

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6560342号
(P6560342)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 23/20	(2006.01)	CO8L 23/20
CO8L 23/04	(2006.01)	CO8L 23/04
F16L 9/12	(2006.01)	F16L 9/12

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-514083 (P2017-514083)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成28年4月13日 (2016.4.13)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/061860	(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 社内
(87) 国際公開番号	W02016/171049	(72) 発明者	松永 幸治 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社 社内
(87) 国際公開日	平成28年10月27日 (2016.10.27)	(72) 発明者	川辺 邦昭 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社社内
審査請求日	平成29年10月5日 (2017.10.5)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-87368 (P2015-87368)		
(32) 優先日	平成27年4月22日 (2015.4.22)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ-1-ブテン樹脂組成物およびそれから得られる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

J I S K 6 7 2 1 に準拠して、190、2.16Kg 荷重にて測定したメルトフローレートが0.01~50g/10minであるポリ-1-ブテン樹脂(A)と、

下記要件(i)~(iii)を満たす、メタロセン触媒を用いて得られたエチレン系重合体(B)を含み、かつ、

下記要件(I)および(II)を満たす、ポリ-1-ブテン樹脂組成物。

(i) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)が、ポリエチレン換算で3000~9000の範囲にある。

(ii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.0~3.5の範囲にある。

(iii) J I S K 7 1 1 2 に準拠して、密度勾配管法にて測定した密度dが890~980kg/m³の範囲にある。

(I) 前記ポリ-1-ブテン樹脂(A)の質量%〔W_A〕が95.000~99.999であり、前記エチレン系重合体(B)の質量%〔W_B〕が0.001~5.000(ただし、W_AとW_Bの合計を100質量%とする)である。

(II) 該ポリ-1-ブテン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度90における半結晶化時間T_{1/2}(秒)と、該エチレン系重合体(B)の密度d(kg/m³)と、該エチレン系重合体(B)の質量%〔W_B〕とが、下記式(1)で表される関係を満たす。

10

20

$$T_{1/2} > (0.27 \times W_B - 1.34) \times d - 274 \times W_B + 1389 \dots \text{式(1)}$$

【請求項2】

前記エチレン系重合体(B)が、さらに下記要件(vi)を満たす、請求項1に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

(vi) 下記式(2)で表される関係を満たす。

$$B = 0.15 \times K \dots \text{式(2)}$$

(式(2)中、Bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合の、該エチレン系重合体(B)中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の質量基準での含有割合(質量%)であり、Kは、該エチレン系重合体(B)の140における熔融粘度(mPa·s)である)。

10

【請求項3】

JIS K 6721に準拠して、190、2.16Kg荷重にて測定したメルトフローレートが0.01~50g/10minであるポリ-1-ブテン樹脂(A)と、

下記要件(i)~(iii)および(vi)を満たす、メタロセン触媒を用いて得られたエチレン系重合体(B)を含む、かつ、

下記要件(I)を満たす、ポリ-1-ブテン樹脂組成物。

(i) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)が、ポリエチレン換算で3000~9000の範囲にある。

(ii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.0~3.5の範囲にある。

20

(iii) JIS K 7112に準拠して、密度勾配管法にて測定した密度dが890~980kg/m³の範囲にある。

(vi) 下記式(2)で表される関係を満たす。

$$B = 0.15 \times K \dots \text{式(2)}$$

(式(2)中、Bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合の、該エチレン系重合体(B)中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の質量基準での含有割合(質量%)であり、Kは、該エチレン系重合体(B)の140における熔融粘度(mPa·s)である)。

(I) 前記ポリ-1-ブテン樹脂(A)の質量%〔W_A〕が95.000~99.999であり、前記エチレン系重合体(B)の質量%〔W_B〕が0.001~5.000(ただし、W_AとW_Bの合計を100質量%とする)である。

30

【請求項4】

下記要件(II)をさらに満たす、請求項3に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

(II) 該ポリ-1-ブテン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度90における半結晶化時間T_{1/2}(秒)と、該エチレン系重合体(B)の密度d(kg/m³)と、該エチレン系重合体(B)の質量%〔W_B〕とが、下記式(1)で表される関係を満たす。

$$T_{1/2} > (0.27 \times W_B - 1.34) \times d - 274 \times W_B + 1389 \dots \text{式(1)}$$

【請求項5】

前記エチレン系重合体(B)が、さらに下記要件(iv)を満たす、請求項1~4のいずれか一項に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

40

(iv) 示差走査熱量計(DSC)測定により得られる融点(Tm)が70~130の範囲にある。

【請求項6】

前記エチレン系重合体(B)が、さらに下記要件(v)を満たす、請求項1~5のいずれか一項に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

(v) エチレンの単独重合体である。

【請求項7】

前記エチレン系重合体(B)が、さらに下記要件(vii)を満たす、請求項1~6のいずれか一項に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

50

(vii) 下記式(3)で表される関係を満たす。

$$A = 230 \times K^{(-0.537)} \cdots \text{式(3)}$$

(式(3)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合の、該エチレン系重合体(B)中のポリエチレン換算の分子量が1,000以下となる成分の質量基準での含有割合(質量%)であり、Kは、該エチレン系重合体(B)の140における溶融粘度(mPa・s)である)。

【請求項8】

前記エチレン系重合体(B)が、さらに下記要件(ix)を満たす、請求項1~7のいずれか一項に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

(ix) 空气中で完全に燃焼させて得られる灰分量が45ppm以下である。

10

【請求項9】

前記要件(vii)における、質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.2~3.5の範囲にある、請求項1~8のいずれか一項に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1~9のいずれか一項に記載のポリ-1-ブテン樹脂組成物から得られる、成形体。

【請求項11】

パイプまたはパイプ継手である、請求項10に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の組成を有しかつ特定の物性を有するポリ-1-ブテン樹脂組成物および前記の樹脂組成物から形成された成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブテン樹脂は、良好な高温クリープ特性及び柔軟性を活かして、給水給湯配管に使用されている。

【0003】

しかしながら、ポリブテン樹脂は、溶融樹脂の固化速度が遅いため、結晶核剤を添加し、固化速度を速めなければ良好な成形性を確保することができない。核剤効果の高い物質としては、エチレン系(共)重合体が知られている。特に、ポリエチレンワックスは核剤効果が高く、高温での耐圧強度を確保できる非常に有用な核剤であるが、高い耐圧強度を得るためには添加量を増やす必要があり、クリープ強度低下を招くという問題がある。

30

【0004】

また、核剤としては、EBSA(エチレンビスステアリン酸アמיד)などのカルボン酸アמיד化合物が挙げられる。EBSAは核剤効果が高く、高温での耐圧強度を確保できる非常に有用な核剤であるが、半結晶化時間が過度に短くなり、パイプ高速成形時には寸法精度の低下を招くという問題がある。また、給水給湯パイプ用ポリブテン樹脂は意匠性や遮光性確保のためホワイト色、グレー色及びベージュ色等に着色されるケースが多いが、着色顔料のベースとなる酸化チタンは、EBSAと組み合わせられることで半結晶化時間を更に短くする効果をもたらす、結果として更なる寸法精度の低下を招いてしまう(たとえば、特許文献1)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-186563

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

上記の背景技術を鑑み、本発明の課題は、半結晶化時間が長く、強度と成形性のバランスに優れた成形体を好適に得ることができる、ポリ - 1 - ブテン樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、特定の組成および物性を有するポリ - 1 - ブテン樹脂組成物を用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明のポリ - 1 - ブテン樹脂組成物は、

JIS K 6721に準拠して、190、2.16Kg荷重にて測定したメルトフローレートが0.01~50g/10minであるポリ - 1 - ブテン樹脂(A)(本発明において、樹脂(A)とも称す)と、

下記要件(i)~(iii)を満たすエチレン系重合体(B)(本発明において、重合体(B)とも称す)を含み、かつ、

下記要件(I)および(II)を満たすことを特徴とする。

【0009】

(i)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)が、ポリエチレン換算で3000~9000の範囲にある。

【0010】

(ii)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.0~3.5の範囲にある。

【0011】

(iii)JIS K 7112に準拠して、密度勾配管法にて測定した密度dが890~980kg/m³の範囲にある。

【0012】

(I)前記ポリ - 1 - ブテン樹脂(A)の質量%〔W_A〕が95.000~99.999であり、前記エチレン系重合体(B)の質量%〔W_B〕が0.001~5.000(ただし、W_AとW_Bの合計を100質量%とする)である。

【0013】

(II)該ポリ - 1 - ブテン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度90における半結晶化時間T_{1/2}(秒)と、該エチレン系重合体(B)の密度d(kg/m³)と、該エチレン系重合体(B)の質量%〔W_B〕とが、下記式(1)で表される関係を満たす。

【0014】

$$T_{1/2} > (0.27 \times W_B - 1.34) \times d - 2.74 \times W_B + 1389 \dots \text{式(1)}$$

重合体(B)が、さらに下記要件(vi)を満たすことが好ましい。

【0015】

(vi)下記式(2)で表される関係を満たす。

【0016】

$$B < 0.15 \times K \dots \text{式(2)}$$

(式(2)中、Bは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合の、該エチレン系重合体(B)中のポリエチレン換算の分子量が20,000以上となる成分の質量基準での含有割合(質量%)であり、Kは、該エチレン系重合体(B)の140における熔融粘度(mPa·s)である)。

【0017】

また、本発明のポリ - 1 - ブテン樹脂組成物は、前記ポリ - 1 - ブテン樹脂(A)と、前記要件(i)~(iii)および(vi)を満たすエチレン系重合体(B)を含み、かつ、

前記要件(I)を満たし、好ましくは前記要件(I)および(II)を満たすことを特

10

20

30

40

50

徴とする。

【0018】

重合体(B)が、さらに下記要件(iv)を満たすことが好ましい。

【0019】

(iv)示差走査熱量計(DSC)測定により得られる融点(Tm)が70~130の範囲にある。

【0020】

重合体(B)が、さらに下記要件(v)を満たすことが好ましい。

【0021】

(v)エチレンの単独重合体である。

10

【0022】

重合体(B)が、さらに下記要件(vii)を満たすことが好ましい。

【0023】

(vii)下記式(3)で表される関係を満たす。

【0024】

$A = 230 \times K^{(-0.537)}$ ・・・式(3)

(式(3)中、Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した場合の、該エチレン系重合体(B)中のポリエチレン換算の分子量が1,000以下となる成分の質量基準での含有割合(質量%)であり、Kは、該エチレン系重合体(B)の140における溶融粘度(mPa・s)である)。

20

【0025】

重合体(B)が、さらに下記要件(viii)を満たすことが好ましい。

【0026】

(viii)メタロセン触媒を用いて得られた重合体である。

【0027】

重合体(B)が、さらに下記要件(ix)を満たすことが好ましい。

【0028】

(ix)空气中で完全に燃焼させて得られる灰分量が45ppm以下である。

【0029】

前記要件(ii)における、質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.2~3.5の範囲にあることが好ましい。

30

【0030】

本発明の成形体は、前記ポリ-1-ブテン樹脂組成物から得られることを特徴とする。

【0031】

前記成形体は、パイプまたはパイプ継手であることが好ましい。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、半結晶化時間が長く、強度と成形性のバランスに優れる成形体を好適に得ることができる、ポリ-1-ブテン樹脂組成物および成形体を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、エチレン系重合体(B)の密度(kg/m³)を横軸に、ポリ-1-ブテン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度90における半結晶化時間T_{1/2}(秒)を縦軸にとり、本明細書に記載の実施例および比較例をプロットし、あわせて、W_B=0.2、0.5、2.0(質量%)の場合の式(1)の右辺に相当するラインを示した図である。

【図2】図2は、エチレン系重合体(B)の密度(kg/m³)を横軸に、ポリ-1-ブテン樹脂組成物を用いて得られたプレスシートの降伏点応力(95、MPa)を縦軸にとり、本明細書に記載の実施例および比較例をプロットした図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物およびそれからなる成形体について、好適な態様も含めて詳説する。

【0035】

[ポリ-1-ブテン樹脂組成物]

本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物は、特定のポリ-1-ブテン樹脂(A)と、特定のエチレン系重合体(B)を特定量で含み、要件(I)および(II)を満たす。

【0036】

また、本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物は、特定のポリ-1-ブテン樹脂(A)と、特定のエチレン系重合体(B)を特定量で含み、要件(I)を満たし、好ましくは前記要件(I)および(II)を満たす。

【0037】

以下、各成分および各要件につき説明する。

【0038】

[ポリ-1-ブテン樹脂(A)]

樹脂(A)は、JIS K 6721に準拠して、190、2.16kg荷重にて測定したメルトフローレートが、通常0.01~50g/10minであり、好ましくは、0.03~10g/10minである。

【0039】

上記上限値を超えると、得られる樹脂組成物の機械強度が劣るおそれがあるため好ましくなく、上記下限値未満であると、得られる樹脂組成物の成形時の流動性が劣るおそれがあるため好ましくない。

【0040】

樹脂(A)のメルトフローレートは、樹脂(A)の製造時に重合系に水素を用いることによって調節が可能である。また、市販のポリ-1-ブテン樹脂の中からメルトフローレートが上記範囲内にあるものを適宜選択して用いることができる。

【0041】

樹脂(A)のDSC(示差走査熱量測定)により求められる融点(Tm)は、本発明に効果を奏する限り特に限定されないが、通常50~140、好ましくは60~140、より好ましくは60~130、さらに好ましくは70~130である。融点(Tm)が前記範囲にあると、得られる樹脂組成物の強度が優れるため、好ましい。

【0042】

樹脂(A)は、1-ブテン由来の構成単位の含有量が60~100モル%であり、エチレンおよび炭素原子数3~20の1-ブテン以外の-オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン由来の構成単位の総含有量(K)が0~40モル%である(ただし、1-ブテン由来の構成単位の含有量と上記総含有量(K)との合計を100モル%とする)。樹脂(A)では、1-ブテン由来の構成単位の含有量が80~100モル%であり、上記総含有量(K)が0~20モル%であることが好ましく、1-ブテン由来の構成単位の含有量が90~100モル%であり、上記総含有量(K)が0~10モル%であることがより好ましい。ただし、1-ブテン由来の構成単位の含有量と上記総含有量(K)との合計を100モル%とする。

【0043】

本発明では、ポリ-1-ブテン樹脂(A)として、ポリ-1-ブテン単独重合体が、得られる樹脂組成物の強度において好ましい。

【0044】

本明細書において、「エチレン」および「炭素原子数3~20の1-ブテン以外の-オレフィン」を「モノマー」とも記載する。該モノマーは、1種単独であっても、2種以上を併用してもよい。総含有量(K)は、モノマー由来の構成単位の総含有量である。ポリ-1-ブテン樹脂がモノマー由来の構成単位を含む場合、該構成単位は1種の

10

20

30

40

50

コモノマーに由来する構成単位であってもよく、2種以上のコモノマーに由来する構成単位であってもよい。

【0045】

コモノマー組成は、 ^{13}C -NMRにより測定する。

【0046】

炭素数3～20の1-ブテン以外の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-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-オクタデセンおよび1-エイコセンが挙げられる。

10

【0047】

これらの中でも、プロピレン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンおよび1-オクタデセンが好ましい。

【0048】

これらの中でも、炭素数3～10の1-ブテン以外の α -オレフィンがより好ましく、プロピレンが特に好ましい。 α -オレフィンは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0049】

20

ポリ-1-ブテン樹脂は、上記要件を満たし、本発明の効果を奏する限り、エチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィン以外の、他のモノマーに由来する構成単位を有してもよい。他のモノマーに由来する構成単位の含有量の上限値は、1-ブテン由来の構成単位の含有量と上記総含有量(K)との合計100モルに対して、例えば5モルである。

【0050】

また、ポリ-1-ブテン樹脂は、上記要件を満たし、本発明の効果を奏する限り、極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。グラフト変性の詳細については、(グラフト変性)の欄において後述する。

【0051】

(ポリ-1-ブテン樹脂(A)の製造方法)

30

樹脂(A)は、従来公知の製法、たとえばチーグラ-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-ブテンと上記のコモノマーとを共重合させることにより調製することができる。このようなポリ-1-ブテンの単独重合体およびポリ-1-ブテン系共重合体の製造例は、例えば国際公開WO02/02659に記載されている。

【0052】

また、三井化学株式会社製、ビューロン(登録商標)等の市販のポリ-1-ブテンを用いることもできる。

【0053】

[エチレン系重合体(B)]

40

重合体(B)は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体もしくはブロック共重合体であり、通常、エチレンから導かれる構成単位および炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計100モル%中、エチレンから導かれる構成単位を50モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは80モル%の量で含む。エチレン系重合体が単独重合体である場合、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れる。一方、エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体である場合、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、好ましくは炭素数3～10の α -オレフィンであり、更に好ましくは炭素数3～8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-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等を例示できる。その中でも、 α -

50

オレフィンとしては、特に好ましくは1-ブテンである。1-ブテンを共重合すると、他のオレフィンと比較し、得られるポリ-1-ブテン樹脂の半結晶化時間が適度な長さとなり、パイプ高速成形時には寸法精度に優れる。また、1-ブテンは少量の共重合で効率的に重合体(B)の融点を下げるため、同じ融点で比べると、ベタつきの成分が少なくなり、結果として、成形性と強度のバランスにも優れる。なお、上記-オレフィンは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0054】

重合体(B)は、1種単独のエチレン単独重合体またはエチレン・-オレフィン共重合体からなるものでもよいし、2種以上のエチレン単独重合体の混合物、エチレン単独重合体とエチレン・-オレフィン共重合体の混合物および2種以上のエチレン・-オレフィン共重合体の混合物など、エチレン単独重合体とエチレン・-オレフィン共重合体を2種以上混合してなるものであってもよい。

10

【0055】

重合体(B)は、要件(i)~(iii)を満たし、好ましくは、該要件に加えて要件(iv)~(viii)から選ばれる少なくとも1つ以上の要件を満たし、より好ましくは、該要件に加えて要件(iv)~(ix)から選ばれる少なくとも1つ以上の要件を満たし、さらにより好ましくは、要件(i)~(ix)の全てを満たす。

【0056】

また、本発明においては、要件(i)~(iii)および(vi)を満たし、好ましくは、該要件に加えて要件(iv)、(v)、(vii)および(viii)から選ばれる少なくとも1つ以上の要件を満たし、より好ましくは、該要件に加えて要件(iv)、(v)および(vii)~(ix)から選ばれる少なくとも1つ以上の要件を満たし、さらにより好ましくは、要件(i)~(ix)の全てを満たす重合体(B)であることも好ましい

20

各要件につき次に説明する。

【0057】

・要件(i)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)が、ポリエチレン換算で3000~9000の範囲にあり、好ましくは4000~8000、更に好ましくは5000~7000、特に好ましくは6000~7000の範囲にある。質量平均分子量(Mw)が上記範囲であると、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れる。

30

【0058】

質量平均分子量(Mw)は、GPCにより測定することができる。GPC測定は、たとえば、実施例に記載の条件で行うことができる。また、質量平均分子量(Mw)および後述の数平均分子量(Mn)は、市販の単分散標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し、実施例に記載の換算法など汎用の校正法に基づいて、PE(ポリエチレン)換算で求めることができる。なお、汎用の校正法の計算には、Mark-Houwink粘度式の係数を用いることができる。PS、PEのMark-Houwink係数はそれぞれ、文献(J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1803 (1970)、Makromol. Chem., 177, 213 (1976))に記載の値を用いることができる。

40

【0059】

・要件(ii)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.0~3.5の範囲にある。下限値は、好ましくは1.2、より好ましくは2.0、特に好ましくは2.7であり、上限値は好ましくは3.3、より好ましくは2.9である。Mw/Mnが上記範囲であると、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れる。

【0060】

・要件(iii)

50

J I S K 7 1 1 2 に準拠して、密度勾配管法にて測定した密度 d が $890 \sim 980$ (kg/m^3) の範囲にある。好ましくは、 $900 \sim 980$ (kg/m^3)、更に好ましくは $910 \sim 980$ (kg/m^3)、特に好ましくは $940 \sim 980$ (kg/m^3) である。上記範囲であると、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れる。

【0061】

・要件 (iv)

示差走査熱量計 (DSC) で測定により得られた融点 (T_m) が、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、 $70 \sim 130$ () の範囲にあることが好ましい。より好ましくは $90 \sim 130$ ()、更により好ましくは $100 \sim 130$ ()、特に好ましくは $115 \sim 128$ () の範囲にある。融点 (T_m) が上記範囲であると、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れる。

10

【0062】

・要件 (v)

重合体 (B) は、エチレンの単独重合体であることが、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れるので好ましい。

【0063】

・要件 (vi)

下記式 (2) で表される関係を満たす。

【0064】

$$B = 0.15 \times K \cdot \dots \text{式 (2)}$$

20

(式 (2) 中、B は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した場合の、重合体 (B) 中のポリエチレン換算の分子量が $20,000$ 以上となる成分の含有質量基準での割合 (質量%) であり、K は、重合体 (B) の 140 における溶融粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) である)。K はブルックフィールド (B型) 粘度計で測定した値を用いている。

【0065】

上記 (2) 式の条件を満たすことは、極端な高分子量成分が少ないことを示す。そのため、得られる樹脂組成物における混和性の悪化が抑制されるため、好ましい。

【0066】

B 値が上記範囲の重合体 (B) は、好適には、メタロセン触媒を用いて調製できる。メタロセン触媒の中でも、配位子が非架橋であるメタロセン触媒が好ましい。このようなメタロセン触媒としては、後述するメタロセン化合物を例示できる。

30

【0067】

さらに、上記 B 値は重合温度によっても制御できる。例えば、後述するメタロセン触媒により重合体 (B) を製造する場合には、重合温度は通常 $100 \sim 200$ の範囲であるが、上述した B 値を有する重合体 (B) を製造する観点からは、重合温度は、好ましくは、 $100 \sim 180$ の範囲、より好ましくは、 $100 \sim 170$ の範囲である。

【0068】

・要件 (vii)

下記式 (3) で表される関係を満たす。

40

【0069】

$$A = 230 \times K^{(-0.537)} \cdot \dots \text{式 (3)}$$

(式 (3) 中、A は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した場合の、重合体 (B) 中のポリエチレン換算の分子量が $1,000$ 以下となる成分の質量基準での含有割合 (質量%) であり、K は、重合体 (B) の 140 における溶融粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) である)。K はブルックフィールド (B型) 粘度計で測定した値を用いている。

【0070】

式 (3) を満たすことは、分子量 $1,000$ 以下の成分の割合を、溶融粘度との関係で一定以下とすることを示し、得られる樹脂組成物における強度と成形性において望ましい

50

【0071】

A値が上記範囲の重合体(B)は、好適には、メタロセン触媒を用いて調製できる。メタロセン触媒の中でも、配位子が非架橋であるメタロセン触媒が好ましい。このようなメタロセン触媒としては、後述するメタロセン化合物を例示できる。

【0072】

さらに、上記A値は重合温度によっても制御できる。例えば、後述するメタロセン触媒により重合体(B)を製造する場合には、重合温度は通常100~200の範囲であるが、上述したA値を有する重合体(B)を製造する観点からは、重合温度は、好ましくは、100~180の範囲、より好ましくは、100~170の範囲である。

10

【0073】

・要件(viii)

重合体(B)は、メタロセン触媒を用いて重合された重合体であることが好ましい。

【0074】

・要件(ix)

空気中で完全に燃焼させて得られる灰分量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは45ppm以下である。灰分量が、上記範囲にあると、得られる樹脂組成物の強度と成形性のバランスに優れるため、好ましい。本発明の効果を考慮すると、重合体(B)中に灰分が残存しないことが好ましく、灰分量の最も好ましい下限値は、0ppmである。しかし、本発明においては、製造技術およびコストを考慮すると、本発明の効果を奏する限り灰分が残存していても構わず、灰分量の下限値は、通常5ppm、好ましくは10ppm、より好ましくは20ppmである。

20

【0075】

(エチレン系重合体(B)の製造方法)

本発明に係る重合体(B)は、エチレンまたはエチレンおよび α -オレフィンを直接重合して得られるものであってもよく、高分子量のエチレン系重合体を熱分解して得られるものであってもよい。また重合体(B)は、溶媒に対する溶解度の差で分別する溶媒分別、または蒸留などの方法で精製されていてもよい。また1種単独のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなるものでもよいし、2種以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体を混合してなるものであってもよい。

30

【0076】

エチレンまたはエチレンおよび α -オレフィンを直接重合して本発明に係る重合体(B)を得る場合、種々公知の製造方法、例えば、エチレンまたはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとを、チーグラール/ナッタ触媒またはメタロセン系触媒により重合する製造方法等により、重合体(B)を製造し得る。

【0077】

本発明において、重合体(B)の重合は、重合されるモノマーおよび重合された重合体(B)がヘキサン等の不活性化炭化水素媒体中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合法、溶媒を用いないで重合する気相重合法、または重合されるモノマーおよび重合された重合体(B)が不活性化炭化水素媒体と共存または単独で溶解した状態で重合する溶液重合法等が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合は、反応条件の異なる二段以上に分けて行うこともできる。

40

【0078】

前記懸濁重合法および溶液重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。不活性化炭化水素媒体は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、重合に供

50

給されうる液化した - オレフィン自身を溶媒として用いる、いわゆるバルク重合法を用いることもできる。

【0079】

上記触媒としては、メタロセン系触媒が好ましい。メタロセン系触媒としては、たとえば、

(a) 周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物、並びに

(b) (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2) メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(以下、「イオン化イオン性化合物」と略称する場合がある)および

(b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなる触媒が好適に用いられる(特開平08-239414号公報、国際公開WO2007/114102号パンフレット参照)。

10

【0080】

周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物(a)としては、特開平08-239414号公報および国際公開WO2007/114102号パンフレットに記載されたメタロセン化合物を挙げることができる。

【0081】

有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)としては、従来公知のアルミノキサンをそのまま使用することができる。例えば、特開平08-239414号公報および国際公開WO2007/114102号パンフレットに記載された有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)としては、市販品のために入手が容易なメチルアルミノキサン、およびトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製したMMAOが好ましい。

20

【0082】

イオン化イオン性化合物(b-2)としては、例えば、特開平08-239414号公報および国際公開WO2007/114102号パンフレットに記載されたイオン化イオン性化合物を挙げることができる。イオン化イオン性化合物(b-2)としては、市販品として入手が容易であり、かつ重合活性向上への寄与が大きいことから、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。

30

【0083】

有機アルミニウム化合物(b-3)としては、例えば、国際公開WO2007/114102号パンフレットに記載された有機アルミニウム化合物を挙げることができる。有機アルミニウム化合物(b-3)としては、市販品のために入手が容易なトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。このうち、取り扱いが容易なトリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

【0084】

(b-1)~(b-3)の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(b)としては、重合活性が大きく向上することから、トリイソブチルアルミニウムとトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートとの組合せ、およびトリイソブチルアルミニウムとN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートとの組合せが特に好ましい。

40

【0085】

上記オレフィン重合用のメタロセン系触媒を用いてモノマーの重合を行うに際して、各成分の含有量を以下のとおりに設定することができる。

【0086】

(1) メタロセン化合物(a)は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-9} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ~ 10^{-2} モルとなるような量で用いることができる。

【0087】

(2) オレフィン重合用触媒の成分としてメタロセン化合物(a)と有機アルミニウム

50

オキシ化合物 (b - 1) とを含む触媒を用いる場合には、化合物 (b - 1) は、化合物 (b - 1) 中のアルミニウム原子 (Al) とメタロセン化合物 (a) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [Al / M] が、通常 0.01 ~ 5000、好ましくは 0.05 ~ 2000 となるような量で用いることができる。

【0088】

(3) オレフィン重合用触媒の成分としてメタロセン化合物 (a) とイオン性化合物 (b - 2) とを含む触媒を用いる場合には、化合物 (b - 2) は、化合物 (b - 2) とメタロセン化合物 (a) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [(b - 2) / M] が、通常 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 となるような量で用いることができる。

【0089】

(4) オレフィン重合用触媒の成分としてメタロセン化合物 (a) と有機アルミニウム化合物 (b - 3) とを含む触媒を用いる場合には、化合物 (b - 3) と、メタロセン化合物 (a) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [(b - 3) / M] が通常 0.01 ~ 50000、好ましくは 0.05 ~ 100000 となるような量で用いられる。

【0090】

また、重合温度は通常 10 ~ 200 の範囲であるが、上述した好適範囲のエチレン系重合体を製造する観点からは、重合温度は、好ましくは 60 ~ 180 の範囲、より好ましくは 75 ~ 170 の範囲、さらにより好ましくは 100 ~ 170 の範囲である。重合圧力は、通常、常圧 ~ 7.8 MPa - G (G はゲージ圧) 以下、好ましくは常圧 ~ 4.9 MPa - G (G はゲージ圧) 以下とすることができる。

【0091】

重合に際して、エチレンおよび必要に応じて α -オレフィン、前記した特定組成の重合体 (B) が得られるような量の割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。

【0092】

このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理すると重合体 (B) が得られる。

【0093】

また、本発明においては、前記方法で得られた重合体を、融点以上の温度で真空下に脱気する方法、例えばトルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等溶媒にいったん溶解させた後にメタノールやアセトン等極性溶媒を投入して濾過し低分子量部を除く方法、あるいは溶媒に全量溶解させた後特定の温度で析出させて高分子量部または低分子量部を取り除く方法等によって、さらに精製してもよい。

【0094】

重合体 (B) の質量平均分子量 (Mw) は、重合時の重合温度を上げるか、水素濃度を上げると小さくなる傾向となり、上記範囲内に制御できる。または共触媒として用いる有機アルミニウムオキシ化合物および / またはイオン化イオン性化合物の使用量により調節することができる。さらに、重合後の精製により調節することもできる。

【0095】

炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンから誘導される単位の含有量は、重合時に炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンの配合量を調整するほか、触媒種や重合温度などにより制御できる。

【0096】

重合体 (B) の比 (Mw / Mn) は、触媒種や重合温度などにより制御できる。一般に、エチレン系重合体の重合にはチーグラール・ナッタ触媒やメタロセン触媒が用いられるが、好適範囲の Mw / Mn にするためには、メタロセン触媒を用いるのが好ましい。更に、Mw / Mn を小さくする方法としては、前記方法で得られた重合体を、融点以上の温度で真空下に脱気する方法、例えばトルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等溶媒にいったん溶解させた後にメタノールやアセトン等極性溶媒を投入して濾過し低分子量部を除く方法、あるいは溶媒に全量溶解させた後、特定の温度で析出させて高分子量または低分子量

10

20

30

40

50

部を取り除く方法等によって、さらに精製してもよい。

【0097】

重合体(B)の密度および融点は以下のようにすれば上記範囲に制御できる。すなわち、炭素数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位の含有量を多くすることで、密度および融点の下がる傾向が得られる。触媒種や重合温度などによって制御することもできる。さらに、重合後の精製により調節することもできる。

【0098】

重合体(B)のDSC測定における吸熱ピーク数は触媒種や重合温度などにより制御できる。また、2種以上のエチレン \cdot α -オレフィン共重合体を混合して得ることもできる。

10

【0099】

重合体(B)には、本発明の目的を損なわない範囲で、本発明の重合体(B)と異なる、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、銅害防止剤、充填剤等の、ポリオレフィンの分野において公知の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。配合量も公知の範囲で適宜設定できる。

【0100】

(ポリ-1-ブテン樹脂組成物)

・要件(I)

本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物は、樹脂(A)の質量% $[W_A]$ が95.000~99.999であり、重合体(B)の質量% $[W_B]$ が0.001~5.000であり、好ましくは W_A が97.000~99.995質量%、 W_B が0.005~3.000質量%であり、より好ましくは W_A が98.00~99.99質量%、 W_B が0.01~2.00質量%であり、さらにより好ましくは W_A が98.0~99.9質量%、 W_B が0.1~2.0質量%である(ただし、 W_A と W_B の合計を100質量%とする)。

20

【0101】

W_A と W_B が上記範囲にあることで、強度と成形性のバランスに優れる。

【0102】

・要件(II)

本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物は、該ポリ-1-ブテン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度90℃における半結晶化時間 $T_{1/2}$ (単位:秒)と、重合体(B)の密度 d (kg/m^3)と、重合体(B)の質量% $[W_B]$ とが、下記式(1)で表される関係を満たす。

30

【0103】

$T_{1/2} > (0.27 \times W_B - 1.34) \times d - 274 \times W_B + 1389 \dots$ 式(1)

等温結晶化測定により求められる半結晶化時間($T_{1/2}$)は等温結晶化過程でのDSC熱量曲線とベースラインとの間の面積を全熱量とした場合、50%熱量に到達した時間である〔新高分子実験講座8高分子の物性(共立出版株式会社)参照〕。

【0104】

本発明において、等温結晶化温度90℃における半結晶化時間($T_{1/2}$)の測定は、次のようにして求められる。半結晶化時間 $T_{1/2}$ (単位:秒)は、試料5mg程度を専用アルミパンに詰め、示差走査熱量計を用いて、室温から320℃/minにて200℃まで昇温する。同温度にて10分間保持した後、同温度から320℃/minにて90℃まで降温させる。90℃にて等温結晶化させた時の結晶化熱量が、全熱量の1/2に達する時間を半結晶化時間とする。

40

【0105】

図1は、重合体(B)の密度(kg/m^3)を横軸に、ポリ-1-ブテン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)測定で求めた等温結晶化温度90℃における半結晶化時間 $T_{1/2}$ (秒)を縦軸にとり、本明細書に記載の実施例および比較例をプロットした図である。あわせて、図1には、 $W_B = 0.2, 0.5, 2.0$ (質量%)の場合の前記式(1)の

50

右辺に相当するラインを示す。図1より、重合体(B)の密度 d が低いほど、また、重合体(B)の質量%〔 W_B 〕の値が小さいほど、半結晶化時間 $T_{1/2}$ の値が大きい傾向であり、密度 d と半結晶化時間 $T_{1/2}$ との関係において直線を引くことができることがわかる。また、〔 W_B 〕の値が小さいほどその傾きが大きいことがわかる。さらに、従来のエチレン系重合体を用いた樹脂組成物(比較例)よりも、本発明の樹脂組成物のほうが半結晶化時間 $T_{1/2}$ の値が大きいことがわかる。

【0106】

このようにして実施例、比較例の結果を元に数値解析を実施することにより実施例・比較例データを画する直線をフィッティングし、上記の式(1)を得た。

【0107】

したがって、式(1)を満たすポリ-1-ブテン樹脂組成物は、半結晶化時間 $T_{1/2}$ の値が従来のポリ-1-ブテン樹脂組成物よりも大きいものであることが理解できる。

【0108】

本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物の半結晶化時間 $T_{1/2}$ が長くなる理由について、本発明者らは次のように考えている。

【0109】

本発明で用いられるエチレン系重合体(B)は、前述のとおり、好ましくは、メタロセン触媒を用いて得られるエチレン系重合体であるが、従来のチーグラ-ナッタ触媒を用いたメタロセンワックスと比較すると触媒残さが少ない。ポリブテン樹脂とエチレン系重合体の組成物の溶融結晶化において、エチレン系重合体は、溶融ポリブテン樹脂中で先に結晶化することにより、結晶核剤として作用すると考えられているが、本発明のエチレン系重合体(B)は触媒残さが少ないため、溶融ポリブテン中における結晶化速度が遅くなり、ポリ-1-ブテン樹脂組成物の結晶化が遅くなる傾向があると推察される。あるいは、エチレン系重合体(B)の分子量分布が狭いため、低分子量成分が少ないことも、ポリ-1-ブテン樹脂組成物中において結晶核剤としての作用が小さい可能性もあると推察される。

【0110】

次に、本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物が、物性と成形性のバランスが良い理由(結晶化が遅いことと物性が優れることとの関係)については次のように考えられる。本発明の樹脂組成物は前述のとおり結晶核の生成速度が遅く、結晶化が遅いと推察しているが、本発明で用いられるエチレン系重合体(B)を用いた場合均一な結晶核が形成されるため、ポリ-1-ブテン樹脂も均質な結晶を形成することができ、そのため、得られる成形体の強度が高いものと推測される。

【0111】

ワックスのような低分子量成分を多量に添加した場合、非晶部におけるスリップ効果が顕著となって分子鎖のすりぬけが起こりやすくなり、クリープ破壊が起きやすくなる。そのため、特にパイプのようなクリープ特性を重視する分野において添加量を抑えられることはより好ましいことである。

【0112】

〔その他の成分〕

本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物には、その用途に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の重合体およびポリオレフィンの分野において公知の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。以下、本発明のポリ-1-ブテン樹脂(A)およびエチレン系重合体(B)とは異なる他の重合体を「他の重合体(D)」ともいい、樹脂用添加剤を「添加剤(C)」ともいう。

【0113】

なお、本発明の樹脂組成物は、その一部または全部が極性モノマーによりグラフト変性されたものであってもよい。グラフト変性の詳細については、(グラフト変性)の欄で後述する。

【0114】

(他の重合体(D))

他の重合体(D)としては、樹脂(A)および重合体(B)とは異なる熱可塑性樹脂を広く用いることができる。他の重合体(D)を含む場合、他の重合体(D)の全含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲で、樹脂(A)および重合体(B)の総質量100質量%に対して、通常0.1~30質量%である。上限値は好ましくは20質量%、より好ましくは10質量%である。

【0115】

熱可塑性樹脂としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0116】

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等のポリエチレン、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等のポリプロピレン、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・
-オレフィン共重合体、プロピレン・
-オレフィン共重合体、1-ブテン・
-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、これらの水素添加物)、

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等の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・
-オレフィン・ジエン共重合体、プロピレン・
-オレフィン・ジエン共重合体、1-ブテン・
-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；等が例示される。

【0117】

熱可塑性樹脂の中でも、好ましくは、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・
-オレフィン共重合体、プロピレン・
-オレフィン共重合体、1-ブテン・
-オレフィン共重合体、スチレン系エラストマー、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、フッ素系樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂であり、より好ましくは、耐熱性向上、低温耐性向上、柔軟性の点で、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、エチレン・
-オレフィン共重合体、プロピレン・
-オレフィン共重合体、1-ブテン・
-オレフィン共重合体、酢酸ビニル共重合体、スチレン系エラストマー、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂および石油樹脂である。

【0118】

他の重合体(D)の一部または全部は、極性モノマーによりグラフト変性されたものであってもよい。グラフト変性の詳細については、(グラフト変性)の欄で後述する。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 9 】

他の重合体 (D) は 1 種単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 2 0 】

(添加剤 (C))

添加剤 (C) としては、樹脂 (A) および重合体 (B) とは異なり、ポリオレフィンの分野において公知の添加剤が挙げられ、例えば、核剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、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、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、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、加工助剤が挙げられる。

10

【 0 1 2 1 】

添加剤 (C) は 1 種単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 2 2 】

添加剤 (C) の含有量は、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 (A) および重合体 (B) の総質量 1 0 0 質量% に対して、配合される添加剤それぞれについて、好ましくは 0 . 0 5 ~ 7 0 質量% 程度である。上限は、より好ましくは 3 0 質量% である。

【 0 1 2 3 】

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。

20

【 0 1 2 4 】

核剤の配合量は、特に限定されないが、樹脂 (A) および重合体 (B) の総含有量 1 0 0 質量% に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 1 質量% 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。

【 0 1 2 5 】

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が挙げられる。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。

30

【 0 1 2 6 】

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 (A) および重合体 (B) の総質量 1 0 0 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

40

【 0 1 2 7 】

充填剤としては、例えば、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、天然繊維 (木粉、木質繊維、竹、綿花、セルロース、ナノセルロース系繊維等)、又は、農産物繊維 (麦わら、麻、亜麻、ケナフ、カポック、ジュート、ラミー、サイザル麻、ヘネッケン、トウモロコシ繊維若しくはコイア、若しくは木の実の殻若しくはもみ殻等) が挙げられる。有機充填

50

剤の例としては、リグニン、スターチ、及びその含有製品等が挙げられる。これら充填剤の添加量は特に限定されないが、樹脂(A)および重合体(B)の総質量100質量%に対して、合計で、通常70質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

【0128】

滑剤としては、例えば、ワックス(カルナバロウワックス等)、高級脂肪酸(ステアリン酸等)、高級アルコール(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)が挙げられる。

【0129】

可塑剤としては、例えば、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)、石油樹脂が挙げられる。

【0130】

離型剤としては、例えば、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、流動パラフィンが挙げられる。

【0131】

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-ビス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る。

【0132】

難燃剤としては、例えば、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。

【0133】

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

【0134】

抗菌剤としては、例えば、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、有機ヨウ素が挙げられる。

【0135】

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、例えば、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が挙げられる。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が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えば、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が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0136】

帯電防止剤としては、例えば、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、例えば、ステアリン酸やオレイン酸のエステルが挙げられ、高分子型帯電防止剤としては、例えば、ポリエーテルエステルアミドが挙げられる。

【0137】

架橋剤としては、例えば、有機ペルオキシドが用いられる。

【0138】

有機ペルオキシドとしては、例えば、ジクミル有機ペルオキシド、ジ-tert-ブチル有機ペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイル有機ペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイル有機ペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチル有機ペルオキシド、ラウロイル有機ペルオキシド、tert-ブチルクミル有機ペルオキシドが挙げられる。

10

【0139】

これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートがより好適に用いられ、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンがさらに好適に用いられる。

20

【0140】

有機ペルオキシドは、樹脂(A)および重合体(B)の総含有量100質量%に対して、好ましくは0.05~10質量%の割合で用いられる。

【0141】

有機ペルオキシドによる架橋処理に際し、架橋助剤として、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

30

【0142】

上記化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが好適に用いられる。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、重合体との相溶性が良好であり、かつ、有機ペルオキシドを可溶化する作用を有し、有機ペルオキシドの分散剤として働く。このため、均質な架橋効果が得られ、流動性と物性とのバランスのとれた動的熱処理物が得られる。

40

【0143】

上記架橋助剤は、樹脂(A)および重合体(B)の総含有量100質量%に対して、好ましくは0.05~10質量%の割合で用いられる。

【0144】

軟化剤としては、例えば、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石

50

油アスファルト、ワセリン等の鉱物油系軟化剤、コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤、ヒマシ油、ナタネ油、大豆油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤、トール油、密ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸パリウム、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸又はその金属塩、ナフテン酸又はその金属石鹼、パイン油、ロジン又はその誘導体、テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤、ジイソドデシルカーボネート等の炭酸エステル系可塑剤、その他マイクロクリスタリンワックス、サブ（ファクチス）、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。これらのうちで、石油系軟化剤および炭化水素系合成潤滑油が好ましい。

10

【0145】

軟化剤の量は、特に限定されないが、樹脂（A）および重合体（B）の総含有量100質量%に対して、1～200質量%の量であることが好ましい。軟化剤は、樹脂組成物を調製する際に加工を容易にするとともにカーボンブラック等の分散を助ける。

【0146】

（グラフト変性）

グラフト変性に用いられる極性モノマーとしては、例えば、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、不飽和カルボン酸またはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニル、カルボジイミド化合物が挙げられる。特に、不飽和カルボン酸またはその誘導体が好ましい。不飽和カルボン酸また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が挙げられる。不飽和基としては、例えば、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基が挙げられる。

20

【0147】

極性モノマーとしては、具体的には、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-ビスクロ〔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、および不飽和カルボン酸の誘導体として、例えば、酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステルが挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、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が挙げられる。

30

【0148】

これらの不飽和カルボン酸および/またはその誘導体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、マレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が特に好ましく用いられる。

【0149】

変性は、被変性体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。被変性体に、極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、被変性体100質量部に対して、通常1～100質量部、好ましくは5～80質量部の量で使用される。このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下にて行なわれる。

40

【0150】

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物およびアゾ化合物などを用いることができる。ラジカル開始剤は、被変性体および極性モノマーと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。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。

【0151】

被変性体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。

50

【0152】

被変性体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、例えば被変性体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、通常70～200、好ましくは80～190の温度で、通常0.5～15時間、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。

【0153】

押出機などを用いて、被変性体と極性モノマーとを反応させて、変性体を含む樹脂組成物を製造することもできる。この反応は、通常は被変性体の融点以上で行う。具体的には、熱可塑性樹脂を変性する場合には、例えば通常120～300、好ましくは120～250の温度で、通常0.5～10分間行われることが望ましい。樹脂(A)を変性する場合には、例えば、通常160～300、好ましくは180～250の温度で、通常0.5～10分間行われることが望ましい。

10

【0154】

このようにして得られる変性体の変性量(極性モノマーのグラフト量)は、変性体を100質量%とした場合に、通常0.1～50質量%、好ましくは0.2～30質量%、さらに好ましくは0.2～10質量%である。

【0155】

本発明では、予め樹脂(A)の変性体および/または重合体(B)の変性体を製造して、樹脂(A)の変性体および/または重合体(B)と、必要に応じて樹脂(A)の未変性体および/または重合体(B)の未変性体と、必要に応じて添加剤(C)と、必要に応じて他の重合体(D)および/または他の重合体(D)とを所定量で混練して、本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物を得ることもできる。

20

【0156】

また、本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物に極性モノマーを含有させ、変性を行うこともできる。極性モノマーの含有量は、特に限定されないが、該樹脂組成物100質量%に対して、0.001～50質量%が好ましく、より好ましくは0.001～10質量%、さらに好ましくは0.001～5質量%であり、最も好ましくは0.01～3質量%である。極性モノマーの含有量は、目的に応じて、例えば、グラフト条件を適宜に選択することにより、容易に設計できる。

【0157】

変性体を用いると、他の樹脂との接着性、相溶性に優れ、また得られた成形体表面の濡れ性が改良される場合がある。また、変性体を用いることにより、他の材料との相溶性または接着性を付加することができる場合もある。

30

【0158】

(樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、本発明のポリ-1-ブテン樹脂(A)およびエチレン系重合体(B)と、必要に応じて他の任意成分とを上述の添加割合で混合したのち、溶融混練して得られる。

【0159】

溶融混練の方法は、特に制限されず、一般的に市販されている押出機等の溶融混練装置を用いて行うことが可能である。例えば、溶融混練装置にて混練を行う部分のシリンダ温度は、通常120～250、好ましくは120～230である。混練時間は、通常0.1～30分間、特に好ましくは0.5～5分間である。

40

【0160】

[成形体]

本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物から得られる各種成形体は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができる。成形体は、例えば、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、パウダースラッシュ成形、カレンダー成形、発泡成形等の公知の熱成形方法により得られる。成形体は、本発明のポリ-1-ブテン樹脂組成物を用いてなる。

50

【0161】

成形体の厚さは特に制限はなく、用途により適宜決めることができるが、通常0.1～20mm、好ましくは0.15～10mmの範囲にある（ただし、延伸フィルムを除く）。この範囲であると剛性と均一加工性のバランスがよい。

【0162】

押出成形体としては、その形状および製品の種類は特に限定されない。例えば、シート、延伸または未延伸フィルム、パイプ、ホース、電線被覆、チューブが挙げられ、特にシート（表皮材）、フィルム、チューブ、カテーテル、モノフィラメント、不織布が挙げられる。

【0163】

押出成形には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば、単軸スクリー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したブテン系重合体または樹脂組成物を特定のダイスなどから押出すことにより所望の形状に成形することができる。

【0164】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出未延伸フィルムを、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法等の公知の延伸方法により延伸して得ることができる。シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚さ1～500μm、好ましくは5～200μm程度の延伸フィルムを得ることができる。

【0165】

フィラメント成形体は、例えば、溶融した樹脂組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行えばよく、通常5～10倍程度の倍率で行うことが望ましい。フィラメントは、透明性、剛性、耐熱性、耐衝撃性および伸縮性に優れている。不織布は、具体的にはスパンボンド法、メルトブローン法を用いて製造することが出来る。

【0166】

射出成形体としては、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、樹脂組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。射出成形体は、帯電しにくく、透明性、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性および耐磨耗性に優れており、パイプ継手、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器などに幅広く用いることができる。

【0167】

フィルムとして、インフレーションフィルムを製造することもできる。インフレーションフィルムは、例えば、日用雑貨包装材、食品包材、食品容器、レトルト容器、保護フィルム、化粧フィルム・シート、シュリンクフィルム、輸液バッグ、熱融着フィルム、延伸フィルム、延伸用原料フィルム、医療容器等の材料として好適に使用できる。

【0168】

シートおよびフィルムは、帯電しにくく、引張弾性率などの剛性、耐熱性、伸縮性、耐衝撃性、耐老化性、透明性、透視性、光沢およびヒートシール性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。この場合、シートおよびフィルムは多層成形体であってもよい。

【0169】

ブロー成形体としては、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、樹脂組成物をブロー成形することにより製造することができる。この場合、ブロー成形体は、多層成形体であってもよい。

【0170】

例えば押出ブロー成形では、樹脂組成物を樹脂温度100～300の溶融状態でダ

10

20

30

40

50

イより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後、空気を吹き込み、樹脂温度130 ~ 300 で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、横方向に1.5 ~ 5倍程度であることが好ましい。

【0171】

例えば射出ブロー成形では、樹脂組成物を樹脂温度100 ~ 300 でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120 ~ 300 で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、縦方向に1.1 ~ 1.8倍、横方向に1.3 ~ 2.5倍であることが好ましい。

10

【0172】

ブロー成形体は、透明性、剛性または柔軟性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに防湿性にも優れている。ブロー成形体は、例えば、食品、調味料、化粧品、整髪剤、飲料水、清涼飲料水、炭酸飲料、アルコール類、漂白剤、洗剤、シャンプー、リンス、コンディショナー、柔軟剤、柔軟仕上げ剤、薬剤、接着剤、農薬、医療用、哺乳ビン、実験器具、灯油缶、発電機や芝刈り機・二輪車・自動車等のガソリンタンク等の容器、ボトル、カップに用いることができる。

【0173】

プレス成形体としては、モールドスタンピング成形体が挙げられ、例えば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形(モールドスタンピング成形)する際の基材として、樹脂組成物を用いることができる。このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。プレス成形体は、帯電しにくく、剛性または柔軟性、耐熱性、透明性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

20

【0174】

真空成形を用いて成形体を用いて製造する場合は、例えば、予め、樹脂組成物を公知の押出加工によりシートまたはフィルムを得た後に、真空成形する。シートまたはフィルムの厚みに特に制限はないが、例えば0.1 ~ 3mmであることが好ましい。

【0175】

真空成形の方法については、特に制限はない。通常、シートまたはフィルム状の成形体を加熱軟化して型に密着させ、型に設けられた排気口から空気を排出させて、成形体を型に密着させ、その後これを冷却することにより、二次加工成形体を製造できる。

30

【0176】

真空成形時の成形体の表面温度は、通常120 ~ 250 の温度範囲であるが、好ましくは120 ~ 220 の温度範囲、より好ましくは120 ~ 200 の温度範囲である。表面温度が上記範囲にある場合には、ドロウダウン性、付形性が良好となり、肉厚が均一となる。

【0177】

真空成形体は、例えば、自動車内装材、自動車外装材、包装用ケース、保護用ケース、保護用シート、食品・飲料用等の容器、ボトル、カップ、情報端末用ケース、情報端末用保護カバー、表示材用フレーム・カバー、家具、家具用骨組みに好適に用いることができる。

40

【0178】

本発明では、自動車のインストルメントパネル、ドアトリムなどの内装表皮材などの真空成形体も製造することができる。前記成形体は、帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

【0179】

本発明では、自動車部品、家電部品、玩具、雑貨などのパウダースラッシュ成形体も製造することができる。前記成形体は、帯電しにくく、柔軟性、耐熱性、耐衝撃性、耐老化

50

性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

【0180】

本発明の成形体としては、本発明の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する多層成形体を挙げることができる。多層成形体は、少なくともその1層が本発明の樹脂組成物から形成された層である成形体である。具体的には、多層フィルム、多層シート、多層容器、多層チューブ、水系塗料の一構成成分として含まれる多層塗膜積層体などが挙げられる。

【0181】

本発明の樹脂組成物は、例えば、容器または不織布の形成材料として好適である。容器としては、例えば、冷凍保存容器、レトルトパウチなどの食品容器、ボトル容器が挙げられる。また医療容器、輸液バッグなども例示できる。

10

【0182】

本発明の樹脂組成物は、上述した特性を有することから、パイプ、パイプ継手、ブロータンク、シート、未延伸または延伸フィルム、フィラメント、他の種々形状の成形体にして利用することができる。これらの中でも、パイプおよびパイプ継手が好ましく、ガス輸送用等に用いる他、より好ましくは、給水・給湯用、床下暖房用、温水暖房用、温泉配管用、薬剤散布用、排水用、散水用、洗濯機用、食洗機用、トイレ用、浴室用、ソーラーシステム用、ミスト発生装置用、農耕用などの液体輸送パイプおよびその継手に用いられ、特に好ましくは給水・給湯用パイプおよび継手である。

【実施例】

20

【0183】

本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0184】

以下の実施例および比較例において、各種物性は以下のようにして測定した。

【0185】

[エチレン系重合体の物性評価]

実施例および比較例に記載のエチレン系重合体の物性は、以下のようにして測定した。

【0186】

(質量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n))

エチレン系重合体の分子量および分子量分布は、カラムとして東ソー株式会社製 TSK Gel GMH⁶-HT×2本および TSK Gel GMH⁶-HTL×2本(カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mm)を直列接続した、ゲル浸透クロマトグラフ(Waters製 Alliance/GPC2000型)を用いて、測定した。移動相媒体は、o-ジクロロベンゼンおよび酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025質量%を用い、試料濃度は0.15mg/mL(o-ジクロロベンゼン溶液)、流速1.0mL/分、140℃で測定を行った。標準ポリスチレンは、分子量が500~20,600,000については東ソー社製を用いた。標準ポリスチレンサンプルを使用した検量線および得られたクロマトグラムを用いて、汎用の校正法に基づいて、PE(ポリエチレン)換算でM_n、M_wおよびM_w/M_nを算出した。なお、汎用の校正法の計算には、以下のMark-Houwink粘度式の係数を用いた。

30

40

【0187】

ポリスチレン(PS)の係数: $K_{PS} = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $a_{PS} = 0.70$

ポリエチレン(PE)の係数: $K_{PE} = 5.06 \times 10^{-4}$ 、 $a_{PE} = 0.70$

(密度(d、Kg/m³))

JIS K 7112に準拠して、密度勾配管法にて測定した。

【0188】

(融点、T_m、)

融点(T_m)は、DSC(示差走査型熱量測定法)に従い、DSC-20(セイコー電子工業社製)によって測定した。ポリ-1-ブテン樹脂についても同様の方法で測定した。

50

【0189】

具体的には、試料約10mgを200℃程度まで昇温し、5分間保持した後、20℃/分で常温(-20℃)まで降温し、その後、-20℃から200℃まで10℃/分で昇温し、得られたカーブの吸熱ピークの温度を融点として求めた。得られたカーブの吸熱ピークが複数存在する場合は、吸熱ピークにおける吸熱量が最も大きいピーク温度を融点(T_m)とした。

【0190】

(溶融粘度)

ブルックフィールド粘度計を用いて140℃で測定した。

【0191】

(A値、B値)

上述したGPCの測定結果より、分子量1,000以下の成分の割合を質量%で求め、A値とした。また、GPCの測定結果より、分子量20,000以上の成分の割合を質量%で求め、B値とした。

【0192】

(灰分量)

恒量とした磁性ルツボに試料を入れ、電熱器で予備加熱した後、650℃の電気炉で質量変化がなくなるまで、残分を完全に灰化させた。次いで、空冷5分後、ルツボをデシケーター内で60分間放冷させた後に、精密天秤で灰分の質量を0.1mg単位まで測定し、試料に対する灰分量(ppm)を算出した。

【0193】

[ポリ-1-ブテン樹脂組成物の評価]

実施例および比較例で得られたポリ-1-ブテン樹脂組成物は下記の方法で評価した。

【0194】

[半結晶化時間(T_{1/2})]

PerkinElmer社製DSC-7型にサンプル(約5mg)をセットし、室温から320℃/minにて200℃まで昇温した。同温度にて10分間保持した後、同温度から320℃/minにて90℃まで降温させた。90℃にて等温結晶化させた時の結晶化熱量が、全熱量の1/2に達する時間を半結晶化時間T_{1/2}(単位:秒)とした。

【0195】

[引張試験]

190℃、5分の条件でプレス成形することで得られた厚さ2mmのプレスシートから打ち抜いたASTM IV型試験片を用いて、引張速度=50mm/min、測定温度=95℃の条件で試験を実施し、ポリ-1-ブテン樹脂組成物の降伏点応力(MPa)を測定した。

【0196】

[樹脂および共重合体]

[ポリ-1-ブテン樹脂]

JIS K 6721に準拠して、190℃、2.16Kg荷重にて測定したメルトフローレート(MFR)が0.5(g/10min)であり、JIS K 7112に準拠して、密度勾配管にて測定した密度が910(kg/m³)、融点125℃であるポリ-1-ブテン単独重合体を、ポリ-1-ブテン樹脂(PB)として使用した。なお、ポリ-1-ブテン樹脂(PB)には、ポリ-1-ブテン単独重合体100質量部に対して酸化防止剤としてIrganox(登録商標)1010(BASF社製)0.1質量部が含まれる。

【0197】

[エチレン系重合体]

エチレン系重合体として、表1に記載の重合体を用いた。なお、各エチレン系重合体(B1)、(B2)および(b1)~(b3)は、次の通りである。

【0198】

・エチレン系重合体(B1):三井化学(株)社製エクセックス(登録商標)302

10

20

30

40

50

0 0 B

・エチレン系重合体 (B 2) : 三井化学 (株) 社製エクセレックス (登録商標) 4 0 8

0 0、エチレンの単独重合体

・エチレン系重合体 (b 1) : 三井化学 (株) 社製ハイワックス N L 5 0 0

・エチレン系重合体 (b 2) : 三井化学 (株) 社製ハイワックス 4 2 0 P

・エチレン系重合体 (b 3) : 三井化学 (株) 社製ハイワックス 4 0 0 P、エチレンの
単独重合体

【 0 1 9 9 】

【 表 1 】

エチレン系重合体	質量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)	密度 (kg/m ³)	融点 (°C)	熔融粘度(140°C) (K, mPa·s)	B値	式(2)の右辺 (0.15×K)	A値	式(3)の右辺 (230×K ^(-0.657))	灰分量 (ppm)
B1	5100	2.6	915	102	270	2.2	2.3	9.3	10.8	30
B2	6900	2.9	980	128	750	4.2	4.5	7.3	7.4	40
b1	9900	3.6	920	103	1040	11.1	7.8	7.4	5.5	—
b2	6400	2.8	930	112	700	6.2	5.3	8.3	6.8	50
b3	6800	3.0	980	128	670	5.3	5.0	8.9	7.0	50

表1

【 実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 7 】

表 2 に示す割合で、ポリ - 1 - ブテン樹脂にエチレン系重合体を添加し、40 mm 一軸押出機によりメルトブレンドし、ペレット状のポリ - 1 - ブテン樹脂組成物を得た。

【 0 2 0 0 】

得られた組成物について、上記の評価を行った。その結果を表 2、図 1 および 2 に示す。

【 0 2 0 1 】

10

20

30

40

50

【比較例 8】

ポリ-1-ブテン樹脂 (PB) 100質量%をそのまま用いて、上記評価と同様にして、半結晶化時間 (T_{1/2}) および降伏点応力 (MPa) を測定した。その結果を表2に示す。

【0202】

【表2】

表2

	ポリ-1-ブテン樹脂	エチレン系重合体	(B)の添加量		半結晶化時間 (T _{1/2} , 秒)	式(1)の右辺 (0.27×MB-1.34)×d-27.4×MB+1389	降伏点応力 (95℃, MPa)
			(W _B , 質量%)	(PHR)			
実施例1	PB	B1	0.498	0.5	165	149	8.2
実施例2	PB	B1	1.961	2	127	110	8.1
実施例3	PB	B2	0.200	0.2	78	74	8.4
実施例4	PB	B2	0.498	0.5	76	71	9.2
実施例5	PB	B2	1.961	2	60	57	9.0
比較例1	PB	b1	0.498	0.5	140	143	8.0
比較例2	PB	b1	1.961	2	104	106	8.0
比較例3	PB	b2	0.498	0.5	120	131	8.2
比較例4	PB	b2	1.961	2	92	98	8.1
比較例5	PB	b3	0.200	0.2	73	74	8.2
比較例6	PB	b3	0.498	0.5	65	71	8.7
比較例7	PB	b3	1.961	2	54	57	8.8
比較例8	PB	-	0.000	0	437	-	6.3

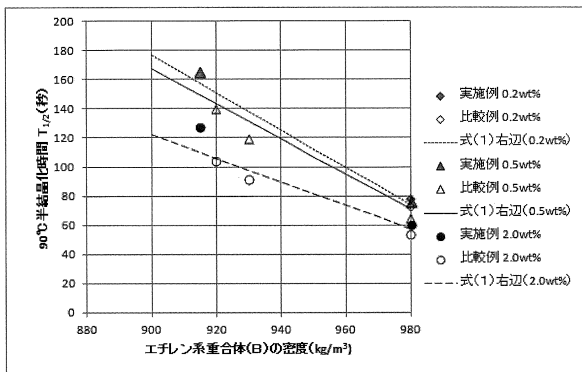
10

(実施例と比較例の対比)

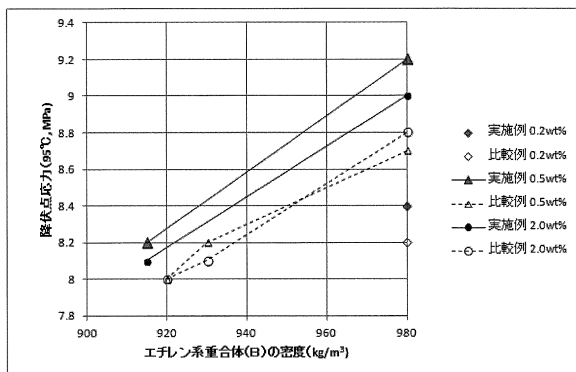
実施例で得られた樹脂組成物は、半結晶化時間が長く、また、得られたプレスシートの降伏点応力が高いことがわかる。

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 水野 明梨

- (56)参考文献 特開2002-256024(JP,A)
特開2002-241553(JP,A)
特開2003-041076(JP,A)
特開2008-179687(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08