

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-168111

(P2019-168111A)

(43) 公開日 令和1年10月3日 (2019. 10. 3)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
F 1 6 L 11/06 (2006. 01)	F 1 6 L 11/06	3 H 1 1 1
C 0 8 L 23/20 (2006. 01)	C 0 8 L 23/20	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/10 (2006. 01)	C 0 8 L 23/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2019-52456 (P2019-52456)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成31年3月20日 (2019. 3. 20)		三井化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-54528 (P2018-54528)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(32) 優先日	平成30年3月22日 (2018. 3. 22)	(74) 代理人	110001070
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		特許業務法人 S S I N P A T
		(72) 発明者	得居 伸
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
			社内
		(72) 発明者	木村 剛
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
			社内
		(72) 発明者	土田 晋士
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
			社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂配管

(57) 【要約】

【課題】 引張クリープ特性および均一変形性にバランスよく優れた、ブテン系重合体を用いた樹脂配管を提供すること。

【解決手段】 1-ブテン由来の構成単位を70～100モル%、および炭素原子数2～10の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%を含み、MFRが0.01～50g/10分であるブテン系重合体(A)を94.5～99.5質量部、ならびにプロピレン由来の構成単位を45～89モル%、エチレン由来の構成単位を1～25モル%、および任意に炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)を0.5～5.5質量部含有し、所定の引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値(d(応力)/d(ひずみ))が常に正の値であるブテン系重合体組成物を用いた樹脂配管。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1-ブテン由来の構成単位を70～100モル%、および炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%を含み、メルトフローレート (ASTM D1238に準拠、190℃、2.16kg荷重) が0.01～50 g/10分であるブテン系重合体 (A) を94.5～99.5質量部、ならびに

プロピレン由来の構成単位を45～89モル%、エチレン由来の構成単位を1～25モル%、および任意に炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位 (a) を0～30モル%含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) を0.5～5.5質量部 (ただし、ブテン系重合体 (A) およびプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) の合計量を100質量部とする。) 10

含有するブテン系重合体組成物を用いた樹脂配管であって、

前記ブテン系重合体組成物からなる幅15mm、厚さ0.5mmのプレスシートに対してチャック間距離30mm、引張速度50mm/分の条件で23℃で引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値 (d (応力) / d (ひずみ)) が常に正の値である

樹脂配管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂配管に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ1-ブテン樹脂は、高温でのクリープ特性、耐摩耗性、可とう性、ポリプロピレンとの相容性などに優れることから、給水給湯管等に使用されている。

【0003】

たとえば特許文献1には、ポリ1-ブテン樹脂 (A) を50～99.9重量部、シンジオタクティックポリプロピレン (B) を1～40重量部、シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (C) を50～0.1重量部 ((A)、(B) および (C) の合計を100重量部とする。) 含有するポリ1-ブテン樹脂組成物が記載されており、このポリ1-ブテン樹脂組成物は、柔軟性、低温時の引張伸びおよび耐傷付き性のバランスに優れていると記載されている。具体的態様としては、ポリ1-ブテン樹脂 (A) を90重量%、シンジオタクティックポリプロピレン (B) を2重量%およびプロピレン・エチレン共重合体 (C) を8重量%含むポリ1-ブテン樹脂組成物などが開示されている。 30

【0004】

また、特許文献2には、ポリ1-ブテン樹脂 (A) と、アイソタクティックポリプロピレン (B) と、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (C) とを含んでなり、(A)、(B) および (C) の合計100重量部に対して、(A) が80～99.9重量部、(B) および (C) の合計が0.1～20重量部であり、(B) / (C) (重量比) が1/99～40/60の範囲にあるポリ1-ブテン系樹脂組成物が記載されており、このポリ1-ブテン系樹脂組成物は、柔軟性と耐熱クリープ特性のバランスに優れ、そのため施工性に優れ、かつ強度に優れた給水給湯用パイプやパイプ用継ぎ手に好適に用いられると記載されている。具体的態様としては、ポリ1-ブテン樹脂 (A) を93.75重量%、アイソタクティックポリプロピレン (B) を1.25重量%およびプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体 (C) を5質量%含むポリ1-ブテン系樹脂組成物が開示されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-169306号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2006-265442号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来のポリ-1-ブテン樹脂を樹脂配管に用いると、引張クリープ特性に優れる反面、延伸性に劣るために加工性の点でさらなる改善の余地があった。

本発明は、従来技術におけるこのような問題点に鑑み、引張クリープ特性および均一変形性にバランスよく優れた、ブテン系重合体を用いた樹脂配管を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

本発明の要旨は以下のとおりである。

〔1〕

1-ブテン由来の構成単位を70～100モル%、および炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%を含み、メルトフローレート（ASTM D1238に準拠、190℃、2.16kg荷重）が0.01～50g/10分であるブテン系重合体（A）を94.5～99.5質量部、ならびに

プロピレン由来の構成単位を45～89モル%、エチレン由来の構成単位を1～25モル%、および任意に炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位（a）を0～30モル%含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）を0.5～5.5質量部（ただし、ブテン系重合体（A）およびプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）の合計量を100質量部とする。）

20

含有するブテン系重合体組成物を用いた樹脂配管であって、

前記ブテン系重合体組成物からなる幅15mm、厚さ0.5mmのプレスシートに対してチャック間距離30mm、引張速度50mm/分の条件で23℃で引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（d（応力）/d（ひずみ））が常に正の値である

樹脂配管。

【発明の効果】

【0008】

30

本発明の樹脂配管は、引張クリープ特性および均一変形性にバランスよく優れている。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

〔ブテン系重合体組成物〕

本発明に用いられるブテン系重合体組成物は、ブテン系重合体（A）を94.5～99.5質量部、ならびにプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）を0.5～5.5質量部含有し、所定の引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（d（応力）/d（ひずみ））が常に正の値である。

40

【0010】

《ブテン系重合体（A）》

前記ブテン系重合体（A）は、1-ブテン由来の構成単位を70～100モル%、および炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%（ただし、ブテン系重合体（A）中の構成単位の全量を100モル%とする。）を含む、1-ブテンの単独重合体または1-ブテン・ α -オレフィン共重合体である。

【0011】

炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは

50

、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0012】

1-ブテン・ α -オレフィン共重合体における前記 α -オレフィンから導かれる構成単位の含有量は、30モル%以下、好ましくは20モル%以下であり、1-ブテンから導かれる構成単位の含有量は、70モル%以上、好ましくは80モル%以上である。

【0013】

前記ブテン系重合体(A)のメルトフローレート(ASTM D1238に準拠し、190℃、2.16kg荷重で測定)は、0.01~50g/10分、好ましくは0.1~30g/10分、さらに好ましくは0.2~20g/10分である。

【0014】

また、前記ブテン系重合体(A)の、後述する条件下でGPC法により測定した M_w/M_n は、特に制限はなく、通常1.5以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上であり、その上限値は、たとえば20程度であってもよい。

【0015】

前記ブテン系重合体(A)は、従来公知の製法、例えばチーグラナッタ触媒あるいはメタロセン系触媒の存在下に、1-ブテンのみを重合、または1-ブテンと1-ブテン以外の α -オレフィンとを所望の割合で共重合させることにより製造することができる。

【0016】

前記ブテン系重合体(A)は、2種以上のブテン系重合体の混合物であってもよく、このような混合物としては、好ましくは、メルトフローレートが0.01~5g/10分であり、GPC法により求められる分子量分布(M_w/M_n)が6以下であり、アイソタクチック指数(mmmm)が90%以上であるブテン系重合体(a1)60~95質量%、およびメルトフローレートが前記ブテン系重合体(a1)のメルトフローレートの20倍以上であり、GPC法により求められる分子量分布(M_w/M_n)が6以下であり、かつ、アイソタクチック指数(mmmm)が90%以上であるブテン系重合体(a2)5~40質量%からなるブテン系重合体(A)が挙げられる(ただし(a1)と(a2)の合計を100質量%とする。))。

【0017】

前記ブテン系重合体(a1)は、1-ブテンから導かれる構成単位の含有量が70~100モル%である、1-ブテン単独共重合体または1-ブテンと炭素数2~10の1-ブテン以外の α -オレフィンとの1-ブテン・ α -オレフィン共重合体であって、そのメルトフローレートは、好ましくは0.01~2g/10分、より好ましくは0.1~1g/10分である。

【0018】

また、前記ブテン系重合体(a1)の分子量分布を表す重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は6以下であり、ブテン系重合体組成物の耐衝撃性に優れる点で、好ましくは5以下である。この M_w/M_n の値は、下記の方法によって測定された場合のものである。

【0019】

[測定方法]

(i) 分子量既知の標準ポリスチレン(単分散ポリスチレン、東ソー(株)製)を用い、異なる分子量のポリスチレンを下記の条件で、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)分析に供し、分子量MおよびEV値(Elution volume: 溶媒体積)の校正曲線を作成する。

<測定条件>

装置: Water社製, ALC/GPC 150-C型

カラム: 東ソー(株)製、TSK_{gel}GMHHR-H(S)HT×2 + TSK_{gel}GMH6-HTL×1
(それぞれ7.8mmφ×300mm、7.5mmφ×600mm)

温度: 140℃

流速: 1ml/分

10

20

30

40

50

【0020】

(ii) 試料の調製

測定対象であるポリマーと溶媒（ α -ジクロロベンゼン）とをフラスコに入れ、ポリマー30mgに対して溶媒20mlの割合の溶液を調整する。

得られたポリマー溶液に、安定剤として2,6-ジ-*t*-ブチルクレゾールを0.1重量%の濃度になるように加える。この溶液を145℃で1時間攪拌して、ポリマー及び安定剤を完全に溶解させる。次に、145℃の温度で0.45 μ mのフィルターで溶液を濾過する。得られた濾過液を、上記の(i)と同じ測定条件でGPC分析に供し、得られたE_V値から、前記(i)で作成しておいた校正曲線により、数平均分子量($M_n = \sum M_i^2 N_i / \sum N_i$)及び重量平均分子量($M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i$)を求め、 M_w / M_n を計算する。

10

【0021】

また、前記ブテン系重合体(a1)のNMR法により測定されるアイソタクチック指数(mmmm)は90%以上であり、好ましくは92%以上である。

前記ブテン系重合体(a2)は、ブテン系重合体(a1)と同様に、1-ブテン単独重合体または1-ブテンと炭素原子数2~10の1-ブテン以外の α -オレフィンとの1-ブテン・ α -オレフィン共重合体である。

前記ブテン系重合体(a2)のメルトフローレートは、前記ブテン系重合体(a1)のメルトフローレートの20倍以上、好ましくは50~1000倍である。

【0022】

20

また、前記ブテン系重合体(a2)は、GPC法により求められる分子量分布(M_w / M_n)が6以下であり、ブテン系重合体組成物の耐衝撃性に優れる点で、好ましくは5以下である。

さらに、前記ブテン系重合体(a2)のNMR法により測定されるアイソタクチック指数(mmmm)は90%以上であり、好ましくは92%以上である。

【0023】

前記ブテン系重合体(a1)および前記ブテン系重合体(a2)からなる前記ブテン系重合体(A)を含有するブテン系重合体組成物は、溶融バリソンのメルトテンションが高くなるため成形加工性が良好である。また、耐衝撃性に優れる成形品が得られる点で、ブテン系重合体(a1)とブテン系重合体(a2)との配合割合は、質量比[(a1)/(a2)]で60/40~95/5、好ましくは90/10~70/30である。

30

このブテン系重合体(a1)およびブテン系重合体(a2)からなるブテン系重合体(A)の製造例は、特開平5-9352号公報に記載されている。

【0024】

また、本発明で好ましく用いられる他のブテン系重合体(A)として、1-ブテン由来の構成単位を70~100モル%、および炭素原子数2~10の α -オレフィン(1-ブテンを除く。)由来の構成単位を0~30モル%含み、NMR法により測定されるアイソタクチック指数(mmmm)が90%以上であり、GPC法により求められる分子量分布(M_w / M_n)が3以上であり、かつ、チタンの質量に換算した触媒残存量が50ppm以下であるブテン系重合体が挙げられる。このようなブテン系重合体およびその製造方法は、欧州特許第0980396号明細書に記載されている。

40

【0025】

《プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)》

前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)(以下、単に「共重合体(B)」とも記載する。)は、プロピレン由来の構成単位を45~89モル%、好ましくは45~80モル%、より好ましくは50~75モル%、エチレン由来の構成単位を1~25モル%、好ましくは5~23モル%、より好ましくは10~20モル%、任意に炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位(a)を0~30モル%、好ましくは0~25モル%、より好ましくは0~20モル%含んでいる。

【0026】

50

また共重合体 (B) は、炭素数 4～20 の α -オレフィンが必須となる場合には、プロピレン由来の構成単位を 45～89 モル%、好ましくは 45～80 モル%、より好ましくは 50～75 モル%、エチレン由来の構成単位を 1～25 モル%、好ましくは 5～23 モル%、より好ましくは 10～20 モル%、炭素数 4～20 の α -オレフィン由来の構成単位 (a) を 1～30 モル%、好ましくは 2～25 モル%、より好ましくは 3～20 モル% 含んでいる。

【0027】

炭素原子数 4～20 の α -オレフィンとしては、たとえば 1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられ、これらの中でも 1-ブテン、1-ヘキセンおよび 1-オクテンが好ましく、1-ブテンが特に好ましい。これらの α -オレフィンは、1 種単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0028】

前記共重合体 (B) は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常 0.01～10 dl/g、好ましくは 0.05～10 dl/g の範囲にあることが望ましい。前記共重合体 (B) は、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れる。

【0029】

前記共重合体 (B) は、X線回折で測定した結晶化度が通常 20% 以下、好ましくは 0～15% である。また前記共重合体 (B) は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計 (DSC) によって測定したガラス転移温度 T_g が、通常 -10℃ 以下、好ましくは -15℃ 以下の範囲にあることが望ましい。前記共重合体 (B) は、ガラス転移温度 T_g が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

【0030】

また、上述の条件で GPC により測定した前記共重合体 (B) の分子量分布 (M_w/M_n 、ポリスチレン換算、 M_w ：重量平均分子量、 M_n ：数平均分子量) は、特に制限はないが、通常 4.0 以下であり、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.5 以下である。

【0031】

前記共重合体 (B) は、その一部が極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。変性量 (極性モノマーのグラフト量) は、共重合体 (B) 100 質量部に対して、通常 0.1～50 質量%、好ましくは 0.2～30 質量%、より好ましくは 0.2～10 質量% である。グラフト変性は、たとえば特開 2006-265442 号公報の [0044]～[0048] に記載の方法で行うことができる。

前記共重合体 (B) は、たとえば特開 2006-265442 号公報の [0051] に記載の方法で製造することができる。

【0032】

《任意成分》

本発明に用いられるブテン系重合体組成物は、必要に応じてプロピレン系重合体 (C)、核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防かび剤、発錆防止剤、滑剤、充填剤、顔料、アンチブロッキング剤、スリップ防止剤、防曇剤などの添加剤が、本発明の目的を損なわない範囲で含有していてもよい。

【0033】

前記プロピレン系重合体 (C) としては、プロピレン単独重合体 (c1)、プロピレンと炭素数 2～20 の α -オレフィン (ただし、プロピレンを除く。) とのランダム共重合体 (c2) が挙げられる。

【0034】

10

20

30

40

50

プロピレン系重合体 (C) のメルトフローレート (ASTM D1238に準拠、230℃、2.16kg 荷重) は、通常 0.1~400 g/10 分、好ましくは 0.5~90 g/10 分である。

プロピレン系重合体 (C) の、下記の方法で測定される融点は、通常 120℃以上、好ましくは 130℃以上、より好ましくは 150℃以上であり、その上限はたとえば 170℃であってもよい。

【0035】

<測定方法>

示差走査熱量測定装置により、試料を昇温させて 200℃で 10 分間保持した後、降温速度 10℃/分で -20℃まで冷却し、-20℃で 1 分間保持した後、昇温速度 10℃/分で昇温する。2 度目の昇温の際に得られる DSC 曲線において融解ピークを与える温度を融点とする。

10

【0036】

ランダム共重合体 (c2) における α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンおよび 1-デセンが挙げられ、これらの中でもエチレン、1-ブテンおよび 1-ヘキセンが好ましい。ランダム共重合体 (c2) 中の全構成単位に占める α -オレフィン由来の構成単位の割合は、7 モル%以下、好ましくは 0.3~6 モル%、さらに好ましくは 0.3~5 モル%である。

【0037】

前記核剤としては、たとえば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン (ポリアミド)、ポリカプロラクトン、タルク、酸化チタン、1,8-ナフタルイミド、フタルイミド、アリザリン、キニザリン、1,5-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン、キナリザリン、2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム、2-メチル-9,10-アントラキノン、アントロン、9-メチルアントラセン、アントラセン、9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ナフトキノン、1,1-ジナフチル、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、酸化亜鉛、ヒドロキノン、アントラニル酸、エチレンビスステアリルアミド、ソルビール誘導体、特開平 8-48838 号公報に記載のポリカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物およびポリアミノ酸系アミド化合物、ならびに特公平 5-58019 号公報に記載のビニルシクロアルカン重合体が挙げられる。

20

30

これらの核剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0038】

(ブテン系重合体組成物)

本発明に用いられるブテン系重合体組成物は、前記ブテン系重合体 (A) を 94.5~99.5 質量部、および前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) を 0.5~5.5 質量部含有する。

【0039】

前記ブテン系重合体組成物における前記ブテン系重合体 (A) の含量は、好ましくは 95.0~99.0 質量部、より好ましくは 96.0~98.5 質量部であり、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) の含量は、好ましくは 1.0~5.0 質量部、より好ましくは 1.5~4.0 質量部である (ただし、前記ブテン系重合体 (A) および前記共重合体 (B) の合計量を 100 質量部とする。)。

40

【0040】

プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) が上記下限値以上の割合で配合されているため、本発明に用いられるブテン系重合体組成物は後述する降伏点を有さず、均一変形性に優れている。

【0041】

また、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) が上記上限値以下の割合で配合されているため、本発明の、ブテン系重合体組成物を用いた樹脂配管は引張クリープ特性に優れている。

50

【0042】

本発明に用いられる組成物が前記プロピレン系重合体（C）を含む場合、プロピレン系重合体（C）の量は、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）100質量部に対して、好ましくは1～45質量部、より好ましくは1～30質量部である。

【0043】

本発明に用いられるブテン系重合体組成物は、たとえば、前記ブテン系重合体（A）と、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）と、必要に応じて前記任意成分とを溶融混練することにより製造することができる。

混練には、たとえば、一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機、バンバリーミキサーなどの混練装置を用いることができる。

【0044】

前記プロピレン系重合体（C）が使用される場合であれば、引張クリープ特性および均一変形性に優れるブテン系重合体組成物を製造する観点から、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）は、前記プロピレン系重合体（C）と混合した後に前記ブテン系重合体（A）と混合することが好ましい。

【0045】

本発明に用いられるブテン系重合体組成物から190℃×5分の条件でプレス成形することで作製した幅15mm、厚さ0.5mmの短冊状試験片について、チャック間距離30mm、引張速度50mm/分の条件で引張試験を行った際に、ひずみが1.0以下の範囲において、降伏点が存在しない。降伏点が存在しない（降伏点を有さない）とは、応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力 (MPa)})/d(\text{ひずみ})$ ）が常に正の値であることをいう。

【0046】

ポリブテン樹脂は、ひずみ拘束によって二軸方向に応力を受け易く、そのような応力を受けた場合に均一変形の妨げとなる降伏現象が発現し易い。

引張試験において試験片としては、通常、固定具への取り付け部での破断を防ぐため、中央部よりも取り付け部の断面積を大きくした形状、すなわちダンベル形状のものが使用される。本発明者らは、前記ブテン系重合体（A）のみから形成した試験片を引張試験に供した際に、ひずみが1.0以下の範囲において、試験片形状が、一軸方向へ応力を受け易い通常のダンベル形状であると降伏点が生じないが、二軸方向に応力を受け易い短冊形状であると降伏点が生じることを確認している。

【0047】

このように、前記ブテン系重合体（A）のみから形成した短冊形状の試験片には降伏点が生じるにもかかわらず、前記ブテン系重合体（A）に、少量の前記共重合体（B）を配合することによって、試験片が短冊形状であっても、引張試験に供した際に、ひずみが1.0以下の範囲において、破断せず、かつ降伏点を有さないことを、本発明者らは見出した。

このため、前記ブテン系重合体組成物は、均一変形性に優れている。

【0048】

さらに、上述した応力の一次微分値の最小値が大きいほど、ひずみが1.0以下の範囲において応力-ひずみ曲線が“立って”おり、本発明に用いられるブテン系重合体組成物の均一変形性が、より一層優れる。したがって、上述の条件で引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力 (MPa)})/d(\text{ひずみ})$ ）の最小値は、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.95以上、さらに好ましくは1.00以上、特に好ましくは1.20以上である。その上限値は、特に制限されないが、たとえば500であってもよい。

【0049】

〔樹脂配管〕

本発明に係る樹脂配管は、上述したブテン系重合体組成物からなり、前記ブテン系重合

10

20

30

40

50

体組成物を常法により成形することにより製造することができる。成形方法としては、例えば押出成形が挙げられる。

本発明に係る樹脂配管は、引張クリープ特性および均一変形性に優れている。

本発明に係る樹脂配管は、ブテン系重合体組成物からなる成形体における従来の用途に適用することができる。

【実施例】

【0050】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

＜評価方法＞

〔引張試験〕

実施例等で製造されたブテン系重合体組成物またはブテン系重合体を、 $190^{\circ}\text{C} \times 5$ 分の条件でプレス成形することで幅 15 mm 、厚さ 0.5 mm の短冊状試験片を作製した。この試験片について、引張試験機（インストロン社製、万能試験機55R1122型）を用いて、チャック間距離 30 mm 、引張速度 50 mm/分 の条件で引張試験を行った。

【0051】

得られた応力-ひずみ曲線のひずみが 1.0 以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力}(\text{MPa}))/d(\text{ひずみ})$ ）が常に正の値であれば、この範囲に降伏点が存在せず、前記一次微分値が 0 以下になる場合があれば、この範囲に降伏点が存在するものとした。また、ひずみが 1.0 以下の範囲における、前記一次微分値の最小値（以下「一次微分最小値」と記載する。）を記録した。

【0052】

〔引張クリープ特性〕

JIS K7115に準拠して、下記の条件で引張クリープひずみを測定した。

試験片：ASTM IV

初期応力： 6.0 MPa

温度： 95°C

時間： 100 時間

【0053】

＜ブテン系重合体組成物等の製造＞

実施例等で使用された樹脂の詳細は、以下のとおりである。

・ブテン系重合体（A1）：

1-ブテン単独重合体（MFR（ 190°C ）： 0.5 g/10分 、密度： 920 kg/m^3 、 $[\eta]$ ： 2.4 dl/g 、 M_w/M_n ： 5.8 、 mmmm ： 93.0% 、融点： 128°C ）

・プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（B1）：

原料モノマーの割合を変更したこと以外は特開2006-265442号公報の〔合成例1〕に従って製造したプロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（エチレン由来の構成単位： $9\text{ mol}\%$ 、プロピレン由来の構成単位： $72\text{ mol}\%$ 、1-ブテン由来の構成単位： $19\text{ mol}\%$ 、 $[\eta]$ ： 1.8 dl/g 、ガラス転移温度： -29°C 、 M_w/M_n ： 2.1 、融点： 40°C ）

・プロピレン単独重合体（C1）：

プロピレン重合体（MFR（ 230°C 、 2.16 kg 荷重）： 7 g/10分 、融点： 160°C ）

【0054】

〔比較例1〕

ブテン系重合体（A1）の評価結果を表1に示す。このブテン系重合体を成形することにより樹脂配管が製造される。

【0055】

〔実施例1〕

2. 3 3 質量部のプロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体 (B 1) と 0. 1 2 質量部のプロピレン単独重合体 (C 1) とを、2 0 0 °C で 2 軸押出機により溶融混練して混合物を得た。次いで、得られた混合物と、9 7. 6 7 質量部のブテン系重合体 (A 1) とを、4 0 m m φ 一軸押出機により溶融混練し、ブテン系重合体組成物を得た。ブテン系重合体組成物の評価結果を表 1 に示す。このブテン系重合体組成物を成形することにより樹脂配管が製造される。

【0 0 5 6】

〔実施例 2、比較例 2 ～ 3〕

各成分の割合を表 1 に記載のとおり変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、ブテン系重合体組成物を得た。ブテン系重合体組成物の評価結果を表 1 に示す。これらのブテン系重合体組成物を成形することにより樹脂配管が製造される。

【0 0 5 7】

【表 1】

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3
配合量(質量部)					
ブテン系重合体(A1)	100	97.67	95.34	94.18	90.69
プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体(B1)	-	2.33	4.66	5.82	9.31
プロピレン単独重合体(C1)	-	0.12	0.25	0.31	0.49
物性					
降伏点	あり	なし	なし	なし	なし
一次微分最小値	-1.40	1.34	0.97	0.89	0.67
引張クリープひずみ (%)	8	9	11	13	16

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 薫

東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34

4J002 BB142 BB171 GL00