(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/194743 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 23/04 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08L 59/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065515

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 25 日(25.05.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-109267 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 孝裕(YAMADA, Takahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鈴木 孝太郎(SUZUKI, Koutarou); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 麻生 善昭(ASO, Yoshiaki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 丹 淳二(TAN, Junji); 200120 上海市浦東新区銀城中路２００号中銀大廈２５０１号室 三井化学（中国）管理有限公司内 Shanghai (CN).

(74) 代理人: 石橋 政幸, 外(ISHIBASHI, Masayuki et al.); 〒1610033 東京都新宿区下落合１丁目２番１６号 大堀ビル５０１ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/194743 A1

(54) **Title**: MODIFIED POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 変性ポリエチレン樹脂組成物

(57) **Abstract**: Disclosed is a modified polyethylene resin composition configured as follows: a) the composition has a sea-island structure in which the number of island phases having a long axis particle diameter of 100 μm or more is 1 or fewer in an optical microscope field of view measuring 300 μm by 300 μm; b) the number of island phases having a long axis particle diameter of not less than 30 μm and less than 100 μm is 3 or fewer; c) the number of island phases having a long axis particle diameter of not less than 10 μm and less than 30 μm is 4 or fewer; d) the intrinsic viscosity [η] measured in decalin at 135°C is 1.5-15 dL/g; e) the composition contains 0.01-10 mass% of structural units containing functional groups selected from among the group consisting of carboxyl groups, amino groups, hydroxyl groups and silanol groups; and f) the ratio (IRS/IRI) of the intensity ratio (IRS) of the functional group peaks to CH2 group peaks in sea phase IR measurements to the same intensity ratio (IRI) in island phase IR measurements is greater than 1.0.

(57) 要約: a)海島構造を有し、光学顕微鏡での 300μm 角視野中に長軸粒子径 100μm 以上の島相が 1 個以下、b)長軸粒子径 30μm 以上 100μm 未満の島相が 3 個以下、c)長軸粒子径 10μm 以上 30μm 未満の島相が４個以上であり、d)デカリン中 135℃での極限粘度[η]が 1.5～15dL/g の範囲にあり、e)カルボキシル基、アミノ基、水酸基及びシラノール基からなる群より選ばれる官能基を含む構造単位を 0.01～10 質量%含み、f)海相の IR における前記官能基ピークと CH_2 基ピークの強度比の比(IRS)と島相の IR における同比(IRI)との比(IRS/IRI)が 1.0 を超える変性ポリエチレン樹脂組成物が開示される。

明　細　書

発明の名称 ： 変性ポリエチレン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、各種熱可塑性樹脂の耐摩耗性を飛躍的に向上させうる変性ポリエチレン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂などに代表されるエンジニアリングプラスチックは、優れた耐熱性、耐油性、成形性、剛性、強靭性などの特徴を有しているため電動工具、一般工業部品、機械部品、電子部品、自動車内外装部品、エンジンルーム内部品、自動車電装部品などの種々の機能部品として広く利用されている。

[0003] しかしながら、それらの樹脂は、金属材料などに比較すると、摺動特性である摩擦係数が高く、摺動時の発熱により、樹脂自体の溶融、凝着による摩耗が大きく、摺動特性が不充分であった。このため、ポリオレフィン成分などの添加物を配合させて、摺動特性を向上させることが試みられている。

[0004] たとえば、特許文献１には、ポリアセタール、ポリエステルなどに極限粘度［η］が６ｄｌ／ｇ以上の超高分子量ポリエチレンと、極限粘度［η］が０．１～５ｄｌ／ｇのポリエチレンを摺動特性改良剤として使用する例が提案されている。

[0005] また、特許文献２には、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエステルなどに配合される摺動特性改良剤として、極限粘度［η］が６ｄｌ／ｇ以上の超高分子量ポリエチレンと、極限粘度［η］が０．１～５ｄｌ／ｇのポリエチレンとを含み、かつ前記超高分子量ポリエチレンおよび／またはポリエチレンが不飽和カルボン酸で変性されてなる摺動特性改良剤が例示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭６３－１２６０６号公報

特許文献2：特開平４－３５１６４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らの検討によれば、特許文献１、２に開示された摺動特性改良剤では摺動特性の改良効果が不十分な場合が想定され、さらに高い耐摩耗性、低摩擦係数を達成することが望ましかった。また、摩擦時の発熱を抑制したい要望があった。さらには、１００℃程度の比較的高温環境におかれた場合の耐摩耗性が不足していることがわかった。

[0008] すなわち本発明の目的は、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート等の各種樹脂の耐摩耗性（特に高温環境下の耐摩耗性）を飛躍的に向上させうるポリエチレン樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意検討した結果、分子量の異なる変性ポリエチレンが微分散して海島構造が形成された変性ポリエチレン樹脂組成物において、海相と島相の変性率が異なることによって、他の樹脂との組成物にした場合の当該樹脂と変性基（官能基）との相互作用などに起因して特定の物性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の［１］～［１２］により特定される。

[0010] ［１］a）海島構造を有し、光学顕微鏡での３００μｍ角視野中に長軸粒子径１００μｍ以上の島相が１個以下であり、

b）３００μｍ角視野中に長軸粒子径３０μｍ以上、１００μｍ未満の島相が３個以下であり、

c）３００μｍ角視野中に長軸粒子径１０μｍ以上、３０μｍ未満の島相が４個以上であり、

d）デカリン中１３５℃での極限粘度［η］が１．５～１５ｄＬ／ｇの範囲にあり、

e）カルボキシル基、アミノ基、水酸基及びシラノール基からなる群より選

ばれる官能基を含む構造単位を０．０１～１０質量％含み、

ｆ）海相のＩＲにおける前記官能基ピークとＣＨ$_2$基ピークの強度比の比（ＩＲＳ）と島相のＩＲにおける前記官能基ピークとＣＨ$_2$基ピークの強度比の比（ＩＲＩ）との比（ＩＲＳ／ＩＲＩ）が１．０を超える変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）。

[0011] ［２］ｅ)の官能基がカルボキシル基である［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）。

［３］ｅ)の構造単位が無水マレイン酸由来の構造単位である［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）。

［４］ｆ)の比（ＩＲＳ／ＩＲＩ）が１．０を超えて５以下である［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）。

［５］ｆ)の比（ＩＲＳ／ＩＲＩ）が１．００１以上３以下である［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）。

［６］下記の工程を含む方法で製造された、１３５℃のデカリン中で測定される極限粘度［η］が１．５～１５ｄＬ／ｇの範囲にあるポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）を変性して得られる［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）。

（Ｉ）極限粘度［η］が２０～４０ｄＬ／ｇの範囲にある超高分子量ポリエチレンを製造する工程

（ＩＩ）極限粘度［η］が０．３～１．０ｄＬ／ｇの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリエチレンを製造する工程

[0012] ［７］［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）と、他の樹脂（Ｅ）とを含んでなる樹脂組成物。

［８］ポリアミド樹脂（Ｅ１）５０～９５質量部と、［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）５～５０質量部（ポリアミド樹脂（Ｅ１）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部とする）を含んでなる［７］に記載の樹脂組成物。

［９］ポリアセタール樹脂（Ｅ２）８０～９５質量部と、［１］に記載の

変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）５～２０質量部（ポリアセタール樹脂（Ｅ２）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部とする）を含んでなる［７］に記載の樹脂組成物。

［１０］ポリエステル樹脂（Ｅ３）５０～９５質量部と、［１］に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）５～５０質量部（ポリエステル樹脂（Ｅ３）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部とする）を含んでなる［７］に記載の樹脂組成物。

[0013] ［１１］［７］に記載の樹脂組成物をその一部または全部に使用してなる成形体。

［１２］摺動部材である、［１１］に記載の成形体。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、成形性と耐摩耗性のバランスに優れた変性ポリエチレン樹脂組成物を提供することができる。特に、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート等の各種樹脂に対して、本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物を用いると、例えば耐摩耗性（特に高温環境下の耐摩耗性）などを飛躍的に向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0015] ［海島構造］

本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）は海島構造を有し、光学顕微鏡での３００μｍ角視野中に、長軸粒子径１００μｍ以上の島相が１個以下、好ましくは０個であり、長軸粒子径３０μｍ以上、１００μｍ未満の島相が３個以下、好ましくは２個以下であり、長軸粒子径１０μｍ以上、３０μｍ未満の島相が４個以上、好ましくは１０個以上、１１５０個以下、より好ましくは２０以上、３００個以下である。

[0016] このような島相が微分散した海島構造によって、島相と海相の各特性がバランス良く発現する。本発明においては、島相と海相のどちらが分子量の高いポリエチレンであるかは限定されないが、特に島相の分子量の方が高いことが好ましい。例えば、島相が超高分子量ポリエチレンであり、海相が低分

子量ないし高分子量ポリエチレンである場合、後述する要件ｆ）を満たしやすく、他の樹脂との組成物にしたときに動摩擦係数が低下し摺動性が向上する傾向にある。

[0017] これら島相の個数は、後述する実施例に示すように市販の光学顕微鏡を用いて観察・測定できる。すなわち、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）のストランド切片を市販の光学顕微鏡を用いてクロスニコルで観察し、３００μｍ角視野中の島相の長軸粒子径と個数を測定すれば良い。

[0018] ［変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）］

本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）は、例えば、超高分子量ポリエチレンと低分子量ないし高分子量ポリエチレンからなるポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）をグラフト変性して官能基を導入することにより得られる。

[0019] 変性に用いる官能基は、カルボキシル基、アミノ基、水酸基及びシラノール基からなる群より選ばれる。中でも、カルボキシル基、水酸基が好ましく、カルボキシル基が最も好ましい。

[0020] 前記官能基を含む構造単位としては、例えば、不飽和カルボン酸又はその誘導体、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、ビニル基含有有機ケイ素化合物などの化合物に由来する構造単位が挙げられる。これらのうち、不飽和カルボン酸又はその誘導体、水酸基含有エチレン性不飽和化合物が好ましく、不飽和カルボン酸又はその誘導体が最も好ましい。

[0021] 不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、カルボン酸基を１以上有する不飽和化合物、カルボン酸基を有する化合物とアルキルアルコールとのエステル、無水カルボン酸基を１以上有する不飽和化合物等を挙げることができる。不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。これらの化合物は公知のものが使用でき、特に制限はない。具体的な化合物としては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸〔商標〕（エンドシス－ビシクロ［２．２．１］ヘプ

ト－５－エン－２，３－ジカルボン酸）等の不飽和カルボン酸；又はその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体は、１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合せて使用することもできる。これらの中でも、無水マレイン酸、アクリル酸が好ましく、無水マレイン酸が反応性が高い点で特に好ましい。

[0022] 前記官能基を含む構造単位の含有量は、０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～５質量％、より好ましくは０．２～３質量％である。

[0023] ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）のグラフト変性は、例えばポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）を有機溶媒に溶解し、次いで官能基を含む構造単位を付与する為の化合物（無水マレイン酸など）及びラジカル開始剤などを溶液に加え、好ましくは７０～２００℃、より好ましくは８０～１９０℃の温度で、好ましくは０．５～１５時間、より好ましくは１～１０時間反応させることにより行うことができる。また、押出機などを用いて、無溶媒で、ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）と官能基を含む構造単位を付与する為の化合物とを反応させて、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を製造することもできる。この反応は、通常ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）の融点以上、具体的には１６０～３３０℃の温度で、通常０．５～１０分間行なわれることが望ましい。

[0024] 特に、好ましくは３００℃以下、より好ましくは２８０℃以下で混練することで、海島相の無水マレイン酸等による変性量の差が大きくなり、性能を発揮しやすい。さらに混練時間については、好ましくは５分以下、より好ましくは３分以下で混練することで、海島相の無水マレイン酸等による変性量の差が大きくなり、性能を発揮しやすい。

[0025] グラフト変性に用いられるラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などが挙げられる。ラジカル開始剤は、ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）及び官能基を含む構造単位を付与する為の化合物にそのまま混合し

て使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができる。

[0026] グラフト変性させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、官能基を含む構造単位を付与する為の化合物のグラフト量を向上させることができる。

[0027] このようにして得られる変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の変性率は、後述する実施例に示すようにＩＲ分析により官能基とCH_2基のピークの強度比の比を測定することによりを求められる。本発明においては、海相のＩＲにおける前記官能基ピークとCH_2基ピークの強度比の比（ＩＲＳ）と島相のＩＲにおける前記官能基ピークとCH_2基ピークの強度比の比（ＩＲＩ）との比（ＩＲＳ/ＩＲＩ）が１．０を超える。好ましくは１．００１以上１００以下、下限はより好ましくは１．００５、特に好ましくは１．０１、最も好ましくは１．０３、上限はより好ましくは１０、特に好ましくは５、最も好ましくは３である。本発明においては、このように海相と島相の変性率が異なることによって、他の樹脂との組成物にした場合の当該樹脂と変性基（官能基）との相互作用などに起因して特定の物性が向上する。例えば、島相が超高分子量ポリエチレンであり、海相が低分子量ないし高分子量ポリエチレンである場合は、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）をポリアミドなどの樹脂（エンジニアリングプラスチック）との組成物にすると、低分子量ないし高分子量ポリエチレン部分は変性基（官能基）との相互作用によって当該樹脂により強固に相溶し、当該樹脂の変形に追随すると共に、超高分子量ポリエチレン部分は変形のストレスに抗して本来有する特性を発揮するため耐摩耗性に優れる成形品を得ることができると考えられる。

[0028] 変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）のデカリン中１３５℃での極限粘度［η］は１．５～１５ｄＬ／ｇ、好ましくは１．８～１２ｄＬ／ｇ、より好ましくは２．０～１０ｄＬ／ｇの範囲にある。このような極限粘度［η］であることにより、各物性のバランスに優れたものとなる。また変性前のポリエチレ

ン樹脂組成物（Ｂ）の極限粘度［η］は、通常、変性後のポリエチレン樹脂組成物（Ａ）と同様の極限粘度［η］である。

[0029] 先に述べた通り、本発明においては島相と海相のどちらが分子量の高いポリエチレンであるか限定されない。ただし、特に島相の分子量の方が高いことが好ましい。特に、分子量が高いポリエチレンは、１３５℃のデカリン溶媒中での極限粘度［η］が好ましくは２０～４０ｄＬ／ｇの範囲にある超高分子量ポリエチレンであり、それよりも分子量が低いポリエチレンは、その極限粘度［η］が好ましくは０．３～１．０ｄＬ／ｇの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリエチレンであることが好ましい。この態様により、両者が各々有する固有の特性がバランス良く発現し、その結果として、各物性のバランスに優れた組成物が得られる。

[0030] ［変性前のポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）］

ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）は、超高分子量ポリエチレン（Ｃ）と低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）の合計量１００質量部に対して、超高分子量ポリエチレン（Ｃ）を好ましくは５～４５質量部、より好ましくは５～３０質量部、特に好ましくは５～２８質量部、もっとも好ましくは８～２５質量部含有し、低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）を好ましくは５５～９５質量部、より好ましくは７０～９５質量部、特に好ましくは７２～９５質量部、もっとも好ましくは７５～９２質量部含有し、かつ、以下の要件（ｉ），（ｉｉ）を満たすことが好ましい。

[0031] （ｉ）ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）の密度が、９５５～９８０ｋｇ／m^3（ＡＳＴＭ Ｄ１５０５に準拠して測定される）であり、好ましくは９５７～９７０ｋｇ／m^3、より好ましくは９６０～９６９ｋｇ／m^3である。

[0032] （ｉｉ）ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）の１３５℃のデカリン溶媒中で測定される極限粘度［η］が１．５～１５ｄｌ／ｇであり、好ましくは１．８～１２ｄｌ／ｇ、より好ましくは２～１０ｄｌ／ｇである。

[0033] ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）が、超高分子量ポリエチレン（Ｃ）と、低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）とを上記の割合で含むことにより

、耐摩耗性と成形性に優れた変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）が得られる。

[0034] ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）は、密度が上記範囲であることにより、得られる変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の耐摩耗性と剛性、耐衝撃性のバランスに優れる。また、上記の範囲内の極限粘度［η］を有することにより、得られる樹脂組成物の耐摩耗性、衝撃強度、外観および成形性などに優れる。

[0035] 以下、上記態様のポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）における超高分子量ポリエチレン（Ｃ）と、低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）について説明する。

[0036] ［超高分子量ポリエチレン（Ｃ）］

超高分子量ポリエチレン（Ｃ）は、例えば、エチレンの単独重合体、又は、エチレンとプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、４－メチル－１－ペンテンもしくは３－メチル－１－ペンテンなどのα－オレフィンとの共重合体である。中でも、エチレンの単独重合体、又はエチレンと前記のα－オレフィンとの共重合体であって、エチレンを主成分として構成される共重合体を使用することが好ましく、エチレンの単独重合体であることが特に好ましい。

[0037] 変性前のポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）に含まれる超高分子量ポリエチレン（Ｃ）は、１３５℃のデカリン溶媒中での極限粘度［η］が、好ましくは２０～４０ｄＬ／ｇ、より好ましくは２５～３５ｄＬ／ｇである。このような極限粘度［η］の超高分子量ポリエチレンを使用することにより、耐摩耗性等の特性が向上する。

[0038] ［低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）］

低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）は、例えば、エチレンの単独重合体、又は、エチレンとα－オレフィンの共重合体である。エチレンとα－オレフィンの共重合体を構成するα－オレフィンとしては、炭素原子数３～２０の直鎖状又は分岐状のα－オレフィンであり、具体的にはプロピレン

、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、３－メチル－１－ペンテン、３，４－ジメチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、３－エチル－１－ペンテン、３－エチル－４－メチル－１－ペンテン、３，４－ジメチル－１－ヘキセン、４－メチル－１－ヘプテン、３，４－ジメチル－１－ヘプテン、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る。

[0039] これらのうち、プロピレン、１－ブテンが好ましく用いられる。なお、低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）は、エチレンを主成分として構成されるエチレン・α－オレフィン共重合体であることが好ましく、エチレン含量が６０ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、エチレン含量が８０ｍｏｌ％以上であることがさらに好ましく、最も好ましくはエチレン単独重合体である。

[0040] 低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）は、デカリン中１３５℃での極限粘度［η］が、好ましくは０．３～１．０ｄＬ／ｇ、より好ましくは０．５～０．８ｄＬ／ｇである。このような極限粘度［η］の低分子量ないし高分子量ポリエチレンを使用することにより、成形性等の特性が向上する。

[0041] 低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）は、密度が好ましくは９５３～９８０ｋｇ／m^3（ＡＳＴＭ Ｄ１５０５に準拠して測定される）であり、より好ましくは９５３～９７０ｋｇ／m^3、さらに好ましくは９５４～９６９ｋｇ／m^3である。密度が９５３ｋｇ／m^3未満の低分子量ないし高分子量ポリエチレンを用いた場合は、得られる樹脂組成物の耐摩耗性の点で好ましくない。

[0042] ［変性前のポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）の製造方法］

変性前のポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）の製造方法について特に制限はない。その製造方法の代表的な態様として、以下の（１）及び（２）を例示することができる。

[0043] （１）超高分子量ポリエチレン（Ｃ）と低分子量ないし高分子量ポリエチ

レン（Ｄ）とをそれぞれ、予め公知のオレフィン重合用触媒の存在下で製造したものをブレンドすることにより製造する方法。

[0044] （２）公知のオレフィン重合用触媒の存在下、超高分子量ポリエチレン（Ｃ）を製造する工程（Ｉ）と、低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）を製造する工程（ＩＩ）の少なくとも２段階の工程を含んで構成される多段重合法により製造する方法。

[0045] 特に上記（２）の方法は、上記（１）の方法に比べて、より微分散した海島構造を形成できる点などから好適である。さらに、上記（２）の方法において、特に第１工程として超高分子量ポリエチレンを生成させる工程（Ｉ）を行うのが、重合処理操作及び生成ポリエチレンの物性の制御の点などから好適である。なお、この際、重合に用いるエチレンなどのオレフィンとして、前記低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）及び超高分子量ポリエチレン（Ｃ）の項目において記載した各種オレフィンを制限無く用いることができる。

[0046] 上記（１）及び（２）いずれの製造方法においても、超高分子量ポリエチレン（Ｃ）と低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）とのブレンド量比あるいは重合量比から、得られる変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の海相および島相のいずれが超高分子量ポリエチレン（Ｃ）あるいは低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）に由来するものであるかを判断できる場合もある。

[0047] 特に本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）は、下記の工程を含む方法で製造された、１３５℃のデカリン中で測定される極限粘度［η］が１．５～１５ｄＬ／ｇの範囲にあるポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）を変性して得られるものであることが好ましい。

（Ｉ）極限粘度［η］が２０～４０ｄＬ／ｇの範囲にある超高分子量ポリエチレン（Ｃ）を製造する工程

（ＩＩ）極限粘度［η］が０．３～１．０ｄＬ／ｇの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）を製造する工程

[0048] 例えばまず上記（Ｉ）の工程を行い、引き続き上記（ＩＩ）の工程を同バッチ内で行う多段階重合により、二種のポリエチレンを混合する方法と比べ、より微分散した海島構造を形成することができ、さらに連続生産法（非バッチ式）と比べ、より均一な特性を有する組成物を安定して得ることができる。特に、超高分子量ポリエチレンが均一に微分散して結合すると耐摩耗性、自己潤滑性、衝撃強度、耐薬品性、外観及び成形性などの特性のバランスに優れ、とりわけ耐摩耗性、外観と成形性と柔軟性のバランスに優れたポリエチレン樹脂組成物が得られる。

[0049] なお、上記（Ｉ）の工程を行い、引き続き上記（ＩＩ）の工程を行うと、通常、内相が低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）であり、外相が超高分子量ポリエチレン（Ｃ）であるコアシェル粒子構造のポリエチレン粒子が得られる。さらにこの粒子を熱溶融および変性することにより、島相が超高分子量ポリエチレン（Ｃ）に由来し、海相が低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）に由来する変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）が得られる。一方でこのコアシェル粒子構造のポリエチレン粒子に対し、電子線などを用いて固相変性させることで、海相が超高分子量ポリエチレン（Ｃ）に由来し、島相が低分子量ないし高分子量ポリエチレン（Ｄ）に由来する変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）が得られる場合もある。

[0050] ポリエチレン等の重合に用いるオレフィン重合用触媒としては、超高分子量ポリエチレン及び低分子量ないし高分子量ポリエチレンなどを製造することができるものであれば、特に制限無く用いることができる。具体的には、四塩化チタン又は三塩化チタンからなるチーグラー・ナッタ触媒、チタンをマグネシウム等の担体に担持した担体担持型固体状チタン触媒、メタロセン触媒や、ポストメタロセン触媒が挙げられる。

[0051] 本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を得るのに好ましい態様としては、数マイクロメートル～２５μｍ程度の粒子径で、且つ粒度分布が狭い傾向を有する固体状チタン触媒成分を用いることであり、その好適な例としては、特開昭５６-８１１号公報、特開昭５８－８３００６号公報などを代表

例とする液状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物と必要に応じて電子供与体とを用いて製造される固体状チタン触媒成分を含む触媒の態様が好ましい。

[0052] ［樹脂（Ｅ）］

本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を用いて摺動特性などの特性を向上させることができる樹脂（Ｅ）は、例えばエンジニアリングプラスチック等の熱可塑性樹脂である。樹脂（Ｅ）として、具体的には次の（Ｅ１）～（Ｅ６）が例示される。

（Ｅ１）ポリアミド樹脂、

（Ｅ２）ポリアセタール樹脂、

（Ｅ３）ポリエステル樹脂、

（Ｅ４）ポリフェニレンスルフィド樹脂、

（Ｅ５）ポリカーボネート樹脂、

（Ｅ６）ポリオレフィン樹脂

[0053] ［ポリアミド樹脂（Ｅ１）］

ポリアミド樹脂（Ｅ１）としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、１，３－又は１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシルメタン）、ｍ－又はｐ－キシリレンジアミン等の脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン又は芳香族ジアミンなどのジアミン類と、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸類との重縮合によって得られるポリアミド、ε－アミノカプロン酸、１１－アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸の縮合によって得られるポリアミド、ε－カプロラクタム、ω－ラウロラクタム等のラクタムから得られるポリアミド、あるいはこれらの成分からなる共重合ポリアミド、さらにはこれらのポリアミドの混合物などが挙げられる。このポリアミド樹脂（Ｅ１）の具体例と

しては、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６１１０、ナイロン９、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６／６６、ナイロン６６／６１０、ナイロン６／１１、芳香族ナイロン、ナイロン６Ｔ、ナイロン９Ｔ、ナイロン１０Ｔ、ＭＸＤ６等が挙げられる。

[0054] ［ポリアセタール樹脂（Ｅ２）］

ポリアセタール樹脂（Ｅ２）としては、例えば、オキシメチレン基を主たる構成単位とする熱可塑性樹脂であり、ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレンと、オキシメチレン単位とコモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマーが含まれる。本発明においては、ポリアセタールホモポリマー、ポリアセタールコポリマーのいずれも使用することが可能である。このポリアセタール樹脂（Ｅ２）の具体例としては、ポリアセタールホモポリマー（例えば米国デュポン社製の商品名「デルリン」、旭化成工業社製の商品名「テナック」など）、また、ポリアセタールコポリマー（例えばポリプラスチックス社製の商品名「ジュラコン」など）が挙げられる。

[0055] ［ポリエステル樹脂（Ｅ３）］

ポリエステル樹脂（Ｅ３）としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール、ビスフェノール等の芳香族ジヒドロキシ化合物と、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、あるいはこれらから選ばれる２種以上のジカルボン酸とから形成される結晶性の熱可塑性樹脂である。このポリエステル樹脂（Ｅ３）は、熱可塑性を示す限り、少量のトリオールやトリカルボン酸等の３価以上のポリヒドロキシ化合物やポリカルボン酸などで変性されていてもよい。このポリエステル樹脂（Ｅ３）の具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート

共重合体等が挙げられる。なかでも、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）が好ましい。

[0056] ［ポリフェニレンスルフィド樹脂（Ｅ４）］

ポリフェニレンスルフィド樹脂（Ｅ４）は、その種類、分子量等とくに限定されない。例えば、直鎖型、架橋型、半架橋型等の重合方法により得られたものを用いることができる。

[0057] ［ポリカーボネート樹脂（Ｅ５）］

ポリカーボネート樹脂（Ｅ５）としては、特に限定されるものではない。その具体例としては、例えば、炭酸エステル結合を分子鎖中に有する高分子量重合体の中でも、芳香族ジオキシ化合物（ビスフェノール）、特にビスフェノールＡを原料として合成される高分子重合体が挙げられる。

[0058] ［ポリオレフィン樹脂（Ｅ６）］

ポリオレフィン樹脂（Ｅ６）としては、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）と異なるものであればとくに限定されるものではない。その具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ－４－１－メチルペンテン等が挙げられる。

[0059] ［樹脂（Ｅ）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の組成比］

本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を用いることによって樹脂（Ｅ）の摺動特性等の特性が向上した樹脂組成物を得る場合、その好適な組成比は樹脂（Ｅ）の種類によって異なる。例えば、樹脂（Ｅ）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部として、樹脂（Ｅ）の含有量は、好ましくは５０～９８質量部、より好ましくは５５～９５質量部、特に好ましくは７０～９５質量部であり、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の含有量は、好ましくは２～５０質量部、より好ましくは５～４５質量部、特に好ましくは５～３０質量部である。樹脂（Ｅ）の含有量が多過ぎると摺動特性が十分に得られないおそれがあり、少な過ぎると樹脂（Ｅ）の本来持つ機械的特性が損なわれるおそれがある。樹脂（Ｅ）は（Ｅ１）～（Ｅ６）の何れかを単独で用いてもよいし、複数を任意の比率で組み合わせて用いるこ

ともできる。ただし、何れかを単独で用いることが好ましい。

[0060] 特に、ポリアミド樹脂（Ｅ１）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を含む樹脂組成物の場合は、ポリアミド樹脂（Ｅ１）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部として、ポリアミド（Ｅ１）の含有量は、好ましくは５０～９５質量部、より好ましくは８０～９０質量部であり、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の含有量は、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは１０～２０質量部である。これら範囲にあるとき、摩擦発熱ＭＡＸ温度の抑制効果が特に高くなる。

[0061] また、ポリアセタール樹脂（Ｅ２）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を含む樹脂組成物の場合は、ポリアセタール樹脂（Ｅ２）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部として、ポリアセタール樹脂（Ｅ２）の含有量は、好ましくは８０～９５質量部、より好ましくは８５～９５質量部であり、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の含有量は、好ましくは５～２０質量部、より好ましくは５～１５質量部である。これら範囲にあるとき、耐摩耗性が特に優れる。その理由については明らかではないが、おそらく、樹脂組成物におけるポリアセタール樹脂（Ｅ２）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）とが相構造をなし、それらの界面から摩耗が起こりうるところ、上記範囲の比率において界面の形状等が最適となって耐摩耗性が特に優れるものと推察される。

[0062] また、ポリエステル樹脂（Ｅ３）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を含む樹脂組成物の場合は、ポリエステル樹脂（Ｅ３）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部として、ポリエステル樹脂（Ｅ３）の含有量は、好ましくは５０～９５質量部、より好ましくは６５～９５質量部であり、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の含有量は、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは５～３５質量部である。

[0063] ［樹脂（Ｅ）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を含む樹脂組成物の調製方法］

樹脂（Ｅ）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を含む樹脂組成物の調製

方法としては、例えば、樹脂（Ｅ）と、変性ポリエチレン樹脂（Ａ）とを溶融混練する方法が挙げられる。この方法においては、樹脂（Ｅ）と、変性ポリエチレン樹脂（Ａ）のいずれもが溶融する温度で混練すればよく、その温度は特に限定されない。通常は、２００～３５０℃、好ましくは２００～３１０℃の温度で溶融混練すればよい。混練は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー等を使用して行うことができる。

[0064] ［樹脂組成物の摺動特性］

エンジニアリングプラスチック等の樹脂（Ｅ）単独あるいは変性超高分子量ポリエチレン単独の場合は高温における摩耗特性に劣るが、樹脂（Ｅ）と本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を併用した場合は高温における摩耗特性が予想外に向上するという効果が得られる。これは、変性率が比較的高い海相が樹脂（Ｅ）により強固に相溶し、たとえ海相が変形し易いものであっても樹脂（Ｅ）によってその変形が抑制され、その結果、島相の物性（特に摺動特性など）を発揮し易い状態を作り出しているものと考えられる。

［成形体］

[0065] 本発明の成形体は、以上説明した変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）と他の樹脂（Ｅ）とを含んでなる樹脂組成物をその一部または全部に使用してなる成形体である。この樹脂組成物は、従来種々公知の方法により成形できる。具体的には、この樹脂組成物を、例えば、射出成形法、異形押出成形法、パイプ成形法、チューブ成形法、異種成形体の被覆成形法、インジェクションブロー成形法、ダイレクトブロー成形法、Ｔダイシートまたはフィルム成形法、インフレーションフィルム成形法、プレス成形法などの成形方法により、容器状、トレー状、シート状、棒状、フィルム状または各種成形体の被覆などに成形することができる。

[0066] 上記成形方法で得られた成形体は、従来公知の用途に広く使用できる。特に耐摩耗性、自己潤滑性、衝撃強度、薄肉成形などの特性のバランスに優れているので、これらが要求される用途として、例えば、鋼管、電線、自動車

スライドドアレールなどの金属の被覆（積層）、耐圧ゴムホース、自動車ドア用ガスケット、クリーンルームドア用ガスケット、自動車グラスランチャンネル、自動車ウエザストリップなどの各種ゴムの被覆（積層）、ホッパー、シュートなどのライニング用、ギアー、軸受、ブッシュ、ローラー、テープリール、各種ガイドレールやエレベーターレールガイド、各種保護ライナー材などの摺動部材などに使用される。

[0067] ［変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）のその他の用途］

本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）は、各種樹脂の摺動性を向上させる以外にも、従来公知のポリエチレン用途に広く使用できる。特に耐摩耗性、成形性などの特性のバランスに優れているので、これらが要求される用途として、例えば、鋼管、電線、自動車スライドドアレールなどの金属の被覆（積層）、耐圧ゴムホース、自動車ドア用ガスケット、クリーンルームドア用ガスケット、自動車グラスランチャンネル、自動車ウエザストリップなどの各種ゴムの被覆（積層）、ホッパー、シュートなどのライニング用、ギアー、軸受、ローラー、テープリール、各種ガイドレールやエレベーターレールガイド、各種保護ライナー材などの摺動材などの用途に好適に用いることができる。

[0068] ［その他の成分］

本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）、および、変性ポリエチレン樹脂（Ａ）の原料となるポリエチレン樹脂組成物（Ｂ）、および樹脂（Ｅ）には、本発明の効果を阻害しない範囲で他の樹脂あるいは重合体および／または樹脂用添加剤を任意に添加することができる。

[0069] かかる樹脂用添加剤としては、例えば、核剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、顔料、染料、充填剤（フィラー）、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、界面活性剤、帯電防止剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、スリップ防止剤、発泡剤、結晶化助剤、防曇剤、（透明）核剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、衝撃改良剤、架橋剤、共架橋剤、架橋助剤、粘着剤、軟化剤、加工助剤、石油樹脂、ワックス、オレフィン系オイル

、シリコーンオイルなどが挙げられる。これらの添加剤は、１種単独でも、適宜２種以上を組み合わせても用いることができる。

[0070] 添加する他の樹脂あるいは重合体としては、下記の熱可塑性樹脂（Ｆ）を広く用いることができる。これら樹脂あるいは重合体の添加量は脂組成物の総質量に対して、０．１～３０質量％であることが好ましい。

[0071] ［熱可塑性樹脂（Ｆ）］

熱可塑性樹脂（Ｆ）は特に制限されない。熱可塑性樹脂（Ｆ）としては、例えば、以下の樹脂が挙げられる。

[0072] 熱可塑性ポリオレフィン系樹脂；例えば、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、ポリ１－ブテン、ポリ４－メチル－１－ペンテン、ポリ３－メチル－１－ペンテン、ポリ３－メチル－１－ブテン、エチレン・α－オレフィン共重合体、プロピレン・α－オレフィン共重合体、１－ブテン・α－オレフィン共重合体、環状オレフィン共重合体、塩素化ポリオレフィン、およびこれらのオレフィン系樹脂を変性した変性ポリオレフィン樹脂、

熱可塑性ポリアミド系樹脂；例えば、脂肪族ポリアミド（ナイロン６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン６１２）、

熱可塑性ポリエステル系樹脂；例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル系エラストマー、

熱可塑性ビニル芳香族系樹脂；例えば、ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂、ＡＳ樹脂、スチレン系エラストマー（スチレン・ブタジエン・スチレンブロックポリマー、スチレン・イソプレン・スチレンブロックポリマー、スチレン・イソブチレン・スチレンブロックポリマー、前述の水素添加物）、

熱可塑性ポリウレタン；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；アクリル樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体；エチレン・メタクリル酸アクリレート共重合体；アイオノマー；エチレン・ビニルアルコール共重合体；ポリビ

ニルアルコール；フッ素系樹脂ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンサルファイドポリイミド；ポリアリレート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ロジン系樹脂；テルペン系樹脂および石油樹脂；

共重合体ゴム；例えば、エチレン・α－オレフィン・ジエン共重合体、プロピレン・α－オレフィン・ジエン共重合体、１－ブテン・α－オレフィン・ジエン共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ネオプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、天然ゴム、シリコーンゴム。

[0073] ポリプロピレンとしては、上記の通りアイソタクティックポリプロピレンとシンジオタクティックポリプロピレンが挙げられる。アイソタクティックポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであっても、プロピレン・炭素原子数２～２０のα－オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であってもよい。

[0074] ポリ４－メチル－１－ペンテンは、４－メチル－１－ペンテンの単独重合体、または４－メチル－１－ペンテン・α－オレフィン共重合体である。４－メチル－１－ペンテン・α－オレフィンランダム共重合体の場合、４－メチル－１－ペンテンと共重合するα－オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、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－エイコセンなどの炭素原子数２～２０ 、好ましくは６～２０のα－オレフィンが挙げられる。これらは、１種単独で、あるいは２種以上組み合せて用いることができる。

[0075] ポリエチレンとしては、上記の通り従来公知の手法で製造されている、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレンを使用することが出来る。

[0076] ポリブテンとしては、１－ブテンのホモポリマー、あるいは１－ブテンと、１－ブテンを除くオレフィンとの共重合体である。オレフィンは、上記の

ものが挙げられ、これらのオレフィンは、単独で、または２種以上組み合せて用いることができる。共重合体として、例えば、１－ブテン・エチレンランダム共重合体、１－ブテン・プロピレンランダム共重合体、１－ブテン・メチルペンテン共重合体、１－ブテン・メチルブテン共重合体、１－ブテン・プロピレン・エチレン共重合体などが挙げられる。このような共重合体において、耐熱性の点から、１－ブテン含有量が５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることが更に好ましく、８５％以上であることが特に好ましい。

[0077] 変性ポリオレフィン樹脂は、上述したポリオレフィン樹脂にエチレン性不飽和結合含有モノマーを、有機過酸化物を用いてグラフト変性することにより得ることができる。変性ポリオレフィンが有する官能基の種類としては、ハロゲン原子、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、アミド基、イミド基、エステル基、アルコキシシラン基、酸ハライド基およびニトリル基等が挙げられる。

[0078] ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸などで変性した変性ロジン、ロジン誘導体が挙げられる。また、このロジン誘導体としては、前記の天然ロジン、重合ロジンまたは変性ロジンのエステル化物、フェノール変性物およびそのエステル化物などが挙げられる。さらに、これらの水素添加物も挙げることができる。

[0079] テルペン系樹脂としては、α－ピネン、β－ピネン、リモネン、ジペンテン、テルペンフェノール、テルペンアルコール、テルペンアルデヒドなどからなる樹脂が挙げられ、α－ピネン、β－ピネン、リモネン、ジペンテンなどにスチレンなどの芳香族モノマーを重合させた芳香族変性のテルペン系樹脂なども挙げられる。また、これらの水素添加物も挙げることができる。

[0080] 石油樹脂としては、たとえば、タールナフサのＣ５留分を主原料とする脂肪族系石油樹脂、Ｃ９留分を主原料とする芳香族系石油樹脂およびそれらの共重合石油樹脂が挙げられる。すなわち、Ｃ５系石油樹脂（ナフサ分解油のＣ５留分を重合した樹脂）、Ｃ９系石油樹脂（ナフサ分解油のＣ９留分を重

合した樹脂）、Ｃ５Ｃ９共重合石油樹脂（ナフサ分解油のＣ５留分とＣ９留分とを共重合した樹脂）が挙げられ、タールナフサ留分のスチレン類、インデン類、クマロン、その他ジシクロペンタジエンなどを含有しているクマロンインデン系樹脂、ｐ－ターシャリブチルフェノールとアセチレンの縮合物に代表されるアルキルフェノール類樹脂、ｏ－キシレン、ｐ－キシレンまたはｍ－キシレンをホルマリンと反応させてなるキシレン系樹脂なども挙げられる。

[0081] また、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂は、耐候性および耐変色性に優れるために水素添加誘導体が好ましい。前記樹脂の環球法による軟化点は、４０～１８０℃の範囲にあることが好ましい。また、前記樹脂のＧＰＣにより測定される数平均分子量（Ｍｎ）分子量は１００～１０，０００程度の範囲にあることが好ましい。ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂として市販品を使用することもできる。

[0082] また以上の各熱可塑性樹脂（Ｆ）として、市販品を使用することもできる。これらの熱可塑性樹脂（Ｆ）の中から１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合せて使用することもできる。

[0083] ［添加剤］

先に例示列挙した各添加剤のうち、核剤としては、オレフィン重合体の成形性をさらに改善させる、すなわち結晶化温度を高め結晶化速度を速めるために公知の核剤が使用可能である。具体的には、ジベンジリデンソルビトール系核剤、リン酸エステル塩系核剤、ロジン系核剤、安息香酸金属塩系核剤、フッ素化ポリエチレン、２，２-メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）リン酸ナトリウム、ピメリン酸やその塩、２，６－ナフタレン酸ジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド等が挙げられる。核剤の配合量は、特に限定されないが、上記オレフィン重合体１００質量部に対して、好ましくは０．１～１質量部である。核剤は、重合中、重合後、あるいは成形加工時など適宜添加が可能である。

[0084] アンチブロッキング剤としては、公知のアンチブロッキング剤が使用可能

である。具体的には、微粉末シリカ、微粉末酸化アルミニウム、微粉末クレー、粉末状もしくは液状のシリコン樹脂、テトラフロロエチレン樹脂、微粉末架橋樹脂、例えば架橋されたアクリル、メタクリル樹脂粉末等をあげることができる。これらのうちでは、微粉末シリカおよび架橋されたアクリル、メタクリル樹脂粉末が好ましい。

[0085] 顔料としては、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。染料としてはアゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系等が挙げられる。これら顔料および染料の添加量は、特に限定されないが、樹脂組成物の総質量に対して、合計で、通常５質量％以下、好ましくは０．１～３質量％である。

[0086] 充填剤（フィラー）としては、ガラス繊維、炭素繊維、シリカ繊維、金属（ステンレス、アルミニウム、チタン、銅等）繊維、カーボンブラック、シリカ、ガラスビーズ、珪酸塩（珪酸カルシウム、タルク、クレー等）、金属酸化物（酸化鉄、酸化チタン、アルミナ等）、金属の炭酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム）および各種金属（マグネシウム、珪素、アルミニウム、チタン、銅等）粉末、マイカ、ガラスフレーク等が挙げられる。これらの充填剤は１種単独または２種以上の併用いずれでもよい。

[0087] 滑剤としては、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等）等が挙げられる。

[0088] 可塑剤としては、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。

[0089] 離型剤としては、高級脂肪酸の低級（Ｃ１～４）アルコールエステル（ス

テアリン酸ブチル等）、脂肪酸（Ｃ４～３０）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、流動パラフィン等が挙げられる。

[0090] 酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤が使用可能である。具体的には、フェノール系（２，６－ジ－ｔ－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－ｔ－ブチルフェノール等）、リン系（テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４－ビフェニレンジホスフォネート等）、イオウ系（チオジプロピオン酸ジラウリル等）、アミン系（Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン等）、ラクトン系の酸化防止剤等が挙げられ、これらを数種類組み合わせても使用できる。

[0091] 難燃剤としては、有機系難燃剤（含窒素系、含硫黄系、含珪素系、含リン系等）、無機系難燃剤（三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、赤リン等）が挙げられる。

[0092] 紫外線吸収剤としては、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。

[0093] 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、有機ヨウ素等が挙げられる。

[0094] 界面活性剤としては非イオン性、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、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、高級アルキル時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。

[0095] 帯電防止剤としては、上記の界面活性剤、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が挙げられる。

[0096] 上記充填剤、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、界面活性剤、帯電防止剤など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、樹脂組成物の総質量に対して、それぞれ、０．１～３０質量％であることが好ましい。

実施例

[0097] 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。本発明の実施例および比較例における測定方法は以下の通りである。

[0098] ＜島相の観察方法と長軸粒子径の算出方法＞

変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）を用いて、ＪＩＳ Ｋ７２１０に準拠して、１９０℃、１０ｋｇ荷重でＭＦＲを測定する際のストランドを作製し、ストランド方向に対して垂直にクライオウルトラミクロトームにて約５μｍ厚の切片を作製し観察検体とした。観察方法としては、光学顕微鏡（ニコン社製、製品名ＬＶＩ００ＰＯＬ）を用いて、クロスニコルで観察した。偏光をかけることで島相の粒子が観察しやすいように偏光を調整し、海島構造を２００倍の倍率で３か所撮影し、撮影した視野中から３００μｍ角を無作為に定めて、島相長軸方向の径と、所定の長軸粒子径を有する島相の各個数を

求めた。

[0099] ＜ＩＲＳ、ＩＲＩ、及びＩＲＳ／ＩＲＩの算出方法＞

上述で得られた観察検体を用いて、島相については１０μｍ以上３０μｍ以下の粒子で、それぞれが５０μｍ以上離れた粒子から無作為に３個選定して、また海相については、各選定した１０μｍ以上３０μｍ以下の粒子それぞれの外周から、１０μｍ以上、３０μｍ以下の範囲内の海相を選定して、選定したそれぞれの島相、海相をＦＴ－ＩＲ顕微システム（ＶＡＲＩＡＮ製、製品名ＦＴＳ－７０００／ＵＭＡ－６００）を用いて、顕微透過イメージング法によって３回測定した。３回測定した海相と島相それぞれのCH_2基ピーク強度（１４７０ｃｍ$^{-1}$）とカルボキシル基ピーク強度（１７１０ｃｍ$^{-1}$と１７９０ｃｍ$^{-1}$の強度の和）の比の平均を算出することで、ＩＲＳ、ＩＲＩ、及びＩＲＳ／ＩＲＩを求めた。ピーク強度の算出方法としては、干渉縞やノイズが無いスペクトルを得た状態で、CH_2基ピーク強度については、１４００ｃｍ$^{-1}$から１４１０ｃｍ$^{-1}$の範囲の変曲点を始点、１５１０ｃｍ$^{-1}$から１５２０ｃｍ$^{-1}$の範囲の変曲点を終点と定め、それらの面積からピーク強度を測定した。また、カルボキシル基ピーク強度の１７１０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度は、１６７０ｃｍ$^{-1}$から１６８０ｃｍ$^{-1}$の範囲の変曲点を始点、１７４５ｃｍ$^{-1}$から１７５５ｃｍ$^{-1}$の範囲の変曲点を終点と定め、１７９０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度は、１７６０ｃｍ$^{-1}$から１７７０ｃｍ$^{-1}$の範囲の変曲点を始点、１８１０ｃｍ$^{-1}$から１８２０ｃｍ$^{-1}$の範囲の変曲点を終点と定めて、それらの面積からピーク強度を測定した。

[0100] ＜極限粘度［η］＞

デカリン溶媒を用いて、１３５℃で極限粘度［η］を測定した。すなわち、サンプルの造粒ペレット（約２０ｍｇ）をデカリン溶媒（１５ｍＬ）に溶解し、１３５℃のオイルバス中で比粘度ηspを測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒（５ｍＬ）を追加して希釈した後、前記と同様に比粘度ηspを測定した。この希釈操作をさらに２回繰り返し、サンプルの濃度（Ｃ）を０に外挿したときのηsp／Ｃの値をオレフィン重合体の極限粘度［η］とし

た。

極限粘度［η］＝ｌｉｍ（ηsp／Ｃ）　（Ｃ→０）

[0101] ＜密度＞

ＡＳＴＭ Ｄ１５０５に準拠して密度を測定した。

[0102] ＜ＭＦＲ＞

ＪＩＳ Ｋ７２１０に準拠して、１９０℃と２３０℃、２３５℃又は２８０℃の温度条件で、２．１６ｋｇ荷重の条件下でメルトフローレート（ＭＦＲ）を測定した。

[0103] ＜引張試験＞

ＩＳＯ－５２７－１，２に準拠して、試験片形状を多目的試験片及び引張速度を５０ｍｍ／ｍｉｎとし、引張降伏点応力（降伏点強度）及び破断点伸びを求めた。

[0104] ＜曲げ試験＞

ＩＳＯ－１７８に準拠して、多目的試験片を用いて、曲げスパン４８．０ｍｍ、試験速度５．０ｍｍ／ｍｉｎとし、曲げ強度、曲げ弾性率を求めた。

[0105] ＜シャルピー衝撃強度＞

ＩＳＯ－１７９に準拠して、ノッチ付き多目的試験片を用いてシャルピー衝撃強度を測定した。

[0106] ＜摩擦係数、比摩耗量及び摩擦発熱ＭＡＸ温度＞

ＪＩＳ Ｋ７２１８「プラスチックの滑り摩耗試験Ａ法」に準拠して、松原式摩擦摩耗試験機を使用して動摩擦係数および比摩耗量を測定した。試験条件は、相手材：Ｓ４５Ｃ、速度：５０ｃｍ/秒、距離：３ｋｍ、荷重：１５ｋｇ（動摩擦係数）または２．５ｋｇ（比摩耗量）、測定環境温度：２３℃とした。また測定環境温度を５０℃、１００℃、１５０℃、１７０℃としたこと以外は同じ条件で、高温下における動摩擦係数および比摩耗量を測定した。摩擦発熱ＭＡＸ温度の測定は、相手材であるＳ４５Ｃに温度測定用の熱電対を設置して、試験中の温度を測定し、試験中の温度上昇のＭＡＸの値を算出した。

[0107] ＜限界ＰＶ値＞

ステップワイズ法〔ＪＩＳ Ｋ７２１８（ＳＵＳリング／樹脂シート）〕により評価した。具体的には、摺動速度：０．２ｍ／ｓ、試験荷重：０．２５～２５ＭＰａ（０．２５ＭＰａ毎ステップ）、試験温度：２３℃として、試験荷重による樹脂の摩耗による融着、変形による摩擦係数上昇、発熱温度上昇までの試験荷重と摺動速度から限界ＰＶ値を算出した。

[0108] ＜分散径＞

変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）と樹脂（Ｅ）を含む樹脂組成物について、物性測定用に作製した多目的試験片を用いて、ＭＤ方向に垂直にクライオウルトラミクロトームにて切削断面を作製し、カーボン蒸着を施して観察検体とした。観察方法としては観察検体エンドビューのコア層を、電子顕微鏡（日本電子社製、ＪＦＭ－７００１Ｆ）を用いて観察し、分散径を測定した。

[0109] ［実施例１－１］

＜固体状チタン触媒成分の調製＞

無水塩化マグネシウム９５．２ｇ、デカン３９８．４ｇおよび２－エチルヘキシルアルコール３０６ｇを温度１４０℃で６時間加熱反応させて均一溶液とした後、この溶液中に安息香酸エチル１７．６ｇを添加し、更に１３０℃にて１時間撹拌混合を行なった。

[0110] このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、この均一溶液５０ｍｌを０℃に保持した四塩化チタン２００ｍｌ中に一定の撹拌速度で撹拌しつつ１時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を２．５時間かけて８０℃に昇温し、８０℃になったところで混合液中に安息香酸エチル２．３５ｇを添加し、２時間同温度にて撹拌下保持した。２時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を１００ｍｌの四塩化チタンにて再懸濁させた後、９０℃で２時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、温度９０℃のデカンおよびヘキサンで洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の

操作によって調製した固体状チタン触媒成分はデカンスラリーとして保存した。

[0111] ＩＣＰ法で分析したところ、固体状チタン触媒成分中、Ｔｉ成分が３．５質量％含まれていた。ベックマン・コールター社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置で測定した触媒粒子の平均粒径は７μｍ、最大粒径は１８μｍであった。

[0112] ＜ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－１）の重合＞

充分に窒素置換された攪拌機付２４Ｌのオートクレーブに１２Ｌの精製ｎ－デカンを添加した後、トリエチルアルミニウムをアルミニウム換算で１４ミリモル、上記固体状チタン触媒成分をチタン換算で０．３ミリモル加え、十分に撹拌しながら４５℃まで昇温しつつ、４．２Ｌ／分の速度でエチレンを供給して重合を開始した。オートクレーブの内圧は６ｋｇ／ｃｍ^2・Ｇに保持した。重合温度は４５～４６℃に維持した。エチレンを８８０Ｌ供給した時点でエチレンの供給を一旦停止し、内圧が３ｋｇ／ｃｍ^2・Ｇとなるまで温度を一定に保持した後、速やかに常圧まで脱圧した。（この段階で、得られたスラリーを少量サンプリングし、デカンとヘキサンとで洗浄して白色固体サンプル（１）を得た。）次いで水素を４１リットル導入し、温度を８５℃に上げつつエチレンを１１．６Ｌ／分の速度で供給しながら２段目の重合を開始した。全圧を６．４ｋｇ／ｃｍ^2・Ｇ、温度は８５℃に保持した。

[0113] エチレンを３８００Ｌ供給したところで、エチレンの供給を停止し、内圧が３ｋｇ／ｃｍ^2・Ｇになるまで温度は８５℃に保持し、その後、常圧、常温まで脱圧、冷却し、重合終了とした。

[0114] 重合終了後、得られたスラリーから固体状白色固体を分離し、デカン、ヘキサンで洗浄した後、これを８０℃で減圧乾燥した。得られた白色固体（ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－１））の密度は９６７ｋｇ／ｃｍ^3、極限粘度［η］は５．７３ｄｌ／ｇであった。

[0115] 一方、白色個体サンプル（１）は、極限粘度［η］が２８ｄｌ／ｇであった。また、エチレンの供給量より、第１段目で製造した超高分子量ポリエチ

レンの含有量は１９．０質量％である。第２段目で生成した重合体の極限粘度は下記式より推算すると、０．５ｄｌ／ｇであった。

［η］all＝［η］A×ｗｔA＋［η］B×ｗｔB

［η］all：ポリマー全体（ポリエチレン樹脂組成物）の極限粘度（ｄｌ／ｇ）

［η］A：超高分子量ポリエチレンの極限粘度（ｄｌ／ｇ）

ｗｔA：超高分子量ポリエチレンの含有量（質量％）

［η］B：低分子量ないし高分子量ポリエチレンの極限粘度（ｄｌ／ｇ）

ｗｔB：低分子量ないし高分子量ポリエチレンの含有量（質量％）

[0116] ＜変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－１）の製造＞

上記で得たポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－１）１００質量部、無水マレイン酸０．８質量部、および有機過酸化物［日本油脂（株）製、商品名パーヘキシン－２５Ｂ］０．０７質量部、をヘキシェルミキサーで混合し、得られた混合物を２７０℃に設定した１００ｍｍφの二軸押出機で、混練時間１分３０秒程で溶融グラフト変性することによって、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－１）を得た。このグラフト変性ポリエチレン組成物の無水マレイン酸グラフト量をＩＲ分析で測定したところ、０．８質量％であった。また、光学顕微鏡により明確な海島構造が観察された。その島相は１段目の重合体、海相は２段目の重合体と考えられる。その他の分析結果を表１に示す。

[0117] ［比較例１－１］

＜ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－２）の重合＞

実施例１の重合方法において、第１段目で得られる重合体の極限粘度が７ｄｌ／ｇ、１段目と２段目の重合体量比が５０／５０となるように重合条件を調整して、極限粘度３．７５ｄｌ／ｇ、密度が９６６ｋｇ／ｍ^{3}の白色固体（ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－２））を得た。

[0118] ＜変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－２）の製造＞

上記で得たポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－２）を、エチレン系重合体（Ａ－１）の製造と同様にしてグラフト変性して変性ポリエチレン樹脂組成物（

Ａ－２）を得た。なお、この変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－２）では明確な海島構造は観察されなかった。すなわち、１段目と２段目の重合体が相溶していると考えられた。分析結果を表１に示す。

[0119] ［比較例１－２］

＜変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－３）の製造＞

特開平４-３５１６４７号公報の実施例と同様の変性ポリエチレン樹脂組成物を得た。すなわち、極限粘度［η］２１ｄｌ／ｇの超高分子量ポリエチレン２５質量％と、極限粘度１．５ｄｌ／ｇのポリエチレン７５質量％からなるポリエチレン樹脂組成物をグラフト変性し、無水マレイン酸含有率（変性率）１質量％の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－３）を得た。なお、グラフト変性はエチレン系重合体（Ａ－１）の製造と同様にして行った。この変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－３）には海島構造が観察されたが、その島相のほとんどは長軸粒子径が１００μｍ以上の粗大なものであった。したがって、上述のＩＲＩ等の測定（長軸粒子径が１０μｍ以上３０μｍ以下の島相が測定対象）は行わなかった。それ以外の分析結果を表１に示す。

[0120] ［実施例１～３、比較例１］

ポリアミド樹脂（Ｅ１）としてＰＡ６（東レ（株）製、アミラン（登録商標）ＣＭ１００７）と、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－１）を表２に示す量使用して、４３ｍｍφのベント式二軸スクリュー押出機により２００～２４０℃のシリンダー温度条件で溶融混合してペレットを製造した。こうして得られたペレットを用いて射出成型試験片を作製し、上記した性能を評価した。また、ＰＡ６単体での評価も行った。

[0121] ［比較例２］

ポリエチレン樹脂組成物（Ｂ－１）を４３ｍｍφのベント式二軸スクリュー押出機により２００～２４０℃のシリンダー温度条件で溶融混合してペレットを製造した。こうして得られたペレットを用いて射出成型試験片を作製し、上記した性能を評価した。

[0122] ［比較例３～５］

表２に示す組成比で同様の評価を行った。

[0123] ［実施例４～６、比較例６］

ポリアミド樹脂（Ｅ１）としてＰＡ６６（デュポン製、ザイテル（登録商標）１０１Ｌ）と、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－１）を表２に示す量使用して、４３ｍｍφのベント式二軸スクリュー押出機により２４０～２６０℃のシリンダー温度条件で溶融混合してペレットを製造した。こうして得られたペレットを用いて射出成型試験片を作製し、上記した性能を評価した。また、ＰＡ６６単体での評価も行った。

[0124] ［比較例７～９］

表２に示す組成比で同様の評価を行った。

[0125] ［実施例７～９、比較例１０］

ポリアセタール樹脂（Ｅ２）としてポリオキシメチレン（ＰＯＭ）［ポリプラスチックス株式会社製、ＤＵＲＡＣＯＮ（登録商標）Ｍ９０－４４］と、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－１）を表３に示す量使用して、４３ｍｍφのベント式二軸スクリュー押出機により１８０～２００℃のシリンダー温度条件で溶融混合して樹脂組成物のペレットを製造した。こうして得られたペレットを用いて射出成型試験片を作製し、上記した性能を評価した。また、ＰＯＭ単体での評価も行った。

[0126] ［比較例１１～１３］

表３に示す組成比で同様の評価を行った。

[0127] ［実施例１０～１２、比較例１４］

ポリエステル樹脂（Ｅ３）としてポリブチレンテレフタラート（ＰＢＴ）［ポリプラスチックス株式会社製、ジュラネックス（登録商標）５００ＦＰ］と、変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ－１）を表３に示す量使用して、４３ｍｍφのベント式二軸スクリュー押出機により２３０～２５０℃のシリンダー温度条件で溶融混合して樹脂組成物のペレットを製造した。こうして得られたペレットを用いて射出成型試験片を作製し、上記した性能を評価した。また、ＰＢＴ単体での評価も行った。

[0128] [比較例１５～１７]

表３に示す組成比で同様の評価を行った。

[0129] [表1]

表１

		実施例1－1		比較例1－1		比較例1－2
		変性ポリエチレン樹脂組成物A-1	ポリエチレン樹脂組成物B-1	変性ポリエチレン樹脂組成物A-2	ポリエチレン樹脂組成物B-2	変性ポリエチレン樹脂組成物A-3
長軸粒子径100μm以上の島相	個	0	–	0	–	44
長軸粒子径30μm以上100μm未満の島相	個	2	–	0	–	3
長軸粒子径10μm以上30μm未満の島相	個	35	–	0	–	0
極限粘度[η]	dl/g	5.7	5.73	3.7	3.75	6.4
官能基を含む構造単位	質量%	0.8	–	0.8	–	1.0
IRS	–	0.18	–	0.2	–	–
IRI	–	0.11	–	相溶のため測定不可	–	–
IRS/IRI	–	1.64	–	相溶のため測定不可	–	–
超高分子量ポリエチレン成分の[η]	dl/g	–	28	–	7	–
低分子量ないし高分子量ポリエチレン成分の[η]	dl/g	–	0.5	–	0.5	–

[0130]

[表2]

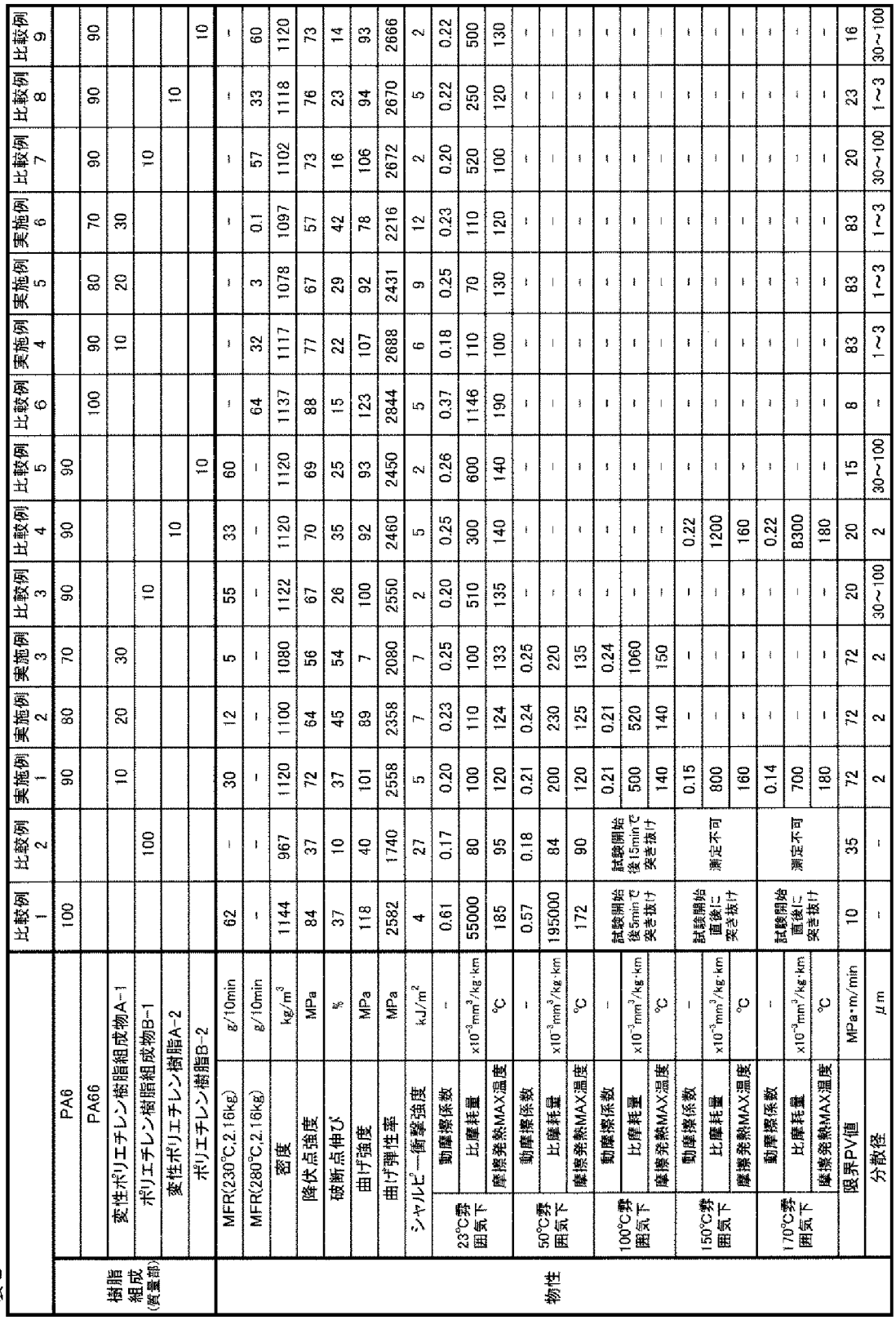


表 2

			比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例4	実施例5	実施例6	比較例7	比較例8	比較例9
樹脂組成(質量部)	PA6		100		90	80	70	90	90	90							
	PA66										100	90	80	70	90	90	90
	変性ポリエチレン樹脂組成物A-1				10	20	30					10	20	30			
	ポリエチレン樹脂組成物B-1			100				10							10		
	変性ポリエチレン樹脂A-2								10							10	
	ポリエチレン樹脂B-2									10							10
物性	MFR(230℃,2.16kg)	g/10min	62	-	30	12	5	55	33	60	-	-	-	-	-	-	-
	MFR(280℃,2.16kg)	g/10min	-	-	-	-	-	-	-	-	64	32	3	0.1	57	33	60
	密度	kg/m³	1144	967	1120	1100	1080	1122	1120	1120	1137	1117	1078	1097	1102	1118	1120
	降伏点強度	MPa	84	37	72	64	56	67	70	69	88	77	67	57	73	76	73
	破断点伸び	%	37	10	37	45	54	26	35	25	15	22	29	42	16	23	14
	曲げ強度	MPa	118	40	101	89	7	100	92	93	123	107	92	78	106	94	93
	曲げ弾性率	MPa	2582	1740	2558	2358	2080	2550	2460	2450	2844	2688	2431	2216	2672	2670	2666
	シャルピー衝撃強度	kJ/m²	4	27	5	7	7	2	5	2	5	6	9	12	2	5	2
	23℃雰囲気下	動摩擦係数	-	0.17	0.20	0.23	0.25	0.20	0.25	0.26	0.37	0.18	0.25	0.23	0.20	0.22	0.22
		比摩耗量	x10⁻³mm³/kg·km	80	100	110	100	510	300	600	1146	110	70	110	520	250	500
		摩擦発熱MAX温度	℃	95	120	124	133	135	140	140	190	100	130	120	100	120	130
	50℃雰囲気下	動摩擦係数	-	0.18	0.21	0.24	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比摩耗量	x10⁻³mm³/kg·km	84	200	230	220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		摩擦発熱MAX温度	℃	90	120	125	135	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100℃雰囲気下	動摩擦係数	-	試験開始後5minで突き抜け	0.21	0.21	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比摩耗量	x10⁻³mm³/kg·km		500	520	1060	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		摩擦発熱MAX温度	℃		140	140	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	150℃雰囲気下	動摩擦係数	-	試験開始直後に突き抜け	0.15	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-
		比摩耗量	x10⁻³mm³/kg·km		800	-	-	-	1200	-	-	-	-	-	-	-	-
		摩擦発熱MAX温度	℃		160	-	-	-	160	-	-	-	-	-	-	-	-
	170℃雰囲気下	動摩擦係数	-	試験開始直後に突き抜け	0.14	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-
		比摩耗量	x10⁻³mm³/kg·km		700	-	-	-	8300	-	-	-	-	-	-	-	-
		摩擦発熱MAX温度	℃		180	-	-	-	180	-	-	-	-	-	-	-	-
	限界PV値		MPa·m/min	10	35	72	72	72	20	20	15	8	83	83	83	20	23	16
	分散径		μm	-	-	2	2	2	30~100	2	30~100	-	1~3	1~3	1~3	30~100	1~3	30~100

[0131]

[表3]

表３

			比較例10	実施例7	実施例8	実施例9	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	実施例10	実施例11	実施例12	比較例15	比較例16	比較例17
樹脂組成（質量部）	POM		100	90	80	70	90	90	90							
	PBT									100	90	80	70	90	90	90
	変性ポリエチレン樹脂組成物A-1			10	20	30					10	20	30			
	ポリエチレン樹脂組成物B-1						10							10		
	変性ポリエチレン樹脂A-2							10							10	
	ポリエチレン樹脂B-2								10							10
物性	MFR(190℃,2.16kg)	g/10min	9	8	5	3	8	8	8	–	–	–	–	–	–	–
	MFR(235℃,2.16kg)	g/10min	–	–	–	–				23	16	11	6	18	16	18
	密度	kg/m^3	1408	1340	1280	1233	1330	1345	1345	1330	1265	1183	1223	1252	1263	1250
	降伏点強度	MPa	63	49	42	42	45	48	44	58	56	50	47	48	56	47
	破断点伸び	%	32	16	8	6	7	17	6	19	15	15	17	9	15	10
	曲げ強度	MPa	87	74	65	60	72	72	70	86	82	72	64	77	80	75
	曲げ弾性率	MPa	2517	2303	2148	1975	2301	2217	2200	2264	2342	2180	2005	2318	2340	2320
	シャルピー衝撃強度	kJ/m^2	6	3	2	2	2	2	2	3	4	5	5	3	4	3
	23℃雰囲気下 動摩擦係数	–	0.27	0.18	0.16	0.14	0.19	0.19	0.20	0.52	0.18	0.18	0.24	0.19	0.19	0.19
	23℃雰囲気下 比摩耗量	x10^{-3}mm^3/kg･km	2300	250	1000	1030	1200	1740	3500	37800	265	225	200	6420	645	7030
	23℃雰囲気下 摩擦発熱MAX温度	℃	160	100	100	90	100	110	140	200	90	90	120	130	130	140
	限界PV値	MPa･m/min	9	44	44	44	29	35	26	8	44	44	44	25	29	25
	分散径	μm	–	2～10	2～10	2～10	30～100	2～10	30～100	–	2	2	2	5～20	2	5～20

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の変性ポリエチレン樹脂組成物は、耐摩耗性、成形性などの特性のバランスに優れているので、これらが要求される用途として、例えば、鋼管、電線、自動車スライドドアレールなどの金属の被覆（積層）、耐圧ゴムホース、自動車ドア用ガスケット、クリーンルームドア用ガスケット、自動車グラスランチャンネル、自動車ウエザストリップなどの各種ゴムの被覆（積層）、ホッパー、シュートなどのライニング用、ギアー、軸受、ローラー、テープリール、各種ガイドレールやエレベーターレールガイド、各種保護ライナー材などの摺動材などに非常に有用である。

請求の範囲

[請求項1] a）海島構造を有し、光学顕微鏡での３００μｍ角視野中に長軸粒子径１００μｍ以上の島相が１個以下であり、

b）３００μｍ角視野中に長軸粒子径３０μｍ以上、１００μｍ未満の島相が３個以下であり、

c）３００μｍ角視野中に長軸粒子径１０μｍ以上、３０μｍ未満の島相が４個以上であり、

d）デカリン中１３５℃での極限粘度［η］が１．５～１５ｄＬ／ｇの範囲にあり、

e）カルボキシル基、アミノ基、水酸基及びシラノール基からなる群より選ばれる官能基を含む構造単位を０．０１～１０質量％含み、

f）海相のＩＲにおける前記官能基ピークとCH_2基ピークの強度比の比（ＩＲＳ）と島相のＩＲにおける前記官能基ピークとCH_2基ピークの強度比の比（ＩＲＩ）との比（ＩＲＳ/ＩＲＩ）が１．０を超える変性ポリエチレン樹脂組成物。

[請求項2] e)の官能基がカルボキシル基である請求項１記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

[請求項3] e)の構造単位が無水マレイン酸由来の構造単位である請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

[請求項4] f)の比（ＩＲＳ/ＩＲＩ）が１．０を超えて５以下である請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

[請求項5] f)の比（ＩＲＳ/ＩＲＩ）が１．００１以上３以下である請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

[請求項6] 下記の工程を含む方法で製造された、１３５℃のデカリン中で測定される極限粘度［η］が１．５～１５ｄＬ／ｇの範囲にあるポリエチレン樹脂組成物を変性して得られる請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物。

（Ｉ）極限粘度［η］が２０～４０ｄＬ／ｇの範囲にある超高分子

量ポリエチレンを製造する工程

（ＩＩ）極限粘度［η］が０．３～１．０ｄＬ／ｇの範囲にある低分子量ないし高分子量ポリエチレンを製造する工程

[請求項7] 請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）と、他の樹脂（Ｅ）とを含んでなる樹脂組成物。

[請求項8] ポリアミド樹脂（Ｅ１）５０～９５質量部と、請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）５～５０質量部（ポリアミド樹脂（Ｅ１）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部とする）を含んでなる請求項７に記載の樹脂組成物。

[請求項9] ポリアセタール樹脂（Ｅ２）８０～９５質量部と、請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）５～２０質量部（ポリアセタール樹脂（Ｅ２）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部とする）を含んでなる請求項７に記載の樹脂組成物。

[請求項10] ポリエステル樹脂（Ｅ３）５０～９５質量部と、請求項１に記載の変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）５～５０質量部（ポリエステル樹脂（Ｅ３）と変性ポリエチレン樹脂組成物（Ａ）の合計量を１００質量部とする）を含んでなる請求項７に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 請求項７に記載の樹脂組成物をその一部または全部に使用してなる成形体。

[請求項12] 摺動部材である、請求項１１に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L23/04(2006.01)i, *C08L23/26*(2006.01)i, *C08L59/00*(2006.01)i, *C08L67/00*(2006.01)i, *C08L77/00*(2006.01)i

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)
C08L23/04, C08L23/26, C08L59/00, C08L67/00, C08L77/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-279093 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 October 2001 (10.10.2001), claims; examples (Family: none)	1-8,11,12 9,10
Y A	JP 2001-59042 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 March 2001 (06.03.2001), claims; paragraphs [0001] to [0033]; examples (Family: none)	9,10 1-8,11,12
Y A	JP 4-351647 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 December 1992 (07.12.1992), claims; paragraphs [0001], [0040] to [0044]; examples (Family: none)	9,10 1-8,11,12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 July 2016 (01.07.16)	12 July 2016 (12.07.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 63-175069 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 July 1988 (19.07.1988), claims; industrial field of application; page 3, upper left column, 2nd line from the bottom to page 4, upper left column, line 10; examples (Family: none)	9,10 1-8,11,12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６５５１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L23/04(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L59/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

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.　C08L23/04, C08L23/26, C08L59/00, C08L67/00, C08L77/00

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	関連する請求項の番号
X Y	JP 2001-279093 A（三井化学株式会社）2001.10.10, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8、11、12 9、10
Y A	JP 2001-59042 A（三井化学株式会社）2001.03.06, 特許請求の範囲、[0001]-[0033]、実施例（ファミリーなし）	9、10 1-8、11、12
Y A	JP 4-351647 A（三井石油化学工業株式会社）1992.12.07, 特許請求の範囲、[0001][0040]-[0044]、実施例（ファミリーなし）	9、10 1-8、11、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

「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

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．０７．２０１６	１２．０７．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　４５１４
久保　道弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	関連する請求項の番号
Y A	JP 63-175069 A（三井石油化学工業株式会社）1988.07.19, 特許請求の範囲、[産業上の利用分野]、第３頁左上欄下から第２行－第４頁左上欄第10行、実施例 (ファミリーなし)	9、10 1-8、11、12