

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物および成形体、より詳しくは熱可塑性樹脂と無機充填材とを含む樹脂組成物および成形体、その用途に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂の中でもポリオレフィンは、従来から日用雑貨に幅広く使用されている。射出成形などの量産が可能であり、比重が軽いうえに機械強度に優れ、光沢性や着色性、耐薬品性やリサイクル性等の様々な特長を有する。しかしながら、薄肉成形体の場合には、衝撃荷重に対して破損しやすいことがある。成形体の形状として、例えば、リブ構造を設けると、衝撃荷重の緩衝効果を発揮して破損を防止することもできるが、リブ構造を設けることが困難な形状の場合には、無機フィラーを充填した成形材料を用いて、衝撃強度の向上を図ることがある。

[0003] 玩具にも従来からポリオレフィンが幅広く使用されている。薄肉形状の玩具でも、耐衝撃性の向上としては、日用雑貨と同様に無機フィラーを充填した成形材料が用いられる。そのような成形材料は硬くなる傾向であり、例えば、玩具を扱う機会が多い幼児には、硬い感触ゆえに形状の変化が乏しいため、遊び飽きてしまうということがあった。

[0004] 一方、スチレン系熱可塑性エラストマーは、ゴム材料に近い弾性を有する特徴から、日用雑貨や玩具に使用されている。例えば、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体（スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体）（SEBS）は、硬いポリスチレン部分（ハードセグメント）と柔らかいポリブチレン部分（ソフトセグメント）をブロック状に共重合体した構成単位を有する。ポリスチレンの末端ブロックは、お互いに凝集した構造（ドメイン）を形成するため、それらポリスチレンのドメインが疑似架橋点となって、ゴム材料に近い弾性を発現することが知られている。た

だし、強固な自己粘着力（タック性）を有する樹脂でもあり、例えば、射出成形時に成形体が金型へ貼り付いてしまい、量産性に劣るという不具合があった。その自己粘着力を抑制するため、結晶性ポリオレフィン等の配合や無機フィラーを充填した成形材料が用いられる。しかしながら、それらの成形材料は柔軟性を維持できず、硬質な成形体となる傾向であった。

[0005] 特許文献1には、無機鉱物粉末とポリエチレンを含む樹脂組成物からなる合成紙が開示されている。

さらに、特許文献2および特許文献3には、特定の無機充填物とポリオレフィンを含む樹脂組成物からなるシート成形体が開示されている。このうち、特許文献2には、ポリプロピレン樹脂と炭酸カルシウムとを等量含む樹脂組成物および当該樹脂組成物からなるシートが開示されている。ここで、特許文献2には、ポリプロピレン樹脂の代わりにポリエチレン樹脂を用いることも開示されている。また、特許文献3には、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂などの結晶性高分子と無機微細粉末とを含む樹脂組成物および当該樹脂組成物からなるシートが開示されている。ここで、特許文献3は、そのような樹脂組成物の例として、プロピレン単独重合体と炭酸カルシウムと少量のステアリン酸マグネシウムとを含む樹脂組成物を具体的に開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-071378号公報

特許文献2：特開2003-026866号公報

特許文献3：WO2018/092494号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] エラストマーなどの材料が変形する際の粘弾性を評価する際の指標として、損失係数が挙げられる。この損失係数は、損失弾性率（G''）と貯蔵弾性率

(G') との比 (G''/G') で表される数値であり、 $\tan \delta$ として知られている。 $\tan \delta$ が大きい材料は、成形体としたときに柔らかい感触につながりやすい傾向にある。

[0008] 特許文献 1 の樹脂組成物は、合成紙として活用することができ、折り畳み性や引裂き性に優れる。しかしながら、高い $\tan \delta$ ピーク値は発現せず、柔軟性に劣る材料である。

特許文献 2 および特許文献 3 の樹脂組成物は、無機充填物を多く含有しつつも、良好な成形加工性が得られることが提案されている。それらは、成形体表面のべたつきが解消されたものと推察できる。ただし、無機充填物を多く含有するので、得られる成形体は硬質なものである。したがって、柔軟性が失われる傾向であり、そもそも高い $\tan \delta$ ピーク値を発現することは困難である。

[0009] そこで、本発明は、容易に成形加工することができ、柔軟かつ重量感を有する熱可塑性樹脂と無機充填材からなる樹脂組成物、および成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前述の課題を解決するために鋭意検討した結果、4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) と、無機充填材 (B) と、特定の熱可塑性エラストマー (C) とを、特定の配合比率で含む樹脂組成物を用いることにより、前述の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、例えば以下の[1]～[9]の事項に関する。

[1]

以下の要件 (d) および要件 (e) の少なくとも1つの要件を満たす4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) 15～50質量部と、
無機充填材 (B) 10～50質量部と、
熱可塑性エラストマー (C) 5～49質量部 (4-メチルー1-ペンテン

・ α -オレフィン共重合体 (A) と、無機充填材 (B) と、熱可塑性エラストマー (C) との合計量を 100 質量部とする) と

を含み、

前記熱可塑性エラストマー (C) が、オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) とスチレン系熱可塑性エラストマー (C2) とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、かつ、

下記の要件 (a) ~ (c) を満たすことを特徴とする樹脂組成物。

[0012] (a) $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められる損失正接 $\tan \delta$ の値が最大となる際の温度 (以下、 $\tan \delta$ ピーク温度ともいう。) が、 0°C 以上 60°C 以下である。

[0013] (b) $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められる損失正接 $\tan \delta$ の最大値 (以下、 $\tan \delta$ ピーク値ともいう。) が、 0.6 以上 5.0 以下である。

[0014] (c) 密度が、 1.0 g/cm^3 以上 5.0 g/cm^3 以下である。

(d) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位 $55 \sim 90$ モル% と、炭素原子数 $2 \sim 4$ の α -オレフィンから導かれる構成単位 $10 \sim 45$ モル% (4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位と炭素原子数 $2 \sim 4$ の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計を 100 モル% とする) とからなる。

[0015] (e) 示差走査熱量計 (DSC) で測定した融点が 160°C 以下であるか、または融点が観測されない。

[2]

前記 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) が、下記の要件 (f) および (g) を満たすことを特徴とする [1] に記載の樹脂組成物。

[0016] (f) $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められる $\tan \delta$ ピーク温度が、 15°C 以上

45℃以下である。

(g) -40～150℃の温度範囲で、周波数10rad/s (1.6Hz) による動的粘弾性測定で求められるtanδピーク値が、0.6以上5.0以下である。

[0017] [3]

前記無機充填材(B)が、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウムおよびタルクからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする[1]～[2]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[0018] [4]

前記無機充填材(B)の平均粒子径が、0.01～100μmであることを特徴とする

[1]～[3]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[0019] [5]

[1]～[4]のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

[6]

[1]～[4]のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる日用雑貨。

[0020] [7]

[1]～[4]のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる玩具。

[8]

[1]～[4]のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる挿耳部材。

[0021] [9]

[1]～[4]のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなるシート。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、容易に成形加工することができ、高いtanδピーク値を発現して、柔軟かつ重量感を有する樹脂組成物、および成形体を提供することができる。

本発明の樹脂組成物からなる成形体は、例えば、高い応力緩和性、弾性変形した後にゆっくり元の形状へ回復する保形性、柔軟かつ重量感を有した日

用雑貨や玩具、および挿耳部材などのウェアラブル機器の部材を提供することができる。したがって、本発明で得られる成形体は、例えば、玩具、日用雑貨、および挿耳部材として好適である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。なお、本明細書において、「重合体」および「(共)重合体」との語句は、特に断りのない限り、単独重合体および共重合体を包含する意味で用いられる。

[0024] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)と、無機充填材(B)と、熱可塑性エラストマー(C)とを含む。

[0025] 具体的には、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A) 15～50質量部と、無機充填材(B) 10～50質量部と、熱可塑性エラストマー(C) 5～49質量部とを含む。ここで、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)と、無機充填材(B)と、熱可塑性エラストマー(C)との合計量を100質量部とする。ここで、本発明において、前記熱可塑性エラストマー(C)は、オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)とスチレン系熱可塑性エラストマー(C2)とからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0026] ここで、本発明における典型的かつ好適な態様において、本発明の樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー(C)として、オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)とスチレン系熱可塑性エラストマー(C2)とのうちのいずれか一方のみを含んでいる。この態様において、オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)の量と、スチレン系熱可塑性エラストマー(C2)の量とのうちのいずれか一方は、0質量部となる。

[0027] スチレン系熱可塑性エラストマー(C2)を含まない樹脂組成物の場合、

前記 100 質量部の基準は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) と、無機充填材 (B) と、オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) との合計量である。言い換えると、このような樹脂組成物は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) と、無機充填材 (B) と、オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) との合計量を 100 質量部として、

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) : 15~50 質量部と、

無機充填材 (B) : 10~50 質量部と、

オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) : 5~49 質量部と

を含むが、スチレン系熱可塑性エラストマー (C2) は含まない。

[0028] また、オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) を含まない樹脂組成物の場合、前記 100 質量部の基準は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) と、無機充填材 (B) と、スチレン系熱可塑性エラストマー (C2) との合計量である。言い換えると、このような樹脂組成物は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) と、無機充填材 (B) と、スチレン系熱可塑性エラストマー (C2) との合計量を 100 質量部として、

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) : 15~50 質量部と、

無機充填材 (B) : 10~50 質量部と、

スチレン系熱可塑性エラストマー (C2) : 5~49 質量部と

を含むが、オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) は含まない。

[0029] 本発明の樹脂組成物は、以下の要件 (a) ~ (c) を全て満たす。

要件 (a)

本発明の樹脂組成物は、 $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められる損失正接 $\tan \delta$ の値が最大となる際の温度 (以下、「 $\tan \delta$ ピーク温度」ともいう。) が

、 0°C 以上 60°C 以下である。ここで、前記 $\tan\delta$ ピーク温度の下限值については、前記 $\tan\delta$ ピーク温度は、 2°C 以上であることが好ましく、 4°C 以上であることがより好ましい。また、前記 $\tan\delta$ ピーク温度の上限値については、前記 $\tan\delta$ ピーク温度は、 55°C 以下であることが好ましく、 50°C 以下であることがより好ましく、 45°C 以下であることが特に好ましい。 $\tan\delta$ ピーク温度を上記の温度範囲に調整することで、成形体は幅広い環境温度下に対応して、高い応力緩和性を発揮する。

[0030] 要件 (b)

本発明の樹脂組成物は、 $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められる損失正接 $\tan\delta$ の最大値（以下、「 $\tan\delta$ ピーク値」ともいう。）が、 0.6 以上 5.0 以下である。この $\tan\delta$ ピーク値が、 0.6 以上 4.5 以下であることが好ましく、 0.6 以上 4.0 以下であることがより好ましく、 0.6 以上 3.5 以下であることが特に好ましい。 $\tan\delta$ ピーク値を上記範囲に調整することで、得られる成形体は応力緩和性に優れ、弾性変形した後にゆっくり元の形状へ回復することができる。

[0031] 前記損失正接 $\tan\delta$ は、動的粘弾性で測定される貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 (G''/G') で算出することができる。

本発明において、損失正接 $\tan\delta$ は、 $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められ、この温度範囲の中で当該損失正接 $\tan\delta$ が最大値となる時の温度を前述の $\tan\delta$ ピーク温度とし、その時の損失正接 $\tan\delta$ の値を $\tan\delta$ ピーク値とする。前述の $\tan\delta$ ピーク温度は、樹脂組成物のガラス転移温度に起因すると考えられる。なお、測定方法の詳細については、後述の実施例に記載する内容のとおりである。

[0032] 要件 (c)

本発明の樹脂組成物は、密度が 1.0 g/cm^3 以上 5.0 g/cm^3 以下である。ここで前記樹脂組成物の密度の下限值について見ると、前記密度は、

1. 0.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、1. 1 g/cm^3 以上であることがより好ましい。また、前記樹脂組成物の密度の上限値について見ると、4. 0 g/cm^3 以下であることが好ましく、3. 5 g/cm^3 以下であることがより好ましい。前記樹脂組成物の密度が上記の範囲内にあると、成形体としたときに重量感が得られるため好ましい。例えば、日用雑貨に用いると、机やテーブル等に置いた際に据え付け安定性が期待できる。なお、密度の測定方法の詳細については、後述の実施例に記載する内容のとおりである。

[0033] さらに本発明の樹脂組成物は、シート状の成形体にした際に、押針接触開始から15秒後におけるショアA硬度（ASTM D2244に準拠、厚さ2mmの成形体を3枚重ねた状態で測定）の下限値は、10であることが好ましく、20であることがより好ましく、30であることがさらに好ましい。一方、押針接触開始から15秒後におけるショアA硬度の上限値は95であることが好ましく、92であることがより好ましく、88であることがさらに好ましい。成形体の作製方法は、実施例に示すとおりである。

[0034] 本発明の樹脂組成物は、シート状の成形体にした際に、下式で定義されるショアA硬度（ASTM D2244に準拠、厚さ2mmの成形体を3枚重ねた状態で測定）の値の変化 ΔHS の下限値は5であることが好ましく、10であることがより好ましく、15であることがさらに好ましい。一方、 ΔHS の上限値は60であることが好ましく、50であることがより好ましく、40であることがさらに好ましい。

[0035] $\Delta HS = (\text{押針接触開始直後のショアA硬度値} - \text{押針接触開始から15秒後のショアA硬度値})$

ΔHS は、樹脂組成物を構成する4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）、無機充填材（B）と、熱可塑性エラストマー（C）によって任意に変えることができ、 ΔHS が上記範囲内であると、柔軟性に優れる。

[0036] なお、ショアA硬度の測定が困難な場合には、代わりにショアD硬度値を用いて同様の評価を行うことができる。この場合、上記 ΔHS に代えて、下

式で定義されるショアD硬度（ASTM D2244に準拠、厚さ2mmの成形体を3枚重ねた状態で測定）の値の変化 $\Delta HS'$ の値によって評価することができる。

[0037] $\Delta HS' = (\text{押針接触開始直後のショアD硬度値} - \text{押針接触開始から15秒後のショアD硬度値})$

この場合、この $\Delta HS'$ の下限値は5であることが好ましく、8であることがより好ましく、11であることがさらに好ましい。一方、 $\Delta HS'$ の上限値は60であることが好ましく、50であることがより好ましく、40であることがさらに好ましい。この $\Delta HS'$ も、上記 ΔHS と同様、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）、無機充填材（B）と、熱可塑性エラストマー（C）によって任意に変えることができ、 $\Delta HS'$ が上記範囲内であると、柔軟性に優れる。

[0038] <4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）>

本発明の樹脂組成物に含まれる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）は、限定されるものではないが、好ましくは以下の要件（d）～（g）の1つ以上、より好ましくは2つ以上、さらに好ましくは3つ以上、特に好ましくは全てを満たす。本発明の典型的な態様において、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）は、要件（d）および（e）の少なくとも1つの要件を満たす。すなわち、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）は、要件（d）のみを満たしていても良く、要件（e）のみを満たしていても良く、あるいは、要件（d）および要件（e）の両方を満たしていても良い。この態様において、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）は、要件（d）および／または（e）に加えて、好ましくは要件（f）と要件（g）とのうちのいずれか一方、特に好ましくは要件（f）および要件（g）の両方をさらに満たす。

[0039] 要件（d）

4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位（以下「構成単位（i）」

」と呼ばれる場合がある。) 55～90モル%と、炭素原子数2～4の α -オレフィンから導かれる構成単位(以下「構成単位(i i)」と呼ばれる場合がある。) 10～45モル%(構成単位(i)と構成単位(i i)の合計を100モル%とする)とからなる。

[0040] 要件(e)

示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が160℃以下であるか、または融点が観測されない。

[0041] 要件(f)

-40～150℃の温度範囲で、周波数10rad/s(1.6Hz)による動的粘弾性測定で求められるtan δ ピーク温度が、15℃以上45℃以下である。

[0042] 要件(g)

-40～150℃の温度範囲で、周波数10rad/s(1.6Hz)による動的粘弾性測定で求められるtan δ ピーク値が、0.6以上5.0以下である。

[0043] 上記要件(d)は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)が、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)と、炭素原子数2～4の α -オレフィンから導かれる構成単位(i i)とを特定の割合で有することを規定している。

[0044] 本明細書において、 α -オレフィンから導かれる構成単位とは、 α -オレフィンに対応する構成単位、即ち、 $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ (Rは水素原子、またはアルキル基)で表される構成単位を示唆する。4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)についても、同様に解釈でき、4-メチル-1-ペンテンに対応する構成単位(即ち、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ で表される構成単位)を示唆する。

[0045] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)について、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位の量の下限値は55モル%である。その構成単位の量は60モル%であることが好ましく、68モル

%であることがより好ましい。一方、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位の量の上限値は90モル%であるが、86モル%であることが好ましく、85モル%であることがより好ましく、84モル%であることがさらに好ましい。

[0046] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)において、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)の量が上記の下限値以上であると、動的粘弾性で測定される $\tan \delta$ ピーク温度が室温付近になるため、樹脂組成物の $\tan \delta$ ピーク温度も前述した範囲内に調整しやすい。一方、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)の量が上記の上限値以下であると、室温での緩和性が上がり成形体としてフィット感が向上する。

[0047] したがって、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)において、炭素原子数2~4の α -オレフィンから導かれる構成単位(ii)の量の上限値は45モル%である。この構成単位の量は40モル%であることが好ましく、32モル%であることがより好ましい。

[0048] 一方、炭素原子数2~4の α -オレフィンから導かれる構成単位(ii)の量の下限値は、10モル%であるが、14モル%であることが好ましく、15モル%であることがより好ましく、16モル%であることがさらに好ましい。

[0049] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)を構成する各構成単位の含有率(モル%)の値は、 ^{13}C -NMRにより測定される。なお、測定方法の詳細については、後述の実施例に記載する内容のとおりである。

[0050] このように、本発明で用いられる4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、 α -オレフィンとして炭素原子数2~4の α -オレフィンを含んでいる。このような4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)を含む本発明の樹脂組成物では、4-メチル-1-ペンテンと炭素原子数のより大きい α -オレフィンとからなる4-メチル-1-ペ

ンテン・ α -オレフィン共重合体を含む樹脂組成物と比べて、より結晶化度が低くなり、柔軟な組成物が得られる。前記炭素原子数2～4の α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどが挙げられ、この中でも特にプロピレンが好ましい。構成単位(i i)は、これらのうち1つの化合物から導かれてもよいし、2以上の化合物から導かれてもよい。

[0051] 前記炭素原子数2～4の α -オレフィンとして、プロピレンを選択することにより、無機充填材(B)と、熱可塑性エラストマー(C)との均一で良好な混練性が得られ、その樹脂組成物からなる成形体は、柔軟性を有する成形体を得られやすい。なお、本発明で用いられる無機充填材(B)および熱可塑性エラストマー(C)についての詳細な説明は、それぞれ後記「無機充填材(B)」および後記「熱可塑性エラストマー(C)」の項で後述する。

[0052] 本発明の典型的な態様において、本発明の樹脂組成物を構成する4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、前記構成単位(i)と前記構成単位(i i)とのみからなる。すなわち、この態様において、4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、4-メチルー1-ペンテンと炭素原子数2～4の α -オレフィンとの共重合体である。

[0053] 上記要件(e)について、前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が160℃以下または融点が観測されず、好ましくは融点が140℃以下または融点が観測されず、さらに好ましくは融点が観測されない。

[0054] このような要件を満たすことにより本発明の樹脂組成物において、無機充填材(B)と、熱可塑性エラストマー(C)との良好な混練性が得られ、応力緩和性を向上させることができる。

[0055] 上記要件(f)について、前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、-40～150℃の温度範囲で、周波数10rad/s(1.6Hz)による動的粘弾性測定で求められるtan δ ピーク温度が15℃以上45℃以下であり、20℃以上45℃以下であることが好ましく

、25℃以上45℃以下であることがより好ましい。

[0056] $\tan \delta$ ピーク温度を上記の範囲にすることで、室温付近での応力緩和特性がより発揮することができる。

上記要件 (g) について、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、-40～150℃の温度範囲で、周波数10 rad/s (1.6 Hz) による動的粘弾性測定で求められる $\tan \delta$ ピーク値が、0.6以上5.0以下であり、1.0以上5.0以下であることが好ましく、1.5以上5.0以下であることがより好ましく、2.0以上4.0以下であることがさらに好ましい。

[0057] $\tan \delta$ ピーク値を上記の範囲にすることで、引張応力や変形する速度に応じて、元の形状に緩やかに戻ろうとする復元性に優れる。

前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.1～5.0 dl/g の範囲であることが好ましい。より好ましくは0.5～4.0 dl/g、さらに好ましくは1.0～3.5 dl/g である。後述するように、重合中に水を併用すると分子量を制御でき、低分子量体から高分子量体まで自在に得て、上記範囲の極限粘度 $[\eta]$ に調整することができる。測定方法の詳細については、後述の実施例に記載する内容のとおりである。

[0058] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される重量平均分子量 (M_w) が、ポリスチレン換算で1,000～1,000,000以下であることが好ましく、5,000～800,000以下であることがより好ましく、10,000～500,000以下であることがさらに好ましい。なお、測定方法の詳細については、後述の実施例に記載する内容のとおりである。

[0059] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分子量分布 (M_w/M_n)

n) が、1.0～3.5の範囲にあることが好ましい。より好ましくは1.2～3.0、さらに好ましくは1.5～2.8以下である。前記分子量分布 (M_w/M_n) が3.5以下であると、組成分布に由来する低分子量、低立体規則性ポリマーの影響が少なく、得られる成形体の機械強度が低下しにくいため好ましい。

[0060] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)のメルトマスフローレイト(MFR; ASTM D1238準拠、温度230℃、荷重2.16kg)は、0.1～100g/10分であることが好ましく、0.5～50g/10分であることがより好ましく、1.0～30g/10分の範囲内にあることがさらに好ましい。

[0061] 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)のメルトマスフローレイト(MFR)が上記の範囲で下限値以上である場合には、無機充填材(B)と、熱可塑性エラストマー(C)との良好な分散性が得られる。

[0062] 前述の範囲の上限値以下である場合は、樹脂の分子量が低すぎず、成形体として十分な機械強度が得られるため好ましい。

前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)の密度は、好ましくは830～870kg/m³、より好ましくは830～860kg/m³、さらに好ましくは830～850kg/m³である。なお、測定方法の詳細は、後述する実施例に記載する内容のとおりである。前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)の密度は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体のモノマー組成比によって、適宜変えることができる。密度が上記の範囲内にある前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)は、無機充填材(B)との良好な混練性が得られ、さらに、熱可塑性エラストマー(C)に対して、すなわち、オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)およびスチレン系熱可塑性エラストマー(C2)の両方に対して、均一で良好な分散性が得られるため有利である。

[0063] 本発明の樹脂組成物における4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン

共重合体（A）の添加量は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、無機充填材（B）と、熱可塑性エラストマー（C）との合計量を100質量部に対して15～50質量部である。前記添加量は、前記樹脂組成物からなる成形体が高い $\tan \delta$ ピーク値を発現できる点から一定以上であることが好ましく、より好ましくは20質量部以上である。一方、前記樹脂組成物からなる成形体の重量感が得られる点から一定以下であることが好ましく、より好ましくは50質量部以下である。

[0064] <4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の製造方法>

前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の製造方法は、特に限定されないが、例えば、4-メチル-1-ペンテンと前述の炭素原子数2～4の α -オレフィンとをマグネシウム担持型チタン触媒、またはメタロセン触媒などの適切な重合触媒存在下で重合することにより製造できる。

[0065] ここで、使用することができる重合触媒としては、従来公知の触媒、例えば、マグネシウム担持型チタン触媒、国際公開第01/53369号、国際公開第01/27124号、特開平3-193796号公報、あるいは特開平2-41303号公報、国際公開第2011/055803号、国際公開第2014/050817号等に記載のメタロセン触媒などが好適に用いられる。重合は、溶解重合（solution polymerization）および懸濁重合などを含む液相重合法、ならびに気相重合法などから適宜選択して行うことができる。

[0066] 液相重合法では、液相を構成する溶媒として不活性炭化水素溶媒を用いることができる。上記不活性炭化水素の例には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、および灯油などを含む脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、およびメチルシクロヘキサンなどを含む脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、およびキシレンなどを含む芳香族炭化水素、ならびにエチレンクロ

リド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、およびテトラクロロメタンなどを含むハロゲン化炭化水素、ならびにこれらの混合物などが含まれる。

[0067] また、液相重合法では、前述の4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(i)に対応するモノマー(すなわち、4-メチル-1-ペンテン)、前述の炭素原子数2~4の α -オレフィンから導かれる構成単位(ii)に対応するモノマー(すなわち、前述の炭素原子数2~4の α -オレフィン)自体を溶媒とした塊状重合とすることもできる。

[0068] なお、上記の4-メチル-1-ペンテンと上記の炭素原子数2~4の α -オレフィンとの共重合を段階的に行うことにより、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)を構成する4-メチル-1-ペンテンの構成単位(i)、および、炭素原子数2~4の α -オレフィンの構成単位(ii)の組成分布を適度に制御することもできる。

[0069] 重合温度は、-50~200℃が好ましく、0~100℃がより好ましく、20~100℃がさらに好ましい。重合圧力は、常圧~10MPaゲージ圧(すなわち、常圧以上(常圧+10MPa)以下)であることが好ましく、常圧~5MPaゲージ圧(すなわち、常圧以上(常圧+5MPa)以下)であることがより好ましい。

[0070] 重合の時に、生成するポリマーの分子量や重合活性を制御する目的として、水素を添加してもよい。添加する水素の量は、前述の4-メチル-1-ペンテンの量と前述の炭素原子数2~4の α -オレフィンの量との合計1kgに対して、0.001~100NL程度が適切である。

[0071] <無機充填材(B)>

本発明の樹脂組成物は、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)に加えて無機充填材(B)を含む。この無機充填材(B)は、本発明の樹脂組成物に十分な衝撃強度を与えるとともに、十分な重量感を与える役割を果たす。

[0072] 無機充填材(B)は、無機系化合物であれば特に限定されることなく、公

知のものが使用できる。例えば、カーボンブラックまたはグラファイトもしくはシランカップリング剤などにより表面処理が施されたカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカ（煙霧質シリカ、沈降性シリカ、珪藻土および石英などを含む）、アルミナ、酸化鉄、フェライト、酸化マグネシウム、酸化チタン、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化バリウムおよび酸化カルシウムなどを含む酸化物系フィラー、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムなどを含む水酸化物系フィラー、珪酸アルミニウム（クレー）、珪酸マグネシウム（タルク）、マイカ、カオリン、珪酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズなどを含む珪酸塩系フィラー、珪藻土および石灰岩などを含む堆積岩系フィラー、モンモリロン石（モンモリロンナイト）、マグネシアンモンモリロン石、テツモンモリロン石、テツマグネシアンモンモリロン石、バイデライト、アルミニアンバイデライト、ノントロン石、アルミニアンノントロナイト、サポー石（サポナイト）、アルミニアンサポー石、ヘクトライト、ソーコナイト、スチーブンサイト、およびベントナイトなどを含む粘土鉱物系フィラー、フェライト、鉄およびコバルトなどを含む磁性系フィラー、銀、金、銅およびこれらの合金などを含む導電性フィラー、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、シリコーンカーバイトなどを含む熱伝導性フィラー、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどを含む硫酸塩系フィラー、亜硫酸カルシウムなどを含む亜硫酸塩系フィラー、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、などが挙げられる。

[0073] 上記の中でも、本発明に使用する無機充填材（B）としては、シリカ、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、および、タルクが好ましく、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウムおよびタルクがより好ましく、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、および、タルクがさらに好ましく、性能、取り扱い易さ、供給安定性、価格等の観点から、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、およびタルクが最も好ましい。

[0074] これらの無機充填材（B）は、1種単独で用いてもよく、あるいは本発明の特性を損なわない範囲で2種以上を組み合わせ用いてもよい。

無機充填材（B）の粒径は、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）および熱可塑性エラストマー（C）との成形加工性の観点から、好ましくは0.01 μm ～100 μm 、より好ましくは0.01 μm ～80 μm 、さらに好ましくは0.01 μm ～50 μm である。

[0075] 無機充填材（B）の粒径とは、公知の方法であるレーザー回折式粒度分布測定装置を用いた方法により求めることができ、具体的には、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定される積算%の分布曲線から得られる50%平均粒子径（ d_{50} ）である。

[0076] 本発明の樹脂組成物における無機充填材（B）の添加量は、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、無機充填材（B）と、「熱可塑性エラストマー（C）」との合計量を100質量部に対して10～50質量部である。前記添加量は、前記樹脂組成物からなる成形体が重量感および十分な衝撃強度を得る点から一定以上であることが好ましく、より好ましくは20質量部以上である。一方、前記樹脂組成物からなる成形体が高い応力緩和性、即ち、弾性変形した後にゆっくり元の形状へ回復する保形性の点から一定以下であることが好ましく、より好ましくは50質量部以下である。

[0077] なお、無機充填材（B）が2種以上の場合、無機充填材（B）の合計の添加量について、前記数値範囲が適用される。

<熱可塑性エラストマー（C）>

本発明の樹脂組成物は、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）および前記無機充填材（B）に加えて、熱可塑性エラストマー（C）が含まれる。ここで、本発明で用いられる「熱可塑性エラストマー（C）」は、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）とスチレン系熱可塑性エラストマー（C2）とからなる群より選ばれる少なくとも1種である。本発明において、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）および後述

するスチレン系熱可塑性エラストマー（C2）は、いずれも、本発明の樹脂組成物について求められる上記 $\tan \delta$ ピーク温度を 0°C 以上 60°C 以下の範囲に調整する役割を果たす。本発明における典型的かつ好適な態様において、本発明の樹脂組成物は、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）とスチレン系熱可塑性エラストマー（C2）とのうちのいずれか一方のみを含んでいる。

[0078] 本発明の第1の態様において、本発明の樹脂組成物は、前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）とを含むが、スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）は含まない。

[0079] 本発明の第2の態様において、本発明の樹脂組成物は、前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）とを含むが、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）は含まない。

[0080] オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）

オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）としては、特に限定されることがなく、従来公知の樹脂を使用することができる。具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体が挙げられる。より具体的には、

エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体、および、スチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等の各種ビニル化合物をモノマーとするエチレン系共重合体などのプロピレン系共重合体からなるエチレン系エラストマー、並びに、ポリエチレンをハードセグメントとして含む海島構造を有するエチレン系エラストマー等の各種エチレン系エラストマー；

プロピレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとの共重合体、プロピレンとエチレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとの共重合体、およ

び、プロピレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体などのプロピレン系共重合体からなるプロピレン系エラストマー、並びに、ポリプロピレンをハードセグメントとして含む海島構造を有するプロピレン系エラストマー等の各種プロピレン系エラストマー；並びに、

1-ブテンと炭素原子数5～20の α -オレフィンとの共重合体、および、1-ブテンと炭素原子数5～20の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体などの1-ブテン系共重合体からなるブテン系エラストマー、並びに、ポリブテンをハードセグメントとして含む海島構造を有するブテン系エラストマー等の各種ブテン系エラストマー；
等が挙げられる。

[0081] ここで、「エチレン系共重合体」とは、エチレンを主成分とする（具体的には、エチレンを50質量%以上、好ましくは70質量%以上含む）共重合体をいい、「プロピレン系共重合体」とは、プロピレンを主成分とする（具体的には、プロピレンを50質量%以上、好ましくは70質量%以上含む）共重合体をいい、「ブテン系共重合体」とは、ブテンを主成分とする（具体的には、ブテンを50質量%以上、好ましくは70質量%以上含む）共重合体をいう。

[0082] 本発明の好適な態様の1つにおいて、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）は、プロピレンとエチレンと炭素原子数4～20の α -オレフィンとの共重合体であり、その好適な例として、プロピレンとエチレンとブテンとの共重合体が挙げられる。

[0083] 本発明で用いうるオレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）は、1種単独であってもよく、あるいは2種類以上の組み合わせであってもよい。

本発明において、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）は、未変性のオレフィン系熱可塑性エラストマーであってもよく、あるいは、オレフィン系熱可塑性エラストマーを酸無水物基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、アルコキシシリル基、シラノール基、シリルエーテル基、ヒドロキシル基およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基で変

性される変性オレフィン系熱可塑性エラストマーであってもよい。本発明の好適な態様の1つにおいて、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）は、未変性のオレフィン系熱可塑性エラストマーである。

[0084] 上記の中でも、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）としては、プロピレン系共重合体が、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と前記無機充填材（B）との混練性、および本発明の樹脂組成物として容易に成形加工でき、柔軟性を有する成形体が得られるため好ましい。

[0085] スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）

スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）としては、例えば、硬質部（または結晶部）となるポリスチレンブロックと、軟質部（または非晶部）となるジエン系モノマーブロックとのブロック共重合体であり、硬質部は軟質部の両末端にあってもよい。スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）としては、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS）、水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（水添スチレン・ブタジエンゴム）（HSBR）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（SIS）、スチレン・イソブチレン・スチレン共重合体（SIBS）、スチレン・イソブチレン共重合体（SIB）、スチレン・エチレン・ブテン・スチレン・スチレン共重合体（SEBSS）などが挙げられる。

[0086] 本発明で用いうるスチレン系熱可塑性エラストマー（C2）は、1種単独であってもよく、あるいは2種類以上の組み合わせであってもよい。

スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）としては、市販品を使用することもできる。

[0087] HSBRとしては、JSR（株）製ダイナロン（登録商標）が挙げられる。SEPSとは、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（SIS）を水素添加してなるものである。SISとしては、JSR（株）製JS

R S I S（登録商標）、（株）クラレ製ハイブラー（登録商標）、クレイトンポリマー（株）製クレイトンD（登録商標）などが挙げられる。S E P Sとしては、（株）クラレ製セプトン（登録商標）、またはクレイトンポリマー（株）製クレイトン（登録商標）などが挙げられる。S E B Sとしては、旭化成（株）製タフテックHシリーズ（登録商標）、クレイトンジャパンポリマー（株）製クレイトン（登録商標）などが挙げられる。S E B S Sとしては、軟質部にもスチレンを含む構造を有する旭化成（株）製S. O. E.（登録商標）などが挙げられる。S I BおよびS I B Sとしては、（株）カネカ製シブスター（登録商標）などが挙げられる。上記のスチレン系共重合体とポリオレフィンなど他樹脂とを組み合わせるコンパウンドされた市販品としては、例えば、三菱ケミカル（株）製テファブロック（登録商標）、クラレプラスチック（株）製アーネストン（登録商標）、アロン化成（株）製エラストマーARシリーズ（登録商標）などが挙げられる。

[0088] 熱可塑性エラストマー（C）の添加量

本発明の樹脂組成物における前記熱可塑性エラストマー（C）の添加量は、4-メチル-1-ペンテン- α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記熱可塑性エラストマー（C）との合計量を100質量部に対して5～49質量部である。前記添加量は、前記樹脂組成物のtan δ ピーク温度を0℃以上60℃以下の範囲に調整する点から一定以上であることが好ましく、より好ましくは10質量部以上である。一方、前記樹脂組成物からなる成形体が弾性変形した後にゆっくり元の形状へ回復する保形性の点から一定以下であることが好ましく、より好ましくは40質量部以下である。

[0089] ここで、前記熱可塑性エラストマー（C）が2種以上の場合（すなわち、前記オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）として2種以上のオレフィン系熱可塑性エラストマーが用いられる場合、並びに、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）として2種以上のスチレン系熱可塑性エラストマーが用いられる場合）、本発明の樹脂組成物に含まれる熱可塑性エラスト

マー（C）の合計の添加量について、前記数値範囲が適用される。

[0090] <その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記熱可塑性エラストマー（C）とを含む。ここで、本発明の樹脂組成物は、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記熱可塑性エラストマー（C）とからなるものであっても良い。ただ、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて本発明の特性を損なわない範囲で、前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）にも、前記無機充填材（B）にも、前記熱可塑性エラストマー（C）にも該当しないその他の成分（以下、「その他の成分」）をさらに含んでいても良い。このような「その他の成分」として、公知の添加剤が挙げられる。

[0091] 添加剤としては、例えば、軟化剤、離型付与剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、帯電防止剤、顔料、染料、スリップ剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、赤外線吸収剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、結晶核剤、防黴剤、抗菌剤、および有機充填剤などが挙げられるが、これらは限定されるものではない。これらの添加剤は1種単独で使用してもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。

[0092] 軟化剤の例としては、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルトおよびワセリンなどを含む石油系物質、コールタールおよびコールタールピッチなどを含むコールタール類、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油および椰子油などを含む脂肪油、トール油、蜜ロウ、カルナウバロウおよびラノリンなどを含むロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、1,2-水酸化ステアリン酸、モンタン酸、オレイン酸およびエルカ酸などを含む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およびアタクチックポリプロピレンなどを含む合成高分子、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペートおよびジオクチルセバケートなどを含むエステル系可塑剤

、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もしくは水添物、ならびに液状チオコールなどを含む公知の軟化剤が挙げられる。

[0093] さらに、軟化剤としては、芳香族カルボン酸エステル（フタル酸ジブチル等）、脂肪族カルボン酸エステル（メチルアセチルリシノレート等）、脂肪族ジアルボン酸エステル（アジピン酸-プロピレングリコール系ポリエステル等）、脂肪族トリカルボン酸エステル（クエン酸トリエチル等）、リン酸トリエステル（リン酸トリフェニル等）、エポキシ脂肪酸エステル（ステアリン酸エポキシブチル等）、石油樹脂等が挙げられる。

[0094] 離型付与剤としては、例えば、高級脂肪酸の低級（炭素原子数1～4）アルコールエステル（ステアリン酸ブチル等）、脂肪酸（炭素原子数4～30）の多価アルコールエステル（硬化ヒマシ油等）、脂肪酸のグリコールエステル、流動パラフィンなどが挙げられる。

[0095] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等）、多環フェノール系（2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）その他のメチレン架橋化多環フェノール等）、リン系（テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4, 4-ビスフェニレンジホスフォネート等）、アミン系（N, N-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン等）などが挙げられる。

[0096] 難燃剤としては、例えば、ポリリン酸アンモニウム、エチレンビス（2-シアノエチル）ホスフォニウムクロリド、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド等のリン酸エステル及びその他のリン化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロシクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、およびテトラブロモジベンタエリスリトール等の臭素系難燃剤、な

らびにこれらの混合物が挙げられる。

[0097] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、アクリレート系等が挙げられる。

抗菌剤としては、4級アンモニウム塩、ピリジン系化合物、有機酸、有機酸エステル、ハロゲン化フェノール、有機ヨウ素などが挙げられる。

[0098] 界面活性剤としては、例えば、非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性の界面活性剤を挙げることができる。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキシドもしくはグリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビットもしくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミンの脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン性界面活性剤などが挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などが挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両面界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。

[0099] 帯電防止剤としては、例えば、前述の界面活性剤、脂肪酸エステル、高分子型帯電防止剤が挙げられる。脂肪酸エステルとしてはステアリン酸やオレイン酸のエステルなどが挙げられ、高分子型帯電防止剤としてはポリエーテルエステルアミドなどが挙げられる。

[0100] 顔料としては、例えば、無機含量（酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、硫化カドミウム等）、有機顔料（アゾレーキ系、チオインジゴ系、フタロシア

ニン系、アントラキノン系）が挙げられる。染料としては、例えば、アゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系などが挙げられる。

[0101] これら顔料および染料の添加量は、特に限定されないが、本発明の樹脂組成物 100 質量部に対して、通常 5 質量部以下、好ましくは 0.1 ～ 3 質量部である。

スリップ剤としては、例えば、ワックス（カルナバロウワックス等）、高級脂肪酸（ステアリン酸等）、高級脂肪酸塩（ステアリン酸カルシウム等）、高級アルコール（ステアリルアルコール等）、高級脂肪酸アミド（ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド等）などが挙げられる。

[0102] 上記の各種添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲内で用途に応じて、特に限定されないが、本発明の樹脂組成物 100 質量部に対して、それぞれ合計で、0.01 ～ 30 質量部であることが好ましい。

[0103] 本発明の樹脂組成物の典型的且つ例示的な態様として、以下の（X1）～（X4）に示すものが挙げられる：

（X1）前記 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）からなる樹脂組成物；

（X2）前記 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）からなる樹脂組成物；

（X3）前記 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）と、前記各種添加剤とのみからなる樹脂組成物；

（X4）前記 4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（C2）と、前記各種添加剤とのみからなる樹脂組成物；

なお、本発明の樹脂組成物が「その他の成分」を含む場合、本発明の樹脂組成物における「その他の成分」の合計量は、前記 4-メチル-1-ペンテ

ン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記熱可塑性エラストマー（C）との合計量100質量部に対して、0.01～30質量部であることが好ましく、例えば0.1～3質量部であることがより好ましい。

[0104] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法には特に限定されることはなく、例えば、従来公知の製造方法が使用できる。本発明の樹脂組成物を構成する前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、前記無機充填材（B）と、前記熱可塑性エラストマー（C）と、オプショナルの前記「その他の成分」とを公知の混合機を用いて、ドライブレンドする方法が挙げられる。ここで、前記混合機として、例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダー、Vブレンダー等が挙げられる。

[0105] 上記の混合機でドライブレンドした後、例えば、180～250℃の温度設定下で、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールミル等により溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用することができる。それらの中でも、各成分の混合性や生産性の観点から、二軸押出機やバンバリーミキサーによる溶融混練が好ましい。それらの方法によって、各成分が均一に混合分散された高品質なペレットを得ることができる。

[0106] なお、前記無機充填材（B）は、前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）等の樹脂成分との混合物、例えば、前記無機充填材（B）と前記4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）等の樹脂成分とを予め混合してなるマスターバッチ、の形態で用いてもよい。

[0107] <成形体の製造方法>

本発明の成形体は、上述した本発明の樹脂組成物からなる。本発明の成形体として、例えば、玩具、日用雑貨、挿耳部材の他に、シート状の成形体が挙げられる。

[0108] 本発明の成形体の製造方法には特に限定されることはなく、例えば、従来公知の製造方法が使用でき、射出成形、押出成形、圧縮成形、3D造形、マ

マイクロ波加熱成形などが挙げられる。そのような成形方法の中でも、所要の金型による射出成形が好ましく、そのような射出成形によって、好適に成形体を製造することができる。

[0109] また、シート状の成形体を得たいという場合には、一般的なＴダイを装着した押出シート成形が好ましい。Ｔダイを装着した単軸押出機あるいは二軸押出機にて、シリンダー温度１８０～２５０℃、キャストイングロール温度２０～８０℃で製膜し、シートを製造することができる。シートの厚みは、その用途にもよるが、通常１０～１０００μm、好ましくは２０～５００μmであると、シート成形時にピンホールが生じず、十分な機械強度が得られ、シートの量産性にも有利である。

[0110] また、シートの表面にはエンボス加工を施してもよく、シート成形時またはシート成形後に延伸してもよい。さらに、シートの残留応力を取り除く目的で、樹脂の融点未満の温度でアニーリング処理を行ってもよい。

[0111] ＜成形体の用途＞

本発明の樹脂組成物からなる成形体は、室温領域での高い応力緩和性によるフィット感向上に加えて、弾性変形した後にゆっくり元の形状へ回復する特徴を有する。

[0112] 本発明の樹脂組成物からなる成形体は、例えば、日用雑貨、玩具、挿耳部材、およびシートに留まらず、従来公知である自動車用資材、衣類用資材、衛生用資材、建築用資材、スポーツ用資材、生活用資材、レジャー用資材、産業用資材、電子材料用資材などに有用である。

[0113] また、家庭用品の分野でも用いることができる。具体的には、食品等を入れる容器、フォークやスプーン（特に、フォークやスプーンの柄やグリップ）、皿等の食器等が挙げられる。これらは射出成形により容易に成形でき、重量感が得られるという観点で、陶磁器に代わる容器や食器として有用である。

[0114] 陶磁器を用いる他の用途、例えば、ランプシェードや花瓶等の日用雑貨、特定の音響スピーカーの構造部材、洗面台や便器等の水廻り製品等への展開

も可能である。陶磁器以外でも、重量感を付与できる特徴を活用して、例えば、プラモデル等の模型、楽器用部材、タイル、人工大理石代替品、建築用部材等にも展開が可能である。また、蓋付き容器（エアレス容器などを含む）、化粧品コンパクトなどの容器として有用である。その他に、成形加工性と保形性を活用して、3Dプリンター用フィラメント材料としても有用である。

[0115] さらに、重量感、触感および意匠性などの特徴を活用して、例えば、挿耳部材としても有用である。耳の中で補聴器が適切に装着され、安定かつ快適に使用できる。

特に最近では、デバイスの持ち運びを可能とするウェアラブル機器が進展している。その中でも、コネクタを用いて音響機器と接続、あるいはBluetoothやWi-Fi、赤外線などの無線通信を用いて聴取するイヤフォン部材にも有用である。耳に対する圧力が減じられ、過度なイヤフォンの動きを防止するので、フィット感や快適性が得られる。また、スマートウォッチのバンド部材としても、好適に用いることができる。

[0116] さらに無機物の充填性および追従性などの特徴を生かして、例えば電子情報材料の放熱材としても有用である。特に最近では半導体回路の高精細化により電子デバイスから放出される熱量が多くなり放熱材による効率化が必要になってくるが、密着性、追従性を生かして効率的に放熱効果を向上させることができる。

実施例

[0117] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例および比較例における樹脂の物性測定方法、使用樹脂、試験片の作製方法および評価方法は次のとおりである。

[0118] [樹脂の物性測定方法]

＜構成単位の含有率＞

ポリマー中の4-メチル-1-ペンテン、および α -オレフィン含量の定

量化は、以下の装置および条件により ^{13}C -NMRで測定した結果を基にした。ただし、本測定結果の α -オレフィン含量には、4-メチル-1-ペンテンの含量は含まれない。

[0119] 日本電子（株）製ECP500型核磁気共鳴装置を用いて、オルトジクロロベンゼン／重水素化ベンゼン（80／20容量％）混合溶媒、試料濃度55mg／0.6mL、測定温度120℃、観測核は ^{13}C （125MHz）、シーケンスはシングルパルスプロトンデカップリング、パルス幅は4.7 μ s（45°パルス）、繰り返し時間は5.5秒、積算回数は1万回以上、27.50ppmをケミカルシフトの基準値として測定した。得られた ^{13}C -NMRスペクトルにより、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン（A）の組成を定量化した。

[0120] <極限粘度>

ウベローデ粘度計を用いて、デカリン中135℃で測定した値である。重合パウダー、およびペレットまたは樹脂塊を約20mg採取し、デカリン15mLに溶解して、得られるデカリン溶液につき、135℃に加熱したオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5mL追加して希釈後、同じように比粘度 η_{sp} を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度（C）をゼロに外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度 $[\eta]$ として算出した（下式参照）。

[0121] $[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$

<重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、分子量分布（Mw／Mn値）>

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

[0122] 具体的には、液体クロマトグラフとしてWaters社製ALC／GPC150-Cplus型（示差屈折計検出器一体型）を用い、分離カラムとして東ソー（株）製GMH6-HTを2本、およびGMH6-HTLを2本直列接続して用い、移動相媒体としてo-ジクロロベンゼン、酸化防止剤とし

て0.025質量%のジブチルヒドロキシトルエン（武田薬品工業（株）製）を用い、移動相媒体を1.0 mL／分で移動させ、試料濃度は15 mg／10 mLとし、試料注入量は500 μ Lとし、検出器は示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンとしては、重量平均分子量（Mw）が1,000以上、4,000,000以下において、東ソー（株）製の標準ポリスチレンを用いた。

[0123] 得られたクロマトグラムを、公知の方法によって、標準ポリスチレンサンプルを用いて検量線を作成して解析することで、重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）および分子量分布（Mw／Mn値）を算出した。1サンプル当たりの測定時間は60分であった。

[0124] <メルトマスフローレイト（MFR）>

ASTM D1238に準拠して、温度230℃、荷重2.16 kgで測定した。

<融点>

JIS K7121に準拠し、セイコーインスツル（株）示差走査熱量計DSC220Cを用い、昇温速度10℃／分で測定される融解ピーク頂点の最も高い温度を融点とした。

[0125] <4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の密度>

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の密度（kg／m³）は、JIS K7112に準拠して、密度勾配管を用いて測定した。

[0126] <4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の合成>

十分に窒素置換した容量1.5 Lの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23℃でn-ヘキサン300 mL（乾燥窒素雰囲気下、活性アルミナ上で乾燥したもの）、4-メチル-1-ペンテン450 mLを装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム（TIBAL）の1.0 mmol／mLトルエン溶液を0.75 mL装入して攪拌した。

[0127] 次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、全圧（ゲージ圧）が0.40 MPaとなるようにプロピレンで加圧した。

続いて、予め調製しておいたアルミニウム換算で1 mmolのメチルアルミノキサン、および0.01 mmolのジフェニルメチレン（1-エチル-3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを含むトルエン溶液0.34 mlをオートクレーブに窒素で圧入し、重合反応を開始した。

[0128] 重合反応中は、オートクレーブの内温が60℃になるように温度を調整した。

重合開始から60分後、オートクレーブにメタノール5 mlを窒素で圧入し、重合反応を停止させた後、オートクレーブ内を大気圧まで脱圧した。脱圧後、反応溶液にアセトンを追加しながら攪拌した。

[0129] 得られた溶媒を含むパウダー状の共重合体を100℃、減圧下で12時間乾燥した。生成物である4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の重量は36.9 gで、共重合体中の4-メチル-1-ペンテン含有量は72.3 mol%、プロピレン含有量は27.7 mol%であった。DSC測定を行ったところ、融点は観測されなかった。各物性の測定結果を表1に示す。

[0130] <4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）の動的粘弾性測定>

前述の方法で得られた4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）をSUS製型枠に所定量充填し、加熱盤200℃に設定した油圧式熱プレス機（関西ロール社製PEWR-30）を用いて、予熱7分間、ゲージ圧10 MPaで2分間加圧した後、20℃に設定した冷却盤に移し替え、ゲージ圧10 MPaで圧縮して3分間冷却し、厚み2.0 mmの測定用プレスシートを作製した。

[0131] 次に、前述の方法で得られた厚み2.0 mmの測定用プレスシートから、長さ35 mm×幅10 mmの寸法に打ち抜き加工した試験片を作製し、レオメーター（アントンパール社製MCR301）により、トーションモード、周波数10 rad/s（1.6 Hz）、歪設定0.1%、昇温速度2℃/分

の条件で、 $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ における動的粘弾性の温度分散を観測したところ、 $\tan \delta$ ピーク値は2.70、 $\tan \delta$ ピーク温度は 30°C であった。

[0132] 各物性の測定結果を表1に示す。

[0133] [表1]

[表1]

		単位	4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)
4-メチル-1-ペンテン含有量		mol%	72.3
α -オレフィン種		—	プロピレン
α -オレフィン含有量		mol%	27.7
極限粘度 $[\eta]$		dl/g	1.5
重量平均分子量(Mw)		—	314,000
数平均分子量(Mn)		—	154,000
分子量分布(Mw/Mn)		—	2.04
メルトマスフローレイト(230°C 、2.16kgf)		g/10分	11
融点		$^{\circ}\text{C}$	観測されない
密度		kg/m ³	840
動的粘弾性	$\tan \delta$ ピーク温度	$^{\circ}\text{C}$	30
	$\tan \delta$ ピーク値	—	2.70

<無機充填材(B)>

無機充填材(B-1)として、重質炭酸カルシウム((株)カルファイン製KS-1000:50%平均粒子径 $4.2 \mu\text{m}$)を使用した。

[0134] <無機充填材(B-2)>

無機充填材(B-2)として、硫酸バリウム(堺化学工業株式会社、平均粒子径 $10.0 \mu\text{m}$)を使用した。

[0135] <オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)>

オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)として、以下の3種を使用した。

(C1-1): 三井化学(株)製タフマーPN-2060(メルトマスフローレイト(MFR; ASTM D1238準拠、温度 230°C 、荷重2.16kg)6g/10分、密度 868 kg/m^3 、融点 160°C 、表面硬度(

ASTM D2244 準拠) ショア A84)

(C1-2) : 三井化学(株) 製三井EPT3072EPM (メルトマスフローレイト (MFR ; ASTM D1238 準拠、温度190℃、荷重2.16kg) 1.0g/10分、密度880kg/m³、融点観測されない)

(C1-3) : 三井化学(株) 製三井EPT K-9720M (メルトマスフローレイト (MFR ; ASTM D1238 準拠、温度190℃、荷重2.16kg) 0.5g/10分、密度870kg/m³、融点観測されない)

<スチレン系熱可塑性エラストマー (C2) >

スチレン系熱可塑性エラストマー (C2) として、以下の4種を使用した。

[0136] (C2-1) : 旭化成(株) 製タフテックH1052 (メルトマスフローレイト (MFR ; ASTM D1238 準拠、温度230℃、荷重2.16kgf) 13g/10分、密度0.89g/cm³、表面硬度 (ASTM D2244 準拠) ショア A67) 、

(C2-2) : 旭化成(株) 製タフテックH1272 (密度0.90g/cm³、表面硬度 (ASTM D2244 準拠) ショア A35、油展組成物) 、

(C2-3) : クラレプラスチック(株) 製アーネストンCJ001N (メルトマスフローレイト (MFR ; ASTM D1238 準拠、温度230℃、荷重2.16kgf) 2g/10分、密度0.90g/cm³、表面硬度 (ASTM D2244 準拠) ショア A40) 、

(C2-4) : クラレプラスチック(株) 製アーネストンJS20N (メルトマスフローレイト (MFR ; ASTM D1238 準拠、温度190℃、荷重2.16kgf) 15g/10分、密度0.89g/cm³、表面硬度 (JIS K6253-3 準拠) ショア E20)

(C2-5) : 旭化成(株) 製S.O.E. S1613 (メルトマスフローレイト (MFR ; ASTM D1238 準拠、温度230℃、荷重2.

16 kgf) g / 14分、密度0.93 g / cm³、表面硬度 (ASTM D 2244 準拠) ショア A 46)、

なお、オレフィン系熱可塑性エラストマー (C1) およびスチレン系熱可塑性エラストマー (C2) につき、表現「ショア A」および「ショア E」の直後にある数値は、それぞれショア A 硬度およびショア E 硬度での値である。

[0137] <プロピレン系樹脂 (E)>

プロピレン系樹脂 (E) として、プロピレンホモポリマーである (株) プライムポリマー製 J105G (メルトマスフローレイト (MFR; ASTM D1238 準拠、温度 230℃、荷重 2.16 kg) 9 g / 10分、融点 162℃) を使用した。

[0138] <樹脂組成物の作製>

本発明の樹脂組成物は、ペレット化を目的とする単軸押出機が設けられたバンバリーミキサー ((株) 神戸製鋼所 BB-L1800: 接線式 4 翼ローター、混練槽容積 1.63 L) を使用した。バンバリーミキサーのホッパーには、予めドライブレンドされた各種の樹脂成分を所定量投入し、フローティングウェイトによりミキシングチャンバー内に押し込み、前記無機充填材 (B) の所定量をホッパーサイドプレートから投入した。温度設定 220℃、ローター回転数 80 rpm の条件で熔融混練し、その熔融状態を維持した混練物を単軸押出機へ送り込み、円形穴を有するダイ (ペレタイジングヘッド)、冷却水槽およびペレタイダーを用いて造粒し、樹脂組成物からなるペレットを得た。得られた樹脂組成物のペレットは均一に混合分散しており、ペレットの直径は 2.5 ~ 3.0 mm であった。

[0139] <成形体の作製>

樹脂組成物の材料構成に基づいた成形体の物性評価として、射出成形機 (東芝機械 (株) 製 ES75SXIII; 型締力 735 kN、スクリー直径 Φ32 mm) を用いて、長さ 120 mm × 幅 130 mm × 厚み 2 mm の角板および機械物性測定用の ASTM D638 に準拠した厚み 3 mm のダンベル (

ダンベル型成形体試験片)を作製した。なお、主な成形条件は以下のとおりである。

- [0140] ・ シリンダー設定温度：220～240℃
・ スクリュー回転数：100rpm
・ 射出圧力：30～40MPa
・ 射出速度：25～30mm/秒
・ 金型温度：30～60℃（角板の場合は40℃）
・ 冷却時間：30～60秒（角板の場合は40秒）

成形体の物性評価

<動的粘弾性の測定>

前述の方法で得られた厚み2.0mmの成形体から、長さ35mm×幅10mmの寸法に打ち抜き加工した試験片を作製し、レオメーター（アントンパール社製MCR301）を使用して、トーションモード、周波数10rad/s（1.6Hz）、歪設定0.1%、昇温速度2℃/分の条件で、-40～150℃の温度分散におけるtanδピーク温度およびtanδピーク値を観測した。

[0141] <成形体の密度>

前述の方法で得られた厚み2mm（2.0mm）の成形体（角板）から、長さ62mm×幅13mmの寸法に打ち抜き加工した試験片を作製し、JISK7112に準拠する水中置換法によって、成形体の密度（g/cm³）を測定した。

[0142] <表面硬度>

前述の方法で得られた厚み2mm（2.0mm）の成形体（角板）を3枚重ねて試験片として、ASTM D2244に準拠して、23℃で硬度計の押針を試験片の表面に押しつけた直後と15秒後とのそれぞれについて、ショアA硬度をそれぞれ測定した。通常、ショアA90以上では、ショアDの硬度計に変更して測定するが、押針の圧力を受けた経時変位を把握する目的で、ショアA90以上でも硬度計を変更せずに測定した。

[0143] 得られたそれぞれのショアA硬度の値をもとに、下式に基づき ΔHS の値を算出した。

$\Delta HS = (\text{押針接触開始直後のショアA硬度値} - \text{押針接触開始から15秒後のショアA硬度値})$

<機械物性>

成形体の引張強度および引張弾性率は、前記ダンベル型成形体試験片を用いて引張試験により測定した。引張試験は、株式会社インテスコ製5本掛け引張試験機 2005X-5を用い、ASTM D638に準拠して23℃において、試験速度50mm/分で行った。

[0144] <成形収縮率>

収縮率は、前記厚さ2.0mmの成形体（角板）を用い、射出金型の長さとの差を4辺について測定し、金型の長さに対する寸法変化を用いて算出した。

[0145] [実施例1]

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）32質量部と、無機充填材（B-1）48質量部と、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）20質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法とおりに熔融混練を行ってペレットを得た。

[0146] 次に、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表2-1に示す。

[実施例2]

使用する樹脂および無機充填材（B-1）の配合量を、表2-1に記載したとおり変更した以外は、実施例1と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表2-1に示す。

[0147] [実施例3]

使用する樹脂のうち、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）をスチレン系熱可塑性エラストマー（C2-1）に変更した以外は、実施例1と同

様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-1 に示す。

[0148] 〔実施例 4〕

使用する樹脂のうち、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C 1）をスチレン系熱可塑性エラストマー（C 2-2）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-1 に示す。

[0149] 〔実施例 5〕

使用する樹脂および無機充填材（B-1）の配合量を、表 2-1 に記載したとおり変更した以外は、実施例 4 と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-1 に示す。

[0150] 〔実施例 6〕

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）30 質量部と、無機充填材（B-1）40 質量部と、スチレン系熱可塑性エラストマー（C 2-3）30 質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法と通りに熔融混練を行ってペレットを得た。

[0151] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法と通りに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表 2-1 に示す。

 〔実施例 7〕

使用する樹脂および無機充填材（B-1）の配合量を、表 2-1 に記載したとおり変更した以外は、実施例 6 と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-1 に示す。

[0152] 〔実施例 8〕

使用する樹脂のうち、スチレン系熱可塑性エラストマー（C 2-3）をスチレン系熱可塑性エラストマー（C 2-4）に変更した以外は、実施例 6 と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-2 に示す。

[0153] 〔実施例 9〕

使用する樹脂および無機充填材（B-1）の配合量を、表 2-2 に記載したとおり変更した以外は、実施例 8 と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-2 に示す。

[0154] 〔実施例 10〕

使用する樹脂および無機充填材（B-1）の配合量を、表 2-2 に記載したとおり変更した以外は、実施例 8 と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表 2-2 に示す。

[0155] 〔実施例 11〕

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）40 質量部と、無機充填材（B-1）30 質量部と、スチレン系熱可塑性エラストマー（C2-5）30 質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法とおりに熔融混練を行ってペレットを得た。

[0156] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表 2-2 に示す。

〔実施例 12〕

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）40 質量部と、無機充填材（B-2）30 質量部と、スチレン系熱可塑性エラストマー（C2-5）30 質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法とおりに熔融混練を行ってペレットを得た。

[0157] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表 2-2 に示す。

〔実施例 13〕

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）50 質量部と、無機充填材（B-1）40 質量部と、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1-2）10 質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方

法とおりに溶融混練を行ってペレットを得た。

- [0158] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表2-2に示す。

〔実施例14〕

使用する樹脂および無機充填材(B-1)の配合量を、表2-2に記載したとおり変更した以外は、実施例13と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表2-2に示す。

- [0159] 〔実施例15〕

4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)50質量部と、無機充填材(B-1)40質量部と、オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1-3)10質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法とおりに溶融混練を行ってペレットを得た。

- [0160] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表2-3に示す。

〔実施例16〕

使用する樹脂および無機充填材(B-1)の配合量を、表2-3に記載したとおり変更した以外は、実施例15と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表2-3に示す。

- [0161] 〔比較例1〕

樹脂組成物の材料構成として、4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)単独に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形体および各種試験片を作製して、物性評価を行った。その結果を表2-3に示す。

- [0162] 〔比較例2〕

4-メチルー1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)30質量部と、無機充填材(B-1)70質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において

、前述の方法とおりに溶融混練を行ってペレットを得た。

[0163] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表2-3に示す。

〔比較例3〕

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)40質量部と、プロピレン系樹脂(E)60質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法とおりに溶融混練を行ってペレットを得た。

[0164] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表2-3に示す。

〔比較例4〕

4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)30質量部と、無機充填材(B-2)70質量部とを含む樹脂組成物の材料構成において、前述の方法とおりに溶融混練を行ってペレットを得た。

[0165] 次いで、そのペレットを用いて、前述の方法とおりに成形体および各種試験片を作製して、前述で記載した物性評価を行った。その結果を表2-3に示す。

[0166]

[表2-1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂組成物の材料構成	4-メチル-1-ペンテン- α -オレフィン共重合体(A)	質量部	32	24	32	32	24	30	50
	無機充填材(B)	(B-1) 質量部	48	36	48	48	36	40	40
		(B-2) 質量部	—	—	—	—	—	—	—
	オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)	(C1-1) 質量部	20	40	—	—	—	—	—
		(C1-2) 質量部	—	—	—	—	—	—	—
		(C1-3) 質量部	—	—	—	—	—	—	—
		(C2-1) 質量部	—	—	20	—	—	—	—
	スチレン系熱可塑性エラストマー(C2)	(C2-2) 質量部	—	—	—	20	40	—	—
		(C2-3) 質量部	—	—	—	—	—	30	10
		(C2-4) 質量部	—	—	—	—	—	—	—
成形体の物性	動的粘弾性 $\tan \delta$ ピーク温度	質量部	—	—	—	—	—	—	—
		質量部	—	—	—	—	—	—	—
	動的粘弾性 $\tan \delta$ ピーク値	質量部	—	—	—	—	—	—	—
		質量部	—	—	—	—	—	—	—
	密度	密度	29	28	30	22	17	17	24
		密度	1.16	0.68	1.81	1.76	1.02	1.39	2.19
		密度	1.26	1.17	1.28	1.29	1.17	1.21	1.20
	表面硬度(23℃)	直後	99	96	93	86	69	52	77
		15秒後	87	84	72	64	51	36	44
		Δ HS	12	12	21	22	18	16	33
機械物性	引張強度	MPa	14.3	16.6	10.8	6.2	3.4	5.8	6.0
	引張弾性率	MPa	126	55	42	8	4	3	4
	引張伸び	%	186	305	155	221	228	430	322
	成形収縮率	%	2.4	1.9	2.5	2.6	1.6	1.8	3.1

[0167] [表2-2]

[表2-2]		単位	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
樹脂組成物の材料構成	4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)		質量部	30	40	40	40	50	30
	無機充填材(B)	(B-1)	質量部	40	40	30	—	40	40
		(B-2)	質量部	—	—	—	30	—	—
	オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)	(C1-1)	質量部	—	—	—	—	—	—
		(C1-2)	質量部	—	—	—	—	10	30
		(C1-3)	質量部	—	—	—	—	—	—
	スチレン系熱可塑性エラストマー(C2)	(C2-1)	質量部	—	—	—	—	—	—
		(C2-2)	質量部	—	—	—	—	—	—
		(C2-3)	質量部	—	—	—	—	—	—
		(C2-4)	質量部	30	20	—	—	—	—
		(C2-5)	質量部	—	—	30	30	—	—
	プロピレン系樹脂(E)		質量部	—	—	—	—	—	—
成形体の物性	動的粘弾性 $\tan \delta$ ピーク温度		°C	5	10	22	28	28	21
	動的粘弾性 $\tan \delta$ ピーク値		—	1.62	1.68	2.76	1.85	1.78	2.46
	表面硬度(23°C)	密度	g/cm ³	1.21	1.19	1.17	1.17	1.14	1.13
		直後	ショアA	25	30	40	91	87	94
		15秒後	ショアA	16	22	26	69	64	74
	機械物性	Δ HS	—	9	8	14	22	23	20
		引張強度	MPa	1.5	3.3	4.0	11.3	10.7	8.1
		引張弾性率	MPa	1	1	1	148	67	457
		引張伸び	%	667	542	406	236	244	231
	成形収縮率		%	2.0	2.1	2.2	1.8	1.6	2.3

[0168] [表2-3]

[表2-3]		単位	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂組成物の材料構成	4-メチル-1-ペンテン- α -オレフィン共重合体(A)	質量部	50	30	100	30	40	30
	無機充填材(B)	(B-1) 質量部	40	40	—	70	—	—
		(B-2) 質量部	—	—	—	—	—	70
	オレフィン系熱可塑性エラストマー(C1)	(C1-1) 質量部	—	—	—	—	—	—
		(C1-2) 質量部	—	—	—	—	—	—
		(C1-3) 質量部	10	30	—	—	—	—
	スチレン系熱可塑性エラストマー(C2)	(C2-1) 質量部	—	—	—	—	—	—
		(C2-2) 質量部	—	—	—	—	—	—
		(C2-3) 質量部	—	—	—	—	—	—
		(C2-4) 質量部	—	—	—	—	—	—
成形体の物性	プロピレン系樹脂(E)		質量部	—	—	—	60	—
	動的粘弾性 $\tan \delta$ ピーク温度		°C	29	28	30	32	31
	動的粘弾性 $\tan \delta$ ピーク値		—	1.90	1.21	2.70	2.04	2.01
	密度		g/cm ³	1.12	1.08	0.84	1.46	1.84
	表面硬度(23°C)	直後	ショアA	97	95	90	99	97
		15秒後	ショアA	85	83	70	99	90
		Δ HS	—	12	12	20	0	7
	機械物性	引張強度	MPa	12.5	11.6	13.6	11.7	9.7
		引張弾性率	MPa	400	193	184	1490	1158
		引張伸び	%	202	204	394	129	116
	成形収縮率		%	2.3	2.1	6.4	3.3	3.2

表2-1～表2-3に示すように、実施例1～16で得られた樹脂組成物からなる成形体は、周波数10rad/s（1.6Hz）による動的粘弾性

($-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲)で測定される $\tan \delta$ ピーク温度が 0°C 以上 60°C 以下、 $\tan \delta$ ピーク値が 0.6 以上 5.0 以下であるため、室温領域での応力緩和性に優れ、弾性変形した後にゆっくり元の形状へ回復する。また、密度が 1.0 g/cm^3 以上 5.0 g/cm^3 以下であり、重量感のある成形体を得られた。さらに、表面硬度の測定によると、直後と 15 秒後における硬度の変位が大きいことから、柔らかい感触を認識できる成形体といえる。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明の樹脂組成物および成形体は、日用雑貨、玩具および挿耳部材として好適に用いることができる。本発明の樹脂組成物からなる日用雑貨としては、例えば、食品等を入れる容器、フォークやスプーン（特に、フォークやスプーンの柄やグリップ）、および皿等の食器類、蓋付き容器、化粧品コンパクトなどの容器が挙げられる。玩具としては、例えば、プラモデル等の模型が挙げられる。挿耳部材としては、例えば、補聴器用部材、イヤフォン部材が挙げられる。その他例えば、放熱材などが挙げられる。

請求の範囲

[請求項1]

以下の要件（d）および要件（e）の少なくとも1つの要件を満たす4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）15～50質量部と、

無機充填材（B）10～50質量部と、

熱可塑性エラストマー（C）5～49質量部（4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体（A）と、無機充填材（B）と、熱可塑性エラストマー（C）との合計量を100質量部とする）とを含み、

前記熱可塑性エラストマー（C）が、オレフィン系熱可塑性エラストマー（C1）とスチレン系熱可塑性エラストマー（C2）とからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、かつ、

以下の要件（a）～（c）を満たすことを特徴とする樹脂組成物。

（a） $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s （ 1.6 Hz ）による動的粘弾性測定で求められる損失正接 $\tan\delta$ の値が最大となる際の温度（以下、 $\tan\delta$ ピーク温度ともいう。）が、 0°C 以上 60°C 以下である。

（b） $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、周波数 10 rad/s （ 1.6 Hz ）による動的粘弾性測定で求められる損失正接 $\tan\delta$ の最大値（以下、 $\tan\delta$ ピーク値ともいう。）が、 0.6 以上 5.0 以下である。

（c）密度が、 1.0 g/cm^3 以上 5.0 g/cm^3 以下である。

（d）4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位55～90モル%と、炭素原子数2～4の α -オレフィンから導かれる構成単位10～45モル%（4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位と炭素原子数2～4の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計を100モル%とする）とからなる。

（e）示差走査熱量計（DSC）で測定した融点が 160°C 以下で

あるか、または融点が観測されない。

[請求項2] 前記4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体(A)が、以下の要件(f)および(g)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

(f) -40～150℃の温度範囲で、周波数10rad/s(1.6Hz)による動的粘弾性測定で求められるtan δ ピーク温度が、15℃以上45℃以下である。

(g) -40～150℃の温度範囲で、周波数10rad/s(1.6Hz)による動的粘弾性測定で求められるtan δ ピーク値が、0.6以上5.0以下である。

[請求項3] 前記無機充填材(B)が、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウムおよびタルクからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記無機充填材(B)の平均粒子径が、0.01～100 μ mであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形体。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる日用雑貨。

[請求項7] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる玩具。

[請求項8] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる挿耳部材。

[請求項9] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなるシート。