

(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
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/182000 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 23/20 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011651

(22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)

(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 2018-054528 2018年3月22日(22.03.2018) 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: 得居 伸 (TOKUI Shin); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 木村 剛 (KIMURA Tsuyoshi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 土田 晋士 (TSUCHIDA Shinji); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 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

(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, 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,

(54) Title: BUTENE-BASED POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ブテン系重合体組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a butene-based polymer composition that exhibits a superior balance between tensile creep characteristics and uniform deformability. [Solution] A butene-based polymer composition contains: 94.5-99.5 parts by mass of (A) a butene-based polymer, which contains 70-100 mol% of constituent units derived from 1-butene and 0-30 mol% of constituent units derived from an α -olefin having 2-10 carbon atoms and which has a MFR value of 0.01-50 g/10 min; and 0.5-5.5 parts by mass of (B) a propylene $\cdot$ ethylene $\cdot$ α -olefin random copolymer, which contains 45-89 mol% of constituent units derived from propylene, 1-25 mol% of constituent units derived from ethylene and, optionally, 0-30 mol% of constituent units derived from an α -olefin having 4-20 carbon atoms. On a stress-strain curve obtained by carrying out a prescribed tensile test, the primary differential value for stress ($d(\text{stress}) / d(\text{strain})$) is always a positive value within a strain range of 1.0 or less.

(57) 要約: [課題] 引張クリープ特性および均一変形性にバランスよく優れたブテン系重合体組成物を提供すること。[解決手段] 1-ブテン由来の構成単位を70~100モル%、および炭素原子数2~10の α -オレフィン由来の構成単位を0~30モル%を含み、MFRが0.01~50g/10分であるブテン系重合体(A)を94.5~99.5質量部、ならびにプロピレン由来の構成単位を45~89モル%、エチレン由来の構成単位を1~25モル%、および任意に炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を0~30モル%含むプロピレン $\cdot$ エチレン $\cdot$ α -オレフィンランダム共重合体(B)を0.5~5.5質量部含有し、所定の引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値($d(\text{応力}) / d(\text{ひずみ})$)が常に正の値であるブテン系重合体組成物。

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)）

明 細 書

発明の名称： ブテン系重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明はブテン系重合体組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリ１－ブテン樹脂は、高温でのクリープ特性、耐摩耗性、可とう性、ポリプロピレンとの相容性などに優れることから、給水給湯管、表皮材等のシート、ポリプロピレン樹脂の改質に使用されている。

[0003] たとえば特許文献１には、ポリ１－ブテン樹脂（Ａ）を５０～９９．９重量部、シンジオタクティックポリプロピレン（Ｂ）を１～４０重量部、シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体（Ｂ）を５０～０．１重量部（（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の合計を１００重量部とする。）含有するポリ１－ブテン樹脂組成物が記載されており、このポリ１－ブテン樹脂組成物は、柔軟性、低温時の引張伸びおよび耐傷付き性のバランスに優れていると記載されている。具体的態様としては、ポリ１－ブテン樹脂（Ａ）を９０重量％、シンジオタクティックポリプロピレン（Ｂ）を２重量％およびプロピレン・エチレン共重合体（Ｂ）を８重量％含むポリ１－ブテン樹脂組成物などが開示されている。

[0004] また、特許文献２には、ポリ１－ブテン樹脂（Ａ）と、アイソタクティックポリプロピレン（Ｂ）と、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（Ｃ）とを含んでなり、（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の合計１００重量部に対して、（Ａ）が８０～９９．９重量部、（Ｂ）および（Ｃ）の合計が０．１～２０重量部であり、（Ｂ）／（Ｃ）（重量比）が１／９９～４０／６０の範囲にあるポリ１－ブテン系樹脂組成物が記載されており、このポリ１－ブテン系樹脂組成物は、柔軟性と耐熱クリープ特性のバランスに優れ、そのため施工性に優れ、かつ強度に優れた給水給湯用パイプやパイプ用継ぎ手に好適に用いられると記載されている。具体的態様としては、ポリ

ー１ーブテン樹脂（Ａ）を９３．７５重量％、アイソタクティックポリプロピレン（Ｂ）を１．２５重量％およびプロピレン・エチレン・１ーブテン共重合体（Ｃ）を５質量％含むポリ１ーブテン系樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００６－１６９３０６号公報

特許文献２：特開２００６－２６５４４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来のポリー１ーブテン樹脂組成物は、引張クリープ特性に優れる反面、延伸性に劣るために加工性の点でさらなる改善の余地があった。

[0007] 本発明は、従来技術におけるこのような問題点に鑑み、引張クリープ特性および均一変形性にバランスよく優れたブテン系重合体組成物、およびブテン系重合体を含んでなる、これらの特性に優れた成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の要旨は以下のとおりである。

[0009] 〔１〕

１ーブテン由来の構成単位を７０～１００モル％、および炭素原子数２～１０の１ーブテン以外の α -オレフィン由来の構成単位を０～３０モル％を含み、メルトフローレート（ASTM D1238に準拠、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．０１～５０ｇ／１０分であるブテン系重合体（Ａ）を９４．５～９９．５質量部、ならびに

プロピレン由来の構成単位を４５～８９モル％、エチレン由来の構成単位を１～２５モル％、および任意に炭素数４～２０の α -オレフィン由来の構

成単位（a）を0～30モル%含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）を0.5～5.5質量部（ただし、ブテン系重合体（A）およびプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）の合計量を100質量部とする。）

含有するブテン系重合体組成物であって、

前記ブテン系重合体組成物からなる幅15mm、厚さ0.5mmのプレスシートに対してチャック間距離30mm、引張速度50mm/分の条件で23℃で引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力})/d(\text{ひずみ})$ ）が常に正の値である

ブテン系重合体組成物。

〔2〕

前記ブテン系重合体（A）を95.0～99.0質量部含有する前記〔1〕のブテン系重合体組成物。

〔3〕

前記応力の一次微分値（ $d(\text{応力})/d(\text{ひずみ})$ ）が0.90以上である前記〔1〕または〔2〕のブテン系重合体組成物。

発明の効果

[0010] 本発明のブテン系重合体組成物および成形体は、引張クリープ特性および均一変形性にバランスよく優れている。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0012] 〔ブテン系重合体組成物〕

本発明に係るブテン系重合体組成物は、ブテン系重合体（A）を94.5～99.5質量部、ならびにプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）を0.5～5.5質量部含有し、所定の引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力})/d(\text{ひずみ})$ ）が常に正の値である。

[0013] 《ブテン系重合体（A）》

前記ブテン系重合体（A）は、1-ブテン由来の構成単位を70～100モル%、および炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%（ただし、ブテン系重合体（A）中の構成単位の全量を100モル%とする。）を含む、1-ブテンの単独重合体または1-ブテン・ α -オレフィン共重合体である。

[0014] 炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

[0015] 1-ブテン・ α -オレフィン共重合体における前記 α -オレフィンから導かれる構成単位の含有量は、30モル%以下、好ましくは20モル%以下であり、1-ブテンから導かれる構成単位の含有量は、70モル%以上、好ましくは80モル%以上である。

[0016] 前記ブテン系重合体（A）のメルトフローレート（ASTM D1238に準拠し、190℃、2.16kg荷重で測定）は、0.01～50g/10分、好ましくは0.1～30g/10分、さらに好ましくは0.2～20g/10分である。

[0017] また、前記ブテン系重合体（A）の、後述する条件下でGPC法により測定した M_w/M_n は、特に制限はなく、通常1.5以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上であり、その上限値は、たとえば20程度であってもよい。

[0018] 前記ブテン系重合体（A）は、従来公知の製法、例えばチーグラナーナツ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1-ブテン以外の α -オレフィンを所望の割合で共重合させることにより製造することができる。

[0019] 前記ブテン系重合体（A）は、2種以上のブテン系重合体の混合物であってもよく、このような混合物としては、好ましくは、メルトフローレートが

0.01～5 g/10分であり、GPC法により求められる分子量分布 (M_w/M_n) が6以下であり、アイソタクチック指数 (mmmm) が90%以上であるブテン系重合体 (a1) 60～95質量%、およびメルトフローレートが前記ブテン系重合体 (a1) のメルトフローレートの20倍以上であり、GPC法により求められる分子量分布 (M_w/M_n) が6以下であり、かつ、アイソタクチック指数 (mmmm) が90%以上であるブテン系重合体 (a2) 5～40質量%からなるブテン系重合体 (A) が挙げられる (ただし (a1) と (a2) の合計を100質量%とする。)。

[0020] 前記ブテン系重合体 (a1) は、1-ブテンから導かれる構成単位の含有量が70～100モル%である、1-ブテン単独共重合体または1-ブテンと炭素数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィンとの1-ブテン・ α -オレフィン共重合体であって、そのメルトフローレートは、好ましくは0.01～2 g/10分、より好ましくは0.1～1 g/10分である。

[0021] また、前記ブテン系重合体 (a1) の分子量分布を表す重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は6以下であり、ブテン系重合体組成物の耐衝撃性に優れる点で、好ましくは5以下である。この M_w/M_n の値は、下記の方法によって測定された場合のものである。

[0022] [測定方法]

(i) 分子量既知の標準ポリスチレン (単分散ポリスチレン、東ソー (株) 製) を用い、異なる分子量のポリスチレンを下記の条件で、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 分析に供し、分子量MおよびEV値 (Elution volume : 溶媒体積) の校正曲線を作成する。

[0023] <測定条件>

装置 : Water社製, ALC/GPC 150-C型

カラム : 東ソー (株) 製、TSK_{gel}GMHHR-H(S)HT×2 + TSK_{gel}GMH6-HTL×1
(それぞれ7.8 mm ϕ × 300 mm、7.5 mm ϕ × 600 mm)

温度 : 140℃

流速 : 1 ml/分

(ii) 試料の調製

測定対象であるポリマーと溶媒（*o*-ジクロロベンゼン）とをフラスコに入れ、ポリマー 30 mg に対して溶媒 20 ml の割合の溶液を調整する。

[0024] 得られたポリマー溶液に、安定剤として 2,6-ジ-*t*-ブチルクレゾールを 0.1 重量%の濃度になるように加える。この溶液を 145℃で1時間攪拌して、ポリマー及び安定剤を完全に溶解させる。次に、145℃の温度で 0.45 μm のフィルターで溶液を濾過する。得られた濾過液を、上記の (i) と同じ測定条件で GPC 分析に供し、得られた EV 値から、前記 (i) で作成しておいた校正曲線により、数平均分子量 ($M_n = \sum M_i^2 N_i / \sum N_i$) 及び重量平均分子量 ($M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i$) を求め、 M_w / M_n を計算する。

[0025] また、前記ブテン系重合体 (a1) の NMR 法により測定されるアイソタクチック指数 (mmmm) は 90% 以上であり、好ましくは 92% 以上である。

[0026] 前記ブテン系重合体 (a2) は、ブテン系重合体 (a1) と同様に、1-ブテン単独重合体または 1-ブテンと炭素原子数 2~10 の 1-ブテン以外の α -オレフィンとの 1-ブテン・ α -オレフィン共重合体である。

[0027] 前記ブテン系重合体 (a2) のメルトフローレートは、前記ブテン系重合体 (a1) のメルトフローレートの 20 倍以上、好ましくは 50~1000 倍である。

[0028] また、前記ブテン系重合体 (a2) は、GPC 法により求められる分子量分布 (M_w / M_n) が 6 以下であり、ブテン系重合体組成物の耐衝撃性に優れる点で、好ましくは 5 以下である。

[0029] さらに、前記ブテン系重合体 (a2) の NMR 法により測定されるアイソタクチック指数 (mmmm) は 90% 以上であり、好ましくは 92% 以上である。

[0030] 前記ブテン系重合体 (a1) および前記ブテン系重合体 (a2) からなる前記ブテン系重合体 (A) を含有するブテン系重合体組成物は、溶融パリソ

ンのメルトテンションが高くなるため成形加工性が良好である。また、耐衝撃性に優れる成形品が得られる点で、ブテン系重合体（a 1）とブテン系重合体（a 2）との配合割合は、質量比 $[(a 1) / (a 2)]$ で $60 / 40 \sim 95 / 5$ 、好ましくは $90 / 10 \sim 70 / 30$ である。

[0031] このブテン系重合体（a 1）およびブテン系重合体（a 2）からなるブテン系重合体（A）の製造例は、特開平 5 - 9 3 5 2 号公報に記載されている。

[0032] また、本発明で好ましく用いられる他のブテン系重合体（A）として、1-ブテン由来の構成単位を $70 \sim 100$ モル%、および炭素原子数 $2 \sim 10$ の α -オレフィン（1-ブテンを除く。）由来の構成単位を $0 \sim 30$ モル% 含み、NMR 法により測定されるアイソタクチック指数（mmmm）が 90% 以上であり、GPC 法により求められる分子量分布（ M_w / M_n ）が 3 以上であり、かつ、チタンの質量に換算した触媒残存量が 50 ppm 以下であるブテン系重合体が挙げられる。このようなブテン系重合体およびその製造方法は、欧州特許第 0980396 号明細書に記載されている。

[0033] 《プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）》

前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）（以下、単に「共重合体（B）」とも記載する。）は、プロピレン由来の構成単位を $45 \sim 89$ モル%、好ましくは $45 \sim 80$ モル%、より好ましくは $50 \sim 75$ モル%、エチレン由来の構成単位を $1 \sim 25$ モル%、好ましくは $5 \sim 23$ モル%、より好ましくは $10 \sim 20$ モル%、任意に炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィン由来の構成単位（a）を $0 \sim 30$ モル%、好ましくは $0 \sim 25$ モル%、より好ましくは $0 \sim 20$ モル% 含んでいる。

[0034] また共重合体（B）は、炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンが必須となる場合には、プロピレン由来の構成単位を $45 \sim 89$ モル%、好ましくは $45 \sim 80$ モル%、より好ましくは $50 \sim 75$ モル%、エチレン由来の構成単位を $1 \sim 25$ モル%、好ましくは $5 \sim 23$ モル%、より好ましくは $10 \sim 20$ モル%、炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィン由来の構成単位（a）を $1 \sim 30$ モル%

ル%、好ましくは2～25モル%、より好ましくは3～20モル%含んでいる。

[0035] 炭素原子数4～20の α -オレフィンとしては、たとえば1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられ、これらの中でも1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンが好ましく、1-ブテンが特に好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

[0036] 前記共重合体(B)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.01～10dl/g、好ましくは0.05～10dl/gの範囲にあることが望ましい。前記共重合体(B)は、極限粘度 $[\eta]$ が前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れる。

[0037] 前記共重合体(B)は、X線回折で測定した結晶化度が通常20%以下、好ましくは0～15%である。また前記共重合体(B)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度 T_g が、通常-10℃以下、好ましくは-15℃以下の範囲にあることが望ましい。前記共重合体(B)は、ガラス転移温度 T_g が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

[0038] また、上述の条件でGPCにより測定した前記共重合体(B)の分子量分布(M_w/M_n 、ポリスチレン換算、 M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)は、特に制限はないが、通常4.0以下であり、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下である。

[0039] 前記共重合体(B)は、その一部が極性モノマーによりグラフト変性されていてもよい。この極性モノマーとしては、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、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。変性量(極性モノマ

一のグラフト量)は、共重合体(B)100質量部に対して、通常0.1～50質量%、好ましくは0.2～30質量%、より好ましくは0.2～10質量%である。グラフト変性は、たとえば特開2006-265442号公報の[0044]～[0048]に記載の方法で行うことができる。

[0040] 前記共重合体(B)は、たとえば特開2006-265442号公報の[0051]に記載の方法で製造することができる。

[0041] 《任意成分》

本発明に係るブテン系重合体組成物は、必要に応じてプロピレン系重合体(C)、核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防かび剤、発錆防止剤、滑剤、充填剤、顔料、アンチブロッキング剤、スリップ防止剤、防曇剤などの添加剤が、本発明の目的を損なわない範囲で含有していてもよい。

[0042] 前記プロピレン系重合体(C)としては、プロピレン単独重合体(c1)、プロピレンと炭素数2～20の α -オレフィン(ただし、プロピレンを除く。)とのランダム共重合体(c2)が挙げられる。

[0043] プロピレン系重合体(C)のメルトフローレート(ASTM D1238に準拠、230℃、2.16kg荷重)は、通常0.1～400g/10分、好ましくは0.5～90g/10分である。

[0044] プロピレン系重合体(C)の、下記の方法で測定される融点は、通常120℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは150℃以上であり、その上限はたとえば170℃であってもよい。

[0045] <測定方法>

示差走査熱量測定装置により、試料を昇温させて200℃で10分間保持した後、降温速度10℃/分で-20℃まで冷却し、-20℃で1分間保持した後、昇温速度10℃/分で昇温する。2度目の昇温の際に得られるDSC曲線において融解ピークを与える温度を融点とする。

[0046] ランダム共重合体(c2)における α -オレフィンとしては、たとえばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンおよび1-デセンが挙げられ

、これらの中でもエチレン、1-ブテンおよび1-ヘキセンが好ましい。ランダム共重合体(c2)中の全構成単位に占める α -オレフィン由来の構成単位の割合は、7モル%以下、好ましくは0.3~6モル%、さらに好ましくは0.3~5モル%である。

[0047] 前記核剤としては、たとえば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン(ポリアミド)、ポリカプロラクトン、タルク、酸化チタン、1,8-ナフタルイミド、フタルイミド、アリザリン、キニザリン、1,5-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン、キナリザリン、2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム、2-メチル-9,10-アントラキノン、アントロン、9-メチルアントラセン、アントラセン、9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ナフトキノ、1,1-ジナフチル、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、酸化亜鉛、ハイドロキノ、アントラニル酸、エチレンビスステアリルアミド、ソルビトール誘導体、特開平8-48838号公報に記載のポリカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物およびポリアミノ酸系アミド化合物、ならびに特公平5-58019号公報に記載のビニルシクロアルカン重合体が挙げられる。

[0048] これらの核剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] (ブテン系重合体組成物)

本発明に係るブテン系重合体組成物は、前記ブテン系重合体(A)を94.5~99.5質量部、および前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)を0.5~5.5質量部含有する。

[0050] 前記ブテン系重合体組成物における前記ブテン系重合体(A)の含量は、好ましくは95.0~99.0質量部、より好ましくは96.0~98.5質量部であり、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)の含量は、好ましくは1.0~5.0質量部、より好ましくは1.5~4.0質量部である(ただし、前記ブテン系重合体(A)および前記共

重合体（B）の合計量を100質量部とする。）。

[0051] プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）が上記下限値以上の割合で配合されているため、本発明のブテン系重合体組成物は後述する降伏点を有さず、均一変形性に優れている。

[0052] また、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）が上記上限値以下の割合で配合されているため、本発明のブテン系重合体組成物は引張クリープ特性に優れている。

[0053] 本発明の組成物が前記プロピレン系重合体（C）を含む場合、プロピレン系重合体（C）の量は、プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）100質量部に対して、好ましくは1～45質量部、より好ましくは1～30質量部である。

[0054] 本発明に係るブテン系重合体組成物は、たとえば、前記ブテン系重合体（A）と、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）と、必要に応じて前記任意成分とを溶融混練することにより製造することができる。

[0055] 混練には、たとえば、一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機、バンバリーミキサーなどの混練装置を用いることができる。

[0056] 前記プロピレン系重合体（C）が使用される場合であれば、引張クリープ特性および均一変形性に優れるブテン系重合体組成物を製造する観点から、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）は、前記プロピレン系重合体（C）と混合した後に前記ブテン系重合体（A）と混合することが好ましい。

[0057] 本発明のブテン系重合体組成物から190℃×5分の条件でプレス成形することで作製した幅15mm、厚さ0.5mmの短冊状試験片について、チャック間距離30mm、引張速度50mm／分の条件で引張試験を行った際に、ひずみが1.0以下の範囲において、降伏点が存在しない。降伏点が存在しない（降伏点を有さない）とは、応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力 (MPa)}) / d(\text{ひずみ})$ ）

)) が常に正の値であることをいう。

[0058] ポリブテン樹脂は、ひずみ拘束によって二軸方向に応力を受け易く、そのような応力を受けた場合に均一変形の妨げとなる降伏現象が発現し易い。

[0059] 引張試験において試験片としては、通常、固定具への取り付け部での破断を防ぐため、中央部よりも取り付け部の断面積を大きくした形状、すなわちダンベル形状のものが使用される。本発明者らは、前記ブテン系重合体(A)のみから形成した試験片を引張試験に供した際に、ひずみが1.0以下の範囲において、試験片形状が、一軸方向へ応力を受け易い通常のダンベル形状であると降伏点が生じないが、二軸方向に応力を受け易い短冊形状であると降伏点が生じることを確認している。

[0060] このように、前記ブテン系重合体(A)のみから形成した短冊形状の試験片には降伏点が生じるにもかかわらず、前記ブテン系重合体(A)に、少量の前記共重合体(B)を配合することによって、試験片が短冊形状であっても、引張試験に供した際に、ひずみが1.0以下の範囲において、破断せず、かつ降伏点を有さないことを、本発明者らは見出した。

[0061] このため、本発明に係るブテン系重合体組成物は、均一変形性に優れている。

[0062] さらに、上述した応力の一次微分値の最小値が大きいほど、ひずみが1.0以下の範囲において応力-ひずみ曲線が”立って”おり、本発明に係るブテン系重合体組成物の均一変形性が、より一層優れる。したがって、上述の条件で引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値($d(\text{応力 (MPa)}) / d(\text{ひずみ})$)の最小値は、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.95以上、さらに好ましくは1.00以上、特に好ましくは1.20以上である。その上限値は、特に制限されないが、たとえば500であってもよい。

[0063] 〔成形体〕

本発明に係る成形体は、上述した本発明に係るブテン系重合体組成物からなり、前記ブテン系重合体組成物を常法により成形することにより製造する

ことができる。

[0064] 本発明に係る成形体は、引張クリープ特性および均一変形性に優れている。

[0065] 本発明に係る成形体は、ブテン系重合体組成物からなる成形体における従来の用途に適用することができる。

実施例

[0066] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0067] <評価方法>

[引張試験]

実施例等で製造されたブテン系重合体組成物またはブテン系重合体を、 $190^{\circ}\text{C} \times 5$ 分の条件でプレス成形することで幅 15 mm 、厚さ 0.5 mm の短冊状試験片を作製した。この試験片について、引張試験機（インストロン社製、万能試験機55R1122型）を用いて、チャック間距離 30 mm 、引張速度 50 mm/分 の条件で引張試験を行った。

[0068] 得られた応力-ひずみ曲線のひずみが 1.0 以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力 (MPa)}) / d(\text{ひずみ})$ ）が常に正の値であれば、この範囲に降伏点が存在せず、前記一次微分値が 0 以下になる場合があれば、この範囲に降伏点が存在するものとした。また、ひずみが 1.0 以下の範囲における、前記一次微分値の最小値（以下「一次微分最小値」と記載する。）を記録した。

[0069] [引張クリープ特性]

JIS K 7115に準拠して、下記の条件で引張クリープひずみを測定した。

[0070] 試験片：ASTM IV

初期応力： 6.0 MPa

温度： 95°C

時間： 100 時間

＜ブテン系重合体組成物等の製造＞

実施例等で使用された樹脂の詳細は、以下のとおりである。

・ブテン系重合体（A1）：

1-ブテン単独重合体（MFR（190℃）：0.5g/10分、密度：920kg/m³、 $[\eta]$ ：2.4dl/g、Mw/Mn：5.8、mmmm：93.0%、融点：128℃）

・プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（B1）：

原料モノマーの割合を変更したこと以外は特開2006-265442号公報の〔合成例1〕に従って製造したプロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（エチレン由来の構成単位：9モル%、プロピレン由来の構成単位：72モル%、1-ブテン由来の構成単位：19モル%、 $[\eta]$ ：1.8dl/g、ガラス転移温度：-29℃、Mw/Mn：2.1、融点：40℃）

・プロピレン単独重合体（C1）：

プロピレン重合体（MFR（230℃、2.16kg荷重）：7g/10分、融点：160℃）

〔比較例1〕

ブテン系重合体（A1）の評価結果を表1に示す。

[0071] 〔実施例1〕

2.33質量部のプロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体（B1）と0.12質量部のプロピレン単独重合体（C1）とを、200℃で2軸押出機により溶融混練して混合物を得た。次いで、得られた混合物と、97.67質量部のブテン系重合体（A1）とを、40mmφ一軸押出機により溶融混練し、ブテン系重合体組成物を得た。ブテン系重合体組成物の評価結果を表1に示す。

[0072] 〔実施例2、比較例2～3〕

各成分の割合を表1に記載のとおり変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、ブテン系重合体組成物を得た。ブテン系重合体組成物の評価結

果を表 1 に示す。

[0073] [表1]

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3
配合量(質量部)					
ブテン系重合体(A1)	100	97.67	95.34	94.18	90.69
プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体(B1)	－	2.33	4.66	5.82	9.31
プロピレン単独重合体(C1)	－	0.12	0.25	0.31	0.49
物性					
降伏点	あり	なし	なし	なし	なし
一次微分最小値	-1.40	1.34	0.97	0.89	0.67
引張クリープひずみ (%)	8	9	11	13	16

請求の範囲

[請求項1] 1-ブテン由来の構成単位を70～100モル%、および炭素原子数2～10の1-ブテン以外の α -オレフィン由来の構成単位を0～30モル%を含み、メルトフローレート（ASTM D1238に準拠、190℃、2.16kg荷重）が0.01～50g/10分であるブテン系重合体（A）を94.5～99.5質量部、ならびに

プロピレン由来の構成単位を45～89モル%、エチレン由来の構成単位を1～25モル%、および任意に炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位（a）を0～30モル%含むプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）を0.5～5.5質量部（ただし、ブテン系重合体（A）およびプロピレン・エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（B）の合計量を100質量部とする。）

含有するブテン系重合体組成物であって、

前記ブテン系重合体組成物からなる幅15mm、厚さ0.5mmのプレスシートに対してチャック間距離30mm、引張速度50mm/分の条件で23℃で引張試験を行って得られる応力-ひずみ曲線のひずみが1.0以下の範囲において、応力の一次微分値（ $d(\text{応力})/d(\text{ひずみ})$ ）が常に正の値である

ブテン系重合体組成物。

[請求項2] 前記ブテン系重合体（A）を95.0～99.0質量部含有する請求項1に記載のブテン系重合体組成物。

[請求項3] 前記応力の一次微分値（ $d(\text{応力})/d(\text{ひずみ})$ ）が0.90以上である請求項1または2に記載のブテン系重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L23/20 (2006.01) i, C08L23/16 (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, C08L23/16

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2006-265442 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 05 October 2006, claims, paragraphs [0038], [0060], [0064], [0066], [0071], examples (Family: none)	1-3
A	JP 2006-169306 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 29 June 2006, entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2014-200949 A (MITSUI CHEMICALS TOHCELLO, INC.) 27 October 2014, claims, paragraphs [0017]-[0023], examples (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June 2019 (06.06.2019)

Date of mailing of the international search report
18 June 2019 (18.06.2019)

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, C08L23/16(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, C08L23/16

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2006-265442 A（三井化学株式会社）2006.10.05, 特許請求の範囲、[0038]、[0060]、[0064]、[0066]、[0071]、実施例（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2006-169306 A（三井化学株式会社）2006.06.29, 全文（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2014-200949 A（三井化学東セロ株式会社）2014.10.27, 特許請求の範囲、[0017] - [0023]、実施例（ファミリーなし）	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

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）

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457