

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3922444号
(P3922444)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 23/00 (2006.01)	CO8L 23/00	
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00	CES
CO8L 53/00 (2006.01)	CO8J 5/00	CEQ
HO1B 3/44 (2006.01)	CO8L 53/00	
	HO1B 3/44	F
	請求項の数 10	(全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-251619 (P2002-251619)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成14年8月29日(2002.8.29)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2004-91531 (P2004-91531A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成16年3月25日(2004.3.25)	(72) 発明者	東田 昇
審査請求日	平成16年9月21日(2004.9.21)		茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	畑中 康宏
			茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	社地 賢治
			茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	前田 瑞穂
			茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
			会社クラレ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(ア) ポリオレフィン系樹脂と、(イ) -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAを少なくとも1個以上、および共役ジエンを主体とする重合体ブロックBを少なくとも1個以上有したブロック共重合体であって、ブロックAの数平均分子量が1000~50000、ブロックBの数平均分子量が1000~400000であるブロック共重合体を含む、かつ両者の割合が(ア)/(イ)=3/97~99/1(質量比)であるポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】

ブロック共重合体(イ)が、(1)数平均分子量1000~50000の -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックA、および(2)数平均分子量が500~100000であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の1,4-結合量が30%未満である重合体ブロックb1、および数平均分子量が500~390000であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の1,4-結合量が30%以上である重合体ブロックb2を含む重合体ブロックBを有し、(A-b1-b2)構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項3】

ブロック共重合体(イ)の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の30%以上が水素添加されていることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

10

20

【請求項 4】

ポリオレフィン系樹脂（ア）がポリエチレン系樹脂である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、石油樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂およびそれらの水添物から選ばれる粘着付与樹脂を含有する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに、難燃剤を含有する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 8】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項 9】

請求項 5 に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる接着性フィルム。

【請求項 10】

請求項 6 に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる電線被覆材。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。本発明で得られるポリオレフィン系樹脂組成物は、柔軟性、耐熱性、成形性のバランス特性に優れる。

【0002】**【従来の技術】**

ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレン系樹脂は、一般的に柔軟性、成形性に優れるという特徴を生かして、ラミネート用フィルム、農業用フィルム、農業用シート、ストレッチ・ラップ用フィルム、接着フィルム、医療用フィルムなどのフィルムまたはシート用途、加工紙、電線被覆、射出成形用途、パイプ、結束テープ、フラットヤーン、繊維など広範囲の用途に使用されている。しかしながら、フィルム、シート、電線被覆等の用途においては、さらなる柔軟性の付与および耐熱性が要求されているのが現状である。

ポリエチレン系樹脂に柔軟性を付与する方法として、エチレンにプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィンと共重合させる方法が知られている（例えばプラスチック 第50巻、81頁（1999年）参照）。また、ポリエチレンとエチレン- α -オレフィン共重合体、あるいはポリエチレンとスチレン系ブロック共重合体をブレンドする方法により、柔軟性と耐熱性のバランスをとる試みもなされている（例えば特開平11-130921号公報参照）。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

エチレンに上記した α -オレフィンと共重合させる方法においては、 α -オレフィンの共重合率が増大するに伴って、得られる共重合体の融点が低下し、耐熱性が低下するという問題点がある。一方、ポリエチレンとエチレン- α -オレフィン共重合体、あるいはポリエチレンとスチレン系ブロック共重合体をブレンドする方法においては、必ずしも柔軟性、耐熱性、流動性のバランスのとれた組成物は得られていない。ポリエチレン系樹脂にエチレン- α -オレフィン共重合体をブレンドしても柔軟性付与効果が小さく、また、ポリエチレン系樹脂にスチレン系ブロック共重合体をブレンドした場合には、耐熱性を付与しようとすると流動性が低下する問題がある。よって、特に柔軟性、耐熱性を要求される電線被覆用途やフィルム用途において、流動特性を保持したまま、耐熱性を改善することが望まれていた。

しかして、本発明の目的は、ポリオレフィン系樹脂に柔軟性を付与しつつ、さらに機械的

10

20

30

40

50

特性、耐熱性および流動性のバランスのとれた樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討を行なった。その結果、ポリオレフィン系樹脂と、 -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有する特定のブロック共重合体を所定の配合量で含有する樹脂組成物が、柔軟性、機械的特性、耐熱性および流動性のバランスにとれた組成物であることを見出し、種々の用途に有効に利用できることを見出して、本発明を完成した。

【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、

〔 1 〕 (ア) ポリオレフィン系樹脂と、(イ) -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A を少なくとも 1 個以上、および共役ジエンを主体とする重合体ブロック B を少なくとも 1 個以上有したブロック共重合体であって、ブロック A の数平均分子量が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0、ブロック B の数平均分子量が 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0 であるブロック共重合体を含有し、かつ両者の割合が (ア) / (イ) = 3 / 9 7 ~ 9 9 / 1 (質量比) であるポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

また、本発明は、

〔 2 〕 ブロック共重合体 (イ) が、(1) 数平均分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A、および(2) 数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1 , 4 - 結合量が 3 0 % 未満である重合体ブロック b 1 および数平均分子量が 5 0 0 ~ 3 9 0 0 0 0 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1 , 4 - 結合量が 3 0 % 以上である重合体ブロック b 2 を含む重合体ブロック B を有し、(A - b 1 - b 2) 構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする前記ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明は、

〔 3 〕 ブロック共重合体 (イ) の共役ジエン単位に基づく炭素 - 炭素二重結合の 3 0 % 以上が水素添加されていることを特徴とする前記〔 1 〕または〔 2 〕のポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

そして、本発明は、

〔 4 〕 ポリオレフィン系重合体 (ア) がポリエチレン系重合体である前記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

また、本発明は

〔 5 〕 さらに、石油樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂およびそれらの水添物から選ばれる粘着付与樹脂を含有する前記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物；

〔 6 〕 さらに、難燃剤を含有する前記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物；

〔 7 〕 前記〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形品およびフィルム；

〔 8 〕 前記〔 5 〕に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる接着性フィルム；および〔 9 〕 前記〔 6 〕に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる電線被覆材、に関する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成するポリオレフィン系樹脂 (ア) としては、例えばホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、これらの無水マレイン酸などの変性物を含むプロピレン系重合体；高密度ポリエチレン (H D P E)、中密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレン (L D P E) のようなエチレン単独重合体；エチレン・1 - ブテン共重合体、エチレン・1 - ヘキセン共重合体、エチレン・1 - ヘプテン共重合

10

20

30

40

50

体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ノネン共重合体およびエチレン・1-デセン共重合体などのようなエチレン・-オレフィン共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリルエステル共重合体、これらの無水マレイン酸などの変性物を含むエチレン系重合体が挙げられる。これらの中でも、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性の観点からは、低密度ポリエチレン、エチレン・-オレフィン共重合体などが好ましい。

【0008】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成するブロック共重合体（イ）の重合体ブロックAは、-メチルスチレン単位を主体とする。該重合体ブロックA中の-メチルスチレンの含有量は、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の耐熱性および機械的強度の観点から50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

【0009】

ブロック共重合体（イ）の重合体ブロックAは、本発明の趣旨を損なわない範囲内、通常は50質量%以下の範囲内で他の単量体を共重合していてもよく、一般的にアニオン重合可能な単量体であれば限定はないが、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ジフェニルエチレン等のビニル芳香族化合物；ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどの共役ジエンが好ましく、特にスチレン、p-メチルスチレンが好適である。重合体ブロックAに他の単量体を共重合する場合の形態は、ランダム状でもテーパー状でも良い。

【0010】

ブロック共重合体（イ）の重合体ブロックAの数平均分子量は1000～50000の範囲である必要があり、2000～20000の範囲が好ましく、3000～10000の範囲がより好ましい。重合体ブロックAの数平均分子量が1000未満の場合は、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の耐熱性の改良効果が劣り、一方、50000を越える場合は、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の加工性が劣る。なお、本明細書でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めたポリスチレン換算の分子量である。

【0011】

ブロック共重合体（イ）におけるブロックAの含有量は10～40質量%の範囲であるのが好ましい。ブロックAの含有量が10質量%未満の場合には、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の耐熱性が劣る傾向となり、一方40質量%を超える場合には、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の柔軟性が乏しくなる傾向となる。

【0012】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成するブロック共重合体（イ）の重合体ブロックBを構成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。共役ジエンは、単独で使用してもよいし、二種類以上を併用してもよい。これらの中でも、ブタジエン、イソプレン、またはブタジエンとイソプレンの混合物が好ましい。

【0013】

さらに、ブロック共重合体（イ）の重合体ブロックBは、本発明の趣旨を損なわない範囲、通常は50質量%以下、好ましくは30質量%以下の範囲内で、共役ジエン以外の他のアニオン重合性の単量体を共重合したものでよい。共重合の形態は、ランダム状でもテーパー状でもよい。

【0014】

ブロック共重合体（イ）の重合体ブロックBの数平均分子量は1000～400000の範囲であり、10000～300000の範囲が好ましく、30000～200000の

10

20

30

40

50

範囲がより好ましい。重合体ブロック B の数平均分子量が 1 0 0 0 未満の場合は、得られるポリオレフィン系樹脂組成物の耐熱性に劣り、一方、4 0 0 0 0 0 を越える場合は得られるポリオレフィン系樹脂組成物の加工性が劣る。

【0015】

ブロック共重合体 (イ) の重合体ブロック B を構成する共役ジエン単位のミクロ構造には特に制限はないが、例えばイソプレンを単独で使用する場合には 1, 4 - 結合量が 2 0 % 以上であることが好ましく、4 0 % 以上であることがより好ましく、7 0 % 以上であることがさらに好ましい。また、ブタジエンを単独で使用する場合には、1, 4 - 結合量が 2 0 % 以上であることが好ましく、3 0 ~ 8 0 % であることがより好ましく、4 0 ~ 7 0 % であることがさらに好ましい。

10

【0016】

本発明に用いるブロック共重合体 (イ) における重合体ブロック A と重合体ブロック B の結合様式は、線状、分岐状、放射状、あるいはこれらの任意の組み合わせであってもよい。例えば、重合体ブロック A を A で、重合体ブロック B を B で表したとき、A - B - A 型トリブロック共重合体、A - B - A - B 型テトラブロック共重合体、(A - B)_nX 型共重合体 (X はカップリング剤残基を表し、n は 2 以上の整数を表す) などが挙げられる。これらのブロック共重合体は、1 種類単独のみならず、2 種類以上の混合物を用いてもよい。

【0017】

また、本発明に用いるブロック共重合体 (イ) には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、メタクリル酸メチル、スチレンなどの他の単量体からなる重合体ブロック C を共重合させてもよい。この場合、ブロック共重合体の構造としては、A - B - C 型トリブロック共重合体、A - B - C - A 型テトラブロック共重合体、A - B - A - C 型テトラブロック共重合体などが挙げられる。

20

【0018】

さらに、ブロック共重合体 (イ) は、耐熱性、耐候性の向上などの観点から水素添加 (水添) されていることが好ましい。水素添加の割合は、特に限定されるものではないが、少なくともブロック共重合体 (イ) 中の共役ジエン単位に基づく炭素 - 炭素二重結合の 3 0 % 以上が水素添加されているのが好ましく、5 0 % 以上が水素添加されているのがより好ましく、7 0 % 以上が水素添加されているのが特に好ましい。

30

【0019】

そして、ブロック共重合体 (イ) は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中に、または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を含有していてもよい。

【0020】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成するブロック共重合体 (イ) は、アニオン重合法によって製造することができ、次のような具体的な合成例が示される。(1) テトラヒドロフラン溶媒中でジアニオン系開始剤を用いて共役ジエンを重合後に、- 7 8 の温度条件下で - メチルスチレンを逐次重合させ、A - B - A 型ブロック共重合体を得る方法 (マクロモレキュールズ (Macromolecules), 2 巻, 4 5 3 - 4 5 8 頁 (1 9 6 9 年) 参照)、(2) - メチルスチレンをアニオン系開始剤を用いてバルク重合を行なった後に、共役ジエンを逐次重合させ、その後テトラクロロシランなどのカップリング剤によりカップリング反応を行い、(A - B)_nX 型ブロック共重合体を得る方法 (カウチュック グミ クンストストフエ (Kautsch. Gummi, Kunstst.), 3 7 巻, 3 7 7 - 3 7 9 頁 (1 9 8 4 年); ポリマー プリティン (Polymer Bull.), 1 2 巻, 7 1 - 7 7 頁 (1 9 8 4 年) 参照)、(3) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0 . 1 ~ 1 0 質量 % の濃度の極性化合物の存在下、- 3 0 ~ 3 0 の温度にて、5 ~ 5 0 質量 % の濃度の - メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させた後、カップリング剤を添加して、A - B - A 型ブロック共重合体を得る方法、(4) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を

40

50

開始剤として用い、0.1～10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30～30の温度にて、5～50質量%の濃度の - メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させ、得られる - メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに - メチルスチレン以外のアニオン重合性モノマーを重合させA - B - C型ブロック共重合体を得る方法。

上記ブロック共重合体の具体的製造方法中、(3)および(4)の方法が好ましく、特に(3)の方法がより好ましい方法として採用される。以下、上記方法について具体的に説明する。

【0021】

上記の方法において重合開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、tert - ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物、およびテトラエチレンジリチウムなどのジリチウム化合物を挙げることができ、これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

【0022】

- メチルスチレンの重合時に使用される溶媒は非極性溶媒であり、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n - ヘキサン、n - ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらは単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

【0023】

- メチルスチレンの重合時に使用される極性化合物とは、アニオン種と反応する官能基(水酸基、カルボニル基など)を有しない、分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物であり、例えばジエチルエーテル、モノグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

反応系中における極性化合物の濃度は、- メチルスチレンを高い転化率で重合させ、この後の共役ジエンを重合させる際に、共役ジエン重合体ブロック部の1,4 - 結合量を制御する観点から、0.1～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～3質量%の範囲がより好ましい。

【0024】

反応系中における - メチルスチレン濃度は、- メチルスチレンを高い転化率で重合させ、また重合後期における反応溶液の粘性の点から、5～50質量%の範囲にあることが好ましく、25～40質量%の範囲がより好ましい。

【0025】

なお、上記の転化率とは、未重合の - メチルスチレンが重合によりブロック共重合体へと転化された割合を意味し、本発明においてその程度は70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

【0026】

- メチルスチレンの重合時の温度条件は、- メチルスチレンの天井温度(重合反応が平衡状態に達して実質的に進行しなくなるときの温度)、- メチルスチレンの重合速度、リビング性などの点から-30～30の範囲内であることが好ましく、より好ましくは-20～10、さらに好ましくは-15～0である。重合温度を30以下とすることにより、- メチルスチレンを高い転化率で重合させることができ、さらに生成するリビングポリマーが失活する割合も小さく、得られるブロック共重合体中にホモポリ - メチルスチレンが混入するのを抑え、物性が損なわれず、また、重合温度を-30以上とすることにより、- メチルスチレンの重合後期において反応溶液が高粘度化することなく攪拌でき、低温状態を維持するのに必要な費用がかさむこともないため、経済的にも好ましい。

【0027】

上記方法においては、- メチルスチレン重合体ブロックの特性が損なわれない限り、- メチルスチレンの重合時に他のビニル芳香族化合物を共存させ、これを - メチルスチ

10

20

30

40

50

レンと共重合させてもよい。ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。ビニル芳香族化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

【0028】

有機リチウムを重合開始剤に用いた α -メチルスチレンの重合によりリビングポリ α -メチルスチリルリチウムが生成するので、次いでこのものに共役ジエンを重合させる。共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。この中でも好ましい共役ジエンの例はブタジエンまたはイソプレンであり、これらは混合して用いてもよい。

10

【0029】

共役ジエンは反応系に添加することにより重合に供される。共役ジエンを反応系に添加する方法としては、特に制限はなく、リビングポリ α -メチルスチリルリチウム溶液に直接添加しても、あるいは溶媒で希釈して添加してもよい。共役ジエンを溶媒に希釈して添加する方法としては、共役ジエンを加えた後、溶媒で希釈するか、または共役ジエンと溶媒を同時に投入するか、あるいは溶媒で希釈した後に共役ジエンを加えてもよい。好適には、リビングポリ α -メチルスチリルリチウムに対して1~100モル当量、好ましくは5~50モル当量に相当する量の共役ジエンを添加してリビング活性末端を変種した後、溶媒で希釈し、続いて残りの共役ジエンを投入し、30℃を超える温度、好ましくは40~80℃の温度範囲で重合反応を行う方法が推奨される。リビングポリ α -メチルスチリルリチウムの活性末端を変種するに際し、共役ジエンの代りにスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレン等のビニル芳香族化合物を用いてもよい。

20

【0030】

ここで希釈に用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いても、または2種以上用いてもよい。

30

【0031】

リビングポリ α -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを共重合させて得られる α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに、例えば、多官能性カップリング剤を反応させることにより、トリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体(イ)を製造することができる。この場合のブロック共重合体は、多官能性カップリング剤の使用量を調整することにより得られる、ジブロック、トリブロック、ラジアルテレブロック型のブロック共重合体を任意の割合で含む混合物であってもよい。多官能性カップリング剤としては、安息香酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸フェニル、ピバリン酸エチル、 α -ジクロロ-*o*-キシレン、 α -ジクロロ-*m*-キシレン、 α -ジクロロ-*p*-キシレン、ビス(クロロメチル)エーテル、ジブロモメタン、ジヨードメタン、フタル酸ジメチル、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

40

【0032】

α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体(イ)は、耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、そのブロック共重合体における共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の少なくとも一部(30%以上)が水素添加されていることが好ましい。

【0033】

50

- メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られるトリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体(イ)を水素添加(水添)する場合には、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加してカップリング反応を停止させたのち、公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添することにより、水添されたブロック共重合体(イ)とすることができる。

【0034】

また、- メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体(イ)を水素添加する場合にも、リビングポリ - メチルスチリルリチウムに共役ジエンを重合させた後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水添されたブロック共重合体(イ)とすることができる。

【0035】

- メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる未水添のブロック共重合体、- メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体にアニオン重合性モノマーを重合させて得られる未水添のA-B-C型トリブロック共重合体、または- メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られる未水添のトリブロックまたはラジアルテレブロック型ブロック共重合体(いずれも本発明で使用するブロック共重合体(イ)に包含される)は、その製造に使用された溶媒を置換することなく、そのまま水素添加に供することができる。

【0036】

水添反応は、ラネーニッケル; Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒; ニッケル、コバルトなどの第8~10族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系触媒; チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス(シクロペンタジエニル)化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水添触媒の存在下に、反応温度20~100、水素圧力0.1~10MPaの条件下で行うことができる。未水添のブロック共重合体は共役ジエン重合体ブロック中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の70%以上、特に好ましくは90%以上が飽和されるまで水添されることが望ましく、これによりブロック共重合体の耐候性を高めることができる。水添されたブロック共重合体における共役ジエン重合体ブロック中の炭素-炭素二重結合の水添率は、ヨウ素価滴定法、赤外分光スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMRスペクトル)測定などの分析手段を用いて算出することができる。

【0037】

上記方法によって製造される未水添または水添されたブロック共重合体(イ)(-メチルスチレン系ブロック共重合体)の共役ジエン重合体ブロックBの1,4-結合量は20%以上であるのが好ましく、30~95%の範囲であるのがより好ましく、35~80%の範囲がさらに好ましい。1,4-結合量が20%未満の場合、共役ジエンからなるゴム部のT_gが高くなり、得られるポリオレフィン系樹脂組成物のゴム弾性が劣る傾向となつて好ましくない。

【0038】

本発明に用いられるブロック共重合体(イ)の数平均分子量は、用途等に合わせて適宜調整可能であるが、通常20000~300000が好ましく、30000~150000であるのがより好ましい。

【0039】

本発明に用いるブロック共重合体(イ)は、上記方法で得られたものが好ましく用いら

10

20

30

40

50

れ、特に、非極性溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、0.1～10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30～30の温度にて5～50質量%の濃度の-メチルスチレンを重合させ、次いで共役ジエンの重合に際して、まずリビングポリ-メチルスチリルリチウムに対して1～100モル当量の共役ジエンを重合させて重合体ブロックb1を形成し、次いで反応系を30を超える温度として、共役ジエンを追加して重合させて重合体ブロックb2を形成せしめて得られたものであることが、ブロック共重合体の低温特性が優れる点から望ましい。すなわち、この場合、重合体ブロックBは、重合体ブロックb1および重合体ブロックb2より成る。

【0040】

上記ブロック共重合体(イ)は、その構造として直鎖状、分岐状等に限定はされないが、中でも、(A-b1-b2)構造を少なくとも一つ有するブロック共重合体が好ましく、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体とA-b1-b2型共重合体の混合物、(A-b1-b2) \times n型共重合体(Xはカップリング剤残基を表す、nは2以上の整数である)などが挙げられる。上記ブロック共重合体(イ)中の重合体ブロックAの数平均分子量は1000～50000が好ましく、より好ましくは2000～20000である。また、上記ブロック共重合体(イ)中の重合体ブロックb1の数平均分子量は500～10000が好ましく、より好ましくは1000～7000で、かつ重合体ブロックb1の1,4-結合量は30%未満であることが好ましい。さらに、上記ブロック共重合体中の重合体ブロックb2の数平均分子量は10000～400000が好ましく、より好ましくは15000～200000で、かつ重合体ブロックb2の1,4-結合量は30%以上であることが好ましく、より好ましくは35%～95%、さらに好ましくは40%～80%である。

【0041】

このようにして得られたブロック共重合体(イ)は、重合反応液をメタノールなどに注ぐことにより凝固させた後、加熱または減圧乾燥させるか、重合反応液を沸騰水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストリッピングを施した後、加熱または減圧乾燥することにより取得することができる。

【0042】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂(ア)と、-メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAを少なくとも1個以上、および共役ジエンを主体とする重合体ブロックBを少なくとも1個以上有したブロック共重合体であって、ブロックAの数平均分子量が1000～50000、ブロックBの数平均分子量が1000～400000であるブロック共重合体(イ)の配合比が質量比で(ア)/(イ)=3/97～99/1の範囲であることが必要であり、5/95～97/3の範囲が好ましく、10/90～95/5の範囲がより好ましい。上記範囲をはずれた場合には、柔軟性を付与しつつ、耐熱性、流動特性のバランスのとれたポリオレフィン系樹脂組成物を得ることができない。

【0043】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を得るに際してのポリオレフィン系樹脂(ア)とブロック共重合体(イ)の混練は、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー、ロールなどの従来から使用されている混練機を用いて実施することができる。また、混練は、通常160～230の範囲の温度で実施される。

【0044】

なお、上記混練に際して、混練に先立ち、または混練中に、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸またはその誘導体をラジカル開始剤とともに添加すると、ポリオレフィン系樹脂(ア)およびブロック共重合体(イ)のそれぞれ、またはいずれか一方が酸変性されたポリオレフィン系樹脂組成物を得ることもできる。かかるポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルなどの極性樹脂との複層成形性、接着特性、フィラー分散性などの特性がさらに付与される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、充填効果、耐熱性付与、剛性補強等の改質を目的として、例えばタルク、クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム、ガラス、ガラス中空球、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ホウ酸亜鉛、ドーソナイト、ポリリン酸アンモニウム、カルシウムアルミネート、ハイドロタルサイト類、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、活性炭、炭素中空球、チタン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、雲母、木粉、でんぷんなどのフィラー；有機顔料、ポリスチレン、ポリアミドなどをさらに添加することができる。

10

【 0 0 4 6 】

また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、その改質を目的として他の添加剤、例えば熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、撥水剤、防水剤、粘着付与樹脂、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、摺動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤などをさらに添加してもよい。

【 0 0 4 7 】

上記の方法で得られたポリオレフィン系樹脂組成物は、各種成形法、例えば、射出成形法（インサート成形法、二色成形法、サンドイッチ成形法、ガスインジェクション成形法など）、押出成形法、インフレーション成形法、Ｔダイフィルム成形法、ラミネート成形法、ブロー成形法、中空成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法等の成形法により成形、加工することができる。

20

【 0 0 4 8 】

このようにして成形および加工された成形品は、その特性を活かして、耐熱性に優れた食品包装用フィルム、繊維包装用フィルムなどのフィルム、加工紙、電線被覆材、パイプ、シート、文具、食品容器、日用雑貨品などの用途に有効に利用できる。

【 0 0 4 9 】

特に、上記の方法で得られたポリオレフィン系樹脂組成物に、石油樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂またはそれらの水添物などの粘着付与樹脂を好ましくは１～５０質量％の範囲で添加し、得られた組成物をフィルムに成形することで、柔軟性、耐熱性、成形性のバランスに優れた接着性フィルムを得ることができる。

30

【 0 0 5 0 】

そして、上記の方法で得られたポリオレフィン系樹脂組成物に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトのような金属水酸化物などの難燃剤を好ましくは１～３００質量％の範囲内で添加することで、柔軟性、耐熱性、成形性に加えて難燃性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物を得ることができる。かかる組成物は上記した方法で成形し、特に電線被覆材として有効に使用することができる。

【 0 0 5 1 】

【 実施例 】

40

以下、実施例により本発明を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。なお、実施例および比較例における物性評価は以下に方法で行った。

（１）破断強度

実施例および比較例で得られたポリオレフィン系樹脂組成物を２００ でプレス成形することによって厚さ１ｍｍのシートを得た。このシートよりＪＩＳ Ｋ６２５１に準拠したダンベル５号型の試験片を打ち抜いて作成し、２３ および６０ の温度条件下で引張試験を実施して破断強度を測定し、その結果を耐熱性の指標とした。

【 0 0 5 2 】

（２）硬度

実施例および比較例で得られたポリオレフィン系樹脂組成物を２００ でプレス成形する

50

ことによって厚さ 1 mm のシートを得た。このシートを用いて、J I S K 6 2 5 3 に準拠して J I S - A 硬度を測定し、柔軟性の指標とした。

(3) M F R

実施例および比較例で得られたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、J I S K 7 1 9 9 に準拠して 2 0 0 、 2 1 N 荷重条件での M F R (g / 1 0 分) を測定し、流動特性の指標とした。

【 0 0 5 3 】

参考例 1 (ブロック共重合体 (イ) の製造)

(1) 窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 - メチルスチレン 9 0 . 9 g 、シクロヘキサン 1 3 8 g 、メチルシクロヘキサン 1 5 . 2 g およびテトラヒドロフラン 3 . 1 g を仕込んだ。この混合液に s e c - ブチルリチウム (1 . 3 M シクロヘキサン溶液) 9 . 1 m l を添加し、 - 1 0 で 3 時間重合させた。重合開始 3 時間後のポリ - メチルスチレン (ブロック A) の数平均分子量を G P C により測定したところ、ポリスチレン換算で 6 4 0 0 であり、 - メチルスチレンの重合転化率は 9 1 % であった。次いで、この反応混合液にブタジエン 1 9 . 5 g を添加し、 - 1 0 で 3 0 分間攪拌して、ブロック b 1 の重合を行った後、シクロヘキサン 9 3 0 g を加えた。この時点での - メチルスチレンの重合転化率は 9 1 % であり、ポリブタジエンブロック (b 1) の数平均分子量 (G P C 測定、ポリスチレン換算) は 3 7 0 0 であり、¹ H - N M R 測定から求めた 1 , 4 - 結合量は 1 9 % であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン 1 4 8 . 4 g を加え、5 0 で 2 時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体 (構造 : A - b 1 - b 2) のポリブタジエンブロック (b 2) の数平均分子量 (G P C 測定、ポリスチレン換算) は、2 7 0 5 0 であり、¹ H - N M R 測定から求めた 1 , 4 - 結合量は 6 0 % であった。

【 0 0 5 4 】

(2) 続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン (0 . 5 M トルエン溶液) 1 1 . 8 m l を加え、5 0 にて 1 時間攪拌し、ポリ (- メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ (- メチルスチレン) トリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体 (ポリ (- メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ (- メチルスチレン) トリブロック共重合体 : A - b 1 - b 2 - X - b 2 - b 1 - A) と未反応ブロック共重合体 (ポリ (- メチルスチレン) - ポリブタジエン ブロック共重合体 : A - b 1 - b 2) の G P C における U V 吸収の面積比から算出すると 9 4 % であった。また、¹ H - N M R 解析の結果、ポリ (- メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ (- メチルスチレン) トリブロック共重合体中の - メチルスチレン重合体ブロック含有量は 3 3 % であり、ブタジエン重合体ブロック B 全体 (すなわち、ブロック b 1 およびブロック b 2) の 1 , 4 - 結合量は 5 5 % であった。

(3) 上記 (2) で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成される Z i e g l e r 系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力 0 . 8 M P a 、 8 0 で 5 時間の水素添加反応を行なうことにより、ポリ (- メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ (- メチルスチレン) ブロック共重合体の水素添加物 (以下、これをブロック共重合体 I と略称する) を得た。得られたブロック共重合体 I を G P C 測定した結果、主成分は M t (平均分子量のピークトップ) = 7 4 3 0 0 、 M n (数平均分子量) = 7 2 2 0 0 、 M w (重量平均分子量) = 7 3 9 0 0 、 M w / M n = 1 . 0 1 である ポリ (- メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ (- メチルスチレン) トリブロック共重合体の水添物 (カップリング体) であり、G P C における U V (2 5 4 n m) 吸収の面積比から、カップリング体は 9 4 % 含まれることが判明した。また、¹ H - N M R 測定により、ブロック b 1 およびブロック b 2 から構成される ポリブタジエン ブロック B の水素添加率は 9 9 % であった。

【 0 0 5 5 】

参考例 2 (スチレン系ブロック共重合体の製造)

s e c - ブチルリチウムを重合開始剤とし、シクロヘキサン中でスチレン、イソブレンお

10

20

30

40

50

よび／または1，3-ブタジエンの所定量を逐次添加してアニオン重合することによりスチレン系ブロック共重合体を製造し、得られたスチレン系ブロック共重合体を、シクロヘキサン中、トリエチルアルミニウムとオクチル酸ニッケルからなる水添触媒を用いて、0.8 MPaの水素圧力下、70 で5時間水素添加反応を行うことで、表1に示す性状を有するブロック共重合体ⅠⅠ～ブロック共重合体Ⅴを得た。

【0056】

【表1】

表 1

No	構造 (略号)	ブロックA 数平均 分子量	ブロックB		ブロックA 含有量(%)	水素添加 率(%)
			数平均 分子量	1,4-結合量 (%)		
I	mS-EB-mS	6400	59400	55	33	99
II	S-EB-S	8000	75000	60	29	97
III	S-EP-S	8000	57000	91	30	97
IV	S-EEP-S	6000	82000	92	20	98
V	S-EB-S	5000	85000	62	20	97

ブロックA

mS：ポリ(α-メチルスチレン)ブロック

S：ポリスチレンブロック

ブロックB

EB：水素添加ポリブタジエンブロック

EP：水素添加ポリイソプレンブロック

EEP：水素添加ポリイソプレン／ポリブタジエンブロック

【0057】

実施例1～4

参考例1で得られたブロック共重合体Ⅰとポリエチレン系樹脂PE1(低密度ポリエチレン；日本ポリケム(株)製、ノバテックLD EH30(商品名)、MFR(190、21N荷重)=2.0g/10分)またはポリエチレン系樹脂PE2(線状低密度ポリエチレン；三井化学(株)製、ウルトゼックス1520L(商品名)、MFR(190、21N荷重)=2.3g/10分)を表2に示した配合でドライブレンドし、さらに酸化防止剤[ペンタエリスリトール テトラキス[3-(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、IRGANOX 1010(商品名)]を0.1phr添加して、200 でブラベンダーにて溶融混練してポリエチレン系樹脂組成物を得た。得られた組成物の物性を表2に示した。いずれのポリエチレン系樹脂組成物も耐熱性(高い高温での引張強度)、流動特性、柔軟性のバランスに優れている。

【0058】

比較例1～6

実施例1～4におけるブロック共重合体Ⅰの代わりに、ハードブロックがポリスチレンで構成されたブロック共重合体ⅠⅠ～ブロック共重合体Ⅴを用い、ポリエチレン系樹脂PE1またはポリエチレン系樹脂PE2を表2に示した配合でドライブレンドし、さらに酸化防止剤[ペンタエリスリトール テトラキス[3-(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、IRGANOX 1010(商品名)]を0.1phr添加して、実施例1～4と同様にしてポリエチレン系樹脂組成物を得た。得られた組成物の物性を表2に示した。比較例1

～ 6 においては、耐熱性（高温での引張強度）または流動特性が劣ることが分かる。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
配合比										
PE 1	80	50			50	50	50	50		
PE 2			80	50					50	80
ブロック共重合体 I	20	50	20	50						
ブロック共重合体 II					50					
ブロック共重合体 III						50				
ブロック共重合体 IV							50		50	20
ブロック共重合体 V								50		
物性値										
100%引張強度 (MPa, 23℃)	7.2	5.4	7.5	5.5	4.6	4.7	4.9	4.4	4.9	7.3
破断強度 (MPa, 23℃)	18.1	24.3	34.3	38.7	24.0	19.0	26.0	14.0	34.3	35.0
破断強度 (MPa, 60℃)	8.8	15.0	20.4	22.1	7.0	7.2	6.5	3.0	6.6	15.1
硬度 (JIS A)	92	89	92	89	89	88	87	85	86	91
MFR (g/10分)	6.5	7.4	5.1	5.8	0.9	2.3	2.0	6.0	1.8	2.0

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、柔軟性、耐熱性、流動特性のバランスに優れたポリエチレン系樹脂組成物を得ることができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		
	H 0 1 B	3/44	G
	H 0 1 B	3/44	K
	H 0 1 B	3/44	N

審査官 中川 淳子

(56)参考文献 特開2002-226669(JP,A)
特開昭54-091540(JP,A)
特開昭63-003054(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 23/00-23/36