

(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  
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/155179 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 23/20* (2006.01) *C08F 10/14* (2006.01)  
*B29C 45/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004119
- (22) 国際出願日: 2018年2月7日(07.02.2018)
- (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 2017-032476 2017年2月23日(23.02.2017) 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: 中山 裕輔 (NAKAYAMA Yusuke); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 佐々

木 豊明 (SASAKI Toyooki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 吉田 健吉 (YOSHIDA Kenkichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤原 和俊 (FUJIHARA Kazutoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

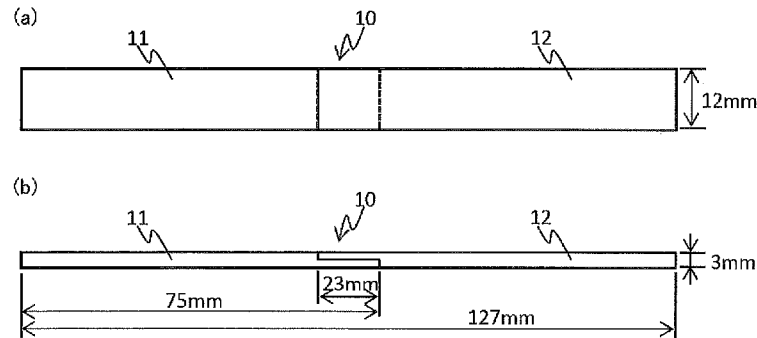
(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 成形体およびその製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a molded article which is formed by disposing a plurality of parts in contact with each other, said parts containing 4-methyl-1-pentene-based polymers, and has high part-to-part adhesion strength, excellent scratch resistance and excellent coloring resistance, and a method for manufacturing the molded article. The molded article according to the present invention, which contains a specific 4-methyl-1-pentene (co)polymer (A) showing a melting point ( $T_m$ ) of 200-250°C when measured by DSC and a specific 4-methyl-1-pentene copolymer (B) showing no melting point ( $T_m$ ) or showing a melting point of 100-199°C when measured by DSC, and comprises a part (1) formed of a composition (X), wherein, relative to 100 parts by mass of the sum of (A) and (B), the content of (co)polymer (A) is 60-95 parts by mass, and a part (2) containing 4-methyl-1-pentene (co)polymer (A), said part (2) being formed in contact with the part (1).



WO 2018/155179 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : 本発明の課題は、4-メチル-1-ペンテン系重合体を含む複数の部分が接して形成された成形体であって、その部分同士の接着強度に優れ、かつ、成形体の耐傷つき性、および耐着色性の優れた成形体およびその製造方法を提供することにある。本発明に係る成形体は、DSCで測定した融点( $T_m$ )が200~250℃の範囲にある特定の4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と、DSCで測定した際に、融点( $T_m$ )が観察されないか100℃~199℃の範囲にある特定の4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)と、を含み、(A)と(B)との合計を100質量部としたときに(共)重合体(A)の含有量が60~95質量部である、組成物(X)から形成されてなる部分(1)と、部分(1)に接して形成された、前記4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)を含んでなる部分(2)と、を有する。

## 明 細 書

発明の名称：成形体およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、4-メチル-1-ペンテン系重合体を含む複数の部分が接して形成された成形体およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 4-メチル-1-ペンテン系重合体（ポリメチルペンテン、PMPなどとも称される）は各種用途に用いられているが、表面張力が非常に低いことにより耐汚染性に優れる特徴や、透明性、耐傷つき性に優れ、かつ耐熱性も高いという特徴をいかし、食品保存用容器や食器の材料としても用いられている。

[0003] しかし、いわゆる二色成形や、インサート成形などにより、4-メチル-1-ペンテン系重合体で形成された複数パーツを融着させたデザインの成形体を得ようとするとき、それらのパーツが十分な強度で接着しないことが指摘されていた。

[0004] 特許文献1にはポリメチルペンテンにポリプロピレンを加えた組成物を用いた二重成形品が開示されている。具体的には、特許文献1には、ポリメチルペンテンとポリプロピレンとを含有する第1の組成物からなる樹脂製成形体を予め成形した後に、その成形体の外側を、ポリメチルペンテンとポリプロピレンおよび／または無機フィラーとを含有する第2の組成物で成形した二重成形樹脂製食器が開示されている。ここで、特許文献1には、ある特定の範囲内の量のポリプロピレンを第1の組成物に含有させることにより、内外成形体の密着性が良好な二重成形樹脂製食器が得られることも開示されている。また、特許文献1には、ポリプロピレンおよび／または無機フィラーを第2の組成物に含有させることにより、得られる二重成形樹脂製食器においてクラックが起りにくくなるとともに埃が付着しにくくなることも開示されている。

[0005] 一方、特許文献1には、これらの組成物のいずれにも、互いに融点の異なる2種以上のポリメチルペンテンを組み合わせたものを含有させることは開示されていない。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-89305号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載された二重成形方法について、本発明者らは、耐傷つき性、および耐着色性において、改善の余地があると考えた。本発明者らは、1種類のポリメチルペンテンとポリプロピレンとを含有する組成物から得られる成形体には、傷つきやすいという問題点があり、且つ、耐着色性についても不十分であることを確認している。このことは、後述する実施例に記載の組成物X' 1についてのデータとして、後述する表2に具体的に示している。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、上記の問題点の解決を目的とするものである。すなわち、本発明の課題は、4-メチル-1-ペンテン系重合体を含む複数の部分が接して形成された成形体であって、その部分同士の接着強度に優れ、かつ、成形体の耐傷つき性、および耐着色性の優れた成形体を提供することにある。また、その製造方法を提供することを目的としている。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するための具体的な手段は、以下の通りである。

[0010] [1] 下記要件(A-a)～(A-e)を満たす4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と、下記要件(B-a)～(B-e)を満たす4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)と、を含み、(共)重合体(A)と共重合体(B)との合計を100質量部としたときに(共)重合体(A)の含有

量が60～95質量部である、組成物(X)から形成されてなる部分(1)と、

前記部分(1)に接して形成された、前記4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)を含んでなる部分(2)と、  
を有する成形体。

(A-a) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(P)の含有率が100～90モル%であり、炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(4-メチル-1-ペンテンを除く。)から導かれる構成単位(AQ)の含有率が0～10モル%である。

(A-b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.0～4.0 dl/gである。

(A-c) DSCで測定した融点( $T_m$ )が200～250℃の範囲にある。

(A-d) DSCで測定した結晶化温度( $T_c$ )が150～220℃の範囲にある。

(A-e) 密度が820～850 kg/m<sup>3</sup>である。

(B-a) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位(P)の含有率が65モル%以上96モル%未満であり、炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィン(4-メチル-1-ペンテンを除く。)から導かれる構成単位(BQ)の含有率が4モル%を超え35モル%以下である。

(B-b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～4.0 dl/gである。

(B-c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比である分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.0～3.5である。

(B-d) DSCで測定した際に、融点( $T_m$ )が観察されないか100℃～199℃の範囲にある。

(B-e) 密度が830～860 kg/m<sup>3</sup>である。

[0011] [2] 前記構成単位(BQ)が、炭素原子数2～4の $\alpha$ -オレフィンに

由来する構成単位である〔1〕に記載の成形体。

[0012] 〔3〕 前記組成物（X）において、前記（共）重合体（A）の含有量が70～90質量部である、〔1〕または〔2〕に記載の成形体。

[0013] 〔4〕 前記部分（1）をあらかじめ形成する工程（1）と、前記部分（1）に接して、前記部分（2）を形成する工程（2）と、を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の成形体の製造方法。

[0014] 〔5〕 射出成形によって、前記部分（1）および部分（2）を形成する、〔4〕に記載の製造方法。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、4-メチル-1-ペンテン系重合体を含む複数の部分が接して形成された成形体であって、その部分同士の接着強度に優れ、かつ、成形体の耐傷つき性、および耐着色性の優れた成形体を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例で作製した射出成形体の形状、寸法を示す図である。ここで、図1（a）および図1（b）は、それぞれ当該射出成形体の平面図および正面図を表す。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0018] 本発明の成形体は、後述する4-メチル-1-ペンテン（共）重合体（A）および4-メチル-1-ペンテン共重合体（B）を含む組成物（X）から形成されてなる部分（1）と、前記部分（1）に接して形成された、前記4-メチル-1-ペンテン（共）重合体（A）を含んでなる部分（2）と、を有する。ここで、本発明の成形体における優れた耐傷つき性および耐着色性は、後述する実施例で確認されるように、部分（1）および部分（2）が4-メチル-1-ペンテン（共）重合体（A）を含むことによりもたらされる。

- [0019] なお、本明細書において、「(共)重合体」および「重合体」なる語は、単独重合体および共重合体を包含する意味で用いられる。
- [0020] また、本明細書において、数値範囲を表す表現「 $x \sim y$ 」( $x$ ,  $y$ は数値。ただし、 $x \neq y$ )は、別途の記載がない限り、 $x < y$ の場合には「 $x$ 以上 $y$ 以下」を、 $x > y$ の場合には「 $x$ 以下 $y$ 以上」を意味する。
- [0021] 以下、本発明の成形体の各部分に用いられる成分等について説明する。
- [0022] [組成物(X)から形成されてなる部分(1)]  
本発明において、部分(1)は組成物(X)から形成される。換言すると、部分(1)は、組成物(X)からなる部分と見ることもできる。
- [0023] 組成物(X)は、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)(以下、単に「重合体(A)」ともいう)と4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)(以下、単に「共重合体(B)」ともいう)とを含む組成物である。ここで、組成物(X)の特徴の1つとして、後述するように、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)のほかに、4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)として4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)より融点の低い特定の共重合体がさらに含まれていることが挙げられる。組成物(X)は、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)との合計を100質量部としたときに(共)重合体(A)の含有量が60~95質量部であり、すなわち共重合体(B)の含有量は5~40質量部である。好ましくは、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)の含有量が70~90質量部であり、すなわち好ましくは4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)の含有量が10~30質量部である。4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)とを上記比率で含むことにより、部分(2)との接着強度が十分なものになる。
- [0024] 以下、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)(重合体(A))及び4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)(共重合体(B))のそれぞれについて説明する。

[0025] <重合体 (A)>

重合体 (A) は、以下の要件 (A-a) ~ (A-e) を満たす。

[0026] 要件 (A-a) : 重合体 (A) における 4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位 (P) の含有率は 90 モル%以上 100 モル%以下、好ましくは 95 モル%以上 100 モル%以下であり、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数 2~20 の  $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位 (AQ) の含有率は 0 モル%以上 10 モル%以下、好ましくは 0 モル%以上 5 モル%以下である。ここで、重合体 (A) について「モル%」は、重合体 (A) を構成する全構成単位の合計量、すなわち、4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位 (P) と、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数 2~20 の  $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位 (AQ) と、任意に用いられ得る後述の「その他の構成単位」との合計量を 100 モル%とする。

[0027] 重合体 (A) における構成単位 (P) の含有率が 90 モル%以上であることにより、背成形体の耐熱性が得られるという利点がある。

[0028] 構成単位 (AQ) を形成する、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数 2 以上 20 以下の  $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、及び 1-エイコセン等が挙げられる。構成単位 (AQ) を形成する  $\alpha$ -オレフィンとしては、組成物 (X) の層に適度な弾性率と柔軟性、可とう性を付与するという観点から、炭素原子数 8 以上 18 以下のオレフィン (たとえば 1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン及び 1-オクタデセン) が好ましい。本発明の特に好適な態様では、構成単位 (AQ) を形成する  $\alpha$ -オレフィンは 1-デセンである。

[0029] 重合体 (A) は、上記構成単位 (P) と上記構成単位 (AQ) とを含む重合体であり、本発明の特に好適な態様において、上記構成単位 (P) と上記構成単位 (AQ) とのみからなる重合体である。ただ、本発明においては、

重合体（A）が、上記構成単位（P）及び上記構成単位（AQ）のいずれにも該当しない構成単位をさらに含むことは何ら排除されるものでない。重合体（A）は、本発明の効果を損なわない範囲で、4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位（P）及び4-メチル-1-ペンテン以外の $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位（AQ）以外のその他の構成単位（重合体（A）の項において、以下、単に「その他の構成単位」とも呼ばれることがある。また、後述する共重合体（B）に含まれ得るその他の構成単位との区別のために「その他の構成単位（AR）」とも呼ばれることがある。）を含んでいてもよい。その他の構成単位の含有率は、たとえば0~10モル%である。

[0030] 上記その他の構成単位を形成するモノマーの具体例等は、後述する共重合体（B）に含まれ得るその他の構成単位（すなわち、後述する「その他の構成単位（BR）」）を形成するモノマーの具体例等と同様である。

[0031] なお、重合体（A）における各構成単位の含有率（モル%）の値は、後述する共重合体（B）と同様に、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定法によって測定した場合のものである。

[0032] 要件（A-b）：重合体（A）の、デカリン溶媒中、135°Cで測定される極限粘度 $[\eta]$ は、1.0~4.0 dl/gであり、好ましくは1.0 dl/g~3.5 dl/gであり、より好ましくは1.0 dl/g~3.0 dl/gである。重合体（A）の極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、成形時の流動性および成形体の強度の点で好ましい。

[0033] 重合体（A）の極限粘度 $[\eta]$ は、ウベローデ粘度計を用い、下記の方法により測定される値である。

[0034] 20mgの重合体（A）をデカリン25mlに溶解させた後、ウベローデ粘度計を用い、135°Cのオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。このデカリン溶液を、デカリンを5ml加えて希釈した後、上記と同様にして比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。この希釈操作を更に2回繰り返し、濃度（C）を0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値を極限粘度 $[\eta]$ （単位：dl/g）とする（下記の式参照）。

[0035]  $[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$

要件 (A-c) : 重合体 (A) の融点 ( $T_m$ ) は、 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $200^\circ\text{C} \sim 245^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $200^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$  の範囲にある。重合体 (A) の融点 ( $T_m$ ) が上記範囲にあることにより、上記範囲よりも高い場合に比べて適度な弾性率を有し、上記範囲よりも低い場合に比べて耐熱性が良好である。

[0036] 要件 (A-d) : 重合体 (A) の結晶化温度 ( $T_c$ ) は、 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $180^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $190^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$  の範囲にある。重合体 (A) の結晶化温度 ( $T_c$ ) が上記範囲にあることにより、上記範囲よりも高い場合に比べて成形体は適度な柔軟性を有し、上記範囲よりも低い場合に比べて剛性と結晶化度が高いため、離型性が良好である。

[0037] 重合体 (A) の融点 ( $T_m$ ) および結晶化温度 ( $T_c$ ) は、それぞれ示差走査熱量計 (DSC : Differential scanning calorimetry) を用い、JIS K 7121 に準拠して下記の方法により測定される値である。

[0038] 約  $5 \text{ mg}$  の重合体 (A) を、セイコーインスツル (株) 製の示差走査熱量計 (DSC 220C 型) の測定用アルミニウムパン中に室温で密封し、室温から  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で  $200^\circ\text{C}$  まで加熱する。重合体 (A) を完全融解させるために、 $200^\circ\text{C}$  で 5 分間保持し、次いで、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で  $-50^\circ\text{C}$  まで冷却する。この冷却過程でピークが観測される温度を結晶化温度 ( $T_c$ ) とする。 $-50^\circ\text{C}$  で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で  $200^\circ\text{C}$  まで 2 度目の加熱を行ない、この 2 度目の加熱でピークが観測される温度を重合体の融点 ( $T_m$ ) とする。なお、複数のピークが検出される場合には、最も高温側で検出されるピークを採用する。

[0039] 要件 (A-e) : 重合体 (A) の JIS K 7112 (密度勾配管法) に準拠して測定される密度は、 $820 \sim 850 \text{ kg}/\text{m}^3$  であり、好ましくは  $825 \sim 840 \text{ kg}/\text{m}^3$  であり、より好ましくは  $830 \sim 835 \text{ kg}/\text{m}^3$  である。密度が前記範囲であることにより、前記範囲よりも小さい場合に比べて成形体の機械的な強度が高く、前記範囲よりも大きい場合に比べて成形体の

衝撃強度が高くなる傾向がある。

[0040] 重合体 (A) は、上記要件 (A-a) ~ (A-e) に加えて、好ましくは下記のいずれかの要件を満たす。

[0041] 要件 (A-f) : 重合体 (A) の、ASTM D1238 に準拠して 260°C、5.0 kg 荷重にて測定されるメルトフローレート (MFR) は、後述する共重合体 (B) と押出機内で混ざりやすく、成形できる範囲であれば特に規定されないが、通常、0.5 g/10 min ~ 200 g/10 min であり、より好ましくは 1 g/10 min ~ 150 g/10 min、さらに好ましくは 1 g/10 min ~ 100 g/10 min である。当該 MFR が上記範囲であれば、組成物 (X) を射出成形しやすい。

[0042] 要件 (A-g) : 重合体 (A) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、通常 1.0 ~ 7.0 であり、好ましくは 2.0 ~ 6.0 である。なお、重合体 (A) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、実施例記載の方法により算出される値である。

[0043] 要件 (A-h) : 重合体 (A) は、結晶性の高い重合体であることが好ましい。結晶性の高い重合体としては、アイソタクチック構造を有する重合体、シンジオタクチック構造を有する重合体のいずれであってもよいが、特にアイソタクチック構造を有する重合体が好ましく、また入手も容易である。さらに、重合体 (A) は、組成物 (X) を成形でき、目的とする使用に耐える強度を有していれば、立体規則性は特に制限されない。

[0044] (重合体 (A) の製造方法)

重合体 (A) は、オレフィン類を重合して製造してもよく、高分子量の 4-メチルー 1-ペンテン系重合体を、熱分解して製造してもよい。また重合体 (A) は、溶媒に対する溶解度の差で分別する溶媒分別、あるいは沸点の差で分取する分子蒸留などの方法で精製されていてもよい。

[0045] 重合体 (A) を重合反応により製造する場合、例えば 4-メチルー 1-ペンテンおよび必要に応じて共重合させる  $\alpha$ -オレフィンの仕込量、重合触媒の種類、重合温度、重合時の水素添加量等を調整することで、融点、立体規

則性および分子量等を制御する。重合体（A）を重合反応により製造する方法は、公知の方法であってもよい。重合体（A）は、例えば、チーグラナーナツタ触媒、メタロセン系触媒等の公知の触媒を用いた方法により製造され、好ましくはチーグラナーナツタ触媒を用いて製造され得る。一方、重合体（A）を、より高分子量の4-メチル-1-ペンテン系重合体の熱分解により製造する場合には、熱分解の温度や時間を制御することで、分子量を所望の値に制御する。

[0046] 重合体（A）は、前述のように製造したもの以外にも、例えば三井化学株式会社製TPX等、市販の重合体であってもよい。

[0047] <共重合体（B）>

共重合体（B）は、以下の要件（B-a）～（B-e）を満たす。

[0048] 要件（B-a）：共重合体（B）は、4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位（P）を65モル%以上96モル%未満の割合で、及び4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2以上20以下の $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位（BQ）を4モル%を超え35モル%以下の割合で有する。ここで、共重合体（B）について「モル%」は、共重合体（B）を構成する全構成単位の合計、すなわち、4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位（P）と、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2以上20以下の $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位（BQ）と、任意に用いられ得る後述の「その他の構成単位」との合計を100モル%とする。

[0049] 構成単位（P）の含有率は、65モル%以上96モル%未満であり、好ましくは68モル%以上92モル%未満であり、より好ましくは68モル%以上90モル%未満であり、特に好ましくは80モル%以上88モル%未満である。

[0050] 構成単位（BQ）の含有率（構成単位（BQ）が2種以上である場合は当該2種以上の合計の含有率）は、4モル%を超え35モル%以下であり、好ましくは8モル%を超え32モル%以下であり、より好ましくは10モル%を超え32モル%以下であり、特に好ましくは12モル%を超え20モル%

以下である。

- [0051] 構成単位 (BQ) を形成する、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2以上20以下の $\alpha$ -オレフィンとしては、引張破断伸びの異方性及び引裂強さの異方性をより低減する観点から、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-ヘキサデセン、1-オクタデセンが好ましく、炭素原子数2~4の $\alpha$ -オレフィン、すなわちエチレン、プロピレン、1-ブテンが更に好ましく、プロピレンが特に好ましい。
- [0052] また、上記 $\alpha$ -オレフィンとして上記例示したものをを用いると、得られる成形体の耐衝撃性も向上する。
- [0053] 構成単位 (BQ) を形成する $\alpha$ -オレフィンとして、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0054] また、構成単位 (BQ) は、前記重合体 (A) が構成単位 (AQ) を含む場合、構成単位 (AQ) と同じであってもよく、異なってもよい。
- [0055] 共重合体 (B) は、本発明の効果を損なわない範囲で、4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位 (P) 及び4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2以上20以下の $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位 (BQ) 以外のその他の構成単位 (共重合体 (B) の項において、単に「その他の構成単位」とも呼ばれることがある。また、前記重合体 (A) に含まれ得るその他の構成単位との区別のために「その他の構成単位 (BR)」とも呼ばれることもある。) を含んでいてもよい。その他の構成単位の含有率は、たとえば0~10モル%である。
- [0056] 上記その他の構成単位 (すなわち、「その他の構成単位 (BR)」) を形成するモノマーとしては、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエン、官能ビニル化合物、水酸基含有オレフィン、ハロゲン化オレフィン等が含まれる。
- [0057] 環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役ポリエン、官能ビニル化合物、水酸基含有オレフィン、及びハロゲン化オレフィンとして

は、例えば、特開2013-169685号公報の段落0034~0041に記載の化合物を用いることができる。

[0058] 上記その他の構成単位を形成するモノマーとしては、ビニルシクロヘキサン、スチレンが特に好ましい。

[0059] 共重合体(B)に、上記その他の構成単位が含まれる場合、上記その他の構成単位は、1種のみ含まれていてもよく、また、2種以上含まれていてもよい。

[0060] なお、重合体(A)を構成しうる上記「その他の構成単位(AR)」を形成するモノマーの具体例についても、「その他の構成単位(BR)」を形成するモノマーの具体例として上記に示したものと同様である。

[0061] 共重合体(B)における各構成単位の含有率(モル%)の値は、下記の条件で<sup>13</sup>C-NMRによる測定法により測定した場合のものである。

[0062] ~条件~

測定装置：核磁気共鳴装置(ESP500型、日本電子(株)製)

観測核：<sup>13</sup>C(125MHz)

シーケンス：シングルパルスプロトンデカップリング

パルス幅：4.7μ秒(45°パルス)

繰り返し時間：5.5秒

積算回数：1万回以上

溶媒：オルトジクロロベンゼン/重水素化ベンゼン(容量比：80/20)

) 混合溶媒

試料濃度：55mg/0.6mL

測定温度：120℃

ケミカルシフトの基準値：27.50ppm

要件(B-b)：共重合体(B)の、デカリン溶媒中、135℃で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、0.5~4.0dl/gであり、好ましくは0.5dl/g~3.5dl/gであり、より好ましくは1.0dl/g~3.5dl/gである。共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、

成形性の点で好ましい。

- [0063] 共重合体 (B) の極限粘度  $[\eta]$  は、前記重合体 (A) の極限粘度  $[\eta]$  と同様の方法で測定される値である。
- [0064] 要件 (B-c) : 共重合体 (B) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、組成物 (X) からなる層のべたつき及び外観の観点から、1.0~3.5であり、好ましくは1.1~3.0である。
- [0065] 共重合体 (B) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、組成物 (X) の成形性の観点から、好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$  であり、より好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  である。
- [0066] なお、共重合体 (B) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、実施例記載の方法により算出される値である。
- [0067] 要件 (B-d) : 共重合体 (B) の融点 ( $T_m$ ) は、観察されないか、又は  $100^\circ\text{C} \sim 199^\circ\text{C}$  の範囲にあり、より好ましくは観察されないか、又は  $110^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  の範囲にあり、さらに好ましくは  $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  の範囲にあり、特に好ましくは  $125^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲にある。このことは、本発明では、共重合体 (B) として、前記重合体 (A) よりも融点が高いか、あるいは、融点が観察されない特定の共重合体が用いられることを意味している。
- [0068] 共重合体 (B) の融点 ( $T_m$ ) は、前記重合体 (A) の融点 ( $T_m$ ) と同様の方法により測定される値である。
- [0069] 要件 (B-e) : 共重合体 (B) の JIS K7112 (密度勾配管法) に準拠して測定される密度は、ハンドリング性の観点から、 $830 \text{ kg/m}^3 \sim 860 \text{ kg/m}^3$  であり、好ましくは  $830 \text{ kg/m}^3 \sim 850 \text{ kg/m}^3$  である。
- [0070] 共重合体 (B) は上記要件 (B-a) ~ (B-e) に加えて、好ましくは下記の要件を満たす。
- [0071] 要件 (B-f) : 共重合体 (B) の、ASTM D1238 に準拠して  $230^\circ\text{C}$  で  $2.16 \text{ kg}$  の荷重にて測定されるメルトフローレート (MFR)

は、組成物（X）の成形時の流動性の観点から、好ましくは0.1g/10min~100g/10minであり、より好ましくは0.5g/10min~50g/10minであり、さらに好ましくは0.5g/10min~30g/10minである。

[0072] （共重合体（B）の製造方法）

共重合体（B）は、従来知られているメタロセン触媒系により、例えば、国際公開第2005/121192号、国際公開第2011/055803号、国際公開第2014/050817等に記載された方法により合成することができる。

[0073] <組成物（X）>

組成物（X）において、重合体（A）と共重合体（B）との合計100質量部に対する重合体（A）の含有量は、60質量部以上95質量部以下であり、好ましくは70質量部以上90質量部以下である。

[0074] 前記重合体（A）と前記共重合体（B）の含有比が前記範囲であることにより、得られる成形体の各部分の接着強度に優れる成形体を得られる。

[0075] 組成物（X）は、前記重合体（A）と前記共重合体（B）を含む組成物であり、前記重合体（A）と前記共重合体（B）とのみからなることを妨げるものではない。ただ、本発明において、組成物（X）は、本発明の目的を損なわない範囲内において、さらに前記重合体（A）及び前記共重合体（B）のいずれにも該当しない成分（以下、「その他の成分」）を含有していても良い。そのような「その他の成分」として、例えば、耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、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、老化防止剤、塩酸吸収剤、無機又は有機の充填剤、有機系又は無機系の発泡剤、架橋剤、架橋助剤、粘着剤、軟化剤、難燃剤等の各種添加剤や、重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂が挙げられる。

[0076] ここで、本発明の好適且つ典型的な態様の1つにおいて、組成物（X）は、前記重合体（A）と前記共重合体（B）と上記各種添加剤とのみからなる。

そのうち、本発明の好適な態様に係る組成物（X）の一例として、後述する実施例に示したように、前記重合体（A）と前記共重合体（B）と酸化防止剤とのみからなる組成物が挙げられる。

[0077] また、本発明の別の態様において、組成物（X）は、前記重合体（A）と前記共重合体（B）とのみからなる。

[0078] ただ、本発明では、組成物（X）に、重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂が含まれる態様を何ら排除するものではない。すなわち、本発明のさらに別の態様において、組成物（X）は、前記重合体（A）と、前記共重合体（B）と、重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂とを含んでいる。この場合、組成物（X）に含まれる「重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂」として、例えばポリプロピレンが挙げられる。

[0079] 組成物（X）における、「その他の成分」の含有量は、重合体（A）および共重合体（B）の合計100質量部に対して好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。ここで、本発明においては、上述したように、組成物（X）が「その他の成分」として「重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂」を含んでいても構わないが、その含有量は少ない方が好ましい。組成物（X）に含まれていてもよい「重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂」の含有量は、重合体（A）および共重合体（B）の合計100質量部に対して10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、特に好ましくは3質量部未満である。

[0080] 組成物（X）は、重合体（A）と共重合体（B）とオプションで用いられる「その他の成分」とを前記割合で混合することによって得られ、混合方法としては特に限定されず、例えば、二軸押出機でコンパウンドする方法や、ペレット同士をドライブレンド等によって混合する方法等が挙げられる。

[0081] [(共)重合体（A）を含んでなる部分（2）]

部分（2）は、上記「組成物（X）から形成されてなる部分（1）」で上述した重合体（A）を含んでなる。ここで、部分（2）に含まれる重合体（A）は、上記重合体（A）に該当する限り、上記組成物（X）に含まれる重

合体（A）と同一であってもよく、あるいは、異なっても良い。また、部分（2）は、重合体（A）のみからなるものであっても良いし、発明の効果を損なわない範囲において、その他の重合体や添加剤をさらに含んでもかまわない。また、部分（2）は、部分（1）と同様に、上記組成物（X）に該当する組成物（X'）から形成されていてもよい。その場合、部分（2）を形成する組成物（X'）は、部分（1）を形成する組成物（X）と同一組成であっても良いし、あるいは、異なってもよい。ここで、本発明の1つの好適な態様において、部分（2）は、重合体（A）または重合体（A）と酸化防止剤との混合物からなる。また、本発明のもう1つの好適な態様において、部分（2）は組成物（X'）からなり、そのうちの特に好適な態様において、当該組成物（X'）は、上記部分（1）を構成する組成物（X）とは互いに組成の異なる組成物（X1'）である。このとき組成物（X'）における共重合体（B）の含有量は、部分（1）を形成する組成物（X）における共重合体（B）の含有量よりも少ないことが好ましい。この場合、当該組成物（X'）に含まれる共重合体（B）は、上記共重合体（B）に該当する限り、当該組成物（X）に含まれる共重合体（B）と同一であってもよく、あるいは、異なっても良い。

[0082] 〔成形体の製造方法〕

本発明に係る成形体は、上記部分（1）および上記部分（2）を、上記部分（2）が上記部分（1）に接する態様で形成することにより得ることができる。

[0083] ここで、本発明に係る成形体の製造方法は限定されるものではないが、本発明に係る成形体を製造するために用いることのできる成形手段として、射出成形、ラミネート成形等の公知の成形手段が挙げられる。本発明に係る成形体は、例えばインサート成形、ラミネート成形、二色成形等により成形することができる。

[0084] ここで、上記部分（1）および上記部分（2）を形成する順番、および、上記部分（1）および上記部分（2）のそれぞれを形成する際に採用される

具体的な成形方法は、特に限定されるものではない。しかし、前記に例示した成形方法のいずれにおいても、部分（１）をあらかじめ形成し、部分（１）に接触させた状態で、部分（２）を形成することが、接着強度を高める点において好ましい。すなわち、本発明の好適な態様において、本発明に係る成形体の製造方法は、上記組成物（X）を成形して上記部分（１）を形成する工程と、該部分（１）に接する態様で、上記重合体（A）または上記重合体（A）を含む組成物を成形して、上記部分（２）を形成する工程とを含む。本発明の好適且つ典型的な態様において、本発明の成形体の製造方法は、上記組成物（X）を射出成形して上記部分（１）を形成する一次射出工程と、その後、当該部分（１）に接する態様で、上記重合体（A）または上記重合体（A）を含む組成物を射出成形して、上記部分（２）を形成する二次射出工程とを含んでいる。本発明の好適な態様の１つにおいて、前記二次射出工程は、あらかじめ前記一次射出工程で得られた部分（１）を成形体形成用の射出金型にインサートし、その後、部分（２）を構成する重合体または組成物を当該射出金型に射出成形することによって行うことができる。ただ、本発明では、一部が変形または交換可能な射出金型を用いて前記一次射出工程を行い、その後、当該射出金型の一部を変形または交換することにより、当該一次射出工程で得られた部分（１）に隣接して部分（２）に対応する形状のキャビティを設ける工程を行い、さらにその後、部分（２）を構成する重合体または組成物を当該キャビティに射出成形することにより前記二次射出工程を行ってもよい。

[0085] 成形温度は、通常200～350℃、好ましくは220～350℃の範囲である。

[0086] [成形体の形状]

部分（１）と部分（２）の接触面は平面であっても曲面であっても構わない。本発明の成形体は、発明の効果を損なわない限り、部分（１）および部分（２）以外の他の部分を含んでも構わない。得られる成形体は、形状は特に限定されるものはないが、例えば板状・フィルム状、容器状、筒状、

棒状等が挙げられる。部分（１）と部分（２）とは接着している。接着の強度については成形体の用途に応じて調整される。

[0087]     〔成形体の用途〕

本発明の成形体は、特に用途は限定されず、一般的なオレフィン樹脂が適用される用途に用いられうる。ポリ４－メチルペンテン系樹脂が従来用いられている用途に好適に用いられ、さらに好ましくは、食器、食品保存容器、日用雑貨、離型フィルム等として好適に用いられる。

### 実施例

[0088]     以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0089]     〔各種物性の測定方法〕

本実施例で得られた各重合体についての各種物性を測定するのに用いた方法を以下に示す。

[0090]     （１）組成

前述した<sup>13</sup>C－NMRによる測定法により、重合体の組成を求めた。

[0091]     （２）極限粘度〔η〕

ウペローデ粘度計を用い、前述した方法により、デカリン溶媒中135℃で測定される極限粘度〔η〕を求めた。

[0092]     （３）重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）

液体クロマトグラフ：Waters製ALC/GPC 150-C plus型（示唆屈折計検出器一体型）を用い、カラムとして東ソー株式会社製GMH6-HT×2本およびGMH6-HTL×2本を直列接続し、移動相媒体としてオージクロロベンゼンを用い、流速1.0ml/分、140℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定を行った。得られたクロマトグラムを、公知の方法によって、標準ポリスチレンサンプルを使用した検量線を用いて解析することで、重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）を求めた。

[0093]     （４）メルトフローレート（MFR）

ASTM D1238に準拠して260℃、5.0kg荷重にて測定されるメルトフローレート(MFR)を求めた。ただし、下記重合体(B)(すなわち、下記重合体B-1およびB-2)についてのMFRの測定は、測定条件を、230℃、2.16kg荷重に変更して行った。

[0094] (5) 密度

JIS K7112(密度勾配管法)に準拠して密度を求めた。

[0095] (6) 融点(T<sub>m</sub>)、結晶化温度(T<sub>c</sub>)

JIS K7121に準拠して前記方法により測定し、ピーク温度から求めた。

[0096] [4-メチル-1-ペンテン重合体(A)]

国際公開2006/054613号の比較例7および比較例9に記載の重合方法に準じて、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、水素の割合を変更することによって、4-メチル-1-ペンテン共重合体A-1およびA-2を得た。すなわち、4-メチル-1-ペンテン共重合体A-1およびA-2は、いずれも、無水塩化マグネシウム、2-エチルヘキシルアルコール、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンおよび四塩化チタンを反応させて得られる固体状チタン触媒を重合用触媒として用いて得られたことになる。

[0097] 得られた4-メチル-1-ペンテン共重合体A-1およびA-2のそれぞれに対し、当該4-メチル-1-ペンテン共重合体100質量部に対して、耐熱安定剤としてフェノール系安定剤 Irganox 1010 0.15質量部(BASF社製)、硫黄系安定剤 DLTP「ヨシトミ」(三菱化学社製) 0.30質量部とをドライブレンド後、サーモプラスチック社製二軸押出機によって混合し、表1に示す物性を有する4-メチル-1-ペンテン重合体A-1およびA-2をそれぞれ得た。

[0098] このようにして得られた4-メチル-1-ペンテン重合体A-1およびA-2は、微量のフェノール系安定剤および硫黄系安定剤を含むことから厳密には組成物である。しかし、これらの安定剤の添加量は微量であり、これら

の安定剤の存在による物性への影響は十分に無視しうると推定できる。したがって、以下の記載において、前記4-メチル-1-ペンテン重合体A-1およびA-2は、重合体として取り扱うこととし、それぞれ「重合体A-1」および「重合体A-2」と呼ぶこととする。

[0099] また、得られた重合体A-1および重合体A-2についての、各種物性の測定結果を表1に示す。

[0100] [4-メチル-1-ペンテン共重合体(B)]

<合成例1>~重合体B-1の合成~

十分に窒素置換した容量1.5Lの攪拌翼付のSUS製オートクレーブに、300mlのn-ヘキサン(乾燥窒素雰囲気下、活性アルミナ上で乾燥したもの)、及び450mlの4-メチル-1-ペンテンを23℃で装入した後、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)の1.0mmol/mlトルエン溶液を0.75ml装入し、攪拌を開始した。

[0101] 次に、オートクレーブを内温が60℃になるまで加熱し、全圧(ゲージ圧)が0.19MPaとなるようにプロピレンで加圧した。

[0102] 続いて、予め調製しておいた、Al換算で1mmolのメチルアルミノキサン、及び0.01mmolのジフェニルメチレン(1-エチル-3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを含むトルエン溶液0.34mlをオートクレーブに窒素で圧入し、重合反応を開始させた。重合反応中は、オートクレーブの内温が60℃になるように温度調整した。

[0103] 重合開始から60分後、オートクレーブにメタノール5mlを窒素で圧入し、重合反応を停止させた後、オートクレーブ内を大気圧まで脱圧した。脱圧後、反応溶液に、該反応溶液を攪拌しながらアセトンを追加し、溶媒を含む重合反応生成物を得た。次いで、得られた溶媒を含む重合反応生成物を減圧下、130℃で12時間乾燥させて、共重合体(B)として、44.0gの粉末状の重合体B-1を得た。

[0104] 重合体B-1の各種物性の測定結果を表1に示す。

[0105] <合成例2>～重合体B-2の合成～

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、23℃で4-メチル-1-ペンテンを750ml装入した。このオートクレーブに、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)の1.0mmol/mlトルエン溶液を0.75ml装入し攪拌を開始した。

[0106] 次に、オートクレーブを内温60℃まで加熱し、全圧が0.13MPa(ゲージ圧)となるようにプロピレンで加圧した。続いて、予め調製しておいたメチルアルミノキサンをA換算で1mmol、ジフェニルメチレン(1-エチル-3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを0.01mmolを含むトルエン溶液0.34mlを窒素でオートクレーブに圧入し、重合を開始した。重合反応中、オートクレーブ内温が60℃になるように温度調整した。重合開始60分後、オートクレーブにメタノール5mlを窒素で圧入し重合を停止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液にアセトンで攪拌しながら注いだ。

[0107] 得られた溶媒を含むパウダー状の重合体を100℃、減圧下で12時間乾燥し、36.9gの共重合体(B-2)を得た。各種物性の測定結果を表1に示す。

[0108] [重合体(A)および共重合体(B)以外の重合体(C-1)]

株式会社プライムポリマー製のポリプロピレンである、プライムポリプロJ105G(ホモポリプロピレン、MFR9.0g/10分(230℃、2.16kg荷重)以下「重合体C-1」ともいう。)を使用した。

[0109]

[表1]

組成	重合体A-1		重合体A-2		重合体B-1		重合体B-2	
	mol%	97.8	98.2	84.1	72.5	mol%	1-デゼン	プロピレン
構成単位(P)の含有率								
構成単位(AQ)または(BQ)の種類	1-デゼン							
構成単位(AQ)または(BQ)の含有率	mol%	2.2	1.8	15.9	27.5			
極限粘度[η]	dl/g	1.5	1.8	1.5	1.5			
重量平均分子量(Mw)	310000							
分子量分布(Mw/Mn)	3.3							
メルトフローレート(MFR)260°C、5.0kg荷重	g/10min	100	66	-	-			
メルトフローレート(MFR)230°C、2.16kg荷重	g/10min	-	-	11	11			
密度	kg/m <sup>3</sup>	833	833	838	839			
融点(Tm)	°C	232	233	132	132	観察されない		
結晶化温度(Tc)	°C	212	211	60	60	観察されない		

[0110] [組成物(X) (X1~X8)並びにその他の組成物(X' 1およびA-

## 3) の作製]

## &lt;組成物 (X) の調製&gt;

重合体 A-1 を 90 質量部と、重合体 B-1 を 10 質量部と、をドライブ  
レンド後、サーモプラスチック社製二軸押出機によって混合し、組成物 X  
1 を得た。

[0111] 同様に、表 2 に示す配合にて各組成物を得た。

[0112] すなわち、組成物 X 2, X 5 および X 6 は、重合体 (A) の種類および配  
合量、並びに、重合体 (B) の種類および配合量を、それぞれ表 2 に記載の  
ものに変更したことを除き、それぞれ組成物 X 1 と同様に得た。

[0113] また、組成物 X 3, X 4, X 7 および X 8 は、重合体 (A) の種類および  
配合量、並びに、重合体 (B) の種類および配合量を、それぞれ表 2 に記載  
のものに変更した上で、さらに、リトポン (硫酸バリウムと硫化亜鉛との混  
合物からなる白色顔料) を表 2 に記載の量で追加したことを除き、それぞれ  
組成物 X 1 と同様に得た。

[0114] <その他の組成物 (X' 1 および A-3) の調製>

組成物 X' 1 は、重合体 A-1 を 90 質量部と、重合体 B-1 を 10 質量  
部とに代えて、重合体 A-1 を 100 質量部と、重合体 C-1 を 5.3 質量  
部とを用いたことを除き、組成物 X 1 と同様に得た。

[0115] また、組成物 A-3 は、重合体 A-1 を 90 質量部と、重合体 B-1 を 1  
0 質量部とに代えて、重合体 A-1 を 100 質量部用い、さらに、リトポン  
を 4.3 質量部追加したことを除き、組成物 X 1 と同様に得た。

[0116] [射出成形角板の作製、評価]

得られた組成物 X 1 ~ X 8, A-3 および X' 1 と、重合体 A-1、重合  
体 C-1 について、耐傷つき性、耐着色性評価、および透明性 (ヘイズ) 評  
価のための射出成形角板を作製した。射出成形機 (名機製作所製 M-70B  
) を用い、成形温度 295°C、金型温度 60°C、計量時のスクリー回転数  
260 rpm、成形サイクル 60 s で、厚さ 2 mm、幅 120 mm、長さ 1  
30 mm の射出成形角板を作製した。

[0117] 得られた射出成形角板について下記の評価を行った。評価結果を表2に併せて示す。

[0118] <耐傷つき性評価（スクラッチ試験）>

得られた射出成形角板についてスクラッチ試験を実施した。新東科学社製、往復摩擦摩耗試験機を用い、傷つけ治具はサファイア（0.5 R）、荷重2 kg、速度500 mm/分、ストローク50 mmにて実施した。傷深さを、表面粗さ形状測定器（東京精密製サーフコム1400D）を用いて測定した。触針5 μm φ、測定長さ2.0 mm、測定速度0.3 mm/s、3点測定の平均値を採用し、次の基準で評価した。

[0119] ○：傷深さが20 μm以下である。

×：傷深さが20 μmを超過す。

[0120] <透明性評価>

得られた射出成形角板を目視観察し、次の基準で評価した。

○：透明度が高くシートの向こう側がはっきり観察できる。

△：やや濁っていてシートの向こう側はぼんやりと確認できる。

×：透明度が低くシートの向こう側は目視することができない。

[0121] <耐着色性評価>

得られた射出成形角板を、市販のケチャップと食用キャノーラ油を90：10の質量比率で混合した試験液に浸漬し、90℃にて20時間保持後、水で洗浄した。その後、目視観察し、次の基準で評価した。

[0122] ○：着色が認められない。

△：薄く着色している。

×：強く着色している。

[0123] [成形体の作製]

密着性評価のための射出成形体を作製した。この射出成形体の形状、寸法を図1に示す。図1において、射出成形体（10）は部分1（11）および部分2（12）から成る。まず、一次射出として、部分1を構成する重合体または組成物を、射出成形機（名機製作所製M-70B）を用い、成形温度280

℃、金型温度 50℃、計量時のスクリー回転数 260 rpm、成形サイクル 50 s で、部分 1 形成用の射出金型に射出成形し、部分 1 (11) を得た。次いで二次射出として、前記一次射出で得られた部分 1 を成形体形成用の射出金型にインサートし、部分 2 を構成する重合体または組成物を、部分 1 の形成に用いたときと同じ成形条件で当該射出金型に射出成形し（この過程で、部分 2 (12) が形成される）、射出成形体 (10) を作製した。

[0124] <実施例 1～12、比較例 1～5、参考例>

一次射出および二次射出において、それぞれ表 3 に示す重合体または組成物を用いて成形体を得た。

[0125] [成形体の評価]

得られた成形体について、以下の測定及び評価を行った。測定及び評価方法を以下に示す。また結果を表 3 に示す。

[0126] <密着性評価>

得られた成形体の両端をそれぞれ右手と左手の親指と人差し指で挟んで保持し、両手でひねりの力を加えることで半割片どうしの密着性を評価した。以下の基準にて評価した。

[0127] ○：強くひねっても取れず十分に接着している。

△：強くひねると接着面が取れてしまう。

×：半割片どうしが接着しておらず評価不能である。

[0128]

[表2]

		射出成形角板の作成に用いた重合体または組成物												
		A-1	A-3	C-1	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X'1	
組成 (質量部)	重合体 (A)	100	0	0	90	80	0	0	90	80	0	0	0	100
	A-2	0	100	0	0	0	86	74	0	0	86	74	0	
	共重合体 (B)	0	0	0	0	0	0	0	10	20	14	26	0	
	B-2	0	0	0	10	20	14	26	0	0	0	0	0	
その他	C-1	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	5.3	
	リトボン	0	43	0	0	0	37	32	0	0	37	32	0	
評価	耐傷つき性評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
	耐着色性評価	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△	
	透明性評価	○	×	×	○	○	×	×	○	○	×	×	△	

[0129] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
一次射出	X1	X2	X1	X2	X1	X2	X5	X6	X5	X6	X5	X6
二次射出	A-2	A-3	X3	X3	X7	X7	A-3	A-3	X3	X3	X7	X7
密着性評価	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	参考例
一次射出	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	X'1
二次射出	A-3	X3	X4	X7	X8	X'1
密着性評価	x	x	x	x	x	△

## [0130] [実施例と比較例の対比]

表3より、実施例は成形体を得られたのに対して、比較例1～5は、半割片どうしが接着せず、すなわち部分(1)と接して形成された部分(2)とを有する成形体は得られなかった。また、表2より、本発明で用いられる組成物Xに該当するX1～X7は、組成物Xに該当しない組成物X'1に比べて、耐傷つき性および耐着色性に優れていることが分かる。さらに、組成物X1、X2、X5、X6については透明性も優れていることが分かる。

## 符号の説明

- [0131] 10 …… 実施例で作製した射出成形体  
11 …… 部分1  
12 …… 部分2

## 請求の範囲

### [請求項1]

下記要件 (A-a) ~ (A-e) を満たす 4-メチル-1-ペンテン (共) 重合体 (A) と、下記要件 (B-a) ~ (B-e) を満たす 4-メチル-1-ペンテン共重合体 (B) と、を含み、(共) 重合体 (A) と共重合体 (B) との合計を 100 質量部としたときに (共) 重合体 (A) の含有量が 60 ~ 95 質量部である、組成物 (X) から形成されてなる部分 (1) と、

前記部分 (1) に接して形成された、前記 4-メチル-1-ペンテン (共) 重合体 (A) を含んでなる部分 (2) と、を有する成形体。

(A-a) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位 (P) の含有率が 100 ~ 90 モル% であり、炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン (4-メチル-1-ペンテンを除く。) から導かれる構成単位 (AQ) の含有率が 0 ~ 10 モル% である。

(A-b) 135°C デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 1.0 ~ 4.0 dl/g である。

(A-c) DSC で測定した融点 ( $T_m$ ) が 200 ~ 250°C の範囲にある。

(A-d) DSC で測定した結晶化温度 ( $T_c$ ) が 150 ~ 220°C の範囲にある。

(A-e) 密度が 820 ~ 850 kg/m<sup>3</sup> である。

(B-a) 4-メチル-1-ペンテンから導かれる構成単位 (P) の含有率が 65 モル% 以上 96 モル% 未満であり、炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン (4-メチル-1-ペンテンを除く。) から導かれる構成単位 (BQ) の含有率が 4 モル% を超え 35 モル% 以下である。

(B-b) 135°C デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.5 ~ 4.0 dl/g である。

(B-c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定される重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比である分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5 である。

(B-d) DSC で測定した際に、融点 ( $T_m$ ) が観察されないか 100°C ~ 199°C の範囲にある。

(B-e) 密度が 830 ~ 860 kg/m<sup>3</sup> である。

[請求項2] 前記構成単位 (BQ) が、炭素原子数 2 ~ 4 の  $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位である請求項 1 に記載の成形体。

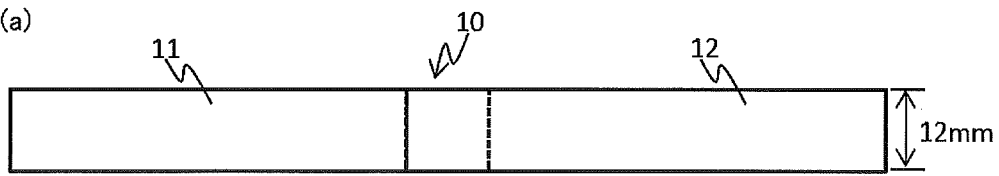
[請求項3] 前記組成物 (X) において、前記 (共) 重合体 (A) の含有量が 70 ~ 90 質量部である、請求項 1 または 2 に記載の成形体。

[請求項4] 前記部分 (1) をあらかじめ形成する工程 (1) と、前記部分 (1) に接して、前記部分 (2) を形成する工程 (2) と、を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の成形体の製造方法。

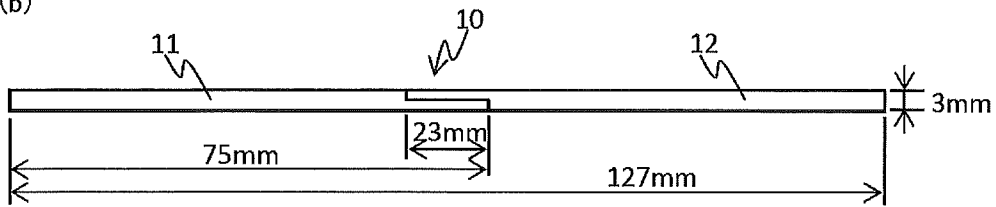
[請求項5] 射出成形によって、前記部分 (1) および部分 (2) を形成する、請求項 4 に記載の製造方法。

[図1]

(a)



(b)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/004119

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C08L23/20 (2006.01)i, B29C45/14 (2006.01)i, C08F10/14 (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)  
 Int.Cl. C08L23/20, B29C45/14, C08F10/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 62-207645 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 12 September 1987, claims, page 1, right column, line 4 to page 3, upper left column, line 9, page 4, lower left column, lines 8-18, examples 2, 3, 5, table 1 (Family: none)	1-3 5 4
Y A	JP 2016-14129 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 28 January 2016, claims 1, 6, 7, paragraph [0072] (Family: none)	5 1-4
Y A	JP 11-124479 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 11 May 1999, claim 1, paragraph [0070] & US 6156841 A & EP 896026 A, claim 1, paragraph [0082]	5 1-4

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

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

Date of the actual completion of the international search 27 March 2018 (27.03.2018)	Date of mailing of the international search report 10 April 2018 (10.04.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08L23/20(2006.01)i, B29C45/14(2006.01)i, C08F10/14(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. C08L23/20, B29C45/14, C08F10/14

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 1971-2018年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2018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）

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 A	JP 62-207645 A（三井石油化学工業株式会社）1987.09.12, 特許請求の範囲, 第1頁右側欄4行-第3頁左上欄9行, 第4頁左下欄8-18行, 実施例2, 3, 5, 第1表（ファミリーなし）	1-3 5 4
Y A	JP 2016-14129 A（三井化学株式会社）2016.01.28, 請求項1, 6, 7, [0072]（ファミリーなし）	5 1-4
Y A	JP 11-124479 A（三井化学株式会社）1999.05.11, 請求項1, [0070] & US 6156841 A & EP 896026 A1 請求項1, [0082]	5 1-4

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 27.03.2018

国際調査報告の発送日  
 10.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁（ISA/J P）  
 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） 今井 督	4 J	5 8 1 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		