

(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2004-156020

(P2004-156020A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 101/00

C08L 23/00

F I

C08L 101/00

C08L 23/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-278705 (P2003-278705)
 (22) 出願日 平成15年7月24日 (2003.7.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-217061 (P2002-217061)
 (32) 優先日 平成14年7月25日 (2002.7.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-302309 (P2002-302309)
 (32) 優先日 平成14年10月16日 (2002.10.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100068238
 弁理士 清水 猛
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 穰
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (72) 発明者 米沢 順
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

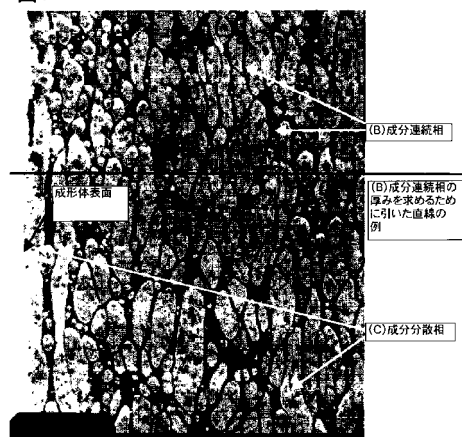
(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐熱性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体を提供する事にある。

【解決手段】 (A) 官能基を有する熱可塑性重合体 0.1重量部以上20重量部以下、(B) 末端に該官能基と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂 1重量部以上50重量部以下、および(C) オレフィン系樹脂 30重量部以上98.9重量部以下、の3成分よりなり、(B) 成分が連続相であり、連続相の平均厚みが2000nm以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物及びその成形体。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 官能基を有する熱可塑性重合体 0.1 重量部以上 20 重量部以下、(B) 末端に該官能基と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂 1 重量部以上 50 重量部以下、および (C) オレフィン系樹脂 30 重量部以上 98.9 重量部以下、の 3 成分よりなり、(B) 成分が連続相であり、連続相の平均厚みが 2000 nm 以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

(B) 末端に該官能基と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂が 6 重量部以上 40 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

(B) 成分が厚みが 1000 nm 以下である連続相部分が 40 % 以上であり、厚みが 1000 nm 以下である連続相部分の平均厚みが 600 nm 以下である連続相であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) 成分が厚みが 1000 nm 以下である連続相部分が 60 % 以上であり、厚みが 1000 nm 以下である連続相部分の平均厚みが 600 nm 以下である連続相であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

(B) 成分が厚みが 300 nm 以下である連続相部分が 30 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐熱性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体に関する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、電子顕微鏡で観察するとモルフォロジーが、(B) 成分がマトリックス(海)であり、(C) 成分が主にドメイン(島)であってリボン状の特異な形状を示す熱可塑性樹脂組成物及びその成形体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

2 種類以上の樹脂を用いて樹脂材料の機能を高機能化、多様化する方法は、雑貨、包材、家電 O A 材料、自動車材料等の産業分野で幅広く用いられている。特に、ポリアミド系樹脂は耐熱性、耐油性、ガスバリア性に優れる樹脂であり、これを他樹脂とブレンドすることが盛んに行われている。例えば、ポリプロピレン/ポリアミドアロイ、ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS) /ポリアミドアロイ等があり、自動車材料として実用化されていることが知られている (非特許文献 1 参照)。これらは、ポリアミド系樹脂と相手樹脂の特徴を生かし、また、例えばポリオレフィン系樹脂とアロイ化することにより、ポリアミド系樹脂の吸水性といった欠点を改良した材料となっている。

40

【0003】

また、ガスバリア性を要求される食品包装材には、機能性付与の方法としてアロイの手法ではなく、数種の樹脂を積層するという方法が用いられる。例えば、外層がポリエチレン、中間層が接着性ポリエチレン、内層がナイロンよりなる気体透過量が小さい三層容器が知られている (特許文献 1 参照)。また、外層に高密度ポリエチレンを用い、ポリアミド層を最内層または中間層に用いたガソリン透過防止性能に優れた多層型プラスチック燃料タンクも知られている (特許文献 2 参照)。しかし、これらは多層成形体であり、単層

50

の製造設備に比べ、設備コストが大きいといった経済性の面での欠点、あるいは成形品は多層体であるためにリサイクルできない（積層体は各層の混合物であるために、各層の工程に戻せない）といったリサイクル性の面での欠点、さらには高密度ポリエチレン相の耐熱性が低いために成形体の耐熱性が低くなるという欠点を持っている。

これらの欠点を解決するためには、多層成形体の特性を単層成形体で発現することが求められる。多層成形体のガスバリア性を単層成形体で発現するために、ガスバリア性を付与するポリアミド系樹脂をオレフィン系樹脂中に層状分散させることが知られている（特許文献3、非特許文献2参照）。しかしながら、オレフィン系樹脂が連続相であるために耐熱性が悪く、また層状分散のモルフォロジーを有する成形体では、まだガスバリア性に満足のいくものではなかった。

10

【0004】

バリアー性ポリマーがポリオレフィン相中に編目状の連続相として形成されていることを特徴とするポリマーブレンド成形体も知られている（特許文献4参照）。しかしながら、バリアー性ポリマーとポリオレフィンを相溶させる成分が含まれておらず、これより得られる成形体は耐衝撃性等の機械特性が十分に満足できるものではなかった。

また、ポリアミド樹脂と不飽和ジカルボン酸またはその無水物を含むポリオレフィンおよび/またはスチレン系共重合体とを含有する組成物も知られている。（特許文献5参照）。

しかしながら、上記組成物中には未変性のポリオレフィン、または未変性のスチレン系共重合体を含有していないため、成形時に金型に付着し、金型との離型が困難となり成形しにくいという欠点を有していた。

20

また、ポリアミド系樹脂の単層フィルムがあるが、これはガスバリア性が吸水によって変化するという欠点、水蒸気バリア性が悪いという欠点、一般的な成形加工温度である結晶融解温度以上では溶融張力が小さく、フィルム、シート、ブローといった成形が難しいという欠点を有している。

以上のように、いままで耐熱性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、成形加工性に優れる成形体はなかった。

【0005】

【非特許文献1】ポリマーアロイ活用ノート、井上隆編著（工業調査会発行）

【特許文献1】特開昭55-163134号公報

30

【特許文献2】特開昭61-104952号公報

【特許文献3】特開平05-156036号公報

【非特許文献2】高分子，40，244（1991）

【特許文献4】特開平03-100024号公報

【特許文献5】特開平07-258541号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、耐熱性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体を提供する事にある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、驚くべきことにある特定のモルフォロジーを熱可塑性樹脂組成物及びその成形体に持たせることに成功し、実現不可能であった、耐熱性、ガスバリア性、水蒸気バリア性に優れる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体を完成した。

すなわち本発明は、（A）官能基を有する熱可塑性重合体（以下、（A）成分ということがある。）0.1重量部以上20重量部以下、

（B）末端に該官能基と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂（以下、（B）成分ということがある。）1重量部以上50重量部以下、および、

50

(C) オレフィン系樹脂(以下、(C)成分ということがある。)30重量部以上98.9重量部以下、

の3成分よりなり、

(B)成分が連続相であり、連続相の平均厚みが2000nm以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物及びその成形体である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の成形体は、今まで提供することの出来なかった耐熱性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、成形加工性に高度に優れる熱可塑性樹脂組成物および成形体を提供することが出来る。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明に関して詳しく述べる。

本発明における(A)官能基を有する熱可塑性重合体の官能基としては、アミノ基(-NH₂)、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、不飽和ジカルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、メルカプト基、オキサゾリン基等(以下官能基(f)という。)があげられ、これら官能基(f)は熱可塑性重合体の高分子鎖にグラフト結合、あるいはこれら官能基(f)を含む重合性単量体を用い熱可塑性重合体の高分子鎖中に共重合、あるいは熱可塑性重合体の高分子鎖末端に結合させる方法で導入される。(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体の製造方法には何ら制限はない。官能基(f)を有するラジカル反応性の不飽和単量体としては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、桂皮酸、2-ノルボネン-5,6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水エチルマレイン酸、無水メチルイタコン酸、無水クロルマレイン酸、2-ノルボネン-5,6-ジカルボン酸無水物等の不飽和ジカルボン酸無水物単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基含有不飽和単量体をあげることができる。なかでも不飽和カルボン酸単量体、不飽和ジカルボン酸無水物単量体が好ましい。

20

【0010】

熱可塑性重合体への官能基(f)の導入方法は、上記ラジカル反応性の不飽和単量体と熱可塑性重合体を構成する他の単量体とを、一般の重合法で共重合する方法、熱可塑性重合体と上記ラジカル反応性の不飽和単量体とを、ラジカル開始剤の存在下に溶融混練する方法、イオン重合リビング末端に結合させる方法等がある。

30

官能基(f)を有する熱可塑性重合体における、熱可塑性重合体の種類に特に制約はないが、該熱可塑性重合体を構成する単量体としては、スチレンのほか、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、-メチルスチレン、-メチル-p-メチルスチレンなどの-アルキル置換スチレンなどのビニル芳香族化合物単量体、メチルメタクリレート(MMA)、シクロヘキシルメタクリレート、メチルフェニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート(EA)、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル系単量体、エチレン、炭素数3~20のオレフィン(炭素数3~20のオレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。)、ブタジエン、イソプレン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン化合物単量体、等が挙げられる。

40

【0011】

(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体としては、これら単量体を単独、あるいは

50

2種類以上を溶液、塊状、懸濁、乳化、アニオン、配位アニオン、縮合重合等の通常の重合法で重合し、該重合時に又はその後に官能基(f)を導入した熱可塑性重合体あるいは官能基(f)を有するポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリカーボネート等のポリカーボネート系樹脂等が挙げられる。

分子構造は、リニア型、分岐型、ブロック、ランダム等のような構造でも構わない。具体例としては、スチレンブタジエンブロック共重合体、スチレンブタジエンランダム共重合体、スチレンイソブレンブロック共重合体、スチレンイソブレンランダム共重合体、水素添加スチレンブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレンイソブレンブロック共重合体等の水素添加スチレン共役ジエンブロック共重合体、水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレンイソブレンランダム共重合体、等の水素添加スチレン共役ジエンランダム共重合体、エチレンプロピレン共重合体、エチレンブチレン共重合体、エチレンスチレン共重合体等の無水マレイン酸変性物、スチレンメタクリル酸共重合体、スチレン無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、等を挙げることができる。

10

【0012】

また(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体は2種類以上を併用しても構わない。好ましいものとしては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性水素添加スチレン共役ジエンブロック共重合体、エチレン-ア

20

クリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体中の官能基を有する単量体の含有割合は、好ましくは0.001重量%~10重量%、さらに好ましくは0.01重量%~5重量%であり、とりわけ好ましくは0.15重量%~3重量%である。0.001重量%未満であると(B)成分との反応が行われず、界面の接着が不十分であり、成形品外観を悪化させたり、得られる成形体の強度が低下するために好ましくなく、また、(B)成分を連続相にし、連続相の厚みを本発明の範囲内にすることが困難になるために好ましくない。10重量%を超えると、熱可塑性重合体のゲル化等の副反応制御が困難になり、熱可塑性重合体の熱可塑性が低下するため成形加工性が悪化し、また得られる組成物成形体の外観等が悪化し、好ましくなく、また、(B)成分を連続相にし、連続相の厚みを本発明の範囲

30

【0013】

本発明における(B)末端に該官能基(f)と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂としては、アミノ基(-NH₂)、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、不飽和ジカルボン酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基、メルカプト基、オキサゾリン基等を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂が挙げられる。(B)成分としては、具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、液晶高分子等がある。

また、本発明におけるガスバリア性とは、水蒸気以外のバリア性、例えば酸素のバリア性、ガソリンのバリア性をいう。酸素、ガソリンに対するバリア性に優れる代表的な(B)成分としては、ポリアミド系樹脂がある。

40

【0014】

ポリアミド系樹脂とは、アミノ酸、ラクタム、あるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド系樹脂である。構成成分の具体例を挙げると、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 γ -アミノカプロン酸、11-アミノウンデカ酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウ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-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメ

50

チルシクロヘキサン、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、ビス-p-アミノシクロヘキシルプロパン、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-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、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などのジカルボン酸がある。これらの構成成分は、単独あるいは二種以上の混合物の形で重合に供され、そうして得られるポリアミドホモポリマー、コポリマーいずれも本発明で用いることが出来る。例えば、ジアミンとジカルボン酸との重縮合で得られるポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド46、ポリアミド1212、ポリアミドMXD(メタキシリレンジアミン)6等があり、また、ラクタムの開環重合で得られるポリアミド6、ポリアミド12等が挙げられる。またポリアミド共重合物として、ポリアミド66/6、ポリアミド66/610、ポリアミド66/612、ポリアミド66/6T(Tはテレフタル酸成分)、ポリアミド66/6I(Iはイソフタル酸成分)、ポリアミド6T/6I等が挙げられる。またこれらのポリアミド樹脂のブレンド物も挙げられる。好ましいものはポリアミド6、ポリアミドMXD6である。これらのポリアミド樹脂の製造方法は、一般に公知に行われている方法で良い。ポリアミドの場合は、熔融重合方法が一般に実施されているが、バッチ式重合でもまた連続式重合でもよい。これらポリアミド系樹脂は末端にアミノ基およびまたはカルボキシル基を有し、これが官能基(f)と反応する成分である。また(B)成分の結晶性樹脂は2種以上を併用しても構わない。

10

20

【0015】

次に本発明における(C)オレフィン系樹脂について述べる。

(C)オレフィン系樹脂としては、大きく分けてポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂あるいはポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合物を使用することができる。

ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、アクリル系ビニルモノマーとエチレンとの共重合体(EEA、EMMA等)あるいは酢酸ビニルモノマーとエチレンとの共重合体(EVA)等を挙げることができる。しかしながら、これらの中でも高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)及び直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が、安価に入手できる為、特に好ましい。これらのポリエチレン系樹脂は、単独で用いても良いし、又、2種以上を組み合わせ用いても良い。

30

オレフィン系樹脂にポリエチレン系樹脂を用いる場合、密度 0.89 g/cm^3 以上 0.95 g/cm^3 以下であることが透明性の観点で望ましく、密度 0.90 g/cm^3 以上 0.94 g/cm^3 以下であることが更に望ましく、密度 0.91 g/cm^3 以上 0.94 g/cm^3 以下であることがとりわけ望ましい。単独でも2種以上を組み合わせた場合でも密度がこの範囲に入れば透明性が好ましくなる。

また、密度 $0.94\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ のポリエチレンは、剛性、耐薬品性、バリア性の観点から、好ましく、その中でも密度が高いほど剛性、耐薬品性、バリア性の観点から更に好ましい。

【0016】

40

ポリプロピレン系樹脂を用いると、本願発明において得られる熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、流動性等の成形加工性、剛性等の機械的性質、ヒンジ特性、振動特性に優れ、剛性に優れる。

ポリプロピレン系樹脂としては、ホモのポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の-オレフィンとの共重合樹脂(ブロック、ランダムを含む)等を挙げることができる。

本発明で使用する(C)オレフィン系樹脂には、上述の如くポリエチレン系樹脂及び/又はポリプロピレン系樹脂があるが、ポリプロピレン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂と比較して耐熱性が高く好ましい。中でもホモのポリプロピレン系樹脂、ブロック共重合ポリプロピレンは最も耐熱性が高くより好ましい。また、熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

50

表面に (C) オレフィン系樹脂よりなる相が存在すると、水蒸気バリア性がさらに改良され望ましい。

【0017】

本発明においては (B) 成分が連続相でなければならない。(B) 成分が連続相でなければ、目標とする耐熱性、ガスバリア性が発現されない。

「(B) 成分が連続相」の連続相とは、例えば2相の相分離を持つ場合、他の相に完全に覆われていない相のことを言う。本発明に関して言えば、(A)、(C) 成分（および他の重合体）よりなる相（熱可塑性樹脂組成物及びその成形体表面は除く）に完全に覆われていない相が、(B) 成分よりなる連続相である。(B) 成分よりなる連続相の形成は、これらの電子顕微鏡写真（例えば、TEM）等により判断することができる。

10

また、本発明においては、(B) 成分が連続相であり、連続相の平均厚みが2000nm以下でなければならない。好ましくは1000nm以下であり、さらに好ましくは600nm以下である。連続相の平均厚みが2000nmを超えると、水蒸気バリア性が悪化し、また、溶融張力が低下する等の理由で、ふくらまなったり、巻き取れなかったり、インフレーション成形が困難になる、延伸が困難になるなど成形加工性が悪化する。

【0018】

また、本発明においては (B) 成分が連続相であり、連続相の平均厚みが2000nm以下であり、厚みが1000nm以下である連続相部分が40%以上であることが好ましい。厚みが1000nm以下である連続相部分が40%未満であると水蒸気バリア性、成形加工性が悪化する。好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上であり、特に好ましくは70%以上である。また、本発明においては、厚みが1000nm以下である連続相部分の平均厚みが600nm以下であることが好ましい。厚みが1000nm以下である連続相部分の平均厚みが600nmを超えると、水蒸気バリア性、成形加工性が悪化する。さらに好ましくは500nm以下であり、とりわけ好ましくは400nm以下である。

20

また、本発明においては、(B) 成分が連続相であり、連続相の平均厚みが2000nm以下であり、厚みが300nm以下である連続相部分が30%以上であることが好ましい。厚みが300nm以下である連続相部分が30%未満であると、水蒸気バリア性、成形加工性が悪化する。さらに好ましくは40%以上であり、とりわけ好ましくは50%以上である。

30

【0019】

本発明においては、JIS K7210に準拠し、(B) 成分の結晶性樹脂の融点 + 30 以上100 以下、2.16kg 荷重で測定した、(B) 成分のメルトフローレート値 (MFRB) と (C) 成分のメルトフローレート値 (MFR C) の比 (MFRB / MFR C) が4以上であることが好ましい。4未満であると、(B) 成分を連続相にし、連続相の厚みを本発明の範囲内にすることが困難になるために好ましくない。さらに好ましくは17以上であり、とりわけ好ましくは50以上である。

また、(A) 官能基 (f) を有する熱可塑性重合体の量 (W a 重量部) と (B) 末端に官能基 (f) と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂の量 (W b 重量部) が以下の式を満たす場合に、(B) 成分を連続相にし、連続相の厚みを本発明の範囲内にすることができ、好ましい。

40

$$3 < W b / W a < 100、$$

さらに好ましい範囲は、 $3 < W b / W a < 50$ であり、とりわけ好ましい範囲は、 $3 < W b / W a < 30$ である。

【0020】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体においては、150 を超える温度における (B) 成分の結晶性樹脂成分の結晶化エンタルピー (H c 1) と (B) 成分の結晶性樹脂成分の融解エンタルピー (H m 1) が、以下の式を満たすことが望ましい (H c 1、H m 1 は DSC 法で測定できる)。

$$X = H c 1 / H m 1$$

50

通常、0.3 Xであるが、0.4 Xが好ましく、0.5 Xがより好ましい。耐熱性の観点からXの値は0.5以上にすることが望ましく、0.6以上であることがさらに望ましく、0.7以上であることがとりわけ望ましい。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体においては、(B)成分の結晶性樹脂成分の融点が150を超えることが好ましい。150以下であると耐熱性が悪化する。好ましくは200以上であり、さらに好ましくは210以上である。

【0021】

本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体0.1重量部以上20重量部以下、

(B)末端に該官能基(f)と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂1重量部以上50重量部以下、および

(C)オレフィン系樹脂30重量部以上98.9重量部以下、

の3成分((A)成分+(B)成分+(C)成分=100重量部である。)よりなり、

(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体の量が0.1重量部未満であると、成形加工性が悪化し、20重量部を超えると耐熱性、ガスバリア性を悪化させる。

(B)の結晶性樹脂の量が1重量部未満であると耐熱性、ガスバリア性が悪化し、50重量部を超えると、水蒸気バリア性が悪化する。

(C)のオレフィン系樹脂の量が30重量部未満であると水蒸気バリア性が悪化し、98.9重量部を超えると、耐熱性、ガスバリア性が悪化する。

【0022】

好ましい範囲は、(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体0.1重量部以上10重量部以下、(B)末端に官能基(f)と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂5重量部以上50重量部以下、および(C)オレフィン系樹脂40重量部以上94.9重量部以下、さらに好ましい範囲は、(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体0.1重量部以上8重量部以下、(B)末端に官能基(f)と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂6重量部以上40重量部以下、および(C)オレフィン系樹脂52重量部以上93.9重量部以下、とりわけ好ましい範囲は、(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体0.1重量部以上6重量部以下、(B)末端に官能基(f)と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂6重量部以上35重量部以下、および(C)オレフィン系樹脂59重量部以上93.9重量部以下である。

【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、(A)成分+(B)成分+(C)成分=100重量部に対して他の熱可塑性重合体が1~500重量部まで添加されていても良い。添加することが出来る熱可塑性重合体としては、スチレン系樹脂(例えばスチレン単独重合体、ハイインパクトポリスチレン、スチレンメタクリル酸共重合体、耐候性樹脂であるAES樹脂、ASA樹脂(アクリロニトリル-スチレン-アクリルゴム共重合体)等)、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、アクリル系樹脂等があげられ、各種相容化剤も使用できる。これらは本発明の目的を損なわない範囲でゴム補強されていてもよい。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、(A)成分+(B)成分+(C)成分=100重量部に対してゴム成分を1~500重量部まで添加されていても良い。

【0024】

添加することが出来るゴム成分としては、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-イソプレンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体(SEPS)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEBS)等の水素添加ブロック共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体等のエチレン-オレフィン共重合体(メタロセン触媒によるものが好ましい)などがあげられ(ポリマー構造は問わない)、反応性官能基で変性されたものも含まれる。また本発明における熱可塑性樹脂組成物及びその成形体には、それ自

10

20

30

40

50

体公知の各種配合剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、アパタイト、クレー、層状珪酸塩、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、カーボン繊維等の充填剤、カーボンプラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、金属微粒子亜鉛華、ベンガラ、群青、紺青、アゾ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料、フェノール系、サルファイト系、フォスファイト系、アミン系等の耐熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、帯電防止剤、金属石ケン、ワックス等の滑剤、などが配合されていても良い。

【0025】

特に、本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体の（Ｂ）成分の結晶性樹脂相に上記フィラー、特にクレー、層状粘度鉱物、層状珪酸塩、シリカ微粒子、アパタイト等をナノオーダーで分散させると、ガスバリア性を向上することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、（Ａ）成分＋（Ｂ）成分＋（Ｃ）成分を、更に要すればこれらに上記他の熱可塑性重合体及び／又は上記各種配合剤を添加し、押出機等の常用の装置で溶融混合して得ることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体は、射出成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形、シート成形、発泡シート成形、圧縮成形等の通常の成形法により得ることができ、他の樹脂と多層成形しても用いることができる。

本発明のシート、フィルム、発泡成形体は、圧空成形法、真空成形法、プラグアシスト成形法、熱板接触圧空成形法などの公知の方法により、二次成形することができる。

【0026】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、成形加工性、耐熱性、ガスバリア性に優れた食品包装材、食品容器及びその蓋、建材等に使用される。発泡シート等としても特に有用に用いることができる。窓枠、サッシ枠、敷居、外壁材、床材、内装材、外装材、装飾材、デッキ材、フェンス材、テラス材等の建材；パイプ、雨樋、各種構造材、家具、事務用機器、機械部品、各種装置のハウジング等、バンパー、ガソリントank等の自動車材料、道路標識等にも有用に用いられる。

さらに本発明の成形体は、その成形体、成形体を粉碎等して成形することにより容易にリサイクル使用できる。その場合本発明の成形体を再形成することが可能である。

なお、本発明の成形体に塗装、メッキ、シリカコーティング、シリカアルミナコーティング等の二次加工、表面処理をすることも可能である。

【実施例】

【0027】

以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これらにより限定されるものではない。

なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法、原材料は以下の通りである。

１．試験法

（１）（Ｂ）成分の融点、（Ｃ）成分の融解終了温度（ T_{mc} ）、（Ｂ）成分の $Hc1$ および $Hm1$ の測定

40

示差走査熱量測定装置（DSC：パーキンエルマー社製Pyris1）を用いてJISK7121に準じ、昇温速度、降温速度50K/分で測定した。

成形体をアルミパンにいれる。その後、装置に設置し、結晶成分の融解終了温度（PA6を用いた系は250）以上に一旦昇温したあと、降温、昇温を行い測定を行った。

図3に示したように、（Ｂ）成分の融点、（Ｃ）成分の融解終了温度（ T_{mc} ）、（Ｂ）成分の $Hc1$ および $Hm1$ を求めた。

【0028】

（２）ガスバリア性、水蒸気バリア性

ASTM D1434に準拠して、気体透過度試験装置（東洋精機製作所製MC3：差圧法）を用いて成形体の23の酸素透過係数を測定した。結果を表1に示した。この数

50

値が低いほどガスバリア性が良いと判定できる。

また、ASTM F 1249に準拠して、水蒸気透過度試験装置(MOCON社製PERMATRAN-WID:モコン法)を用いて成形体の40 / 90 % RHの水蒸気透過係数を測定した。この数値が低いほど水蒸気バリア性が良いと判定できる。また、JIS Z 0208に準拠して、市販ガソリンのガソリン透過性試験(カップ法:60)を行い、100時間後における透過度を測定したこの数値が低いほどガスバリア性が良いと判定できる。

(3) 耐熱性

RHEOLOGY CO., LTD DVE-V4 FTレオスペクトラーを用いて、E'の温度依存性を測定した。30 におけるE'(30)に対する(C)成分の融解終了温度(Tmc)+10 のE'(Tmc+10)の比、E'(Tmc+10)/E'(30)を求めた。この数値が低いほど耐熱性が悪いと判定できる。

【0029】

(4) 連続相の観察

成形体(試験片)の断面を切り出し各成分を染色し、電子顕微鏡写真を測定した。得られた電子顕微鏡写真から連続相であるポリアミド系樹脂成分の厚みを測定し、連続相の平均の厚みを求めた。

ポリアミド系樹脂成分を染色する場合はリタングステン酸染色法を用い、オレフィン系樹脂成分を染色する場合は、ルテニウム酸染色法を用いた。

連続相の厚みの測定:成形体の透過型電子顕微鏡写真(倍率5000倍、測定視野範囲横36 μm×縦44 μm)において、図1に例示するように、写真の短辺と平行に直線を引いた。直線と交差する連続相部分の厚みを測定した。さらに、その直線と平行に6 μm間隔で複数の直線を引いて、同様に直線と交差する連続相部分の厚みを測定した。連続相部分の厚みとして、90個以上の厚みを測定した。実施例1では厚みが300 nm以下のものは48個あり、1 μm下のものは82個、1 μmを超えるものは12個であった(計測した総数94個)。全体(94個)の平均厚みは449.8 nmであった。1 μm以下(82個)の平均厚みは308.4 nmであった。

他の実施例、比較例においても同様に測定した。

(5) 成形加工性

成形条件については、後述する実施例1に記載した。

インフレーションフィルムの成形が行えたものを、膨らまない、巻き取れないなどの理由でインフレーション成形が行えなかったものを×とした。

【0030】

2. 原材料

[(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体]

水素添加スチレンブタジエンブロック共重合体である旭化成株式会社製タフテックH1052を5000 g、無水マレイン酸60 g、パーヘキサ25B(日本油脂製ラジカル開始剤)、エチルベンゼン12 gをヘンシェルミキサーで充分混合したあと、二軸押し出し機を用いて200 、250 rpmのもと熔融混練した。得られた無水マレイン酸変性水素添加スチレンブタジエンブロック共重合体(表中H1と略記)の無水マレイン酸付加量は0.5重量%であった。

[(B)結晶性樹脂]

ポリアミド6(PA6):三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製ノバミッド1007J(JIS K7210に準拠し、250 、2.16 Kg(0.212 N)荷重で測定したメルトフローレート200 g/10分)(表中1007Jと略記)、1013C(JIS K7210に準拠し、250 、2.16 Kg荷重で測定したメルトフローレート43 g/10分)(表中1013Cと略記)を用いた。

【0031】

[(C)オレフィン系樹脂]

ポリエチレン系樹脂(PE):旭化成株式会社製サンテックF2206(JIS K7 50

210に準拠し、250、2.16Kg荷重で測定したメルトフローレート2.5g/10分、密度0.921g/cm³)(表中F2206と略記)、F2225.4(JISK7210に準拠し、250、2.16Kg荷重で測定したメルトフローレート12.1g/10分、密度0.923g/cm³)(表中F2225.4と略記)を用いた。

ポリエチレン系樹脂(PE):旭化成株式会社製サンテックF184(JISK7210に準拠し、250、2.16Kg荷重で測定したメルトフローレート0.1g/10分、密度0.954g/cm³)(表中F184と略記)、同S363(JISK7210に準拠し、250、2.16Kg荷重で測定したメルトフローレート1.7g/10分、密度0.954g/cm³)(表中S363と略記)、同J751(JISK7210に準拠し、250、2.16Kg荷重で測定したメルトフローレート3.0g/10分、密度0.952g/cm³)(表中J751と略記)、を用いた。

尚、表中において、

X: Hc1/Hm1、

Wb/Wa: (B)末端に官能基(f)と反応する成分を有する高分子鎖を含む結晶性樹脂の量(重量部)/(A)官能基(f)を有する熱可塑性重合体の量(重量部)、

MFRB/MFRC: JISK7210に準拠(樹脂の融点+30以上、2.16Kg荷重)して測定した、(B)成分のメルトフローレート値(MFRB)/(C)成分のメルトフローレート値(MFRC)、である。

【0032】

実施例1、2および比較例1、2

表1の組成の配合物を、260に設定された同方向回転二軸押出機(40mm、L/D=47)により熔融混練した後、ストランド状に押出し、ペレタイズした。次に組成物ペレットを250に設定された押出機に投入し、250に設定された円形ダイ(リップ厚1mm、直径100mm)を用いてインフレーション成形を行った。得られる円筒形のフィルムの直径を382mm、厚みを70μmになるように調整し、フィルムを得た。また、70μmのフィルムを成形後引きつづいて、巻き取り速度を調整する以外は同じ条件で、35μmのフィルムの作成を行った。得られた70μmのフィルムを用いて、ガスバリア試験(酸素透過性)、水蒸気バリア試験、耐熱性試験を行った。結果を表1に示した。

[表中、E-n(nは正の整数)は、10⁻ⁿを表わす。]

実施例3~6および比較例3、4

表2の組成の配合物を、260に設定された同方向回転二軸押出機(40mm、L/D=47)により熔融混練した後、ストランド状に押出し、ペレタイズした。次に組成物ペレットを260に設定された射出成形機に投入し、射出成形を行った。長さ10cm、幅10cm、厚み2mmの射出成形品を得た。得られた成形体を用いて、ガスバリア試験(ガソリン透過性)、水蒸気バリア試験、耐熱性試験を行った。結果を表2に示した。

【0033】

【表 1】

表 1

項目		単位	明細	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
組成	(A) 熱可塑性重合体	重量部	H11	5	15	10	10
	(B) 結晶性樹脂		1007J	35	45	50	
			1013C				30
	(C) オレフィン系樹脂		F2206	60	40		
連続相			F2225.4			40	60
	連続相の成分			(B)	(B)	(C)	(C)
	連続相の平均厚み	nm		450	1010	—	—
	厚みが1000nm以下である連続相部分の割合	%		87	48	—	—
物性	厚みが1000nm以下である連続相部分の平均厚み	nm		308	610	—	—
	厚みが300nm以下である連続相部分の割合	%		51	15	—	—
	Xの値			0.72	1	0	0
	(B) 成分の融点	℃		216	216	216	217
成形体の性能	MFRB/MFRC			80	80	16.5	3.6
	Wb/Wa			7	3	5	3
	(C) 成分の融解終了温度 (Tmc)	℃		119	119	119	119
	酸素透過係数	cm ³ ・mm/m ² ・24h・atm		3.42	3.62	102	130
	耐熱性 (E' (Tmc+10) / E' (30))			1.02E-01	3.01E-01	1.34E-02	2.68E-03
	水蒸気透過係数	g・cm/cm ² ・24h・atm		3.04E-11	6.40E-11	2.20E-11	1.90E-11
	成形加工性	フィルムの厚み	70μm	○	○	○	○
			35μm	○	×	○	○

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

組成	項目		単位 重量部	明細	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
	(A) 熱可塑性重合体	(B) 結晶性樹脂								
	(C) オレフィン系樹脂			H 1	5	5	5	5		
				1 0 0 7 J	3 5	3 5	3 5	3 5		1 0 0
				1 0 1 3 C						
				F 2 2 0 6	6 0				1 0 0	
				F 1 8 4		6 0				
				S 3 6 3			6 0			
				J 7 5 1				6 0		
				(B)	(B)	(B)	(B)	(C)	(B)	
	連続相の成分				3 7 6	1 1 1 9	6 9 6	4 2 4	—	—
	連続相の平均厚み		n m							
	厚みが1 0 0 0 n m以下である連続相部分の割合		%		9 1	6 2	8 6	9 1	—	—
	厚みが1 0 0 0 n m以下である連続相部分の平均厚み		n m		2 7 7	2 3 9	1 6 8	1 0 3	—	—
	Xの値				0. 7 2	0. 8 9	0. 5 6	0. 9 1	—	1
	(B) 成分の融点		℃		2 1 6	2 1 6	2 1 6	2 1 6	—	2 1 6
	MFRB/MFRC				8 0	2 0 0 0	1 1 8	6 7	—	—
	Wb/Wa				7	7	7	7	—	—
	(C) 成分の融解終了温度 (Tmc)		℃		1 1 9	1 4 1	1 4 0	1 3 9	1 1 9	—
	ガソリン透過度		g/m ² ・24h		0	0	0	0	7 6 1	0
	耐熱性 (E' (Tmc+10) /E' (30))				9.72E-02	1.13E-01	1.10E-01	1.02E-01	9.54E-04	6.00E-01
水蒸気透過係数		g・cm/cm ² ・24h・atm		3.02E-11	2.98E-11	2.95E-11	2.89E-11	1.10E-11	6.53E-11	

【 0 0 3 5 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物及びその成形体は、成形加工性、耐熱性、ガスバリア性に優れる食品包装材、食品容器及びその蓋、建材、自動車材料等に使用される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 実施例 1 の成形体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。リンタングステン酸染色法により黒く染色された部分が連続相である（ B ）成分である。

【 図 2 】 比較例 1 の成形体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。ルテニウム酸染色法により黒く染色された部分が連続相である（ C ）成分である。相対的に白く見える部分が層状分散している（ B ）成分である。

10

【 図 3 】 実施例 1 の成形体の D S C 測定結果である。

【 図 4 】 実施例 1、比較例 1 および比較例 2 の E' の温度依存性測定結果である。

【 図 5 】 実施例 3 で押し出し機（ L / D = 4 0 ）を用いる他は、実施例 3 と全て同様にして実施した成形体（ 2 mm 厚み成形品 ）の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面のある一点の電子顕微鏡写真）である。

【 図 6 】 図 5 と同様の電子顕微鏡写真（但し、写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面のある一点の電子顕微鏡写真）である。

【 図 7 】 実施例 4 の成形体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（但し、写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面のある一点の電子顕微鏡写真）である。電子顕微鏡写真の分散層について、短軸方向の幅（ D E ）で長軸方向の長さ（ L E ）を除した値（ L E / D E ）の平均値（ n = 6 0 ）は、およそ 8 であった。

20

【 図 8 】 図 7 と同様の電子顕微鏡写真（但し、図 7 の写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面の他の一点の電子顕微鏡写真）である。

【 図 9 】 実施例 5 の成形体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（但し、写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面のある一点の電子顕微鏡写真）である。

【 図 1 0 】 図 9 と同様の電子顕微鏡写真（但し、図 9 の写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面の他の一点の電子顕微鏡写真）である。

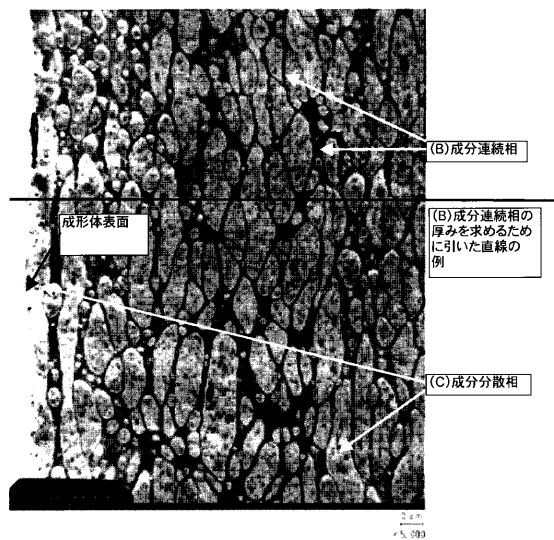
【 図 1 1 】 実施例 6 の成形体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（但し、写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面のある一点の電子顕微鏡写真）である。

【 図 1 2 】 図 1 1 と同様の電子顕微鏡写真（但し、図 1 1 の写真下の成形体（試験片）の観察方向（矢印方向）断面の他の一点の電子顕微鏡写真）である。

30

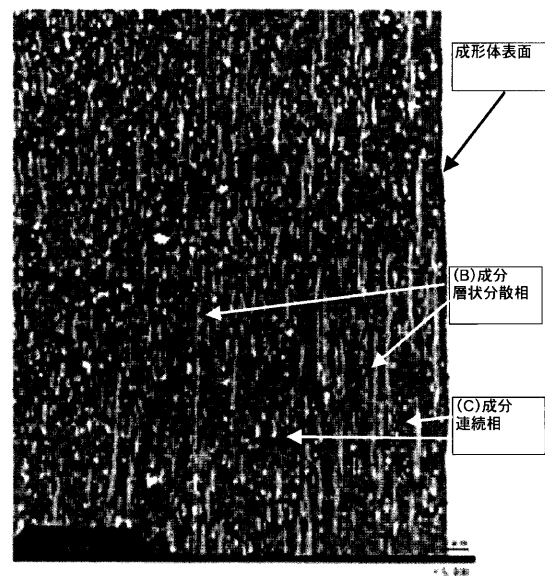
【 図 1 】

図1



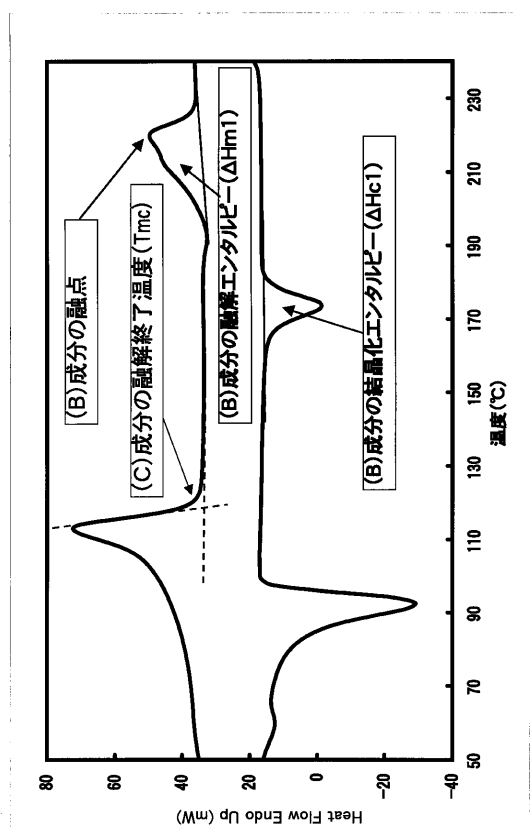
【 図 2 】

図2



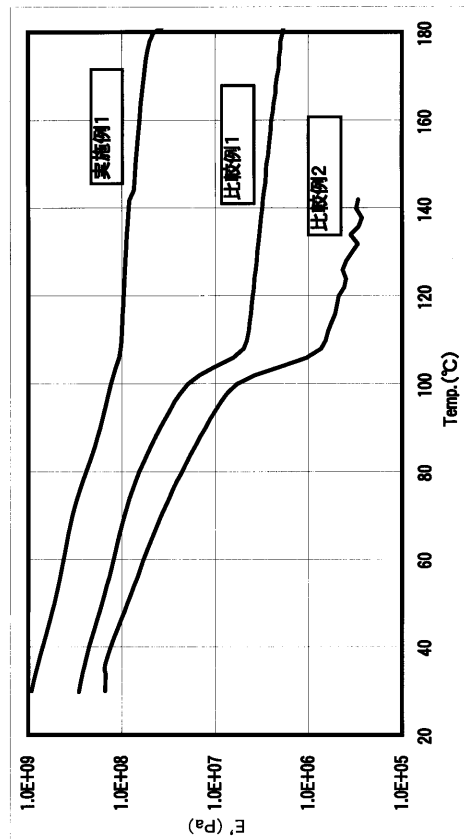
【 図 3 】

図3

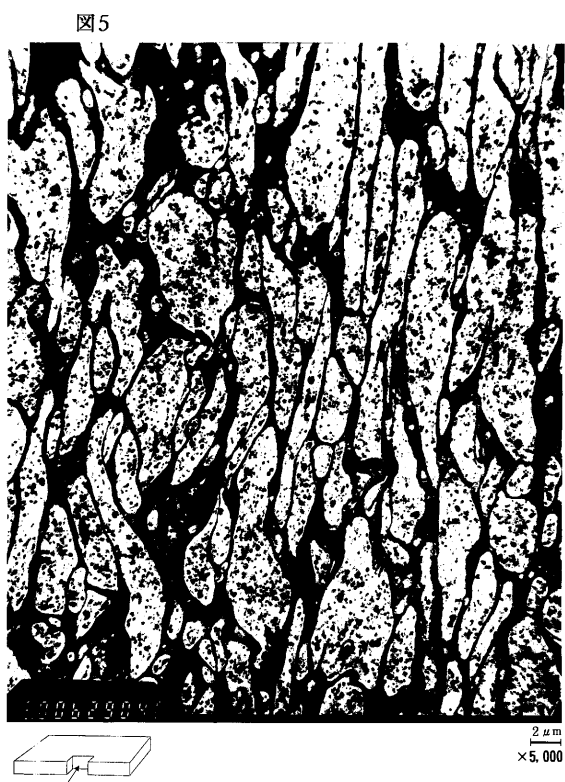


【 図 4 】

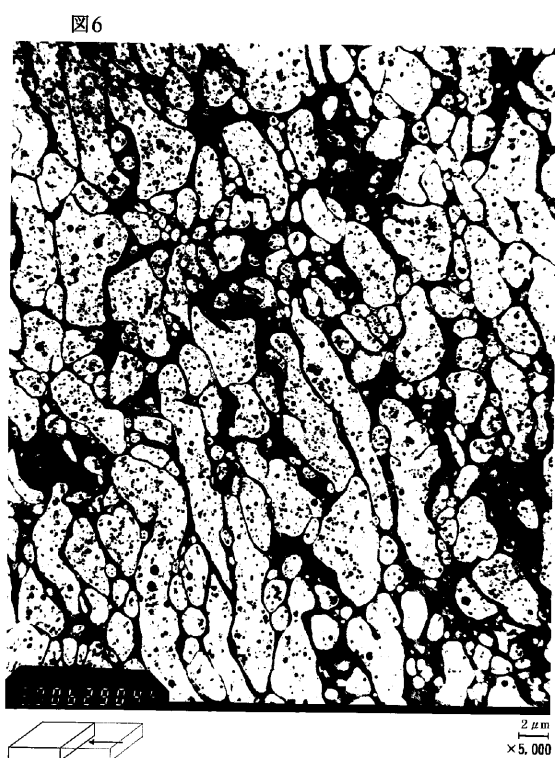
図4



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

(72)発明者 安井 武

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

(72)発明者 高谷 克彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BB03Y BB04Y BB06Y BB12Y BB14Y BB15Y BB21X BC05X BC07X BE02X
BE03X BH02X BP01X CB00X CF00W CF06X CF08X CG00X CH07X CL01W
CL02W CL03W GG01 GG02 GL00 GN00