



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 33/06, 27/18, 23/00, C08J 9/04, 11/04, 5/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/10431</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月4日(04.03.99)</p>															
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03718</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月21日(21.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/226832</td> <td>1997年8月22日(22.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/226834</td> <td>1997年8月22日(22.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/6769</td> <td>1998年1月16日(16.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/11121</td> <td>1998年1月23日(23.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/12846</td> <td>1998年1月26日(26.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小白井厚典(KOSHIRAI, Atsunori)[JP/JP] 柳ヶ瀬昭(YANAGASE, Akira)[JP/JP] 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima, (JP)</p>		特願平9/226832	1997年8月22日(22.08.97)	JP	特願平9/226834	1997年8月22日(22.08.97)	JP	特願平10/6769	1998年1月16日(16.01.98)	JP	特願平10/11121	1998年1月23日(23.01.98)	JP	特願平10/12846	1998年1月26日(26.01.98)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/226832	1997年8月22日(22.08.97)	JP															
特願平9/226834	1997年8月22日(22.08.97)	JP															
特願平10/6769	1998年1月16日(16.01.98)	JP															
特願平10/11121	1998年1月23日(23.01.98)	JP															
特願平10/12846	1998年1月26日(26.01.98)	JP															
<p>(54)Title: MELT TENSION IMPROVER FOR POLYOLEFIN RESINS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract A melt tension improver for polyolefin resins, which contains a polytetrafluoroethylene and an alkyl (meth)acrylate having 5 to 30 carbon atoms, and a process for producing them. When this improver is added to a polyolefin resin, the melt tension of the resin is improved without detriment to the appearance of a molding thereof.</p>																	

(57)要約

ポリテトラフルオロエチレンおよび炭素数5～30のアルキル（メタ）アクリレートを含むポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤およびその製造方法。ポリオレフィン樹脂に添加することにより成形体の表面外観を損なうことなく、ポリオレフィン樹脂の溶融張力を向上させる。

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	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤およびその製造方法

技術分野

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（A）および炭素数5～30のアルキル（メタ）アクリレート系ポリマー（B）を含むポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤およびその製造方法に関する。

背景技術

従来、ポリオレフィン樹脂は安価で物理的特性に優れることから各種成型品として広く使用されている。しかしながら、例えばポリプロピレンは溶融時の張力（以下、溶融張力という）が小さいために真空成形性、ブロー成形性、発泡成形性、押出成形性、カレンダー成形性などに劣るといった加工性の欠点がある。

この様な加工性の改良を目的として、一般にポリプロピレンにポリエチレンなどをブレンドすることが行われているが、加工性の改良は不十分であるため大量のポリエチレンが必要とされ、得られるブレンド物の剛性が低下するという欠点がある。また、ポリオレフィンの分子量を高くすることにより溶融張力を高くする試みが行われているが、分子量が高くなることにより加工性の1つの指標である溶融流動性が低下し、溶融張力と溶融流動性の好ましいバランスが得られないという問題がある。

こうした加工性を改善したポリオレフィン樹脂として、特開昭62-121704号公報、特開平2-298536号公報などに自由端長鎖分岐構造を有するポリプロピレンが開示されている。このポリプロピレンは独特の粘弾性特性により、発泡成型時の樹脂膜の

強度を保持することができ、その結果従来の直鎖状ポリプロピレンでは得られなかった独立性の高いセルを有する発泡体の製造が可能になっている。しかしながら、この様なポリプロピレンは、自由端長鎖分岐構造を生じさせるために電子線照射または過酸化物の添加という特殊な処理法または合成法を必要とするため、樹脂の製造コストが著しく高くなるという欠点を有している。

一方、メチルアルミノキサンを助触媒とするいわゆるメタロセン触媒は従来の触媒と比較して活性点の均一性が高く、優れた共重合性を有しており、分子量分布や組成分布が狭いポリエチレンが高活性で得られる。メタロセン触媒で得られるポリオレフィンにはヒートシール性やホットタック性が優れる反面、分子量分布が狭いことから溶融張力が低下し、そのため成形加工性に問題があることが知られており、やはり溶融張力の向上が望まれている。

また、ポリテトラフルオロエチレンは高結晶性で分子間力が低いためにわずかな応力で繊維化する性質を有しており、熱可塑性樹脂に配合した場合成形加工性、機械的性質などが改良されることから、熱可塑性樹脂用添加剤として使用されている。

例えば、特開平5-214184号公報や特開平6-306212号公報に、ポリテトラフルオロエチレンをポリオレフィンに配合してなる樹脂組成物が開示されている。また、特開平7-324147号公報にはポリテトラフルオロエチレンと分散媒パウダーとを高せん断下で混合し、ポリテトラフルオロエチレンをあらかじめ繊維化した後にポリオレフィンと混合するポリオレフィン系樹脂組成物の製法が開示されている。さらに、特開平9-25420号公報には、スチレン／アクリロニトリルコポリマーによってカプセル封止されたポリテトラフルオロエチレンをポリ塩化ビニル樹脂をはじめとする各種樹脂の融解速度向上のために用いる方法が開示されて

いる。

しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンはハロゲン原子を含まない一般の熱可塑性樹脂に対して分散性が不良であり、特開平5-214184号公報や特開平6-306212号公報に記載されているように単純にブレンドするだけでは均一に分散せずに、成形体の表面外観が著しく低下するといった欠点を有している。

また、特開平7-324147号公報の方法によってもせん断力ですべてのポリテトラフルオロエチレンを繊維化するのには困難であり、繊維化したポリテトラフルオロエチレンもマトリックス樹脂中で凝集してしまい、均一な組成物は得られない。

さらに、特開平9-25420号公報の方法はカプセル化によりマトリックス樹脂との親和性を向上させる試みであるが、ポリオレフィン樹脂に対しては分散性向上効果がない。

すなわち、これらの方法ではいずれもポリテトラフルオロエチレンのポリオレフィン樹脂中での分散性に問題があり、上記の有用な性質を発現するためには多量のポリテトラフルオロエチレンを必要とする上に、成形体の表面外観を損なうという欠点があった。

発明の開示

本発明の目的は、ポリテトラフルオロエチレンのポリオレフィン樹脂中での分散性を高め、成形体の表面外観を損なうことなくポリオレフィン樹脂の成形加工性を改良させる溶融張力向上剤を提供することである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリテトラフルオロエチレンと炭素数5～30のアルキル(メタ)アクリレートとを含む樹脂組成物をポリオレフィン樹脂に添加することにより成形体の表面外観を損なうことなくポリオレフィン樹脂の

溶融張力が向上することを見出し、本発明に到達した。

したがって、本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（A）および炭素数5～30のアルキル（メタ）アクリレート系ポリマー（B）を含むポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤およびその製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に使用されるポリオレフィン樹脂としては、例えば、ラジカル重合、イオン重合等で得られるオレフィン系単量体の単独重合体または共重合体、優位量のオレフィン系単量体と劣位量のビニル系単量体との共重合体、オレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体等を主成分とするものが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。これらの樹脂の重合触媒としては、チーグラール触媒、クロム触媒、メタロセン触媒などの公知のものが用いられる。

ここでいうオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられ、特にエチレン、プロピレンが好ましい。上記オレフィン系単量体の単独重合体または共重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超々低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン等を挙げるができる。また、これらのオレフィン系重合体は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用される。これらの中でポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体からなる群より選ばれる1種または2種以上の混合物を主成分とするポリオレフィン樹脂が

特に好ましい。

本発明の溶融張力向上剤において、ポリテトラフルオロエチレン (A) は、テトラフルオロエチレンを主成分とする単量体を公知の方法で重合することにより得られるものである。ポリテトラフルオロエチレン (A) は、ポリテトラフルオロエチレン本来の特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィンや、パーフルオロアルキル (メタ) アクリレート等の含フッ素アルキル (メタ) アクリレートを含むことができる。共重合成分の含量は、テトラフルオロエチレンに対して 10 重量%以下であることが好ましい。

本発明の溶融張力向上剤において、炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレート系ポリマー (B) は、炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレートを含む単量体をラジカル重合あるいはイオン重合等で重合することにより得られるものである。炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレートの具体例としては、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート等を挙げることができる。これらの単量体は単独であるいは 2 種以上混合して用いることができる。

炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレートと共重合可能な単量体としては、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-クロルスチレン、o-クロルスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；メチル (メタ) アクリレ-

ト、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等の炭素数1～4のアルキル（メタ）アクリレート系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体等を挙げることができる。これらの単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

本発明の溶融張力向上剤は、前記ポリテトラフルオロエチレン（A）と前記炭素数5～30のアルキル（メタ）アクリレート系ポリマー（B）とを含むもので、（B）／（A）の重量比は0.2～100が好ましく、0.5～50であることがより好ましい。（B）／（A）の重量比が0.2未満ではポリテトラフルオロエチレンの分散性が低下する恐れがある。また、100を超えるとポリテトラフルオロエチレンの効果が得られない恐れがある。

本発明の溶融張力向上剤中のポリテトラフルオロエチレンの量は溶融張力向上剤の総重量の0.05～40重量％であることが好ましい。0.05重量％未満では十分な溶融張力を得るための添加量が多くなりすぎ、ポリオレフィン樹脂の剛性、耐熱性等を損なう恐れがある。また、40重量％を超えるとポリテトラフルオロエチレンの分散性が低下する恐れがある。

このような溶融張力向上剤をポリオレフィン樹脂の100重量部あたりポリテトラフルオロエチレンの含有量が0.001～20重量部になるように配合することにより、ポリオレフィン樹脂中でポリテトラフルオロエチレン成分が微細フィブリル状に均一分散し、成型品の表面外観を損なうことなく溶融張力が向上し、成形性良好

なポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。

本発明の溶融張力向上剤は、粒子径 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と炭素数 $5 \sim 30$ のアルキル(メタ)アクリレート系ポリマー粒子水性分散液とを混合し、この混合物を凝固させまたはスプレードライする第1の製法により粉体として得られる。また、粒子径 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と炭素数 $5 \sim 30$ のアルキル(メタ)アクリレート系ポリマー粒子水性分散液とを混合した分散液中でさらにエチレン性不飽和結合を有する単量体を重合した後、この生成物を凝固させまたはスプレードライする第2の製法によっても粉体として得られる。

本発明の溶融張力向上剤を製造するために用いるポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液は、テトラフルオロエチレンを主成分とする単量体を乳化重合することにより得ることができる。

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液の市販原料としては、旭ICIフロロポリマーズ社製のフルオンAD-1, AD-936(商標)、ダイキン工業社製のポリフロンD-1, D-2(商標)、三井デュポンフロロケミカル社製のテフロン30J(商標)等を代表例として挙げるができる。

本発明の溶融張力向上剤を製造するために用いる炭素数 $5 \sim 30$ のアルキル(メタ)アクリレート系ポリマー粒子水性分散液は、上記炭素数 $5 \sim 30$ のアルキル(メタ)アクリレートを含む単量体を公知の乳化重合法、あるいはミニエマルジョン重合法などにより重合することにより得ることができる。

本発明の溶融張力向上剤の第2の製法における粒子径 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と炭素数 $5 \sim 30$ のアルキル(メタ)アクリレート系ポリマー粒子水性分散

液とを混合した分散液中でさらに重合させるエチレン性不飽和結合を有する単量体としては、特に制限はなく、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-クロルスチレン、*o*-クロルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン単量体；ブタジエン、イソプレン、プレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体等の中から選択することができる。これらの単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

本発明の溶融張力向上剤のポリオレフィン樹脂への配合は、押出混練、ロール混練などの公知の方法で溶融混練することにより行うことができる。また、本発明の溶融張力向上剤とポリオレフィン樹脂の一部を混合してマスターバッチを作製した後、残部のポリオレフィン樹脂をさらに添加し、混合するなどの多段階の混合も可能である。

本発明の溶融張力向上剤を添加したポリオレフィン系樹脂組成物は、溶融時の張力が増大し、カレンダー加工時の引き取り性、熱成形時またはブロー成形時の溶融樹脂のドロダウ、発泡成形時のセルの連泡化などが改良され、カレンダー加工、熱成形、ブロー成

形、発泡成形などの加工性が改良される。また、押し出し成型時の吐出量、シートおよびフィルムなどの押し出し成形体の表面状態が改良され、押し出し加工性も改良される。また、ポリテトラフルオロエチレンのマクロな凝集物がなく、成型品の表面外観も優れている。

本発明の溶融張力向上剤を添加したポリオレフィン系樹脂組成物にはさらに充填剤を含有させることができる。充填剤の配合量はポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して、0.1～400重量部であることが好ましく、この充填剤の配合により剛性や耐熱性が向上し、カレンダー加工などにおけるロール面への粘着防止などの加工性が改良され、また低コスト化が達成できる。0.1重量部未満の場合は剛性改良効果が充分でなく、400重量部を超える場合は表面性が低下する傾向がある。充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、炭酸マグネシウム、マイカ、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタンホワイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、水酸化アンモニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが代表例として挙げられる。これらのうちでは、炭酸カルシウム、タルクなどが好ましい。

本発明の溶融張力向上剤を添加したポリオレフィン系樹脂組成物には、さらに必要に応じて安定剤、滑剤、難燃剤などの添加剤を含有させることができる。安定剤としては、ペンタエリスリチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] などのフェノール系安定剤、トリス(モノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどのリン系安定剤、ジラウリルチオジプロピオネートなど

のイオウ系安定剤などが、また滑剤としては、ラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸またはステアリン酸のナトリウム、カルシウムまたはマグネシウム塩などが、さらに難燃剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、アルコキシ置換ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等のポリホスフェートなどのリン酸エステル化合物、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキサイド、ヘキサブロモシクロドデカン、オクタブロモジフェニルエーテル、ビストリブロモフェノキシエタン、エチレンビステトラブロモフタイルイミド、トリブロモフェノール、ハロゲン化ビスフェノールAとエピハロヒドリンとの反応によって得られる各種ハロゲン化エポキシオリゴマー、ハロゲン化ビスフェノールAを構成成分とするカーボネートオリゴマー、ハロゲン化ポリスチレン、塩素化ポリオレフィンおよびポリ塩化ビニル等のハロゲン含有化合物、金属水酸化物、金属酸化物、スルファミン酸化合物等がそれぞれ代表例として挙げられる。

本発明の溶融張力向上剤を添加したポリオレフィン系樹脂成物の加工法としては、カレンダー加工、熱成形、ブロー成形、発泡成形、押出成形、射出成形加工、溶融紡糸などの方法を挙げることができる。

本発明の溶融張力向上剤を添加したポリオレフィン系樹脂組成物を用いて得られる有用な成形体としては、シート、フィルム、熱成

形体、中空成形体、発泡体、射出成型品、繊維などを挙げることができる。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

以下の記載中、「部」は重量部を示し、また「%」は重量%を示す。

参考例、実施例および比較例に記載の諸物性の測定は下記の方法による。

(1) 固形分濃度：粒子分散液を170℃で30分間乾燥して求めた。

(2) 粒子径分布、重量平均粒子径：粒子分散液を水で希釈したものを試料液として、動的光散乱法（大塚電子（株）製ELS800（商標）、温度25℃、散乱角90度）により測定した。

(3) ゼータ電位：粒子分散液を0.01mol/lのNaCl水溶液で希釈したものを試料液として、電気泳動法（大塚電子（株）製ELS800、温度25℃、散乱角10度）により測定した。

(4) 熔融張力：ポリオレフィン樹脂組成物のペレットを降下式フローテスター（東洋精機社製キャピログラフ（商標））を用い、一定押出量（降下速度10mm/分）で押し出し、ストランドを一定速度（4m/分）で引き取り、熔融張力を測定した。ダイスのL/Dは10.0mm/Φ2.0mm、測定温度は200℃とした。

(5) スウェリングレシオ：樹脂組成物のペレットを降下式フローテスター（東洋精機社製キャピログラフ）を用い、一定押出量（降下速度1.5mm/min）で押し出し、ノズルの下5mmの位置でのストランドの径（D）を測定し、下式により算出した。ダイスのL/Dは10.0mm/Φ2.0mm、測定温度はポリプロピレンを含む場合は190℃、ポリエチレンのみの場合は160℃とし

た。

$$(\text{スウェリングレシオ}) = D (\text{mm}) / 2.0$$

(6) メルトフローレート：樹脂組成物のペレットを用いて、ASTM D 1238 に準じて 2.16 kg 荷重にて測定した。測定温度はポリプロピレンを含む 230℃、ポリエチレンのみの場合は 190℃とした。

(7) 曲げ弾性率：樹脂組成物のペレットを射出成形して試験片を得て、ASTM D 790 に準じて測定した。

(8) ロールシート外観：樹脂組成物のペレットを用いて、ロール混練時のロールシート外観を目視にて判定した。

○：表面に凹凸がなく、光沢が優れる

△：表面に少し凹凸があり、光沢が少し劣る

×：表面に凹凸が著しく、光沢が劣る

(9) ドローダウン：樹脂組成物のペレットを用いて、100 mm 角、厚さ 1.5 mm のシートを成形し、開口部 76 mm 角のクランプで固定し、190℃のオープン中、30 分間のシートのドローダウンを測定した。

(10) 発泡成型品の評価：樹脂組成物のペレット 100 部に対して、アゾジカルボンアミド（発泡剤）1.0 部を配合して、射出成形を行い、発泡成型品を作成し、その断面セルの状態を目視により判定した。

○：微細で均一

△：やや不均一

×：不均一

(11) 発泡シートの状態：発泡シートの表面状態と断面の観察により評価した。

○：表面凹凸や連続気泡の部分がなく、全体が均質な性状を有す

る。

×：表面にうろこ状の凹凸やコルゲートがあったり、連続気泡構造の部分があり、全体が均質な性状を有していない。

(12) カレンダー成形温度幅：径15.24cmの2本ロール（カレンダーロール）を用い、ロール表面温度160～230℃の範囲で、ロール速度10m/分（ロール速度比1対1.1）、ロール間隔0.3mmの条件で、試料100gを5分間ロールに巻き付けてシートを取り出す操作を行い、良好なシートが得られる温度範囲幅を求めた。

(13) カレンダー成形性：上記(12)に記載のカレンダー成形において、ロールからの剥離性、表面性の評価を行なった。

剥離性

- ：無抵抗に剥離
- △：剥離抵抗あり
- ×：シート出し困難

表面性

- ：荒れ無し
- △：細かい荒れ
- ×：大きい荒れ

(14) ブリード性：上記(12)で得たシートを用いて1mm厚のプレスシートを作成し、60℃の熱オープン中に1週間静置した後、シート表面のブリードの程度を評価した。

- ：ブリード無し
- △：ブリード少し有り
- ×：ブリード多く有り

(15) シートの全光線透過率、ヘイズ、光沢度（45°グロス）：JIS K7105に記載の方法により測定した。

(16) シートの成形可能温度幅：シートを圧空方式成形機（シーケーディ社製FBP-M2（商標））により一定の圧力で成形品（直径10mm、高さ6mm）とし、成形品の全体の厚みが均一になる最適成形可能温度幅を判定した。

参考例1

ポリドデシルメタクリレート系ポリマー粒子分散液（B-1）の製造

ドデシルメタクリレート50部とメチルメタクリレート50部の混合液に2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで2分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定な予備分散液を得た。これを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80℃に昇温して3時間攪拌してラジカル重合させ、ポリマー粒子分散液（以下B-1と称する）を得た。

B-1の固形分濃度は25.1%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は191nm、表面電位は-58mVであった。

参考例2

ポリドデシルメタクリレート系ポリマー粒子分散液（B-2）の製造

メチルメタクリレート50部に代えてスチレン50部を用いた以外は参考例1と同様にしてポリマー粒子分散液（以下B-2と称する）を得た。

B-2の固形分濃度は25.2%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は178nm、表面電位は-61mVであった。

参考例3

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤(C-1)の製造

ポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液として旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンAD936を用いた。フルオンAD936の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレンに対して5%のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。フルオンAD936の粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は290nm、表面電位は-20mVであった。

83.3部のフルオンAD936に蒸留水116.7部を添加し、固形分濃度26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液A-1を得た。A-1は25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.2%のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。

120部のA-1(ポリテトラフルオロエチレン30部)と199.2部のB-1(ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレートコポリマー50部)とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、1時間保持後、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水60.8部の混合液を加え、メチルメタクリレート20部とターシャリーブチルパーオキサイド0.4部の混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後内温を80℃で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作

を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。

この粒子分散液を塩化カルシウム 5 部を含む 90 °C の熱水 400 部に投入して固形物を分離させ、濾過し、乾燥してポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（以下 C-1 と称する）の粉体 98 部を得た。

上記で用いた A-1、B-1 および滴下重合させたメチルメタクリレートの量を表 1 に示す。

参考例 4 および 5

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（C-2 および C-3）の製造

A-1、B-1、滴下重合させるメチルメタクリレートの量を表 1 に示す量にした以外は参考例 3 と同様にしてポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤 C-2 および C-3 の粉体を得た。

表 1

	A-1 使用量 (部)	B-1 使用量 (部)	MMA 使用量 (部)
C-1	120	199.2	20
C-2	80	239.0	20
C-3	40	278.9	20

参考例 6

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（C-4）の製造

199.2 部の B-1 に代えて 198.4 部の B-2 を用いた以外は参考例 3 と同様にしてポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（以下 C-4 と称する）の粉体を得た。

参考例 7

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（C-5）の製造

120 部の A-1（ポリテトラフルオロエチレン 30 部）と 27

7. 8部のB-2(ドデシルメタクリレート/スチレンコポリマー70部)とを攪拌翼、コンデンサー、熱伝対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。

この粒子分散液を塩化カルシウム5部を含む90℃の熱水400重量部に投入して固形物を分離させ、濾過し、乾燥してポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤(以下C-5と称する)の粉体99部を得た。

参考例8

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤(C-6)の製造

MFRが5.0g/10分のホモポリプロピレン(以下PP-1と称する)ペレット50部と50部の参考例4で得た溶融張力向上剤C-2とを混合した後、二軸押出機(WERNER & PFLEIDERER社製ZSK30(商標))を用いて、バレル温度200℃、スクリー回転数200rpmにて溶融混練し、ペレット状の溶融張力向上剤(以下C-6と称する)を得た。

参考例3~8で得られた溶融張力向上剤C-1~C-6の組成を表2に示す。

表 2

溶融張力 向上剤	組成 (%)			
	(A) 成分	(B) 成分を構成する単量体	A, B 存在下で 重合した単量体	ポリオレフィン
C-1	PTFE (30)	DMA (25) / MMA (25)	MMA (20)	
C-2	PTFE (20)	DMA (30) / MMA (30)	MMA (20)	
C-3	PTFE (10)	DMA (35) / MMA (35)	MMA (20)	
C-4	PTFE (30)	DMA (25) / ST (25)	MMA (20)	
C-5	PTFE (30)	DMA (35) / ST (35)		
C-6	PTFE (10)	DMA (15) / MMA (15)	MMA (10)	PP-1 (50)

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン

DMA : ドデシルメタクリレート

MMA : メチルメタクリレート

ST : スチレン

PP-1 : メルトフロレート 5.0 g / 10 分のホモポリプロピレン

実施例 1 ~ 8

ポリオレフィン樹脂としてホモポリプロピレンペレット P-1 (メルトフローレート 5.0 g/10 分) を用い、これと参考例 3 ~ 8 で得られた溶融張力向上剤 C-1 ~ C-6 を表 3 に示す割合でハンドブレンドした後、二軸押出機 (WERNER & PFLEIDERER 社製 ZSK 30) を用いて、バレル温度 200 °C、スクリー一回転数 200 rpm にて溶融混練し、ペレット状に賦形した。得られたペレットを用いて諸物性を測定した結果を表 3 に示す。

比較例 1 ~ 4

比較のため、ポリオレフィン樹脂単体を実施例 1 と同様の条件で押し出し、ペレット化したもの (比較例 1) および粉末状ポリオレフィンに対して粉末状ポリテトラフルオロエチレンを配合し、ヘンシェルミキサーにより室温で高速攪拌し、混合すると同時に剪断力を加えてポリテトラフルオロエチレンを繊維化した後、実施例 1 と同様の条件で押し出し、ペレット化したもの (比較例 2 ~ 4) を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

ポリオレフィン樹脂としてはホモポリプロピレンペレット P-1 (比較例 1) あるいは粉末状ポリプロピレン P-2 (比較例 2 ~ 4) (いずれもメルトフローレート 5.0 g/10 分) を用い、粉末状ポリテトラフルオロエチレンとしては旭 ICI フロロポリマーズ社製フルオン CD 123 を用いた。CD 123 は、粒子径 0.2 ~ 0.3 μm のポリテトラフルオロエチレン一次粒子が凝集して数 100 μm の凝集体となっているものである。

表 3

	組成 (部)		組成物中の PTFE (%)	MT (g)	SR	MFR (g/10分)	曲げ弾性率 (MPa)	ロールシートの外観	ドローン (mm)	発泡成形品の評価
	ポリオレフィン樹脂	溶解強度向上剤								
実施例 1	P-1 (100)	C-1 (5)	1.43	28	2.4	1.9	1370	○	0	○
2	P-1 (100)	C-1 (3)	0.87	19	2.1	3.2	1350	○	0	○
3	P-1 (100)	C-1 (1)	0.30	9	2.0	4.2	1350	○	2	○
4	P-1 (100)	C-2 (4.5)	0.86	19	2.1	3.1	1350	○	0	○
5	P-1 (100)	C-3 (9.9)	0.90	19	2.2	3.2	1350	○	0	○
6	P-1 (100)	C-4 (3)	0.87	19	2.2	3.1	1350	○	0	○
7	P-1 (100)	C-5 (3)	0.87	20	2.3	3.1	1350	△	0	○
8	P-1 (100)	C-6 (9.9)	0.90	18	2.2	3.3	1350	○	0	○
17	P-1 (100)	C-7 (4.5)	0.86	18	2.1	3.0	1350	○	0	○
比較例 1	P-1 (100)	なし	0	3	1.3	5.0	1350	○	9	×
2	P-2 (100)	CD123 (0.3)	0.30	3	1.3	4.0	1350	×	6	×
3	P-2 (100)	CD123 (0.9)	0.89	4	1.3	3.5	1350	×	5	×
4	P-2 (100)	CD123 (1.5)	1.48	5	1.4	3.0	1350	×	4	×

P-1: ホモポリプロピレンペレット (メルトフローレート 5.0 g/10分)
 P-2: 粉末状ポリプロピレン (メルトフローレート 5.0 g/10分)
 CD123: 粉末状ポリテトラフルオロエチレン (旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンCD123)
 MT: メルトテンション
 SR: スウェリングレシオ
 MFR: メルトフローレート

本発明の溶融張力向上剤を配合した組成物は、同じP T F E含量の比較例と比べて、カレンダー加工時の引き取り性、熱成形性、ブロー成形性、発泡成形性などの指標であるメルトテンション、スウェリングレシオの値が著しく大きく、良好な成形加工性を有することが確認できる。一方、メルトフローレートの低下も少なく、押し出し成形性も損なっていないことが確認できる。さらに、ロールシートの外観、ドロダウン、発泡成形性も極めて優れていることが確認できる。

実施例 9 ~ 11

ポリオレフィンとしてホモポリプロピレンペレットP-1（メルトフローレート5.0g/10分）と低密度ポリエチレンペレットE-1（メルトフローレート0.3g/10分）とを混合して用い、これと参考例3で得られた溶融張力向上剤C-1を表4に示す割合でハンドブレンドした後、実施例1と同様にしてペレット状に賦形した。得られたペレットを用いて諸物性を測定した結果を表4に示す。

比較例 6 ~ 11

ホモポリプロピレンペレットP-1、低密度ポリエチレンペレットE-2とを混合して押し出したもの（比較例6~8）、粉末状ホモプロピレンP-2、粉末状低密度ポリエチレンE-2（メルトフローレート0.3g/10分）、さらに粉末状ポリテトラフルオロエチレンを配合してヘンシェルミキサーで混合した後押し出したもの（比較例9~11）を実施例1と同様に評価した。結果を表4に示す。

表 4

	組成 (部)		組成物中のPTFE (%)	MT (g)	SR	MFR (g/10分)	曲げ弾性率 (MPa)	ロートシートの外観	ドロウダウン (mm)	発泡成型品の評価
	ポリオレフィン樹脂	溶融強度向上剤								
実施例										
1	P-1(100), E-1(20)	C-1(2.5)	0.61	20	2.1	3.2	1200	○	0	○
1	P-1(100), E-1(50)	C-1(3.1)	0.61	26	2.2	3.4	900	○	0	○
1	P-1(100), E-1(100)	C-1(4.2)	0.62	39	2.3	3.5	700	○	0	○
比較例										
6	P-1(100), E-1(20)		0	3	1.3	5.0	1200	○	4	○
7	P-1(100), E-1(50)		0	4	1.4	5.0	900	○	3	○
8	P-1(100), E-1(100)		0	6	1.5	5.0	700	○	3	○
9	P-2(100), E-2(20)	CD123(0.8)	0.66	4	1.4	3.0	1200	×	2	×
1	P-2(100), E-2(50)	CD123(1.0)	0.66	5	1.6	3.2	900	×	2	×
1	P-2(100), E-2(100)	CD123(1.3)	0.65	8	1.6	3.3	700	×	1	×

P-1: ホモポリプロピレンペレット (メルトフロレート 5.0 g/10分)

P-2: 粉末状ポリプロピレン (メルトフロレート 5.0 g/10分)

E-1: 低密度ポリエチレンペレット (メルトフロレート 0.3 g/10分)

E-2: 粉末状ポリエチレン (メルトフロレート 0.3 g/10分)

CD123: 粉末状ポリテトラフルオロエチレン (旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンCD123)

MT: メルトテンション

SR: スウェーリングレシオ

MFR: メルトフロレート

実施例 1 2 ~ 1 3

ホモポリプロピレンペレット P-1 (メルトフローレート 5.0 g / 10 分)、低密度ポリエチレンペレット E-1 (メルトフローレート 0.3 g / 10 分)、参考例 3 で得られた溶融張力向上剤 C-1、脂肪酸で表面処理した粒子径 0.15 μ m の軽質炭酸カルシウムを表 5 に示す割合でハンドブレンドした後、実施例 1 と同様にしてペレット状に賦形した。得られたペレットを用いて諸物性を測定した結果を表 5 に示す。

比較例 1 2 ~ 1 5

ホモポリプロピレンペレット P-1 (メルトフローレート 5.0 g / 10 分)、低密度ポリエチレンペレット E-1 (メルトフローレート 0.3 g / 10 分)、脂肪酸で表面処理した粒子径 0.15 μ m の軽質炭酸カルシウムを表 5 に示す割合でハンドブレンドした後、実施例 1 と同様にペレット化したもの (比較例 1 2 ~ 1 3)、粉末状ホモプロピレン P-2、粉末状低密度ポリエチレン E-2 (メルトフローレート 0.3 g / 10 分)、脂肪酸で表面処理した粒子径 0.15 μ m の軽質炭酸カルシウム、さらに粉末状ポリテトラフルオロエチレンを表 5 に示す割合で配合してヘンシェルミキサーで混合した後押し出し、ペレット化したもの (比較例 1 4 ~ 1 5) を実施例 1 と同様にして諸物性を評価した結果を表 5 に示す。

表 5

	組成 (部)		組成物中のPTFE (%)	MT (g)	SR	MFR (g/10分)	曲げ弾性率 (MPa)	ロールシートの外観	ドロウダウン (mm)
	ポリオレフィン樹脂	炭カル							
実施例 1	P-1(100)	(50)	0.49	26	2	3.2	1600	○	0
2	P-1(100), E-1(50)	(50)	0.49	28	3	3.3	1100	○	0
3	P-1(100)	(50)	0	4	3	5.0	1600	○	90
比較例 1	P-1(100), E-1(50)	(50)	0	4	4	5.0	1100	○	30
2	P-2(100)	(50)	0.53	5	5	3.0	1600	×	30
3	P-2(100), E-2(50)	(50)	0.50	5	6	3.2	1100	×	20

P-1: ホモポリプロピレンペレット (メルトフローレート 5.0 g/10分)
 P-2: 粉末状ポリプロピレン (メルトフローレート 5.0 g/10分)
 E-1: 低密度ポリエチレンペレット (メルトフローレート 0.3 g/10分)
 E-2: 粉末状ポリエチレン (メルトフローレート 0.3 g/10分)
 CD123: 粉末状ポリテトラフルオロエチレン (旭ICIフロポリマーズ社製フルオンCD123)
 炭カル: 脂肪酸で表面処理した粒子径 0.15 μm の軽質炭酸カルシウム
 MT: メルトテンション
 SR: スウェリングレシオ
 MFR: メルトフローレート

実施例 14 ~ 16

ポリオレフィン樹脂としてメタロセン触媒を用いて重合した低密度ポリエチレン (LLDPE) のペレット E-3 (メルトフローレート 2.6 g/10分) を用い、これと参考例 3 で得られた溶融張力向上剤 C-1 を表 6 に示す割合でハンドブレンドした後、二軸押出機 (WERNER & PFLEIDERER 社製 ZSK 30) を用いて、バレル温度 200℃、スクリュウ回転数 200 rpm にて溶融混練し、ペレット状に賦形した。得られたペレットを用いて諸物性を測定した結果を表 6 に示す。

比較例 16

比較のため、E-3 単体を実施例 1 と同様の条件で押し出し、ペレット化したものを実施例 1 と同様の条件で押し出し、ペレット化したものを実施例 1 と同様に評価した。結果を表 6 に示す。

表 6

	組成 (部)		組成物中のPTFE (%)	MT (g)	SR	MFR (g/10分)	ロールシートの外観
	ポリオレフィン樹脂	溶融強度向上剤					
実施例 1 4	E-3 (100)	C-1 (5)	1.43	2	2.3	1.2	○
1 5	E-3 (100)	C-1 (3)	0.87	17	2.1	1.7	○
1 6	E-3 (100)	C-1 (1)	0.30	8	2.0	1.9	○
比較例 1 6	E-3 (100)	なし	0	2	1.3	2.0	○

E-3: メタロセン触媒で合成した低密度ポリエチレンペレット (MFR2.0g/10分)

MT: マルトテンション

SR: スウェリングレシオ

MFR: マルトフローレート

参考例 9

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（C-7）の製造

攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 部と蒸留水 11.5 部を仕込み、窒素気流下に 80℃ に昇温した。攪拌下、硫酸鉄（II） 0.00024 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.00072 部、ロンガリット塩 0.29 部、蒸留水 5 部の混合液を加え、その後系内を 80℃ に昇温した後、2-エチルヘキシルメタクリレート 4.2 部、メチルメタクリレート 1.8 部、クメンハイドロパーオキシド 0.12 部の混合液を 3 時間かけて滴下し、ラジカル重合を進行させた。滴下終了後内温を 80℃ で 1 時間保持した後、AD936 を 33.33 部（ポリテトラフルオロエチレン 2.0 部）、蒸留水 51.37 部を相次いで加え、内温 80℃ で 1 時間保持した。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸 1 部と蒸留水 1.3 部の混合液を加え、内温 80℃ にしてメチルメタクリレート 2.0 部とターシャリーブチルパーオキシド 0.04 部の混合液を 30 分かけて滴下し、滴下終了後内温を 80℃ で 1 時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。この粒子分散液を塩化カルシウム 5 部を含む 90℃ の熱水 400 部に投入して固形物を分離させ、濾過し、乾燥して、ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（以下 C-7 と称する）の粉体 9.8 部を得た。

実施例 17

C-2 に代えて C-7 を用いた以外は実施例 4 と同様にして C-7 の添加効果を評価した。結果を表 3 に示す。

本発明の溶融張力向上剤を配合した組成物は、カレンダー加工時の引き取り性、熱成形性、ブロー成形性、発泡成形性などの指標で

あるメルトテンション、スウェリングレシオの値が著しく大きく、良好な成形加工性を有することが確認できる。一方、メルトフローレートの低下も少なく、押し出し成形性も損なっていないことが確認できる。さらに、ロールシートの外観も極めて優れていることが確認できる。

実施例 18

ポリオレフィン樹脂として日本ポリケム（株）製ホモポリプロピレンペレットEA9（商標、メルトフローレート0.5g/10分）を用いて、溶融張力、スウェリングレシオ、メルトフローレート、曲げ弾性率、ロールシート外観を評価した結果を表7に未使用品として示す。次に、未使用品をプレス成形して得た試験片を粉碎したもの100部に対して、参考例3で得た溶融張力向上剤C-1を0.2部添加してハンドブレンドした後、二軸押出機（WERNER & PFLEIDERER社製ZSK30）を用いて、バレル温度200℃、スクリー回転数200rpmにて溶融混練し、ペレット状に賦形した。得られたペレットを再生品a1と称する。再生品a1を用いて諸物性を評価した。さらに、再生品a1をプレス成形して得た試験片を粉碎したもの100部に対して、参考例3で得たC-1を0.2部添加して再生品a1と同様にして再生品a2のペレットを得た。再生品a2を用いて諸物性を評価した。同様にして再生品a2より再生品a3のペレットを得て、諸物性を評価した。再生品a1～a3の評価結果を表7に示す。

表 7

	MT (g)	SR	MFR	曲げ弾性率 (MPa)	ロールシート の外観
未使用品	14	1.3	0.5	1300	○
再生品 a 1	14	1.3	0.5	1300	○
再生品 a 2	14	1.3	0.5	1300	○
再生品 a 3	14	1.3	0.5	1300	○

比較例 17

比較のため、溶融張力向上剤 C-1 を添加しなかったこと以外は実施例 18 と同様にして再生品 b1 ~ b3 のペレットを得て諸物性を評価した。結果を表 8 に示す。

表 8

	MT (g)	SR	MFR	曲げ弾性率 (MPa)	ロールシート の外観
再生品 b 1	12	1.3	0.6	1300	○
再生品 b 2	9	1.2	0.7	1300	○
再生品 b 3	7	1.2	0.8	1300	○

比較例 1 8

比較のため本発明の溶融張力向上剤 C-1 のかわりに粉末状ポリテトラフルオロエチレン 0.2 部を用いて実施例 1 と同様に再生品 c 1 ~ c 3 のペレットを得た。諸物性を評価した結果を表 9 に示す。ここでは、粉末状ポリテトラフルオロエチレンとして、旭 I C I フロロポリマーズ（株）製のフルオン C D 1 2 3（商標）を用いた。

。

表 9

	MT (g)	SR	MFR	曲げ弾性率 (MPa)	ロールシート の外観
再生品 c 1	11	1. 3	0. 6	1 300	×
再生品 c 2	10	1. 2	0. 7	1 300	×
再生品 c 3	8	1. 2	0. 7	1 300	×

表 7～9 において、 MT：マルチテンション、 SR：スウェリングレシオ、 MFR：メルトフローレート

本発明の溶融張力向上剤を配合した組成物は、再生時の溶融張力低下に代表される物性変化が全く見られず、カレンダー加工時の引き取り性、熱成形性、ブロー成形性、発泡成形性などが未使用品と同様に良好なことが確認できる。また、組成物の外観も良好であることが確認できる。

参考例 10

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（C-8）の製造

ドデシルメタクリレート100部に2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.1部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで2分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定なドデシルメタクリレート予備分散液を得た。これを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80℃に昇温して3時間攪拌してラジカル重合させ、ドデシルメタクリレート重合体粒子分散液（以下B-3と称する）を得た。

B-3の固形分濃度は25.2%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は195nm、表面電位は-38mVであった。

参考例3で用いたA-1を80部（ポリテトラフルオロエチレン20部）と198.4部のB-3（ポリドデシルメタクリレート50部）とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、メチルメ

タクリレート 30 部とターシャリーブチルペルオキシド 0.6 部の混合液を 1 時間かけて滴下し、滴下終了後内温を 80 °C で 1 時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は 31.3 % で、粒子径分布は比較的ブロードで重量平均粒子径は 252 nm であった。

この粒子分散液 319.5 部を塩化カルシウム 5 部を含む 70 °C の熱水 600 部に投入して固形物を分離させ、濾過し、乾燥してポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤 (C-8) 99 部を得た。

乾燥した C-8 を 220 °C でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10 μm を越える凝集体は観察されなかった。

実施例 19 ~ 21、比較例 19 ~ 21

ポリオレフィン樹脂として直鎖状ホモポリプロピレンペレット (メルトフローレート 5.0 g / 10 分) を用い、参考例 10 で得たポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤 (C-8)、発泡剤 (イソブタン) および気泡調整剤 (タルク) を表 10 に示す割合で押出機 (スクリー径 50 mm、L / D = 46) に配合し、溶融混練した後、表 10 に示す発泡温度において押出機先端に取り付けられた 75 mm φ (ダイス径)、間隙 (リップクリア) 0.3 mm のサーキュラーダイスよりチューブ状に押出發泡する一方で、チューブ状発泡体の内表面が冷却用マンドレル (マンドレル径 200 mm) に接するようにして引取り、その後このチューブ状発泡体を押出方向に切り開いてシートを得た。この際の押出条件、得られた発泡シートの状態を共に表 10 に示す。

比較のためにポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を添加せ

ずに押し出したもの（比較例 19）、ポリテトラフルオロエチレン
ファインパウダー（旭 I C I フロロポリマーズ社製フルオン C D 1
23）を添加したもの（比較例 20）、気泡調整剤のみを添加した
もの（比較例 21）を同様に評価した。結果を表 10 に示す。

表 10

	配合割合 (%)						発泡温度 (°C)	発泡シートの評価		
	PP	C-8	CD123	発泡剤	気泡調整剤	密度 (g/cm ³)		厚み (mm)	状態	
実施例 19	85	5	0	10	0	156	0.058	1.7	○	
20	90	5	0	5	0	157	0.098	1.5	○	
21	84.9	5	0	10	0.1	156	0.056	1.6	○	
比較例 19	90	0	0	10	0	157	0.062	1.7	×	
20	88	0	2	10	0	157	0.060	1.7	×	
21	89.9	0	0	10	0.1	158	0.061	1.5	×	

PP : ホモポリプロピレンペレット (メルトフローレート 0.5 g/分)
 CD123 : ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー (旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンCD123)

参考例 1 1

ポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤（C-9）の製造

ドデシルメタクリレート75部とメチルメタクリレート25部の混合液に2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで4分間攪拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定なドデシルメタクリレート／メチルメタクリレート予備分散液を得た。これを、攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80℃に昇温して3時間攪拌してラジカル重合させ、ドデシルメタクリレート／メチルメタクリレート共重合体粒子分散液（以下B-4と称する）を得た。

B-4の固形分濃度は25.1%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は198nm、表面電位は-39mVであった。

参考例3で用いたA-1を160部（ポリテトラフルオロエチレン40部）と159.4部のB-4（ドデシルメタクリレート／メチルメタクリレート共重合体40部）とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、硫酸鉄（II）0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、メチルメタクリレート20部とターシャリーブチルペルオキシド0.1部の混合液を30分かけて滴下し、滴下終了後内温を80℃で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を

得た。粒子分散液の固形分濃度は28.5%で、粒子径分布は比較的にブロードで重量平均粒子径は248nmであった。

この粒子分散液349.7部を塩化カルシウム5部を含む75℃の熱水600部に投入して固形物を分離させ、濾過し、乾燥してポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤(C-9)97部を得た。

乾燥したC-9を220℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを越える凝集体は観察されなかった。

実施例22、比較例22～26

直鎖状ホモポリプロピレンペレット(日本ポリケム社製EA9、メルトフローレート0.5g/10分)100部に対して、参考例11で得たC-9を表12に示す割合で配合し、押出機により230℃で押し出し、ペレットを調整した。このペレットを用いてカレンダー成形し、カレンダー成形温度幅、カレンダー成形性、シートのブリード性を評価した。結果を表12に示す。

比較のためにポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を添加せずに押し出したもの(比較例22)、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンCD123)を添加したもの(比較例23, 24)、ガラスビーズ(東芝バロティーニ社製GB731MC(商標))を添加したもの(比較例25)、金属石鹼(ステアリン酸リチウム)を添加したもの(比較例26)を同様に評価した。結果を表12に示す。

実施例23～28

直鎖状ホモポリプロピレンペレット(日本ポリケム社製EA9、メルトフローレート0.5g/10分)100部に代えて表11に示す樹脂100部を用いた以外は実施例22と同様にしてペレット

を調整し、同様に評価した。結果を表 1 2 に示す。

表11

	使用樹脂	MFR (g/10分)	内 容
実施例 23	プロピレン・エチレンブロック共重合体	0.5	日本ポリケム社製EA9
24	同上樹脂にタルク30%配合	0.1	EA9/タルク
25	プロピレン・エチレンランダム共重合体	3.0	日本ポリケム社製SPX9600 (商標)
26	高密度ポリエチレン	0.3	日本ポリケム社製HDBZ50U (商標)
27	低密度ポリエチレン	8.0	日本ポリケム社製LC602A (商標)
28	エチレン酢酸ビニル共重合体	15	日本ポリケム社製LV670 (商標)

表 1 2

	樹脂	添加剤		成形温度幅 (°)	カレンダー成形性		ブリード性
		種類	量 (部)		剝離性	表面性	
実施例 2 2	EA9	C-9	0. 2 5	2 2	○	○	○
比較例 2 2	EA9			2	×	○	○
2 3	EA9	CD1 2 3	0. 1	3	×	×	○
2 4	EA9	CD1 2 3	1. 0	3	△	×	○
2 5	EA9	ガラスビーズ	1. 0	9	△	×	○
2 6	EA9	金属石鹼	1. 0	2	○	○	△
実施例 2 3	EC9	C-9	0. 2 5	2 3	○	○	○
2 4	EC9 / タルク	C-9	0. 2 5	2 3	○	○	○
2 5	SPX9600	C-9	0. 2 5	2 2	○	○	○
2 6	HDBZ50U	C-9	0. 2 5	2 1	○	○	○
2 7	LC602A	C-9	0. 2 5	2 6	○	○	○
2 8	LV670	C-9	0. 2 5	1 9	○	○	○

実施例 2 9

直鎖状ホモポリプロピレンペレット（日本ポリケム社製 E A 7（商標）、メルトフローレート 1.2 g / 10 分）、参考例 1 1 で得た C - 9 を表 1 3 に示す割合で配合し、Tダイを取り付けた単軸押出機（スクリー径 50 mm、L / D = 28）にて 230 °C、50 rpm で混練し、押し出して、厚み 0.3 mm の熱成形用ポリオレフィン系シートを得た。得られたシートの全光線透過率、ヘイズ、光沢度、成形可能温度幅を評価した結果を表 1 3 に示す。

比較のために C - 9 を添加せずに押し出したもの（比較例 2 7）、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー（旭 I C I フロロポリマーズ社製フルオン C D 1 2 3）を添加したもの（比較例 2 8、2 9）を同様に評価した。結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

配 合 (重合部)	実施例	比較例		
	2 9	2 7	2 8	2 9
P P	100	100	100	100
C - 9	0.25			
C D 1 2 3			0.1	1.0
全光線透過率 (%)	90	88	86	71
ヘイズ (%)	22	26	40	42
光沢度 (%)	100	100	65	59
成形可能温度幅 (°)	18	2	3	3

実施例 30、比較例 30～32

直鎖状ホモポリプロピレンペレット（日本ポリケム社製EA7、メルトフローレート1.2g/10分）、タルク、参考例11で得たC-9を表14に示す割合で配合し、二軸押出機（WERNER & PFLEIDERER社製ZSK30）を用いて、バレル温度200℃、スクリー回転数200rpmにて熔融混練し、ペレット状に賦形した。得られたペレットを用いてTダイを取り付けた単軸押出機（スクリー径50mm、L/D=28）にて230℃、50rpmで混練し、押し出して厚み0.3mmの熱成形用ポリオレフィン系シートを得た。得られたシートの光沢度、成形可能温度幅を評価した結果を表14に示す。

比較のためにポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を添加せずに押し出したもの（比較例30）、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー（旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンCD123）を添加したもの（比較例31, 32）を同様に評価した。結果を表14に示す。

表14

配 合 (重合部)	実施例	比較例		
	30	30	31	32
PP	100	100	100	100
タルク	30	30	30	30
C-9	0.25			
CD123	0		0.1	1.0
光沢度 (%)	88	89	43	37
成形可能温度幅 (°)	20	2	3	3

産業上の利用可能性

本発明の溶融張力向上剤はポリオレフィン樹脂への分散性が極めて良好であり、これを配合したポリオレフィン樹脂系組成物は、溶融時の張力が大きく、カレンダー加工時の引き取り性、熱成形性、ブロー成形性、発泡成形性などの成形加工性が優れている。また、本発明の溶融張力向上剤を配合した組成物を用いると、シートおよびフィルムなどの押し出し成形体の表面状態が改良され、押し出し加工性が良好である。また、充填剤を混合したものは、カレンダー加工または押し出し加工時のシートおよびフィルムの表面状態が改良されている上に、剛性も優れている。

また、本発明の溶融張力向上剤をポリオレフィン樹脂廃棄物の再生時に配合することにより溶融時の張力低下が防げ、カレンダー加工時の引き取り性、熱成形性、ブロー成形性、発泡成形性などの成形加工性を良好に保持することができる。また、ポリオレフィン樹脂への分散性が極めて良好なために、再生品の表面外観も良好なものが得られる。

したがって、本発明の溶融張力向上剤は、ポリオレフィン樹脂成形品の製造に極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. ポリテトラフルオロエチレン (A) および炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレート系ポリマー (B) を含むポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤。

2. 粒子径 0.05 ~ 1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン (A) 粒子水性分散液と炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレート系ポリマー (B) 粒子水性分散液とを混合した後、この混合物を凝固させ、またはスプレードライにより粉体化することを含む、請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤の製造方法。

3. 粒子径 0.05 ~ 1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン (A) 粒子水性分散液と炭素数 5 ~ 30 のアルキル (メタ) アクリレート系ポリマー (B) 粒子水性分散液とを混合した分散液中でエチレン性不飽和結合を有する単量体を重合した後、この生成物を凝固させ、またはスプレードライにより粉体化することを含む、請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤の製造方法。

4. 請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤およびポリオレフィン樹脂 (C) からなるポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤。

5. 請求項 1 または 4 記載のポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤を、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン (A) の含有量が 0.001 ~ 20 重量部となるように添加して得られる、成形加工性に優れたポリオレフィン樹脂組成物。

6. ポリオレフィン樹脂製品の廃棄物を細断または粉碎し、加熱溶融成形してリサイクル使用するにあたり、該ポリオレフィン樹脂

製品の廃棄物を構成するポリオレフィン樹脂 100 重量部に対して請求項 1 または 4 記載のポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤をポリテトラフルオロエチレン (A) の含有量が 0.001 ~ 20 重量部となるように添加することを含む、ポリオレフィン樹脂製品のリサイクル使用方法。

7. 請求項 1 または 4 記載のポリオレフィン樹脂用溶融張力向上剤、ポリオレフィン樹脂および発泡剤とを押し出し機内で溶融混練し、次いで押し出し機先端に取り付けられたダイスを通して低圧下に押し出して発泡させることを含む、ポリオレフィン樹脂発泡体の製造方法。

8. 請求項 5 記載のポリオレフィン樹脂組成物と発泡剤とを押し出し機内で溶融混練し、次いで押し出し機先端に取り付けられたダイスを通して低圧下に押し出して発泡させることを含む、ポリオレフィン樹脂発泡体の製造方法。

9. ポリオレフィン樹脂が実質的に無架橋のポリプロピレン系樹脂である、請求項 7 または 8 記載の方法。

10. ポリオレフィン樹脂がプロピレン単体重合体である、請求項 7 または 8 記載の方法。

11. 請求項 5 記載のポリオレフィン樹脂組成物をカレンダー成形して得られるポリオレフィン系シート。

12. 請求項 5 記載のポリオレフィン樹脂組成物からなる熱成形用ポリオレフィン系シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L33/06, C08L27/18, C08L23/00, C08J9/04, C08J11/04, C08J5/18

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L33/04-33/16, C08L27/18, C08L23/00-23/36, C08J9/04-9/14, C08J11/04, C08J5/18

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-165358, A (Kaneka Corp.), 25 June, 1996 (25. 06. 96), Claims & WO, 95/33008, A1	1-12
A	JP, 8-53583, A (Kaneka Corp.), 27 February, 1996 (27. 02. 96), Claims & WO, 95/33008, A1	1-12
A	JP, 7-330935, A (Kaneka Corp.), 19 December, 1995 (19. 12. 95), Claims & WO, 95/33008, A1	1-12
A	JP, 6-306212, A (Kaneka Corp.), 1 November, 1994 (01. 11. 94), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 5-214184, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24. 08. 93), Claims (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
2 November, 1998 (02. 11. 98)Date of mailing of the international search report
17 November, 1998 (17. 11. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4156703, A (Rohm and Haas Company), 29 May, 1979 (29. 05. 79), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C08L33/06, C08L27/18, C08L23/00,
C08J9/04, C08J11/04, C08J5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C08L33/04-33/16, C08L27/18, C08L23/00-23/36,
C08J9/04-9/14, C08J11/04, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-165358, A (鐘淵化学工業株式会社) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96) 特許請求の範囲&WO, 95/33008, A1	1-12
A	J P, 8-53583, A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 2月. 1996 (27. 02. 96) 特許請求の範囲&WO, 95/33008, A1	1-12
A	J P, 7-330935, A (鐘淵化学工業株式会社) 19. 12月. 1995 (19. 12. 95) 特許請求の範囲&WO, 95/33008, A1	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
02. 11. 98

国際調査報告の発送日
17.11.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
松井 佳章 印
4 J 7446
電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-306212, A (鐘淵化学工業株式会社) 1. 11月. 1994 (01. 11. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 5-214184, A (三菱レイヨン株式会社) 24. 8月. 1993 (24. 08. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	US, 4156703, A (Rohm and Haas Company) 29. 5月. 1979 (29. 05. 79) 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12