.16kg荷重、190°C)が0.48g/10min、Mw/Mnが2.1、 $MFR_{10}/MFR_{2.16}$ が6.5、炭素数1000個あたりのビニル基含量が0.06個であった。

[0319] [比較例14]

触媒溶液の調製

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを0.63mg入れ、更にメチルアルミノキサンのトルエン溶液(AI; 0.13ミリモル/リットル)1.57ml、およびトルエン2.43mlを添加することにより触媒溶液を得た。

[0320] エチレン・1-ブテン共重合体Pの製造

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン912

mlおよび1-ブテン320ml、水素0mlを挿入し、系内の温度を80°Cに昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.9ミリモルおよび上記の如く調製した触媒溶液2.0ml(Zrとして0.0005ミリモル)をエチレンで圧入することにより重合を開始した。エチレンを連続的に供給することにより全圧を8.0kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、80°Cで30分間重合を行った。

[0321] 少量のエタノールを系中に導入して重合を停止させた後、未反応のエチレンをパーージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により回収し、減圧下で一晩乾燥し、エチレン・1-ブテン共重合体Pを得た。

[0322] 上記のようにして得られたエチレン・1-ブテン共重合体Pは、密度が0.861g/m<sup>3</sup>、MFR(2.16kg荷重、190°C)が0.50g/10min、Mw/Mnが2.0、MFR<sub>10</sub>/MFR<sub>2.16</sub>が6.0、炭素数1000個あたりのビニル基含量が0.05個であった。

[0323] [実施例12]

実施例11で得たエチレン・1-ブテン共重合体Oと、エチレン系共重合体ゴム1(三井化学(株)製、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム、商品名:EPT3045、エチレン含量:68mol%、ジエン含量:6mol%、ML<sub>1+4</sub>(100°C):45)とを、(エチレン・1-ブテン共重合体O)/(エチレン系共重合体ゴム1)=35質量部/65質量部の割合で2本ロールを用いて熔融混合し、さらにDCP(ジクミルパーオキサイド、化薬アクゾ(株)製)を、エチレン・1-ブテン共重合体Pとエチレン系共重合体ゴム1の合計100質量部に対して、2質量部配合し熔融混合して樹脂組成物とした。その後、160°Cに設定したプレス成形機にて30分間加熱成形し、2mm厚のプレスシートを得て、物性を測定した。結果を表4に示す。

[0324] [実施例13]

実施例12において、エチレン・1-ブテン共重合体Oとエチレン系共重合体ゴム1の使用割合を、(エチレン・1-ブテン共重合体O)/(エチレン系共重合体ゴム1)=50質量部/50質量部としたことのほかは、実施例12と同様にして樹脂組成物を調製し、プレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表4に示す。

[0325] [実施例14]

実施例12において、エチレン・1-ブテン共重合体Oとエチレン系共重合体ゴム1の使用割合を、(エチレン・1-ブテン共重合体O)/(エチレン系共重合体ゴム1)=50質量部/50質量部とし、さらにDCPの配合量を、エチレン・1-ブテン共重合体Oとエチレン系共重合体ゴム1の合計100質量部に対して1.6質量部としたことのほかは、実施例12と同様にして樹脂組成物を調製し、プレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表4に示す。

[0326] [比較例15]

実施例12において、エチレン・1-ブテン共重合体Oに代えて、比較例14で得たエチレン・1-ブテン共重合体Pを用いたことのほかは、実施例12と同様にして樹脂組成物を調製し、プレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表4に示す。

[0327] [比較例16~18]

比較例15において、エチレン・1-ブテン共重合体Pとエチレン系共重合体ゴム1の使用割合を、表4に示す割合としたことのほかは、比較例15と同様にして樹脂組成物を調製し、プレスシートを作成して、物性を測定した。結果を表4に示す。

[0328] [表4]

表4

	実施例12	実施例13	実施例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
共重合体O/共重合体ゴム1(質量部/質量部)	35/65	50/50	50/50				
共重合体P/共重合体ゴム1(質量部/質量部)				35/65	50/50	0/100	15/85
DCP	2	2	1.6	2	2	2	2
TS [MPa]	3.8	4.2	3.1	3.0	3.1	1.7	2.3
EL [%]	630	700	740	640	720	570	590
SWOM 500hrs	+0.3	+0.3	+0.3	+0.3	+0.3	+0.6	+0.5
	77	83	88	80	87	61	62
SWOM 2000hrs	+0.3	+0.3	+0.3	+0.3	+0.3	+0.6	+0.5
	61	63	67	65	68	55	57

[0329] [実施例15]

実施例11で得たエチレン・1-ブテン共重合体Oと、ポリプロピレン(プロピレン・エチレンブロック共重合体であるアイソタクチックブロックポリプロピレン、融点(T<sub>m</sub>):160°C、MFR(2.16kg荷重、230°C):0.5g/10分、エチレン含有量:10質量%、n-デカン可溶分量:12質量%)と、DCP(ジクミルパーオキサイド、化薬アクゾ(株)製)とを、共重合体Oを50質量部、ポリプロピレンを50質量部、DCPを0.4質量部の割合で用いて、ヘンシェルミキサー中で十分に混合した後、2軸押出機(TEX30mm)を用いて以下の条件で動的熱処理を行い、熱可塑性エラストマーを作製した。

動的熱処理条件:温度設定

C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/C9/C10/D =

140/140/160/180/190/200/200/210/220/220/200 [°C]

押出機回転数:280rpm、押出量:10kg/h

その後、190°Cに設定したプレス成形機にて4分間加熱成形し、2mm厚のプレスシートを得て、各項目について測定した。結果を表5に示す。

[0330] [実施例16]

実施例15において、共重合体Oを50質量部、ポリプロピレンを50質量部、DCPを0.4質量部の割合で用いるのに加えて、さらにパラフィンオイル(出光興産(株)製、PW-90、40°Cでの動粘度:95.5cst)40質量部を用いたことの他は、実施例15と同様にして熱可塑性エラストマーを作成し、プレスシートを得て物性を測定した。結果を表5に示す。

[0331] [比較例19]

実施例15において、エチレン・1-ブテン共重合体Oに代えて、エチレン系共重合体ゴム2(エチレン含量:80mol%、ジエン含量:3.8mol%、ML<sub>1+4</sub>(100°C):70)を用いたことの他は、実施例15と同様にして熱可塑性エラストマーを作成し、プレスシートを得て物性を測定した。結果を表5に示す。

[0332] [比較例20]

実施例16において、エチレン・1-ブテン共重合体Oに代えて、エチレン系共重合体ゴム2(エチレン含量:80mol%、ジエン含量:3.8mol%、ML<sub>1+4</sub>(100°C):70)を用いたことの他は、実施例16と同様にして熱可塑性エラストマーを作成し、プレスシ

ートを得て物性を測定した。結果を表5に示す。

[0333] [表5]

表5

	実施例15	実施例16	比較例19	比較例20
エチレン・1-ブテン共重合体 O	50	50		
エチレン系共重合体ゴム2			50	50
ポリプロピレン	50	50	50	50
DCP	0.4	0.4	0.4	0.4
パラフィンオイル	0	40	0	40
TS (MPa)	14	12	12	10
EL (%)	640	750	600	700
M100	7.2	4.5	7.0	4.5

#### 産業上の利用の可能性

- [0334] 本発明のエチレン系共重合体(A)は、架橋測定に優れるため、優れた耐熱性及び硬度の求められる各種成形体用途に好適に用いることができる。
- [0335] また本発明のエチレン系共重合体は、各種樹脂に配合して、架橋特性の改善した樹脂組成物を製造することができ、得られた樹脂組成物は制限なく各種成形体を製造するのに用いることができる。
- [0336] 本発明の第一のエチレン系共重合体組成物は、発泡成形用途に好適に用いることができ、得られた発泡成形体は、たとえばミッドソール、インナーソール、またはソールなどの履物用部品として好適に使用できる。
- [0337] 本発明の第二のエチレン系共重合体組成物は、耐候性と機械強度のバランスが良好であるので、電線被覆材などの用途に好適であり、該組成物から得られた成形体である電線被覆材や電線用シースを備えた電線を製造するのに好適である。
- [0338] 本発明の熱可塑性エラストマーは、EPDMの代替として広く用いることができ、例えば自動車内外装用部品の原料として用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] エチレンと、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのみを共重合してなる共重合体であつて、下記(a)、(b)および(c)の要件をすべて満たすことを特徴とするエチレン系共重合体(A);
- (a)赤外線吸収測定により求められる炭素数1000個あたりのビニル基含量が0.06～1個であり、
- (b) $MFR_{10} / MFR_{2.16}$ が8.5以下であり、かつ、
- (c)密度が0.850～0.910g/cm<sup>3</sup>である。
- [2] さらに要件(d)を満たすことを特徴とする請求項1に記載のエチレン系共重合体(A);
- (d)190°C、2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR、ASTM D1238)が、0.01～200g/10分である。
- [3] 請求項1または2に記載のエチレン系共重合体(A)と、エチレン・極性モノマー共重合体(B1)とを、
- (A)が100～20質量部、(B1)が0～80質量部(ここで、(A)と(B1)との合計を100質量部とする)の割合で含むことを特徴とするエチレン系共重合体組成物。
- [4] 前記エチレン系共重合体(A)と、エチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、
- ラジカル発生剤(C)を0.1～2.0質量部の範囲で含有することを特徴とする請求項3に記載のエチレン系共重合体組成物。
- [5] 前記エチレン系共重合体(A)と、エチレン・極性モノマー共重合体(B1)との合計100質量部に対して、
- ラジカル発生剤(C)を0.1～2.0質量部の範囲で、発泡剤(D)を0.1～30質量部の範囲でそれぞれ含有することを特徴とする請求項3または4に記載のエチレン系共重合体組成物。
- [6] 請求項3～5のいずれかに記載のエチレン系共重合体組成物を、架橋発泡させて得られることを特徴とする発泡成形体。
- [7] ポリオレフィン、ポリウレタン、ゴム、皮革および人工皮革よりなる群から選ばれる1種

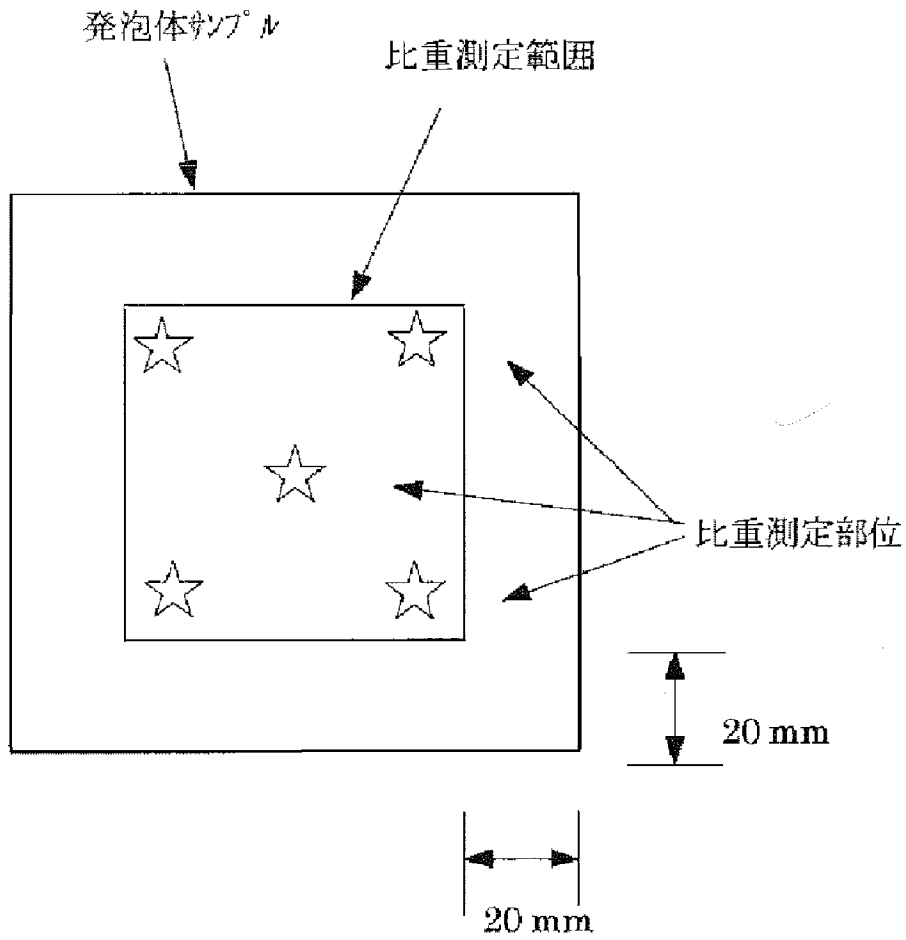
以上の素材からなる層と、請求項6に記載の発泡成形体とが積層されてなることを特徴とする発泡成形体。

- [8] 履物用部品であることを特徴とする請求項6または7に記載の発泡成形体。
- [9] 履物用部品が、ミッドソール、インナーソール、またはソールであることを特徴とする請求項8に記載の発泡成形体。
- [10] 請求項3～5のいずれかに記載のエチレン系共重合体組成物を、架橋発泡させることを特徴とする発泡成形体の製造方法。
- [11] 請求項3～5のいずれかに記載のエチレン系共重合体組成物を架橋発泡させる工程と、得られた発泡体を圧縮成形する工程とを含むことを特徴とする発泡成形体の製造方法。
- [12] 請求項1または2に記載のエチレン系共重合体(A)と、  
エチレン由来の構成単位含有量が50～85mol%、非共役ポリエン由来の構成単位含有量が0.01～30mol%である、エチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)とを(ここでエチレン由来の構成単位と炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン由来の構成単位と非共役ポリエン由来の構成単位との合計を100mol%とする)、  
(A)が100～31質量部、(B2)が0～69質量部(ここで、(A)と(B2)との合計を100質量部とする)の割合で含むことを特徴とするエチレン系共重合体組成物。
- [13] エチレン系共重合体(A)とエチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)との合計100質量部に対して、  
無機充填材を1～250質量部の範囲で含有することを特徴とする請求項12に記載のエチレン系共重合体組成物。
- [14] エチレン系共重合体(A)とエチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)との合計100質量部に対して、  
ラジカル発生剤(C)を、0.1～15質量部の範囲で含有することを特徴とする請求項12または13に記載のエチレン系共重合体組成物。
- [15] エチレン・炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(B2)の100°Cにおけるムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>)が、10～300の範囲にあることを特徴とする請求項1

2～14のいずれかに記載のエチレン系共重合体組成物。

- [16] 請求項12～15のいずれかに記載のエチレン系共重合体組成物から得られることを特徴とする成形体。
- [17] エチレン系共重合体組成物を架橋して得られることを特徴とする請求項16に記載の成形体。
- [18] 電線被覆材または電線用シースであることを特徴とする請求項16または17に記載の成形体。
- [19] 請求項18に記載の成形体からなる電線被覆材および／または電線用シースを備えたことを特徴とする電線。
- [20] 請求項1または2に記載のエチレン系共重合体(A)10～99質量部と、結晶性プロピレン系重合体(B3)90～1質量部(ただし、(A)と(B3)との合計を100質量部とする)とを含む混合物を、動的架橋して得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/060149

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F210/16(2006.01)i, A43B1/10(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08J9/04(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, H01B7/02(2006.01)i, H01B7/17(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F210/00-18, C08L23/00-36, A43B1/10, C08J3/24, C08J9/04, H01B7/02, H01B7/17

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 1998/045340 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 October, 1998 (15.10.98), Claims; examples; tables 1, 2 & US 6140443 A & EP 0931796 A1	1-3, 12, 13, 16 4-11, 14, 15, 17-20
A	JP 2007-39541 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 February, 2007 (15.02.07), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 2001-522399 A (The Dow Chemical Co.), 13 November, 2001 (13.11.01), Full text & US 6420507 B1 & WO 1998/049211 A1	1-20

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 August, 2008 (05.08.08)	Date of mailing of the international search report 19 August, 2008 (19.08.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-51905 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 March, 1984 (26.03.84), Full text (Family: none)	1-20
P,A	WO 2007/077732 A1 (Tosoh Corp.), 12 July, 2007 (12.07.07), Full text & JP 2007-169339 A                      & JP 2007-169341 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F210/16(2006.01)i, A43B1/10(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08J9/04(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, H01B7/02(2006.01)i, H01B7/17(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F210/00-18, C08L23/00-36, A43B1/10, C08J3/24, C08J9/04, H01B7/02, H01B7/17

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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)

WPI

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 A A A	WO 1998/045340 A1 (昭和電工株式会社) 1998.10.15, 特許請求の範囲、実施例、表1, 2 & US 6140443 A & EP 0931796 A1  JP 2007-39541 A (三井化学株式会社) 2007.02.15, 全文 (ファミリーなし)  JP 2001-522399 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 2001.11.13,	1-3, 12, 13, 16 4-11, 14, 15, 17-20 1-20 1-20

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、一般的な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

05.08.2008

国際調査報告の発送日

19.08.2008

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)

大久保 智之

4 J

3 4 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	全文 & US 6420507 B1 & WO 1998/049211 A1 JP 59-51905 A (旭化成工業株式会社) 1984.03.26, 全文 (ファミリーなし)	1-20
P, A	WO 2007/077732 A1 (東ソー株式会社) 2007.07.12, 全文 & JP 2007-169339 A & JP 2007-169341 A	1-20