

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

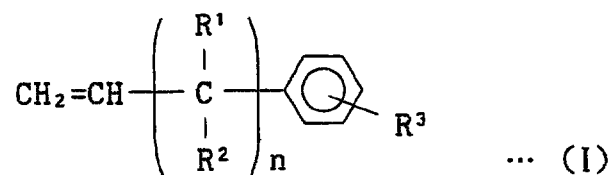
装体は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、塗膜の密着性が良好な熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体を提供することを目的としている。また、本発明の他の目的は、機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、表面外観に優れた熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体を提供することにある。

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

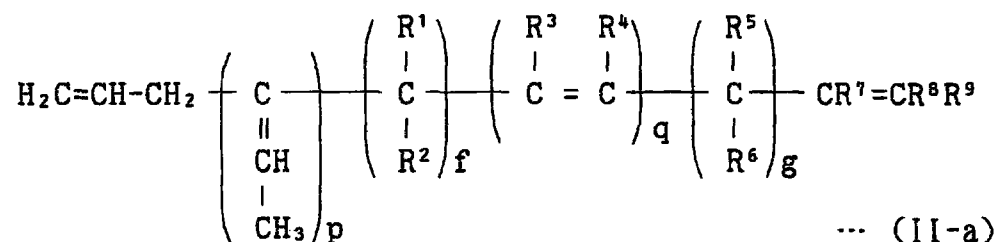
から得られる (A) 不飽和性オレフィン系共重合体の加硫物の表面に加飾層が設けられてなるものがある。



(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、

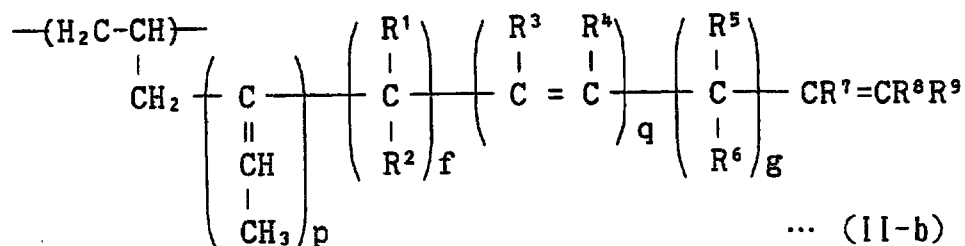
(B) 加硫剤、(C) 補強材および(D) 液状軟化剤から選ばれる少なくとも1種の配合剤とからなる不飽和性オレフィン系共重合体組成物の加硫物であってもよい。

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。

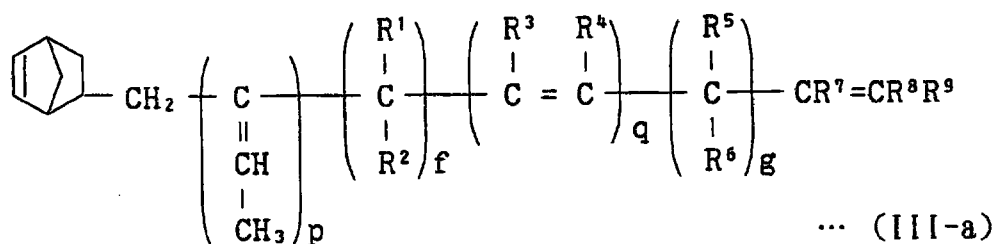


(式中、pおよびqは、互いに同一でも異なってもよく、0または1であり(但し、pとqは同時に0ではない)、fは0～5の整数であり(但し、pとqが共に1の場合は0ではない)、gは1～6の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子、炭素原子数が1～5のアルキル基または $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ 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～

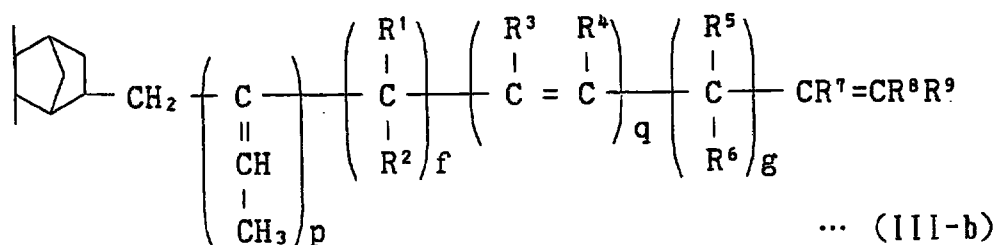
5 のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す（但し、 p と q が共に 1 の場合、 R^9 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基である）。)



（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。）

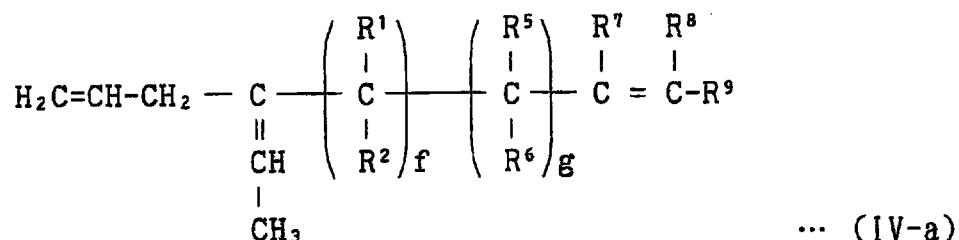


（式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。）

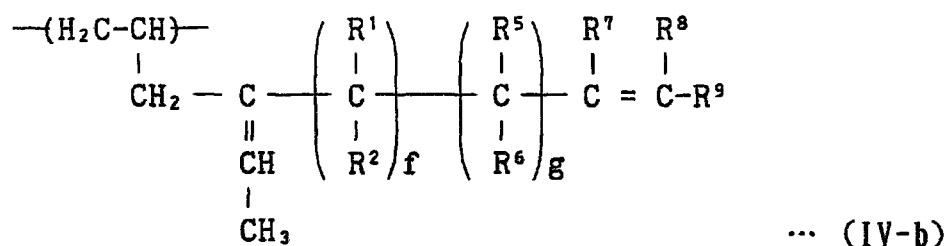


（式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。）

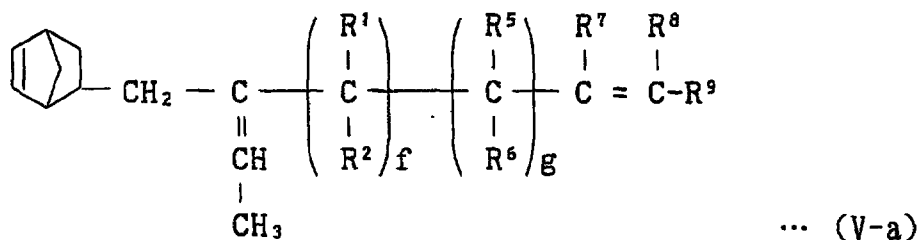
前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (IV-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (IV-b) で表される化合物であることが好ましく、前記一般式 (III-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンは、下記一般式 (V-a) で表され、かつ該非共役トリエンまたはテトラエンから導かれる構成単位が下記一般式 (V-b) で表される化合物であることが好ましい。



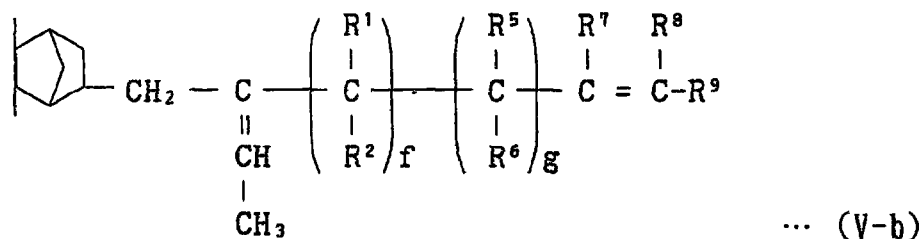
(式中、 f は 0 ～ 5 の整数であり、 g は 1 ～ 6 の整数であり、 R^1 , R^2 , R^5 , R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^9 は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または $-(\text{CH}_2)_n-\text{C R}^{10}=\text{C R}^{11}\text{R}^{12}$ で表される基 (ここで、 n は 1 ～ 5 の整数であり、 R^{10} および R^{11}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

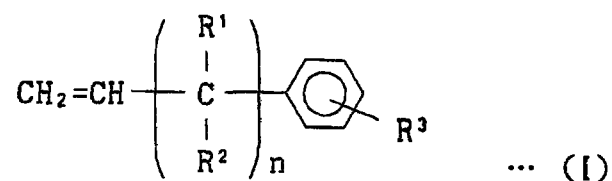
以下、本発明に係る表面加飾層を有する加硫物成形体、ならびに熱可塑性樹脂組成物塗装体およびエラストマー組成物塗装体の最良の形態について説明する。

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。

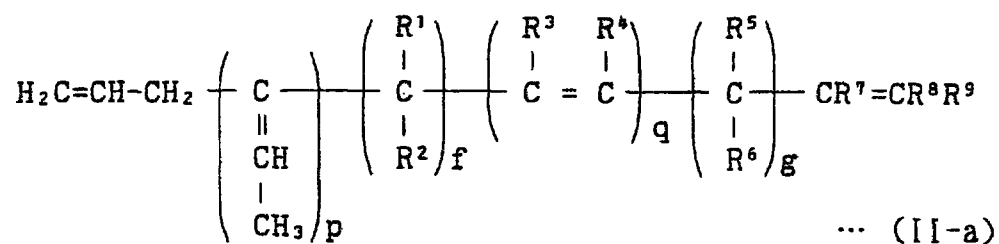
(iii) 非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどのジエン化合物、1分子中に1個のビニル基を有する非共役トリエンまたはテトラエン、および、1分子中に1個の5-ノルボルネン-2-イル基を有する非共役トリエンまたはテトラエンがあげられる。この非共役トリエンまたはテトラエン1分子当たりの総炭素原子数（2種以上の非共役トリエンまたはテトラエンを含む場合にはその平均炭素原子数で示す）は、通常特に限定されないが、好ましくは9～30個、より好ましくは10～25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

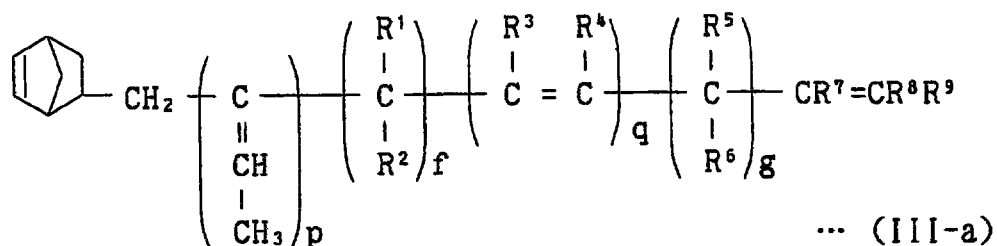
p と q が共に 1 の場合は 0 ではない)。

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。

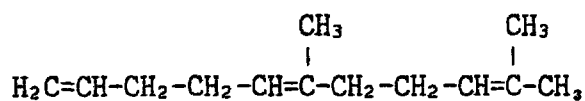
R^9 は水素原子、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基 (ここで、n は 1 ～ 5 の整数であり、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、水素原子または炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す) を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキル基または $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ で表される基 (ここで、n は 1 ～ 3 の整数であり、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



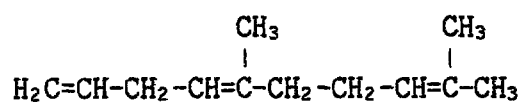
(式中、p、q、f、g、R¹ ~ R⁹ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

(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。

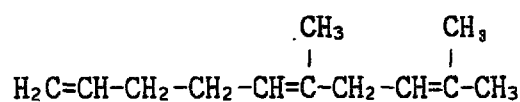
このような前記一般式 (II-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



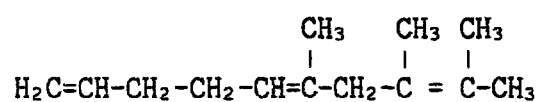
6,10-ジメチル-1,5-9-ウンデカトリエン (DMUT)



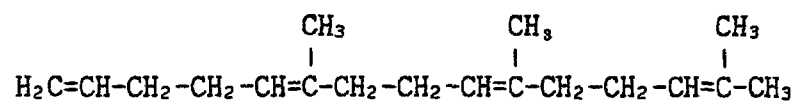
5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)



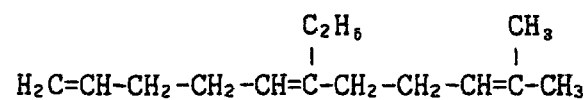
6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン



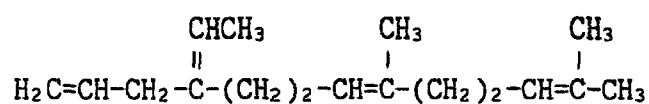
6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン



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

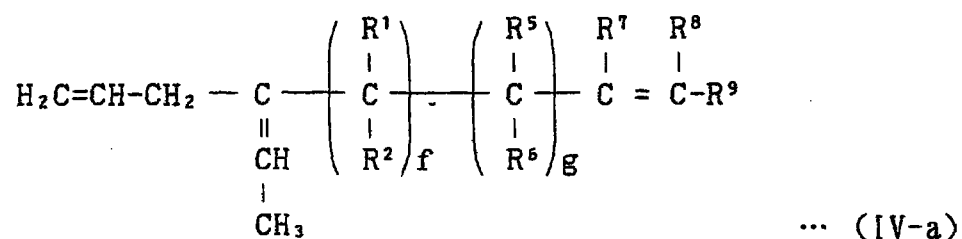


4-エチリデン-8,12-ジメチル-1,7,11-トリデカトリエン (EDT)

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。

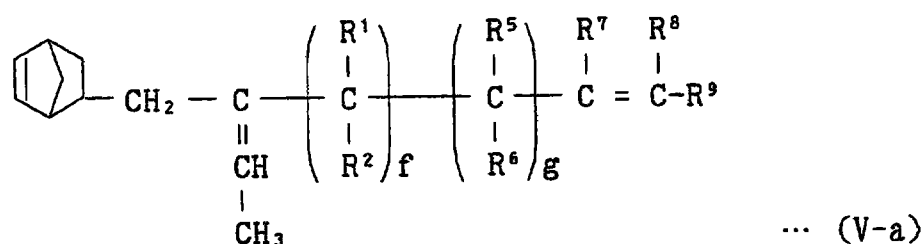
g は、1 ～ 6 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数である。

R¹, R², R⁵, R⁶ および R⁷ 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 R¹ , R² , R⁵ および R⁶ が水素原子であり R⁷ 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。

R⁸ 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。

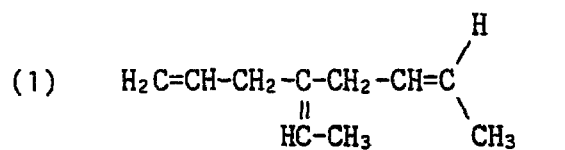
R⁹ は、前記一般式 (II-a) と同じであり、好ましくは水素原子または炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基である。



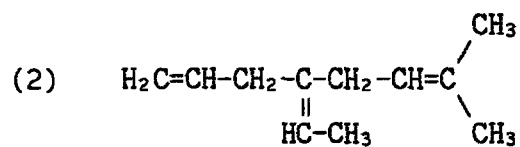
(式中、 f 、 g 、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^9$ は、前記一般式 (IV-a) の場合と同じ意味である。)

(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。

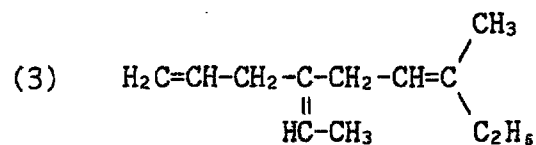
このような前記一般式 (IV-a) で表される非共役トリエンまたはテトラエンとして具体的には、以下のような化合物が挙げられる。



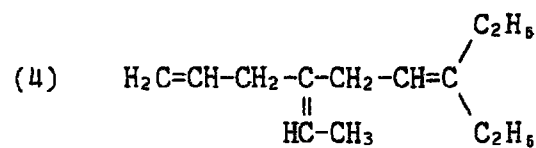
4-エチリデン-1,6-オクタジエン



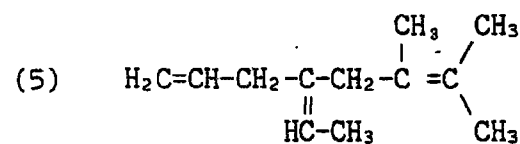
7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



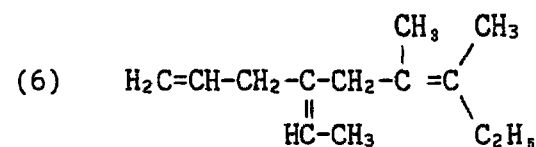
7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



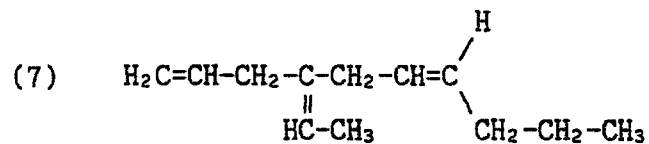
7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



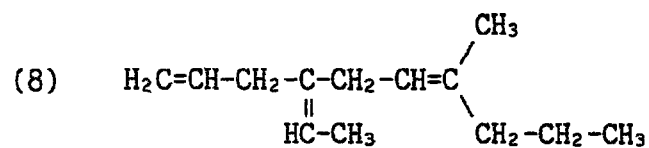
6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



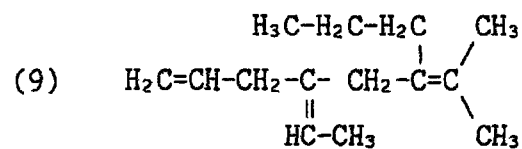
6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン



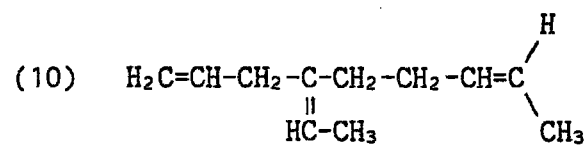
4-エチリデン-1,6-デカジエン



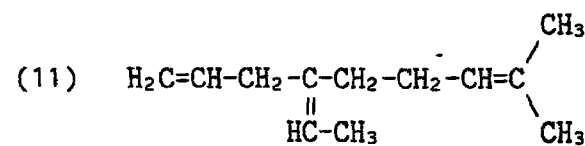
7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン



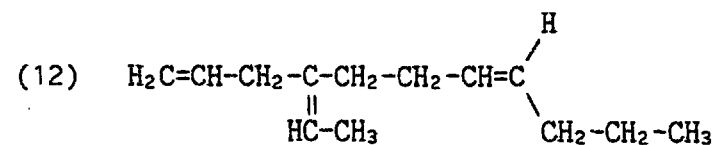
7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン



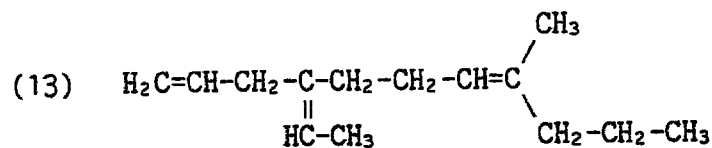
4-エチリデン-1,7-ノナジエン



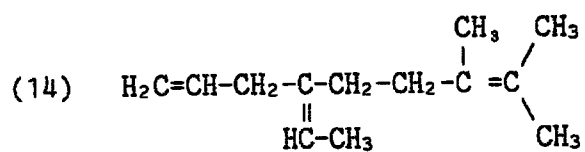
8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン (EMN)



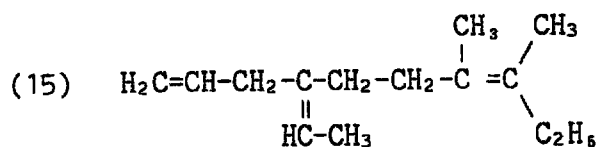
4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



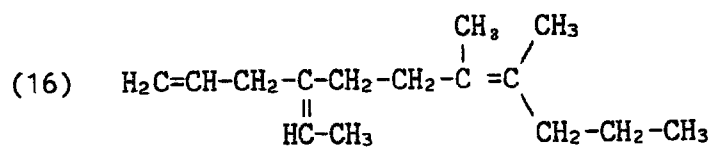
8-メチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



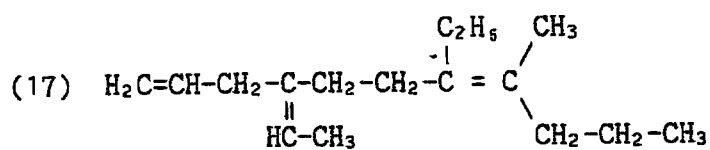
7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン



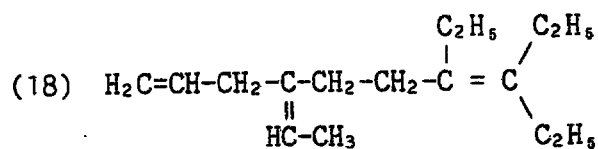
7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン



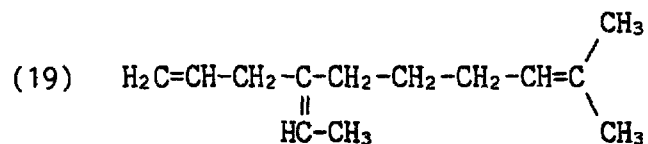
7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



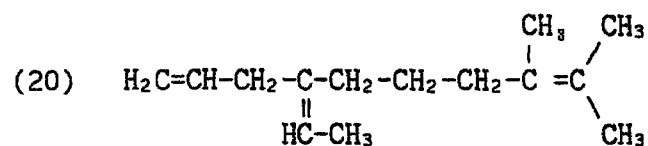
8-メチル-7-エチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン



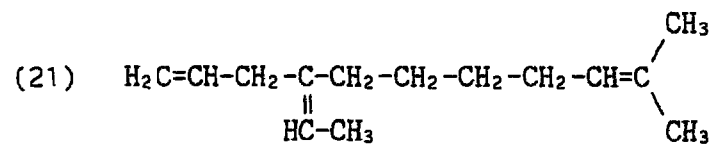
7,8-ジエチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン



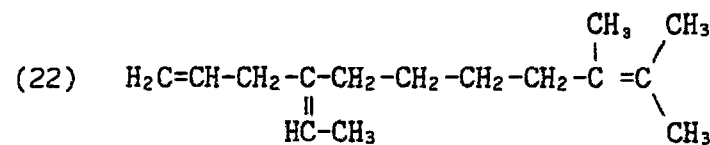
9-メチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン



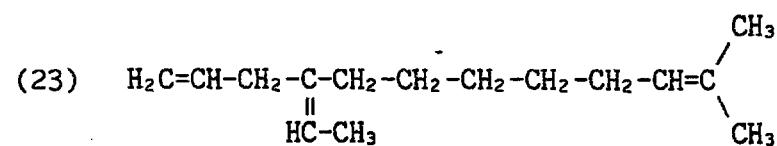
8,9-ジメチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン



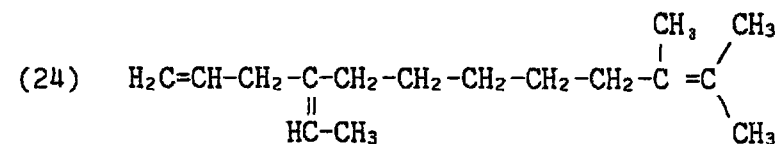
10-メチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン



9,10-ジメチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン



11-メチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン



10,11-ジメチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン

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3~20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めないことは、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 [η] 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。

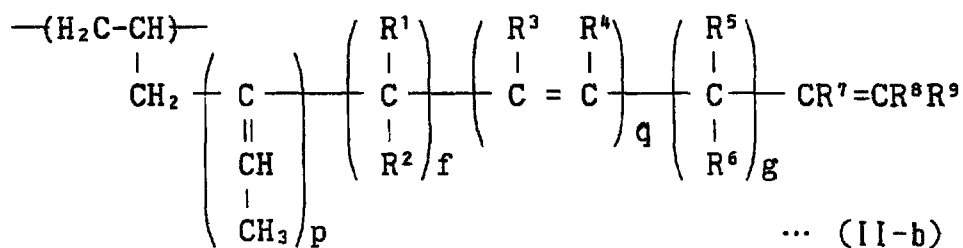
また、(A) 不飽和性オレフィン系共重合体のヨウ素価は、通常

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。

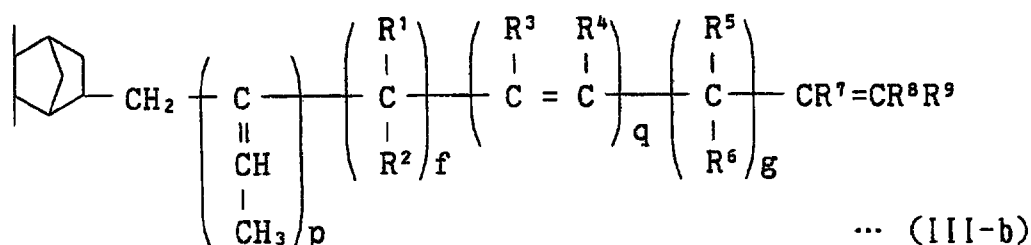
本発明では(A)不飽和性オレフィン系共重合体は、各構成単位の実モル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のうち、少なくとも1つが前記範囲内にすることが好ましく、2つ以上が前記範囲内にすることがより好ましく、特に各構成単位の実モル比、極限粘度 $[\eta]$ およびヨウ素価のすべてが前記範囲内にすることが好ましい。

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。



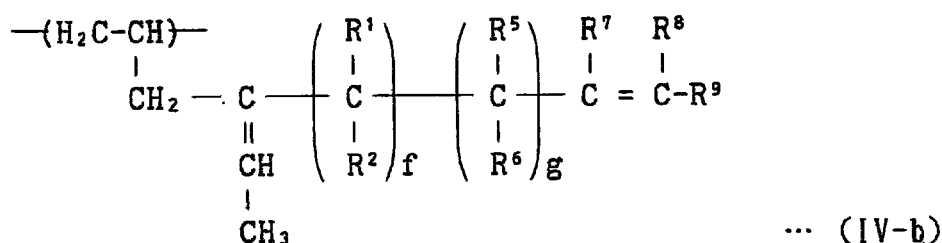
(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

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。



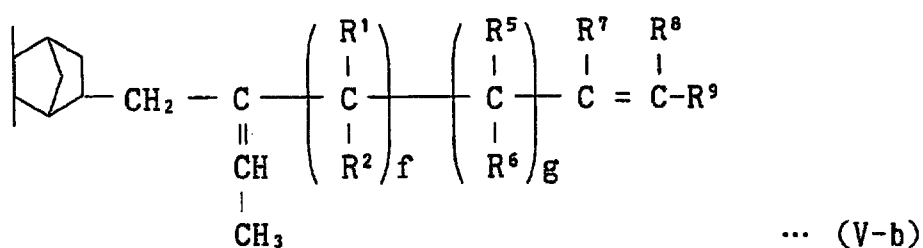
(式中、 p 、 q 、 f 、 g 、 $R^1 \sim R^9$ は、前記一般式 (II-a) の場合と同じ意味である。)

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($-\text{SO}_3\text{R}^a$ 、但し、 R^a 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、 M^1 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、

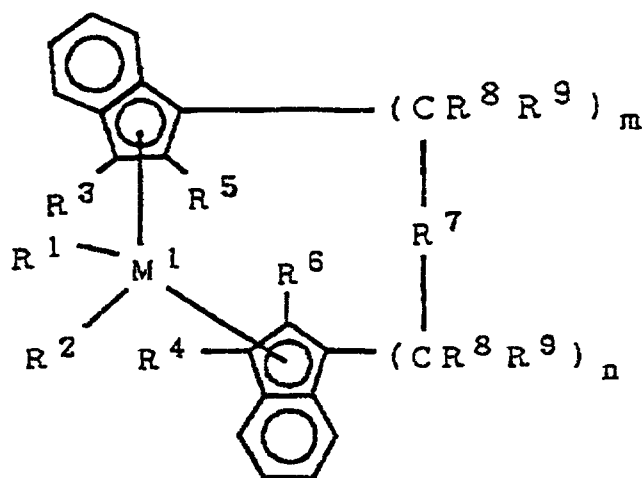
rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

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。

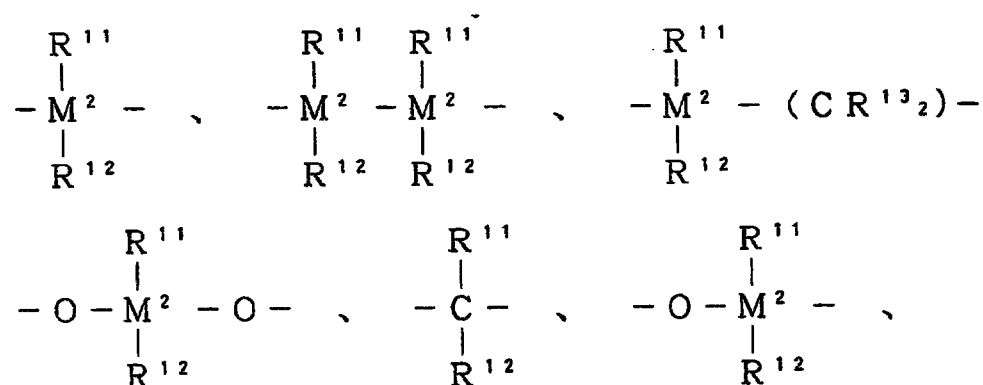
R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、

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としてもよく、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。

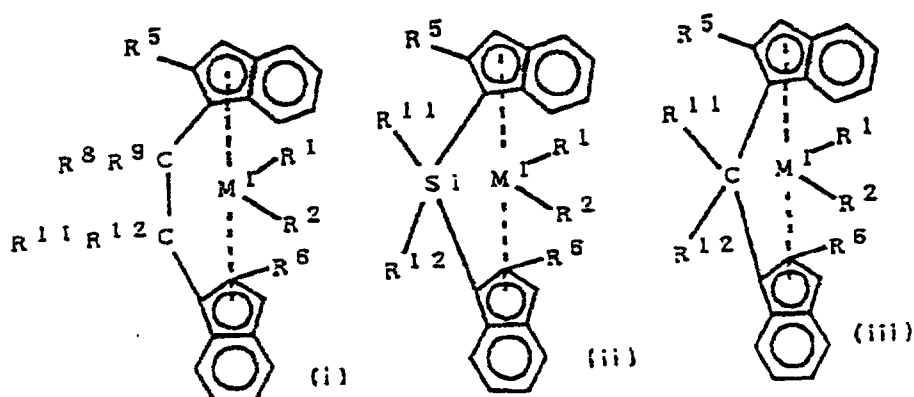
M^2 は珪素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。

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としてもよく、 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としてもよく、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、

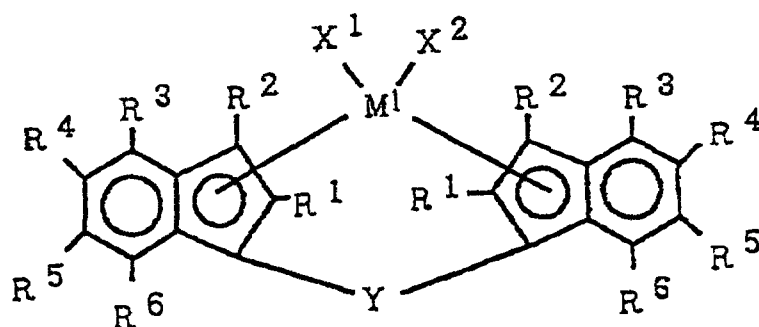
rac-フェニル(メチル)シリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

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いてもよく、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。

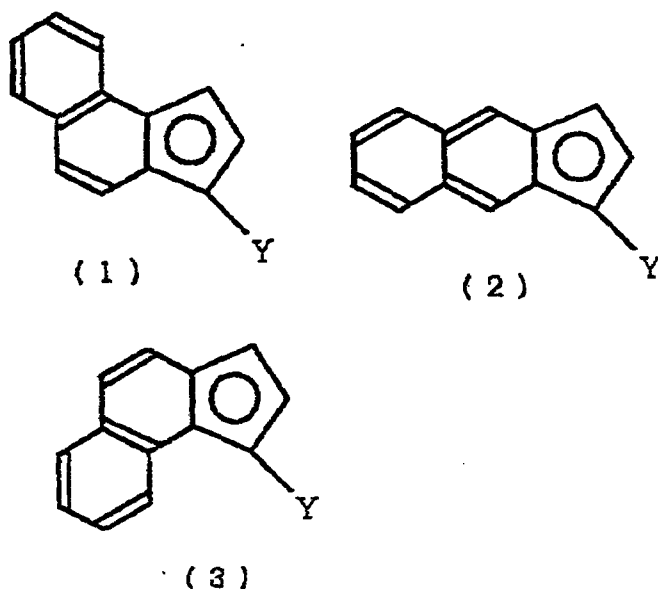
R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素

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サルフォネート、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サルフォネート基、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；

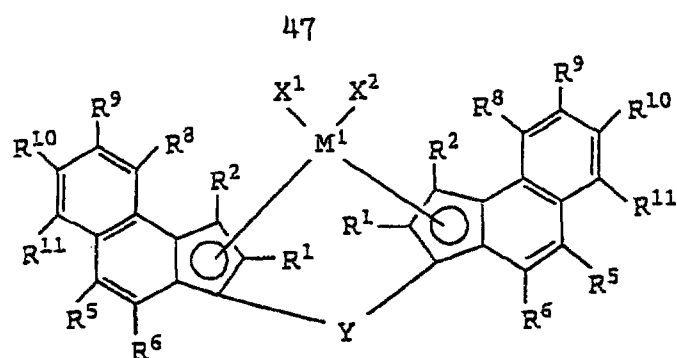
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

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。

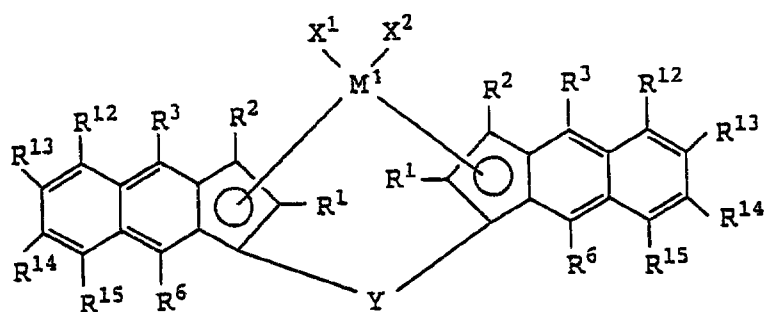


R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-ClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	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

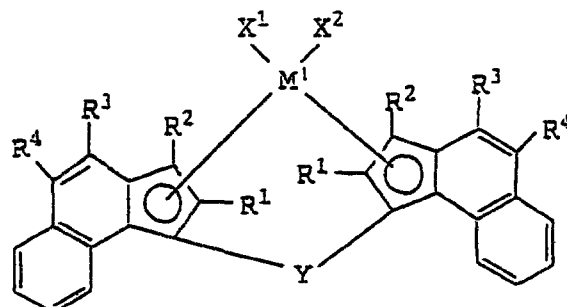


R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ *2	CH ₂ *2	CH ₂ *2	H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



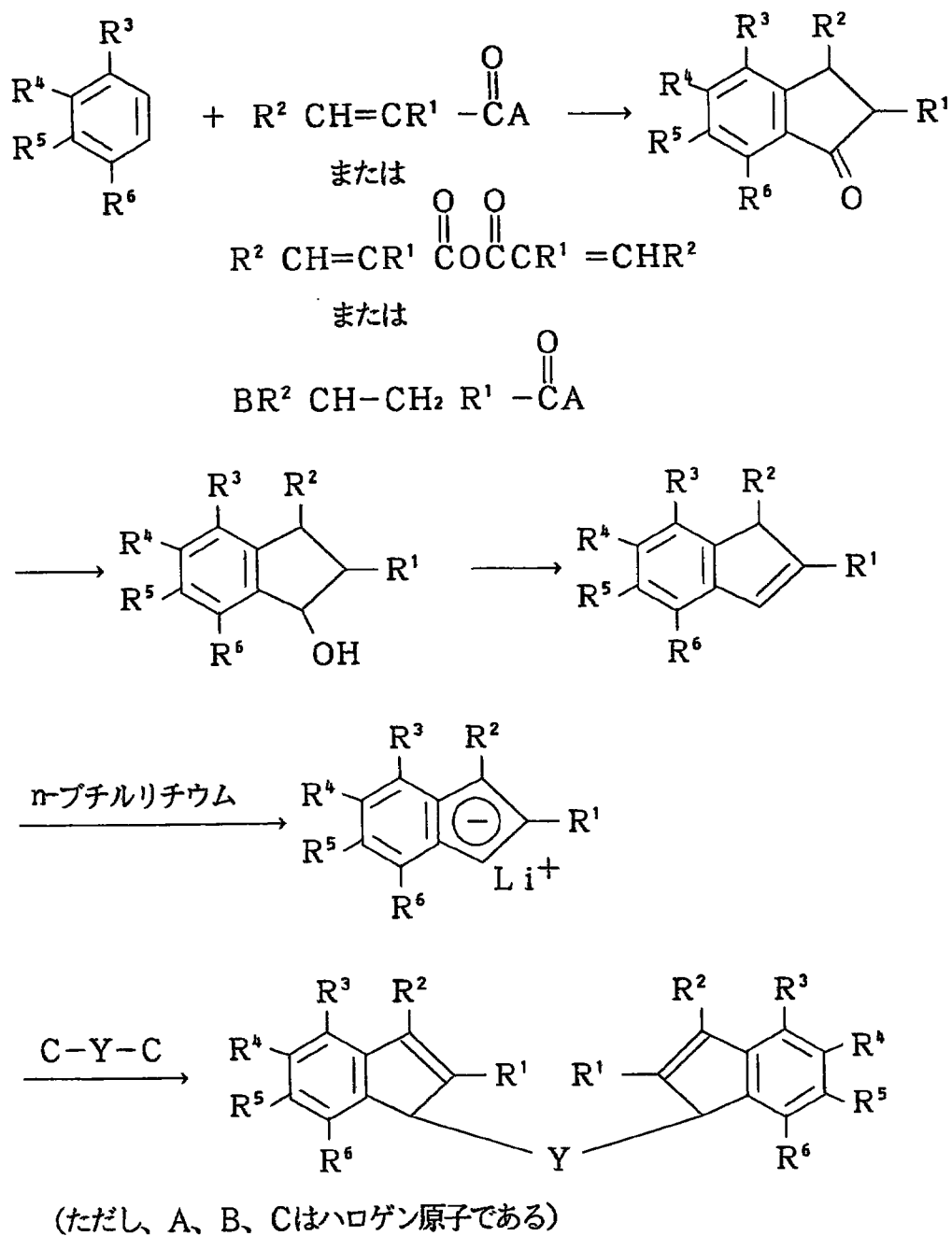
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M ¹
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

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。

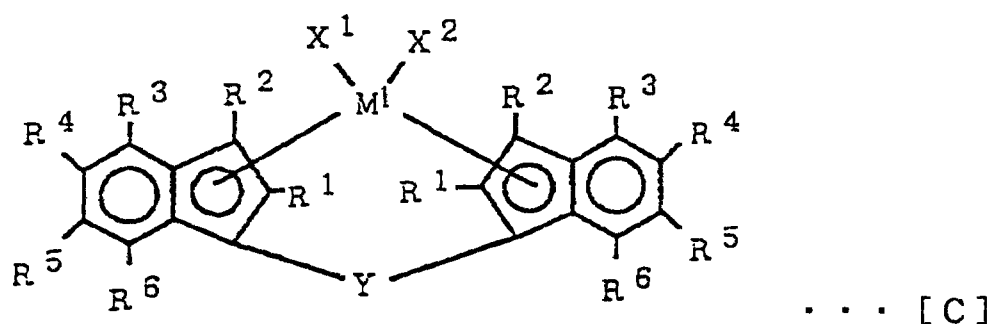
前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

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。

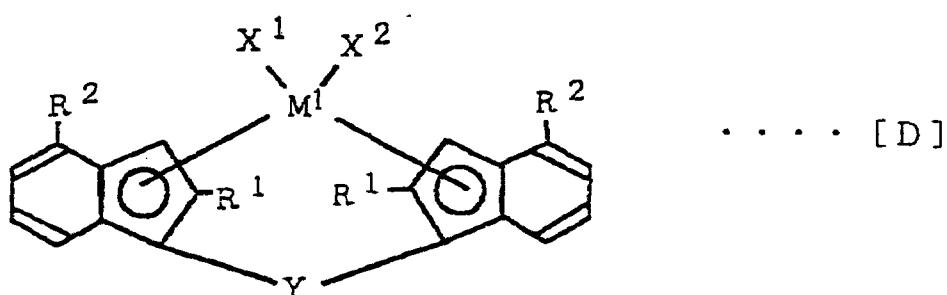
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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-ブロモフェニル)-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)ジルコニウムジブロミド、

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、

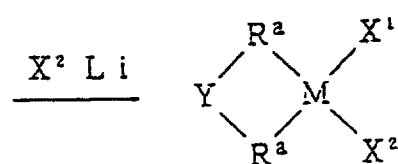
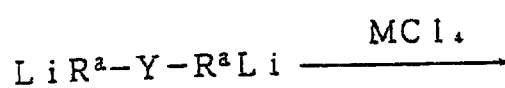
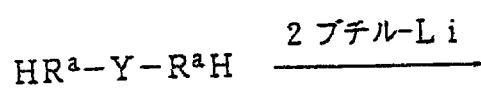
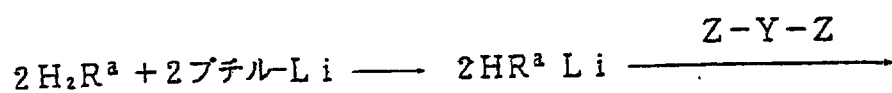
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

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 、

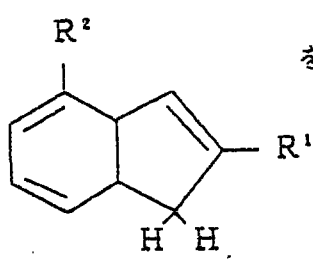
rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムクロリド OSO_2Me など。

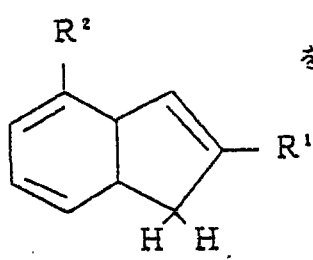
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

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、

H_2R^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。

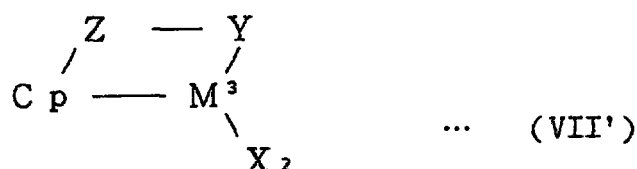


M^3 は、周期表第 4 族またはランタニド系列の金属であり、

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。

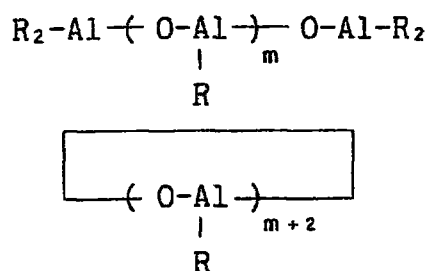
また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

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、トリアル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ができる。

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Al-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、水素などの分子重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-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などのカーボンプラック、これらカーボンプ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ラ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-ジアザビスクロ-[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ブ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ブ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、パ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、シリコー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、グレイジングガスケット、目地ガスケット、気密ガスケット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 $M_{L_{1+4}}$ (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、また金型を用いに行ってもよい。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、パ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 ($-\text{SO}_2\text{R}^1$)、ハロゲン原子または水素原子 (ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリア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アル基である。) 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、アリアル基、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、トリルなどのアリアル基、

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 ($-\text{SO}_2\text{R}^1$) 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、 $k + 1 + m + n = 4$ 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。

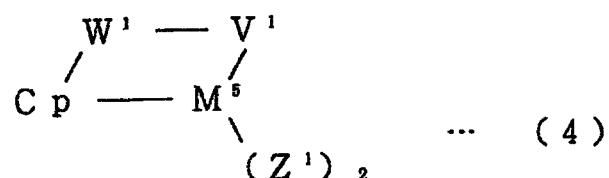


(式中、 M^5 は周期表の4族またはランタニド系列の金属であり、

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Z¹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、比較的嵩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、トリビウムカチオン、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ができる。

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ができる。

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) を含んでいてもよい。

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。

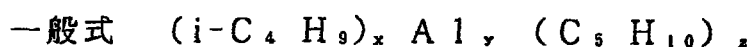


式 (5) 中、 R^6 は炭素原子数 1 ～ 15、好ましくは 1 ～ 4 の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は 1 ～ 3 である。

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（A1／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) ヘキシン-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) ヘキシン-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で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もできる。

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、花弁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（E B R）、エチレン・プロピレン・ブテンラバー（E P B R）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（E P D M）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もよく、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 $[ML_{1+4} (100^\circ C; JIS K 6300)]$ 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、リボンブレンダー、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觀、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を得られる。

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 μm 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 における碁盤目試験の測定方法は以下のとおりである。

碁盤目試験

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 間隔で引いて碁盤目を 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、碁盤目で囲まれた部分の状態を観察し、剝離せず残った碁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 B STM、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、1 4 インチオープンロール(前ロール/後ロール: 5 0
/ 5 0 °C)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): 1 0 0 重量部

FEF-カーボンブラック: 1 6 0 重量部

パラフィンオイル: 9 0 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: 3 5 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1 6 0 °Cに加熱されたプレ
スにより1 0 分間加熱し厚さ2 mm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: 5 0 mm、肉厚: 2 mm)を装
着した5 0 mmφ押出機を用いてダイス温度8 0 °C、シリンダー温度
6 0 °C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Q 1

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、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 °C、シリンダ温度 60 °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 °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 °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 °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 °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 α,β -系共重合体	(a)	(a)	(a)	(f)	(b)	(c)	(d)	(e)	(g)	(h)
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、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 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、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 8	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
不飽和性エポキシ系重合 合体 (重量部)	(a) 70	(a) 50	(a) 30	— 0	(a) 70	(a) 70	(a) 60	(b) 80	— 0	(c) 70
EPON・α-EPON系重合 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)	12 340	11 350	12 330	11 320	12 350	2.7 310	2.6 320	2.6 290	11 300
	EB (%)	72	70	70	70	69	—	—	—	68
	HS (JIS A)	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	塗膜接着強度*1 " (N/cm)	51	40	32	58	66	18	19	19	45
CS (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
密度(kg/cm ³)	—	—	—	—	—	—	520	500	530	—

*1 ○ : 基材破壊 × : 界面剥離

製造例 1 0

〔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 4 6 0 ml、スチレン 4 0 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 3 5 °C に昇温し、メチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、1 0 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. 0 4 5 mM (0. 0 1 mM トルエン溶液) を添加した。エチレン 1 0 0 N リットル/hr を連続的に供給しながら 4 0 °C で 6 0 分間重合した。

重合終了後、イソブチルアルコール 2 5 0 ml、塩酸水 1 0 ml を加えて 8 0 °C で 3 0 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 2 5 0 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 1 3 0 °C で 1 2 時間真空乾燥し、エチレン含量 8 5 モル%、スチレン含量 1 5 モル% のポリマー (E-St (1)) 1 5 g を得た。この E-St (1) の 1 3 5 °C 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 1 1

〔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 4 6 5 ml、スチレン 3 5 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 3 5 °C に昇温し、メチルアルミノオキサン (東ソーアクゾ社製、1 0 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 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℃、2.16 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

E O R

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℃、2.16 kg荷重で測定) ; 1.0 g/10分、密度 ; 0.87 g/cm³

ポリスチレン (P S t)

トーボレックス 525-51TM (三井東圧社製)、メルトフローレート (2 0 0℃、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（スクリー径：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剝離試験を行なった。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	ﾀｲﾌﾟ	PSt
実施例 17	70	25	—	—	—	—	—	5	—
実施例 18	70	—	25	—	—	—	—	5	—
実施例 19	70	—	—	25	—	—	—	5	—
実施例 20	70	15	—	—	—	—	10	5	—
実施例 21	70	—	15	—	—	—	10	—	—
実施例 22	70	—	—	—	15	—	10	—	—
実施例 23	70	—	—	—	10	—	10	5	5
実施例 24	70	—	—	—	—	25	—	—	5
比較例 5	70	—	—	—	—	—	25	5	—
比較例 6	70	—	—	—	—	—	20	5	5

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:85wt%、スチレン含量:15wt%)

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:90wt%、スチレン含量:10wt%)

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:85wt%、スチレン含量:10wt%、1-オクチレン含量:5wt%)

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:88wt%、スチレン含量:12wt%)

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+8} (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	ブチルゴム	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・ブチルゴム 共重合体 (エチレン含量:85wt%、スチレン含量:15wt%)

E-St(2) : エチレン・スチレン・ブチルゴム 共重合体 (エチレン含量:90wt%、スチレン含量:10wt%)

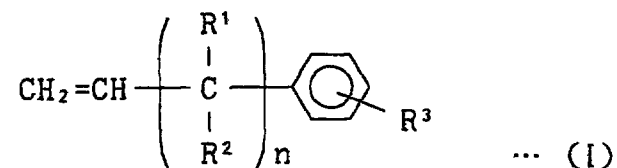


請求の範囲

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、

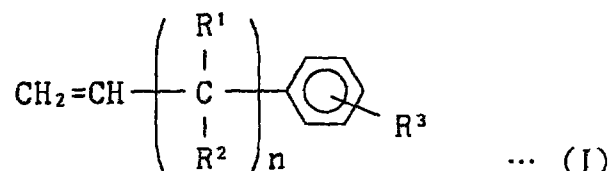
（iii）非共役ポリエンと、必要に応じて

（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てな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



体を含有する請求の範囲第 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。

TITLE

VULCANIZED MOLDED PRODUCT HAVING SURFACE DECORATIVE LAYER,
COATED MOLDED PRODUCT OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION,
AND COATED MOLDED PRODUCT OF ELASTOMER COMPOSITION

5

TECHNICAL FIELD

The present invention relates to vulcanized molded products having surface decorative layer, and more particularly to vulcanized molded products having surface decorative layer, which have excellent adhesion properties between the molded product and the surface decorative layer such as a coating film and show excellent mechanical strength.

The present invention also relates to coated molded products of thermoplastic resin compositions and coated molded products of elastomer compositions, and more particularly to coated molded products of thermoplastic resin compositions and coated molded products of elastomer compositions, which can be favorably used as, for example, automotive interior and exterior trim materials.

BACKGROUND ART

Ethylene/propylene copolymer rubbers (EPR) and ethylene/propylene/diene copolymer rubbers (EPDM) are widely used for automotive parts, electric wire materials, electric and electronic parts, building and civil engineering materials, industrial parts, etc., because they have no unsaturated bond in the molecular main chain and

are superior to general-purpose conjugated diene rubbers in heat resistance, weathering resistance and ozone resistance. In these uses, the surfaces of the molded products of the rubbers are subjected to urethane coating or the molded products are combined with other members such as metals or resins using adhesives, to improve designing effects or surface slip properties. The EPR and EPDM, however, have insufficient affinity for other resins because they have no polar group in the molecule, and therefore, prior to the surface decoration such as coating of the surface of the molded product or adhesion bonding of other members, the molded product of EPR or EPDM needs to be subjected to pretreatment such as surface roughening, surface washing with organic solvent or primer coating to improve affinity of the surface of the molded product for other resins. The pretreatments, however, bring about various problems. For example, the pretreating equipment costs much, the process for producing rubber products become complicated, and the production cost becomes high because the pretreatment needs a considerably long period of time. Further, it is difficult to carry out the surface roughening treatment in case of products of complicated shapes.

To cope with the problems, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 306223/1994 proposes that a tackifier of polar resin type is added to an ethylene/propylene rubber composition as an improver for improving adhesion to a surface decorative layer. However, the addition of the

tackifier to the ethylene/propylene rubber composition causes problems, for example, lowering of strength of the resulting vulcanized rubber.

Accordingly, there has been desired development of
5 rubber molded products which have excellent mechanical strength and show excellent adhesion properties to surface decorative layers even if surface treatment such as surface roughening, surface washing with organic solvent or primer coating is not carried out.

10 In the uses of thermoplastic resins or elastomers for automobiles, molded products thereof are frequently coated to improve surface appearance of the manufactured articles or to improve various properties such as weathering resistance, surface hardness and chemical resistance. Some
15 of the thermoplastic resins and elastomers, however, show poor adhesion to coating films, and therefore they are desired to be improved in the adhesion properties.

The present invention is intended to solve such problems associated with the prior art as described above,
20 and an object of the invention is to provide a vulcanized molded product having a surface decorative layer, which has excellent mechanical strength and shows excellent adhesion properties between the molded product and the surface decorative layer even if surface treatment such as surface
25 roughening, surface washing with organic solvent or primer coating is not carried out.

In general, coatings do not adhere to, particularly, polyolefin resins or polyolefin elastomers when the resins

or the elastomers are used as they are. Therefore, if molded products of the polyolefin resins or the polyolefin elastomers are coated with, for example, urethane resin coatings, the molded products need to be subjected in advance to surface treatment such as electrical treatment, e.g., corona discharge treatment, mechanical surface roughening treatment, flame treatment, oxygen treatment or ozone treatment, to improve affinity of the surfaces of the molded products for other resins. In order to carry out such surface treatments, the surfaces of the molded products are generally subjected in advance to washing with solvents such as alcohols and aromatic hydrocarbons or washing with vapors of solvents such as trichlene, perchloroethylene, pentachloroethylene and toluene. For carrying out the surface treatments, treating apparatuses are necessary, and this is disadvantageous from the viewpoint of equipment cost. Moreover, these treatments take a considerably long period of time.

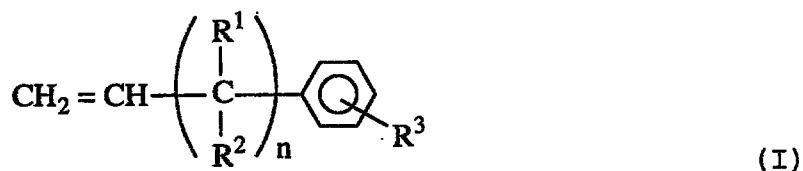
Besides the above coating method after the pretreatment, a method comprising undercoating a molded product with a primer which is adherable to the polyolefin resin and then coating the primer layer with a coating such as an urethane resin coating is also utilized. In this method, however, the coating process needs a long period of time because primer coating and final coating are both necessary, and the cost of the final product becomes high because the coating film has a two-layer structure.

The coated molded product of a thermoplastic resin composition and the coated molded product of an elastomer composition according to the present invention are made under such circumstances as described above, and another
5 object of the invention is to provide a coated molded product of a thermoplastic resin composition and a coated molded product of an elastomer composition, each of which has excellent adhesion properties between the molded product and the coating film. A further object of the
10 invention is to provide a coated molded product of a thermoplastic resin composition and a coated molded product of an elastomer composition, each of which has excellent mechanical strength. A still further object of the invention is to provide a coated molded product of a
15 thermoplastic resin composition and a coated molded product of an elastomer composition, each of which has excellent surface appearance.

DISCLOSURE OF INVENTION

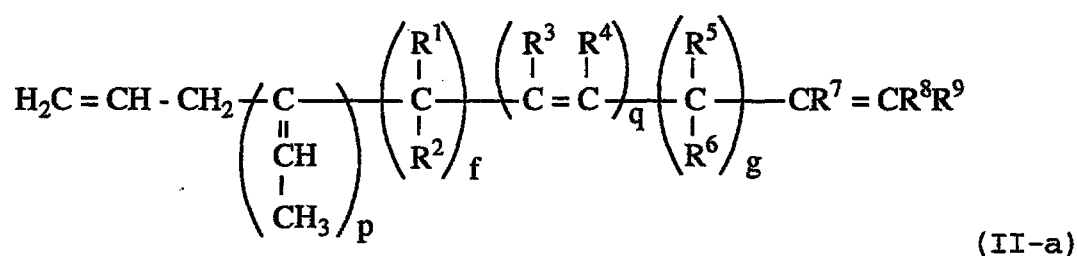
20 One embodiment of the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the present invention comprises a vulcanized product of (A) an unsaturated olefin copolymer and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, said
25 unsaturated olefin copolymer (A) being obtained from:
(i) ethylene,
(ii) an aromatic vinyl compound represented by the following formula (I),

- (iii) a non-conjugated polyene,
and optionally
(iv) an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms;

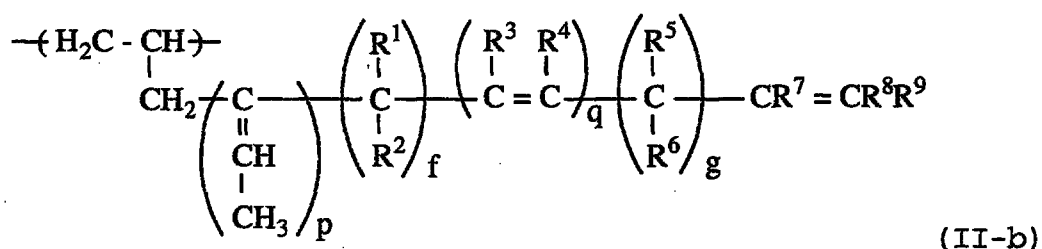


wherein R^1 , R^2 and R^3 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 8 carbon atoms, and n is an integer of 0 to 5. The vulcanized product may be a vulcanized product of an unsaturated olefin copolymer composition comprising the above-mentioned unsaturated olefin copolymer (A) and at least one compounding ingredient selected from (B) a vulcanizing agent, (C) a reinforcing agent and (D) a liquid softening agent.

In the present invention, the non-conjugated polyene (iii) is, for example, at least one non-conjugated triene or tetraene selected from compounds which are represented by the following formula (II-a) and from which constituent units represented by the following formula (II-b) are derived and compounds which are represented by the following formula (III-a) and from which constituent units represented by the following formula (III-b) are derived.

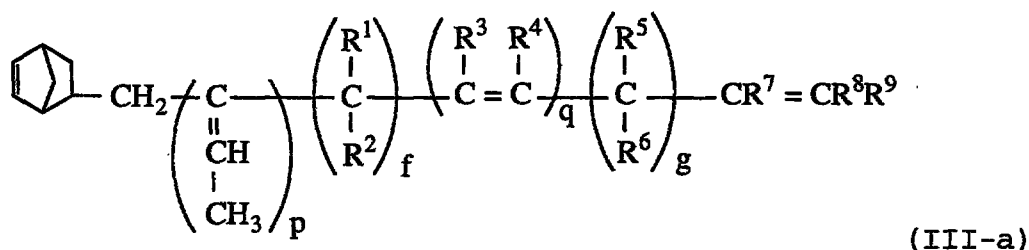


wherein p and q may be the same as or different from each other, and are each 0 or 1, with the proviso that each of p and q is not 0 at the same time; f is an integer of 0 to 5, with the proviso that f is not 0 when p and q are each 1; g is an integer of 1 to 6; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; R⁸ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; and R⁹ is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by -(CH₂)_n-CR¹⁰=CR¹¹R¹² (n is an integer of 1 to 5, R¹⁰ and R¹¹ may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R¹² is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms), with the proviso that when p and q are each 1, R⁹ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms.

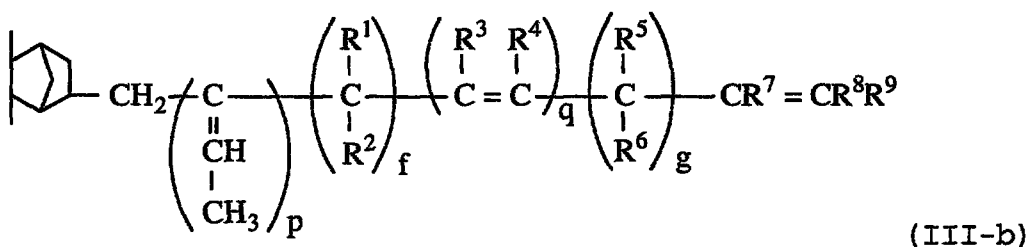


20

wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as in the formula (II-a).

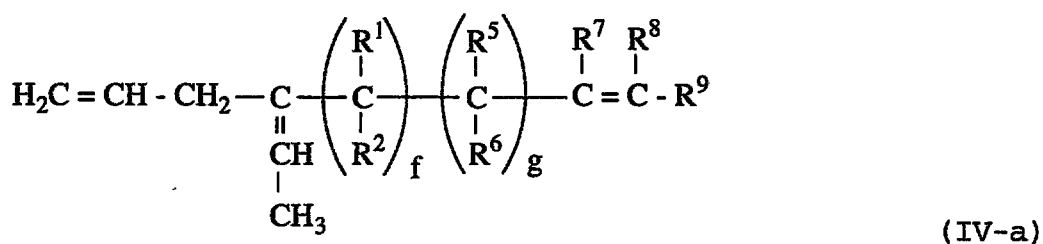


wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as
 5 in the formula (II-a).

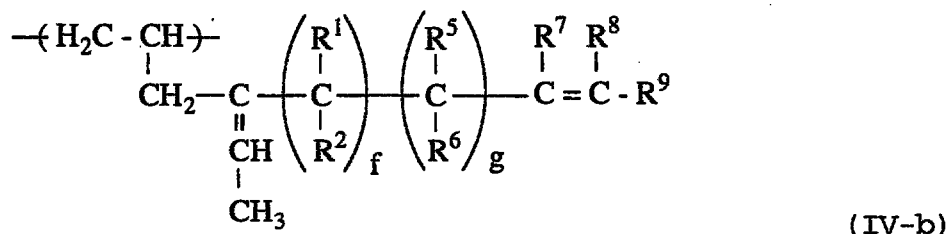


wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as
 10 in the formula (II-a).

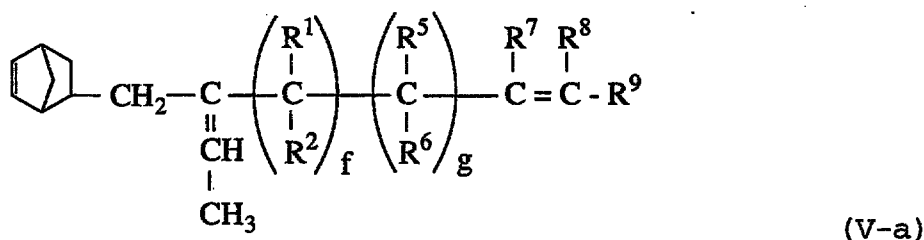
The non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (II-a) is preferably a compound which is represented by the following formula (IV-a) and from which constituent units represented by the following formula (IV-
 15 b) are derived. The non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (III-a) is preferably a compound which is represented by the following formula (V-a) and from which constituent units represented by the following formula (V-b) are derived.



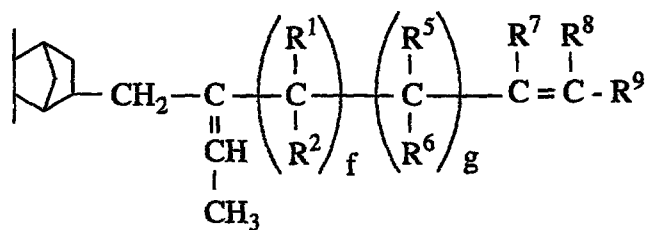
- wherein f is an integer of 0 to 5; g is an integer of 1 to 6; R^1 , R^2 , R^5 , R^6 and R^7 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; R^8 is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; and R^9 is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{10}=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ (n is an integer of 1 to 5, R^{10} and R^{11} may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R^{12} is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms).



- wherein f , g , R^1 , R^2 , and R^5 to R^9 have the same meanings as in the formula (IV-a).



wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).



(V-b)

wherein f, g, R¹, R², and R⁵ to R⁹ have the same meanings as in the formula (IV-a).

In the present invention, the non-conjugated polyene
 10 (iii) is preferably at least one non-conjugated triene or tetraene selected from the compounds which are represented by the formula (II-a) and from which constituent units represented by the formula (II-b) are derived, and is particularly preferably at least one non-conjugated triene
 15 or tetraene selected from the compounds which are represented by the formula (IV-a) and from which constituent units represented by the formula (IV-b) are derived.

In the unsaturated olefin copolymer, it is preferable
 20 that the molar ratio of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) is in the range of 100/0 (ethylene/ α -olefin) to 40/60 and that the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene (i)
 25 and constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20

carbon atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of 99.5/0.5 (ethylene+ α -olefin/aromatic vinyl compound) to 60/40.

5 The unsaturated olefin copolymer (A) preferably has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.8 to 5.0 dl/g.

Further, the unsaturated olefin copolymer preferably has an iodine value of 1 to 50.

10 In the present invention, the decorative layer is, for example, a coating film formed from a coating selected from an acrylic resin coating, an epoxy resin coating, a polyester resin coating, an urethane resin coating and an alkyd resin coating.

15 The vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention has excellent mechanical strength and shows excellent adhesion properties between the molded product and the surface decorative layer even if surface treatment such as surface roughening, surface washing with organic solvent or primer coating is
20 not carried out.

Another embodiment of the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the present invention comprises a vulcanized product of an olefin elastomer composition and a decorative layer provided on a
25 surface of the vulcanized product, said olefin elastomer composition comprising (A) an unsaturated olefin copolymer and (E) an ethylene/ α -olefin copolymer rubber, said unsaturated olefin copolymer (A) being obtained from:

(i) ethylene,
(ii) an aromatic vinyl compound represented by the
above formula (I),

(iii) a non-conjugated polyene,
5 and optionally
(iv) an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms;

the weight ratio of said unsaturated olefin copolymer
(A) to said ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) being in
the range of 1/99 ((A)/(E)) to 99/1.

10 In the present invention, the olefin elastomer
composition may further comprise at least one compounding
ingredient selected from (B) a vulcanizing agent, (C) a
reinforcing agent and (D) a liquid softening agent, in
addition to the unsaturated olefin copolymer (A) and the
15 ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

In the present invention, the non-conjugated polyene
(iii) is, for example, at least one non-conjugated triene
or tetraene selected from compounds which are represented
by the above formula (II-a) and from which constituent
20 units represented by the above formula (II-b) are derived
and compounds which are represented by the above formula
(III-a) and from which constituent units represented by the
above formula (III-b) are derived.

The non-conjugated triene or tetraene represented by
25 the formula (II-a) is preferably a compound which is
represented by the above formula (IV-a) and from which
constituent units represented by the above formula (IV-b)
are derived. The non-conjugated triene or tetraene

represented by the formula (III-a) is preferably a compound which is represented by the above formula (V-a) and from which constituent units represented by the above formula (V-b) are derived.

5 In the present invention, the non-conjugated polyene (iii) is preferably at least one non-conjugated triene or tetraene selected from the compounds which are represented by the formula (II-a) and from which constituent units represented by the formula (II-b) are derived, and is
10 particularly preferably at least one non-conjugated triene or tetraene selected from the compounds which are represented by the formula (IV-a) and from which constituent units represented by the formula (IV-b) are derived.

15 In the unsaturated olefin copolymer, it is preferable that the molar ratio of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) is in the range of 100/0 (ethylene/ α -olefin) to 40/60 and that the molar ratio of
20 the total of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of 99.5/0.5 (ethylene+ α -olefin/aromatic vinyl compound) to 60/40.

25 The unsaturated olefin copolymer (A) preferably has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.8 to 5.0 dl/g.

Further, the unsaturated olefin copolymer (A) preferably has an iodine value of 1 to 50.

In the present invention, the decorative layer is, for example, a coating film formed from a coating selected from
5 an acrylic resin coating, an epoxy resin coating, a polyester resin coating, an urethane resin coating and an alkyd resin coating.

The vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention has excellent
10 mechanical strength and shows excellent adhesion properties between the molded product and the surface decorative layer even if surface treatment such as surface roughening, surface washing with organic solvent or primer coating is not carried out.

15 The coated molded product of a thermoplastic resin composition according to the present invention comprises a molded product of a thermoplastic resin composition and a coating film formed on the molded product, said thermoplastic resin composition comprising an
20 ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and another thermoplastic resin.

In the present invention, the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer preferably has an aromatic vinyl compound content of 1 to 50 % by mol. In the
25 ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, a small amount of an α -olefin may be further copolymerized.

In the present invention, the thermoplastic resin is preferably a polyolefin resin, more preferably a

polypropylene resin which contains propylene as its main component.

The thermoplastic resin composition for use in the invention preferably comprises the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, a polypropylene resin, an
5 ethylene/ α -olefin copolymer rubber and talc.

In the present invention, the thermoplastic resin composition may further comprise a polymer which contains styrene as its main component.

10 The coating film is a coating film formed from, for example, an urethane resin coating.

The coated molded product of an elastomer composition according to the present invention comprises a molded product of an elastomer composition and a coating film
15 formed on the molded product, said elastomer composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and an elastomer.

In the present invention, the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer preferably has an aromatic vinyl
20 compound content of 1 to 50 % by mol. In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, a small amount of an α -olefin may be further copolymerized.

In the present invention, the elastomer is preferably a polyolefin elastomer.

25 The elastomer composition for use in the invention preferably comprises the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, an ethylene/ α -olefin copolymer rubber and a polypropylene resin.

The elastomer composition may be a partially crosslinked elastomer composition.

In the present invention, the elastomer composition may further comprise a polymer which contains styrene as
5 its main component.

The coating film is a coating film formed from, for example, an urethane resin coating.

The coated molded product of a thermoplastic resin composition and the coated molded product of an elastomer
10 composition according to the invention have excellent adhesion properties between the molded product and the coating film and show excellent mechanical strength.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

15 The vulcanized molded product having a surface decorative layer, the coated molded product of a thermoplastic resin composition and the coated molded product of an elastomer composition according to the invention are described in detail hereinafter.

20 One embodiment of the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention is a molded product comprising a vulcanized product of (A) a specific unsaturated olefin copolymer and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, or a
25 molded product comprising a vulcanized product of an unsaturated olefin copolymer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, said unsaturated olefin copolymer composition comprising (A) a

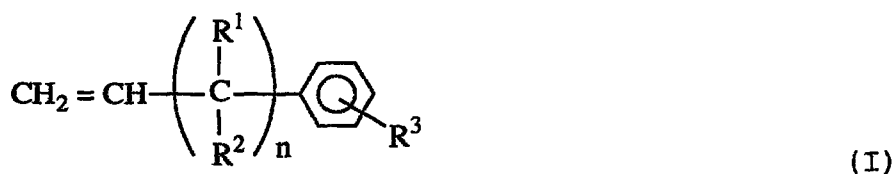
specific unsaturated olefin copolymer and at least one compounding ingredient selected from (B) a vulcanizing agent, (C) a reinforcing agent and (D) a liquid softening agent.

- 5 First, the components used for forming the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention are described.

(A) Unsaturated olefin copolymer

- The unsaturated olefin copolymer (A) is a random
 10 copolymer of (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound represented by the following formula (I) and (iii) a non-conjugated polyene, or a random copolymer of (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound represented by the following formula (I), (iii) a non-conjugated polyene and
 15 (iv) an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms.

The aromatic vinyl compound (ii) used herein is a compound represented by the following formula (I):



20

wherein R^1 , R^2 and R^3 may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 8 carbon atoms, preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and

- 25 n is an integer of 0 to 5, preferably 0 or an integer of 1 to 3.

Examples of the aromatic vinyl compounds include styrene; mono- or polyalkylstyrenes, such as methylstyrene, dimethylstyrene and ethylstyrene; functional group-containing styrene derivatives, such as methoxystyrene, ethoxystyrene, vinylbenzoic acid, methyl vinylbenzoate, vinylbenzyl acetate, hydroxystyrene, chlorostyrene and divinylbenzene; and phenyl-substituted alkenes, such as allylbenzene, 4-phenyl-1-butene, 3-phenyl-1-butene, 4-(4-methylphenyl)-1-butene, 4-(3-methylphenyl)-1-butene, 4-(2-methylphenyl)-1-butene, 4-(4-ethylphenyl)-1-butene, 4-(4-butylphenyl)-1-butene, 5-phenyl-1-pentene, 4-phenyl-1-pentene, 3-phenyl-1-pentene, 5-(4-methylphenyl)-1-pentene, 4-(2-methylphenyl)-1-pentene, 3-(4-methylphenyl)-1-pentene, 6-phenyl-1-hexene, 5-phenyl-1-hexene, 4-phenyl-1-hexene, 3-phenyl-1-hexene, 6-(4-methylphenyl)-1-hexene, 5-(2-methylphenyl)-1-hexene, 4-(4-methylphenyl)-1-hexene, 3-(2-methylphenyl)-1-hexene, 7-phenyl-1-heptene, 6-phenyl-1-heptene, 5-phenyl-1-heptene, 4-phenyl-1-heptene, 8-phenyl-1-octene, 7-phenyl-1-octene, 6-phenyl-1-octene, 5-phenyl-1-octene, 4-phenyl-1-octene, 3-phenyl-1-octene and 10-phenyl-1-decene.

Of the aromatic vinyl compounds, preferably used are styrene, allylbenzene and 4-phenyl-1-butene, and particularly preferably used is styrene. The aromatic vinyl compounds can be used singly or in combination of two or more kinds

Examples of the non-conjugated polyenes (iii) include diene compounds, such as dicyclopentadiene, 1,4-hexadiene,

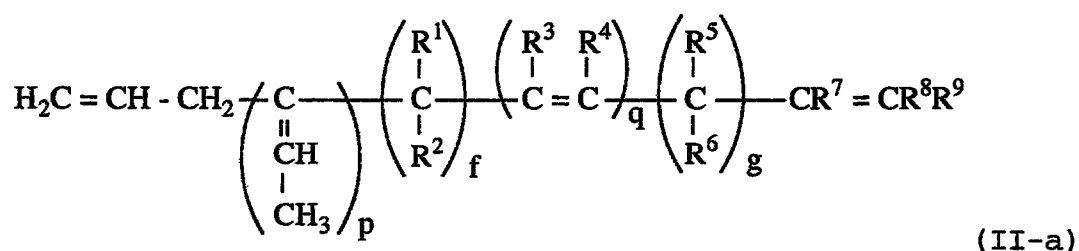
cyclooctadiene, methylene norbornene, ethylidene norbornene, vinyl norbornene and 7-methyl-1,6-octadiene; non-conjugated trienes or tetraenes having one vinyl group in one molecule; and non-conjugated trienes or tetraenes having one 5-norbornene-2-yl group in one molecule. In general, the total number of carbon atoms per molecule (or average number of carbon atoms when two or more non-conjugated trienes or tetraenes are contained) of the non-conjugated trienes or tetraenes is not specifically limited, but it is preferably 9 to 30, more preferably 10 to 25, particularly preferably 10 to 22. The non-conjugated triene or tetraene having the carbon atom number of this range is advantageous because handling thereof such as purification is easily made. The term "triene" used herein means a hydrocarbon compound having three carbon-to-carbon double bonds ($C=C$) in one molecule, and the term "tetraene" used herein means a hydrocarbon compound having four carbon-to-carbon double bonds ($C=C$) in one molecule. The carbon-to-carbon double bond includes a carbon-to-carbon double bond of the vinyl group and a carbon-to-carbon double bond of the 5-norbornene-2-yl group.

The non-conjugated triene or tetraene contains three (in case of triene) or four (in case of tetraene) carbon-to-carbon double bonds ($C=C$) including that of the vinyl group or that of the 5-norbornene-2-yl group, and there is no specific limitation on the total number of hydrogen atoms directly bonded to the carbon atoms adjacent to all the carbon-to-carbon double bonds contained in one molecule

of the non-conjugated triene or tetraene, but the total number thereof is preferably 9 to 33, more preferably 12 to 33, particularly preferably 14 to 33. The non-conjugated triene or tetraene having the total number of hydrogen atoms in this range is preferable because a copolymer having a high crosslinking reaction rate can be obtained. When a mixture of two or more kinds of the non-conjugated trienes or tetraenes is used, the number of hydrogen atoms means an average of the numbers of hydrogen atoms.

Of the non-conjugated trienes or tetraenes, preferably used in the invention are non-conjugated trienes or tetraenes whose vinyl group or 5-norbornene-2-yl group is bonded to the methylene group (-CH₂-).

Of such non-conjugated trienes or tetraenes, compounds represented by the following formula (II-a) or (III-a) are preferable.



In the above formula, p and q may be the same as or different from each other, and are each 0 or 1, with the proviso that each of p and q is not 0 at the same time.

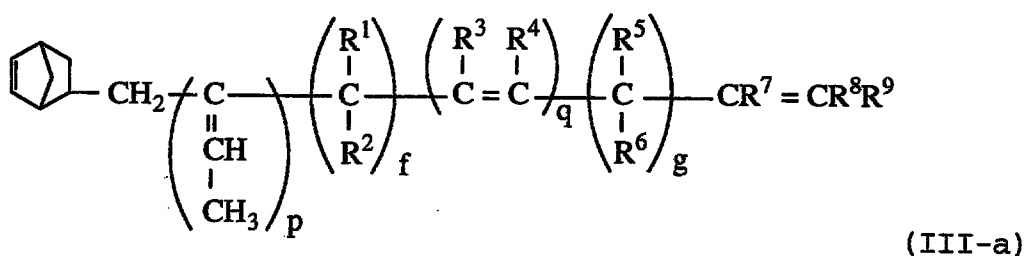
f is an integer of 0 to 5, preferably 0 or an integer of 1 or 2, with the proviso that f is not 0 when p and q are each 1.

g is an integer of 1 to 6, preferably an integer of 1 to 3.

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same as or different from each other, and they are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, preferably they are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and more preferably R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are each a hydrogen atom and R⁷ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

R⁸ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, more preferably an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

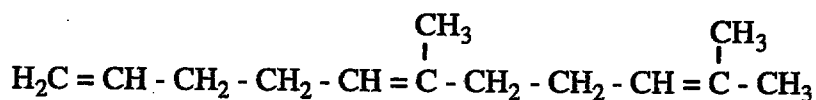
R⁹ is a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms or a group represented by $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ (n is an integer of 1 to 5, R¹⁰ and R¹¹ may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and R¹² is an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms), preferably a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms or a group represented by $-(CH_2)_n-CR^{10}=CR^{11}R^{12}$ (n is an integer of 1 to 3, R¹⁰ and R¹¹ may be the same as or different from each other and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and R¹² is an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms), with the proviso that when p and q are each 1, R⁹ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms.



wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as in the above formula (II-a).

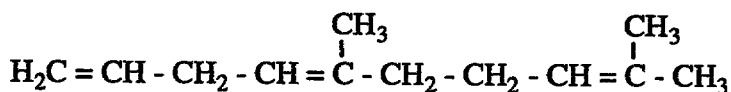
5 When the non-conjugated polyene (iii) is the non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (II-a) or (III-a), the vulcanization rate is high and the resulting vulcanized product has excellent strength properties.

10 Examples of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (II-a) are given below.

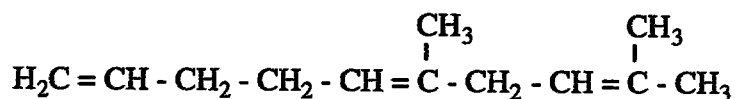


6,10-dimethyl-1,5,9-undecatriene (DMUT)

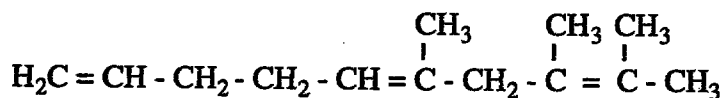
15



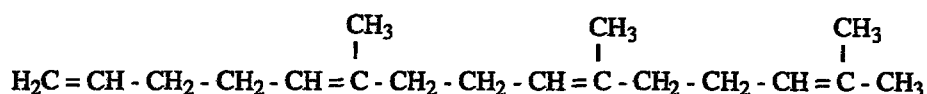
5,9-dimethyl-1,4,8-decatriene (DMDT)



20 6,9-dimethyl-1,5,8-decatriene

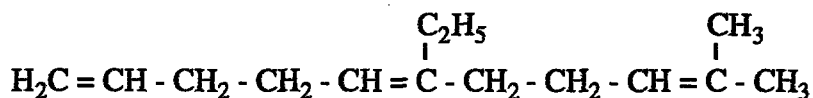


6,8,9-trimethyl-1,5,8-decatriene

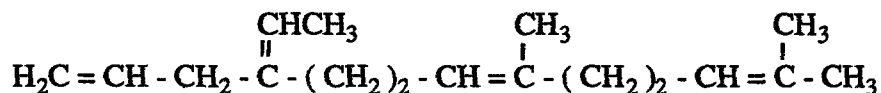


6,10,14-trimethyl-1,5,9,13-pentadecatetraene

5



6-ethyl-10-methyl-1,5,9-undecatriene



10 4-ethylidene-8,12-dimethyl-1,7,11-tridecatriene (EDT)

Examples of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (III-a) include compounds wherein the vinyl group is replaced with a 5-norbornene-2-yl group in the compounds exemplified as the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (II-a).

15

Of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (II-a), preferable are non-conjugated trienes or tetraenes represented by the following formula (IV-a). The non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (IV-a) correspond to the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (II-a) wherein p is 1 and q is 0.

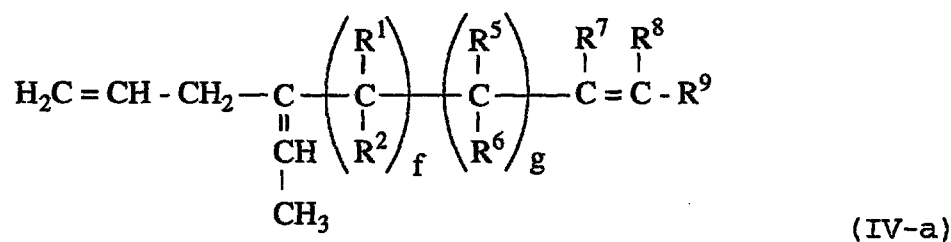
20

Of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (III-a), preferable are non-conjugated trienes or tetraenes represented by the following formula

25

(V-a). The non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (V-a) correspond to the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (III-a) wherein p is 1 and q is 0.

5



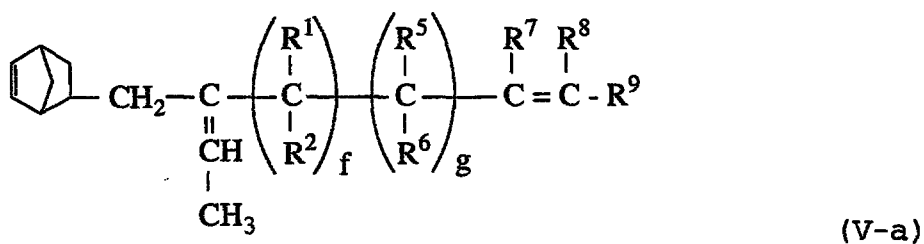
In the above formula, f is an integer of 0 to 5, preferably 0 or an integer of 1 or 2.

10 g is an integer of 1 to 6, preferably an integer of 1 to 3.

R¹, R², R⁵, R⁶ and R⁷ may be the same or different, and they are each the same as in the formula (II-a), preferably they are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, and more preferably R¹, R², R⁵ and R⁶ are each a hydrogen atom and R⁷ is a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

R⁸ is the same as in the formula (II-a), preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms, more preferably an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

R⁹ is the same as in the formula (II-a), preferably a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 3 carbon atoms.

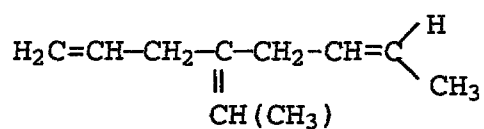


In the above formula, f , g , R^1 , R^2 , and R^5 to R^9 have the same meanings as in the formula (IV-a).

5 When the non-conjugated polyene (iii) is the non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (IV-a) or (V-a), the vulcanization rate is high and the resulting vulcanized product has excellent strength properties.

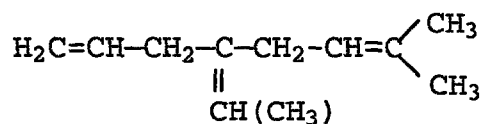
10 Examples of the non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (IV-a) are given below.

(1)



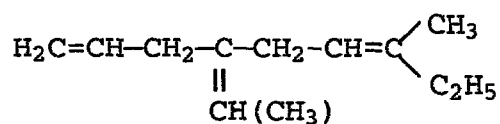
15 4-ethylidene-1,6-octadiene

(2)



7-methyl-4-ethylidene-1,6-octadiene

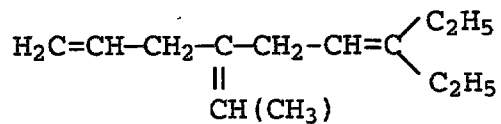
(3)



20

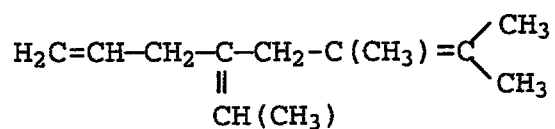
7-methyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene

(4)



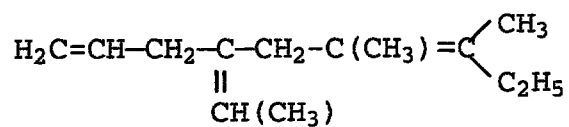
7-ethyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene

5 (5)



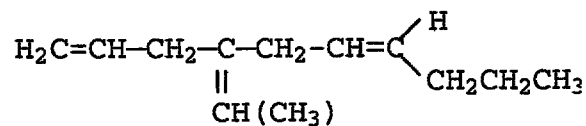
6,7-dimethyl-4-ethylidene-1,6-octadiene

(6)



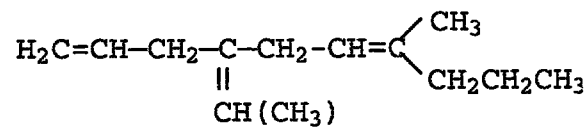
10 6,7-dimethyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene

(7)



4-ethylidene-1,6-decadiene

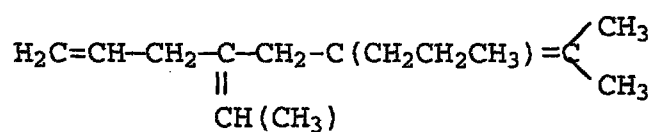
(8)



15

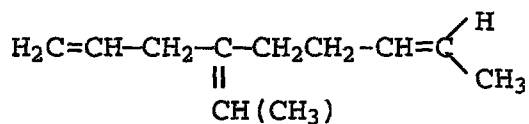
7-methyl-4-ethylidene-1,6-decadiene

(9)



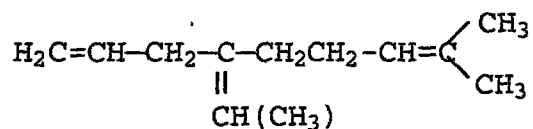
7-methyl-6-propyl-4-ethylidene-1,6-octadiene

(10)



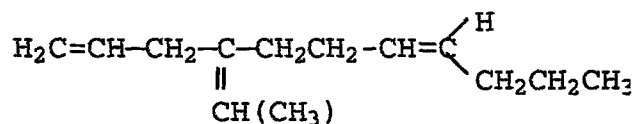
5 4-ethylidene-1,7-nonadiene

(11)



8-methyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene (EMN)

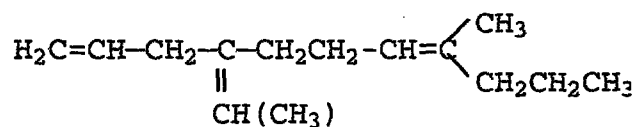
(12)



10

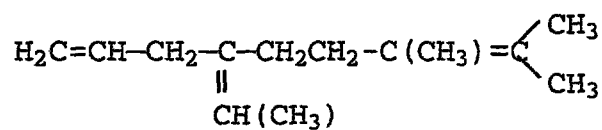
4-ethylidene-1,7-undecadiene

(13)



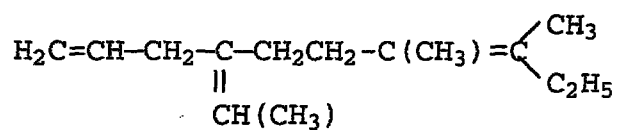
8-methyl-4-ethylidene-1,7-undecadiene

15 (14)



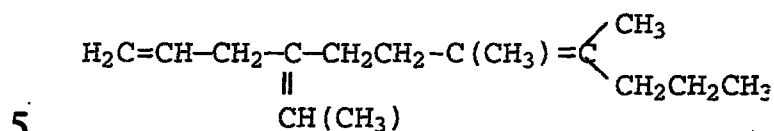
7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene

(15)



7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-decadiene

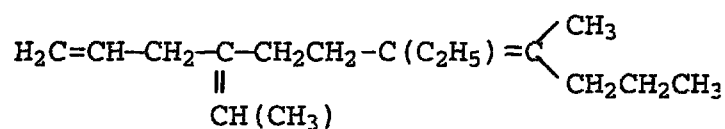
(16)



5

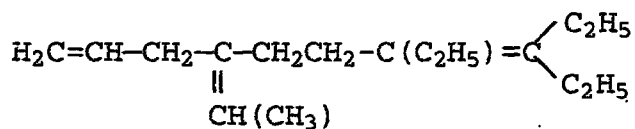
7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-undecadiene,

(17)



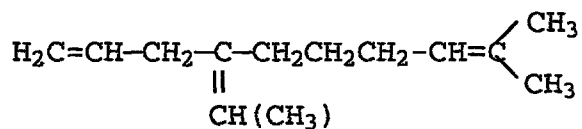
8-methyl-7-ethyl-4-ethylidene-1,7-undecadiene

10 (18)



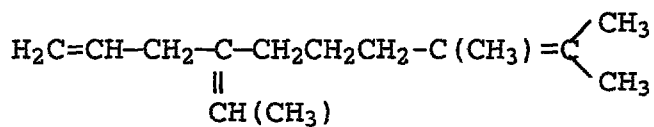
7,8-dimethyl-4-ethylidene-1,7-decadiene

(19)



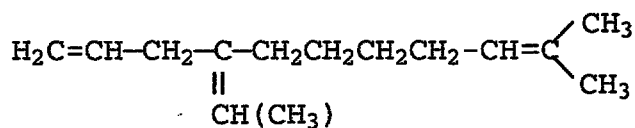
15 9-methyl-4-ethylidene-1,8-decadiene

(20)



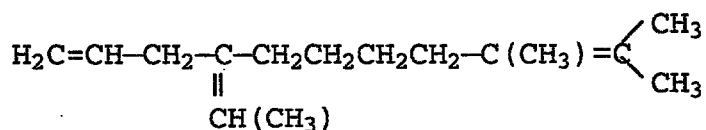
8,9-dimethyl-4-ethylidene-1,8-decadiene

(21)



10-methyl-4-ethylidene-1,9-undecadiene,

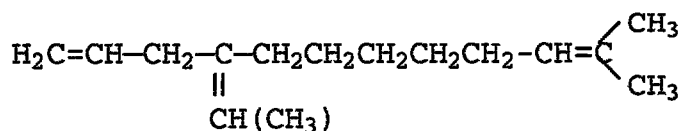
(22)



5

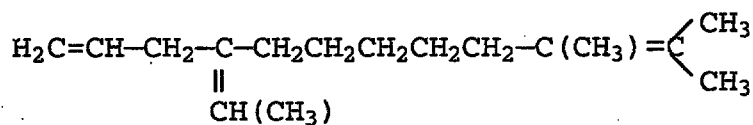
9,10-dimethyl-4-ethylidene-1,9-undecadiene

(23)



11-methyl-4-ethylidene-1,10-dodecadiene

10 (24)



10,11-dimethyl-4-ethylidene-1,10-dodecadiene

Examples of the non-conjugated trienes or tetraenes
 15 represented by the formula (V-a) include compounds wherein
 the vinyl group is replaced with a 5-norbornene-2-yl group
 in the compounds exemplified as the non-conjugated trienes
 or tetraenes represented by the formula (IV-a).

In the present invention, the non-conjugated polyene
 20 (iii) is more preferably a compound represented by the

formula (II-a), particularly preferably a compound represented by the formula (IV-a).

When the non-conjugated polyene (iii) is the non-conjugated triene or tetraene represented by the formula
5 (II-a), the vulcanization rate is high and the resulting vulcanized product has excellent strength properties.

When the non-conjugated polyene (iii) is the non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (IV-a), the resulting vulcanized product has excellent low-
10 temperature resistance, low-temperature properties and strength.

Each of the non-conjugated trienes or tetraenes mentioned above may be either a mixture of a trans form and a cis form, a trans form only or a cis form only.

15 The non-conjugated polyenes (iii) mentioned above can be used singly or in combination of two or more kinds.

The non-conjugated trienes or tetraenes represented by the formula (II-a) or (III-a) can be prepared in accordance with conventionally known processes such as those described
20 in, for example, EP 0691354A1 and WO 96/20150.

Examples of the α -olefins of 3 to 20 carbon atoms (iv) include propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-
25 dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene and 1-eicosene. Of these, preferable are α -olefins of 4 or more carbon atoms, and particularly

preferable are 1-butene, 1-hexene, 1-octene and 1-decene. These α -olefins can be used singly or in combination of two or more kinds.

The unsaturated olefin copolymer (A) is a copolymer wherein the constituent units derived from ethylene (i), the constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) and the constituent units derived from the non-conjugated polyene (iii) are arranged at random, a branched structure derived from the non-conjugated polyene (iii) is present, and the main chain has a substantially linear structure; or a copolymer wherein the constituent units derived from ethylene (i), the constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii), the constituent units derived from the non-conjugated polyene (iii) and the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) are arranged at random, a branched structure derived from the non-conjugated polyene (iii) is present, and the main chain has a substantially linear structure. The substantially linear and substantially gel-free structure of the copolymer can be confirmed by the fact that the copolymer is dissolved in an organic solvent and substantially contains no insoluble component. For example, it can be confirmed by the fact the copolymer is completely dissolved in decalin at 135 °C in the measurement of the intrinsic viscosity $[\eta]$.

In the unsaturated olefin copolymer (A), it is desired that the molar ratio of the constituent units derived from

ethylene (i) to the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) is in the range of 100/0 (ethylene/ α -olefin) to 40/60, preferably 95/5 to 55/45, more preferably 90/10 to 60/40, still more preferably 80/20 to 60/40, and that the molar ratio of the total of the constituent units derived from ethylene (i) and the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) to the constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of 99.5/0.5 (ethylene+ α -olefin/aromatic vinyl compound) to 60/40, preferably 99/1 to 70/30, more preferably 98/2 to 80/20.

When the molar ratio of the constituent units derived from ethylene (i) to the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) is in the range of 95/5 (ethylene/ α -olefin) to 55/45, the resulting vulcanized product has excellent mechanical properties. When the proportion of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the above range, the resulting vulcanized product has excellent coating properties (adhesion to coating film), mechanical properties and low-temperature properties.

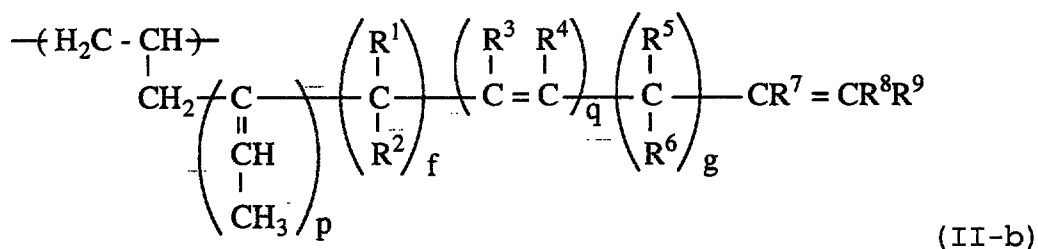
In the unsaturated olefin copolymer (A), the constituent units derived from the non-conjugated polyene (iii) are desirably contained in amounts of usually 0.01 to 30 % by mol, preferably 0.05 to 25 % by mol, more preferably 0.1 to 20 % by mol.

The unsaturated olefin copolymer (A) desirably has an iodine value of usually 5 to 35, preferably 10 to 30, more preferably 10 to 25. When the iodine value of the unsaturated olefin copolymer (A) is in this range, the vulcanization rate is high and the resulting vulcanized product has excellent coating properties, adhesion properties to coating film, mechanical properties and low-temperature properties.

The unsaturated olefin copolymer (A) desirably has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of usually 0.1 to 6.0 dl/g, preferably 0.8 to 5.0 dl/g, more preferably 1.5 to 4.0 dl/g. When the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the unsaturated olefin copolymer (A) is in this range, the copolymer has excellent compatibility with the compounding ingredients.

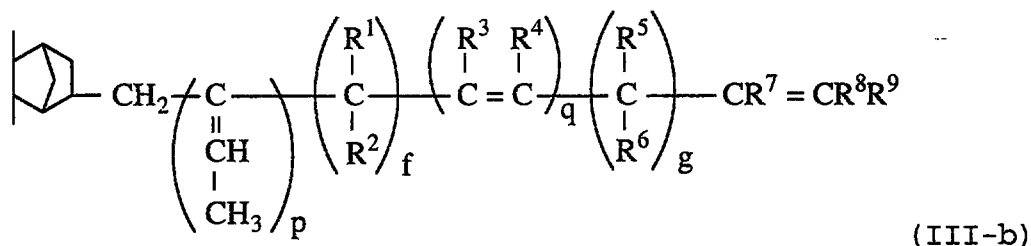
In the present invention, it is preferable that the unsaturated olefin copolymer (A) satisfies at least one of the conditions of the molar ratio between the constituent units, the intrinsic viscosity $[\eta]$ and the iodine value mentioned above; it is more preferable that the copolymer (A) satisfies two or more of the above conditions; and it is particularly preferable that the copolymer (A) satisfies all of the above conditions.

When the non-conjugated polyene (iii) in the unsaturated olefin copolymer (A) is the non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (II-a), the constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene are represented by the following formula (II-b):



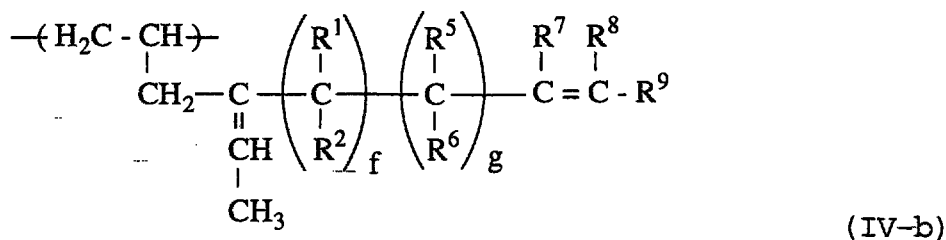
wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as
 5 in the formula (II-a).

When the non-conjugated polyene (iii) in the
 unsaturated olefin copolymer (A) is the non-conjugated
 triene or tetraene represented by the formula (III-a), the
 constituent units derived from the non-conjugated triene or
 10 tetraene are represented by the following formula (III-b):



wherein p, q, f, g, and R¹ to R⁹ have the same meanings as
 15 in the formula (II-a).

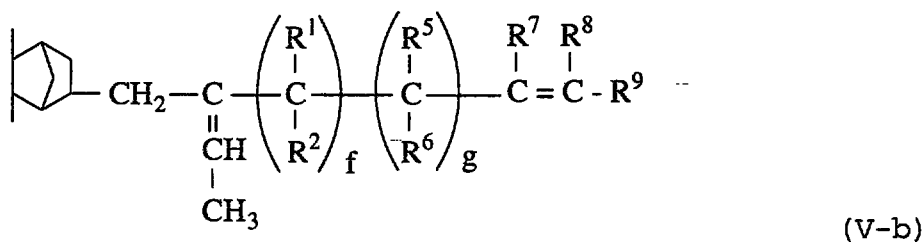
When the non-conjugated polyene (iii) in the
 unsaturated olefin copolymer (A) is the non-conjugated
 triene or tetraene represented by the formula (IV-a), the
 constituent units derived from the non-conjugated triene or
 20 tetraene are represented by the following formula (IV-b):



wherein f , g , R^1 , R^2 , and R^5 to R^9 have the same meanings as in the formula (IV-a).

- 5 When the non-conjugated polyene (iii) in the unsaturated olefin copolymer (A) is the non-conjugated triene or tetraene represented by the formula (V-a), the constituent units derived from the non-conjugated triene or tetraene are represented by the following formula (V-b):

10



wherein f , g , R^1 , R^2 , and R^5 to R^9 have the same meanings as in the formula (IV-a).

- 15 Each of the above-mentioned structures of the constituent units derived from the non-conjugated polyene (iii) in the unsaturated olefin copolymer (A) can be confirmed by measuring a ^{13}C -NMR spectrum of the copolymer.

Preparation of unsaturated olefin copolymer (A)

- 20 The unsaturated olefin copolymer (A) can be obtained by copolymerizing ethylene (i), the aromatic vinyl compound (ii), the non-conjugated polyene (iii), and optionally, the

α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) in the presence of an olefin polymerization catalyst.

The olefin polymerization catalyst employable herein is, for example, a catalyst comprising (a) a compound of a transition metal such as vanadium, zirconium or titanium, and (b) an organoaluminum compound (organoaluminum oxy-compound) and/or an ionizing ionic compound. Examples of such olefin polymerization catalysts include (1) a titanium catalyst comprising a solid titanium catalyst component and an organoaluminum compound, (2) a vanadium catalyst comprising a soluble vanadium compound and an organoaluminum compound, and (3) a metallocene catalyst comprising a metallocene compound of a transition metal selected from Group 4 of the periodic table and an organoaluminum oxy-compound and/or an ionizing ionic compound. Of these, the metallocene catalyst is preferable.

The metallocene compound of a transition metal selected from Group 4 of the periodic table, for forming the metallocene catalyst, is specifically represented by the following formula (VI):



wherein M^1 is a transition metal selected from Group 4 of the periodic table, specifically zirconium, titanium or hafnium, and x is a valence of the transition metal M^1 and is a number of ligands L^1 coordinated to the transition metal.

L^1 is a ligand coordinated to the transition metal.
 At least one of the ligands L^1 is a ligand having
 cyclopentadienyl skeleton, such as a cyclopentadienyl
 group, an indenyl group, a 4,5,6,7-tetrahydroindenyl group
 5 or a fluorenyl group. The ligand having cyclopentadienyl
 skeleton may have a substituent such as an alkyl group, a
 cycloalkyl group, a trialkylsilyl group or a halogen atom.

When the metallocene compound contains two or more
 groups having cyclopentadienyl skeleton as the ligands L^1 ,
 10 two of the groups having cyclopentadienyl skeleton may be
 linked through a linking group such as an alkylene group, a
 substituted alkylene group, a silylene group or a
 substituted silylene group to form a metallocene compound
 of bridge type.

15 Examples of the ligands L^1 other than the ligands
 having cyclopentadienyl skeleton include a hydrocarbon
 group of 1 to 12 carbon atoms, an alkoxy group, an aryloxy
 group, a sulfonic acid-containing group ($-SO_3R^a$ wherein R^a
 is an alkyl group, an alkyl group substituted with a
 20 halogen atom, an aryl group, an aryl group substituted with
 a halogen atom, or an aryl group substituted with an alkyl
 group), a halogen atom and a hydrogen atom.

Listed below are examples of the metallocene compounds
 having zirconium as M^1 and containing two ligands having
 25 cyclopentadienyl skeleton.

Bis(cyclopentadienyl)zirconium monochloride
 monohydride,

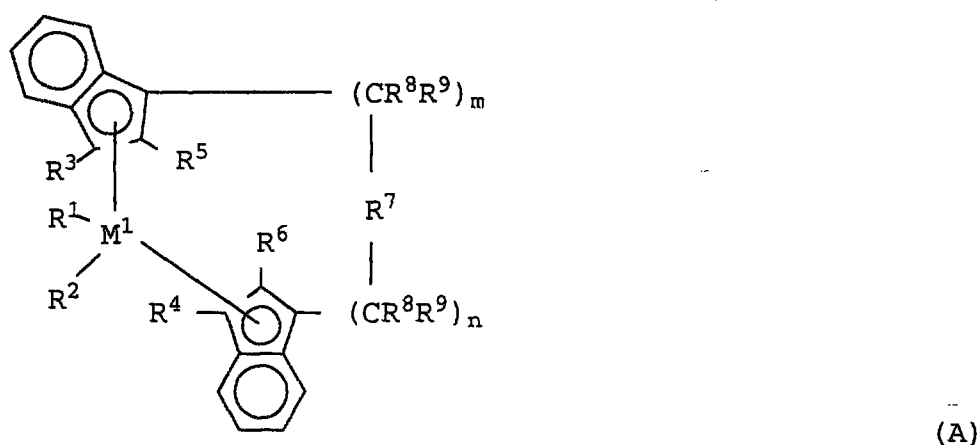
Bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,

- Bis(1-methyl-3-butylcyclopentadienyl)zirconium-
bis(trifluoromethanesulfonato),
- Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
- Ethylene-bis(indenyl)dimethyl zirconium,
- 5 Ethylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,
- Isopropylidene(cyclopentadienylfluorenyl)zirconium
dichloride,
- Diphenylsilylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,
- Methylphenylsilylene-bis(indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride, -
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(4,7-dimethyl-1-
15 indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,7-trimethyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,6-trimethyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(4-phenyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-
25 indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-
indenyl)zirconium dichloride, and

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(1-anthryl)-1-indenyl)zirconium dichloride.

Also usable are metallocene compounds wherein the zirconium metal is replaced with a titanium metal or a hafnium metal in the above-exemplified compounds.

Further, a bridge type metallocene compound represented by the following formula (A):



10

is also employable.

In the above formula (A), M^1 is a metal of Group 4 of the periodic table, specifically, for example, titanium, zirconium or hafnium.

15

R^1 and R^2 may be the same or different, and are each hydrogen, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, an alkoxy group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, an aryloxy group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, an alkenyl group of 2 to 10, preferably 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group of 7 to 40, preferably 7 to 10 carbon atoms, an alkylaryl group of 7 to

20

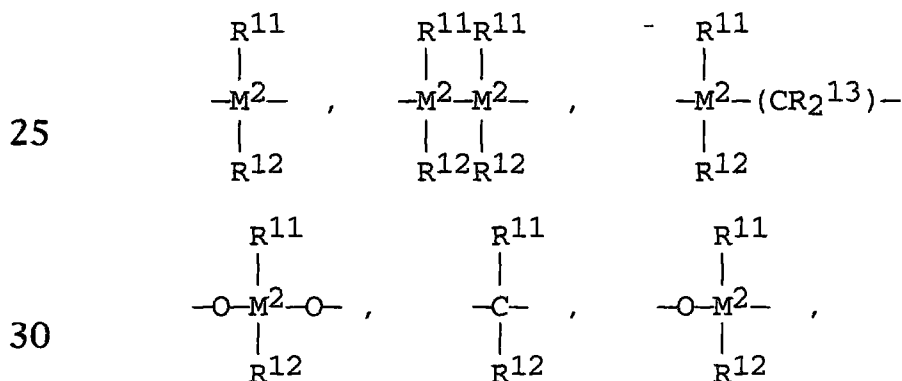
40, preferably 7 to 12 carbon atoms, an arylalkenyl group of 8 to 40, preferably 8 to 12 carbon atoms, or a halogen atom, preferably chlorine.

R^3 and R^4 may be the same or different, and are each
 5 hydrogen, a halogen atom, preferably fluorine, chlorine or bromine, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms which may be halogenated, an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, or a group of $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSiR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ or $-PR^{10}_2$, where R^{10} is a halogen
 10 atom, preferably chlorine, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 3 carbon atoms, or an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms.

R^3 and R^4 are each particularly preferably hydrogen.

R^5 and R^6 may be the same or different, preferably the
 15 same, and have the same meanings as described for R^3 and R^4 with the proviso that each of R^5 and R^6 is not hydrogen. R^5 and R^6 are each preferably an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms which may be halogenated, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl or trifluoromethyl,
 20 preferably methyl.

R^7 is



- $=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ or $=P(O)R^{11}$, where R^{11} , R^{12} and R^{13} may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, an alkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms, more
- 5 preferably methyl, a fluoroalkyl group of 1 to 10 carbon atoms, preferably CF_3 , an aryl group of 6 to 10, preferably 6 to 8 carbon atoms, a fluoroaryl group of 6 to 10 carbon atoms, preferably pentafluorophenyl, an alkoxy group of 1 to 10, preferably 1 to 4 carbon atoms, particularly
- 10 preferably methoxy, an alkenyl group of 2 to 10, preferably 2 to 4 carbon atoms, an arylalkyl group of 7 to 40, preferably 7 to 10 carbon atoms, an arylalkenyl group of 8 to 40, preferably 8 to 12 carbon atoms, or an alkylaryl group of 7 to 40, preferably 7 to 12 carbon atoms, or R^{11}
- 15 and R^{12} , or R^{11} and R^{13} may form together with the carbon atoms to which they are bonded a ring.

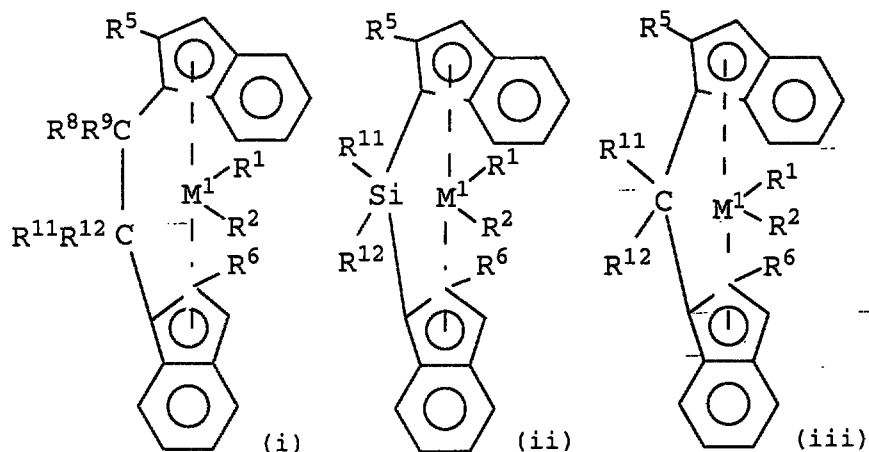
M^2 is silicon, germanium or tin, preferably silicon or germanium.

- R^7 is preferably $=CR^{11}R^{12}$, $=SiR^{11}R^{12}$, $=GeR^{11}R^{12}$, $-O-$,
- 20 $-S-$, $=SO$, $=PR^{11}$ or $=P(O)R^{11}$.

R^8 and R^9 may be the same or different, and have the same meaning as described for R^{11} .

- m and n may be the same or different, and are each 0, 1 or 2, preferably 0 or 1, and $m+n$ is 0, 1 or 2, preferably
- 25 0 or 1.

Particularly preferred metallocene compounds satisfying the above conditions are compounds represented by the following formulas (i) to (iii).



In the above formulas (i), (ii) and (iii), M^1 is Zr or Hf, R^1 and R^2 are each methyl or chlorine, R^5 and R^6 are each methyl, ethyl or trifluoromethyl, and R^8 , R^9 , R^{10} and R^{12} have the same meanings as described above.

Of the compounds represented by the formulas (i), (ii) and (iii), particularly preferred are the following compounds:

- rac-dimethylmethylene-bis(indenyl)zirconium
- 10 dichloride,
- rac-dimethylmethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
- dichloride,
- rac-diphenylmethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
- dichloride,
- 15 rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
- dichloride,
- rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
- dichloride,
- rac-dimethylsilylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
- 20 dimethyl,

rac-ethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dimethyl,

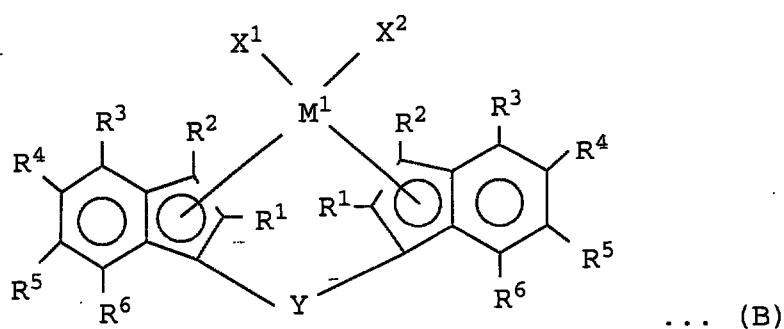
rac-phenyl(methyl)silylene-bis(2-methyl-1-
indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-diphenyl-silylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-methylethylene-bis(2-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride, and

10 rac-dimethylsilylene-bis(2-ethyl-1-indenyl)zirconium
dichloride. These metallocene compounds can be prepared by
conventionally known processes (see, for example, Japanese
Patent Laid-Open Publication No. 268307/1992).

In the present invention, a bridge type transition
metal compound (metallocene compound) represented by the
15 following formula (B) is also employable.



20 In the formula (B), M¹ is a transition metal atom of
Group 4 of the periodic table, specifically, titanium,
zirconium or hafnium.

R^1 and R^2 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a silicon-containing group, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, a nitrogen-containing group or a phosphorus-containing group.

Examples of the halogen atoms include fluorine, chlorine, bromine and iodine.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl and adamantyl; alkenyl groups, such as vinyl, propenyl and cyclohexenyl; arylalkyl groups, such as benzyl, phenylethyl and phenylpropyl; and aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, naphthyl, methylnaphthyl, anthracenyl and phenanthryl.

Examples of the halogenated hydrocarbon groups include the above-exemplified hydrocarbon groups which are substituted with halogen atoms.

Examples of the silicon-containing groups include monohydrocarbon-substituted silyls, such as methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbon-substituted silyls, such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbon-substituted silyls, such as trimethylsilyl, triethylsilyl, tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl, dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl and trinaphthylsilyl; silyl ethers of hydrocarbon-substituted

silyls, such as trimethylsilyl ether; silicon-substituted alkyl groups, such as trimethylsilylmethyl; and silicon-substituted aryl groups, such as trimethylsilylphenyl.

Examples of the oxygen-containing groups include
5 hydroxy groups; alkoxy groups, such as methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy; aryloxy groups, such as phenoxy, methylphenoxy, dimethylphenoxy and naphthoxy; and arylalkoxy groups, such as phenylmethoxy and phenylethoxy.

Examples of the sulfur-containing groups include those
10 wherein oxygen is replaced with sulfur in the above-exemplified oxygen-containing group.

Examples of the nitrogen-containing groups include amino group; alkylamino groups, such as methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino
15 and dicyclohexylamino; and arylamino or alkylarylamino groups, such as phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino and methylphenylamino.

Examples of the phosphorus-containing groups include phosphino groups, such as dimethylphosphino and
20 diphenylphosphino.

Of these, R^1 is preferably a hydrocarbon group, particularly preferably a hydrocarbon group of 1 to 3 carbon atoms (methyl, ethyl or propyl). R^2 is preferably hydrogen or a hydrocarbon group, particularly preferably
25 hydrogen or a hydrocarbon group of 1 to 3 carbon atoms (methyl, ethyl or propyl).

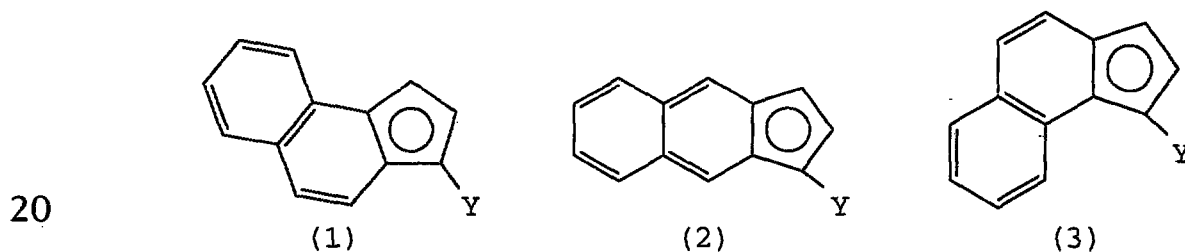
R^3 , R^4 , R^5 and R^6 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to

20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms. Of these, preferred is hydrogen, the hydrocarbon group or the halogenated hydrocarbon group. At least one combination of R^3 and R^4 , R^4 and R^5 , or R^5 and R^6 may form together with the carbon atoms to which they are bonded a monocyclic aromatic ring.

When there are two or more hydrocarbon groups or halogenated hydrocarbon groups, excluding the groups for forming the aromatic ring, they may be bonded to each other to form a ring. When R^6 is a substituent other than the aromatic group, it is preferably hydrogen.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms are those described for R^1 and R^2 .

As the ligand which contains a monocyclic aromatic ring formed by at least one combination of R^3 and R^4 , R^4 and R^5 , or R^5 and R^6 , as mentioned above, and is coordinated to M^1 , there can be mentioned the following ones.



Of these, preferred is the ligand represented by the formula (1).

The aromatic ring mentioned above may be substituted with a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon

atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms for substituting the aromatic ring are those described for R^1 and R^2 .

X^1 and X^2 may be the same or different, and are each hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, an oxygen-containing group or a sulfur-containing group.

Examples of the halogen atoms, the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms, the halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms and the oxygen-containing groups are those described for R^1 and R^2 .

Examples of the sulfur-containing groups include those described for R^1 and R^2 ; and further sulfonato groups, such as methylsulfonato, trifluoromethanesulfonato, phenylsulfonato, benzylsulfonato, p-toluenesulfonato, trimethylbenzenesulfonato, triisobutylbenzenesulfonato, p-chlorobenzenesulfonato and pentafluorobenzenesulfonato; and sulfinato groups, such as methylsulfinato, phenylsulfinato, benzylsulfinato, p-toluenesulfinato, trimethylbenzenesulfinato and pentafluorobenzenesulfinato.

Y is a divalent hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, a divalent silicon-containing group, a divalent germanium-containing group, a divalent tin-

containing group, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^7-$, $-P(R^7)-$, $-P(O)(R^7)-$, $-BR^7-$ or $-AlR^7-$, where R^7 is hydrogen, a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

- 5 Examples of the divalent hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include alkylene groups, such as methylene, dimethylmethylene, 1,2-ethylene, dimethyl-1,2-ethylene, 1,3-trimethylene, 1,4-tetramethylene, 1,2-cyclohexylene and 1,4-cyclohexylene, and arylalkylene groups, such as
- 10 diphenylmethylene and diphenyl-1,2-ethylene.

Examples of the divalent halogenated hydrocarbon groups include the above-mentioned divalent hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms, which are halogenated, such as chloromethylene.

- 15 Examples of the divalent silicon-containing groups include alkylsilylene, alkylarylsilylene and arylsilylene groups, such as methylsilylene, dimethylsilylene, diethylsilylene, di(n-propyl)silylene, di(i-propyl)silylene, di(cyclohexyl)silylene, methylphenylsilylene,
- 20 diphenylsilylene, di(p-tolyl)silylene and di(p-chlorophenyl)silylene; and alkyldisilylene, alkylaryldisilylene and aryldisilylene groups, such as tetramethyl-1,2-disilylene and tetraphenyl-1,2-disilylene.

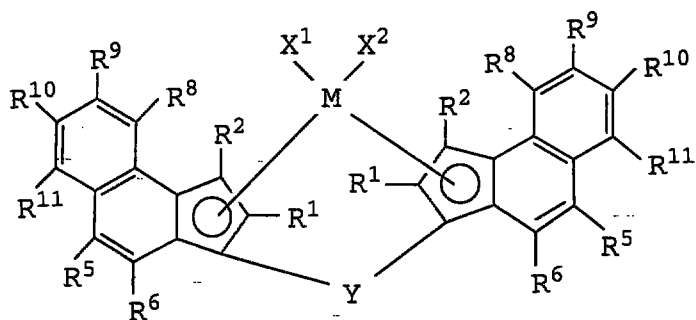
- 25 Examples of the divalent germanium-containing groups include those wherein silicon is replaced with germanium in the above-mentioned divalent silicon-containing groups.

Examples of the divalent tin-containing groups include those wherein silicon is replaced with tin in the above-mentioned divalent silicon-containing groups.

5 R^7 is a halogen atom, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms, examples of which are those described for R^1 and R^2 .

10 Of the above groups, preferred are divalent silicon-containing groups, divalent germanium-containing groups and divalent tin-containing group, and more preferred are divalent silicon-containing groups. Of these, particularly preferred are alkylsilylene, alkylarylsilylene and arylsilylene.

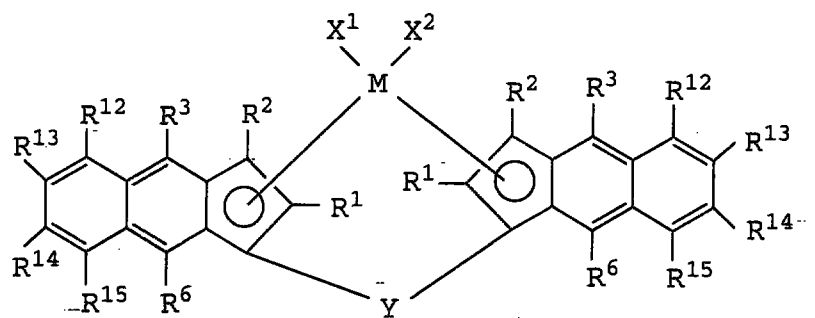
15 Listed below are examples of the transition metal compounds represented by the formula (B).



R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
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(pClPh) 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 and R¹¹ are bonded to each other to form a five-membered ring.

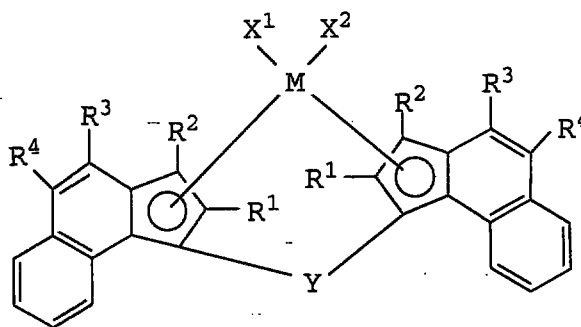
5 Me: methyl; Et: ethyl; Ph: phenyl.



R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	Y	X ¹	X ²	M
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 and R¹², and R⁶ and R¹⁵ are bonded to each other to form a five-membered ring, respectively.

5 Me: methyl; Ph: phenyl



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
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

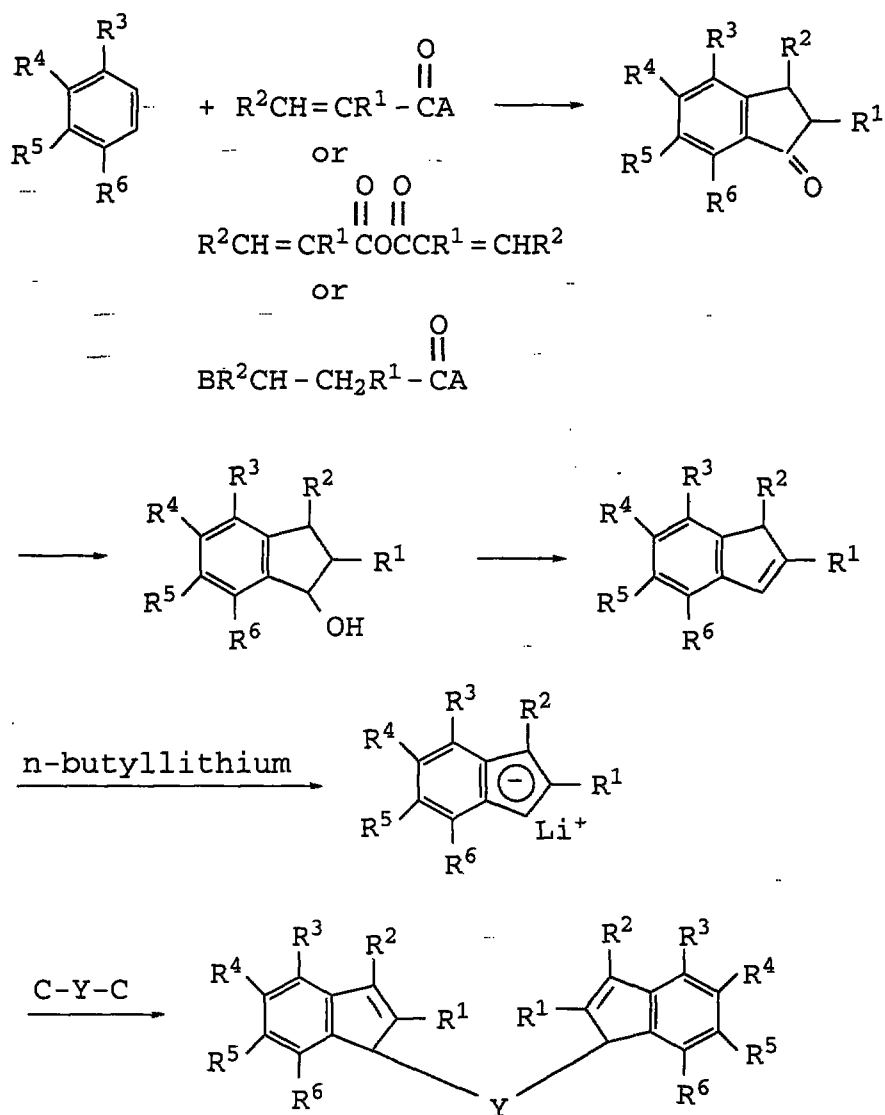
Me: methyl.

5

Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium or hafnium in the above-mentioned compounds.

10 The transition metal compounds mentioned above are used generally in the form of racemic modification as the olefin polymerization catalyst component, but they can be used also in the form of R type or S type.

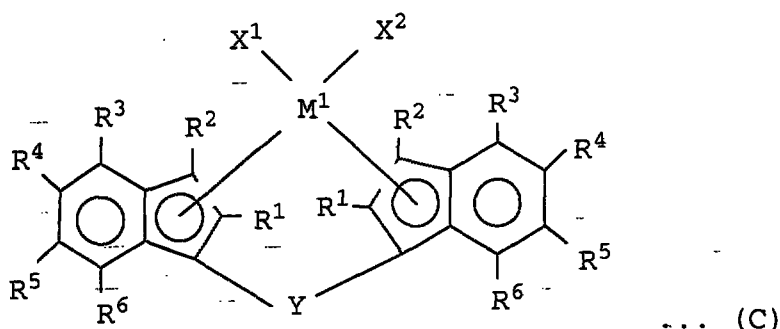
15 The indene derivative ligands for the transition metal compounds can be synthesized in accordance with ordinary organic synthesis through, for example, the reaction route described below.



wherein A, B, C are each halogen.

The transition metal compounds used in the invention
 5 can be synthesized from these indene derivatives in
 accordance with conventionally known processes, for
 example, described in Japanese Patent Laid-Open Publication
 No. 268307/1992.

In the present invention, a bridge type transition
 10 metal compound (metallocene compound) represented by the
 following formula (C) is also employable.



In the formula (C), M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ have the same meanings described for those in the aforesaid
 5 formula (B).

Of R³, R⁴, R⁵ and R⁶, at least two groups including R³ are preferably alkyl groups, and it is more preferred that R³ and R⁵, or R³ and R⁶ are alkyl groups. These alkyl groups are preferably secondary or tertiary alkyl groups,
 10 and may be substituted with halogen atoms or silicon-containing groups. As the halogen atoms and the silicon-containing groups, there can be mentioned those substituents as described for R¹ and R².

Of the groups R³, R⁴, R⁵ and R⁶, other groups than the
 15 alkyl groups are each preferably hydrogen.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms include straight chain and branched chain alkyl groups and cyclic alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl,
 20 pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl and adamantyl; and arylalkyl groups, such as benzyl, phenylethyl, phenylpropyl and tolylmethyl. These groups may contain a double bond or a triple bond.

Two groups selected from R^3 , R^4 , R^5 and R^6 may be bonded to each other to form a monocyclic or polycyclic hydrocarbon ring other than the aromatic ring.

5 Examples of the halogen atoms are those described for R^1 and R^2 .

X^1 , X^2 , Y and R^7 have the same meanings described for those in the aforesaid formula (B).

Listed below are examples of the metallocene compounds (transition metal compounds) represented by the formula
10 (C).

rac-Dimethylsilylene-bis(4,7-dimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,5,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

20 rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,5,6-tetramethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2,4,5,6,7-pentamethyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-n-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Dimethylsilylene-bis(4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-methyl-6-i-propyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-5-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(i-propyl)-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-sec-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4,6-di(sec-butyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-tert-butyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-cyclohexyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-benzyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenylethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyldichloromethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-chloromethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-trimethylsilylmethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium
5 dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-trimethylsiloxymethyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium
dichloride,

rac-Diethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
10

rac-Di(i-propyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Di(n-butyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Di(cyclohexyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Methylphenylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
20

rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-di(i-propyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Di(p-tolyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Di(p-chlorophenyl)silylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dibromide,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium dimethyl,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium methylchloride,

5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium-bis(methanesulfonato),

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-i-propyl-7-methyl-1-indenyl)zirconium-bis(p-phenylsulfinato),

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-3-methyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-ethyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride, and

rac-Dimethylsilylene-bis(2-phenyl-4-i-propyl-6-methyl-1-indenyl)zirconium dichloride.

15 Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium metal or hafnium metal in the above-mentioned compounds.

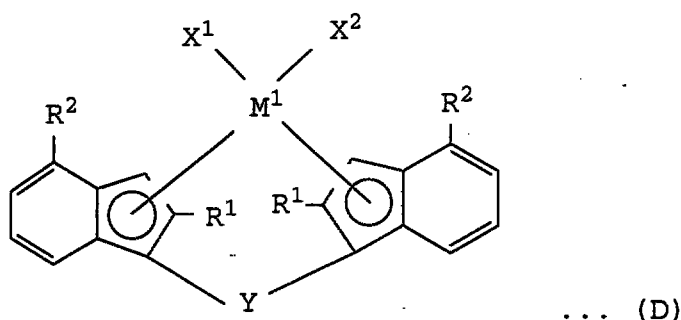
The transition metal compounds mentioned above are used generally in the form of racemic modification, but
20 they can be used also in the form of R type or S type.

The indene derivative ligands for the transition metal compounds can be synthesized in accordance with ordinary organic synthesis through, for example, the aforementioned reaction route.

25 The transition metal compounds (metallocene compounds) represented by the formula (C) can be synthesized from these indene derivatives in accordance with conventionally

known processes, for example, described in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 268307/1992.

In the present invention, a bridge type transition metal compound (metallocene compound) represented by the following formula (D) is also employable.



In the formula (D), M, R¹, X¹, X² and Y have the same meanings as described for those in the aforesaid formula (B) or (C).

R¹ is preferably a hydrocarbon group, more preferably a hydrocarbon group of 1 to 4 carbon atoms, e.g., methyl, ethyl, propyl and butyl.

X¹ and X² are each preferably a halogen atom or a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms.

R² is an aryl group of 6 to 16 carbon atoms, for example, phenyl, α -naphthyl, β -naphthyl, anthracenyl, phenanthryl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl (perinaphthenyl) or aceanthrylenyl. Of these, phenyl or naphthyl is preferred. These aryl groups may be substituted with halogen atoms, hydrocarbon groups of 1 to

20 carbon atoms or halogenated hydrocarbon groups of 1 to 20 carbon atoms such as described for R¹.

Listed below are examples of the transition metal compounds (metallocene compounds) represented by the formula (D).

rac-Dimethylsilylene-bis(4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(α -naphthyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(β -naphthyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(1-anthracenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(2-anthracenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(9-anthracenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(9-phenanthryl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-fluorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(pentafluorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o,p-dichlorophenyl)phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-bromophenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o-tolyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(o,o'-dimethylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-ethylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-i-propylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-benzylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-biphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-biphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,

- rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-(m-trimethylsilylphenyl)-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 5 rac-Diphenylsilylene-bis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dimethylsilylene-bis(2-n-propyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 10 rac-Diethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Di-(i-propyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 15 rac-Di-(n-butyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Dicyclohexylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Methylphenylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 20 rac-Diphenylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Di(p-tolyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- 25 rac-Di(p-chlorophenyl)silylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,
- rac-Methylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Ethylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylgermylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

5 rac-Dimethylstannylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride,

rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dibromide,

10 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dimethyl,

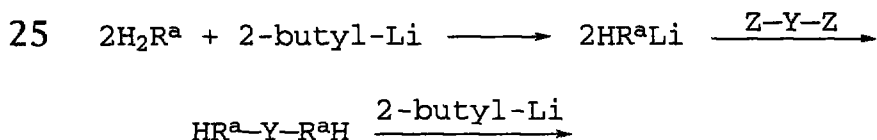
rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium methylchloride,

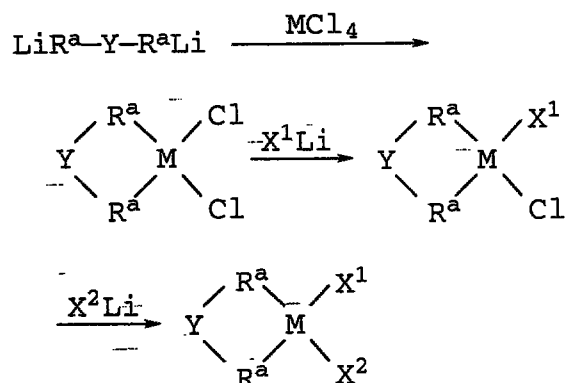
rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride SO₂Me, and

15 rac-Dimethylsilylene-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium chloride OSO₂Me.

Also employable in the invention are transition metal compounds wherein zirconium is replaced with titanium metal or hafnium metal in the above-mentioned compounds.

20 The transition metal compounds represented by the formula (D) can be prepared in accordance with "Journal of Organometallic Chem.", 288(1985), pp. 63-67, and European Patent Publication No. 0,320,762 (specification and examples), for example, in the following manner.

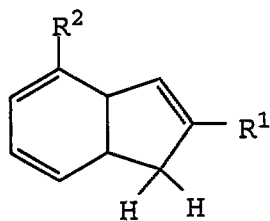




wherein Z is Cl, Br, I or o-tosyl, and

5

H_2R^a is



The transition metal compounds (D) are used generally in the form of racemic modification, but they can be used also in the form of R type or S type.

10

In the present invention, a compound represented by the following formula (VII) can be also employed as the metallocene compound.



15 wherein, M^3 is a metal of Group 4 of the periodic table or a metal of lanthanide series;

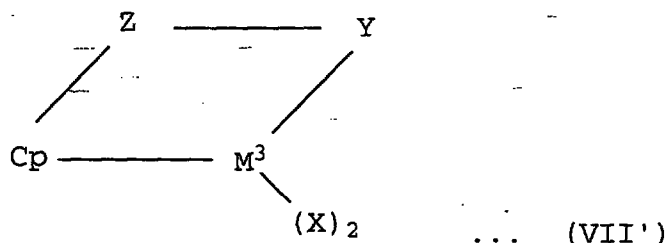
L^a is a derivative of delocalization π bond group and imparts restraint geometrical shape to the metal M^3 active site; and

20

the X's may be the same or different, and are each hydrogen, halogen, a hydrocarbon group of 20 or less

carbon, silicon or germanium atoms, a silyl group or a germyl group.

Of the compounds of the formula (VII), preferred are compounds represented by the following formula (VII').



5

wherein M^3 is titanium, zirconium or hafnium; X is the same as described above;

Cp is a substituted cyclopentadienyl group which is π -bonded to M^3 and has a substituent Z;

10

Z is oxygen, sulfur, boron or an element of Group 14 of the periodic table (e.g., silicon, germanium or tin);

Y is a ligand containing nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur; and

15

Z and Y may form together a condensed ring.

Examples of the compounds represented by the formula (VII') include (dimethyl(t-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane)titanium dichloride and

20

((t-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl)titanium dichloride.

The metallocene compounds mentioned above can be used singly or in combination.

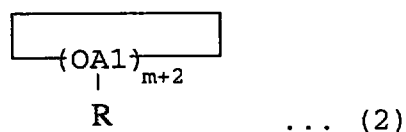
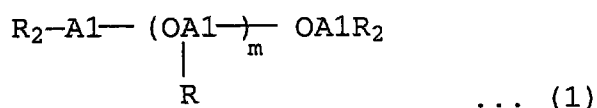
The metallocene compound can be used by being supported on a particulate carrier.

Examples of the particulate carriers include inorganic carriers, such as SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CaO , TiO_2 , ZnO , SnO_2 , BaO and ThO ; and organic carriers, such as polyethylene, polypropylene, poly-1-butene, poly-4-methyl-
 5 1-pentene and a styrene/divinylbenzene copolymer. These particulate carriers can be used singly or in combination.

Next, the organoaluminum oxy-compound (b) and the ionizing ionic compound which form the metallocene catalysts are described.

10 The organoaluminum oxy-compound (b) may be either aluminoxane conventionally known or a benzene-insoluble organoaluminum oxy-compound exemplified in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 78687/1990.

The conventionally known aluminoxane is specifically
 15 represented by the following formula:



20 wherein R is a hydrocarbon group, such as methyl, ethyl, propyl or butyl, preferably methyl or ethyl, particularly preferably methyl; and

m is an integer of 2 or more, preferably an integer of 5 to 40.

The aluminoxane may be formed from mixed alkyloxyaluminum units consisting of alkyloxyaluminum units represented by the formula $(OAl(R^1))$ and alkyloxyaluminum units represented by the formula $(OAl(R^2))$ (wherein R^1 and R^2 are each the same hydrocarbon group as described for R , and R^1 and R^2 are different from each other).

The organoaluminum oxy-compound may contain a small amount of an organic compound of other metal than aluminum.

Examples of the ionizing ionic compounds includes Lewis acid, ionic compounds, borane compounds and carborane compounds.

The Lewis acid is, for example, a compound represented by the formula BR_3 (where each R is a phenyl group which may have a substituent such as fluorine, methyl or trifluoromethyl, or a fluorine atom). Examples of such compounds include trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron, tris(pentafluorophenyl)boron, tris(p-tolyl)boron, tris(o-tolyl)boron and tris(3,5-dimethylphenyl)boron.

Examples of the ionic compounds include trialkyl-substituted ammonium salts, N,N -dialkylanilinium salts, dialkylammonium salts and triarylphosphonium salts. Particular examples of the trialkyl-substituted ammonium salts include triethylammoniumtetra(phenyl)boron, tripropylammoniumtetra(phenyl)boron and tri(n-butyl)ammoniumtetra(phenyl)boron. Particular examples of the dialkylammonium salts include di(1-

propyl) ammoniumtetra(pentafluorophenyl)boron and dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)boron. Also employable as the ionic compounds are

- 5 triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate.

- Examples of the borane compounds include decaborane(14), bis[tri(n-butyl)ammonium]nonaborate, bis[tri(n-butyl)ammonium]decaborate, and salts of metallic
10 borane anions such as bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(dodecahydridododecaborate)-nickelate(III).

- Examples of the carborane compounds include 4-carbanonaborane(14), 1,3-dicarbanonaborane(13), and salts
15 of metallic carborane anions such as bis[tri(n-butyl)ammonium]bis(undecahydrido-7-carbaundecaborate)nickelate(IV).

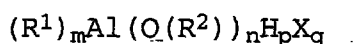
The ionizing ionic compounds mentioned above can be used singly or in combination.

- 20 The organoaluminum oxy-compound or the ionizing ionic compound can be used by being supported on the aforesaid particulate carrier.

- In the preparation of the catalyst, the following organoaluminum compound may be used together with the
25 organoaluminum oxy-compound or the ionizing ionic compound.

As the organoaluminum compound, a compound having at least one Al-C bond in the molecule can be employed. For

example, such an organoaluminum compound is represented by the following formula:



wherein R^1 and R^2 may be the same or different and are each a hydrocarbon group of usually 1 to 15 carbon atoms, preferably 1 to 4 carbon atoms; X is a halogen atom; and m, n, p and q are numbers satisfying the conditions of $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$, and $m+n+p+q = 3$.

In the present invention, ethylene (i), the aromatic vinyl compound (ii), the non-conjugated polyene (iii), and optionally, the α -olefin (iv) are copolymerized in the presence of the olefin polymerization catalyst, usually in a liquid phase. In the copolymerization, a hydrocarbon is generally used as a solvent, but an α -olefin may be used as a solvent. The copolymerization can be carried out by any of batchwise and continuous processes.

When the copolymerization is carried out batchwise in the presence of the metallocene catalyst, the metallocene compound is used in an amount of usually 0.00005 to 0.1 mmol, preferably 0.0001 to 0.05 mmol, based on 1 liter of the polymerization volume. The organoaluminum oxy-compound is used in such an amount that the molar ratio (Al/M) of the aluminum atom (Al) in the organoaluminum oxy-compound to the transition metal atom (M) in the metallocene compound is in the range of 1 to 10,000, preferably 10 to 5,000.

The ionizing ionic compound is used in such an amount that the molar ratio of the ionizing ionic compound to the

metallocene compound (ionizing ionic compound/metallocene compound) is in the range of 0.5 to 20, preferably 1 to 10.

The organoaluminum compound is used in an amount of usually about 0 to 5 mmol, preferably about 0 to 2 mmol, based on 1 liter of the polymerization volume.

The copolymerization reaction is carried out under the conditions of a temperature of usually -20 to 150 °C, preferably 0 to 120 °C, more preferably 0 to 100 °C, and a pressure of usually more than 0 and not more than 80 kg/cm², preferably more than 0 and not more than 50 kg/cm².

Ethylene (i), the aromatic vinyl compound (ii), the non-conjugated polyene (iii), and optionally, the α -olefin (iv) are fed to the polymerization system in such amounts that the unsaturated olefin copolymer (A) having the aforesaid specific monomer composition can be obtained. In the copolymerization, a molecular weight modifier such as hydrogen can be employed.

When ethylene (i), the aromatic vinyl compound (ii), the non-conjugated polyene (iii), and optionally, the α -olefin (iv) are copolymerized as described above, the unsaturated olefin copolymer is generally obtained as a polymerization solution containing it. The polymerization solution is treated in a conventional manner, whereby the unsaturated olefin copolymer (A) is obtained.

25 (B) Vulcanizing agent

The vulcanizing agent (B) is, for example, sulfur or a sulfur compound.

Examples of sulfur include powdered sulfur, precipitated sulfur, colloidal sulfur, surface-treated sulfur and insoluble sulfur.

Examples of the sulfur compounds include sulfur
 5 chloride, sulfur dichloride and high-molecular polysulfides. Also employable are sulfur compounds which release active sulfur at the vulcanizing temperature to vulcanize the composition, such as morpholine disulfide, alkylphenol disulfide, tetramethylthiuram disulfide and
 10 dipentamethylenethiuram tetrasulfide.

Of these, powdered sulfur is preferably employed.

An organic peroxide is also employable as the vulcanizing agent (B). Examples of the organic peroxides include alkyl peroxides, such as dicumyl peroxide, di-tert-
 15 butyl peroxide, di-tert-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, tert-butyl dicumyl peroxide, di-tert-amyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, α,α -bis(tert-butylperoxy-
 20 m-isopropyl)benzene and tert-butyl hydroperoxide; peroxy esters, such as tert-butyl peroxyacetate, tert-butyl peroxyisobutyrate, tert-butyl peroxyphthalate, tert-butyl peroxysebacate, tert-butyl peroxyneodecanoate, tert-butyl peroxybenzoate and di-tert-butyl peroxyphthalate; and
 25 ketone peroxides, such as dicyclohexanone peroxide. These organic peroxides can be used singly or in combination.

Of these, preferred are organic peroxides having a temperature, at which the half-life period thereof is one

minute, of 130 to 200.°C, for example, dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, di-tert-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, tert-butyldicumyl peroxide, di-tert-amyl peroxide and tert-butyl hydroperoxide.

- 5 Of the various vulcanizing agents mentioned above, sulfur or the sulfur compound, especially sulfer, is preferable as the vulcanizing agent (B), because a rubber composition having excellent properties can be obtained.

(C) Reinforcing agent

- 10 Examples of the reinforcing agents include carbon black, such as SRF, GPF, FEF, MAF, HAF, ISAF, SAF, FT and MT; carbon black surface-treated with a silane coupling agent or the like; silica; activated calcium carbonate; finely powdered talc; and finely powdered silicic acid.

- 15 When the reinforcing agent is used, a vulcanized product excellent in mechanical properties such as tensile strength, tear strength and abrasion resistance can be obtained.

(D) Liquid softening agent

- 20 As the liquid softening agents, those conventionally added to rubbers can be widely used, and examples thereof include petroleum type softening agents, such as process oil, lubricating oil, paraffin, liquid paraffin, petroleum asphalt and vaseline; coal tar type softening agents, such as coal tar and coal tar pitch; fatty oil type softening agents, such as castor oil, linseed oil, rapeseed oil and coconut oil; tall oil; factice; waxes, such as beeswax, carnauba wax and lanolin; fatty acids and fatty acid salts,
- 25

such as ricinoleic acid, palmitic acid, barium stearate, calcium stearate and zinc laurate; and synthetic polymer materials, such as petroleum resins, atactic polypropylene and coumarone-indene resin. Of these, preferred are

5 petroleum type softening agents, and particularly preferred is process oil.

Vulcanized product

The vulcanized product for forming the vulcanized molded product having a surface decorative layer according

10 to the invention can be obtained by vulcanizing the unsaturated olefin copolymer or vulcanizing the unsaturated olefin copolymer composition comprising the unsaturated olefin copolymer (A) and at least one compounding ingredient selected from the vulcanizing agent (B), the

15 reinforcing agent (C) and the liquid softening agent (D).

In the unsaturated olefin copolymer composition, the vulcanizing agent (B), when it is sulfur or a sulfur compound, can be used in an amount of usually 0.1 to

10 parts by weight, preferably 0.5 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin

20 copolymer (A); or

the vulcanizing agent (B), when it is an organic peroxide, can be used in an amount of 0.05 to 15 parts by weight, preferably 0.15 to 5 parts by weight, based on 100

25 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A);

the reinforcing agent (C) can be used in an amount of usually not more than 300 parts by weight, preferably 10 to 300 parts by weight, more preferably 10 to 200 parts by

weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A); and

the liquid softening agent (D) can be used in an amount of usually not more than 200 parts by weight, preferably 5 to 200 parts by weight, more preferably 10 to 150 parts by weight, still more preferably 10 to 100 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

The unsaturated olefin copolymer composition can be prepared by blending the unsaturated olefin copolymer (A) with at least one compounding ingredient selected from the vulcanizing agent (B), the reinforcing agent (C) and the liquid softening agent (D) and kneading them by a conventional method, e.g., using an internal mixer such as a Banbury mixer, a kneader or an intermixer.

For preparing a vulcanized product from the unsaturated olefin copolymer or the unsaturated olefin copolymer composition not containing the vulcanizing agent (B), an unvulcanized compounded rubber is first prepared, then the compounded rubber is molded into a desired shape, and the molded product is vulcanized, similarly to a conventional manner for vulcanizing common rubbers. In order to vulcanize the molded product, irradiation with electron rays can be used.

For preparing a vulcanized product from the unsaturated olefin copolymer composition containing the vulcanizing agent (B), an unvulcanized compounded rubber is first prepared, then the compounded rubber is molded into a

desired shape, and the molded product is vulcanized, similarly to a conventional manner for vulcanizing common rubbers.

In the present invention, to the unvulcanized
5 compounded rubber can be added rubber compounding ingredients, such as vulcanization accelerators, vulcanization aids, fillers, tackifiers, anti-aging agents, foaming agents, processing aids, heat stabilizers, weathering stabilizers, antistatic agents, colorants,
10 lubricants, flame retardants and anti-blooming agents, adhesion improvers to improve adhesion to the surface decorative layer, etc., in addition to the unsaturated olefin copolymer (A), the vulcanizing agent (B), the reinforcing agent (C) and the liquid softening agent (D),
15 within limits not prejudicial to the objects of the present invention.

Examples of the vulcanization accelerators include thiazole compounds, such as N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide
20 (OBS), N,N-diisopropyl-2-benzothiazole sulfenamide, 2-mercaptobenzothiazole, 2-(2,4-dinitrophenyl)mercaptobenzothiazole, 2-(2,6-diethyl-4-morpholinothio)benzothiazole and dibenzothiazyl disulfide; guanidine compounds, such as diphenylguanidine,
25 triphenylguanidine, diorthonitrileguanidine, orthonitrile biguanide and diphenylguanidine phthalate; aldehyde amine compounds or aldehyde ammonia compounds, such as acetaldehyde-aniline condensate, butylaldehyde-aniline

condensate, hexamethylenetetramine and acetaldehyde ammonia; imidazoline compounds, such as 2-mercaptoimidazoline; thiourea compounds, such as thiocarbanilide, diethylthiourea, dibutylthiourea, 5 trimethylthiourea and diorthotolylthiourea; thiuram compounds, such as tetramethylthiuram monosulfide, tetramethylthiuram disulfide, tetraethylthiuram disulfide, tetrabutylthiuram disulfide and pentamethylenethiuram tetrasulfide; dithio acid salt compounds, such as zinc 10 dimethyldithiocarbamate, zinc diethyldithiocarbamate, zinc di-n-butylthiocarbamate, zinc ethylphenyldithiocarbamate, zinc butylphenyldithiocarbamate, sodium dimethyldithiocarbamate, selenium dimethyldithiocarbamate and tellurium dimethyldithiocarbamate; xanthate compounds, 15 such as zinc dibutylxanthate; and other compounds, such as zinc white. The vulcanization accelerator can be used in an amount of 1 to 20 parts by weight, preferably 2 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

20 Examples of the fillers include calcium carbonate light, calcium carbonate heavy, talc and clay. The filler can be used in an amount of usually not more than 300 parts by weight, preferably 10 to 300 parts by weight, more preferably 10 to 200 parts by weight, based on 100 parts by 25 weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

As the foaming agents, those generally used for foam-molding of rubbers can be widely employed. Examples of the foaming agents include inorganic foaming agents, such as

sodium bicarbonate, sodium carbonate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate and ammonium nitrite; nitroso compounds, such as N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamide and N,N'-dinitrosopentamethylenetetramine; azo compounds, such as azodicarbonamide, azobisisobutyronitrile, azocyclohexylnitrile, azodiaminobenzene and barium azodicarboxylate; sulfonylhydrazide compounds, such as benzenesulfonylhydrazide, toluenesulfonylhydrazide, p,p'-oxybis(benzenesulfonylhydrazide) and diphenylsulfone-3,3'-disulfonylhydrazide; and azide compounds, such as calcium azide, 4,4-diphenyldisulfonylazide and p-toluenesulfonylazide. Of these, preferable are nitroso compounds, azo compounds and azide compounds. The foaming agent can be used in an amount of 0.5 to 30 parts by weight, preferably 1 to 20 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A). From the unsaturated olefin copolymer composition containing the foaming agent in this amount, a foamed product having an apparent specific gravity of 0.03 to 0.8 g/cm³ can be obtained.

In combination with the foaming agent, a foaming aid can be used. When the foaming aid is used in combination, various effects such as lowering of decomposition temperature of the foaming agent, acceleration of decomposition thereof and uniformity of the resulting foam can be obtained.

Examples of the foaming aids include organic acids, such as salicylic acid, phthalic acid, stearic acid and

oxalic acid; and urea or its derivatives. The foaming aid can be used in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.1 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

- 5 As the processing aids, those generally added to rubbers can be widely employed. Examples of the processing aids include higher fatty acids, such as ricinoleic acid, stearic acid, palmitic acid and lauric acid; salts of higher fatty acids, such as barium stearate, zinc stearate and calcium stearate; and esters of higher fatty acids. The processing aid can be used in an amount of not more than 10 parts by weight, preferably not more than 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).
- 10 The adhesion improver serves to improve adhesion properties of the vulcanized product to the decorative layer such as a coating film, and is, for example, an organotin compound, a tertiary amine compound, a hydroxyl group-containing (co)polymer or a metallic hydroxide.
- 15 Examples of organotin compounds include dialkyltin dicarboxylates, such as dibutyltin diacetate, dibutyltin dioctanoate, dibutyltin dilaurate and dioctyltin dilaurate; dialkyltin maleates, such as dibutyltin dimethylmaleate, dibutyltin dioctylmaleate, dibutyltin dioleylemaleate, dibutyltin dimethoxymethylmaleate and dibutyltin laurate methylmaleate; dialkyltin dithioglycolates, such as dibutyltin dioctylthioglycolate and dioctyltin dioctylthioglycolate; dialkyltin dimercaptides, such as
- 20
- 25

- dibutyltin dilaurylmercaptide and dioctyltin dilaurylmercaptide; dialkyltin dithiocarboxylates, such as dibutyltin dithioacetate, dibutyltin dithiooctanoate, dibutyltin dithiolaurate and dioctyltin dithiolaurate;
- 5 dialkyltin dimercaptocarboxylates, such as dibutyltin dimercaptopropionate; dialkylhydroxytin chlorides, such as dibutylhydroxytin chloride; dialkyltin mercaptates, such as dibutyltin mercaptate; alkyltin trilauroates, such as butyltin trilauroate and octyltin trilauroate; alkyltin
- 10 trimaleates, such as butyltin trimethylmaleate and butyltin trioctylmaleate; alkylhydroxytin dichlorides, such as butylhydroxytin dichloride; trialkyltin maleates, such as tribenzyltin octylmaleate and tribenzyltin methylmaleate; and dialkyltin maleate polymers such as a dioctyltin
- 15 maleate polymer. The organotin compound can be used in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.1 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

- The tertiary amine compound is, for example, a low-
- 20 molecular tertiary amine compound. Examples of such compounds include monoamines, such as triethylamine, dimethylpropylamine, diethylpropylamine and N,N-dimethylcyclohexamine; diamines, such as triethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine,
- 25 N,N,N',N'-tetramethylpropane-1,3-diamine and N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diamine; triamines, such as N,N,N',N',N'',N''-hexamethyldiethylenetriamine, N,N,N',N',N'',N''-hexamethyldipropylenetriamine and

tetramethylguanidine; cyclic amines, such as N,N'-
 dimethylpiperazine, N-methyl-N'-(2-dimethylamino)-
 ethylpiperazine, N-methylmorpholine, N-(N',N'-
 dimethylaminoethyl)-morpholine, 1,2-dimethylimidazole, 1,4-
 5 diazabicyclo-[2.2.2]-octane and 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-7-
 undecene; alcohol amines, such as dimethylaminoethanol,
 methylaminodiethanol, dimethylaminoethoxyethanol, N,N,N'-
 trimethylaminoethylethanolamine, N-methyl-N'-(2-
 hydroxyethyl)-piperazine and N-(2-hydroxyethyl)morpholine;
 10 phenol amines, such as tris(dimethylamino)methylphenol;
 ether amines, such as bis(2-dimethylaminoethyl) ether and
 ethylene glycol bis(3-dimethyl)aminopropyl ether; and
 tertiary amino group-containing unsaturated compounds, such
 as 2-(dimethylamino)ethyl acrylate, 2-(diethylamino)ethyl
 15 acrylate, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, 2-
 (diethylamino)ethyl methacrylate, 2-(dibutylamino)ethyl
 acrylate, 2-(dibutylamino)ethyl methacrylate, 2-
 (dimethylamino)propylacrylamide and 2-
 (dimethylamino)propylmethacrylamide. Also employable as the
 20 tertiary amine compound is a high-molecular compound such
 as a tertiary amino group-containing olefin (co)polymer.
 The tertiary amino group-containing olefin (co)polymer has
 a structure wherein the tertiary amino group-containing
 unsaturated compound is regularly or irregularly
 25 copolymerized in the branched or linear carbon chain, or a
 structure wherein a tertiary amino side chain is grafted,
 both structures containing the tertiary amino group-
 containing unsaturated compound in an amount of 0.1 to 50 %

by weight. The tertiary amino group-containing olefin (co)polymer can be prepared by a known method, for example, by copolymerizing the tertiary amino group-containing unsaturated compound with an olefin or by graft
 5 polymerizing a polyolefin with the tertiary amino group-containing unsaturated compound. Of the tertiary amine compounds mentioned above, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane is preferably employed. The tertiary amine compound may be used in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, preferably
 10 0.05 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

Examples of the hydroxyl group-containing (co)polymers include a saponified product of an ethylene/vinyl acetate copolymer; conjugated diene polymers having a hydroxyl
 15 group at the end of molecule, such as polybutadiene having a hydroxyl group at the end of molecule and polyisoprene having a hydroxyl group at the end of molecule; hydrogenated product of conjugated diene polymers having a hydroxyl group at the end of molecule, such as a
 20 hydrogenated product of polybutadiene having a hydroxyl group at the end of molecule and a hydrogenated product of polyisoprene having a hydroxyl group at the end of molecule; copolymers of ethylene and hydroxyl group-containing unsaturated compounds, such as an
 25 ethylene/hydroxyethyl acrylate copolymer; an ethylene/hydroxyethyl methacrylate copolymer, an ethylene/hydroxyoctyl acrylate copolymer and an ethylene/hydroxyoctyl methacrylate copolymer; and graft-

modified olefin (co)polymers, such as polyethylene, polypropylene ethylene/ α -olefin copolymers and ethylene/ α -olefin/polyene copolymers all of which have been graft-modified with hydroxyl group-containing unsaturated compounds (e.g., hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyoctyl acrylate and hydroxyoctyl methacrylate). Of these, preferable are a hydrogenated product of polybutadiene having a hydroxyl group at the end of molecule and a hydrogenated product of polyisoprene having a hydroxyl group at the end of molecule. When the hydroxyl group-containing (co)polymer is added, adhesion properties between the vulcanized product and a coating film of an urethane coating can be improved. The hydroxyl group-containing (co)polymer can be used in an amount of 0.5 to 20 parts by weight, preferably 1 to 15 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

Examples of the metallic hydroxides include aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, calcium hydroxide, iron hydroxide and nickel hydroxide. Of these, preferable are aluminum hydroxide and magnesium hydroxide, and particularly preferable is magnesium hydroxide. the metallic hydroxide can be used in an amount of 20 to 200 parts by weight, preferably 20 to 150 parts by weight, more preferably 50 to 150 parts by weight, based on 100 parts by weight of the unsaturated olefin copolymer (A).

There is no specific limitation on the process for preparing the vulcanized product. For example, the following process is employable.

In a mixer such as a Banbury mixer, the unsaturated
5 olefin copolymer (A), and if necessary, the filler (C), the liquid softening agent (D) and other rubber compounding ingredients are kneaded at a temperature of 80 to 170 °C for a period of 3 to 10 minutes. Then, using rolls such as open rolls, the vulcanizing agent (B) and if necessary the
10 vulcanization accelerator are added, and the mixture is kneaded at a roll temperature of 40 to 80 °C for a period of 5 to 30 minutes, followed by rolling, to prepare an unvulcanized compounded rubber in the form of a ribbon or a sheet. When the kneading temperature in the internal mixer
15 is low, the vulcanizing agent (B), the vulcanization accelerator and the foaming agent can be kneaded at the same time.

The unvulcanized compounded rubber is then molded into a desired shape by means of an extrusion molding machine, a
20 calender roll or a press. Simultaneously with the molding, the compounded rubber is heated at a temperature of 150 to 270 °C for a period of 1 to 30 minutes, or after the molding, the molded product is introduced into a vulcanizer and heated at a temperature of 150 to 270 °C for a period
25 of 1 to 30 minutes, to obtain a vulcanized product. In the vulcanization, a mold may be or may not be used. In case where the mold is not used, the vulcanization is generally carried out continuously. For heating to effect the

vulcanization, various heating means, such as hot air, glass bead fluidized bed, UHF (ultra high frequency electromagnetic wave) and steam (heating bath), can be employed.

5 For preparing the vulcanized product utilizing irradiation with electron rays, the following process can be employed. In a mixer such as a Banbury mixer, the unsaturated olefin copolymer (A), and if necessary, the filler (C), the liquid softening agent (D) and other rubber
10 compounding ingredients are kneaded at a temperature of 80 to 170 °C for a period of 3 to 10 minutes. Then, using rolls such as open rolls, the kneadate is further kneaded at a roll temperature of 40 to 80 °C for a period of 5 to 30 minutes, followed by rolling, to prepare an unvulcanized
15 compounded rubber in the form of a ribbon or a sheet. The unvulcanized compounded rubber is then molded into a desired shape by means of an extrusion molding machine, a calender roll or a press, and the molded product is irradiated with electron rays to obtain a vulcanized
20 product. It is desired that the molded product is irradiated with electron rays having energy of 0.1 to 10 MeV (megaelectron volt), preferably 0.3 to 2 MeV, in such a manner that the absorbed dose becomes 0.5 to 35 Mrad (megarad), preferably 0.5 to 10 Mrad.

25 The vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention can be obtained by forming a decorative layer on the surface of the vulcanized product obtained above. The decorative layer

can be formed by coating the surface of the vulcanized product or combining another member such as a metal or a resin with the vulcanized product using an adhesive. It is also possible that the decorative layer is formed on the
5 unvulcanized compounded rubber and then the compounded rubber is vulcanized to obtain a vulcanized molded product.

As the coatings to coat the surface of the vulcanized product or the unvulcanized compounded rubber, those currently widely used are employable. Examples of such
10 coatings include an acrylic resin coating, an epoxy resin coating, a polyester resin coating, an urethane resin coating, an alkyd resin coating, a melamine resin coating and a silicone resin coating.

The acrylic resin coating is a coating obtained in the
15 following manner. Acrylic acid, methacrylic acid or an ester thereof as a starting material is polymerized singly or in combination or copolymerized with other monomers to prepare a resin which is diluted with a solvent, or one or more of the above acrylic monomers are polymerized
20 optionally together with other monomers by solution or emulsion polymerization to prepare a varnish. The diluted solution or the varnish obtained above is a vehicle with or without addition of additives, such as a plasticizer or a second resin, and can be used as a clear coating. To the
25 vehicle, a pigment can be added to obtain an enamel coating.

The polyester resin coating is such a coating as is hardened by allowing a vinyl compound or the like to act on

an unsaturated polyester obtained by polycondensation of a polyhydric alcohol with a polybasic acid. Example of the polyhydric alcohols employable herein include ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and propylene glycol. Examples of the polybasic acids employable herein include phthalic anhydride, maleic anhydride, fumaric acid and adipic acid. Examples of the vinyl compounds employable herein include styrene and methacrylic acid. Of these, propylene glycol, phthalic anhydride and styrene are most frequently used.

The urethane resin coating is a coating which forms a coating film generally by a reaction between a polyisocyanate and a polyol compound. The urethane resin coating includes one-pack type and two-pack type, and further includes a powder coating comprising a blocked isocyanate.

The melamine resin coating is such a coating as is thermoset by combining a butylated melamine resin, which has been etherified with butanol, with a phthalic acid resin or a butylated urea resin. As the phthalic acid resin, one having been modified with a non-drying oil such as castor oil or coconut oil or a semidrying oil is generally employed.

The silicone resin coating is a coating comprising a curable silicone resin or a curable silicone resin having been modified with an alkyd, epoxy, phenol, acryl, melamine or urethane.

Of the above coatings, preferable are the acrylic resin coating, the melamine resin coating, the polyester resin coating, the urethane resin coating and the silicone resin coating, because the resulting coating films have
5 excellent adhesion properties. Particularly preferable are the urethane resin coating and the silicone resin coating, because the resulting coating films have excellent adhesion properties.

Application of the coating can be performed by any of
10 spraying, brushing and roller coating.

There is no specific limitation on the thickness of the coating film, and the thickness can be varied depending on the intended use of the molded product, but in general, the thickness is in the range of usually about 1 to 500 μm .

15 The vulcanized molded product having a surface decorative layer can be used for automotive industrial parts such as weatherstrips, door glass run channels and window frames, and building materials such as glazing gaskets, joint gaskets and air-tight gaskets. When the
20 vulcanized molded product is a foamed one, it can be used as a heat insulating material, a cushioning material, a sealing material or the like.

The other embodiment of the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the
25 invention is a molded product comprising a vulcanized product of an olefin elastomer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, said olefin elastomer composition comprising (A) a specific

unsaturated olefin copolymer and (E) an ethylene/ α -olefin copolymer rubber, or a molded product comprising a vulcanized product of an olefin elastomer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, said olefin elastomer composition comprising (A) a specific unsaturated olefin copolymer, (E) the ethylene/ α -olefin copolymer rubber and at least one compounding ingredient selected from (B) a vulcanizing agent, (C) a reinforcing agent and (D) a liquid softening agent.

10 First, the components used for forming the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention are described.

The unsaturated olefin copolymer (A) for use in the invention is the same as the above-described unsaturated
15 olefin copolymer (A).

When the molar ratio of the constituent units derived from ethylene (i) to the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) in the unsaturated olefin copolymer (A) for use in the invention is in the
20 range of 95/5 (ethylene/ α -olefin) to 55/45, the resulting vulcanized product has excellent mechanical properties and low-temperature properties. When the proportion of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the aforesaid range, the resulting vulcanized
25 product has excellent coating properties (adhesion to coating film), mechanical properties, low-temperature properties and solvent resistance.

The unsaturated olefin copolymer (A) desirably has an iodine value of usually 1 to 50, preferably 5 to 35, more preferably 10 to 30, still more preferably 15 to 25. When the iodine value of the unsaturated olefin copolymer (A) is in this range, the vulcanization rate is high and the resulting vulcanized product has excellent coating properties, adhesion properties to coating film, mechanical properties and low-temperature properties.

(E) Ethylene/ α -olefin copolymer rubber

The ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) mainly comprises constituent units derived from ethylene and constituent units derived from an α -olefin, and this rubber may further comprise constituent units derived from a polyene.

The α -olefin used herein is an α -olefin of 3 to 8 carbon atoms, and examples thereof include propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene and 1-octene. Of these, preferable are propylene and 1-butene.

In the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E), the molar ratio of the constituent units derived from ethylene to the constituent units derived from the α -olefin is in the range of 50/50 (ethylene/ α -olefin) to 95/5, preferably 55/45 to 93/7, more preferably 60/40 to 91/9.

The polyene component usable herein is a non-conjugated polyene, and examples thereof include 1,4-hexadiene, 5-methylene-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, dicyclopentadiene, cyclooctadiene and the non-

conjugated triene or tetraene (iv) as described above. Of these, preferably used are 5-ethylidene-2-norbornene, dicyclopentadiene, 8-methyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene (EMND).

5 The constituent units derived from the non-conjugated polyene are desirably contained in amounts of 0.1 to 10 % by mol, preferably 0.5 to 7 % by mol, more preferably 1 to 5 % by mol. The ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) containing the constituent units derived from the non-
10 conjugated polyene desirably has an iodine value of 1 to 50, preferably 4 to 40, more preferably 6 to 30.

 The ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) for use in the invention has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in a decalin solvent at 135 °C, of 0.8 to 5 dl/g,
15 preferably 0.9 to 4 dl/g, more preferably 1.0 to 3 dl/g. If the intrinsic viscosity $[\eta]$ exceeds 5 dl/g, the vulcanization rate of the resulting olefin elastomer composition tends to decrease. If the intrinsic viscosity $[\eta]$ is less than 0.8 dl/g, strength properties of the
20 vulcanized product tend to be lowered.

 The ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) desirably has a Mooney viscosity $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$ of 10 to 250, preferably 40 to 150.

 When the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) is
25 added, low-temperature resistance of the vulcanized product is improved.

As the vulcanizing agent (B), the reinforcing agent (C) and the liquid softening agent (D), those previously described are employed.

Vulcanized product

5 The vulcanized product for forming the vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention can be obtained by vulcanizing the olefin elastomer composition comprising the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber
10 (E), or by vulcanizing the olefin elastomer composition comprising the unsaturated olefin copolymer (A), the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) and at least one compounding ingredient selected from the vulcanizing agent
15 agent (D).

 In the olefin elastomer composition, the weight ratio of the unsaturated olefin copolymer (A) to the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) is in the range of 1/99
((A)/(E)) to 90/10, preferably 2/98 to 80/20, more
20 preferably 2/98 to 70/30.

 When the vulcanizing agent (B) is sulfur or a sulfur compound, it can be used in an amount of usually 0.1 to 10 parts by weight, preferably 0.5 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the
25 unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

 When the vulcanizing agent (B) is an organic peroxide, it can be used in an amount of 0.05 to 15 parts by weight,

preferably 0.15 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

5 The reinforcing agent (C) can be used in an amount of usually not more than 300 parts by weight, preferably 10 to 300 parts by weight, more preferably 10 to 200 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -
10 olefin copolymer rubber (E).

 The liquid softening agent (D) can be used in an amount of usually not more than 200 parts by weight, preferably 5 to 200 parts by weight, more preferably 10 to 150 parts by weight, still more preferably 10 to 100 parts
15 by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

 The olefin elastomer composition can be prepared by blending the unsaturated olefin copolymer (A) with the
20 ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) and if necessary at least one compounding ingredient selected from the vulcanizing agent (B), the reinforcing agent (C) and the liquid softening agent (D) and kneading them by a conventional method, e.g., using an internal mixer such as
25 a Banbury mixer, a kneader or an intermixer.

 For preparing a vulcanized product from the olefin elastomer composition not containing the vulcanizing agent (B), an unvulcanized compounded rubber (olefin elastomer

composition) is first prepared, then the compounded rubber is molded into a desired shape, and the molded product is vulcanized, similarly to a conventional manner for vulcanizing common rubbers. In order to vulcanize the
5 molded product, irradiation with electron rays can be used.

For preparing a vulcanized product from the olefin elastomer composition containing the vulcanizing agent (B), an unvulcanized compounded rubber (olefin elastomer composition) is first prepared, then the compounded rubber
10 is molded into a desired shape, and the molded product is vulcanized, similarly to a conventional manner for vulcanizing common rubbers.

In the present invention, to the unvulcanized compounded rubber can be added rubber compounding
15 ingredients, such as vulcanization accelerators, vulcanization aids, fillers, tackifiers, anti-aging agents, foaming agents, processing aids, heat stabilizers, weathering stabilizers, antistatic agents, colorants, lubricants, flame retardants and anti-blooming agents,
20 adhesion improvers to improve adhesion to the surface decorative layer, etc., in addition to the unsaturated olefin copolymer (A), the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E), the vulcanizing agent (B), the reinforcing agent (C) and the liquid softening agent (D), within limits
25 not prejudicial to the objects of the present invention.

Examples of the vulcanization accelerators are those as previously described. The vulcanization accelerator can be used in an amount of 1 to 20 parts by weight, preferably

2 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

Examples of the fillers are those as previously described. The filler can be used in an amount of usually not more than 300 parts by weight, preferably 10 to 300 parts by weight, more preferably 10 to 200 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

Examples of the foaming agents are those as previously described. The foaming agent can be used in an amount of 0.5 to 30 parts by weight, preferably 1 to 20 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E). From the olefin elastomer composition containing the foaming agent in this amount, a foamed product having an apparent specific gravity of 0.03 to 0.8 g/cm³ can be obtained.

A foaming aid can be used in combination with the foaming agent. When the foaming aid is used in combination, various effects such as lowering of decomposition temperature of the foaming agent, acceleration of decomposition thereof and uniformity of the resulting foam can be obtained. Examples of the foaming aids include organic acids, such as salicylic acid, phthalic acid, stearic acid and oxalic acid; and urea or its derivatives. The foaming aid can be used in an amount

of 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.1 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

5 As the processing aids, those generally added to rubbers can be widely employed. Examples of the processing aids include higher fatty acids, such as ricinoleic acid, stearic acid, palmitic acid and lauric acid; salts of
10 higher fatty acids, such as barium stearate, zinc stearate and calcium stearate; and esters of higher fatty acids. The processing aid can be used in an amount of not more than 10 parts by weight, preferably not more than 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -
15 olefin copolymer rubber (E).

 The adhesion improver serves to improve adhesion properties of the vulcanized product to the decorative layer such as a coating film, and is, for example, an organotin compound, a tertiary amine compound, a hydroxyl
20 group-containing (co)polymer or a metallic hydroxide.

 Examples of organotin compounds are those as previously described. The organotin compound can be used in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.1 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the
25 total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

 Examples of the tertiary amine compounds are those as previously described. The tertiary amine compound can be

used in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.05 to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

5 Examples of the hydroxyl group-containing (co)polymers are those as previously described. The hydroxyl group-containing (co)polymer can be used in an amount of 0.5 to 20 parts by weight, preferably 1 to 15 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the
10 unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

 Examples of the metallic hydroxides are those as previously described. The metallic hydroxide can be used in an amount of 20 to 200 parts by weight, preferably 20 to
15 150 parts by weight, more preferably 50 to 150 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

 There is no specific limitation on the process for
20 preparing the vulcanized product. For example, the following process is employable.

 In a mixer such as a Banbury mixer, the unsaturated olefin copolymer (A), the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E), and if necessary, the filler (C), the liquid
25 softening agent (D) and other rubber compounding ingredients are kneaded at a temperature of 80 to 170 °C for a period of 3 to 10 minutes. Then, using rolls such as open rolls, the vulcanizing agent (B) and if necessary the

vulcanization accelerator are added, and the mixture is kneaded at a roll temperature of 40 to 80 °C for a period of 5 to 30 minutes, followed by rolling, to prepare an
5 sheet. When the kneading temperature in the internal mixer is low, the vulcanizing agent (B), the vulcanization accelerator and the foaming agent can be kneaded at the same time.

The unvulcanized compounded rubber is then molded into
10 a desired shape by means of an extrusion molding machine, a calender roll or a press. Simultaneously with the molding, the compounded rubber is heated at a temperature of 150 to 270 °C for a period of 1 to 30 minutes, or after the molding, the molded product is introduced into a vulcanizer
15 and heated at a temperature of 150 to 270 °C for a period of 1 to 30 minutes, to obtain a vulcanized product. In the vulcanization, a mold may be or may not be used. In case where the mold is not used, the vulcanization is generally carried out continuously. For heating to effect the
20 vulcanization, various heating means, such as hot air, glass bead fluidized bed, UHF (ultra high frequency electromagnetic wave) and steam (heating bath), can be employed.

For preparing the vulcanized product utilizing
25 irradiation with electron rays, the following process can be employed. In a mixer such as a Banbury mixer, the unsaturated olefin copolymer (A), the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E), and if necessary, the filler (C), the

liquid softening agent (D) and other rubber compounding ingredients are kneaded at a temperature of 80 to 170 °C for a period of 3 to 10 minutes. Then, using rolls such as open rolls, the kneadate is further kneaded at a roll temperature of 40 to 80 °C for a period of 5 to 30 minutes, followed by rolling, to prepare an unvulcanized compounded rubber in the form of a ribbon or a sheet. The unvulcanized compounded rubber is then molded into a desired shape by means of an extrusion molding machine, a calender roll or a press, and the molded product is irradiated with electron rays to obtain a vulcanized product. It is desired that the molded product is irradiated with electron rays having energy of 0.1 to 10 MeV (megaelectron volt), preferably 0.3 to 2 MeV, in such a manner that the absorbed dose becomes 0.5 to 35 Mrad (megarad), preferably 0.5 to 10 Mrad.

The vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the invention can be obtained by forming a decorative layer on the surface of the vulcanized product obtained above. The decorative layer can be formed by coating the surface of the vulcanized product or combining another member such as a metal or a resin with the vulcanized product using an adhesive. It is also possible that the decorative layer is formed on the unvulcanized compounded rubber and then the compounded rubber is vulcanized to obtain a vulcanized molded product.

As the coatings to coat the surface of the vulcanized product or the unvulcanized compounded rubber, those

currently widely used are employable. Examples of the coatings include an acrylic resin coating, an epoxy resin coating, a polyester resin coating, an urethane resin coating, an alkyd resin coating, a melamine resin coating
5 and a silicone resin coating.

Of the above coatings, preferable are the acrylic resin coating, the melamine resin coating, the polyester resin coating and the urethane resin coating, because the resulting coating films have excellent adhesion properties.
10 Particularly preferable is the urethane resin coating, because the resulting coating film has excellent adhesion properties.

Application of the coating can be performed by any of spraying, brushing and roller coating.

15 There is no specific limitation on the thickness of the coating film, and the thickness can be varied depending on the intended use of the molded product, but in general, the thickness is in the range of usually about 1 to 500 μm .

The vulcanized molded product having a surface
20 decorative layer according to the invention can be used for automotive industrial parts such as weatherstrips, door glass run channels and window frames, and building materials such as glazing gaskets, joint gaskets and air-tight gaskets. When the vulcanized molded product is a
25 foamed one, it can be used as a heat insulating material, a cushioning material, a sealing material or the like.

Next, the coated molded product of a thermoplastic resin composition and the coated molded product of an elastomer composition are described.

The coated molded product of a thermoplastic resin composition according to the invention comprises a molded product of a thermoplastic resin composition and a coating film formed on the molded product, said thermoplastic resin composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and another thermoplastic resin. The coated molded product of an elastomer composition according to the invention comprises a molded product of an elastomer composition and a coating film formed on the molded product, said elastomer composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and an elastomer.

Ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer

The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention is a random copolymer of ethylene and an aromatic vinyl compound. In the ethylene/aromatic vinyl compound copolymer, the amount of constituent units derived from ethylene is in the range of 50 to 99 % by mol, preferably 60 to 97 % by mol, more preferably 80 to 95 % by mol; and the amount of constituent units derived from the aromatic vinyl compound is in the range of 1 to 50 % by mol, preferably 3 to 40 % by mol, more preferably 5 to 20 % by mol.

When the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is smaller than the lower limit

of the above range, adhesion properties of the resulting thermoplastic resin composition or elastomer composition to the coating film may be lowered. When the amount of the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is larger than the upper limit of the above range, compatibility with the other thermoplastic resin or the elastomer may be lowered and gasoline resistance of the resulting thermoplastic resin composition or elastomer composition may also be lowered.

Examples of the aromatic vinyl compounds include styrene; mono- or polyalkylstyrenes, such as o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o,p-dimethylstyrene, o-ethylstyrene, m-ethylstyrene and p-ethylstyrene; functional group-containing styrene derivatives, such as methoxystyrene, ethoxystyrene, vinylbenzoic acid, methyl vinylbenzoate, vinylbenzyl acetate, hydroxystyrene, o-chlorostyrene, p-chlorostyrene and divinylbenzene; and 3-phenylpropylene, 4-phenylbutene, and α -methylstyrene. Of these, styrene is preferable.

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, α -olefins other than ethylene and the aromatic vinyl compound may be copolymerized. Examples of the α -olefins include α -olefins of 3 to 20 carbon atoms, such as propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-

heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecene and 1-eicosene. These α -olefins can be used singly or in combination.

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, the amount of the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is desirably in the range of 0 to 30 % by mol, preferably 0.05 to 30 % by mol, with the proviso that the total amount of the constituent units derived from ethylene and the constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms is in the range of 50 to 99 % by mol.

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, other monomers such as non-conjugated dienes may be copolymerized. Examples of the non-conjugated dienes include 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,5-heptadiene, 5-methylene-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, 2,5-norbornadiene, 1,6-cyclooctadiene, 2-ethylene-2,5-norbornadiene, 2-isopropenyl-2,5-norbornadiene, dicyclopentadiene, 1,6-octadiene, 1,7-octadiene, tricyclopentadiene, and esters of dihydrodicyclopentadienyloxyethylene and unsaturated carboxylic acids, e.g., acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid. These non-conjugated dienes can be used singly or in combination.

The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer desirably has a melt index (MI, 190 °C) of 0.01 to 100 dl/g, preferably 0.1 to 50 dl/g, more preferably 1 to 30 dl/g, a density of 0.87 to 0.98 g/cm³, preferably 0.89 to 0.95 g/cm³, more preferably 0.91 to 0.94 g/cm³, a melting

point of not higher than 125 °C, and a crystallinity, measured by X-ray diffractometry, of not more than 40 %.

It is preferable that the MI of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is higher than the MI of the thermoplastic resin, because the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is unevenly distributed on the surface of the molded product to improve the coating properties of the molded product.

In the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention, the proportion of the sequences of two constituent units derived from the aromatic vinyl compound to all the constituent units derived from the aromatic vinyl compound is desired to be not more than 1 %, preferably not more than 0.1 %. The proportion of the sequences of two constituent units derived from the aromatic vinyl compound can be determined by means of ¹³C-NMR.

Next, the process for preparing the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is described.

The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention can be prepared by copolymerizing ethylene, the aromatic vinyl compound, and if necessary, an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms, in the presence of, for example, a metallocene catalyst.

As the metallocene catalyst, various metallocene type catalysts, for example, those as previously described, those conventionally used as single site catalysts and analogues thereof, can be employed without specific

limitation. In particular, a catalyst comprising a metallocene compound (a) of a transition metal (transition metal compound) and an organoaluminum oxy-compound (b-1) and/or an ionizing ionic compound (b-2) is preferably employed.

The metallocene compound (a) is, for example, a metallocene compound of a transition metal selected from Group 4 of the periodic table, which is represented by the following formula (1).



In the formula (1), M^4 is a transition metal selected from elements of Group 4 of the periodic table, e.g., zirconium, titanium or hafnium, and x is a valence of the transition metal.

L^3 is a ligand coordinated to the transition metal. At least one ligand L^3 is a ligand having a cyclopentadienyl skeleton which may have a substituent.

Examples of the ligands having a cyclopentadienyl skeleton include alkyl or cycloalkyl substituted cyclopentadienyl groups, such as cyclopentadienyl, methylcyclopentadienyl, ethylcyclopentadienyl, n- or i-propylcyclopentadienyl, n-, i-, sec- or t-butylcyclopentadienyl, hexylcyclopentadienyl, octylcyclopentadienyl, dimethylcyclopentadienyl, trimethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, methylethylcyclopentadienyl, methylpropylcyclopentadienyl, methylbutylcyclopentadienyl,

methylhexylcyclopentadienyl, methylbenzylcyclopentadienyl, ethylbutylcyclopentadienyl, ethylhexylcyclopentadienyl and methylcyclohexylcyclopentadienyl. Further, an indenyl group, a 4,5,6,7-tetrahydroindenyl group and a fluorenyl

5 group can be also mentioned.

These groups may be substituted with halogen atoms or trialkylsilyl groups.

Of the above ligands, particularly preferred are alkyl substituted cyclopentadienyl groups.

10 When the compound represented by the formula (1) has two or more ligands L^3 having a cyclopentadienyl skeleton, two of the ligands having a cyclopentadienyl skeleton may be bonded to each other to form a bridge type metallocene compound through an alkylene group such as ethylene or

15 propylene, a substituted alkylene group such as isopropylidene and diphenylmethylenes, a silylene group, or a substituted silylene group such as dimethylsilylene, diphenylsilylene or methylphenylsilylene.

Examples of L^3 other than the ligand having a

20 cyclopentadienyl skeleton include a hydrocarbon group of 1 to 12 carbon atoms, an alkoxyl group, an aryloxy group, a sulfonic acid-containing group ($-SO_3R^a$), a halogen atom or hydrogen atom, where R^a is an alkyl group, an alkyl group substituted with a halogen atom, an aryl group, or an aryl

25 group substituted with a halogen atom or an alkyl group.

Examples of the hydrocarbon groups of 1 to 12 carbon atoms include alkyl groups, cycloalkyl groups, aryl groups

and aralkyl groups, more specifically, there can be mentioned:

- alkyl groups, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, pentyl, 5 hexyl, octyl, decyl and dodecyl;
- cycloalkyl groups, such as cyclopentyl and cyclohexyl; aryl groups, such as phenyl and tolyl; and aralkyl group, such as benzyl and neophyl.

- Examples of the alkoxy groups include methoxy, ethoxy, 10 n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, t-butoxy, pentoxy, hexoxy and octoxy.

The aryloxy group is, for example, phenoxy.

- Examples of the sulfonic acid-containing group (-SO₃R^a) include methanesulfonato, p-toluenesulfonato, 15 trifluoromethansulfonate and p-chlorobenzenesulfonato.

Examples of the halogen atoms include fluorine, chlorine, bromine and iodine.

- The metallocene compound of the above formula (1) wherein the valence of the transition metal is 4 is more 20 specifically represented by the following formula (2):



- wherein M⁴ is the above-mentioned transition metal, 25 preferably zirconium or titanium, R² is a group (ligand) having a cyclopentadienyl skeleton, R³, R⁴ and R⁵ are the same or different and each a group having a cyclopentadienyl skeleton or the same as L³ other than the

ligand having a cyclopentadienyl skeleton in the above formula (1), k is an integer of not less than 1, and $k+l+m+n = 4$.

5 The metallocene compound of bridge type is, for example, a metallocene compound represented by any of the aforesaid formulas [A] to [D].

In the present invention, a metallocene compound represented by the following formula (3) is also employable as the metallocene compound (a).

10



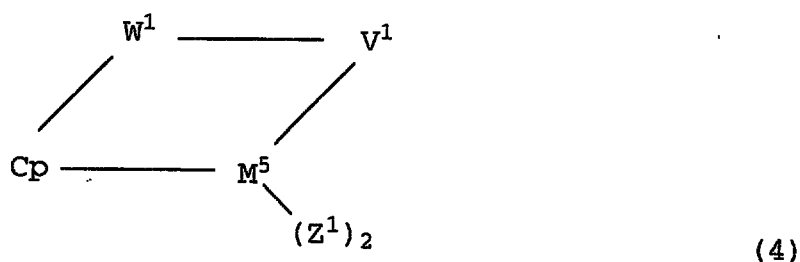
wherein M^5 is a metal of Group 4 or lanthanide series of the periodic table;

15 L^4 is a derivative of a delocalized π -bonded group and imparts a restraint geometric shape to the active site of the metal M^5 ; and

each Z^1 may be the same or different and is a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group, a silyl group
20 or a germyl group having up to 20 carbon, silicon or germanium atoms.

Of the metallocene compounds (a) represented by the formula (3), preferable is a metallocene compound represented by the following formula (4).

25



In the formula (4), M^5 is titanium, zirconium or hafnium, and Z^1 is the same as above.

- 5 Cp is a cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group or a derivative thereof which is π -bonded to M^5 in an η^5 bonding mode.

10 W^1 is oxygen, sulfur, boron, an element of Group 14 of the periodic table or a group containing any of these elements.

V^1 is a ligand containing nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur.

W^1 and V^1 may form together a condensed ring. Further, Cp and W^1 may form together a condensed ring.

- 15 Examples of preferred groups indicated by Cp in the formula (4) include a cyclopentadienyl group, an indenyl group, a fluorenyl group and saturated derivatives thereof which form a ring structure with the metal atom (M^5). Each carbon atom in the cyclopentadienyl group may be
- 20 substituted or unsubstituted with the same or a different group selected from the group consisting of hydrocarbyl groups, substituted-hydrocarbyl groups wherein one or more hydrogen atoms is replaced by a halogen atom, hydrocarbyl-substituted metalloid groups wherein the metalloid is

selected from Group 14 of the periodic table. In addition two or more substituents may together form a fused ring system. The preferred hydrocarbyl and substituted-hydrocarbyl groups, which may be substituted for at least

5 one hydrogen atom in the cyclopentadienyl group, contain 1 to 20 carbon atoms, and include straight and branched alkyl groups, cyclic hydrocarbon groups, alkyl-substituted cyclic hydrocarbon groups, aromatic groups and alkyl-substituted aromatic groups. Examples of the preferred organometalloid

10 groups include mono-, di- and tri-substituted organometalloid groups of Group 14 elements, wherein each of the hydrocarbyl groups contains 1 to 20 carbon atoms. More particularly, the preferred organometalloid groups include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl,

15 methyldiethylsilyl, phenyldimethylsilyl, methyldiphenylsilyl, triphenylsilyl, triphenylgermyl and trimethylgermyl.

Examples of the groups indicated by Z^1 in the formula (4) include hydride, halo, alkyl, silyl, germyl, aryl,

20 amide, aryloxy, alkoxy, phosphide, sulfide, acyl, pseudo halide such as cyanide, azide, etc., acetylacetonate, etc., and a combination thereof. The groups indicated by Z^1 may be the same or different.

As the metallocene compound (a), the metallocene

25 compound represented by the formula (3) is particularly preferable from the viewpoints of polymerization activity as well as transparency, rigidity, heat resistance and impact resistance of the molded product. The metallocene

compounds (a) mentioned above may be used singly or in combination.

The metallocene compound (a) for use in the invention may be diluted with a hydrocarbon or a halogenated
5 hydrocarbon prior to use.

Next, the organoaluminum oxy-compound (b-1) and the ionizing ionic compound (b-2), which are used for forming the metallocene catalyst, are described.

The organoaluminum oxy-compound (b-1) for use in the
10 invention may be aluminoxane conventionally known or a benzene-insoluble organoaluminum oxy-compound exemplified in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 78687/1990.

The aluminoxane can be prepared by, for example, the following processes, and is generally recovered in the form
15 of a hydrocarbon solvent solution.

(1) An organoaluminum compound such as trialkylaluminum is added to an aromatic hydrocarbon solvent suspension of a compound containing adsorbed water or a salt containing water of crystallization, e.g.,
20 magnesium chloride hydrate, copper sulfate hydrate, aluminum sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate or cerous chloride hydrate, so as to allow the organoaluminum compound to react with the adsorbed water or the water of crystallization, followed by recovering aluminoxane as its
25 aromatic hydrocarbon solvent solution.

(2) Water, ice or water vapor is allowed to directly act on an organoaluminum compound such as trialkylaluminum in a medium such as benzene, toluene, ethyl ether or

tetrahydrofuran, followed by recovering aluminosilane as its aromatic hydrocarbon solvent solution.

- (3) An organoaluminum compound such as trialkylaluminum is allowed to react with an organotin oxide such as dimethyltin oxide or dibutyltin oxide in a hydrocarbon medium such as decane, benzene or toluene.

- Examples of the ionizing ionic compounds (b-2) includes Lewis acid, ionic compounds, borane compounds and carborane compounds. These ionized ionic compounds (b-2) are described in National Publications of international Patent No. 501950/1989 and No. 502036/1989, Japanese Patent Laid-Open Publications No. 179005/1991, No. 179006/1991, No. 207703/1991 and No. 207704/1991, and U.S. Patent No. 5,321,106.

- The Lewis acid used as the ionizing ionic compound (b-2) is, for example, a compound represented by the formula BR_3 (where each R is the same or different, and is a phenyl group which may have a substituent such as fluorine, methyl or trifluoromethyl, or fluorine. Examples of such compounds include trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron and tris(pentafluorophenyl)boron.

- The ionic compound used as the ionizing ionic compound (b-2) is a salt comprising a cationic compound and an anionic compound. The anion reacts with the metallocene compound (a) to render the metallocene compound (a) cationic and to form an ion pair, whereby the transition metal cation species is stabilized. Examples of such

anions include organoboron compound anion, organoarsenic compound anion and organoaluminum compound anion.

Preferable are anions which are relatively bulky and stabilize the transition metal cation species. Examples of
 5 the cations include metallic cation, organometallic cation, carbonium cation, tropylium cation, oxonium cation, sulfonium cation, phosphonium cation and ammonium cation. In more detail, there can be mentioned triphenylcarbenium cation, tributylammonium cation, N,N-dimethylammonium
 10 cation, ferrocenium cation and the like.

Of these, preferable are the ionic compounds comprising a boron compound as the anionic compound, including for example, trialkyl-substituted ammonium salts, N,N,-dialkylanilinium salts dialkylammonium salts and
 15 triarylphosphonium salts thereof.

Examples of the trialkyl-substituted ammonium salts include triethylammoniumtetra(phenyl)boron, tripropylammoniumtetra(phenyl)boron, tri(n-butyl)ammoniumtetra(phenyl)boron and
 20 trimethylammoniumtetra(p-tolyl)boron.

Examples of the N,N,-dialkylanilinium salts include N,N-dimethylaniliniumtetra(phenyl)boron.

Examples of the dialkylammonium salts include di(n-propyl)ammoniumtetra(pentafluorophenyl)boron and
 25 dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)boron.

Examples of the triarylphosphonium salts include triphenylphosphoniumtetra(phenyl)boron,

tri(methylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)boron and
tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetra(phenyl)boron.

Also usable as the ionic compounds are
triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-
5 dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and
ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate.

Examples of the borane compounds used as the ionizing
ionic compound (b-2) include:

- decaborane(14);
- 10 salts of anions, such as bis[tri(n-
butyl)ammonium]nonaborate and bis[tri(n-
butyl)ammonium]decaborate; and
- salts of metallic borane anions, such as tri(n-
butyl)ammoniumbis(dodecahydridododecaborate)cobaltate(III)
15 and bis[tri(n-
butyl)ammonium]bis(dodecahydridododecaborate)-
nickelate(III).

Examples of the carborane compounds used as the
ionized ionic compound (b-2) include:

- 20 salts of anions, such as 4-carbanonaborane(14) and
1,3-dicarbanonaborane(13); and
- salts of metallic carborane anions, such as tri(n-
butyl)ammoniumbis(nonahydrido-1,3-
dicarbanonaborate)cobaltate(III) and tri(n-
25 butyl)ammoniumbis(undecahydrido-7,8-
dicarbaundecaborate)ferrate(III).

The ionizing ionic compounds (b-2) mentioned above can
be used singly or in combination.

The metallocene catalyst (a) for use in the invention may further comprise, in addition to the above components, the following organoaluminum compound (c) if desired.

The organoaluminum compound (c), optionally used, is
 5 for example, an organoaluminum compound represented by the following formula (5):



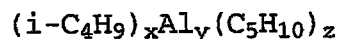
wherein R^6 is a hydrocarbon group of 1 to 15 carbon atoms, preferably a hydrocarbon group of 1 to 4 carbon atoms, X is
 10 a halogen atom or a hydrogen atom, and n is 1 to 3.

The hydrocarbon group of 1 to 15 carbon atoms is, for example, an alkyl group, a cycloalkyl group or an aryl group. Examples of such groups include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl and isobutyl.

15 Examples of the organoaluminum compounds include:

trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, tri-n-butylaluminum, triisobutylaluminum and tri-sec-butylaluminum;

20 alkenylaluminums represented by the formula



wherein x, y and z are each a positive number, and $z \geq 2x$, such as isoprenylaluminum;

dialkylaluminum halides, such as dimethylaluminum
 25 chloride and diisobutylaluminum chloride; dialkylaluminum hydrides, such as diisobutylaluminum hydride; dialkylaluminum alkoxides, such as dimethylaluminum

methoxide; and dialkylaluminum aryloxides, such as diethylaluminum phenoxide.

Copolymerization of ethylene, the aromatic vinyl compound, and if desired, the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms may be carried out by any of batchwise and continuous processes. When the copolymerization is carried out continuously, each catalyst component is used in the following concentration.

The concentration of the metallocene compound (a) in the polymerization system is in the range of usually 0.00005 to 1.0 mmol/liter (polymerization volume), preferably 0.0001 to 0.5 mmol/liter.

The organoaluminum oxy-compound (b-1) is fed in such an amount that the ratio of the aluminum atom in the organoaluminum oxy-compound to the transition metal in the metallocene compound (a) in the polymerization system (Al/transition metal) is in the range of 0.1 to 10,000, preferably 1 to 5,000.

The ionizing ionic compound (b-2) is used in such an amount that the molar ratio of the ionizing ionic compound (b-2) to the metallocene compound (a) in the polymerization system (ionizing ionic compound (b-2)/metallocene compound (a)) is in the range of 0.1 to 20, preferably 1 to 10.

The organoaluminum compound (c) is used in such an amount that the concentration of the organoaluminum compound (c) is in the range of usually about 0 to 5 mmol/liter (polymerization volume), preferably about 0 to 2 mmol/liter.

The copolymerization reaction to prepare the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is carried out under the conditions of a temperature of usually -30 to +250 °C, preferably 0 to 200 °C, and a
5 pressure of usually more than 0 and not more than 80 kg/cm² (gauge pressure), preferably more than 0 and not more than 50 kg/cm² (gauge pressure).

The reaction time (average residence time in case of continuous copolymerization) is in the range of usually 5
10 minutes to 3 hours, preferably 10 minutes to 1.5 hours, though it varies depending on the reaction conditions such as catalyst concentration and polymerization temperature.

In the preparation of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, ethylene, the aromatic vinyl
15 compound and optionally the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms are fed to the polymerization system in such amounts that the copolymer of the aforesaid specific monomer composition can be obtained. In the copolymerization, a molecular weight modifier such as hydrogen can be employed.

20 When ethylene, the aromatic vinyl compound and optionally the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms are copolymerized as described above, the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is generally obtained as a polymerization solution containing it. The polymerization
25 solution is treated in a conventional manner, whereby the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is obtained.

The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer for use in the invention may be graft-modified with an unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule to improve adhesion properties to coatings, particularly urethane resin coatings.

Examples of the unsaturated compounds having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule include α,β -unsaturated carboxylic acids, such as acrylic acid, methacrylic acid, α -ethylacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, tetrahydrophthalic acid and methyltetrahydrophthalic acid; α,β -unsaturated carboxylic anhydrides, such as maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride and tetrahydrophthalic anhydride; and anhydrides of unsaturated carboxylic acids such as bicyclo[2.2.1]hepto-2-ene-5,6-dicarboxylic acid. Of these, preferable are acrylic acid, maleic acid, itaconic acid, maleic anhydride and itaconic anhydride.

In general, the unsaturated compound is grafted on the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer by, for example, heating the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and the unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule in the presence of a radical initiator to perform graft reaction.

The radical initiator employable herein is, for example, an organic peroxide or an azo compound.

Examples of the organic peroxides include peroxy ketals, such as 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane, 2,2-bis(1-butylperoxy)octane, n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate and 2,2-bis(t-butylperoxy)butane; dialkyl peroxides, such as di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, α,α' -bis(t-butylperoxy-m-isopropyl)benzene, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane and 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3; acyl peroxides, such as acetyl peroxide, isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, 3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide and m-toluoyl peroxide; peroxy esters, such as t-butyl peroxyacetate, t-butyl peroxyisobutyrate, t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate, t-butyl peroxy laurate, t-butyl peroxybenzoate, di-t-butyl peroxyisophthalate, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, t-butylperoxymaleic acid, t-butyl peroxyisopropyl carbonate and cumyl peroxyoctate; and hydroperoxides, such as t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide.

Of these, preferable are 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexane, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexyne-3, benzoyl peroxide,

2,4-dichlorobenzoyl peroxide, m-toluoyl peroxide and t-butyl peroxy-2-ethyl hexanone.

The azo compound is, for example, azoisobutyronitrile. The radical initiators mentioned above can be used singly
5 or in combination.

The unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule is used in an amount of usually 0.01 to 50 parts by weight, preferably 0.1 to 40 parts by weight, based on 100 parts by weight of the
10 ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer.

The radical initiator is used in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.05 to 8 parts by weight, based on 100 parts by weight of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer.

15 The graft modification can be carried out by known processes, for example, the following processes.

(i) The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and the unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule are melt
20 kneaded by a kneading machine such as an intensive mixer or an extruder in the presence of the radical initiator. The kneading operation is preferably carried out in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen. The kneading temperature is a temperature, at which the half-life period
25 of the radical initiator used is one minute, of usually 150 to 280 °C, preferably 170 to 240 °C. The kneading time is usually 30 seconds to 20 minutes, preferably 1 to 10 minutes.

(ii) The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer in a molten state is mixed with the unsaturated compound having a carboxylic group or an acid anhydride group in the molecule and the radical initiator in a reactor with stirring. The stirring operation is preferably carried out in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen. The stirring temperature is a temperature, at which the half-life period of the radical initiator used is one minute, of usually 150 to 280 °C, preferably 170 to 240 °C. The mixing time is usually 0.5 to 10 hours, preferably 1 to 5 hours. The unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule and the radical initiator may be introduced together when the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is melted, or they may be dropwise added separately to the molten ethylene/vinyl compound random copolymer.

(iii) To an organic solvent solution of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, the unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule and the radical initiator are added, and they are heated. The heating operation is preferably carried out in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen. The heating temperature is a temperature, at which the half-life period of the radical initiator used is one minute, of usually 100 to 200 °C, preferably 120 to 180 °C. The heating time is usually 0.5 to 10 hours, preferably 1 to 5 hours. The unsaturated

compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule and the radical initiator may be introduced together when the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is dissolved in an organic solvent, or they may
5 be dropwise added separately to the organic solvent solution of the ethylene/vinyl compound random copolymer. Examples of the organic solvents employable herein include aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene and xylene; alicyclic hydrocarbons, such as cyclohexane and
10 methylcyclohexane; and chlorinated hydrocarbons, such as chlorobenzene and dichlorobenzene.

(iv) To an aqueous dispersion of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, the unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the
15 molecule and the radical initiator are added, and they are heated. The heating operation is preferably carried out in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen. The heating temperature is usually 60 to 150 °C, preferably 80 to 100 °C. The heating time is usually 0.5 to 10 hours,
20 preferably 1 to 5 hours. The unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule and the radical initiator may be introduced together when the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is dispersed in water, or they may be dropwise added
25 separately to the aqueous dispersion of the ethylene/vinyl compound random copolymer. Besides the above-mentioned radical initiators, water-soluble persulfates such as

potassium persulfate and ammonium persulfate are also employable as the radical initiators.

(v) The ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and the unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule are heated at a temperature of not higher than the melting point of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, e.g., a temperature of not higher than 140 °C, in the presence of the radical initiator. The heating operation is preferably carried out in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen. The heating time is usually 0.5 to 10 hours, preferably 1 to 5 hours. The unsaturated compound having a carboxyl group or an acid anhydride group in the molecule and the radical initiator may be introduced together when the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is heated, or they may be dropwise added separately to the heated ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer.

Thermoplastic resin

Thermoplastic resins usable in accordance with the present invention include, for example, polyolefin resins, polyvinyl chloride resins, polyamide resins, polycarbonate resins, polyoxymethylene resins, polyphenylene oxide resins, polysulfon resins and polyacrylate resins. Of these, polyolefin resins are preferred.

Elastomer

Elastomers usable in accordance with the present invention include, for example, polyolefin elastomers, polyamide elastomers and polyester elastomers. Of these, polyolefin elastomers are preferred.

5

Polyolefin resin

Polyolefin resins preferred to use in the present invention include homopolymers and copolymers of α -olefins having 2 to 20 carbon atoms. Specific examples of α -
10 olefins are ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene and 1-octene. Specific examples of polyolefin resins are following (co)polymers.

- (1) Ethylene homopolymers (including those prepared by low pressure method and high pressure method).
- 15 (2) Copolymers of ethylene with up to 10 % by mol of an α -olefin or a vinyl monomer such as vinyl acetate and ethyl acrylate.
- (3) Propylene homopolymers.
- (4) Random copolymers of propylene with up to 10 % by
20 mol of an other α -olefin.
- (5) Block copolymers of propylene with up to 40 % by mol of an other α -olefin.
- (6) 1-Butene homopolymers.
- (7) Random copolymers of 1-butene with up to 10 % by
25 mol of an other α -olefin.
- (8) 4-Methyl-1-pentene homopolymers.
- (9) Random copolymers of 4-methyl-1-pentene with up to 20 % by mol of an other α -olefin.

Polyolefin resins particularly preferred to use in the present invention are polypropylene resins including (3) propylene homopolymers, (4) random copolymers of propylene with up to 10 % by mol of an other α -olefin and (5) block
5 copolymers of propylene with up to 40 % by mol of an other α -olefin.

Preferred thermoplastic resin compositions (polypropylene resin compositions) of the present invention comprise

- 10 (i) the above-mentioned ethylene/styrene random copolymer,
- (ii) the polypropylene resin and
- (iii) the olefin elastomer,
- in a specific proportion, for example,
- 15 (i) 1 to 50 % by weight, preferably 5 to 30 % by weight, of the above-mentioned ethylene/styrene random copolymer,

- (ii) 40 to 99 % by weight, preferably 50 to 80 % by
20 weight, of the polypropylene resin and
- (iii) 1 to 30 % by weight, preferably 5 to 20 % by weight, of the olefin elastomer.

The polypropylene resins (ii) usable in the polypropylene resin compositions are propylene homopolymers
25 and copolymers of propylene with an other α -olefin. The α -olefins other than propylene include, for example, those having 2 to 20 carbon atoms such as ethylene, 1-butene, 1-pentene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 3-

methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 3,3-dimethyl-1-butene, 1-heptene, methyl-1-hexenes, dimethyl-1-pentenenes, trimethyl-1-butenes, ethyl-1-pentenenes, 1-octene, methyl-1-pentenenes, dimethyl-1-hexenes, trimethyl-1-pentenenes, ethyl-
5 1-hexenes, methylethyl-1-pentenenes, diethyl-1-butenes, propyl-1-pentenenes, 1-decene, methyl-1-nonenes, dimethyl-1-octenes, trimethyl-1-heptenes, ethyl-1-octenes, methylethyl-1-heptenes, diethyl-1-hexenes, 1-dodecene and hexadecene. These α -olefins may be copolymerized with
10 propylene to form random copolymers and block copolymers. The polypropylene resins preferably used in the present invention include propylene homopolymers, crystalline propylen/ethylene block copolymers containing 2 to 40 % by mol of ethylene and crystalline propylen/ethylene random
15 copolymers containing 0.5 to 10 % by mol of ethylene.

It is desired that the polypropylene resins have a melt flow rate (MFR; ASTM D 1238, 230 °C, 2.16 kg load) in the range of 0.05 to 200 g/ 10 min, preferably 0.05 to 100 g/ 10 min, more preferably 0.5 to 60 g/ 10 min. By the use
20 of polypropylene resins having such MFR, good properties and moldability can be ensured. It is also desired that the polypropylene resins generally have a density in the range of 0.89 to 0.92 g/cm³.

The olefin elastomers (iii) usable in the
25 polypropylene resin compositions are copolymers of α -olefins such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene and 1-octene, or copolymers of these α -olefins with non-conjugated dienes such as cyclohexadiene,

dicyclopentadiene, 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, dicyclooctadiene, methylnorbornene, 5-ethylidene-2-norbornene.

Specifically, the olefin elastomers (iii) are
5 amorphous elastic copolymers comprising olefins, for example, ethylene/propylene copolymer rubbers, ethylene/1-butene copolymer rubbers, ethylene/1-octene copolymer rubbers, ethylene/propylene/1-butene copolymer rubbers, ethylene/propylene/non-conjugated diene copolymer rubbers,
10 ethylene/1-butene/non-conjugated diene copolymer rubbers and ethylene/propylene/1-butene/non-conjugated diene copolymer rubbers.

The olefin elastomers (iii) have a Mooney viscosity $[ML_{1+4}(100\text{ }^{\circ}\text{C}; \text{JIS K 6300})]$ in the range of 10 to 150,
15 preferably 40 to 120. It is preferred that the olefin elastomers have an iodine value (unsaturation degree) of not more than 16.

In the polypropylene resin compositions, the polypropylene resin (ii) is used in an amount of 50 to 99
20 parts by weight, preferably 55 to 95 parts by weight, more preferably 60 to 80 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total of the ethylene/styrene random copolymer (i), the polypropylene resin (ii) and the olefin elastomer (iii).

25 The thermoplastic resin composition and the elastomer compositions according to the present invention can contain fillers to improve strength and coating properties of the compositions. Specific examples of fillers usable in the

invention are calcium carbonate light, calcium carbonate heavy, basic calcium carbonate, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, magnesium oxide, kaolin, clay, pyrophyllite, sericite, talc, calcium silicate

- 5 (wollastonite, xonotlite, petaloid calcium silicate), diatomaceous earth, aluminum silicate, silicic acid anhydride, hydrous silicic acid, mica, magnesium silicate (asbestos, PFM (Processed Mineral Oil), sepiolite), potassium titanate, ellestadite and gypsum fibers; glass
- 10 balloons, silica balloons, fly ash balloons, shirasu balloons and carbon balloons; organic balloons such as phenolic resin, urea resin, styrene resin and saran resin balloons; silica, alumina, barium sulfate, aluminum sulfate, calcium sulfate, magnesium sulfate, molybdenum
- 15 dioxide, graphite, glass fibers (chopped glass strands, rovings, milled glass fibers, glass flakes etc.), cut fibers, rock fibers, microfibers, carbon fibers, aromatic polyamide fibers and potassium titanate fibers. Of these, talc is preferred.

- 20 To the thermoplastic resin compositions or the elastomer compositions, can optionally be added other thermoplastic resins and additives such as softening agents, pigments, stabilizers, flame retardants, lubricants, antistatic agents and electrical property
- 25 modifiers, so far as physical properties and coating properties of the compositions are not deteriorated.

In the present invention, colorants can also be added to the thermoplastic resin compositions or the elastomer

compositions. Specific examples of colorants include carbon black, titanium oxide, zinc white, red oxide, ultramarine blue, Berlin blue, azo pigments, nitroso pigments, lake pigments and phthalocyanine pigments.

5 Further, known heat stabilizers, aging inhibitors, weathering stabilizers, antistatic agents, lubricants such as metallic soaps and waxes can be mixed in the compositions of the present invention in an amount conventionally used in known olefin plastics or olefin
10 copolymer rubbers.

Furthermore, to the thermoplastic resin compositions or the elastomer compositions, polymers comprising styrene as a major monomer (styrene polymers) can be added. The addition of such polymers can further improve coating
15 properties of the compositions.

As the styrene polymers, any polymers can be used, for example those obtained by mass, solution, suspension and emulsion polymerization processes through radical polymerization reactions or ionic polymerization reactions.
20 Examples of the styrene polymers include homopolymers and copolymers of styrene monomers such as styrene, α -methyl styrene and chlorostyrene, copolymers of styrene monomers with vinyl monomers (e.g. unsaturated nitriles such as acrylonitrile, α,β -monoolefinically unsaturated carboxylic
25 acids or anhydrides thereof such as (meth)acrylic acid, (meth)acrylates and maleic anhydride), high impact polystyrenes (HIPS) and high impact styrene resins.

The high impact polystyrenes can be obtained by addition of polystyrenes to diene rubber elastomers or by graft polymerization of diene rubber elastomers with styrene monomers. The high impact styrene resins can be

5 obtained by graft copolymerization of polymers, for example, diene rubber elastomers such as polybutadiene, unsaturated group containing acryl rubbers, chlorinated polyethylenes, ethylene/vinyl acetate copolymers and ethylene/propylene rubbers, with styrene monomers together

10 with vinyl monomers (such as acrylonitrile or methyl methacrylate).

Preferred styrene polymers include, for example, polystyrenes (GPPS), styrene/(meth)acrylic acid copolymers, styrene/(meth)acrylate copolymers such as methyl

15 methacrylate/styrene copolymers (MAS resins), styrene/maleic anhydride copolymers, styrene/acrylonitrile copolymers (AS resins), high impact polystyrenes, high impact styrene resins (such as ABS resins obtained by graft copolymerization of polybutadiene with styrene and

20 acrylonitrile, AAS resins obtained by graft copolymerization of acryl rubbers with styrene and acrylonitrile, ACS resins obtained by graft copolymerization of chlorinated polyethylenes with styrene and acrylonitrile, polymers obtained by graft

25 copolymerization of ethylene/vinyl acetate copolymers with styrene and acrylonitrile, polymers obtained by graft copolymerization of ethylene/propylene rubbers with styrene and acrylonitrile and MBS resins obtained by graft

copolymerization of polybutadienes with styrene and methyl methacrylate. These styrene polymers may be used singly or in combination.

Of these, particularly preferred styrene polymers are
5 those exhibiting high transparency, for example, polystyrenes, styrene/(meth)acrylic acid copolymers such as RyulexTM available from Dainippon Ink K.K.), styrene/(meth)acrylate copolymers such as styrene/methyl methacrylate copolymers (e.g. MS resins available from
10 Shinnittetsu Chemicals K.K.) and styrene/acrylonitrile copolymers; and high impact polystyrenes, high impact styrene resins and styrene/maleic anhydride copolymers (e.g. DailarkTM available from Sekisui Chemicals K.K.).

The above-mentioned styrene polymers generally have a
15 molecular weight of, for example, about 1×10^4 to 5×10^5 , preferably 5×10^4 to 4×10^5 , more preferably 1×10^5 to 3×10^5 .

It is desired that the styrene polymers are generally contained in an amount of 0.1 to 20 parts by weight,
20 preferably 1 to 15 parts by weight, more preferably 5 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total thermoplastic composition.

Polyolefin elastomer

25 Polyolefin elastomers preferably used in the present invention are, for example, ethylene/propylene rubbers (EPR), ethylene/butene rubbers (EBR),

ethylene/propylene/butene rubbers (EPBR) and
ethylene/propylene/diene rubbers (EPDM).

These polyolefin elastomers may contain polyolefin
resins in a small amount such as up to equal amount. The
5 polyolefin resins usable herein include, for example, low
density polyethylenes, high density polyethylenes, linear
low density polyethylenes, polypropylenes,
ethylene/propylene block copolymers and ethylene/propylene
random copolymers, and mixtures thereof.

10 The polyolefin elastomers may comprise copolymerized
dienes or polyenes. Examples of the dienes include 1,4-
pentadiene, 1,4-hexadiene, cyclohexadiene,
dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene.

In the present invention, partially crosslinked
15 elastomer compositions can be prepared in such a manner
that the olefin elastomers are mixed with peroxide-
decomposing polyolefin resins or peroxide-crosslinking
hydrocarbon rubbers and then the mixtures are dynamically
heat treated in the presence of organic peroxides. More
20 specifically, the partially crosslinked elastomer
compositions can be prepared by dynamically heat treating a
mixture from

1 to 50 % by weight of an ethylene/aromatic vinyl
compound random copolymer,

25 20 to 80 % by weight of a peroxide-crosslinking
hydrocarbon rubber,

10 to 60 % by weight of a peroxide-decomposing
polyolefin resin and

0 to 30 % by weight of a peroxide-noncrosslinking hydrocarbon rubber in the presence of an organic peroxide.

The rubber components comprising a partially crosslinked ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer are composed of a partially crosslinked ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and/or an uncrosslinked ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and a partially crosslinked rubber. The elastomer compositions comprising a partially crosslinked ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer can be prepared by known processes. For example, a polyolefin resin, a peroxide-crosslinking hydrocarbon rubber and an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer can be dynamically heat treated in the presence of an organic peroxide to obtain a partially crosslinked composition comprising the polyolefin resin, the hydrocarbon rubber and the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer.

The peroxide-crosslinking hydrocarbon rubbers used herein are copolymers of ethylene as a major monomer with α -olefins such as propylene, 1-butene, 1-hexene and 1-octene, or with non-conjugated dienes including, for example, cyclohexadiene, dicyclopentadiene, 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, dicyclooctadiene, methylenenorbornene and 5-ethylidene-2-norbornene.

Specifically, the peroxide-crosslinking hydrocarbon rubbers are amorphous elastic copolymers comprising olefins, for example, ethylene/propylene copolymer rubbers,

ethylene/1-butene copolymer rubbers, ethylene/1-octene copolymer rubbers, ethylene/propylene/1-butene copolymer rubbers, ethylene/propylene/non-conjugated diene copolymer rubbers, ethylene/1-butene/non-conjugated diene copolymer
5 rubbers and ethylene/propylene/1-butene/non-conjugated diene copolymer rubbers.

The peroxide-crosslinking polyolefin rubbers have a Mooney viscosity $[ML_{1+4} (100\text{ }^{\circ}\text{C}; \text{JIS K 6300})]$ in the range of 10 to 150, preferably 40 to 120. It is also preferred
10 that the peroxide-crosslinking polyolefin rubbers have an iodine value (unsaturation degree) of not more than 16.

The peroxide-noncrosslinking hydrocarbon rubber used in the partially crosslinked polyolefin elastomer compositions means a hydrocarbon based rubbery substance
15 which does not crosslink when it is dynamically heat treated in the presence of a peroxide (organic peroxide) at a temperature higher than its decomposition temperatures so that the flowability does not reduced. Specific examples thereof include butyl rubbers, polyisoprene rubbers,
20 propylene/ethylene copolymer rubbers comprising at least 50 % by mol of propylene and propylene/ethylene/1-butene copolymer rubbers. Of these, butyl rubbers and isobutylene rubbers are preferably used. By the addition of these peroxide-noncrosslinking hydrocarbon rubbers, partially
25 crosslinked polyolefin elastomer compositions exhibiting more excellent moldability and appearance of molded products can be obtained.

The polyolefin elastomers of the present invention can be mixed with softening agents. Various softening agents such as those conventionally added to known rubbers can be used. Specific examples of softening agents include

5 petroleum based materials such as process oils, lubricating oils, paraffin, liquid paraffin, petroleum asphalt and vaseline, coal tar materials such as coal tar and coal tar pitch, fatty oils such as castor oil, linseed oil, colza oil, soybean oil and coconut oil, waxes such as tall oil,

10 beeswax, carnauba wax and lanolin, fatty acids such as ricinoleic acid, parmitic acid and stearic acid or metallic salts thereof, synthetic resins such as petroleum resins, cumarone/indene resins and atactic polypropylenes, ester plasticizers such as dioctyl phthalate, dioctyl adipate and

15 dioctyl sebacate, and further microcrystalline waxes, liquid polybutadienes or modified products or hydrogenated products thereof and liquid thiokols.

By the addition of softening agents, elastomer compositions excellent in flowability upon molding can be

20 obtained, but excessive addition thereof may reduce the mechanical properties of the resulting compositions.

Examples of organic peroxides usable in the present invention include dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-

25 2,5-di-(tert-butylperoxy)hexyne-3, 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, n-butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy) valerate, benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl

peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, tert-butylperbenzoate, tert-butylperoxyisopropyl carbonate, diacetyl peroxide, lauroyl peroxide and tert-butylcumyl peroxide.

5 Of these, preferred are, with respect to odor and scorch stability, 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexyne-3 and 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, in particular, most preferred
10 is 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane. In the present invention, the organic peroxides are used in an amount of 0.05 to 2 % by weight, preferably 0.1 to 1.6 % by weight, based on 100 % by weight of the total of the peroxide-decomposing polyolefin resin, the
15 ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, the peroxide-crosslinking hydrocarbon rubber and the peroxide-noncrosslinking hydrocarbon rubber, as major components of the composition to be subject to crosslinking treatment.

 In the present invention, when the above-mentioned
20 components are dynamically heat treated in the presence of an organic peroxide, auxiliary agents for peroxide-crosslinking such as sulfur, p-quinone oxime, p,p'-dibenzoylquinone dioxime, N-methyl-N-4-dinitrosoaniline, nitrobenzene, diphenylguanidine and trimethylolpropane-
25 N,N'-m-phenylene dimaleimide, or polyfunctional acrylate monomers such as triallyl cyanurate, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropane

trimethacrylate and allyl methacrylate, and polyfunctional vinyl monomers such as divinylbenzene, vinyl butyrate and vinyl stearate can be added. These compounds can serve to uniform and moderate crosslinking reaction.

- 5 Of the above-mentioned compounds, most preferred is divinylbenzene due to the following reasons:
- Divinylbenzene can be easily handled, has good compatibility with the peroxide-decomposing polyolefin resin, the ethylene/aromatic vinyl compound random
- 10 copolymer, the peroxide-crosslinking hydrocarbon rubber and the peroxide-noncrosslinking hydrocarbon rubber, as major components of the composition to be subject to crosslinking treatment, and has a solubilizing action on the organic peroxide to function as a dispersing agent for the organic
- 15 peroxide, whereby crosslinking reaction can be performed uniformly to yield polyolefin elastomer compositions having good balance between flowability and physical properties.

It is preferred to use the peroxide-crosslinking auxiliary agent, the polyfunctional acrylate monomer and

20 polyfunctional vinyl monomer in an amount of 0.05 to 3 % by weight, in particular 0.1 to 2 % by weight, based on the total amount of the composition to be subject to crosslinking treatment. The use of more than 3 % by weight of the peroxide-crosslinking auxiliary agent, the

25 polyfunctional acrylate monomer and polyfunctional vinyl monomer may cause disadvantages. For example, when the organic peroxide is used in a larger amount, the crosslinking reaction may proceed too fast to result in.

crosslinked polyolefin elastomer compositions having poor flowability. On the other hand, when the organic peroxide is used in a smaller amount, the peroxide-crosslinking auxiliary agent, the polyfunctional acrylate monomer and
5 polyfunctional vinyl monomer may remain unreacted in partially crosslinked polyolefin elastomer compositions so that the partially crosslinked compositions may undergo changes in properties through heat history in processing and molding the compositions. Therefore, the peroxide-
10 crosslinking auxiliary agent, the polyfunctional acrylate monomer and polyfunctional vinyl monomer should not be used in excess.

It is preferred that the dynamic heat treatment of the compositions is carried out in a non-open type apparatus
15 and in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen, at a temperature generally in the range of from a melting point of the thermoplastic resin to 300 °C, for 1 to 10 minutes, at shearing rate in the range of 500 to 10,000 sec⁻¹. Non-open type apparatuses preferably used include mixing rolls,
20 intensive mixers such as Banbury mixers and kneaders, and single screw or twin screw extruders

The thermoplastic polyolefin elastomer composition according to the present invention can further comprise the above-mentioned styrene polymer generally in an amount of 1
25 to 15 parts by weight, preferably 5 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the elastomer composition. Because of its improving effect in coating properties, the use of the styrene polymer is preferred.

It is important in the present invention that the amount of the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer in the above-mentioned thermoplastic resin composition or elastomer composition is in the range of 1 to 70 % by weight, preferably 3 to 50 % by weight, more preferably 5 to 40 % by weight, particularly preferably 10 to 30 % by weight. When the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer is less than the above range, the composition may have insufficient coating properties, and when the copolymer is more than the above range, the composition may have insufficient strength, heat resistance or chemical resistance.

The above-mentioned thermoplastic resin composition and elastomer composition according to the present invention can be prepared by blending the above-mentioned components using a mixer such as a tumbling mixer, a ribbon blender and a Henshel mixer and then melt kneading. Usable apparatuses for kneading include mixing rolls, intensive mixers (such as Banbury mixers and kneaders) and single screw or twin screw extruders and non-open type apparatuses are preferred.

The kneading can generally be carried out at a temperature of 150 to 280 °C, preferably 170 to 240 °C, for 1 to 10 minutes. The thermoplastic resin composition and elastomer composition thus obtained are usually pelletized and then molded into molded products of desired shapes by molding processes conventionally employed in the art of thermoplastic resin and elastomer compositions, for example

by injection molding, extrusion molding, blow molding and calender molding. It is preferred to employ injection molding. The thermoplastic resin composition and elastomer composition of the present invention exhibit excellent
5 moldability.

Molded products prepared from the thermoplastic resin composition and elastomer composition according to the present invention exhibit excellent coating properties with urethane resin coatings and amino resin coatings. The
10 urethane resin coatings, which form coating films generally by reactions between polyisocyanates and polyol compounds, include one-pack and two-pack type coatings and also powder coatings comprising blocked isocyanates. The molded products formed from the thermoplastic resin composition
15 and elastomer composition of the present invention have good compatibility with any one of these urethane resin coatings.

The amino resin coatings include melamine resin, benzoguanamine resin and urea resin coatings. From these
20 coatings, coating films are formed in such a way that an amino group containing starting material is reacted with an aldehyde compound to prepare a highly reactive monomer which is subjected to addition-condensation reaction to produce methylol groups which in turn react with hydroxy
25 groups of alcohols. The amino resin coatings can be used in combination with oil modified plastic alkyd resins, oil-free alkyd resins, oil varnishes, acrylic resins, epoxy resins or epoxy/ester resins.

These coatings or other surface treating agents can be applied by conventionally employed coating methods, for example using spray guns, brushes and roll coaters. The thickness of coating films may vary depending on purposes
5 of molded products without any particular limitation and is generally in the range of 1 μm to 500 μm after drying.

From among the above-mentioned coatings, by way of example using the urethane resin coating, it can be applied
10 in such a manner as illustrated below. A molded product formed from the thermoplastic resin composition and elastomer composition according to the present invention is washed with water and with a common industrial detergent, each at least one time, and then further washed with water,
15 followed by drying with heat. Namely, it is noted that in order to apply the coating to the molded product formed from the thermoplastic resin composition and elastomer composition according to the present invention, the washing (surface treatment) of the molded product with vapor of an
20 chlorinated solvent conventionally required is not always necessary. After drying the molded product, the urethane resin coating can be applied thereto, if necessary, followed by heating, to form a coating film of the urethane resin. The resulting coating film has very good adhesion
25 to the molded product even though the chlorinated solvent vapor washing is omitted.

Although all the molded products obtained from the elastomer composition have not always sufficient abrasion

resistance and scratch resistance, their appearance and physical properties of their surfaces can extremely be improved by application of the coating thereto so that coated products variously designed can be obtained.

5 The coated products of the thermoplastic resin composition and the coated products of the elastomer composition according to the present invention can widely be used for various purposes desired to be coated, for example automobile parts, motorbike parts, electric
10 equipment parts, products for daily use, civil engineering and construction materials, general engineering materials, business and information processing machines, packaging materials, sports goods, and medical equipments and instruments.

15

EFFECT OF THE INVENTION

The vulcanized molded product having a surface decorative layer according to the present invention exhibits excellent adhesion to the surface decorative layer
20 and also excellent mechanical strength.

The coated product of the thermoplastic resin composition molded product and the coated product of the elastomer composition molded product according to the present invention exhibits excellent adhesion between the
25 molded product and the coating film.

EXAMPLE

The present invention is further described with reference to the following examples, but it should be construed that invention is in no way limited to those examples.

- 5 The following measuring method were used in Examples and Comparative Examples.

(For Examples 1-16 and Comparative Examples 1-4)

10 Tensile Test

- A vulcanized sheet was punched out to prepare dumbbell specimens of No. 3 type of JIS K 6301 (1989). According to the method described in JIS K 6301, Section 3, the tensile test was carried out under the test conditions of a
15 temperature of 25 °C and a stress rate of 500 mm/min to measure tensile strength (TB) and tensile elongation at break (EB).

Hardness Test

- 20 According to JIS K 6301, spring hardness (HS: JIS A hardness) was measured.

Adhesion Test of Coating Film

- 25 Two vulcanized plate specimens having a coating film of an about 100 μ m thickness were prepared. Both specimens were bonded with an instant adhesive such that the rubber surface of one specimen was opposed to the coated surface of the other, and then strips of a 10 mm width were cut out

from the bonded specimen. The peel strength was measured using a tensile tester by peeling in the direction of 90 degrees at a rate of 200 mm/min.

5 Compression Set Test

The compression set (CS) was measured for specimens which were heat aged at 100 °C for 22 hours according to JIS K 6301.

10 (For Examples 17-27 and Comparative Examples 5-8)

Cross-Cut Test

On the surface of a coated specimen, 11 lines parallel to one another were drawn with a single-edged razor at intervals of 2 mm and, at right angles to these lines, further 11 lines parallel to one another were drawn at intervals of 2 mm to form 100 cross cuts. An adhesive tape (JIS Z 1522) was put on the cross cuts with pressure to adhere well thereto. After the tape was peeled off upward at a dash, the state of the cross cuts was inspected and the number of cross cuts remaining on the specimen without peeled off were counted.

Preparation Example 1

25 To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 430 ml of toluene, 75 ml of styrene and 5 ml of 4-ethylidene-8-methyl-1,7-nonadiene (EMND) were introduced, followed by feeding propylene so that the pressure became

3.2 kg/cm². The system in the autoclave was then heated to 50 °C while stirring and ethylene was fed so that the pressure became 10 kg/cm². Separately, 9.2 mmol of methyl aluminoxane (Toso Aczo, 3 % by weight solution in toluene) and 0.018 mmol of (dimethyl(tert-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane)dichloride titanium synthesized by a known method were stirred in another reactor for 15 minutes to prepare a mixed solution which was then introduced to the autoclave to initiate the polymerization.

The polymerization was performed for 30 minutes by continuously feeding ethylene to keep the pressure of polymerization system at 10 kg/cm². The polymerization was terminated by adding 5 ml of methanol. After the end of polymerization, 1 liter of methanol was added to the polymer solution to precipitate a polymer which was washed twice with 1 liter of methanol, followed by drying at 130 °C for 12 hours under reduced pressure. An ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (a)) was obtained in a yield of 24 g, in which the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from propylene (ethylene/propylene) was 73/27 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from propylene to constituent units from styrene (ethylene + propylene/styrene) was 90/10. The copolymer had an iodine value of 15 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.8 dl/g as measured in decline at 135 °C.

Preparation Example 2

To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 430 ml of toluene, 40 ml of styrene and 4.5 ml of EMND were introduced, followed by feeding 1-butene so that the pressure became 2.0 kg/cm². The system in the autoclave was then heated to 50 °C while stirring and ethylene was fed so that the pressure became 10 kg/cm².

The polymerization was performed in the same manner as in Preparation Example 1, except that ethylene was continuously fed to keep the pressure of polymerization system at 10 kg/cm². An ethylene/1-butene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (b)) was obtained in a yield of 23 g, in which the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from 1-butene (ethylene/1-butene) was 80/20 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from 1-butene to constituent units from styrene (ethylene + 1-butene/styrene) was 94/6. The copolymer had an iodine value of 13 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.7 dl/g as measured in decline at 135 °C.

20 Preparation Example 3

To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 430 ml of toluene, 50 ml of styrene, 40 ml of 1-octene and 4.5 ml of EMND were introduced. The system in the autoclave was then heated to 60 °C while stirring and ethylene was fed so that the pressure became 10 kg/cm².

The polymerization was performed in the same manner as in Preparation Example 1, except that ethylene was continuously fed to keep the pressure of polymerization

system at 10 kg/cm². An ethylene/1-octene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (c)) was obtained in a yield of 20 g, in which the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from 1-octene (ethylene/1-octene) was 83/17 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from 1-octene to constituent units from styrene (ethylene + 1-octene/styrene) was 93/7. The copolymer had an iodine value of 12 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.6 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

10

Preparation Example 4

To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 430 ml of toluene, 40 ml of styrene and 8 ml of EMND were introduced, followed by feeding propylene so that the pressure became 3.0 kg/cm². The system in the autoclave was then heated to 50 °C while stirring and ethylene was fed so that the pressure became 10 kg/cm².

The polymerization was performed in the same manner as in Preparation Example 1, except that ethylene was continuously fed to keep the pressure of polymerization system at 10 kg/cm². An ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (d)) was obtained in a yield of 21 g, in which the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from propylene (ethylene/propylene) was 75/25 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from 1-octene to constituent units from styrene (ethylene + propylene/styrene) was 93/7. The

20

25

copolymer had an iodine value of 24 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.7 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Preparation Example 5

- 5 To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 430 ml of toluene, 60 ml of styrene and 7.5 ml of EMND were introduced, followed by feeding 1-butene so that the pressure became 2.0 kg/cm². The system in the autoclave was then heated to 50 °C while stirring and
- 10 ethylene was fed so that the pressure became 10 kg/cm².

- The polymerization was performed in the same manner as in Preparation Example 1, except that ethylene was continuously fed to keep the pressure of polymerization system at 10 kg/cm². An ethylene/1-butene/styrene/EMND
- 15 copolymer (Copolymer (e)) was obtained in a yield of 18 g, in which the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from 1-butene (ethylene/1-butene) was 78/22 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from 1-butene to constituent units from
- 20 styrene (ethylene + 1-butene/styrene) was 92/8. The copolymer had an iodine value of 22 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.4 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Preparation Example 6

- 25 An ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (h)) was obtained in the same manner as in Preparation Example 1, except that the (dimethyl(tert-butylamide) (tetramethyl- η^5 -

cyclopentadienyl)silane)dichloride titanium was replaced by isopropylidene-bis(indenyl)zirconium dichloride synthesized by a known method. In the resulting ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (h)),

5 the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from propylene (ethylene/propylene) was 75/25 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from propylene to constituent units from styrene (ethylene + propylene/styrene) was 89/11. The

10 copolymer had an iodine value of 16 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.1 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Example 1

Copolymer (a) prepared in Preparation Example 1, FEF

15 carbon black (Asahi 60HGTM, Asahi Carbon K.K.), paraffin oil (PS-430TM, Idemitsu Kosan K.K), stearic acid, zinc white, calcium carbonate heavy (Whiton SBTM, Shiroisi Kogyo K.K.) and calcium oxide (Besta BSTM, Inoue Sekitan K.K.) were kneaded by means of a 4.3-liter Banbury mixer (Kobe

20 Seikosho K.K.) for 6 minutes. The kneadate was fed to a 14-inch open roll mill (front/back rolls: 50/50 °C), and further kneaded together with sulfur, 2-mercaptobenzothiazole, dipentamethylenethiuram disulfide and tetrabutylthiuram disulfide, followed by gaging to

25 obtain a compound rubber.

Copolymer (a):	100	parts by weight
FEF carbon black:	160	parts by weight

	paraffin oil:	90	parts by weight
	stearic acid:	1	part by weight
	zinc white:	5	parts by weight
	calcium carbonate heavy:	35	parts by weight
5	calcium oxide:	5	parts by weight
	sulfur:	0.8	part by weight
	2-mercaptobenzothiazole:	1.0	part by weight
	dipentamethylenethiuram		
	disulfide:	0.4	part by weight
10	tetrabutylthiuram disulfide:	0.4	part by weight

The thus obtained compound rubber was heated for 10 minutes by means of a press heated at 160 °C to produce a vulcanized sheet having a thickness of 2 mm, for which
 15 tensile test and hardness test were carried out.

Further, the compound rubber was extruded by means of a 50-mm ϕ extruder equipped with a flat die (width: 50 mm, gap size: 2 mm) under the conditions of a die temperature of 80 °C and a cylinder temperature of 60 °C to form a flat
 20 plate. Subsequently, the plate was roll coated thereon with an urethane resin coating (Mitsui Toatsu K.K.: Orestar Q173/Orestar NP1100 (100/88)) and then vulcanized in a hot air vulcanizer at 210 °C for 6 minutes to obtain an urethane coated rubber plate, for which adhesion strength
 25 of the coating film was measured. The results obtained are shown in Table 1.

Example 2

Example 1 was repeated, except that the compound rubber further contained 0.6 part by weight of a dioctyltin maleate polymer and 4 parts by weight of a hydroxy-containing polybutadiene (Polyether HTM, Mitsubishi Chemicals K.K.). The results are shown in Table 1.

Example 3

Example 2 was repeated, except that 40 parts by weight of magnesium hydroxide was used instead of calcium carbonate heavy. The results are shown in Table 1.

Example 4

Example 1 was repeated, except that Copolymer (b) obtained in Preparation Example 2 was used instead of Copolymer (a). The results are shown in Table 1.

Example 5

Example 1 was repeated, except that Copolymer (c) obtained in Preparation Example 3 was used instead of Copolymer (a). The results are shown in Table 1.

Comparative Example 1

Example 1 was repeated, except that an ethylene/propylene/EMND copolymer (ethylene/propylene (molar ratio) = 72/28, iodine value = 12, intrinsic viscosity $[\eta]$ (measured in decalin at 135 °C) = 2.7 dl/g, Copolymer (f)) was used instead of Copolymer (a). The results are shown in Table 1.

Example 6

Copolymer (d) obtained in Preparation Example 4, SRF-H carbon black (Asahi #6TM, Asahi Carbon K.K.), paraffin process oil (PW-380TM, Idemitsu Kosan K.K.), polyethylene glycol, stearic acid and zinc white were kneaded by means of a 1.7-liter Banbury mixer (Kobe Seikosho K.K.) for 6 minutes. The kneadate was further kneaded in a 8-inch open roll mill (front/back rolls: 50/50 °C) together with sulfur, 2-mercaptobenzothiazole, 2-(4'-morpholinodithio)benzothiazole, zinc di-n-butylthiocarbamate, 2-mercaptoimidazoline, p,p'-oxybisbenzenesulfonylhydrazide and calcium oxide to obtain a compound rubber.

15

Copolymer (d):	100	parts by weight
SRF-H carbon black:	90	parts by weight
paraffin process oil:	70	parts by weight
polyethylene glycol:	1	parts by weight
stearic acid:	2	part by weight
zinc white:	5	parts by weight
sulfur:	1.5	parts by weight
calcium oxide:	5	parts by weight
2-mercaptobenzothiazole:	0.8	part by weight

25

2-(4'-morpholinodithio)-benzothiazole:	1.2	parts by weight
zinc di-n-butylthiocarbamate:	2.0	parts by weight
2-mercaptoimidazoline:	1.0	part by weight

p,p'-oxybisbenzene-
sulfonylhydrazide:

3.5 parts by weight

The thus obtained compound rubber was extruded by
5 means of a 50-mm ϕ extruder equipped with a circular die
having an inner diameter of 10 mm and a gap size of 1 mm
under the conditions of a die temperature of 80 °C and a
cylinder temperature of 60 °C to form a tube. The molded
tube was vulcanized in a hot air vulcatizer at 210 °C for 6
10 minutes to obtain a spongy rubber plate, for which specific
gravity measurment, tansile test and compression set test
were carried out.

Further, in the forgoing manner using the same
extruder equipped with a flat die having a width of 25 mm
15 and a gap size of 2 mm instead of the circular die, a flat
vulcanized molded product was obtained. The resulting
molded product was heated at 220 °C for 6 minutes to obtain
a spongy rubber plate. Thereafter, an urethane coated
spongy rubber plate was obtained in the same manner as in
20 Example 1, except that the heating was carried out at 200
°C for 6 minutes. For the resulting urethane coated spongy
rubber plate, adhesion strength of the coating film and so
on were measured. The results are shown in Table 1.

25 Example 7

Example 6 was repeated, except that Copolymer (e)
obtained in Preparation Example 5 was used instead of
Copolymer (d). The results are shown in Table 1.

Comparative Example 2

Example 6 was repeated, except that an ethylene/propylene/EMND copolymer (ethylene/propylene (molar ratio) = 70/30, iodine value = 22, intrinsic viscosity $[\eta]$ (measured in decaline at 135 °C) = 2.6 dl/g, Copolymer (g)) was used instead of Copolymer (d). The results are shown in Table 1.

10 Example 8

Example 1 was repeated, except that Copolymer (h) obtained in Preparation Example 6 was used instead of Copolymer (a). The results are shown in Table 1.

15 It can be seen from Table 1 that the vulcanized molded products having a decorative surface layer (coating film) according to the present invention exhibit improved adhesive (bond) strength of the decorative surface layer in spite of omitting surface treatment prior to the coating.

20

Table 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Comp. Ex. 1	Ex. 4
Unsaturated olefin copolymer (pbw)	(a)	(a)	(a)	(f)	(b)
Properties					
TB (MPa)	12	11	10	12	12
EB (%)	310	320	290	300	300
HS (JIS A)	72	71	70	71	70
Coating film adhesive Strength*1	○	○	○	X	○
Coating film adhesive strength (N/cm)	42	54	62	15	48
CS (%)	-	-	-	-	-
Density (kg/cm ³)	-	-	-	-	-

Table 1 (continued)

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Comp. Ex. 2	Ex. 8
Unsaturated olefin copolymer (pbw)	(c)	(d)	(e)	(g)	(h)
Properties					
TB (MPa)	13	2.8	2.9	2.6	11
EB (%)	350	300	300	280	290
HS (JIS A)	73	-	-	-	67
Coating film adhesive Strength*1	○	○	○	X	○
Coating film adhesive strength (N/cm)	52				40
CS (%)	-	18	19	20	-
Density (kg/cm ³)	-	550	560	540	-

*1 ○: Substrate breaking

5 X: Interfacial peeling

Preparation Example 7

To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with
 10 nitrogen, 430 ml of toluene, 50 ml of styrene and 6 ml of
 4-ethylidene-8-methyl-1,7-nonadiene (EMND) were introduced.
 The system in the autoclave was then heated to 50 °C while
 stirring and ethylene was fed so that the pressure became 7
 kg/cm². Separately, 9.2 mmol of methyl aluminoxane (Toso
 15 Aczo, 3 % by weight solution in toluene) and 0.018 mmol of
 (dimethyl(tert-butylamide)(tetramethyl- η^5 -

cyclopentadienyl)silane)dichloride titanium synthesized by a known method were stirred in another reactor for 15 minutes to prepare a mixed solution which was then introduced to the autoclave to initiate the polymerization.

- 5 The polymerization was performed for 30 minutes by continuously feeding ethylene to keep the pressure of polymerization system at 7 kg/cm². The polymerization was terminated by adding 5 ml of methanol. After the end of polymerization, 1 liter of methanol was added to the
- 10 polymer solution to precipitate a polymer which was washed twice with 1 liter of methanol, followed by drying at 130 °C for 12 hours under reduced pressure. An ethylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (i)) was obtained in a yield of 25 g, in which the molar ratio of
- 15 constituent units from ethylene to constituent units from styrene (ethylene/styrene) was 88/12. The copolymer had an iodine value of 17 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.0 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

20 Preparation Example 8

- To a 1.5-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 430 ml of toluene, 75 ml of styrene and 7 ml of EMND were introduced, followed by feeding propylene so that the pressure became 3.2 kg/cm². The system in the
- 25 autoclave was then heated to 50 °C while stirring and ethylene was fed so that the pressure became 10 kg/cm².

The polymerization was performed in the same manner as in Preparation Example 7, except that ethylene was

continuously fed to keep the pressure of polymerization system at 10 kg/cm². An ethylene/propylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (j)) was obtained in a yield of 20 g, in which the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from propylene (ethylene/propylene) was 73/27 and the molar ratio of the total of constituent units from ethylene and from propylene to constituent units from styrene (ethylene + propylene/styrene) was 90/10. The copolymer had an iodine value of 20 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.5 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Preparation Example 9

An ethylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (k)) was obtained in the same manner as in Preparation Example 7, except that the (dimethyl(tert-butylamide)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane)dichloride titanium was replaced by isopropylidene-bis(indenyl)zirconium dichloride synthesized by a known method. In the resulting ethylene/styrene/EMND copolymer (Copolymer (k)), the molar ratio of constituent units from ethylene to constituent units from styrene (ethylene/styrene) was 89/11. The copolymer had an iodine value of 16 and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.7 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

25 Example 9

Copolymer (i) prepared in Preparation Example 7, an ethylene/propylene copolymer rubber (ethylene/propylene = 72/28, iodine value = 12, intrinsic viscosity $[\eta]$ (measured

- in decalin at 135 °C) = 2.7 dl/g, Copolymer (p)), FEF carbon black (Asahi 60HGTM, Asahi Carbon K.K.), paraffin oil (PS-430TM, Idemitsu Kosan K.K), stearic acid, zinc white, calcium carbonate heavy (Whiton SBTM, Shiroisi Kogyo K.K.) and calcium oxide (Besta BSTM, Inoue Sekitan K.K.) were kneaded by means of a 1.7-liter Banbury mixer (Kobe Seikosho K.K.) for 6 minutes. To a 8-inch open roll mill (front/back rolls: 50/50 °C), the kneadate was fed and further sulfur, 2-mercaptobenzothiazole,
- 10 dipentamethylenethiuram disulfide and tetrabutylthiuram disulfide were added and kneaded to obtain a compound rubber.

	Copolymer (i):	100	parts by weight
15	Copolymer (p):	100	parts by weight
	FEF carbon black:	160	parts by weight
	paraffin oil:	90	parts by weight
	stearic acid:	1	part by weight
	zinc white:	5	parts by weight
20	calcium carbonate heavy:	35	parts by weight
	calcium oxide:	5	parts by weight
	sulfur:	0.8	part by weight
	2-mercaptobenzothiazole:	1.0	part by weight
	dipentamethylenethiuram		
25	disulfide:	0.4	part by weight
	tetrabutylthiuram disulfide:	0.4	part by weight

The thus obtained compound rubber was heated for 10 minutes by means of a press heated at 160 °C to produce a vulcanized sheet having a thickness of 2 mm, for which tensile test and hardness test were carried out.

5 Further, the compound rubber was extruded by means of a 50-mm ϕ extruder equipped with a flat die (width: 50 mm, gap size: 2 mm) under the conditions of a die temperature of 80 °C and a cylinder temperature of 60 °C to form a flat plate. Subsequently, the plate was roll coated thereon
10 with an urethane resin coating (Mitsui Toatsu K.K.: Orestar Q173/Orestar NP1100 (100/88)) and then vulcanized in a hot air vulcanizer at 210 °C for 6 minutes to obtain an urethane coated rubber plate, for which adhesive strength of the coating film was measured. The results are shown in
15 Table 2.

Example 10

Example 9 was repeated, except that the amounts of Copolymer (i) and Copolymer (p) were changed to 50 parts by
20 weight, respectively. The results are shown in Table 2.

Example 11

Example 9 was repeated, except that the amounts of Copolymer (i) and Copolymer (p) were changed to 30 parts by
25 weight and 70 parts by weight, respectively. The results are shown in Table 2.

Comparative Example 3

Example 9 was repeated, except that Copolymer (i) was omitted and 100 parts by weight of Copolymer (p) was used. The results are shown in Table 2.

5 Example 12

Example 9 was repeated, except that magnesium hydroxide was used instead of calcium carbonate heavy. The results are shown in Table 2.

10 Example 13

Example 12 was repeated, except that the compound rubber further contained 0.6 part by weight of a dioctyltin maleate polymer and 4 parts by weight of a hydroxy-containing polybutadiene (Polyether HTM, Mitsubishi Chemicals K.K.). The results are shown in Table 2.

Example 14

Copolymer (i) prepared in Preparation Example 7, an ethylene/propylene copolymer rubber (ethylene/propylene = 70/30, iodine value = 22, intrinsic viscosity $[\eta]$ (measured in decalin at 135 °C) = 2.6 dl/g, Copolymer (q)), SRF-H carbon black (Asahi #50HTM, Asahi Carbon K.K.), paraffin oil (PW-380TM, Idemitsu Kosan K.K.), polyethylene glycol, stearic acid, zinc white and calcium oxide were kneaded by means of a 1.7-liter Banbury mixer (Kobe Seikosho K.K.) for 6 minutes. The kneadate was fed to a 8-inch open roll mill (front/back rolls: 50/50 °C), and sulfur, 2-mercaptobenzothiazole, 2-(4'-

morpholinodithio)benzothiazole, zinc di-n-butylthiocarbamate, 2-mercaptoimidazoline, p,p'-oxybisbenzenesulfonylhydrazide and calcium oxide to obtain a compound rubber.

5		
	Copolymer (i):	60 parts by weight
	Copolymer (q):	40 parts by weight
	SRF-H carbon black:	90 parts by weight
	paraffin process oil:	70 parts by weight
10	polyethylene glycol:	1 parts by weight
	stearic acid:	2 part by weight
	zinc white:	5 parts by weight
	sulfur:	1.5 parts by weight
	calcium oxide:	5 parts by weight
15	2-mercaptobenzothiazole:	0.8 part by weight
	2-(4'-morpholinodithio)-	
	benzothiazole:	1.2 parts by weight
	inc di-n-butylthiocarbamate:	2.0 parts by weight
	2-mercaptoimidazoline:	1.0 part by weight
20	p,p'-oxybisbenzene-	
	sulfonylhydrazide:	3.5 parts by weight

The thus obtained compound rubber was extruded by means of a 50-mm ϕ extruder equipped with a circular die

25 having an inner diameter of 10 mm and a gap size of 1 mm under the conditions of a die temperature of 80 °C and a cylinder temperature of 60 °C to form a tube. The molded tube was vulcanized in a hot air vulcanizer at 220 °C for 6

minutes to obtain a spongy rubber plate, for which specific gravity measurement, tensile test and compression set test were carried out.

Further, in the forgoing manner using the same
5 extruder equipped with a flat die having a width of 25 mm and a gap size of 2 mm instead of the circular die, a flat vulcanized formed product was obtained. The resulting formed product was heated at 220 °C for 6 minutes to obtain a spongy rubber plate. Thereafter, an urethane coated
10 spongy rubber plate was obtained in the same manner as in Example 9, except that the heating was carried out at 200 °C for 6 minutes. For the resulting urethane coated spongy rubber plate, adhesive strength of the coating film and so on were measured. The results are shown in Table 2.

15

Example 15

Example 14 was repeated, except that Copolymer (j) obtained in Preparation Example 8 was used instead of Copolymer (i). The results are shown in Table 2.

20

Comparative Example 4

Example 14 was repeated, except that Copolymer (i) was omitted and 100 parts by weight of Copolymer (q) was used. The results are shown in Table 2.

25

Example 16

Example 9 was repeated, except that Copolymer (k) prepared in Preparation Example 9 was used instead of Copolymer (i). The results are shown in Table 2.

- 5 It can be seen from Table 2 that the vulcanized molded products having a decorative surface layer (coating film) according to the present invention exhibit improved adhesive strength of the decorative surface layer (bond strength of the coating film) in spite of omitting surface
10 treatment prior to the coating.

Table 2

	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Comp. Ex. 3	Ex. 12
Unsaturated olefin copolymer (pbw)	(a) 70	(a) 50	(a) 30	- 0	(a) 70
Ethylene/ α -olefin copolymer rubber (pbw)	(p) 30	(p) 50	(p) 70	(p) 100	(p) 30
Properties					
TB (MPa)	12	11	12	11	11
EB (%)	340	350	330	290	320
HS (JIS A)	72	70	70	68	70
Coating film adhesive Strength*1	○	○	○	X	○
Coating film adhesive strength (N/cm)	51	40	32	15	58
CS (%)	-	-	-	-	-
Density (kg/cm ³)	-	-	-	-	-

Table 2 (continued)

	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Comp. Ex. 4	Ex. 16
Unsaturated olefin copolymer (pbw)	(a) 70	(a) 60	(b) 80	- 0	(c) 70
Ethylene/ α -olefin copolymer rubber (pbw)	(p) 30	(q) 40	(q) 20	(q) 100	(p) 30
Properties					
TB (MPa)	12	2.7	2.6	2.6	11
EB (%)	350	310	320	290	300
HS (JIS A)	69	-	-	-	68
Coating film adhesive Strength*1	○	○	○	X	○
Coating film adhesive strength (N/cm)	66				45
CS (%)	-	18	19	19	-
Density (kg/cm ³)	-	520	500	530	-

- 5 *1 ○: Substrate breaking
X: Interfacial peeling

Preparation Example 10

10 Preparation of ethylene/styrene random copolymer (E-St (1))

A 1-liter glass reactor equipped with a condenser and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen and 460 ml of

toluene and 40 ml of styrene were introduced thereto, followed by saturating with ethylene with stirring. After the temperature of the system was elevated to 35 °C, 4.5 mmol of methyl aluminoxane (Toso Aczo, 10 % by weight solution in toluene) and 0.045 mmol of (tert-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride (0.01 mM solution in toluene) were added. Ethylene was continuously fed at a rate of 100 Nl/hr to perform the polymerization at 40 °C for 60 minutes.

After the end of polymerization, the reaction mixture was stirred together with 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of an aqueous hydrochloric acid for 30 minutes with heating at 80 °C. The isobutyl alcohol phase was transferred to a separatory funnel and washed twice with 250 ml of water to separate aqueous and organic phases. The organic phase was introduced into 3 liters of methanol to precipitate a polymer which was vacuum dried at 130 °C for 12 hours. A polymer (E-St (1)) containing 85 % by mol of ethylene and 15 % by mol of styrene was obtained in a yield of 15 g. The polymer (E-St (1)) had an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.8 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Preparation Example 11

25 Preparation of ethylene/styrene random copolymer (E-St (2))

A 1-liter glass reactor equipped with a condenser and a stirrer was thoroughly purged with nitrogen and 465 ml of

toluene and 35 ml of styrene were introduced thereto, followed by saturating with ethylene with stirring. After the temperature of the system was elevated to 35 °C, 4.5 mmol of methyl aluminoxane (Toso Aczo, 10 % by weight solution in toluene) and 0.045 mmol of (tert-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride (0.01 mM solution in toluene) were added. Ethylene was continuously fed at a rate of 100 Nl/hr to perform the polymerization at 40 °C for 60 minutes.

After the end of polymerization, the reaction mixture was stirred together with 250 ml of isobutyl alcohol and 10 ml of an aqueous hydrochloric acid for 30 minutes with heating at 80 °C. The isobutyl alcohol phase was transferred to a separatory funnel and washed twice with 250 ml of water to separate aqueous and organic phases. The organic phase was introduced into 3 liters of methanol to precipitate a polymer which was vacuum dried at 130 °C for 12 hours. A polymer (E-St (2)) containing 90 % by mol of ethylene and 10 % by mol of styrene was obtained in a yield of 20 g. The polymer (E-St (2)) had an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.1 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Preparation Example 12

25 Preparation of ethylene/styrene random copolymer (E-St (3))

To a 2-liter autoclave thoroughly purged with nitrogen, 360 ml of toluene, 190 ml of styrene and 50 ml of

1-octene were introduced. The system in the autoclave was then heated to 90 °C while stirring and ethylene was fed so that the pressure became 16 kg/cm². Separately, 5.0 mmol of methyl aluminoxane (Toso Aczo, 3 % by weight solution in toluene) and 0.005 mmol of (tert-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane titanium dichloride synthesized by a known method were stirred in another reactor for 20 minutes to prepare a mixed solution which was then introduced to the autoclave to initiate the polymerization. The polymerization was performed for 30 minutes by continuously feeding ethylene to keep the pressure of polymerization system at 16 kg/cm². The polymerization was terminated by adding 5 ml of methanol.

After the end of polymerization, 1 liter of methanol was added to the polymer solution to precipitate a polymer which was washed twice with 1 liter of methanol, followed by drying at 130 °C for 12 hours under reduced pressure. A polymer (E-St (3)) containing 85.2 % by mol of ethylene, 5.3 % by mol of 1-octene and 9.5 % by mol of styrene was obtained in a yield of 40 g. The polymer (E-St (3)) had an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.9 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

25 Preparation Example 13

Preparation of modified ethylene/styrene random copolymer (E-St (4))

To a 1-liter glass autoclave thoroughly purged with nitrogen, 190 ml of toluene and 30 g of ethylene/styrene random copolymer (E-St (2)) prepared in Preparation Example 11 were introduced, followed by heating to 140 °C with stirring. In another vessel, 5.3 g of maleic anhydride and 6.9 g of dicumyl peroxide were dissolved in 40 ml of toluene to prepare a solution. The solution was added dropwise to the autoclave over 3.5 hours at a uniform rate and then the mixture was stirred for further 3 hours. In the course of dropwise addition, the temperature was elevated gradually to 160 °C. After the end of reaction, the reaction mixture was cooled to 70 °C and poured into 1 liter of methanol to precipitate a polymer which was washed with 1 liter of acetone and dried at 130 °C for 12 hours under reduced pressure. A graft modified ethylene/styrene random copolymer (E-St (4)) was obtained. The resulting (E-St (4)) was graft modified with 2.2 % by weight of maleic anhydride as determined by infrared absorption spectral analysis and had an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 2.0 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Preparation Example 14

Preparation of ethylene/styrene random copolymer (E-St (5))

An ethylene/styrene random copolymer (E-St (5)) was obtained in a yield of 24 g in the same manner as in Preparation Example 11, except that (tert-butylamide)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silane

titanium dichloride was replaced by isopropylidene-bis(indenyl)zirconium dichloride synthesized by a known method. An ethylene/styrene random copolymer (E-St (5)) containing 88 % by mol of ethylene and 12 % by mol of styrene was obtained in a yield of 24 g. The copolymer (E-St (5)) had an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.7 dl/g as measured in decalin at 135 °C.

Examples 17 to 23 and Comparative Examples 5 and 6

10 Polyolefin resin

PP-1: Propylene/ethylene block copolymer having a melt flow rate (ASTM D1238, 230 °C, 2.16 kg load) of 10 g/10 min and an ethylene content of 10 % by mol.

Talc

15 Talc having an average particle size of 2.0 μm .

EOR

Ethylene/octene random copolymer having a melt flow rate (190 °C, 2.16 kg load) of 1.0 g/10 min and a density of 0.87 g/cm³.

20 Polystyrene (PSt)

Topolex 525-61TM (Mitsui Toatsu K.K.) having a melt flow rate (200 °C, 5 kg load) of 10 g/10 min.

25 Components as shown in Table 3 were melt kneaded in proportions as given in the same by means of a twin screw extruder provided with a vent (screw diameter: 30 mm, L/D = 42) at a cylinder set temperature of 200 °C to prepare thermoplastic resin compositions. Each of the compositions

was injection molded to produce a flat plate which was subjected to coating and then to cross-cut peeling test. The results are shown in Table 3.

5 Example 24

Example 18 was repeated, except that the copolymer (E-St (5)) prepared in preparation Example 14 was used instead of the copolymer (E-St(2)). The results are shown in Table 3.

10

Table 3

	Composition (parts by weight)									Cross-cut test
	PP-1	E-St(1)	E-St(2)	E-St(3)	E-St(4)	E-St(5)	EOR	Talc	PSt	
Ex. 17	70	25	-	-	-	-	-	5	-	60
Ex. 18	70	-	25	-	-	-	-	5	-	50
Ex. 19	70	-	-	25	-	-	-	5	-	50
Ex. 20	70	15	-	-	-	-	10	5	-	40
Ex. 21	70	-	15	-	-	-	10	-	-	80
Ex. 22	70	-	-	-	15	-	10	-	-	100
Ex. 23	70	-	-	-	10	-	10	5	5	100
Ex. 24	-	-	-	-	-	25	-	-	5	60
Comp. Ex. 5	70	-	-	-	-	-	25	5	-	0
Comp. Ex. 6	70	-	-	-	-	-	20	5	5	0

- E-ST(1): Ethylene/styrene random copolymer (ethylene content: 85 mol%, styrene content: 15 mol%)
- 5 E-ST(2): Ethylene/styrene random copolymer (ethylene content: 90 mol%, styrene content: 10 mol%)
- E-ST(3): Ethylene/styrene random copolymer (ethylene content: 85 mol%, styrene content: 10 mol%,
10 1-octen content: 5 mol%)
- E-ST(4): E-St(1) graft modified with MAH
- 15 E-ST(5): Ethylene/styrene random copolymer (ethylene content: 88 mol%, styrene content: 12 mol%)

Examples 25 to 27 and Comparative Examples 7 and 8

20 Polyolefin resin

PP-2: Propylene/ethylene block copolymer having a melt flow rate (ASTM D1238, 230 °C, 2.16 kg load) of 12 g/10 min and an ethylene content of 10 % by mol.

Ethylene/styrene random copolymer

25 E-St (1)

E-St (2)

Ethylene/ α -olefin/non-conjugated diene copolymer

EPR: Ethylene/propylene/5-ethylidene-2-norbornene copolymer rubber having an ethylene content of 73 % by mol,
30 an iodine value of 18 and a Mooney viscosity $ML_{1+4}(100\text{ }^{\circ}\text{C})$ of 80.

Hydrocarbon rubber non-vulcanizable with peroxide

Butyl rubber having an unsaturation degree of 0.75 % by mol and a Mooney viscosity $ML_{1+8}(100\text{ }^{\circ}\text{C})$ of 45.

35 Softner

Mineral oil based process oil (Idemitsu Kosan K.K., PW-380).

The above-mentioned components were compounded in amounts (parts by weight) as shown in Table 4 and kneaded by means of a Banbury mixer in a nitrogen atmosphere at 180 °C for 5 minutes. Each of the kneadates was then rolled to form a sheet which was cut by a sheet cutter into square pellets. These square pellets were compounded with 0.3 part by weight of divinylbenzene and 0.3 part by weight of 2,5-dimethyl-2,5-(tert-butylperoxy)hexane and mixed in a Henschel mixer with stirring. The resulting mixture was extruded by means of a twin screw extruder (L/D = 40, screw diameter: 50 mm) in a nitrogen atmosphere at 220 °C to obtain an elastomer composition. Further, the elastomer composition was extruded into a flat plate by means of a single screw extruder (screw diameter: 50 mm) equipped with a die for ASTM-A method (Garvey die) under the following conditions, in order to evaluate coating properties of the composition.

Conditions of extrusion molding

Set temperature: C1/C2/C3/C4/C5/H/D =
160/180/200/220/220/220/200 °C.

Screw revolution: 45 rpm.
Screen mesh: 40/80/40 mesh.

Table 4

	Composition (parts by weight)						Cross-cut test
	PP-2	E-St(1)	E-St(2)	EPR	Butyl Rubber	Oil	
Ex. 25	20	20	-	50	5	5	60
Ex. 26	20	30	-	40	5	5	50
Ex. 27	20	-	20	50	5	5	40
Comp. Ex. 7	20	-	-	70	5	5	0
Comp. Ex. 8	20	-	-	65	5	5	0

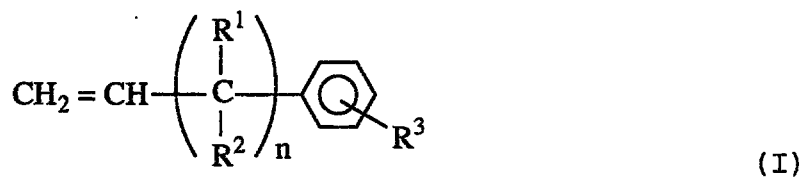
5 E-ST(1): Ethylene/styrene random copolymer (ethylene content: 85 mol%, styrene content: 15 mol%)

E-ST(2): Ethylene/styrene random copolymer (ethylene content: 90 mol%, styrene content: 10 mol%)



What is claimed is:

1. A vulcanized molded product having a surface decorative layer, comprising a vulcanized product of (A) an unsaturated olefin copolymer and a decorative layer
5 provided on a surface of the vulcanized product, wherein the unsaturated olefin copolymer (A) is obtained from:
- (i) ethylene,
 - (ii) an aromatic vinyl compound represented by the following formula (I),
10 (iii) a non-conjugated polyene,
and optionally
 - (iv) an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms;



15

wherein R^1 , R^2 and R^3 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 8 carbon atoms, and n is an integer of 0 to 5.

- 20 2. A vulcanized molded product having a surface decorative layer, comprising a vulcanized product of an unsaturated olefin copolymer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, wherein the unsaturated olefin copolymer composition
25 comprises:



(A) the unsaturated olefin copolymer as claimed in claim 1, and

(B) a vulcanizing agent.

5 3. A vulcanized molded product having a surface decorative layer, comprising a vulcanized product of an unsaturated olefin copolymer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, wherein the unsaturated olefin copolymer composition

10 comprises:

(A) the unsaturated olefin copolymer as claimed in claim 1,

(B) a vulcanizing agent, and

(C) a reinforcing agent.

15

4. A vulcanized molded product having a surface decorative layer, comprising a vulcanized product of an unsaturated olefin copolymer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, wherein the unsaturated olefin copolymer composition

20 comprises:

(A) the unsaturated olefin copolymer as claimed in claim 1,

(B) a vulcanizing agent, and

25 (D) a liquid softening agent.

5. A vulcanized molded product having a surface decorative layer, comprising a vulcanized product of an



unsaturated olefin copolymer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, wherein the unsaturated olefin copolymer composition comprises:

5 (A) the unsaturated olefin copolymer as claimed in claim 1,

(B) a vulcanizing agent,

(C) a reinforcing agent, and

(D) a liquid softening agent.

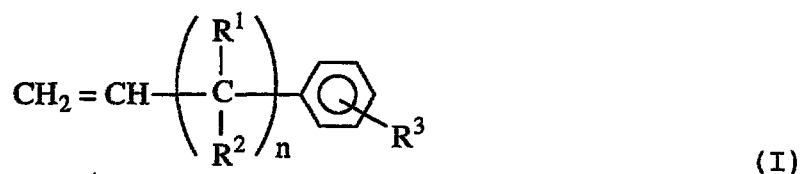
10

6. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein, in the unsaturated olefin copolymer, the molar ratio of constituent units derived from ethylene (i) to
15 constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) is in the range of 100/0 (ethylene/ α -olefin) to 40/60, and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms
20 (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of 99.5/0.5 (ethylene+ α -olefin/aromatic vinyl compound) to 60/40.

7. The vulcanized molded product having a surface
25 decorative layer as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein the unsaturated olefin copolymer has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.8 to 5.0 dl/g.



8. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein the decorative layer is a coating film formed from
- 5 a coating selected from an acrylic resin coating, an epoxy resin coating, a polyester resin coating, an urethane resin coating and an alkyd resin coating.
9. A vulcanized molded product having a surface
- 10 decorative layer, comprising a vulcanized product of an olefin elastomer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, wherein the olefin elastomer composition comprises (A) an unsaturated olefin copolymer and (E) an ethylene/ α -olefin
- 15 copolymer rubber, said unsaturated olefin copolymer (A) being obtained from:
- (i) ethylene,
 - (ii) an aromatic vinyl compound represented by the following formula (I),
 - 20 (iii) a non-conjugated polyene,
- and optionally
- (iv) an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms;
- the weight ratio of said unsaturated olefin copolymer (A) to said ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E) being in
- 25 the range of 1/99 ((A)/(E)) to 99/1;



wherein R^1 , R^2 and R^3 may be the same or different and are each a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 8 carbon atoms, and n is an integer of 0 to 5.

10. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in claim 9, wherein the olefin elastomer composition further comprises (B) a vulcanizing agent in addition to the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

15 11. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in claim 9, wherein the olefin elastomer composition further comprises (B) a vulcanizing agent and (C) a reinforcing agent in addition to the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

20 12. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in claim 9, wherein the olefin elastomer composition further comprises (B) a vulcanizing agent and (D) a liquid softening agent in addition to the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).



13. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in claim 9, wherein the olefin elastomer composition further comprises (B) a vulcanizing agent, (C) a reinforcing agent and (D) a liquid softening agent in addition to the unsaturated olefin copolymer (A) and the ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E).

14. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in any one of claims 9 to 13, wherein, in the unsaturated olefin copolymer, the molar ratio of constituent units derived from ethylene (i) to constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) is in the range of 100/0 (ethylene/ α -olefin) to 40/60, and the molar ratio of the total of constituent units derived from ethylene (i) and constituent units derived from the α -olefin of 3 to 20 carbon atoms (iv) to constituent units derived from the aromatic vinyl compound (ii) is in the range of 99.5/0.5 (ethylene+ α -olefin/aromatic vinyl compound) to 60/40.

15. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in any one of claims 9 to 14, wherein the unsaturated olefin copolymer (A) has an intrinsic viscosity $[\eta]$, as measured in decalin at 135 °C, of 0.8 to 5.0 dl/g.



16. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in any one of claims 9 to 15, wherein the unsaturated olefin copolymer (A) has an iodine value of 1 to 50.

5

17. The vulcanized molded product having a surface decorative layer as claimed in any one of claims 9 to 16, wherein the decorative layer is a coating film formed from a coating selected from an acrylic resin coating, an epoxy
10 resin coating, a polyester resin coating, an urethane resin coating and an alkyd resin coating.

18. A coated molded product of a thermoplastic resin composition, comprising a molded product of a thermoplastic
15 resin composition and a coating film formed on the molded product, said thermoplastic resin composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and another thermoplastic resin.

20 19. The coated molded product of a thermoplastic resin composition as claimed in claim 18, wherein the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer has an aromatic vinyl compound content of 1 to 50 % by mol.

25 20. The coated molded product of a thermoplastic resin composition as claimed in claim 18 or claim 19, wherein, in the ethylene/aromatic vinyl compound random



copolymer, a small amount of an α -olefin is further copolymerized.

21. The coated molded product of a thermoplastic
5 resin composition as claimed in any one of claims 18 to 20,
wherein the thermoplastic resin is a polyolefin resin.

22. The coated molded product of a thermoplastic
resin composition as claimed in claim 21, wherein the
10 polyolefin resin is a polypropylene resin which contains
propylene as its main component.

23. The coated molded product of a thermoplastic
resin composition as claimed in any one of claims 18 to 20,
15 wherein the thermoplastic resin composition comprises the
ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, a
polypropylene resin, an ethylene/ α -olefin copolymer rubber
and talc.

20 24. The coated molded product of a thermoplastic
resin composition as claimed in any one of claims 18 to 23,
wherein the thermoplastic resin composition further
comprises a polymer which contains styrene as its main
component.

25

25. The coated molded product of a thermoplastic
resin composition as claimed in any one of claims 18 to 24,



wherein the coating film is a coating film formed from an urethane resin coating.

26. A coated molded product of an elastomer
5 composition, comprising a molded product of an elastomer composition and a coating film formed on the molded product, said elastomer composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and an elastomer.

10

27. The coated molded product of an elastomer composition as claimed in claim 26, wherein the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer has an aromatic vinyl compound content of 1 to 50 % by mol.

15

28. The coated molded product of an elastomer composition as claimed in claim 26 or claim 27, wherein, in the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, a small amount of an α -olefin is further copolymerized.

20

29. The coated molded product of an elastomer composition as claimed in any one of claims 26 to 28, wherein the elastomer is a polyolefin elastomer.

25

30. The coated molded product of an elastomer composition as claimed in any one of claims 26 to 28, wherein the elastomer composition comprises the ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer, an



ethylene/ α -olefin copolymer rubber and a polypropylene resin.

31. The coated molded product of an elastomer
5 composition as claimed in any one of claims 26 to 30,
wherein the elastomer composition is a partially
crosslinked elastomer composition.

32. The coated molded product of an elastomer
10 composition as claimed in any one of claims 26 to 31,
wherein the elastomer composition further comprises a
polymer which contains styrene as its main component.

33. The coated molded product of an elastomer
15 composition as claimed in any one of claims 26 to 32,
wherein the coating film is a coating film formed from an
urethane resin coating.

ABSTRACT

Disclosed is a vulcanized molded product having a surface decorative layer, comprising a vulcanized product of an unsaturated olefin copolymer (A) and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, or comprising a vulcanized product of an olefin elastomer composition and a decorative layer provided on a surface of the vulcanized product, said olefin elastomer composition comprising an unsaturated olefin copolymer (A) and an ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E). The unsaturated olefin copolymer (A) is obtained from (i) ethylene, (ii) an aromatic vinyl compound, (iii) a non-conjugated polyene, and optionally, (iv) an α -olefin of 3 to 20 carbon atoms. Since the vulcanized molded product having a surface layer has excellent adhesion properties between the molded product and the surface decorative layer and shows excellent mechanical strength, it can be widely used for automotive industrial parts and building materials. Also disclosed is a coated molded product of a thermoplastic resin composition, comprising a molded product of a thermoplastic resin composition and a coating film formed on the molded product, said thermoplastic resin composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and another thermoplastic resin. Further disclosed is a coated molded product of an elastomer composition, comprising a molded product of an elastomer composition and a coating film formed on the molded product, said elastomer composition comprising an

ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and an elastomer. Since the coated molded products have excellent adhesion properties between the molded product and the coating film, they can be widely used for industrial materials and medical appliances which need to have coating films.

A. 9402000

9402000

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B32B 25/14, 27/28, C08J 7/04	A1	(11) 国際公開番号 ✓ WO98/31540 (43) 国際公開日 1998年7月23日(23.07.98)
(21) 国際出願番号 ✓ PCT/JP98/00215 (22) 国際出願日 ✓ 1998年1月21日(21.01.98) (30) 優先権データ ✓ 特願平9/8885 ✓ 1997年1月21日(21.01.97) ✓ JP ✓ 特願平9/8886 ✓ 1997年1月21日(21.01.97) ✓ JP ✓ 特願平9/16875 ✓ 1997年1月30日(30.01.97) ✓ JP ✓ 特願平9/356253 ✓ 1997年12月8日(08.12.97) ✓ JP ✓ 特願平9/356254 ✓ 1997年12月8日(08.12.97) ✓ JP ✓ 特願平9/356259 ✓ 1997年12月8日(08.12.97) ✓ JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 川崎雅昭(KAWASAKI, Masaaki)(JP/JP) 東條哲夫(TOJO, Tetsuo)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内 Chiba, (JP)		(74) 代理人 森園賢一(MORIZONO, Kenichi)(JP/JP) 瀧本和幸(TAKIMOTO, Kazuyuki)(JP/JP) 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP) 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル 6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, ID, KR, NZ, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書 1053 copy
(54) Title: VULCANIZED MOLDING HAVING SURFACE DECORATIVE LAYER, PAINTED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, AND PAINTED ELASTOMER COMPOSITION ✓ (54) 発明の名称 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 (57) Abstract A vulcanized molding having a surface decorative layer and possessing excellent mechanical strength and adhesion to the surface decorative layer, wherein the decorative layer is provided on the surface of either a vulcanization product of an unsaturated olefinic copolymer (A) prepared from ethylene (i), an aromatic vinyl compound (ii), a nonconjugated polyene (iii), and optionally an α -olefin (iv) having 3 to 20 carbon atoms, or a vulcanization product of an olefinic elastomer (A) composition comprising the unsaturated olefinic copolymer and an ethylene/ α -olefin copolymer rubber (E). The vulcanized molding can be used in automobile parts, building materials and other applications. A painted thermoplastic resin composition and a painted elastomer composition which have good adhesion to a paint film. The painted thermoplastic resin composition comprises a paint film provided on a molding of a thermoplastic resin composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and other thermoplastic resin. The painted elastomer composition comprises a paint film provided on a molding of an elastomer composition comprising an ethylene/aromatic vinyl compound random copolymer and an elastomer. These compositions can be widely used in applications where a paint film is provided, such as industrial materials and medical devices. 9805002-4		

(57) 要約

本発明は機械的強度に優れ、表面加飾層との接着性に優れた表面加飾層を有する加硫物成形体を提供しようとするものであって、(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 -オレフィンとから得られる不飽和性オレフィン系共重合体(A)の加硫物、または前記(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。このような表面加飾層を有する加硫物成形体は、自動車工業部品、建築用材などの用途に用いることができる。

また、本発明は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しようとするものであって、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り、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。このよう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は、工業材料、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。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GM	ガンナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	DE	ドイツ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ共和国	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KZ	韓国	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CN	中国	LR	ラトヴィア	RO	ルーマニア		
CO	コロンビア	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DE	ドイツ	SK	スロバキア	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	SI	スロベニア	SK	スロバキア		
EE	エストニア	SL	シエラ・レオネ	SL	シエラ・レオネ		