

明 細 書

表面加飾層を有する加硫物成形体、ならびに熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体

技術分野

本発明は、表面加飾層を有する加硫物成形体に関し、さらに詳しくは、塗膜等の表面加飾層との密着性に優れ、かつ機械的強度に優れた表面加飾層を有する加硫物成形体に関する。

また本発明は熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体に関し、さらに詳しくは、たとえば自動車用内外装材として好適な熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体に関する。

背景技術

エチレン・プロピレン共重合体ゴム（EPR）およびエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（EPDM）は、その分子構造の主鎖に不飽和結合を有しないため、汎用されている共役ジエン系ゴムに比べ、耐熱性、耐候性、耐オゾン性に優れ、自動車用部品、電線用材料、電気・電子部品、建築土木資材、工業材部品等の用途に広く使用されている。そしてこれらの用途においては、デザイン上または表面の摺動性向上のために、成形体の表面にウレタン塗装をしたり、あるいは接着剤を用いて金属、樹脂等の他の部材を接着することがある。しかしながら、EPR、EPDMは、分子中に極性

基を含有していないため他の樹脂に対する親和性が充分ではなく、成形体表面に塗装や、他の部材との接着などの表面加飾を施す際には、粗面加工、有機溶剤による表面の洗浄、プライマー処理などの前処理を行なって成形体の表面の他の樹脂に対する親和性を向上させる必要がある。このような前処理を行なうと、処理装置の設備費がかかるとともに、ゴム製品の生産に際して工程が複雑になり、前処理に相当な時間を要するので生産コストが高くなるという問題がある。また、粗面加工は、複雑な形状の製品では困難である。

上記のような問題を解決する手段として、たとえば特開平 6 - 3 0 6 2 2 3 号公報には、エチレン・プロピレンゴム配合物に、表面加飾層に対する接着性（密着性）改良剤として、極性樹脂系の粘着付与剤を配合することが提案されている。しかしながら、このような粘着付与剤をエチレン・プロピレンゴム配合物に配合することによって、得られる加硫ゴムの強度が低下するなどの問題がある。

したがって、粗面加工、有機溶剤による表面洗浄、プライマー処理などの表面処理を行なわない場合であっても表面加飾層に対する接着性に優れ、かつ機械的強度にも優れたゴム成形体の出現が望まれている。

また熱可塑性樹脂およびエラストマーは、たとえば自動車用途に用いる場合、製品の外観を向上させる目的、または耐候性、表面硬度、耐薬品性などを向上させるためにしばしば塗装して用いられる。ところが熱可塑性樹脂およびエラストマーは、種類によっては塗装の密着性が劣るためその改善が望まれていた。

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとする

るものであって、粗面加工、有機溶剤による表面洗浄、プライマー処理などの表面処理を行なわない場合であっても表面加飾層との接着性に優れ、かつ機械的強度に優れた表面加飾層を有する加硫物成形体を提供することを目的としている。

特にポリオレフィン系樹脂およびポリオレフィン系エラストマーにはそのままでは塗料が密着せず、たとえばウレタン樹脂系塗料などで塗装するには、コロナ放電などの電氣的処理法、機械的粗面化法、火炎処理法、酸素処理法またはオゾン処理法などの表面処理法を利用して、成形物の表面の他の樹脂に対する親和性を向上させるような表面処理をすることが必要になる。これらの表面処理を行なうに際しては、予め成形物の表面をアルコール、芳香族炭化水素などの溶剤で洗浄する方法、トリクレン、パークロールエチレン、ペンタクロルエチレン、トルエンなどの溶剤蒸気で洗浄する方法が一般に採られている。これらの表面処理方法を実施するには、いずれも処理するための装置が必要となり、設備的に不利であるとともに、これらの処理に相当の時間を要する。

また、上記のような予備処理を行なった後、塗装する方法の他に、成形物にポリオレフィン系樹脂と接着可能なプライマーを下塗りし、この下塗り層上にウレタン樹脂系塗料などの塗料を塗布する方法も利用されているが、この方法においても下塗り工程と上塗り工程が必要となるため塗装工程に長時間を要するようになり、さらに塗膜が2層構成を採るために成形物のコストが高くなるという問題がある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗

装体は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、塗膜の密着性が良好な熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体を提供することを目的としている。また、本発明の他の目的は、機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、表面外観に優れた熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体を提供することにある。

発明の開示

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体の態様としては、

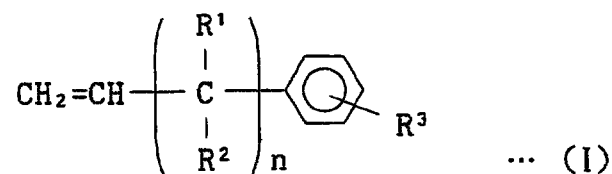
(i) エチレンと、

(ii) 下記式 (I) で表される芳香族ビニル化合物と、

(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンと

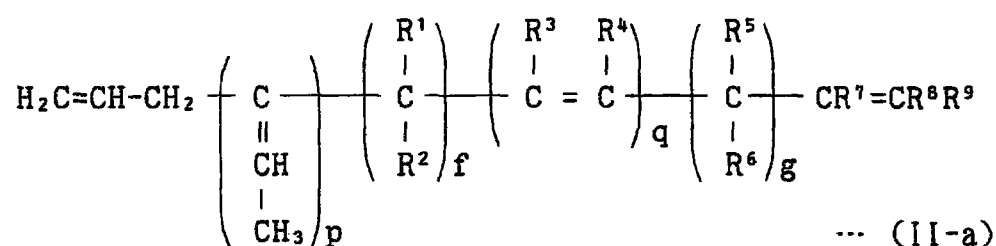
から得られる (A) 不飽和性オレフィン系共重合体の加硫物の表面に加飾層が設けられてなるものがある。



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 8 のアルキル基を示し、 n は 0 ～ 5 の整数である。) 前記加硫物は、(A) 前記不飽和性オレフィン系共重合体と、

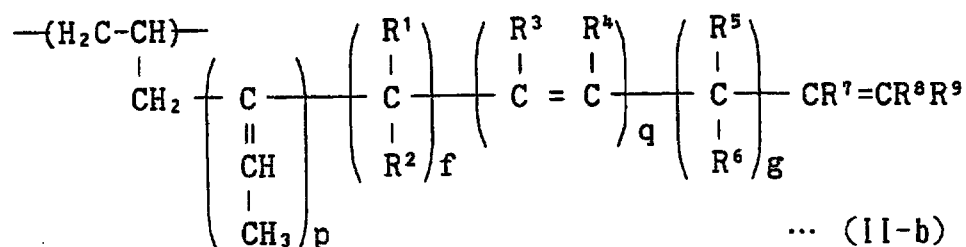
(B) 加硫剤、(C) 補強材および(D) 液状軟化剤から選ばれる少なくとも1種の配合剤とからなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物であってもよい。

本発明では、前記(iii)非共役ポリエンとして、下記一般式(II-a)で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式(II-b)で表される化合物および、下記一般式(III-a)で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が下記一般式(III-b)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の非共役トリエンまたはテトラエンを挙げることができる。

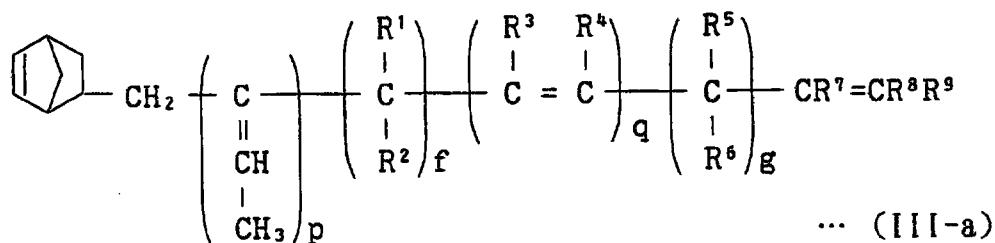


(式中、pおよびqは、互いに同一でも異なってもよく、0または1であり(但し、pとqは同時に0ではない)、fは0～5の整数であり(但し、pとqが共に1の場合は0ではない)、gは1～6の整数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、R⁸は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、R⁹は水素原子、炭素原子数が1～5のアルキル基または-(CH₂)_n-CR¹⁰=CR¹¹R¹²で表される基(ここで、nは1～5の整数であり、R¹⁰およびR¹¹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～

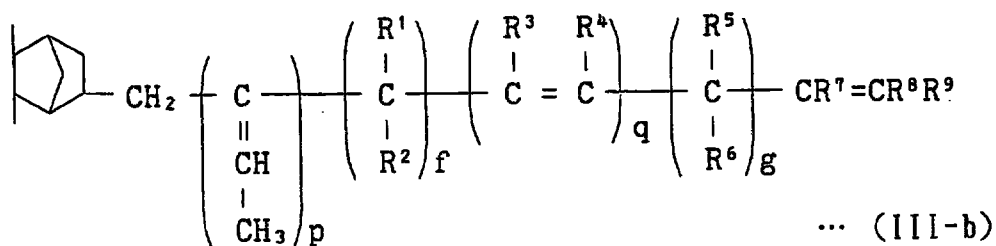
5 のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す（但し、 p と q が共に1の場合、 R^9 は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基である）。）



（式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式（II-a）の場合と同じ意味である。）

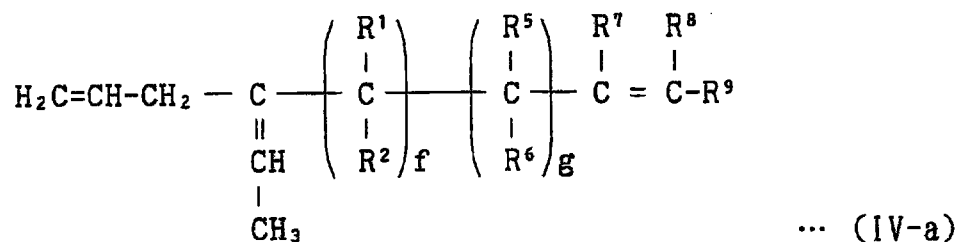


（式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式（II-a）の場合と同じ意味である。）

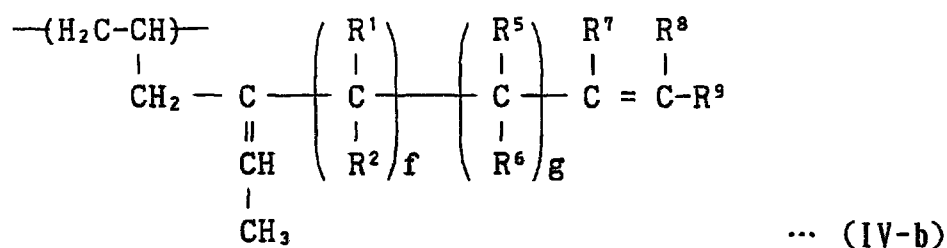


（式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式（II-a）の場合と同じ意味である。）

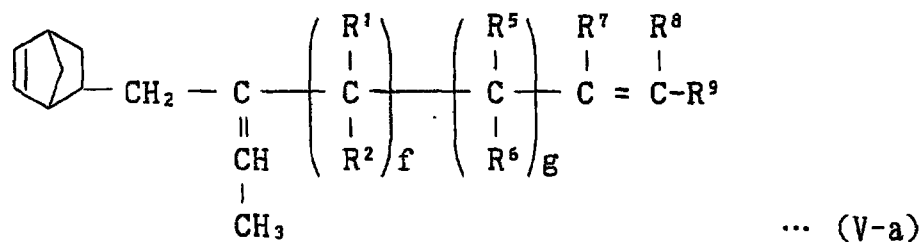
前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (IV-b) で表される化合物であることが好ましく、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (V-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (V-b) で表される化合物であることが好ましい。



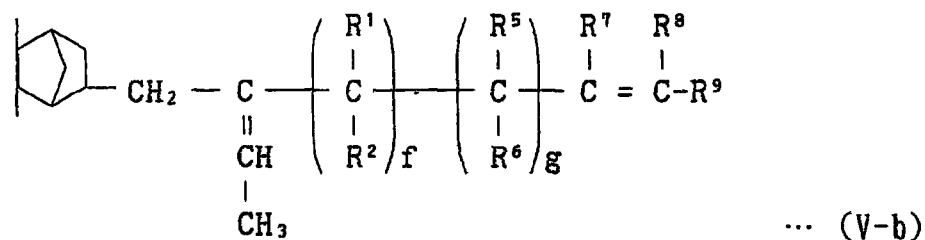
(式中、 f は 0 ～ 5 の整数であり、 g は 1 ～ 6 の整数であり、 R^1 , R^2 , R^5 , R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\text{R}^{10}=\text{C}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ で表される基 (ここで、 n は 1 ～ 5 の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す) を示す。)



(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)



(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)



(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

本発明では、前記 (iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (II-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (II-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の非共役

トリエンまたはテトラエンであることが好ましく、特に前記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (IV-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の非共役トリエンまたはテトラエンであることが好ましい。

前記不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が3～20の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が100/0～40/60の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が3～20の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン+ α -オレフィン/芳香族ビニル化合物) が99.5/0.5～60/40の範囲にあることが好ましい。

また、前記不飽和性オレフィン系共重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5.0 dl/gの範囲にあることが好ましい。

本発明では前記加飾層としては、アクリル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料およびアルキッド樹脂系塗料からなる群より選ばれる1種の塗料から得られる塗膜が挙げられる。

本発明の表面加飾層を有する加硫物成形体は、粗面加工、有機溶剤による表面洗浄、プライマー処理などの表面処理を行なわない場合であっても表面加飾層との接着性に優れ、かつ機械的強度に優れている。

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体の他の態様には、

(A) (i) エチレンと、

(ii) 前記式 (I) で表される芳香族ビニル化合物と、

(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンと

から得られる不飽和性オレフィン系共重合体、および

(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとからなり、

前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体と、前記 (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの重量比 ((A) / (E)) が 1 / 99 ~ 99 / 1 の範囲にあるオレフィン系エラストマー組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなるものがある。

本発明では、前記オレフィン系エラストマー組成物は、(A) 前記不飽和性オレフィン系共重合体および (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムに加えて、さらに (B) 加硫剤、(C) 補強材および (D) 液状軟化剤から選ばれる少なくとも 1 種の配合剤を含んでいてもよい。

本発明では、前記 (iii) 非共役ポリエンとして、前記一般式 (II-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (II-b) で表される化合物および、前記一般式 (III-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (III-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンを挙げることができる。

前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、前記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が前記一般式 (IV-b) で表される化

合物であることが好ましく、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、前記一般式 (V-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が前記一般式 (V-b) で表される化合物であることが好ましい。

本発明では、前記 (iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (II-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (II-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンであることが好ましく、特に前記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役ポリエンから導かれる構成単位が前記一般式 (IV-b) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の非共役トリエンまたはテトラエンであることが好ましい。

前記不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン / α -オレフィン) が 100 / 0 ~ 40 / 60 の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン + α -オレフィン / 芳香族ビニル化合物) が 99.5 / 0.5 ~ 60 / 40 の範囲にあることが好ましい。

また、前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.8 ~ 5.0 dl/g の範囲にあることが好ましい。

さらに前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、ヨウ素価が 1 ~ 50 の範囲にあることが好ましい。

本発明では前記加飾層としては、アクリル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料およびアルキッド樹脂系塗料からなる群より選ばれる１種の塗料から得られる塗膜が挙げられる。

本発明の表面加飾層を有する加硫物成形体は、粗面加工、有機溶剤による表面洗浄、プライマー処理などの表面処理を行なわない場合であっても表面加飾層との接着性に優れ、かつ機械的強度に優れている。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物塗装体は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、他の熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物の成形体に塗膜が形成されてなる。

本発明では、前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物含量が１～５０モル％の範囲にあることが好ましい。また、前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、さらに少量の α -オレフィンが共重合されていてもよい。

本発明では、前記熱可塑性樹脂はポリオレフィン系樹脂であることが好ましく、プロピレンを主成分とするポリプロピレン系樹脂であることがより好ましい。

本発明で用いられる熱可塑性樹脂組成物は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体、ポリプロピレン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびタルクを含有することが好ましい。

本発明では熱可塑性樹脂組成物は、さらにスチレンを主成分とする重合体を含有してもよい。

前記塗膜は、たとえばウレタン樹脂系塗料から得られる塗膜である。

本発明に係るエラストマー組成物塗装体は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、エラストマーとからなるエラストマー組成物の成形体に塗膜が形成されてなる。

本発明では、前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物含量が1～50モル%の範囲にあることが好ましい。また、前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、さらに少量の α -オレフィンが共重合されていてもよい。

本発明では、前記エラストマーがポリオレフィン系エラストマーであることが好ましい。

本発明で用いられるエラストマー組成物は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびポリプロピレン系樹脂を含むことが好ましい。

エラストマー組成物は、部分架橋されたエラストマー組成物であってもよい。

本発明ではエラストマー組成物は、さらにスチレンを主成分とする重合体を含有してもよい。

前記塗膜は、たとえばウレタン樹脂系塗料から得られる塗膜である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体は、塗膜の密着性が良好であり、かつ機械的強度に優れている。

発明を実施するための最良の形態

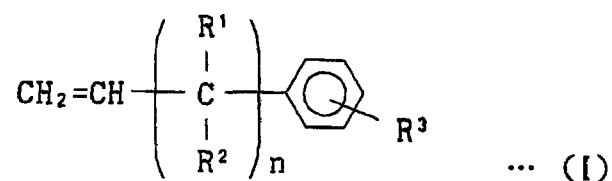
以下、本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体、ならびに熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体の最良の形態について説明する。

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体の一の態様は、特定の不飽和性オレフィン系共重合体（A）の加硫物の表面に加飾層が設けられてなる成形体または特定の（A）不飽和性オレフィン系共重合体と、（B）加硫剤、（C）補強材および（D）液状軟化剤から選ばれる少なくとも1種の配合剤とからなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなる成形体である。まず、本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体に用いられる各成分について説明する。

（A）不飽和性オレフィン系共重合体

（A）不飽和性オレフィン系共重合体は、（i）エチレンと（ii）下記式（I）で表される芳香族ビニル化合物と（iii）非共役ポリエンとのランダム共重合体、または（i）エチレンと（ii）下記式（I）で表される芳香族ビニル化合物と（iii）非共役ポリエンと（iv）炭素原子数が3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。

（ii）芳香族ビニル化合物として具体的には、下記一般式（I）で表される化合物が用いられる。



式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭素原子数 1～8 アルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基である。

n は 0～5、好ましくは 0～3 の整数である。

上記のような芳香族ビニル化合物としては、たとえば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体、アリルベンゼン、4-フェニルブテン-1、3-フェニルブテン-1、4-(4-メチルフェニル)ブテン-1、4-(3-メチルフェニル)ブテン-1、4-(2-メチルフェニル)ブテン-1、4-(4-エチルフェニル)ブテン-1、4-(4-ブチルフェニル)ブテン-1、5-フェニルペンテン-1、4-フェニルペンテン-1、3-フェニルペンテン-1、5-(4-メチルフェニル)ペンテン-1、4-(2-メチルフェニル)ペンテン-1、3-(4-メチルフェニル)ペンテン-1、6-フェニルヘキセン-1、5-フェニルヘキセン-1、4-フェニルヘキセン-1、3-フェニルヘキセン-1、6-(4-メチルフェニル)ヘキセン-1、5-(2-メチルフェニル)ヘキセン-1、4-(4-メチルフェニル)ヘキセン-1、3-(2-メチルフェニル)ヘキセン-1、7-フェニルヘプテン-1、6-フェニルヘプテン-1、5-フェニルヘプテン-1、4-フェニルヘプテン-1、8-フェニルオクテン-1、7-フェニルオクテン-1、6-フェニルオクテン-1、5-フェニルオクテン-1、4-フェニルオクテン-1、3-フェニルオクテン-1、10-フェニルデセン-1などのフェニル置換アルケンが

挙げられる。

これらの芳香族ビニル化合物のうち、スチレン、アリルベンゼン、4-フェニルブテン-1が好ましく、特に、スチレンが好ましく用いられる。芳香族ビニル化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

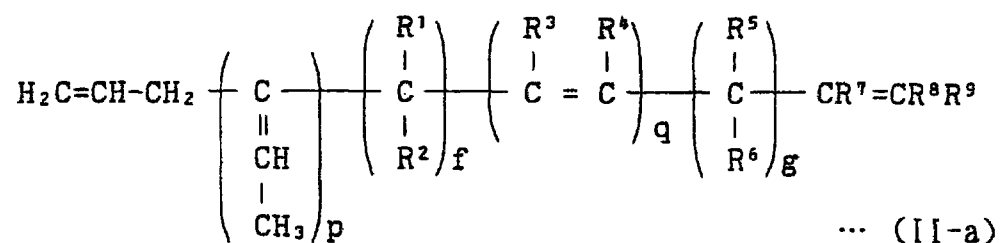
(iii) 非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどのジエン化合物、1分子中に1個のビニル基を有する非共役トリエンまたはテトラエン、および、1分子中に1個の5-ノルボルネン-2-イル基を有する非共役トリエンまたはテトラエンがあげられる。この非共役トリエンまたはテトラエン1分子当たりの総炭素原子数（2種以上の非共役トリエンまたはテトラエンを含む場合にはその平均炭素原子数で示す）は、通常特に限定されないが、好ましくは9～30個、より好ましくは10～25個、特に好ましくは10～22個であることが望ましい。炭素原子数がこのような範囲にある非共役トリエンまたはテトラエンは、精製などの取扱いが容易であるので有利である。ここで「トリエン」とは、1分子中に炭素-炭素二重結合（ $C=C$ ）を3個有する炭化水素化合物を意味し、また「テトラエン」とは1分子中に炭素-炭素二重結合を4個有する炭化水素化合物を意味する。なお、この炭素-炭素二重結合には、ビニル基の炭素-炭素二重結合および5-ノルボルネン-2-イル基の炭素-炭素二重結合が含まれる。

非共役トリエンまたはテトラエンには、ビニル基または5-ノルボ

ルネン-2-イル基を含めて3個（トリエンの場合）または4個（テトラエンの場合）の炭素-炭素二重結合（C=C）が含まれているが、この非共役トリエンまたはテトラエン1分子中に含まれる全ての炭素-炭素二重結合に隣接した炭素原子に直接結合している水素原子の総数は、通常特に限定されないが、好ましくは9～33個、より好ましくは12～33個、特に好ましくは14～33個であることが望ましい。水素原子の総数がこのような範囲にあると、架橋反応速度の速い共重合体を得られるので好ましい。なお、この水素原子数は、用いられる非共役トリエンまたはテトラエンが2種以上の混合物である場合にはこれらの水素原子数の平均で示す。

本発明では、非共役トリエンまたはテトラエンのなかでは、ビニル基または5-ノルボルネン-2-イル基がメチレン基（-CH₂-）に結合している非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。

このような非共役トリエンまたはテトラエンのなかでも、下記一般式（II-a）または下記一般式（III-a）で表される化合物が好ましい。



式中、pおよびqは、互いに同一でも異なっていてもよく、0または1である（但しpとqは同時に0ではない）。

fは0～5の整数であり、好ましくは0～2の整数である（但し

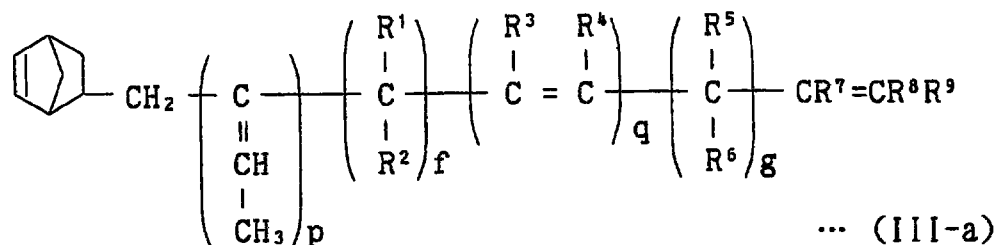
p と q が共に 1 の場合は 0 ではない)。

g は 1 ～ 6 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基、より好ましくは R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 および R^6 が水素原子であり R^7 が水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基である。

R^8 は、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、好ましくは水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基、より好ましくは炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基である。

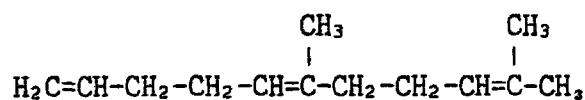
R^9 は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基 (ここで、n は 1 ～ 5 の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す) を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基 (ここで、n は 1 ～ 3 の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基を示す) である。但し、p と q が共に 1 の場合、 R^9 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基である。



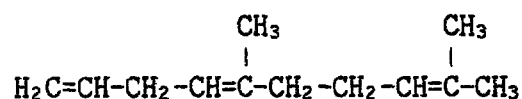
(式中、p、q、f、g、R¹ ~ R⁹ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (II-a) または (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、加硫速度が速く、得られる加硫物は強度特性に優れる。

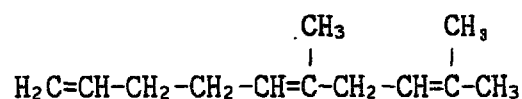
このような前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



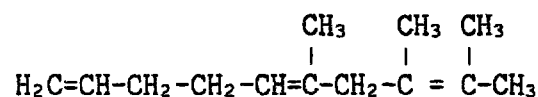
6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン (DMUT)



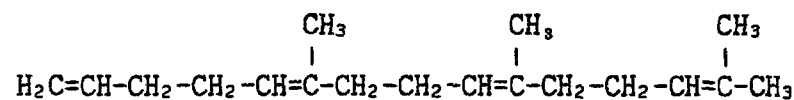
5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)



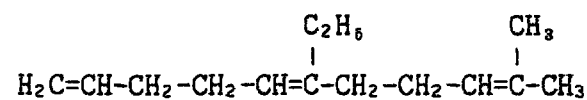
6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン



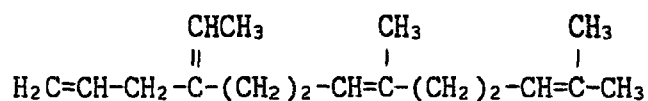
6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン



6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン



6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン

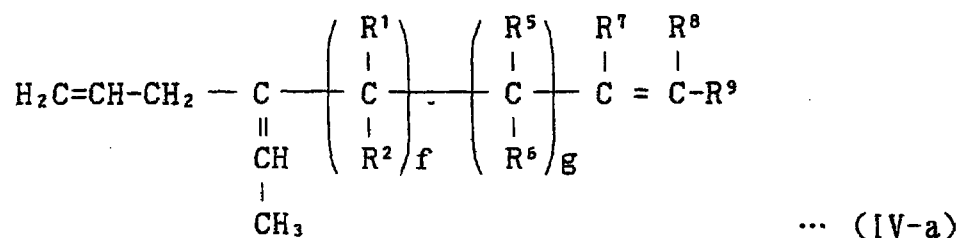


4-エチリデン-8,12-ジメチル-1,7,11-トリデカトリエン (EDT)

また、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして例示した化合物のビニル基を5-ノルボルネン-2-イル基に置き換えた化合物が挙げられる。

前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンの中では、下記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。この非共役トリエンまたはテトラエンは、前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンにおいて、 p が 1 であり、 q が 0 の化合物である。

また、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンの中では、下記一般式 (V-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンが好ましい。この非共役トリエンまたはテトラエンは、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンにおいて、 p が 1 であり、 q が 0 の化合物である。



式中、 f は、0～5の整数であり、好ましくは0～2の整数である。

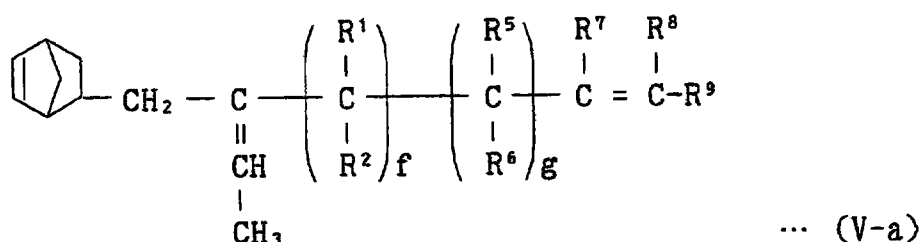
g は、1～6の整数であり、好ましくは1～3の整数である。

R^1 , R^2 , R^5 , R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (II-a) と同じであり、好ましくは水素原

子または炭素原子数が1～3のアルキル基、より好ましくは R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 が水素原子であり R^7 が水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基である。

R^8 は、前記一般式(II-a)と同じであり、好ましくは水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基、より好ましくは炭素原子数が1～3のアルキル基である。

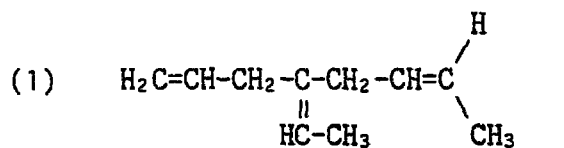
R^9 は、前記一般式(II-a)と同じであり、好ましくは水素原子または炭素原子数が1～3のアルキル基である。



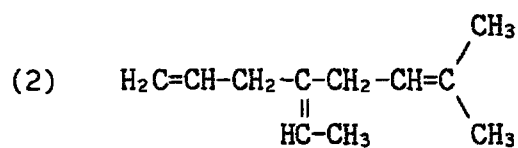
(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式(IV-a)の場合と同じ意味である。)

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式(IV-a)または(V-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、加硫速度が速く、得られる加硫物は強度特性に優れる。

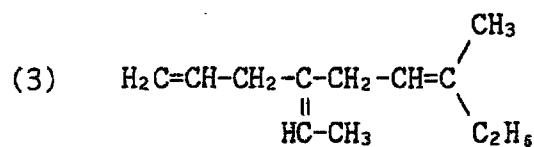
このような前記一般式(IV-a)で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



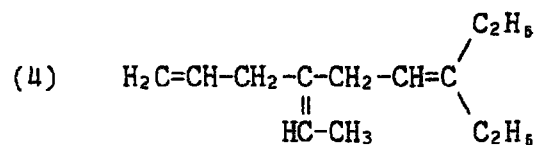
4-エチリデン-1,6-オクタジエン



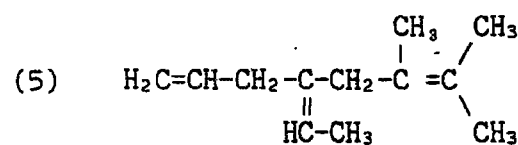
7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



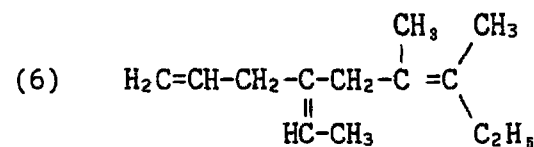
7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



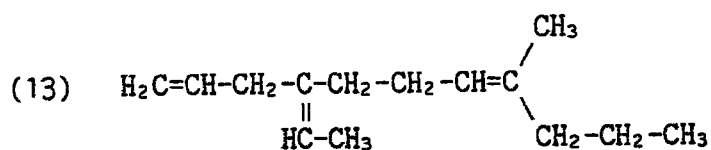
6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



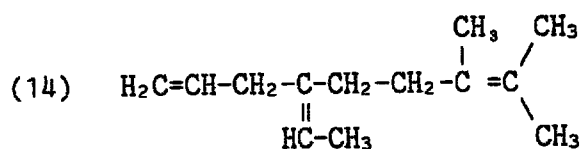
6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン

$$(8) \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{HC}-\text{CH}_3}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$$
$$(9) \quad \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C} \\ || \quad | \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
$$(10) \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{HC}-\text{CH}_3}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}$$
$$(11) \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{HC}-\text{CH}_3}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$$
$$(12) \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{HC}-\text{CH}_3}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}$$

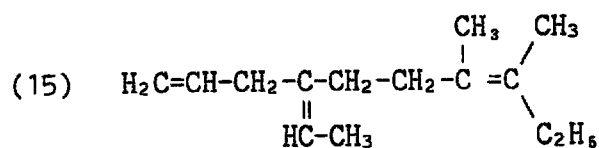
4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



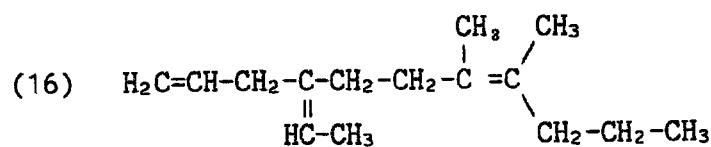
8-メチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



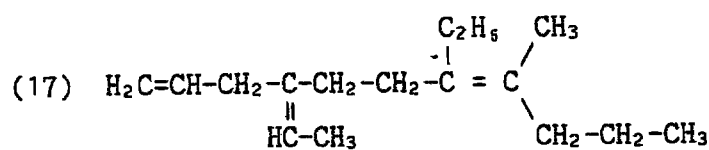
7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン



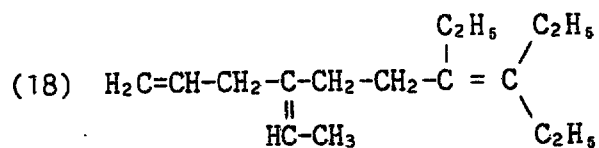
7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン



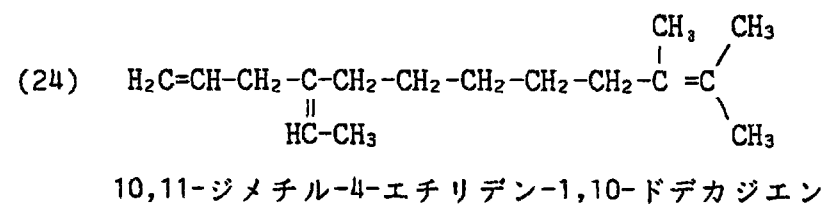
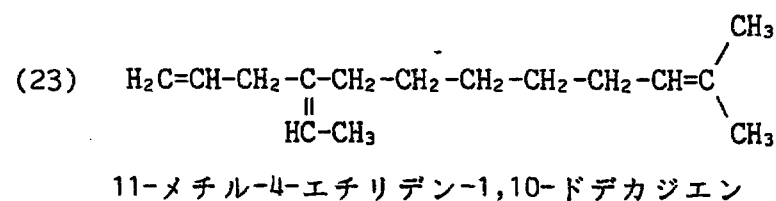
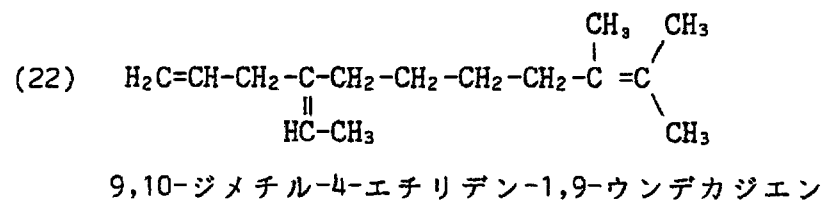
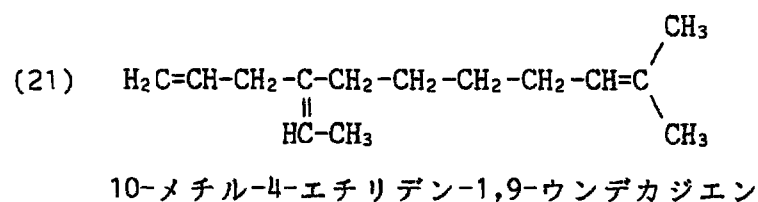
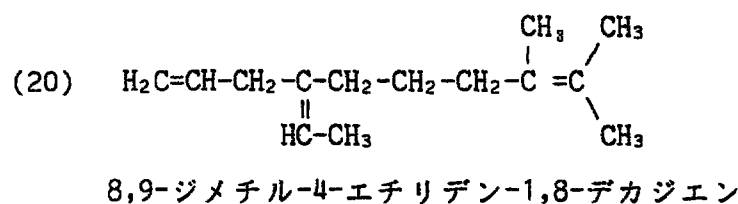
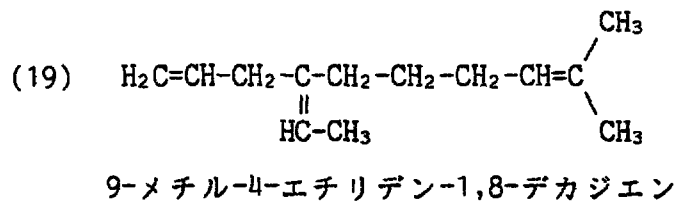
7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



8-メチル-7-エチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



7,8-ジエチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン



前記一般式 (V-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、前記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして例示した化合物のビニル基を5-ノルボルネン-2-イル基に置き換えた化合物が挙げられる。

本発明では、(iii) 非共役ポリエンは、前記一般式 (II-a) で表される化合物であることがさらに好ましく、前記一般式 (IV-a) で表される化合物であることが特に好ましい。

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、加硫速度が速く、得られる加硫物は強度特性に優れる。

(iii) 非共役ポリエンが、前記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンであると、加硫物は耐寒性、低温特性、加硫強度に特に優れる。

前記非共役トリエンまたはテトラエンは、トランス体およびシス体の混合物であってもよく、トランス体単独またはシス体単独であってもよい。

これらの (iii) 非共役ポリエンは、1 種単独でまたは 2 種以上組合わせて用いることができる。

前記一般式 (II-a) または (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、たとえば、EP 0 6 9 1 3 5 4 A 1 公報、WO 9 6 / 2 0 1 5 0 公報に記載されているような従来公知の方法によって調製することができる。

(iv) 炭素原子数が 3 ~ 2 0 の α -オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブ

テン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、これらのなかでは炭素原子数が4以上の α -オレフィンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン (i) から導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位と、非共役ポリエン (iii) から導かれる構成単位がそれぞれランダムに配列して結合し、(iii) 非共役ポリエンに起因する分岐構造を有するとともに、主鎖は、実質的に線状構造となっている共重合体、またはエチレン (i) から導かれる構成単位と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位と、非共役ポリエン (iii) から導かれる構成単位と、炭素原子数が3~20の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位がそれぞれランダムに配列して結合し、(iii) 非共役ポリエンに起因する分岐構造を有するとともに、主鎖は、実質的に線状構造となっている共重合体である。この共重合体の実質的に線状構造を有しており実質的にゲル状架橋重合体を含有しないことは、該共重合体が有機溶媒に溶解し、不溶分を実質的に含まないことにより確認することができる。たとえば極限粘度 $[\eta]$ を測定する際に、該共重合体が135℃、デカリンに完全に溶

解することにより確認することができる。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン (i) から導かれる構成単位と、炭素原子数が 3～20 の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 100/0～40/60、好ましくは 95/5～55/45、より好ましくは 90/10～60/40、さらに好ましくは 80/20～60/40 の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3～20 の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン+ α -オレフィン/芳香族ビニル化合物) が 99.5/0.5～60/40、好ましくは 99/1～70/30、好ましくは 98/2～80/20 の範囲にあることが望ましい。

エチレン (i) から導かれる構成単位と、炭素原子数が 3～20 の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 95/5～55/45 の範囲内にあると、得られる加硫物は、機械的特性に優れる。また、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位の割合が前記範囲内にあると得られる加硫物は、塗装性 (塗膜密着性など)、機械的特性、低温特性に優れる。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体において、非共役ポリエン (iii) から導かれる構成単位の含有割合は、通常 0.01～30 モル%、好ましくは 0.05～25 モル%、より好ましくは 0.1～20 モル% の範囲内にあることが望ましい。

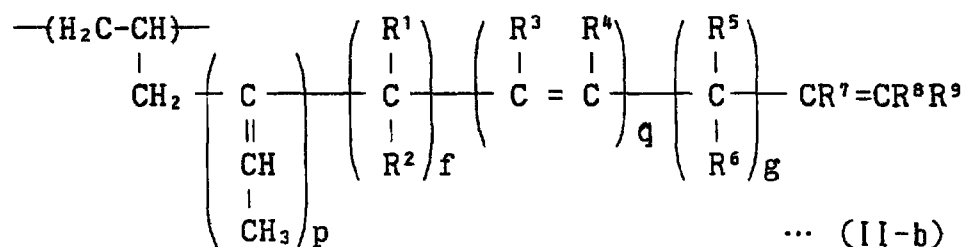
また、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価は、通常

5～35、好ましくは10～30、より好ましくは10～25の範囲内にすることが望ましい。(A)不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価が前記範囲内にあると、加硫速度が速く、得られる加硫物は、塗装性、塗膜密着強度、機械的特性、低温特性に優れる。

(A)不飽和性オレフィン系共重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.1～6.0 dl/g、好ましくは0.8～5.0 dl/g、より好ましくは1.5～4.0 dl/gの範囲にあることが望ましい。(A)不飽和性オレフィン系共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内にあると、配合剤との混練性に優れる。

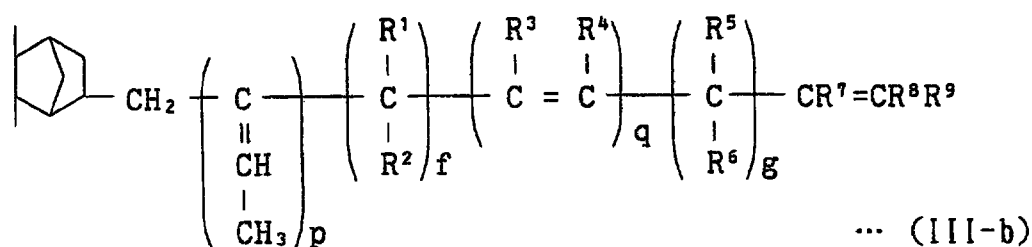
本発明では(A)不飽和性オレフィン系共重合体は、各構成単位の実モル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のうち、少なくとも1つが前記範囲内にすることが好ましく、2つ以上が前記範囲内にすることがより好ましく、特に各構成単位の実モル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のすべてが前記範囲内にすることが好ましい。

このような(A)不飽和性オレフィン系共重合体において(iii)非共役ポリエンが前記一般式(II-a)で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体(A)中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式(II-b)で表される構造を有している。



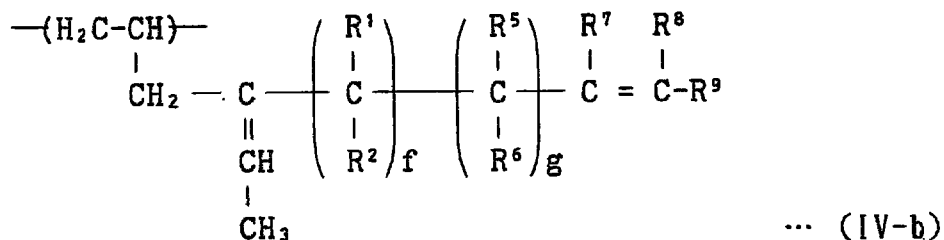
(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

また、(iii) 非共役ポリエンが前記一般式 (III-a) で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) 中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式 (III-b) で表される構造を有している。



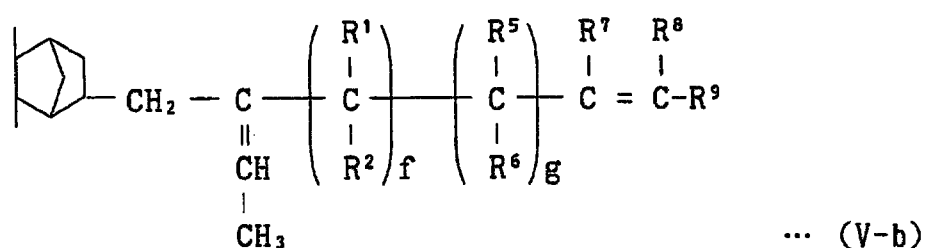
(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

さらに、(iii) 非共役ポリエンが前記一般式 (IV-a) で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) 中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式 (IV-b) で表される構造を有している。



(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

また、(iii) 非共役ポリエンが前記一般式 (V-a) で表される場合には、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) 中においては該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位は、下記一般式 (V-b) で表される構造を有している。



(式中、f、g、 R^1 、 R^2 、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

なお (iii) 非共役ポリエンから導かれる構成単位が、不飽和性オレフィン系共重合体 (A) において前記各構造を有していることは、共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを測定することによって確認することができる。

不飽和性オレフィン系共重合体 (A) の製造

上記のような不飽和性オレフィン系共重合体 (A) は、(i) エチレンと、(ii) 芳香族ビニル化合物と、(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて (iv) 炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンとをオレフィン重合用触媒の存在下に共重合させて得られる。

このようなオレフィン重合用触媒としては、(a) バナジウム、ジルコニウム、チタニウムなどの遷移金属の化合物と、(b) 有機アルミニウム化合物 (有機アルミニウムオキシ化合物) および/またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒などが使用できる。具

体的には、①固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、②可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、③周期律表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒などが挙げられ、これらのうちでは特にメタロセン系触媒が好ましい。

メタロセン系触媒を形成する周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物は、具体的には、次式(VI)で表される。



式中、 M^I は周期律表第4族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。 x は遷移金属 M の原子価を示し、遷移金属に配位する配位子 L^I の個数を示す。

L^I は遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子 L^I は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

該メタロセン化合物が配位子 L^I としてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などの結合基を介して結合されて、ブリッジタイプのメタロセン化合物を形成していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLとしては、炭素原子数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(—SO₃R^o、但し、R^oはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

以下に、M¹がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個含むメタロセン化合物を例示する。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム

ビス(トリフルオロメタンスルホナト)、

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、

エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、

エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジク

ロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

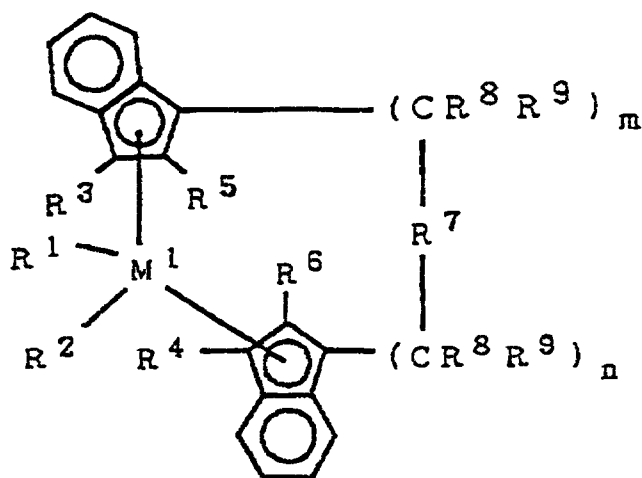
rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。

さらに、メタロセン化合物として下記式[A]で示されるブリッジタイプのメタロセン化合物が挙げられる。



..... [A]

式 [A] 中、 M^1 は周期表第 4 族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。

R^1 および R^2 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルコキシ基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリールオキシ基、炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基、炭素原子数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

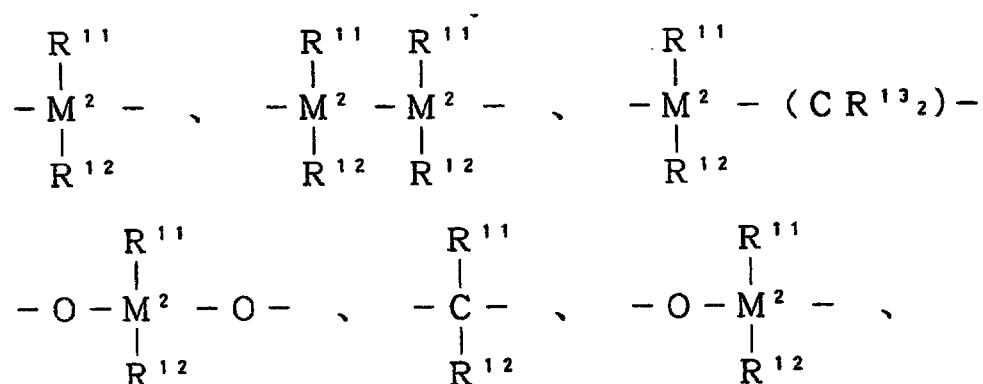
R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、

ハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、 $-\text{NR}^{10}_2$ 、 $-\text{SR}^{10}$ 、 $-\text{OSiR}^{10}_3$ 、 $-\text{SiR}^{10}_3$ または $-\text{PR}^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、または、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～3 のアルキル基、または炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基である。

R^3 および R^4 は特に水素原子であることが好ましい。

R^5 および R^6 は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じであり、 R^5 および R^6 は水素原子でないという条件のもとで R^3 および R^4 について記載した意味を有する。 R^5 および R^6 は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数 1～4 のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

R^7 は、下記：



$=\text{BR}^{11}$ 、 $=\text{AlR}^{11}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{11}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{11}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$

であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基さらに、好ましくはメチル基、炭素原子数 1～10 のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、炭素原子数 6～10 のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基、または炭素原子数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基であり、また「 R^{11} と R^{12} 」または「 R^{11} と R^{13} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。

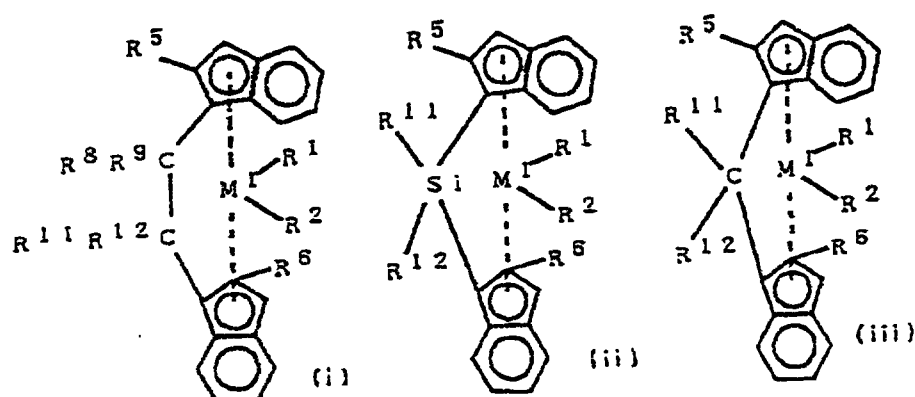
M^2 は珪素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。

R^7 は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。

R^8 および R^9 は互いに同じであっても異なっているてもよく、 R^{11} について記載したと同じ意味を有する。

m および n は互いに同じであっても異なっているてもよく、0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 であり、 $m+n$ は 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 である。

上記条件を充たす特に好ましいメタロセンを下記 (i) ~ (iii) に示す。



(上記式 (i)、(ii) 及び (iii) 中、 M^1 は Zr または Hf であり、 R^1 および R^2 はメチル基または塩素原子であり、 R^5 および R^6 はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} が上記の意味を有する。)

このような式 (i)、(ii) 及び (iii) で示される化合物の内でも、下記の化合物が特に好ましい。

rac-ジメチルメチレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルメチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルメチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

ウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、

rac-エチレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、

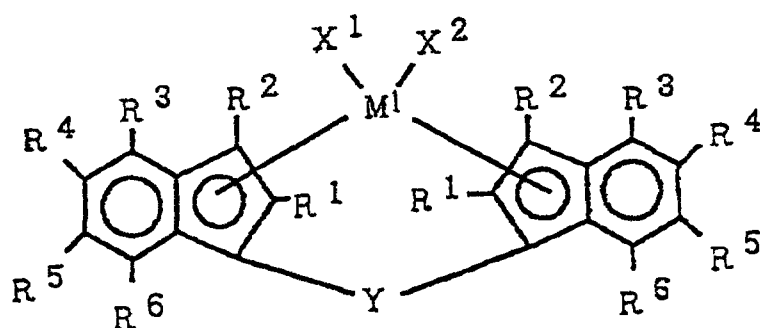
rac-フェニル(メチル)シリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジフェニル-シリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-メチルエチレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド。このようなメタロセンの製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる(例：特開平4-268307号公報参照)。

本発明では、ブリッジタイプのメタロセン化合物として、下記式[B]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



... [B]

式 [B] 中、 M^1 は周期表第 4 族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。

R^1 および R^2 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、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基；

前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、

トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、

トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、
などのケイ素含有基；

ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；

前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；

アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；

ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

これらのうち R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

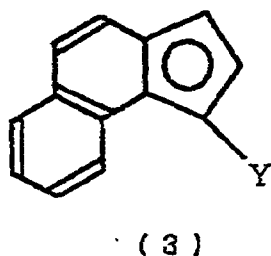
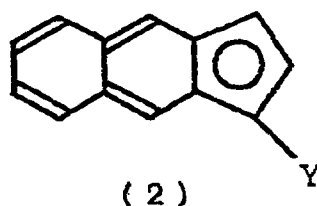
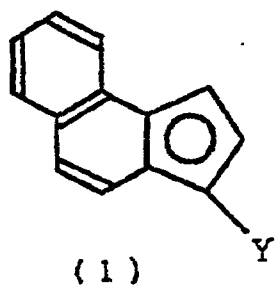
R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素

原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。R³ と R⁴、R⁴ と R⁵、R⁵ と R⁶ のうち少なくとも 1 組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、単環の芳香族環を形成していてもよい。

また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R⁶ が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記 R¹ および R² と同様の基が例示できる。

R³ と R⁴、R⁴ と R⁵、R⁵ と R⁶ のうち少なくとも 1 組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、M¹ に配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。



これらのうち上記式(1)で示されるものが好ましい。

前記芳香族環はハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記R¹およびR²と同様の基が例示できる。

X¹およびX²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、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、

前記R¹およびR²と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記R¹、R²と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ 〔ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリアルシリレン、アリアルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリアルジシリレン、アリアルジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

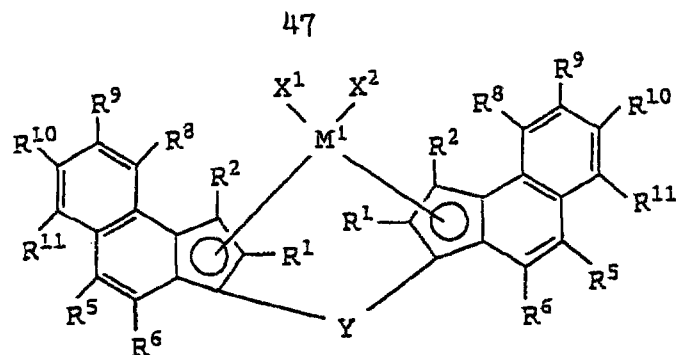
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

上記 2 価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した 2 価のスズ含有基置換基などであり、

R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基である。

このうち 2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基であることが好ましく、さらに 2 価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが好ましい。

以下に上記式 [B] で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

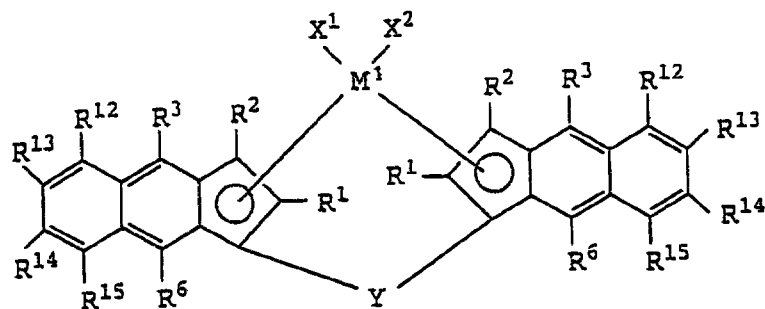


R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-ClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ *1	CH ₃	H	H	H	CH ₂ *1	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 1 : R⁵ と R¹¹ とは、互いに結合して 5 員環を形成している。

Me : メチル、 Et : エチル、 Ph : フェニル。

48

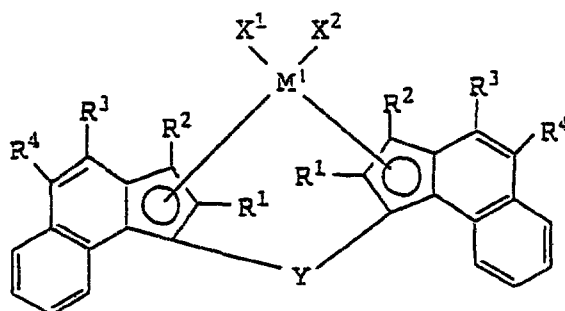


R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ * ²	CH ₂ * ²	CH ₂ * ²	H	H	CH ₂ * ²	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

* 2 : R³ と R¹²、および R⁶ と R¹⁵ とは、互いに結合して

5 員環を形成している。

Me : メチル、 Ph : フェニル。



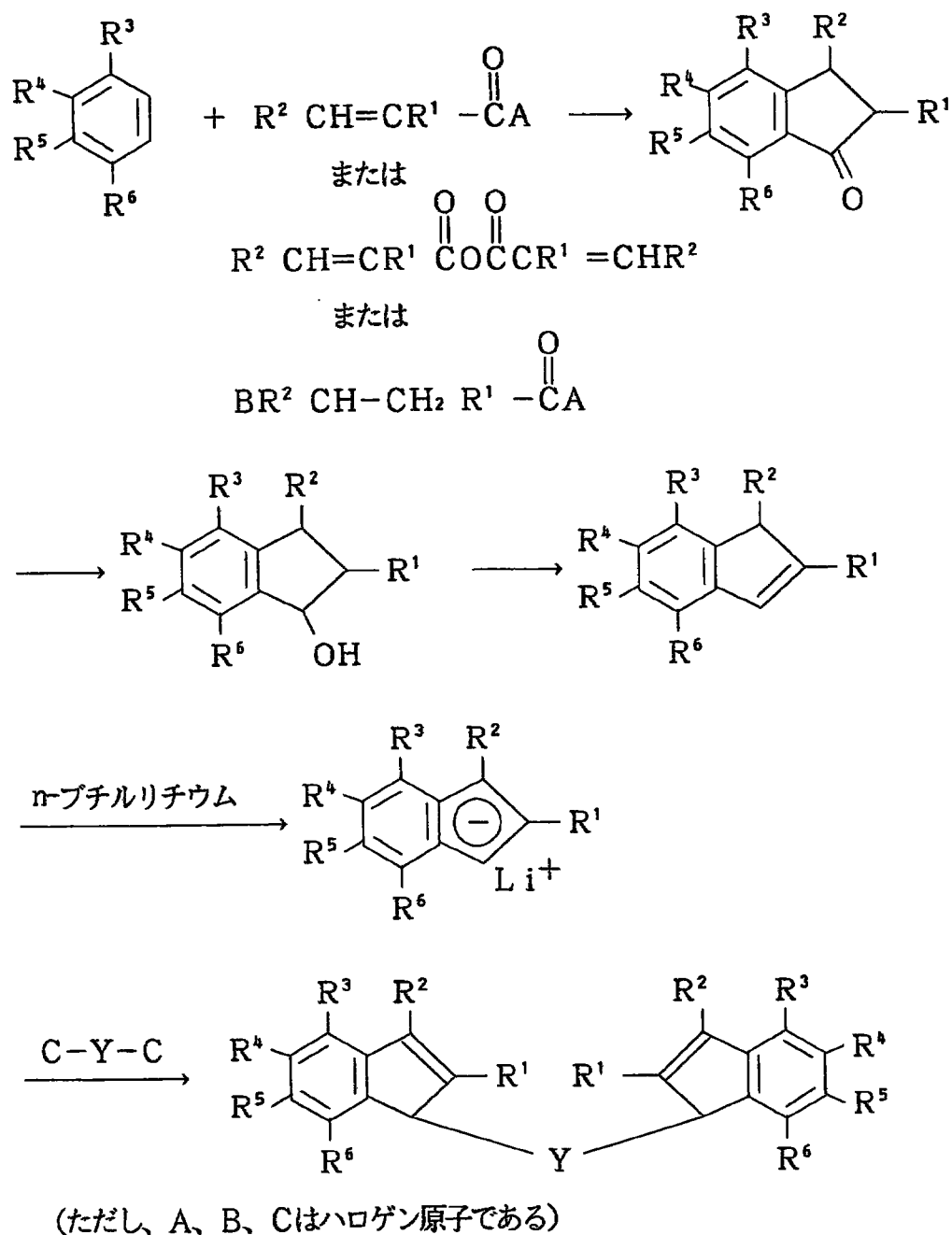
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

Me : メチル。

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

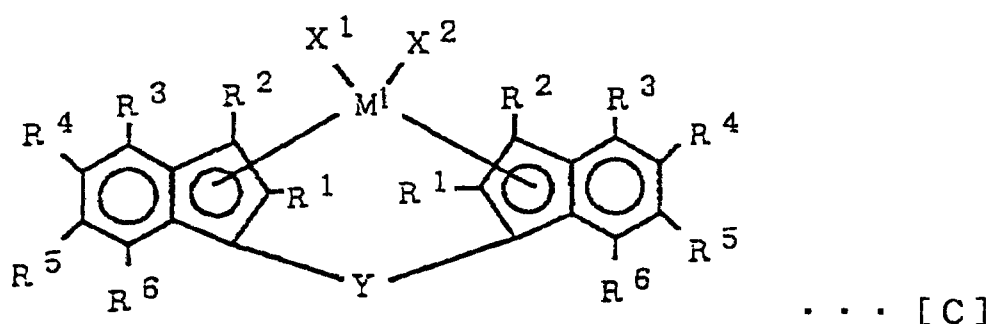
前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

本発明においては、ブリッジタイプのメタロセン化合物としてまた下記式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



式[C]中、 M^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 としては、前記式[B]の場合と同様なものが挙げられる。

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち、 R^3 を含む2個の基が、アルキル基であることが好ましく、 R^3 と R^5 、または R^3 と R^6 がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^1 、 R^2 で例示した置換基が挙げられる。

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。

炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基；

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリアルアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

また R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

ハロゲン原子として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

X^1 、 X^2 、 Y および R^7 としては、前記式 [B] の場合と同様のものが挙げられる。

以下に上記式 [C] で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6-テトラメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6,7-ペンタメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-n-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-メチル-6-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-sec-ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(sec-ブチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-シクロヘキシル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-ベンジル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルエチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルジクロルメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-クロロメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-トリメチルシリルメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-トリメチルシロキシメチル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(i-プロピル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(n-ブチル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4, 6- ジ(i-プロピル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-トリル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジプロミド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト) 、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト) 、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-6-メチル-1- インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

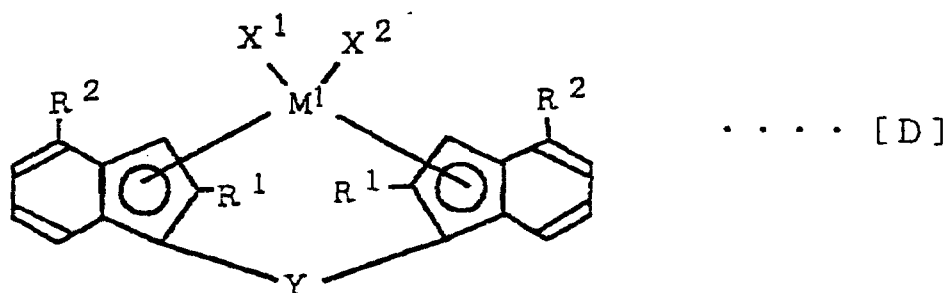
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。

また上記の式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載の方法により合成することができる。

本発明では、またブリッジタイプのメタロセン化合物として下記の式[D]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



式 [D] 中、 M^1 、 R^1 、 X^1 、 X^2 および Y としては、前記式 [B] あるいは前記式 [C] の場合と同様のものが挙げられる。

このうち、 R^1 としては、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数 1～4 の炭化水素基であることが好ましい。

また、 X^1 、 X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基であることが好ましい。

R^2 は、炭素原子数 6～16 のアリール基を示し、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル（ペリナフテニル）、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

以下に上記式 [D] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス（4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-（ α -ナフチル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス（2-メチル-4-（ β -ナフチル）-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(2-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(9-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o-クロロフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o, p-ジクロロフェニル) フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-プロモフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-トリル) -1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-トリル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o-トリル) -1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-エチルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-ビフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-ビフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(p-トリメチルシリルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-(m-トリメチルシリルフェニル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-エチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス (2-エチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-n-プロピル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ-(i-プロピル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ-(n-ブチル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-エチレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルゲルミレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルスズ-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジプロミド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

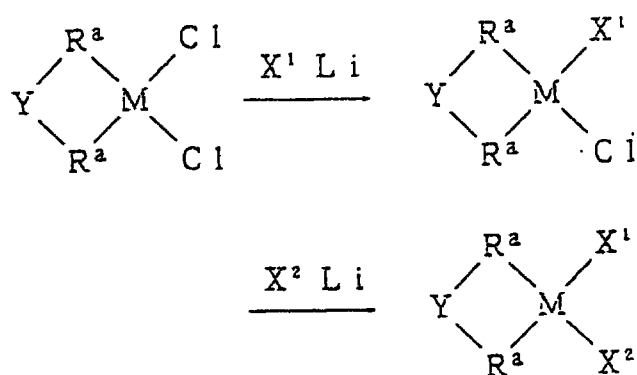
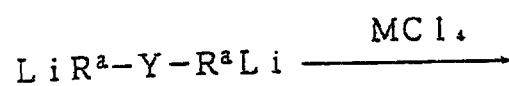
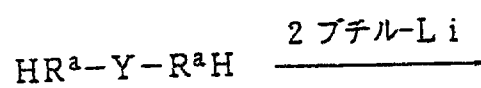
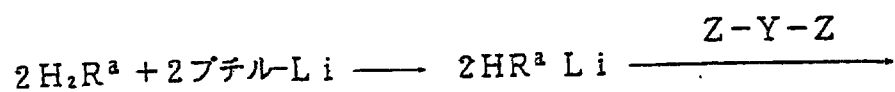
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムクロリド SO_2Me 、

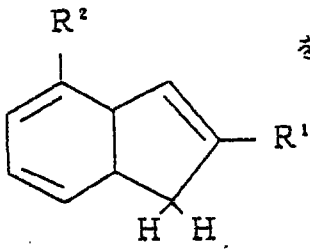
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムクロリド OSO_2Me など。

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

このような式 [D] で示される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて、たとえば下記のようにして製造することができる。



ただし、ZはCl、Br、I、o-トシル基を示し、

H₂R^aは  を示す。

このような遷移金属化合物 [D] は、通常ラセミ体として用いられるが、R 体または S 体を用いることもできる。

また本発明では、メタロセン化合物として下記一般式 (VII) で示される遷移金属化合物を用いることもできる。

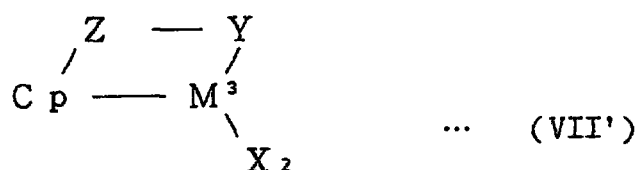


M^3 は、周期表第 4 族またはランタニド系列の金属であり、

L^2 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^3 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

X は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または 20 個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

このような前記一般式 (VII) で示される化合物のうちでは、下記一般式 (VII') で示される遷移金属化合物が好ましい。



式中、 M^3 はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、X は、上記と同じである。

Cp は M^3 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基である。

Z は酸素、イオウ、ホウ素または周期表第 14 族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ）であり、

Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、
ZとYとで縮合環を形成してもよい。

このような前記一般式(VII')で示される化合物としては、具体的に、

(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、

((t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなどが挙げられる。

上記のようなメタロセン化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

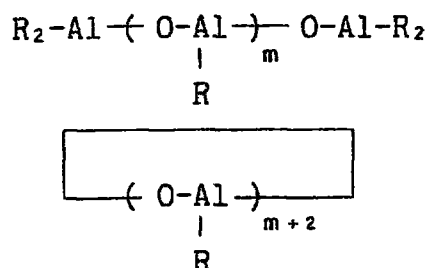
また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

このような粒子状担体としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

次に、メタロセン系触媒を形成する(b)有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物について説明する。

(b)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。

従来公知のアルミノキサンは、具体的には、下記一般式で表される。



式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。

mは2以上の整数であり、好ましくは5～40の整数である。

ここで、アルミノキサンは式(O-Al(R¹))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(O-Al(R²))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基であり、R¹およびR²は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

イオン化イオン性化合物としては、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を例示することができる。

ルイス酸としては、BR₃(式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基

またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトルフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、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、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、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、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、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることにもできる。

ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕

ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

前記有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

また触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とともに以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。



（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常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 $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m + n + p + q = 3$ である。）

本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に (i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および (iii) 非共役ポリエン、必要に応じて (iv) α -オレフィンを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 0.00005 ~ 0.1 ミリモル、好ましくは 0.0001 ~ 0.05 ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子 (M) に対する該有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子 (Al) のモル比 (Al/M) で、1 ~ 10000、好ましくは 10 ~ 5000 となるような量で用いられる。

イオン化イオン性化合物は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比 (イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物) で、0.5 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 となるような量で用いられる。

また有機アルミニウム化合物は、重合容積 1 リットル当り、通常約 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。

共重合反応は、通常、温度が -20 ~ 150 °C、好ましくは 0 ~ 120 °C、さらに好ましくは 0 ~ 100 °C の範囲で、圧力が 0 を超えて ~ 80 kg/cm²、好ましくは 0 を超えて ~ 50 kg/cm²

の範囲の条件下に行なわれる。

(i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および(iii) 非共役ポリエン、必要に応じて(iv) α -オレフィン、上述のような特定組成の(A) 不飽和性オレフィン系共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにして(i) エチレン、(ii) 芳香族ビニル化合物および(iii) 非共役ポリエン、必要に応じて(iv) α -オレフィンを共重合させると、不飽和性オレフィン系共重合体は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され(A) 不飽和性オレフィン系共重合体を得られる。

(B) 加硫剤

加硫剤(B)としては、イオウおよびイオウ化合物が挙げられる。

イオウとして具体的には、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどが挙げられる。

イオウ化合物として具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物などが挙げられる。また、加硫温度で活性イオウを放出して加硫するイオウ化合物、たとえばモルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなども使用することができる。

これらのなかでは、粉末イオウが好ましく用いられる。

また加硫剤(B)としては有機過酸化物も使用することができ、有機過酸化物として具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-

ブチルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルジクミルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、 α , α -ビス(tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルヒドロペルオキシド等のアルキルペルオキシド類；tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、tert-ブチルペルオキシネオデカノエート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジtert-ブチルペルオキシフタレート等のペルオキシエステル類；ジシクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド類などが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

これらのなかでは、1分半減期温度が130～200℃である有機過酸化物が好ましく、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、ジ-tert-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルジクミルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド等が好ましい。

本発明では、上記のような各種加硫剤(B)の中でも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性のゴム組成物を得ることができるため好ましい。

(C) 補強材

補強剤として具体的には、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性炭炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸などが挙げられる。

このような補強材を用いると、引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質に優れた加硫物が得られる。

(D) 液状軟化剤

液状軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、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、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；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などの合成高分子物質を挙げることができる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

加硫物

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体を構成する加硫物は、上記のような(A)不飽和性オレフィン系共重合体を加硫するか、または(A)不飽和性オレフィン系共重合体と、(B)加硫剤、(C)補強材および(D)液状軟化剤から選ばれる少なくとも1種

の配合剤とからなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物を加硫することによって得られる。

前記不飽和性オレフィン系共重合体組成物において、

(B) 加硫剤は、イオウまたはイオウ系化合物である場合には、
(A) 不飽和性オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部の量で用いることができる。

また加硫剤 (B) が有機過酸化物である場合には、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体 100 重量部に対して 0.05 ~ 15 重量部、好ましくは 0.15 ~ 5 重量部の量で用いることができる。

(C) 補強剤は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、通常 300 重量部以下、好ましくは 10 ~ 300 重量部、より好ましくは 10 ~ 200 重量部の割合で用いられる。

(D) 液状軟化剤は、(A) 不飽和オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、200 重量部以下、好ましくは 5 ~ 200 重量部、より好ましくは 10 ~ 150 重量部、さらに好ましくは 10 ~ 100 重量部の量で用いられる。

不飽和性オレフィン系共重合体組成物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体と、(B) 加硫剤、(C) 補強剤および (D) 液状軟化剤から選ばれる少なくとも 1 種の配合剤を配合し、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスなどのインターナルミキサー類による混合法等の従来公知の方法で混練することにより製造することができる。

(A) 不飽和性オレフィン系共重合体または (B) 加硫剤を含ま

ない不飽和性オレフィン系共重合体組成物から加硫物を製造するには、通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴムを一度調製し、次にこの配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行なえばよい。加硫方法としては電子線を照射する方法が採用される。

(B) 加硫剤を含む不飽和性オレフィン系共重合体組成物から加硫物を製造するには、通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴムを一度調製し、次にこの配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行なえばよい。

なお本発明では前記未加硫の配合ゴムには、上記の不飽和性オレフィン系共重合体(A)、加硫剤(B)、補強剤(C)および液状軟化剤(D)に加えて、加硫促進剤、加硫助剤、充填剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などのゴム配合剤、表面加飾層との密着性改良剤などを、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

加硫促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(OBS)、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニト

リルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；アセトアルデヒドーアニリン反応物、ブチルアルデヒドーアニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミンまたはアルデヒドーアンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；亜鉛華等の化合物などを挙げることができる。これらの加硫促進剤は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～10重量部の量で用いられる。

充填剤として具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。充填剤は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）100重量部に対して、通常300重量部以下、好ましくは10～300重量部、さらに好ましくは10～2

0 0 重量部の量で用いられる。

発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-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などのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。発泡剤は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）1 0 0 重量部に対して、0.5～3 0 重量部好ましくは1～2 0 重量部の量で用いられる。このような量で発泡剤を含有する不飽和性オレフィン系共重合体組成物からは、見掛け比重が0.03～0.8 g/cm³の発泡体を製造することができる。

また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体

などが挙げられる。発泡助剤は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の量で用いられる。

加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。加工助剤は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の量で適宜用いられる。

密着性改良剤は、加硫物と塗膜などの加飾層との密着性を改良するものであり、たとえば有機スズ化合物、第3級アミン化合物、水酸基含有（共）重合体、金属水酸化物などが挙げられる。

有機スズ化合物としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクタノエート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等のジアルキルスズジカルボキシレート類；ジブチルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジオレイルマレエート、ジブチルスズジメトキシメチルマレエート、ジブチルスズラウレートメチルマレエート等のジアルキルスズマレエート類；ジブチルスズジオクチルチオグリコレート、ジオクチルスズジオクチルチオグリコレート等のジアルキルスズジチオグリコレート類；ジブチルスズジラウリルメルカプチド、ジオクチルスズジラウリルメルカプチド等のジアルキルスズジメルカプチド類；ジブチルスズジチオアセテート、ジブチルスズジチオ

オクタノエート、ジブチルスズジチオラウレート、ジオクチルスズジチオラウレート等のジアルキルスズジチオカルボキシレート類；ジブチルスズジメルカプトプロピオネート等のジアルキルスズジメルカプトカルボキシレート類；ジブチルヒドロキシスズクロリド等のジアルキルヒドロキシスズクロリド類；ジブチルスズメルカプテート等のジアルキルスズメルカプテート類；ブチルスズトリラウレート、オクチルスズトリラウレート等のアルキルスズトリラウレート類；ブチルスズトリメチルマレエート、ブチルスズトリオクチルマレエート等のアルキルスズトリマレエート類；ブチルヒドロキシスズジクロリド等のアルキルヒドロキシスズジクロリド類；トリベンジルスズオクチルマレエート、トリベンジルスズメチルマレエート等のトリアルキルスズマレエート類、ジオクチルスズマレエートポリマーなどのジアルキルスズマレエートポリマー類などが挙げられる。有機スズ化合物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、0.01～10 重量部、好ましくは、0.1～5 重量部の割合で用いられる。

第3級アミン化合物として具体的には、トリエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジエチルプロピルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキサン等のモノアミン類；トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン等のジアミン類；N,N,N',N',N'',N''-ヘキサメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N',N'',N''-ヘキサメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン等のトリアミン類；N,N'-ジメチルピペラジン、

N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、1,4-ジアザビシクロ-[2.2.2]-オクタン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン等の環状アミン類；ジメチルアミノエタノール、メチルアミノジエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン等のアルコールアミン類；トリス（ジメチルアミノ）メチルフェノール等のフェノールアミン類；ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレングリコールビス（3-ジメチル）-アミノプロピルエーテル等のエーテルアミン類；2-（ジメチルアミノ）エチルアクリレート、2-（ジエチルアミノ）エチルアクリレート、2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（ジエチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（ジブチルアミノ）エチルアクリレート、2-（ジブチルアミノ）エチルメタクリレート、2-（ジメチルアミノ）プロピルアクリルアミド、2-（ジメチルアミノ）プロピルメタクリルアミド等の第3級アミノ基含有不飽和化合物などの低分子化合物が挙げられる。また、第3級アミン化合物として、第3級アミノ基含有オレフィン（共）重合体のような高分子化合物を挙げることができる。第3級アミノ基含有オレフィン（共）重合体は、分岐状あるいは直鎖上の炭素原子鎖中に不規則にあるいは規則的に第3級アミノ基含有不飽和化合物が共重合した構造、あるいは第3級アミン構造を有する側鎖がグラフトしている構造を有し、第3級アミノ基含有不飽和化合物の量が0.1～50重量%である。

このような第3級アミノ基含有オレフィン（共）重合体は、第3級アミノ基含有不飽和化合物を用いて共重合あるいはポリオレフィンにグラフト重合する周知の方法を用いて製造することができる。上記のような第3級アミン化合物のうち、1,4-ジアザビシクロ-[2.2.2]-オクタンが好ましく用いられる。第3級アミン化合物は、不飽和性オレフィン系共重合体（A）100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の割合で用いられる。

水酸基含有（共）重合体として具体的には、エチレン・酢酸ビニル共重合体のケン化物；分子末端に水酸基を有するポリブタジエン、分子末端に水酸基を有するポリイソプレン等の分子末端に水酸基を有する共役ジエン重合体；分子末端に水酸基を有するポリブタジエンの水添物、分子末端に水酸基を有するポリイソプレンの水添物等の分子末端に水酸基を有する共役ジエン重合体の水添物；エチレン・ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、エチレン・ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、エチレン・ヒドロキシオクチルアクリレート共重合体、エチレン・ヒドロキシオクチルメタリレート共重合体等のエチレンと水酸基含有不飽和化合物との共重合体；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシオクチルアクリレート、ヒドロキシオクチルメタクリレート等の水酸基含有不飽和化合物をグラフトしたポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体等のグラフト変性オレフィン（共）重合体などが挙げられる。これらのうち、分子末端に水酸基を有するポリブタジエンの水添物、分子末端に水酸基を有するポリイソブ

レンの水添物が好ましい。水酸基含有（共）重合体を配合すると、加硫物とウレタン樹脂系塗料の塗膜との密着性を向上させることができる。水酸基含有（共）重合体は、上記（A）不飽和性オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、0.5～20 重量部、好ましくは 1～15 重量部の割合で用いられる。

金属水酸化物として具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化鉄、水酸化ニッケルなどが挙げられる。中でも、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましく、特に水酸化マグネシウムが好ましい。金属水酸化物は、上記（A）不飽和性オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、20～200 重量部、好ましくは 20～150 重量部、さらに好ましくは 50～150 重量部の割合で用いられる。

加硫物を製造する方法としては、特に限定されないが、具体的には例えば以下のような方法が採用される。

すなわち、バンバリーミキサーなどのミキサーを用い（A）不飽和性オレフィン系共重合体と、必要に応じて（C）充填剤、（D）液状軟化剤、他のゴム配合剤などを 80～170℃の温度で 3～10 分間混練した後、オープンロールなどのロールを用い、（B）加硫剤、必要に応じて加硫促進剤を追加混合し、ロール温度 40～80℃で 5～30 分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫の配合ゴムを調製する。なお上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、加硫剤（B）、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

このようにして調製された未加硫の配合ゴムを、押出成形機、カ

レンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形し、成形と同時に150～270℃の温度で1～30分間加熱するか、または成形物を加硫槽内に導入し、150～270℃の温度で1～30分間加熱することにより加硫物を得る。加硫は金型内で行ってもよく、また金型を用いないで行ってもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

加硫方法として、電子線を照射する方法を採用する場合は、バンバリーミキサーなどのミキサーを用い不飽和性オレフィン系共重合体（A）、必要に応じて（C）補強剤、（D）液状軟化剤、他のゴム配合剤などを80～170℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールなどのロール類を用い、ロール温度40～80℃で5～30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫の配合ゴムを調製する。このようにして調製された未加硫の配合ゴムは押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形し、電子線を照射することにより加硫物が得られる。電子線の照射は、0.1～10MeV（メガエレクトロンボルト）、好ましくは0.3～2MeVのエネルギーを有する電子を、吸収線量が0.5～35Mrad（メガラッド）、好ましくは0.5～10Mradになるように行うことが望ましい。

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体は、前記のような加硫物の表面に塗装をしたり、または接着剤を用いて金属、樹脂等の他の部材を接着して加飾層を形成することにより得られる。また、

未加硫の配合ゴムに加飾層を形成した後に、該配合ゴムを加硫することにより表面加飾層を有する加硫物成形体を得ることもできる。

加硫物または未加硫の配合ゴムの塗装には、一般に広く用いられている塗料、たとえばアクリル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、アルキッド樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、シリコン樹脂系塗料などを用いることができる。

アクリル樹脂系塗料は、次のような塗料である。アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのエステルを主原料とし、単独ないし相互間および他のモノマーとの共重合によって製造された樹脂を溶剤で薄めるか、または溶液重合、乳化重合してワニスを得る。得られた希釈溶液またはワニスは、可塑剤、第2樹脂、その他の添加剤を添加するか、または添加せずにベヒクルとし、そのままクリヤーとして、または顔料を加えてエナメルとして使用する。

ポリエステル樹脂系塗料は、多価アルコールと多塩基酸との重縮合により得られる不飽和ポリエステルにビニル化合物などを作用させて硬化する樹脂である。多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールなどが用いられ、多塩基酸としては無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、アジピン酸などが用いられ、ビニル化合物としてはスチレン、メタクリル酸などが用いられる。これらのうちプロピレングリコール、無水フタル酸、スチレンが最も多く用いられる。

ウレタン樹脂系塗料は、一般にポリイソシアネートとポリオール

化合物との反応により塗膜を形成する塗料であり、一液型と二液型があり、またブロック型イソシアネートを用いた粉体塗料もある。

メラミン樹脂系塗料は、ブタノールでエーテル化したブチル化メラミン樹脂とフタル酸樹脂、ブチル化尿素樹脂などと組み合わせて熱硬化させる塗料である。フタル酸樹脂は、通常ヒマシ油、ヤシ油などの不乾性油または半乾性油で変性されているものが用いられる。

シリコーン樹脂系塗料は、シリコーン樹脂または、アルキド、エポキシ、フェノール、アクリル、メラミン、ウレタン等で変性したシリコーン樹脂を硬化させる塗料である。

これらうちアクリル樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、シリコーン樹脂系塗料を用いると塗膜の密着性に優れ、特にウレタン樹脂系塗料、シリコーン樹脂系塗料が塗膜の密着性が優れるので好ましい。

上記のような塗料の塗布手段としては、スプレーによる吹き付け、刷毛塗り、ローラーによる塗布など、いずれの方法を採用しても良い。

塗膜の厚さは、成形体の使用目的に応じて変化させることが可能であり、特に制限はないが、通常1～500 μ m程度である。

このような表面加飾層を有する加硫物成形体は、ウェザーストリップ、ドアガラスランチャネル、窓枠などの自動車工業部品、グレイジングガasket、目地ガasket、気密ガasketなどの建築用材などの用途に用いることができる。また、加硫物成形体が発泡体である場合には、断熱材、クッション材、シーリング材などの用途に用いることができる。

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体の他の態様は、特定の不飽和性オレフィン系共重合体（A）とエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム（E）とからなるオレフィン系エラストマー組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなる成形体または特定の不飽和性オレフィン系共重合体（A）およびエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム（E）と、（B）加硫剤、（C）補強材および（D）液状軟化剤から選ばれる少なくとも1種の配合剤とからなるオレフィン系エラストマー組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなる成形体である。まず、本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体に用いられる各成分について説明する。

本発明で用いられる不飽和性オレフィン系共重合体（A）は、前記不飽和性オレフィン系共重合体（A）と同様の共重合体である。

本発明では不飽和性オレフィン系共重合体（A）のエチレン（i）から導かれる構成単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィン（iv）から導かれる構成単位とのモル比（エチレン/ α -オレフィン）が95/5～55/45の範囲内にあると、得られる加硫物は、機械的特性、低温特性に優れる。また、芳香族ビニル化合物（ii）から導かれる構成単位の割合が前記範囲内にあると得られる加硫物は、塗装性（塗膜密着性など）機械的特性、低温特性、耐溶剤性に優れる。

また、（A）不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価は、通常1～50、好ましくは5～35、より好ましくは10～30、さらに好ましくは15～25の範囲内にあることが望ましい。（A）不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価が前記範囲内にあると、加

硫速度が速く、得られる加硫物は、塗装性、塗膜密着強度、機械的特性、低温特性に優れる。

(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムは、主としてエチレンから導かれる構成単位と α -オレフィンから導かれる構成単位とから構成されるが、さらに構成単位としてポリエン成分を含有してもよい。

α -オレフィンとしては、炭素原子数が3～8の α -オレフィンが用いられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられ、なかでもプロピレン、1-ブテンが好ましく用いられる。

(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムを構成するエチレンから導かれる構成単位と α -オレフィンから導かれる構成単位とのモル比(エチレン/ α -オレフィン)は、50/50～95/5、好ましくは55/45～93/7、さらに好ましくは60/40～91/9である。

また、ポリエン成分としては、非共役ポリエンが用いられ、具体的には、1,4-ヘキサジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエンおよび前記(iv)非共役トリエンまたはテトラエンなどが挙げられる。これらのなかでは、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン(EMND)が好ましく用いられる。

これらの非共役ポリエンから導かれる構成単位は、0.1～10モル%、好ましくは0.5～7モル%、さらに好ましくは1～5モル%の割合で含有されていることが望ましい。またこれらの非共役ポリエンから導かれる構成単位を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(E)のヨウ素価は、1～50、好ましくは4～40、さらに好ましくは6～30の範囲にあることが望ましい。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(E)の135℃のデカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.8～5 dl/g、好ましくは0.9～4 dl/g、さらに好ましくは1.0～3 dl/gである。この極限粘度 $[\eta]$ が5 dl/gを超えると、オレフィン系エラストマー組成物の加硫速度が劣る傾向にあり、一方極限粘度 $[\eta]$ が0.8 dl/g未満になると、得られる加硫物の強度特性が低下する傾向にある。

(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムのムーニー粘度 M_{1+4} (100℃)は、10～250、好ましくは40～150の範囲にあることが好ましい。

このような(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムを配合すると、加硫物の耐寒性が向上する。

加硫材(B)、補強材(C)および液状軟化剤(D)としては、前記と同様のものが用いられる。

加硫物

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体を構成する加硫物は、上記のような(A)不飽和性オレフィン系共重合体および(E)エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムからなるオレフィン系エラ

ストマー組成物を加硫するか、または（Ａ）不飽和性オレフィン系共重合体および（Ｅ）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムと、（Ｂ）加硫剤、（Ｃ）補強材および（Ｄ）液状軟化剤から選ばれる少なくとも１種の配合剤とからなるオレフィン系エラストマー組成物を加硫することによって得られる。

前記オレフィン系エラストマー組成物においては、不飽和性オレフィン系共重合体（Ａ）とエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム（Ｅ）との重量比〔（Ａ）／（Ｅ）〕が１／９９～９０／１０、好ましくは２／９８～８０／２０、さらに好ましくは２／９８～７０／３０の範囲にある。

（Ｂ）加硫剤は、イオウまたはイオウ系化合物である場合には、（Ａ）不飽和性オレフィン系共重合体と（Ｅ）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量１００重量部に対して、通常０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部の量で用いることができる。

また加硫剤（Ｂ）が有機過酸化物である場合には、（Ａ）不飽和性オレフィン系共重合体と（Ｅ）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量１００重量部に対して０．０５～１５重量部、好ましくは０．１５～５重量部の量で用いることができる。

（Ｃ）補強剤は、（Ａ）不飽和性オレフィン系共重合体と（Ｅ）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量１００重量部に対して、通常３００重量部以下、好ましくは１０～３００重量部、より好ましくは１０～２００重量部の割合で用いられる。

（Ｄ）液状軟化剤は、（Ａ）不飽和オレフィン系共重合体と（Ｅ）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量１００重量部に

対して、200重量部以下、好ましくは5～200重量部、より好ましくは10～150重量部、さらに好ましくは10～100重量部の量で用いられる。

オレフィン系エラストマー組成物は、(A)不飽和性オレフィン系共重合体および(E)エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムと、必要に応じて(B)加硫剤、(C)補強剤および(D)液状軟化剤から選ばれる少なくとも1種の配合剤とを配合し、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスなどのインターナルミキサー類による混合法等の従来公知の方法で混練することにより製造することができる。

(B)加硫剤を含まないオレフィン系エラストマー組成物から加硫物を製造するには、通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴム(オレフィン系エラストマー組成物)を一度調製し、次にこの配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行えばよい。加硫方法としては電子線を照射する方法が採用される。

(B)加硫剤を含むオレフィン系エラストマー組成物から加硫物を製造するには、通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴム(オレフィン系エラストマー組成物)を一度調製し、次にこの配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行えばよい。

なお本発明では前記未加硫の配合ゴムには、上記の不飽和性オレフィン系共重合体(A)、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(E)、加硫剤(B)、補強剤(C)および液状軟化剤(D)に加えて、加硫促進剤、加硫助剤、充填剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、

滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などのゴム配合剤、表面加飾層との密着性改良剤などを、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

加硫促進剤としては、前記と同様のものが挙げられ、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体と(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～10重量部の量で用いられる。

充填剤としては、前記と同様のものが挙げられ、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体と(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量100重量部に対して、通常300重量部以下、好ましくは10～300重量部、さらに好ましくは10～200重量部の量で用いられる。

発泡剤としては、前記と同様のものが挙げられ、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体と(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量100重量部に対して、0.5～30重量部好ましくは1～20重量部の量で用いられる。このような量で発泡剤を含有するオレフィン系エラストマー組成物からは、見掛け比重が0.03～0.8 g/cm³ の発泡体を製造することができる。

また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。発泡助剤は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体と(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量1

0.0重量部に対して0.01～1.0重量部好ましくは0.1～5重量部の量で用いられる。

加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。加工助剤は、(A)不飽和性オレフィン系共重合体と(E)エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の量で適宜用いられる。

密着性改良剤は、加硫物と塗膜などの加飾層との密着性を改良する約割を果たすものであり、たとえば有機スズ化合物、第3級アミン化合物、水酸基含有(共)重合体、金属水酸化物などが挙げられる。

有機スズ化合物としては、前記と同様のものが挙げられ、(A)不飽和性オレフィン系共重合体と(E)エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは、0.1～5重量部の割合で用いられる。

第3級アミン化合物としては、前記と同様のものが挙げられ、(A)不飽和性オレフィン系共重合体と(E)エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは0.05～5重量部の割合で用いられる。

水酸基含有(共)重合体としては、前記と同様のものが挙げられ、(A)不飽和性オレフィン系共重合体と(E)エチレン・ α -オレ

フィン共重合体ゴムとの合計量 100 重量部に対して、0.5～20 重量部、好ましくは 1～15 重量部の割合で用いられる。

金属水酸化物としては、前記と同様のものが挙げられ、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体と (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの合計量 100 重量部に対して、20～200 重量部、好ましくは 20～150 重量部、さらに好ましくは 50～150 重量部の割合で用いられる。

加硫物を製造する方法としては、特に限定されないが、具体的には例えば以下のような方法が採用される。

すなわち、バンバリーミキサーなどのミキサーを用い (A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、必要に応じて (C) 充填剤、(D) 液状軟化剤、他のゴム配合剤などを 80～170℃の温度で 3～10 分間混練した後、オープンロールなどのロールを用い、(B) 加硫剤、必要に応じて加硫促進剤を追加混合し、ロール温度 40～80℃で 5～30 分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫の配合ゴムを調製する。なお上記のインターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、加硫剤 (C)、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

このようにして調製された未加硫の配合ゴムを、押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形し、成形と同時に 150～270℃の温度で 1～30 分間加熱するか、または成形物を加硫槽内に導入し、150～270℃の温度で 1～30 分間加熱することにより加硫物を得る。加硫は金型内で行ってもよ

く、また金型を用いなくてもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

加硫方法として、電子線を照射する方法を採用する場合は、バンバリーミキサーなどのミキサーを用い（A）不飽和性オレフィン系共重合体および（E）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、必要に応じて（C）補強剤、（D）液状軟化剤、他のゴム配合剤などを80～170℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールなどのロール類を用い、ロール温度40～80℃で5～30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫の配合ゴムを調製する。このようにして調製された未加硫の配合ゴムは押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形し、電子線を照射することにより加硫物が得られる。電子線の照射は、0.1～10MeV（メガエレクトロンボルト）、好ましくは0.3～2MeVのエネルギーを有する電子を、吸収線量が0.5～35Mrad（メガラッド）、好ましくは0.5～10Mradになるように行うことが望ましい。

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体は、前記のような加硫物の表面に塗装をしたり、または接着剤を用いて金属、樹脂等の他の部材を接着して加飾層を形成することにより得られる。また、未加硫の配合ゴムに加飾層を形成した後に、該配合ゴムを加硫することにより表面加飾層を有する加硫物成形体を得ることもできる。

加硫物または未加硫の配合ゴムの塗装には、一般に広く用いられ

ている塗料、たとえばアクリル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、アルキッド樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、シリコン樹脂系塗料などを用いることができる。

これらうちアクリル樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料を用いると塗膜の密着性に優れ、特にウレタン樹脂系塗料が塗膜の密着性が優れるので好ましい。

上記のような塗料の塗布手段としては、スプレーによる吹き付け、刷毛塗り、ローラーによる塗布など、いずれの方法を採用しても良い。

塗膜の厚さは、成形体の使用目的に応じて変化させることが可能であり、特に制限はないが、通常1～500 μ m程度である。

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体は、ウェザーストリップ、ドアガラスランチャネル、窓枠などの自動車工業部品、グレイジングガasket、目地ガasket、気密ガasketなどの建築用材などの用途に用いることができる。また、加硫物成形体が発泡体である場合には、断熱材、クッション材、シーリング材などの用途に用いることができる。

次に、熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体について説明する。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物塗装体は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、他の熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物の成形体に塗膜が形成されている。また本発明に係るエラストマー組成物塗装体は、エチレン・芳香族ビニル化合物ラ

ランダム共重合体と、エラストマーとからなるエラストマー組成物の成形体に塗膜が形成されている。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

本発明で用いられるエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、エチレンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体であって、エチレンから導かれる構成単位が50～99モル%、好ましくは60～97モル%、より好ましくは80～95モル%の範囲にあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が50～1モル%、好ましくは40～3モル%、より好ましくは20～5モル%の範囲にある。

芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位の含有割合が上記範囲より少ないと、熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物と、塗膜との密着性が劣ることがあり、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位の含有割合が上記範囲より多いと、他の熱可塑性樹脂またはエラストマーとの相溶性が劣ることがあり、また熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物の耐ガソリン性が劣ることがある。

ここで芳香族ビニル化合物としては、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが

挙げられる。これらのなかではスチレンが好ましい。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物以外の α -オレフィンが共重合されていてもよく、このような α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の α -オレフィンが挙げられる。これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位は、0～30モル%、好ましくは0.05～30モル%（但し、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位との合計量は50～99モル%）の範囲にあることが望ましい。

さらにエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体には、他の単量体たとえば非共役ジエンが共重合されていてよく、非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、1,6-シクロオクタジエン、2-エチレン-2,5-ノルボルナジエン、2-イソプロペニル-2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、トリシクロペン

タジエン、およびジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。これらは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

このようなエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体のメルトインデックス(190℃、MI)は、0.01~100 dl/g、好ましくは0.1~50 dl/g、より好ましくは1~30 dl/gの範囲あり、密度は、0.87~0.98 g/cm³、好ましくは0.89~0.95 g/cm³、より好ましくは0.91~0.94 g/cm³の範囲にあり、融点は125℃以下であり、X線分析で測定した結晶化度は40%以下であることが望ましい。エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体のMIが熱可塑性樹脂のMIより高いと、成形品の表面にエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体が偏在し、塗装性が向上するため好ましい。

本発明で用いられるエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造を構成する構成単位の割合が、芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位に対して1%以下、好ましくは0.1%以下であることが望ましい。なお芳香族ビニル化合物から導かれる構成単位が2個以上連続した連鎖構造の含有割合は、¹³C-NMRにより求めることができる。

次に、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の製造方法について説明する。

本発明で用いるエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体

は、例えばメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

上記メタロセン系触媒、シングルサイト触媒として従来より用いられているメタロセン系触媒、ならびにこれらに類似するメタロセン系触媒が制限なく用いられるが、特に遷移金属のメタロセン化合物（遷移金属化合物）（a）と、有機アルミニウムオキシ化合物（b-1）および／またはイオン化イオン性化合物（b-2）とからなる触媒が好ましく用いられる。

メタロセン化合物（a）としては、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、具体的には下記一般式（1）で表されるメタロセン化合物が挙げられる。



式（1）中、 M^4 は周期表の4族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、 x は遷移金属の原子価である。

L^3 は遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子 L^3 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えば、

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、*n*-または*i*-プロピルシクロペンタジエニル基、*n*-、*i*-、*sec*-または*t*-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘ

キシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、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、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

これらの中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。

式(1)で示されるメタロセン化合物(a)が配位子 L^3 としてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレンまたはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されて、ブリッジタイプのメタロセン化合物を形成していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L^3 としては、

炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_2\text{R}'$)、ハロゲン原子または水素原子 (ここで、 R' はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。) などが挙げられる。

炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基、

シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、

フェニル、トリルなどのアリール基、

ベンジル、ネオフィルなどのアラルキル基が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、オクトキシなどが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシなどが挙げられる。

スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_2\text{R}'$) としては、メタンスルホナト、*p*-トルエンスルホナト、トリフルオロメタンスルホナト、*p*-クロルベンゼンスルホナトなどが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

前記式(1)で表されるメタロセン化合物(a)は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(2)で表される。



式(2)中、 M^4 は式(1)の遷移金属と同様の遷移金属、好ましくはジルコニウムまたはチタンであり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基または前記一般式(1)中のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L^3 と同様である。 k は1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。

さらに、ブリッジタイプのメタロセン化合物としては、前記一般式[A]ないし[D]のいずれかで示されるメタロセン化合物が挙げられる。

また本発明では、メタロセン化合物(a)として下記一般式(3)で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。

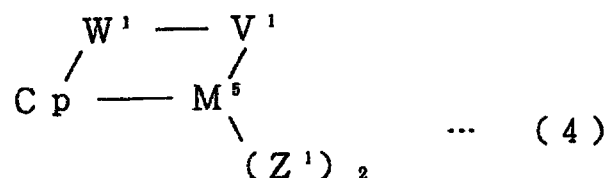


(式中、 M^5 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

L^4 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^5 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、

Z^1 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、または20以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する、炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。)

このような式(3)で示されるメタロセン化合物(a)の中では、下記一般式(4)で示されるメタロセン化合物が好ましい。



式(4)中、 M^5 はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 Z^1 は上記と同様である。

Cp は M^5 に η^5 結合様式で π 結合したシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基またはこれらの誘導体である。

W^1 は酸素、イオウ、ホウ素もしくは周期表の14族の元素、またはこれらの元素を含む基であり、

V^1 は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子である。

W^1 と V^1 とで縮合環を形成してもよい。また Cp と W^1 とで縮合環を形成してもよい。

一般式(4)の Cp で示される基の好ましいものとしては、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基およびこれらの飽和誘導体などが挙げられ、これらは金属原子(M^5)と環を形成する。シクロペンタジエニル基中の各炭素原子は、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基(その1以上の水素原子がハロゲン原子で置き換えられている)、ヒドロカルビル置換メタロイド基(メタロイドは元素の周期表の14族から選ばれる)およびハロゲン基から選択された同一または異なる基で置換されていてもよく、または非置換でもよい。また、2種またはそれ以上の置換基は一緒にな

って縮合環を形成していてもよい。シクロペンタジエニル基中の少なくとも1つの水素原子を置換しうる好ましいヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は1~20個の炭素原子を含み、かつ直鎖または分岐状のアルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を包含する。好ましい有機メタロイド基は14族元素のモノー、ジーおよびトリー置換有機メタロイド基を包含し、ヒドロカルビル基のそれぞれは1~20個の炭素原子を含む。好ましい有機メタロイド基の具体的なものとしてはトリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、フェニルジメチルシリル、メチルジフェニルシリル、トリフェニルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミルなどが挙げられる。

一般式(4)のZ'の具体的なものとしては、ヒドライド、ハロ、アルキル、シリル、ゲルミル、アリール、アミド、アリールオキシ、アルコキシ、ホスファイド、サルファイド、アシル、疑似ハライドたとえばシアニド、アジドなど、アセチルアセトネートまたはそれらの混合物などが挙げられ、これらは互いに同一でも異なってもよい。

メタロセン化合物(a)としては、前記一般式(3)で示されるメタロセン化合物が特に重合活性ならびに成形体の透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性の面から好ましい。これまで説明したメタロセン化合物(a)は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

本発明で使用するメタロセン化合物(a)は、炭化水素またはハ

ロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

次に、メタロセン系触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) およびイオン化イオン性化合物 (b-2) について説明する。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b-1) は、従来公知のアルミノオ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。

アルミノオキサンは、例えば下記のような方法によって製造され、通常炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水 (水、氷または水蒸気) を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

イオン化イオン性化合物 (b-2) としては、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を例示することができる。これらのイオン化イオン性化合物 (b-2) は、特表平 1-501950 号公報、特表平 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 号などに記載されている。

イオン化イオン性化合物 (b-2) として用いるルイス酸としては、BR₃ (ここで、R は同一または相異なり、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、例えば

トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロンなどが挙げられる。イオン化イオン性化合物 (b-2) として用いるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物 (a) と反応することによりメタロセン化合物 (a) をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的高高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウ

ムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的にはイオン性化合物としては、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、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

上記トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素などが挙げられる。

前記N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

前記ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ（n-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

前記トリアリールホスフォニウム塩としては、例えばトリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

さらに前記イオン性化合物としては、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、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることもできる。

イオン化イオン性化合物（b-2）として用いるボラン化合物としては、下記のような化合物を挙げることもできる。

デカボラン（14）；

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレートなどのアニオンの塩；および

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

イオン化イオン性化合物（b-2）として用いるカルボラン化合物としては、

4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）などのアニオンの塩；および

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記のようなイオン化イオン性化合物 (b-2) は、2 種以上組合せて用いてもよい。

本発明で用いるメタロセン触媒は、必要に応じて、前記各成分に加えてさらに下記有機アルミニウム化合物 (c) を含んでもよい。

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物 (c) としては、例えば下記一般式 (5) で示される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

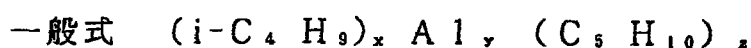


式 (5) 中、 R^6 は炭素原子数 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は 1 ~ 3 である。

このような炭素原子数 1 ~ 15 の炭化水素基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基が挙げられ、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチルなどが挙げられる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、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などのトリアルキルアルミニウム、



(式中、x、y、z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

で表わ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、

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クロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；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；ジメチルアルミニウムメトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

エチレンと芳香族ビニル化合物と、必要に応じて炭素原子数が3～20の α -オレフィンとは、バッチ法、連続法のいずれの方法で共重合されてもよい。共重合を連続法で実施するに際しては、各成分は以下のような濃度で用いられる。

すなわち重合系内のメタロセン化合物（a）の濃度は、通常0.0005～1.0ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは0.001～0.5ミリモル／リットルである。

また有機アルミニウムオキシ化合物（b-1）は、重合系内のメタロセン化合物（a）中の遷移金属に対する該有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子の比（Al／遷移金属）で0.1～1000、好ましくは1～500の量で供給される。

イオン化イオン性化合物（b-2）は、重合系内のメタロセン化合物（a）に対するイオン化イオン性化合物（b-2）のモル比（イオン化イオン性化合物（b-2）／メタロセン化合物（a））で0.1～20、好ましくは1～10の量で供給される。

また有機アルミニウム化合物（c）は、通常約0～5ミリモル／

リットル（重合容積）、好ましくは約 0～2 ミリモル／リットルとなるような量で供給される。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際の共重合反応は、通常温度が $-30 \sim +250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、圧力が 0 を超えて 80 kg/cm^2 （ゲージ圧）、好ましくは 0 を超えて 50 kg/cm^2 （ゲージ圧）の条件下に行われる。

また反応時間（共重合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るが、通常 5 分間～3 時間、好ましくは 10 分間～1.5 時間である。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を製造する際には、エチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が 3～20 の α -オレフィン、前記のような特定組成の共重合体を得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

上記のようにしてエチレンおよび芳香族ビニル化合物、必要に応じて炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンを共重合させると、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を得られる。

本発明で用いられるエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、塗料、特にウレタン樹脂系塗料との密着性を改良するために分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物でグラフト変成されていてもよい。

分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物と

しては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸などの α , β -不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸などの α , β -不飽和カルボン酸無水物；ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。これらのなかでも、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸が好ましい。

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体に上記の不飽和化合物をグラフトする方法としては、たとえば、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とを、ラジカル開始剤の存在下に加熱してグラフト反応させる方法が通常採用される。

ここでラジカル開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物などの化合物が用いられる。

有機過酸化物としては、具体的には、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)

シ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3等のジアルキルパーオキサイド類; アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド等のアシルパーオキサイド類; t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウリレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類; t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類が挙げられる。

これらの中でも、1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3、ベンゾイルパーオキサイド-3、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-

エチルヘキサノエートである。

また、アゾ化合物としては、具体的には、アゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。このようなラジカル開始剤は、単独あるいは組合せて使用することができる。

上記の分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体 100 重量部に対して、通常は 0.01 ~ 50 重量部、好ましくは 0.1 ~ 40 重量部の量で用いられる。

また、ラジカル開始剤は、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体 100 重量部に対して、0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.05 ~ 8 重量部の量で用いられる。

グラフト変性は公知の方法にて行なうことができ、たとえば次のような方法がある。

(i) 上記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とを、ラジカル開始剤の存在下でインテンシブミキサー、押出機などの混練装置により溶融混練する方法。上記混練は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下にて行なうことが好ましい。混練温度は、使用するラジカル開始剤の半減期が 1 分となる温度、通常は 150 ~ 280 °C、好ましくは 170 ~ 240 °C であり、混練時間は、通常 30 秒 ~ 20 分間、好ましくは 1 ~ 10 分間である。

(ii) 上記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体が溶融した状態で、分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とを反応器内にて攪拌しながら混合す

る方法。上記攪拌は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下にて行なうことが好ましい。攪拌する温度は、使用するラジカル開始剤の半減期が1分となる温度、通常は150～280℃、好ましくは170～240℃であり、混合時間は、通常0.5～10時間、好ましくは1～5時間である。分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とは、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を溶融する際に一括して仕込んでもよいし、また溶融したエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体に、不飽和化合物とラジカル開始剤とをそれぞれ別個に滴下してもよい。

(iii) 上記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の有機溶媒溶液に、分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とを添加して加熱する方法。上記加熱は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下にて行なうことが好ましい。加熱温度は、使用するラジカル開始剤の半減期が1分となる温度、通常は100～200℃、好ましくは120～180℃であり、加熱時間は、通常0.5～10時間、好ましくは1～5時間である。分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とは、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を有機溶媒に溶解させる際に一括して仕込んでもよいし、また溶解したエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体に、不飽和化合物とラジカル開始剤とをそれぞれ別個に滴下してもよい。上記有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素系炭化水素が用

いられる。

(iv) 上記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の水分散液に、分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とを添加して加熱する方法。上記加熱は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下にて行なうことが好ましい。加熱温度は、60～150℃、好ましくは80～100℃であり、加熱時間は、通常0.5～10時間、好ましくは1～5時間である。分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とは、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を水に分散させる際の一括して仕込んでもよいし、また水に分散させたエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体に、不飽和化合物とラジカル開始剤とをそれぞれ別個に滴下してもよい。また、上記ラジカル開始剤のほかに、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性の過硫酸塩をラジカル開始剤として使用することができる。

(v) 上記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とを、ラジカル開始剤の存在下にてエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の融点以下の温度、たとえば140℃以下の温度にて加熱する方法。上記加熱は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下にて行なうことが好ましい。加熱時間は、通常0.5～10時間、好ましくは1～5時間である。分子内にカルボキシル基または酸無水基を有する不飽和化合物とラジカル開始剤とは、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を加熱する際の一括して仕込んでもよいし、

また加熱したエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体に、不飽和化合物とラジカル開始剤とをそれぞれ別個に滴下してもよい。

熱可塑性樹脂

本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、たとえばポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂などが挙げられる。これらのなかではポリオレフィン系樹脂が好ましい。

エラストマー

本発明で用いられるエラストマーとしては、たとえばポリオレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどが挙げられる。これらのなかではポリオレフィン系エラストマーが最も好ましい。

ポリオレフィン系樹脂

本発明で好ましく用いられるポリオレフィン系樹脂としては、炭素原子数が2～20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。ここで α -オレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂の具体的な例としては、以下のような（共）重合体が挙げられる。

（1）エチレン単独重合体（製法は、低圧法、高圧法のいずれでも良い）

（2）エチレンと、10モル％以下の他の α -オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体

(3) プロピレン単独重合体

(4) プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体 (5) プロピレンと40モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体 (6) 1-ブテン単独重合体

(7) 1-ブテンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

本発明で特に好ましく用いられるポリオレフィン系樹脂としては (3) プロピレン単独重合体、(4) プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、(5) プロピレンと40モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体などのポリプロピレン系樹脂を挙げることができる。

本発明で好ましい熱可塑性樹脂組成物(ポリプロピレン系樹脂組成物)は、

(i) 前記エチレン・スチレンランダム共重合体、

(ii) ポリプロピレン系樹脂、

(iii) オレフィン系エラストマーを特定の割合で含んでいる。

たとえば、(i) 前記エチレン・スチレンランダム共重合体; 1~50重量%、好ましくは5~30重量%と、

(ii) ポリプロピレン系樹脂; 40~99重量%、好ましくは50~80重量%と、

(iii) オレフィン系エラストマー; 1~30重量%、好ましくは

5 ～ 20 重量%の割合で含んでいる。

ポリプロピレン系樹脂組成物で用いられる (ii) ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体である。ここで他の α -オレフィンの例としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、ジメチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチル-1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセンおよびヘキサドデセンなどのプロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンを挙げることができる。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。本発明では、ポリプロピレン系樹脂として、プロピレン単独重合体、エチレン含量が2～40モル%の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量が0.5～10モル%の結晶性プロピレン・エチレンランダム共重合体を用いることが好ましい。

このようなポリプロピレン系樹脂は、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg) が0.05～200 g/10分、好ましくは0.05～100 g/10分、より好ましく

は0.5～60 g/10分の範囲内にあることが望ましい。このようなMFRを有するポリプロピレン系樹脂を使用することにより良好な物性、成形性を確保することができる。また、このポリプロピレン系樹脂の密度は、通常は0.89～0.92 g/cm³の範囲内にあることが望ましい。

ポリプロピレン系樹脂組成物で用いられる(iii)オレフィン系エラストマーは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィンの共重合体またはこれらの α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合体である。ここで非共役ジエンとしては、具体的には、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

オレフィン系エラストマー(iii)としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・1-オクテン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合ゴムなどのオレフィンからなる無定形の弾性共重合体を挙げることができる。

また、オレフィン系エラストマー(iii)のムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃; JIS K 6300)]は、10～150、好ましくは40～120の範囲である。また、ポリオレフィン系エラストマーのヨウ素価(不飽和度)は、16以下であることが好ましい。

ポリプロピレン系樹脂組成物では、(ii) ポリプロピレン系樹脂は、(i) エチレン・スチレンランダム共重合体と(ii) ポリプロピレン系樹脂と(iii) オレフィン系エラストマーとの合計量100重量部に対して50～99重量部、好ましくは55～95重量部、さらに好ましくは60～80重量部の量で用いられる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物には、強度向上、塗装性向上のために充填剤を配合することができる。本発明で用いられる充填剤の具体的な例としては、たとえば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、塩基性炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリン、クレー、パイロフィライト、セリサイト、タルク、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾーノトライト、花卉状ケイ酸カルシウム）、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、無水ケイ酸、含水ケイ酸、マイカ、ケイ酸マグネシウム（アスベスト、PMF（Processed Mineral Fiber）、セピオライト）、チタン酸カリウム、エレスタダイト、石膏センイ；ガラスバルン、シリカバルン、フライアッシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン；フェノール樹脂、尿素樹脂、スチレン系樹脂、サラン樹脂等の有機系バルン；シリカ、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、硫酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維（チョップドストランド、ロービング、ミルドガラス繊維、ガラスフレーク等）、カットファイバー、ロックファイバー、マイクロファイバー、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維などを挙げることができる。これらのなかではタルクが好ましい。

また、熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物には、組成物の物性、被塗装性を損なわない範囲において、他の熱可塑性樹脂、軟化剤、顔料、安定剤、可塑剤、難燃化剤、滑剤、帯電防止剤、電氣的性質改良剤を必要に応じて配合することができる。

本発明では、熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物には、着色剤を配合してもよく、本発明で用いられる着色剤の具体的な例としては、カーボンプラック、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、群青、紺青、アゾ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料などを挙げることができる。

さらに、本発明では、熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物には、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、ワックス等の滑剤を、オレフィン系プラスチックまたはオレフィン系共重合体ゴムで使用する程度の量で配合することができる。

本発明では、熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物に、さらにスチレンを主成分とする重合体（スチレン系重合体）を配合してもよく、このような重合体を配合すると塗料との密着性がさらに向上する。

スチレン系重合体としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの方法により、ラジカル重合反応またはイオン重合反応で得られるスチレン系重合体であればよく、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系モノマーの単独重合体または共重合体、スチレン系モノマーと、ビニルモノマー（たとえば、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、（メタ）ア

クリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸などの α , β -モノオレフィン性不飽和カルボン酸もしくは酸無水物またはそのエステルなど)との共重合体、耐衝撃性ポリスチレン(ハイインパクトポリスチレンHIPS)や、耐衝撃性スチレン系樹脂などが挙げられる。

耐衝撃性ポリスチレンは、ジエン系ゴムエラストマーにポリスチレンを配合したり、ジエン系ゴムエラストマーにスチレン系モノマーをグラフト重合することにより得られる。また、耐衝撃性スチレン系樹脂は、ポリブタジエンなどのジエン系ゴムエラストマー、不飽和基を含むアクリルゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレンゴムなどのポリマーに、ビニルモノマー(たとえば、アクリロニトリルやメタクリル酸メチルなど)とともに、スチレン系モノマーをグラフト共重合することにより得られる。

好ましいスチレン系重合体としては、たとえばポリスチレン(GPPS)、スチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル・スチレン共重合体(MAS樹脂)などのスチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、耐衝撃性ポリスチレン、耐衝撃性スチレン系樹脂(たとえば、ポリブタジエンにスチレンおよびアクリロニトリルをグラフト共重合したABS樹脂、アクリルゴムにスチレンおよびアクリロニトリルをグラフト共重合したAAS樹脂、塩素化ポリエチレンにスチレンおよびアクリロニトリルをグラフト共重合したACS樹脂、エチレン・酢酸ビニル共

重合体にスチレンおよびアクリロニトリルをグラフト共重合した重合体、エチレン・プロピレンゴムにスチレンおよびアクリロニトリルをグラフト共重合した重合体、ポリブタジエンにスチレンおよびメタクリル酸メチルをグラフト共重合したMBS樹脂など）が含まれる。これらのスチレン系重合体は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

これらのなかで特に好ましいスチレン系重合体としては、透明性の高いスチレン系重合体（たとえばポリスチレン、スチレン・（メタ）アクリル酸共重合体（たとえば、大日本インキ化学工業（株）製、リュウレックスTMなど）、メタクリル酸メチル・スチレン共重合体などのスチレン・メタクリル酸エステル共重合体（たとえば、新日鉄化学（株）製、MS樹脂など）、スチレン・アクリロニトリル共重合体など）、耐衝撃性ポリスチレン、耐衝撃性スチレン系樹脂、スチレン・無水マレイン酸共重合体（たとえば、積水化成（株）製、ダイラークTMなど）がある。上記のようなスチレン系重合体の分子量は、たとえば $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ 程度である。

スチレン系重合体は、熱可塑性樹脂組成物100重量部中に、通常0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部、より好ましくは5～10重量部の量で含有されていることが望ましい。

ポリオレフィン系エラストマー

本発明で好ましく用いられるポリオレフィン系エラストマーとしては、たとえば、エチレン・プロピレンラバー（EPR）、エチレ

ン・ブテンラバー（EBR）、エチレン・プロピレン・ブテンラバー（EPBR）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）などを挙げることができる。

このようなポリオレフィン系エラストマーは、等重量%以下の、少量のポリオレフィン系樹脂を含有していてもよい。ここで用いることができるポリオレフィン系樹脂の例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロックコポリマー、エチレン・プロピレンランダムコポリマー、ポリブテンなど、およびこれらの混合物が挙げられる。

ポリオレフィン系エラストマーは、ジエンまたはポリエンが共重合されていてよく、ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

本発明では、オレフィン系エラストマーにペルオキシド分解型ポリオレフィン系樹脂、ペルオキシド架橋型炭化水素系ゴムを配合して、有機過酸化物の存在下に動的に熱処理して部分架橋エラストマー組成物としてもよく、このような部分架橋エラストマー組成物としては、

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体：1～50重量%と、

ペルオキシド架橋型炭化水素系ゴム：20～80重量%と、

ペルオキシド分解型ポリオレフィン系樹脂：10～60重量%と、

ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム：0～30重量%とを、有

機過酸化物の存在下に動的に熱処理して得られる部分架橋オレフィン系エラストマー組成物がある。

部分架橋されたエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を含むゴム成分は、部分架橋されたエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体および／または非架橋エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と部分架橋されたゴムから形成される。部分架橋されたエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体を含むエラストマー組成物は、既に公知の方法を用いて製造される。たとえば、ポリオレフィン系樹脂とペルオキシド架橋型炭化水素系ゴムとエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体とを有機過酸化物の存在下に動的に熱処理することで、ポリオレフィン系樹脂と、炭化水素系ゴムおよびエチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体とからなる部分架橋組成物として得る。

ここでペルオキシド架橋型ポリオレフィン系ゴムとは、エチレンを主成分とし、それにプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン、または非共役ジエンとを共重合させた共重合体である。ここで非共役ジエンとしては、具体的には、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

ペルオキシド架橋型ポリオレフィン系ゴムとしては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・1-オクテン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム、

エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合ゴムなどのオレフィンからなる無定形の弾性共重合体を挙げる事ができる。

また、ペルオキシド架橋型ポリオレフィン系ゴムのムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ\text{C}; \text{JIS K 6300})]$ は、10～150、好ましくは40～120の範囲である。また、ペルオキシド架橋型ポリオレフィン系ゴムのヨウ素価（不飽和度）は、16以下であることが好ましい。

部分架橋ポリオレフィン系エラストマー組成物に用いられるペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴムとは、ペルオキシド（有機過酸化物）の存在下で、その分解温度以上の温度で動的に熱処理を行っても、架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質をいう。具体的にはブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、プロピレン含量が50モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・1-ブテン共重合体ゴム等を挙げる事ができる。この中では、ブチルゴムまたはポリイソブチレンゴムが特に好ましく用いられる。これらのペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴムを配合すると、成形性および成形外観がさらに優れるポリオレフィン系部分架橋エラストマー組成物が得られる。

本発明におけるポリオレフィン系エラストマーには、軟化剤を配合してもよい。軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、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、椰子油等の脂肪油、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、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、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコール等を例示することができる。

軟化剤を添加すると、成形時の流動性に優れたエラストマー組成物が得られるが、多く用いると得られる組成物の機械物性が低下することがある。

本発明において使用される有機過酸化物の例としては、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)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などが挙げられる。

これらのうちでは、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、なかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンの最も好ましい。本発明において有機過酸化物は、被架橋処理物の主成分であるペルオキシド分解型ポリオレフィン系樹脂と、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、ペルオキシド架橋型炭化水素系ゴムと、ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴムの合計量100重量%に対して、0.05～2重量%、好ましくは0.1～1.6重量%の割合で用いられる。

本発明で前記各成分を有機過酸化物の存在下に動的に処理するに際して、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などのペルオキシ架橋用助剤；または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；ジビニルベンゼン、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を用いることができる。こ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。

前記化合物のなかでは、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、被架橋処理物の主成分であるペルオ

キシド分解型ポリオレフィン系樹脂と、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、ペルオキシド架橋型炭化水素系ゴムと、ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム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ポリオレフィン系エラストマー組成物が得られる。

架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマー、多官能性ビニルモノマーは、被架橋処理物全体に対して、0.05～3重量%、特に0.1～2重量%の割合で用いることが好ましい。架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマー、多官能性ビニルモノマーの配合割合が3重量%を超えると、有機過酸化物の配合量が多い場合には、架橋反応が速く進行し過ぎるため、得られる架橋ポリオレフィン系エラストマー組成物は、流動性に劣り、一方、有機過酸化物の配合量が少ない場合には、架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマー、多官能性ビニルモノマーが、部分架橋ポリオレフィン系エラストマー組成物中に未反応のモノマーとして残存し、架橋ポリオレフィン系エラストマー組成物は、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じたりする。したがって、架橋助剤、多官能性メタクリレートモノマー、多官能性ビニルモノマーは、過剰に配合すべきではない。

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、窒素等の不活性ガス中で行うことが好ましい。熱処理時の温度は通常熱可塑性樹脂の融点から300℃までの範囲であり、混練時間は1～10分であることが好ましい。また、加えられる剪断力は500～10,000 sec⁻¹の範囲であることが望ましい。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、一軸または二軸押出機などを用いることができるが、非開放型の装置が好ましい。

本発明に係るポリオレフィン系エラストマーには、さらに前記したスチレン系重合体をエラストマー組成物 100 重量部中に、通常 1～15 重量部、好ましくは 5～10 重量部となるような量で配合することができ、スチレン系重合体を配合すると塗装性が改良されるため好ましい。

本発明においては、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の割合が前記した熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物中で、1～70 重量％、好ましくは 3～50 重量％、より好ましくは 5～40 重量％、特に好ましくは 10～30 重量％の範囲にあることが重要である。エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の割合が上記範囲より少ないと、組成物の塗装性が不十分なことがあり、また上記範囲より多いと、組成物の強度、耐熱性、耐薬品性が不十分なことがある。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物は、上述した各成分をタンブラーミキサー、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いてブレンドした後、熔融混練することにより製造することができる。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（たとえばバンバリーミキサー、ニーダー）、一軸または二軸押出機を用いることができるが、非開放型の装置が好ましい。

混練は、通常 150～280℃、好ましくは 170～240℃の

温度で、通常 1 ～ 10 分間行なわれる。このようにして得られる熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物は、通常ペレット状に形成され、それぞれの熱可塑性樹脂またはエラストマーの分野において一般に行なわれている射出成形法、押出成形法、吹込成形法、カレンダー成形法などの成形方法によって所望の成形物に製造される。これらのうちでは、射出成形法が好ましく採用される。上記のような熱可塑性樹脂組成物およびエラストマー組成物は、成形性に優れている。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物から形成される成形体は、ウレタン樹脂系塗料、アミノ樹脂系塗料に対する被塗装性に優れている。ウレタン樹脂系塗料は、一般にポリイソシアネートとポリオール化合物との反応により塗膜を形成する塗料であり、一液型と二液型があり、また、ブロック型イソシアネートを用いた粉末塗料もある。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物から形成される成形体は、これらいずれのウレタン樹脂系塗料とも良好な親和性を有している。

また、アミノ樹脂系塗料には、メラミン樹脂系、ベンゾグアナミン樹脂系、尿素樹脂系の塗料がある。これらの塗料は、アミノ基を有する出発原料とホルムアルデヒドとを反応させて反応性に富む単量体を生成させ、これを付加縮合して生成したメチロール基とアルコールの水酸基との反応により塗膜を形成する塗料であり、さらに可塑性を有する油変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂、油ワニス、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂と混合して使用されてもよい。

このような塗料や表面処理剤を塗布する方法としては一般に行われている方法が可能であり、例えばスプレーガンを用いて塗布する方法、刷毛塗りによる方法、ロールコーターなどを用いる方法がある。塗料の厚さは成形体の使用目的に応じて変化させることが可能であり特に制限はないが、通常乾燥後において $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲である。

上記のような塗料のうち、たとえばウレタン樹脂系塗料を用いた塗装方法について一例を挙げて説明すると、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物から生成された成形体を、水洗および一般的な工業用洗浄剤を用いた洗浄を少なくともそれぞれ一回ずつ行ない、さらに水洗した後加熱乾燥させる。すなわち、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物またはエラストマー組成物から形成された成形体に塗装する場合には、従来から行なわれていた塩素系溶剤蒸気を用いた洗浄（表面処理）を行なうことを必ずしも必要としない。このようにして乾燥された成形体に、ウレタン樹脂系塗料を塗布し、必要に応じて加熱することにより、ウレタン樹脂塗膜を形成することができる。こうして形成された塗膜は、塩素系溶剤蒸気を用いた洗浄を行っていないにもかかわらず、成形体に対して非常に良好な密着性を有している。

エラストマー組成物から得られる成形体は、耐摩耗性、耐傷つき性が必ずしも充分ではないが、塗装することによりこれら外観、表面の物理的特性は大幅に改善され意匠性に優れた塗装体得られる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体は、自動車部品、オートバイ用部品、電気機器部品、日用

品、土木建築材料、一般工業材料、事務情報機器、包装材料、スポーツ用具、医療用具など塗装が施される用途に広く用いることができる。

発明の効果

本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体は、表面加飾層との接着性が高く、かつ機械的強度に優れている。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体は、成形体と塗膜との密着性に優れている。

実施例

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、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお実施例 1 ～ 16 および比較例 1 ～ 4 における測定方法は以下のとおりである。

引張試験

加硫物シートを打ち抜いて J I S K 6301 (1989 年) に記載されている 3 号型ダンベル試験片を作製し、この試験片を用いて同 J I S K 6301 第 3 項に記載されている方法に従い、測定温度 25℃、引張速度 500 mm/分の条件で引張試験を行ない、引張強度 (T B) および引張破断点伸び (E B) を測定した。

硬さ試験

J I S K 6301 に準拠してスプリング硬さ (H S : J I S A 硬度) を測定した。

塗膜の接着性試験

約 100 μ m 厚に塗装した板状の加硫物試験片を 2 個用意し、一方の試験片のゴム面と、他の試験片の塗装面とを瞬間接着剤で貼り合わせた後に、10 mm 幅の短冊状に切出し、引張試験機を用いて、200 mm/分の速度で 90 度の方向に剝離し、その剝離強度を測定した。

圧縮永久歪試験

圧縮永久歪試験は、JIS K 6301 に準拠して、100℃で 22 時間熱老化させた試験片について圧縮永久歪 (CS) を求めた。

また、実施例 17～27 および比較例 5～8 における基盤目試験の測定方法は以下のとおりである。

基盤目試験

片刃カミソリを用い、塗装済み試験片の表面に直交する縦横 11 本ずつの平行線を 2 mm 間隔で引いて基盤目を 100 個作る。その上にセロハン粘着テープ (JIS Z 1522) を充分圧着し、上方に一気に引き剥がし、基盤目で囲まれた部分の状態を観察し、剝離せず残った基盤目の数として表した。

製造例 1

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 430 ml、スチレン 75 ml、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン (EMND) 5 ml を仕込んだ。さらにプロピレンを 3.2 kg/cm² になるように導入した。次いで攪拌しながら系内を 50℃ に昇温しエチレンを 10 kg/cm² になるように導入した。次に、別の反応器にメチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、3 重量%トルエン溶液)

9.2 mmol、公知の方法により合成した（ジメチル（tert-ブチルアミド）（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シラン）ジクロライドチタン0.018 mmolを加え、この混合溶液を15分間攪拌した後、オートクレーブに導入し重合を開始した。この重合中系内の圧力を10 kg/cm²に保つようにエチレンを連続供給し、30分間重合した。その後、5 mlのメタノールを添加し重合を終了した。重合終了後、1リットルのメタノールで重合溶液からポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらに1リットルのメタノールで2回洗浄し、130℃、12時間減圧乾燥した。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND共重合体（共重合体（a））は、24 gであり、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／プロピレン）は73／27であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン＋プロピレン／スチレン）は90／10であった。この共重合体のヨウ素価は15であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.8 dl/gであった。

製造例 2

1.5リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン430 ml、スチレン40 ml、EMND4.5 mlを仕込んだ。さらに1-ブテンを2.0 kg/cm²になるように導入した。次いで攪拌しながら系内を50℃に昇温しエチレンを10 kg/cm²になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を10 kg/cm²に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は製造例1と同様にして重合反応を行った。

得られたエチレン・1-ブテン・スチレン・EMND共重合体（共重合体（b））は、23gであり、エチレンから導かれる構成単位と、1-ブテンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／1-ブテン）は80／20であり、エチレンから導かれる構成単位と1-ブテンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン＋1-ブテン／スチレン）は94／6であった。この共重合体のヨウ素価は13であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.7 dl/gであった。

製造例 3

1.5リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン430ml、スチレン50ml、1-オクテン40ml、EMND4.5mlを仕込んだ。次いで攪拌しながら系内を60℃に昇温しエチレンを10 kg/cm²になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を10 kg/cm²に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は製造例1と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・1-オクテン・スチレン・EMND共重合体（共重合体（c））は、20gであり、エチレンから導かれる構成単位と、1-オクテンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／オクテン）は83／17であり、エチレンから導かれる構成単位と1-オクテンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン＋1-オクテン／スチレン）は93／7であった。この共重合体のヨウ素価は12であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.6 dl/gであった。

製造例 4

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 430 ml、スチレン 40 ml、EMND 8 ml を仕込んだ。さらにプロピレンを 3.0 kg/cm^2 になるように導入した。次いで攪拌しながら系内を 50°C に昇温しエチレンを 1.0 kg/cm^2 になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を 1.0 kg/cm^2 に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は製造例 1 と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（d））は、21 g であり、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／プロピレン）は $7.5 / 2.5$ であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン＋プロピレン／スチレン）は $9.3 / 7$ であった。この共重合体のヨウ素価は 24 であり、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.7 dl/g であった。

製造例 5

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 430 ml、スチレン 60 ml、EMND 7.5 ml を仕込んだ。さらに 1-ブテンを 2.0 kg/cm^2 になるように導入した。次いで攪拌しながら系内を 50°C に昇温しエチレンを 1.0 kg/cm^2 になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を 1.0 kg/cm^2 に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は製造例 1 と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・1-ブテン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（e））は、18 g であり、エチレンから導かれる構成単位と、1-ブテンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／1-ブテン）

は $78/22$ であり、エチレンから導かれる構成単位と1-ブテンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン+1-ブテン/スチレン）は $92/8$ であった。この共重合体のヨウ素価は 22 であり、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.4 dl/g であった。

製造例 6

製造例 1 において、（ジメチル(*tert*-ブチルアミド）（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シラン）ジクロライドチタンを公知の方法で合成したイソプロピリデン-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドに変更した以外は製造例 1 と同様に行い、エチレン・プロピレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（h））を得た。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（h））は、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン/プロピレン）は $75/25$ であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン+プロピレン/スチレン）は $89/11$ であった。この共重合体のヨウ素価は 16 あり、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.1 dl/g であった。

実施例 1

前記製造例 1 にて製造した共重合体（a）、FEFカーボンブラック（旭60HGTM、旭カーボン（株）製）、パラフィンオイル（PS-430TM（出光興産社製））、ステアリン酸、亜鉛華、重質炭酸カルシウム（ホワイトンSBTM、白石工業（株）製）、酸化カルシウム

(ベスタBSTM、井上石灰(株)製)を、4.3リットルのバンバリーミキサー(神戸製鋼所(株)製)を用いて6分間混練した。この混練物を、14インチオープンロール(前ロール/後ロール:50/50℃)に供給し、さらに硫黄、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドを加えて混練し、分出しを行なって配合ゴムを得た。

共重合体(a): 100重量部

FEF-カーボンブラック: 160重量部

パラフィンオイル: 90重量部

ステアリン酸: 1重量部

亜鉛華: 5重量部

重質炭酸カルシウム: 35重量部

酸化カルシウム: 5重量部

硫黄: 0.8重量部

2-メルカプトベンゾチアゾール: 1.0重量部

ジペンタメチレンチウラムジスルフィド: 0.4重量部

テトラブチルチウラムジスルフィド: 0.4重量部

上記のようにして得られた配合ゴムを160℃に加熱されたプレスにより10分間加熱し厚さ2mmの加硫物シートを作製して、この加硫物シートについて引張試験、硬さ試験を行なった。

また、配合ゴムを平板状ダイス(幅: 50mm、肉厚: 2mm)を装着した50mmφ押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押出して、平板状に形成した。引き続き、前記平板上面にウレタン樹脂塗料(三井東圧化学(株)製: オレスターQ1

73/オレスターNP1100(100/88))をロールを用いて塗布し、この成形体を210℃の熱空気加硫槽中で6分間加硫を行なってウレタン塗装ゴム板を得た。このウレタン塗装ゴム板について塗膜の接着強度を測定した。結果を表1に示す。

実施例 2

実施例1において、さらにジオクチルスズマレエートポリマー0.6重量部、水酸基含有ポリブタジエン(ポリテールHTM、三菱化学(株)製)4重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

実施例 3

実施例2において、重質炭酸カルシウムに代えて、水酸化マグネシウム4.0重量部を用いた以外は実施例2と同様に行なった。結果を表1に示す。

実施例 4

実施例1において、共重合体(a)に代えて、製造例2にて製造した共重合体(b)を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

実施例 5

実施例1において、共重合体(a)に代えて、製造例3にて製造した共重合体(c)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例1において、共重合体(a)に代えて、エチレン・プロピレン・EMND共重合体(エチレン/プロピレン(モル比)=72

／28、ヨウ素価：12、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ ：2.7 dl/g（共重合体（f））を用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

実施例6

前記製造例4にて製造した共重合体（d）、SRF-Hカーボンブラック（旭#60TM、旭カーボン社製）、パラフィン系プロセスオイル（PW-380TM（出光興産社製））、ポリエチレングリコール、ステアリン酸および亜鉛華を、1.7リットルのパンバリーミキサー（神戸製鋼所（株）製）を用いて6分間混練した。この混練物に、硫黄、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、ジ n -ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、2-メルカプトイミダゾリン、*p,p'*-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジドおよび酸化カルシウムを加え8インチオープンロール（前ロール／後ロール：50／50℃）で混練し配合ゴムを得た。

共重合体（d）：100重量部

SRF-H-カーボンブラック：90重量部

パラフィン系プロセスオイル：70重量部

ポリエチレングリコール：1重量部

ステアリン酸：2重量部

亜鉛華：5重量部

硫黄：1.5重量部

酸化カルシウム：5重量部

2-メルカプトベンゾチアゾール：0.8重量部

2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール：1.2重量部

ジ n -ブチルジチオカルバミン酸亜鉛：2.0 重量部

2-メルカプトイミダゾリン：1.0 重量部

p, p' -オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド：3.5 重量部

上記のようにして得られた配合ゴムを、内径 10 mm、内厚 1 mm のチューブ状ダイスを装着した 50 mm ϕ 押出機を用いて、ダイス温度 80 $^{\circ}$ C、シリンダ温度 60 $^{\circ}$ C の条件で押出でチューブ状に成形した。この成形体を 220 $^{\circ}$ C の熱空気加硫槽中で 6 分間加硫を行なってスポンジ状ゴムを得た。このスポンジ状ゴムについて比重、引張試験、圧縮永久歪の測定を行なった。

また、前記チューブ状ダイスに代えて平板状ダイス（幅：25 mm、高さ：2 mm）を装着して平板状の加硫成形体を得た。次に、この成形体を 220 $^{\circ}$ C で 6 分間加熱してスポンジ状ゴム板を得た。引き続き、このゴム板に実施例 1 と同様にしてウレタン樹脂塗料を塗布し、200 $^{\circ}$ C で 6 分間加熱してウレタン塗装スポンジ状ゴム板を得た。このウレタン塗装スポンジ状ゴム板について塗膜の接着強度等を測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 7

実施例 6 において、共重合体（d）に代えて、製造例 5 にて製造した共重合体（e）を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 6 において、共重合体（d）に代えて、エチレン・プロピレン・EMND 共重合体（エチレン／プロピレン（モル比）＝70／30、ヨウ素価：22、135 $^{\circ}$ C、デカリン中で測定した極限粘

度 $[\eta]$: 2.6 dl/g) (共重合体 (g)) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

実施例 8

実施例 1 において、共重合体 (a) に代えて、製造例 6 にて製造した共重合体 (h) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

表 1 に示すように、本発明の表面加飾層 (塗膜) を有する加硫物成形体は、塗装の際に表面処理をしていないにもかかわらず、表面加飾層の接着強度 (塗膜密着強度) に優れている。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	実施例 8
不飽和性ポリマー系共重合体		(a)	(a)	(a)	(f)	(b)	(c)	(d)	(e)	(g)	(h)
物 性	TB (MPa)	12	11	10	12	12	13	2.8	2.9	2.6	11
	EB (%)	310	320	290	300	300	350	300	300	280	290
	HS (JIS A)	72	71	70	71	70	73	—	—	—	67
	塗膜接着強度*1	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○
	" (N/cm)	42	54	62	15	48	52				40
	CS (%)	—	—	—	—	—	—	18	19	20	—
密度 (kg/cm ³)		—	—	—	—	—	—	550	560	540	—

*1 ○ : 基材破壊 × : 界面剝離

製造例 7

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 430 ml、スチレン 50 ml、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン (EMND) 6 ml を仕込んだ。次いで攪拌しながら系内を 50 °C に昇温しエチレンを 7 kg/cm² になるように導入した。次に、別の反応器にメチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、3 重量%トルエン溶液) 9.2 mmol、公知の方法により合成した (ジメチル(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン) ジクロライドチタン 0.018 mmol を加え、この混合溶液を 15 分間攪拌した後、オートクレーブに導入し重合を開始した。この重合中系内の圧力を 7 kg/cm² に保つようにエチレンを連続供給し、30 分間重合した。その後、5 ml のメタノールを添加し重合を終了した。重合終了後、1 リットルのメタノールで重合溶液からポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらに 1 リットルのメタノールで 2 回洗浄し、130 °C、12 時間減圧乾燥した。得られたエチレン・スチレン・EMND 共重合体 (共重合体 (i)) は、25 g であり、エチレンから導かれる構成単位と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比 (エチレン/スチレン) は 88/12 であった。この共重合体のヨウ素価は 17 であり、135 °C、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.0 dl/g であった。

製造例 8

1.5 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 430 ml、スチレン 75 ml、EMND 7 ml を仕込んだ。さらにプロピレンを 3.2 kg/cm² になるように導入した。次いで攪拌しながら系

内を 50℃に昇温しエチレンを 10 kg/cm²になるように導入した。

その後、重合中系内の圧力を 10 kg/cm²に保つようにエチレンを連続供給したこと以外は製造例 7 と同様にして重合反応を行った。得られたエチレン・プロピレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（j））は、20 g であり、エチレンから導かれる構成単位と、プロピレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／プロピレン）は 73／27 であり、エチレンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位との合計量と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン＋プロピレン／スチレン）は 90／10 であった。この共重合体のヨウ素価は 20 であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.5 dl/g であった。

製造例 9

製造例 7 において、（ジメチル(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン) ジクロライドチタンを公知の方法で合成したイソプロピリデン-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドに変更した以外は製造例 7 と同様に行い、エチレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（k））を得た。得られたエチレン・スチレン・EMND 共重合体（共重合体（k））は、エチレンから導かれる構成単位と、スチレンから導かれる構成単位とのモル比（エチレン／スチレン）は 89／11 であった。この共重合体のヨウ素価は 16 であり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.7 dl/g であった。

実施例 9

前記製造例 7 にて製造した共重合体（i）、エチレン・プロピレ

ン共重合体ゴム（エチレン／プロピレン＝72／28、ヨウ素価は12、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.7 dl/g）（共重合体（p））、FEFカーボンプラック（旭60HGTM、旭カーボン（株）製）、パラフィンオイル（PS-430TM（出光興産社製））、ステアリン酸、亜鉛華、重質炭酸カルシウム（ホワイトンSBTM、白石工業（株）製）、酸化カルシウム（ベスタBSTM、井上石灰（株）製）を、1.7リットルのバンバリーミキサー（神戸製鋼所（株）製）を用いて6分間混練した。この混練物に硫黄、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドを加え8インチオープンロール（前ロール／後ロール：50／50℃）で混練し配合ゴムを得た。

共重合体（i）：100重量部

共重合体（p）：100重量部

FEF-カーボンプラック：160重量部

パラフィンオイル：90重量部

ステアリン酸：1重量部

亜鉛華：5重量部

重質炭酸カルシウム：35重量部

酸化カルシウム：5重量部

硫黄：0.8重量部

2-メルカプトベンゾチアゾール：1.0重量部

ジペンタメチレンチウラムジスルフィド：0.4重量部

テトラブチルチウラムジスルフィド：0.4重量部

上記のようにして得られた配合ゴムを160℃に加熱されたプレスにより10分間加熱し厚さ2mmの加硫物シートを作製して、この加硫物シートについて引張試験、硬さ試験を行なった。

また、配合ゴムを平板状ダイス（幅：50mm、肉厚：2mm）を装着した50mmφ押出機を用いてダイス温度80℃、シリンダー温度60℃の条件で押出して、平板状に形成した。引き続き、前記平板上面にウレタン樹脂塗料（三井東圧化学（株）製：オレスターQ173／オレスターNP1100（100／88））をロールを用いて塗布し、この成形体を210℃の熱空気加硫槽中で6分間加硫を行なってウレタン塗装ゴム板を得た。このウレタン塗装ゴム板について塗膜の接着強度を測定した。結果を表2に示す。

実施例 10

実施例9において、共重合体（i）の量を50重量部とし、共重合体（p）の量を50重量部としたこと以外は実施例9と同様に行なった。結果を表2に示す。

実施例 11

実施例9において、共重合体（i）の量を30重量部とし、共重合体（p）の量を70重量部としたこと以外は実施例9と同様に行なった。結果を表2に示す。

比較例 3

実施例9において、共重合体（i）を用いずに、共重合体（p）の量を100重量部としたこと以外は実施例9と同様に行なった。結果を表2に示す。

実施例 12

実施例 9 において、重質炭酸カルシウムに代えて、水酸化マグネシウムを用いた以外は実施例 9 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

実施例 1 3

実施例 1 2 において、さらにジオクチルスズマレートポリマー 0.6 重量部、水酸基含有ポリブタジエン（ポリテール HTM、三菱化学（株）製）4 重量部を用いた以外は、実施例 1 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

実施例 1 4

前記製造例 7 にて製造した共重合体（i）、エチレン・プロピレン共重合体ゴム（エチレン／プロピレン＝70／30、ヨウ素価は 22、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.6 dl/g）（共重合体（q））、SRF-Hカーボンブラック（旭#50HTM、旭カーボン社製）、パラフィンオイル（PW-380TM（出光興産社製））、ポリエチレングリコール、ステアリン酸、亜鉛華および酸化カルシウムを、1.7リットルのパンバリーミキサー（神戸製鋼所（株）製）を用いて6分間混練した。この混練物に、硫黄、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、ジn-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、2-メルカプトイミダゾリン、p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジドおよび酸化カルシウムを加え8インチオープンロール（前ロール／後ロール：50／50℃）で混練し配合ゴムを得た。

共重合体（i）： 60 重量部

共重合体（q）： 40 重量部

SRF-H-カーボンブラック： 90 重量部
パラフィン系プロセスオイル： 70 重量部
ポリエチレングリコール： 1 重量部
ステアリン酸： 2 重量部
亜鉛華： 5 重量部
硫黄： 1.5 重量部
酸化カルシウム： 5 重量部
2-メルカプトベンゾチアゾール： 0.8 重量部
2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール： 1.2 重量部
ジ n -ブチルジチオカルバミン酸亜鉛： 2.0 重量部
2-メルカプトイミダゾリン： 1.0 重量部
p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド： 3.5 重量部

上記のようにして得られた配合ゴムを、内径 10 mm、内厚 1 mm のチューブ状ダイスを装着した 50 mm ϕ 押出機を用いて、ダイス温度 80 $^{\circ}$ C、シリンダ温度 60 $^{\circ}$ C の条件で押出でチューブ状に成形した。この成形体を 220 $^{\circ}$ C の熱空気加硫槽中で 6 分間加硫を行なってスポンジ状ゴムを得た。このスポンジ状ゴムについて比重、引張試験、圧縮永久歪の測定を行なった。

また、前記チューブ状ダイスに代えて平板状ダイス（幅：25 mm、高さ：2 mm）を装着して平板状の加硫成形体を得た。次に、この成形体を 220 $^{\circ}$ C で 6 分間加熱してスポンジ状ゴム板を得た。引き続き、このゴム板に実施例 9 と同様にしてウレタン樹脂塗料を塗布し、200 $^{\circ}$ C で 6 分間加熱してウレタン塗装スポンジ状ゴム板を得た。このウレタン塗装スポンジ状ゴム板について塗膜の接着強度等を測

定した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 5

実施例 1 4 において、共重合体 (i) に代えて、製造例 8 にて製造した共重合体 (j) を用いた以外は、実施例 1 4 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

比較例 4

実施例 1 4 において、共重合体 (i) を用いずに、共重合体 (q) の量を 1 0 0 重量部としたこと以外は実施例 1 4 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

実施例 1 6

実施例 9 において、共重合体 (i) に代えて、製造例 9 にて製造した共重合体 (k) を用いた以外は、実施例 9 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

表 2 に示すように、本発明の表面加飾層 (塗膜) を有する加硫物成形体は、塗装の際に表面処理をしていないにもかかわらず、表面加飾層の接着強度 (塗膜密着強度) に優れている。

表 2

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 4	実施例 16
不飽和性 α -オレフィン系共重合体 (重量部)		(a) 70	(a) 50	(a) 30	— 0	(a) 70	(a) 70	(a) 60	(b) 80	— 0	(c) 70
Iflon・ α -オレフィン共重合体ゴム (重量部)		(p) 30	(p) 50	(p) 70	(p) 100	(p) 30	(p) 30	(q) 40	(q) 20	(q) 100	(p) 30
物 性	TB (MPa)	12	11	12	11	11	12	2.7	2.6	2.6	11
	EB (%)	340	350	330	290	320	350	310	320	290	300
	HS (JIS A)	72	70	70	68	70	69	—	—	—	68
	塗膜接着強度*1 " (N/cm)	○ 51	○ 40	○ 32	× 15	○ 58	○ 66	○	○	×	○ 45
	CS (%)	—	—	—	—	—	—	18	19	19	—
	密度 (kg/cm ³)	—	—	—	—	—	—	520	500	530	—

*1 ○ : 基材破壊 × : 界面剝離

製造例 10

〔エチレン・スチレンランダム共重合体 (E-St (1)) の製造〕

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 460 ml、スチレン 40 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 35℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、10 重量%トルエン溶液) 4.5 mM、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド 0.045 mM (0.01 mM トルエン溶液) を添加した。エチレン 100 N リットル/hr を連続的に供給しながら 40℃ で 60 分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80℃ で 30 分間加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水 250 ml で 2 回洗浄し、油水分離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加してポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130℃ で 12 時間真空乾燥し、エチレン含量 85 モル%、スチレン含量 15 モル% のポリマー (E-St (1)) 15 g を得た。この E-St (1) の 135℃ デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.8 dl/g であった。

製造例 11

〔エチレン・スチレンランダム共重合体 (E-St (2)) の製造〕

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、トルエン 465 ml、スチレン 35 ml を仕込み、攪拌しながらエチレンで飽和させた。次いで、系内を 35℃ に昇温し、メチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、10 重量%トル

エン溶液) 4.5 mM、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド 0.045 mM (0.01 mM トルエン溶液) を添加した。エチレン 100 N リットル/hr を連続的に供給しながら 40 °C で 60 分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール 250 ml、塩酸水 10 ml を加えて 80 °C で 30 分間加熱攪拌し、イソブチルアルコールを含む反応液を分液ロートに移し、水 250 ml で 2 回洗浄し、油水分離した。次いで油層部を 3 リットルのメタノールに添加してポリマーを析出させた。析出したポリマーを 130 °C で 12 時間真空乾燥し、エチレン含量 90 モル%、スチレン含量 10 モル% のポリマー (E-St (2)) 20 g を得た。この E-St (2) の 135 °C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.1 dl/g であった。

製造例 12

[エチレン・スチレンランダム共重合体 (E-St (3)) の製造]

2 リットルのオートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン 360 ml、スチレン 190 ml、1-オクテン 50 ml を仕込んだ。次いで、攪拌しながら系内を 90 °C に昇温しながら、エチレンを 16 kg/cm² になるように導入した。次に、別の反応器にメチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、3 重量% トルエン溶液) 5.0 mmol、公知の方法により合成した (tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド 0.005 mmol を加え、この混合溶液を 20 分間攪拌した後、オートクレーブに導入し重合を開始した。この重合中エチレンは 16 kg/cm² を保つように連続供給し、30 分間重合した。重合は、5 ml のメタノールを

添加することにより終了させた。

重合終了後、1リットルのメタノールで重合溶液からポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらに1リットルのメタノールで2回洗浄し、130℃で12時間減圧乾燥した。得られたポリマー(E-St(3))は、40gであり、エチレン含量85.2モル%、1-オクテン含量5.3モル%、スチレン含量9.5モル%であった。このE-St(3)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.9 dl/gであった。

製造例 13

[変性エチレン・スチレンランダム共重合体(E-St(4))の製造]

1リットルのガラス製オートクレーブを窒素で十分に置換し、トルエン190mlと製造例11で製造したエチレン・スチレンランダム共重合体(E-St(2))30gを仕込み、攪拌しながら140まで昇温した。別の容器に5.3gの無水マレイン酸と、6.9gのジクミルパーオキシドを40mlのトルエンで溶解させた溶液を調製した。この調製した溶液をオートクレーブ中に3.5時間かけて等速で滴下し、その後さらに30分間攪拌した。この滴下の間に160℃まで徐々に昇温した。反応終了後、70℃まで冷却し1リットルのメタノールに反応溶液を添加しポリマーを析出させた。析出したポリマーをさらにアセトン1リットルで洗浄し、130℃で12時間真空乾燥しエチレン・スチレンランダム共重合体のグラフト変性体(E-St(4))を得た。得られたE-St(4)は、赤外吸光分光分析にて測定したところ、無水マレイン酸が2.2重量%変性されていた。またE-St(4)の135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.0 dl

/gであった。

製造例 1 4

[エチレン・スチレンランダム共重合体 (E-St (5)) の製造]

製造例 1 1 において、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリドを公知の方法で合成したイソプロピリデンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリドに変更した以外は製造例 1 1 と同様に行い、エチレン含量 8 8 モル%、スチレン含量 1 2 モル%のポリマー、エチレン・スチレンランダム共重合体 (E-St (5)) 2 4 gを得た。このE-St (5)の 1 3 5 °Cデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1. 7 dl/gであった。

実施例 1 7 ~ 2 3、比較例 5、6

ポリオレフィン系樹脂

PP-1: プロピレン・エチレンブロック共重合体 (メルトフローレート (ASTM D 1 2 3 8、2 3 0 °C、2. 1 6 kg荷重) 1 0 g/10分、エチレン含量 1 0 モル%)

タルク

平均粒子径 2. 0 μ m のタルク

EOR

エチレン・オクテンランダム共重合体、メルトフローレート (1 9 0 °C、2. 1 6 kg荷重で測定) ; 1. 0 g/10分、密度 ; 0. 8 7 g/cm³

ポリスチレン (PS t)

トーポレックス 525-51TM (三井東圧社製)、メルトフローレート (2 0 0 °C、5 kg荷重で測定) ; 1 0 g/10分

表 3 に示す成分を表 3 に示す割合でベント付き二軸押出機（スクルー径：30 mm、 $L/D = 42$ ）によりシリンダー設定温度 200 °C にて熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物を製造した。この組成物を射出成形により成形して平板を調製し、この平板について塗装を行ない基盤目剥離試験を行なった。結果を表 3 に示す。

実施例 24

実施例 18 において、共重合体（E-St (2)）に代えて、製造例 14 にて製造した E-St (5) を用いた以外は、実施例 18 と同様に行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

	組成物									基盤目試験
	PP-1	E-St(1)	E-St(2)	E-St(3)	E-St(4)	E-St(5)	EOR	タルク	PSt	
実施例 17	70	25	—	—	—	—	—	5	—	60
実施例 18	70	—	25	—	—	—	—	5	—	50
実施例 19	70	—	—	25	—	—	—	5	—	50
実施例 20	70	15	—	—	—	—	10	5	—	40
実施例 21	70	—	15	—	—	—	10	—	—	80
実施例 22	70	—	—	—	15	—	10	—	—	100
実施例 23	70	—	—	—	10	—	10	5	5	100
実施例 24	70	—	—	—	—	25	—	—	5	60
比較例 5	70	—	—	—	—	—	25	5	—	0
比較例 6	70	—	—	—	—	—	20	5	5	0

数値は重量部

E-St(1) : エチレン・スチレンランダム 共重合体 (エチレン含量:85モル%、スチレン含量:15モル%)

E-St(2) : エチレン・スチレンランダム 共重合体 (エチレン含量:90モル%、スチレン含量:10モル%)

E-St(3) : エチレン・スチレンランダム 共重合体 (エチレン含量:85モル%、スチレン含量:10モル%、1-オクテン含量:5モル%)

E-St(4) : MAH グラフト変性E-St(1)

E-St(5) : エチレン・スチレンランダム 共重合体 (エチレン含量:88モル%、スチレン含量:12モル%)

実施例 25 ～ 27、比較例 7、8ポリオレフィン系樹脂

PP-2: プロピレン・エチレンブロック共重合体 (メルトフローレート (ASTM D1238、230℃、2.16 kg荷重) 12 g/10分、エチレン含量 10 モル%)

エチレン・スチレンランダム共重合体

E-St (1)

E-St (2)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体

EPR: 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ゴム (エチレン含有量 73 モル%、ヨウ素価 18、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) 80)

ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム

ブチルゴム (不飽和度 0.7 モル%、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) 45)

軟化剤

鉱物油系プロセスオイル (出光興産社製、PW-380)

上記に示す成分を表 4 に示す量 (重量部) で配合し、バンバリーミキサーを用いて窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、この混練物をロールに通してシート状とし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。この角ペレットと、ジビニルベンゼン 0.3 重量部と、2,5-ジメチル-2,5-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサノ 0.3 重量部配合しヘンシェルミキサーで攪拌混合した。次いで、この混合物を、 $L/D = 40$ 、スクリー径 50 mm の二軸押出機を

用いて窒素雰囲気下に220℃の温度で押出しエラストマー組成物を得た。さらに、エラストマー組成物の塗装性を評価するため、スクリー径50mmの一軸押出機にASTM-A法のダイ（ガーベダイ）を取り付け、以下の条件で平板を押出成形した。

〔押出成形条件〕

設定温度：C1/C2/C3/C4/C5/H/D=160/180/200/220/220/220/200℃

スクリー回転数：45回転

スクリーンメッシュ：40/80/40メッシュ

表 4

	組成物						基盤目試験
	PP-2	E-St(1)	E-St(2)	EPR	フチルゴム	オイル	
実施例25	20	20	—	50	5	5	60
実施例26	20	30	—	40	5	5	50
実施例27	20	—	20	50	5	5	40
比較例 7	20	—	—	70	5	5	0
比較例 8	20	—	—	65	5	5	0

数値は重量部

E-St(1) : エチレン・スチレンランダム 共重合体 (エチレン含量:85モル%、スチレン含量:15モル%)

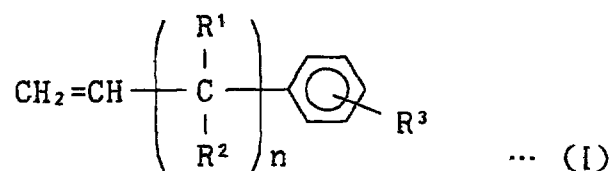
E-St(2) : エチレン・スチレンランダム 共重合体 (エチレン含量:90モル%、スチレン含量:10モル%)



請求の範囲

1.

- (i) エチレンと、
 - (ii) 下記式 (I) で表される芳香族ビニル化合物と、
 - (iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて
 - (iv) 炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンと
- から得られる (A) 不飽和性オレフィン系共重合体の加硫物の表面に加飾層が設けられてなることを特徴とする表面加飾層を有する加硫物成形体；



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 8 のアルキル基を示し、 n は 0 ～ 5 の整数である。)

2.

- (A) 請求の範囲第 1 項に記載の不飽和性オレフィン系共重合体と、
 - (B) 加硫剤と
- からなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなることを特徴とする表面加飾層を有する加硫物成形体。

3.



- (A) 請求の範囲第1項に記載の不飽和性オレフィン系共重合体と、
- (B) 加硫剤と、
- (C) 補強材と

からなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなることを特徴とする表面加飾層を有する加硫物成形体。

4.

- (A) 請求の範囲第1項に記載の不飽和性オレフィン系共重合体と、
- (B) 加硫剤と、
- (D) 液状軟化剤と

からなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなることを特徴とする表面加飾層を有する加硫物成形体。

5.

- (A) 請求の範囲第1項に記載の不飽和性オレフィン系共重合体と、
- (B) 加硫剤と、
- (C) 補強材と、
- (D) 液状軟化剤と

からなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなることを特徴とする表面加飾層を有する加硫物成形体。

6.

前記不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン(i)から導かれる構成単位と炭素原子数が3～20の α -オレフィン(iv)から



導かれる構成単位とのモル比（エチレン/ α -オレフィン）が100/0～40/60の範囲にあり、エチレン（i）から導かれる構成単位と炭素原子数が3～20の α -オレフィン（iv）から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物（ii）から導かれる構成単位とのモル比（エチレン+ α -オレフィン/芳香族ビニル化合物）が99.5/0.5～60/40の範囲にある請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

7.

前記不飽和性オレフィン系共重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.8～5.0 dl/gの範囲にある請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

8.

前記加飾層が、アクリル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料およびアルキッド樹脂系塗料からなる群より選ばれる1種の塗料から得られる塗膜である請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

9.

(A) (i) エチレンと、

(ii) 下記式（I）で表される芳香族ビニル化合物と、

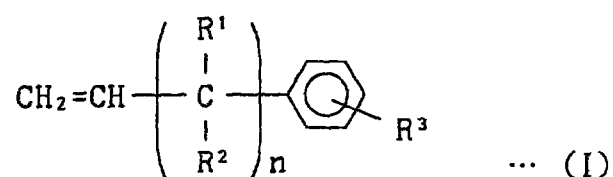
(iii) 非共役ポリエンと、必要に応じて

(iv) 炭素原子数が3～20の α -オレフィンと

から得られる（A）不飽和性オレフィン系共重合体、および



(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとからなり、
前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体と、前記 (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとの重量比 ((A) / (E)) が 1 / 99 ~ 99 / 1 の範囲にあるオレフィン系エラストマー組成物の加硫物の表面に加飾層が設けられてなることを特徴とする表面加飾層を有する加硫物成形体；



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ~ 8 のアルキル基を示し、 n は 0 ~ 5 の整数である。)

10.

前記オレフィン系エラストマー組成物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムに加えて、

(B) 加硫剤を含有する請求の範囲第 9 項に記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

11.

前記オレフィン系エラストマー組成物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および (E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムに加えて、

(B) 加硫剤と、



(C) 補強材と

を含有する請求の範囲第9項に記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

12.

前記オレフィン系エラストマー組成物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムに加えて、

(B) 加硫剤と、

(D) 液状軟化剤と

を含有する請求の範囲第9項に記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

13.

前記オレフィン系エラストマー組成物は、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体および(E) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムに加えて、

(B) 加硫剤と、

(C) 補強材と、

(D) 液状軟化剤と

を含有する請求の範囲第9項に記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

14.

前記不飽和性オレフィン系共重合体は、エチレン(i)から導かれる構成単位と炭素原子数が3~20の α -オレフィン(iv)から導かれる構成単位とのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が10



0 / 0 ~ 4 0 / 6 0 の範囲にあり、エチレン (i) から導かれる構成単位と炭素原子数が 3 ~ 2 0 の α -オレフィン (iv) から導かれる構成単位との合計量と、芳香族ビニル化合物 (ii) から導かれる構成単位とのモル比 (エチレン + α -オレフィン / 芳香族ビニル化合物) が 99.5 / 0.5 ~ 60 / 40 の範囲にある請求の範囲第 9 項ないし第 13 項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

15.

前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.8 ~ 5.0 dl/g の範囲にある請求の範囲第 9 項ないし第 14 項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

16.

前記 (A) 不飽和性オレフィン系共重合体は、ヨウ素価が 1 ~ 50 の範囲にあるである請求の範囲第 9 項ないし第 15 項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

17.

前記加飾層が、アクリル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料およびアルキッド樹脂系塗料からなる群より選ばれる 1 種の塗料から得られる塗膜である請求の範囲第 9 項ないし第 16 項のいずれかに記載の表面加飾層を有する加硫物成形体。

18.

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、他の熱可塑



性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物の成形体に塗膜が形成されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物塗装体。

19.

前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物含量が1～50モル%の範囲にある請求の範囲第18項に記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

20.

前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、さらに少量の α -オレフィンが共重合されている請求の範囲第18項または第19項に記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

21.

前記熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である請求の範囲第18項ないし第20項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

22.

前記ポリオレフィン系樹脂がプロピレンを主成分とするポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第21項に記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

23.

前記熱可塑性樹脂組成物が、エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体、ポリプロピレン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびタルクを含有する請求の範囲第18項ないし第20項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

24.

前記熱可塑性樹脂組成物が、さらにスチレンを主成分とする重合



体を含む請求の範囲第 18 項ないし第 23 項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

25.

前記塗膜がウレタン樹脂系塗料から得られる塗膜である請求の範囲第 18 項ないし第 24 項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物塗装体。

26.

エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体と、エラストマーとからなるエラストマー組成物の成形体に塗膜が形成されてなることを特徴とするエラストマー組成物塗装体。

27.

前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物含量が 1～50 モル％の範囲にある請求の範囲第 26 項に記載のエラストマー組成物塗装体。

28.

前記エチレン・芳香族ビニル化合物ランダム共重合体は、さらに少量の α -オレフィンが共重合されている請求の範囲第 26 項または第 27 項に記載のエラストマー組成物塗装体。

29.

前記エラストマーがポリオレフィン系エラストマーである請求の範囲第 26 項ないし第 28 項のいずれかに記載のエラストマー組成物塗装体。

30.

前記エラストマー組成物が、エチレン・芳香族ビニル化合物ラン



ダム共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびポリプロピレン樹脂を含む請求の範囲第26項ないし第28項のいずれかに記載のエラストマー組成物塗装体。

31.

前記エラストマー組成物が部分架橋されたエラストマー組成物である請求の範囲第26項ないし第30項のいずれかに記載のエラストマー組成物塗装体。

32.

前記エラストマー組成物が、さらにスチレンを主成分とする重合体を含有する請求の範囲第26項ないし第31項のいずれかに記載のエラストマー組成物塗装体。

33.

前記塗膜がウレタン樹脂系塗料から得られる塗膜である請求の範囲第26項ないし第32項のいずれかに記載のエラストマー組成物塗装体。