



(10) 申请公布号 CN 119487121 A

(43) 申请公布日 2025.02.18

(21) 申请号 202380053493.2

(22) 申请日 2023.07.13

(30) 优先权数据

2022-113223 2022.07.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025925 2023.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014514 JA 2024.01.18

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 村田裕辅 稻田翼 松原佑树

佐野友纪 佐藤悠

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

C08L 23/20 (2025.01)

C08F 10/14 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/1535 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

熔融混炼组合物的制造方法和熔融混炼组
合物

(57) 摘要

一种熔融混炼组合物的制造方法和熔融混炼组合物,所述制造方法具有进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序,在300~380°C下进行上述熔融混炼,向熔融混炼机的内部注入非活性气体来进行上述熔融混炼,或者对熔融混炼机的内部进行减压脱气来进行上述熔融混炼。

1. 一种熔融混炼组合物的制造方法,其具有在300℃~380℃且在与大气相比低的低氧状态下进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序。

2. 根据权利要求1所述的熔融混炼组合物的制造方法,其还包括向熔融混炼机的内部注入非活性气体的工序,且在所述熔融混炼机内进行所述熔融混炼。

3. 根据权利要求1或2所述的熔融混炼组合物的制造方法,其还包括对熔融混炼机的内部进行减压脱气的工序,且在所述熔融混炼机内进行所述熔融混炼。

4. 一种熔融混炼组合物的制造方法,其具有进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序,

在300℃~380℃下进行所述熔融混炼,并且,

向熔融混炼机的内部注入非活性气体来进行所述熔融混炼,或者,对熔融混炼机的内部进行减压脱气而进行所述熔融混炼。

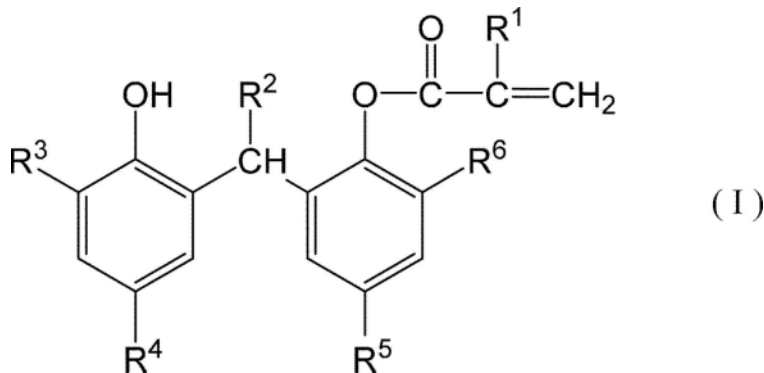
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的熔融混炼组合物的制造方法,其中,进行1分钟~15分钟所述熔融混炼。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的熔融混炼组合物的制造方法,其中,所述3-甲基-1-丁烯系聚合物为选自3-甲基-1-丁烯均聚物、以及3-甲基-1-丁烯与碳原子数2~20的 α -烯烃的共聚物中的至少1种。

7. 根据权利要求6所述的熔融混炼组合物的制造方法,其中,所述共聚物中的来自所述 α -烯烃的结构单元的含有比例超过0摩尔%且为20摩尔%以下。

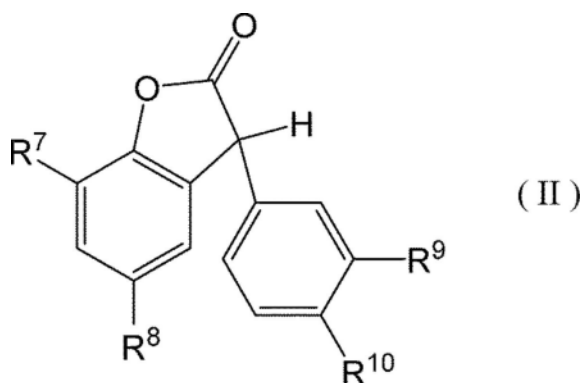
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的熔融混炼组合物的制造方法,其中,所述烷基自由基捕捉剂包含选自丙烯酸系酚化合物和苯并呋喃酮化合物中的至少1种。

9. 根据权利要求8所述的熔融混炼组合物的制造方法,其中,所述丙烯酸系酚化合物由下述通式(I)表示,



通式(I)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~3的烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示碳原子数1~9的烷基。

10. 根据权利要求8或9所述的熔融混炼组合物的制造方法,其中,所述苯并呋喃酮化合物由下述通式(II)表示,



通式(II)中, R⁷和R⁸各自独立地表示碳原子数1~4的烷基, R⁹和R¹⁰各自独立地表示碳原子数1~9的烷基。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的熔融混炼组合物的制造方法, 其中, 相对于所述3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份, 所述烷基自由基捕捉剂的配合量为0.01质量份~1.00质量份。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的熔融混炼组合物的制造方法, 其中, 在所述熔融混炼的工序中,

进一步配合选自酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂中的至少1种抗氧化剂来进行所述熔融混炼。

13. 一种熔融混炼组合物, 其是通过权利要求1~12中任一项所述的熔融混炼组合物的制造方法制造的。

熔融混炼组合物的制造方法和熔融混炼组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔融混炼组合物的制造方法和熔融混炼组合物。

背景技术

[0002] 3-甲基-1-丁烯系聚合物在热塑性聚烯烃系树脂中也具有高熔点,作为耐热性聚烯烃是有用的。但是,3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔点高,因此必须在高温下进行熔融混炼。因此,存在如下问题:在进行熔融混炼期间,3-甲基-1-丁烯系聚合物因热和氧化等而发生劣化(分解),引起熔融物的粘度降低、成形体的机械特性降低等物性降低。

[0003] 因此,在专利文献1中,鉴于抗氧化剂的效果在短时间内丧失,对抗氧化剂的组合进行了研究。在专利文献2中,为了防止3-甲基-1-丁烯系聚合物在熔融混炼中发生氧化劣化,对添加的抗氧化剂的种类、组合进行了研究。

[0004] 另一方面,为了确保聚烯烃的热成形时的稳定性,有时使用烷基自由基捕捉剂。例如,在专利文献3中记载了一种聚烯烃组合物,为了确保将纤维等成形时的高温加工时的耐热性,所述聚烯烃组合物包含聚烯烃、受阻酚系化合物、丙烯酸酯系化合物和磷系化合物。另外,专利文献4中存在关于聚烯烃基础的热塑性树脂的氧化稳定化的记载,记载了包含热塑性树脂、酚抗氧化剂、芳香族胺和/或N,N'-取代草酰胺抗氧化剂和内酯抗氧化剂的组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开昭61-181844号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平06-100742号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平05-059227号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2002/31038号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 另外,为了防止3-甲基-1-丁烯系聚合物在熔融混炼中发生热劣化,考虑尽可能缩短熔融混炼时间。

[0013] 但是,必要的熔融混炼时间根据熔融混炼机而不同,存在熔融混炼机越大则熔融混炼时间越长的趋势,因此,为了设为短的熔融混炼时间而不使用大型熔融混炼机的情况从生产率的观点出发也是不利的。

[0014] 这样,实用上难以避免3-甲基-1-丁烯系聚合物长时间暴露于高温。此外,如果为热稳定性差的树脂组合物,则无法确保混炼装置间的差异的再现性,难以稳定地制造成形体。另外,即使熔融混炼时间短,如果反复进行边角料的再利用(材料再利用),则累计的熔融混炼时间变长是不可避免的。

[0015] 如上所述,为了防止3-甲基-1-丁烯系聚合物发生热劣化,进行了使用抗氧化剂和烷基自由基捕捉剂等的研究。

[0016] 但是,在专利文献1和2中,并未进行关于熔融混炼中的物性相对于长时间的热的稳定性的研究。实际上,发明人等对专利文献1和2中记载的方法进行了试验,但包含3-甲基-1-丁烯系聚合物的组合物的长时间的热稳定性不充分。

[0017] 在专利文献3中,并未进行使用3-甲基-1-丁烯系聚合物作为聚烯烃的研究。发明人等的试验的结果是,即使通过专利文献3中记载的方法,包含3-甲基-1-丁烯系聚合物的组合物也无法得到长时间的热稳定性。另外,在专利文献4中,也没有进行使用3-甲基-1-丁烯系聚合物的研究,仅研究了比3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔点低的温度下的热稳定性。因此,即使利用专利文献4中记载的方法,对于包含3-甲基-1-丁烯系聚合物的组合物而言也无法期待长时间的热稳定性。

[0018] 因此,本发明的课题在于提供即使进行长时间熔融混炼也保持物性的稳定性的熔融混炼组合物的制造方法、以及熔融混炼组合物。更具体而言,本发明的课题在于提供即使进行长时间熔融混炼也能够保持物性的稳定性、生产率良好、且得到具有良好的机械特性的成形体的熔融混炼组合物的制造方法、以及熔融混炼组合物。

[0019] 本领域技术人员可以根据本说明书的公开来掌握其他课题。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 为了解决上述课题而进行了深入研究,结果本发明人等想到下述本发明,发现能够解决该课题。

[0022] 即,本发明如下所述。

[0023] [1]一种熔融混炼组合物的制造方法,其具有在300~380℃且在与大气相比低的低氧状态下进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序。

[0024] [2]根据上述[1]中记载的熔融混炼组合物的制造方法,其还包括向熔融混炼机的内部注入非活性气体的工序,且在上述熔融混炼机内进行上述熔融混炼。

[0025] [3]根据上述[1]或上述[2]中记载的熔融混炼组合物的制造方法,其还包括对熔融混炼机的内部进行减压脱气的工序,且在上述熔融混炼机内进行上述熔融混炼。

[0026] [4]一种熔融混炼组合物的制造方法,其具有进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序,

[0027] 在300~380℃下进行上述熔融混炼,并且,

[0028] 向熔融混炼机的内部注入非活性气体来进行上述熔融混炼,或者,对熔融混炼机的内部进行减压脱气而进行上述熔融混炼。

[0029] [5]根据上述[1]~[4]中任一项记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,进行1~15分钟上述熔融混炼。

[0030] [6]根据上述[1]~[5]中任一项记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,上述3-甲基-1-丁烯系聚合物为选自3-甲基-1-丁烯均聚物、以及3-甲基-1-丁烯与碳原子数2~20的 α -烯烃的共聚物中的至少1种。

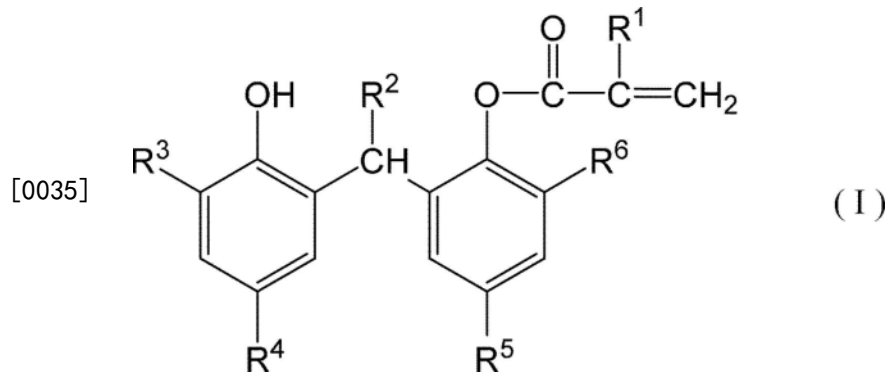
[0031] [7]根据上述[6]中记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,上述共聚物中的来自上述 α -烯烃的结构单元的含有比例超过0摩尔%且为20摩尔%以下。

[0032] [8]根据上述[1]~[7]中任一项记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,上述烷

基自由基捕捉剂包含选自丙烯酸系酚化合物和苯并呋喃酮化合物中的至少1种。

[0033] [9]根据上述[8]中记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,上述丙烯酸系酚化合物由下述通式(I)表示。

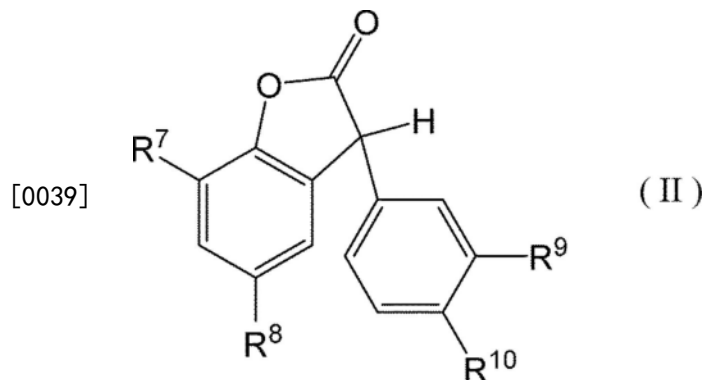
[0034] [化学式1]



[0036] (通式(I)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~3的烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示碳原子数1~9的烷基。)

[0037] [10]根据上述[8]或[9]中记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,上述苯并呋喃酮化合物由下述通式(II)表示。

[0038] [化学式2]



[0040] (通式(II)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基, R^9 和 R^{10} 各自独立地表示碳原子数1~9的烷基。)

[0041] [11]根据上述[1]~[10]中任一项记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,相对于上述3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份,上述烷基自由基捕捉剂的配合量为0.01~1.00质量份。

[0042] [12]根据上述[1]~[11]中任一项记载的熔融混炼组合物的制造方法,其中,在上述进行熔融混炼的工序中,进一步配合选自酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂中的至少1种抗氧化剂来进行上述熔融混炼。

[0043] [13]一种熔融混炼组合物,其是通过上述[1]~[12]中任一项记载的熔融混炼组合物的制造方法制造的。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,能够提供即使进行长时间熔融混炼也能够保持物性的稳定性、生产率良好、得到具有良好的机械特性的成形体的熔融混炼组合物的制造方法、以及熔融混炼组合物。

具体实施方式

[0046] 以下,基于本发明的实施方式的一个例子进行说明。然而,以下所示的实施方式是用于将本发明的技术思想具体化的例示,本发明并不限于以下的记载。

[0047] 另外,在本说明书中,示出实施方式的优选方式,但将各个优选方式组合2个以上而成的方式也是优选方式。关于数值范围所示的事项,在存在几个数值范围的情况下,可以将它们的下限值和上限值选择性地组合而形成优选的方式。

[0048] 需要说明的是,在本说明书中,在记载有“XX~YY”的数值范围的情况下,是指“XX以上且YY以下”。

[0049] 本实施方式的熔融混炼组合物及其制造方法的特征在于,

[0050] 具有进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序,

[0051] 在300~380℃下进行熔融混炼,并且,

[0052] 在进行熔融混炼的工序中,向熔融混炼机的内部注入非活性气体来进行熔融混炼,或者,对熔融混炼机的内部进行减压脱气而进行熔融混炼。

[0053] 3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔点高达约280℃以上,因此,即使制成添加有本领域中推荐用于高温成形的抗氧化剂的组合物,在约300℃以上的高温熔融混炼时,有时也由于热劣化而无法保持物性的稳定性,引起成形体的机械特性等的降低。本发明人等着眼于3-甲基-1-丁烯系聚合物通过高温熔融混炼能够产生以烷基自由基(R·)为起点的分解,制成在3-甲基-1-丁烯系聚合物中添加了烷基自由基捕捉剂的组合物。但是,即使添加了烷基自由基捕捉剂,也不容易抑制由高温熔融混炼导致的热劣化。因此,发明人等认为,即使使用烷基自由基捕捉剂,分解也会在热分解之前通过氧来进行,并着眼于熔融混炼时的装置内气氛条件。其结果,发现除了在3-甲基-1-丁烯系聚合物中添加烷基自由基捕捉剂以外,降低熔融混炼机内部的氧浓度而进行熔融混炼是有效的,进一步反复进行研究而完成了本发明。

[0054] 需要说明的是,在本实施方式中,上述“长时间”例如是15分钟左右。上述“熔融混炼的工序”通常包括在熔融混炼机的内部将3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂熔融混炼的工序。另外,上述熔融混炼组合物的制造方法或上述“熔融混炼的工序”包括向熔融混炼机的内部注入非活性气体的工序和对熔融混炼机的内部进行减压脱气的工序中的任一种,也可以包括这两种工序。例如,可以在熔融混炼机的上游侧实施注入非活性气体的工序,在其下游侧实施减压脱气的工序。上述“注入的工序”或上述“减压脱气的工序”可以在将3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂熔融混炼的前阶段、例如加热开始前、剪切开始前、加热和剪切开始前实施,优选在熔融混炼中也继续。

[0055] <熔融混炼组合物的制造方法>

[0056] [3-甲基-1-丁烯系聚合物]

[0057] 3-甲基-1-丁烯系聚合物可以为3-甲基-1-丁烯均聚物,也可以为3-甲基-1-丁烯与不饱和烃的共聚物。上述不饱和烃可举出例如 α -烯烃,从共聚性良好的观点出发,优选为碳原子数2~20的 α -烯烃。

[0058] 从合适地发挥3-甲基-1-丁烯的物性的观点出发,3-甲基-1-丁烯系聚合物优选为选自3-甲基-1-丁烯均聚物、以及3-甲基-1-丁烯与碳原子数2~20的 α -烯烃的共聚物中的至少1种。

[0059] 在3-甲基-1-丁烯系聚合物为上述共聚物的情况下,共聚物中的来自 α -烯烃的结构单元的含有比例优选超过0摩尔%且为20摩尔%以下。

[0060] 从适宜地发挥 α -烯烃的物性的观点出发,共聚物中的来自 α -烯烃的结构单元的含有比例更优选为0.1摩尔%以上,进一步优选为0.5摩尔%以上。

[0061] 另外,从适宜地维持3-甲基-1-丁烯的物性的观点出发,共聚物中的来自 α -烯烃的结构单元的含有比例更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0062] 需要说明的是,共聚物中的来自 α -烯烃的结构单元的含有比例可以通过傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR)求出。具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0063] 从适宜地发挥3-甲基-1-丁烯的物性的观点出发,碳原子数2~20的 α -烯烃优选为碳原子数4~16的 α -烯烃,更优选为碳原子数4~12的 α -烯烃。另外,碳原子数2~20的 α -烯烃可以为直链状,也可以为支链状。

[0064] 碳原子数2~20的 α -烯烃可举出例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、乙烯基环己烯、乙烯基降冰片烷等。

[0065] 碳原子数2~20的 α -烯烃可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0066] 在本实施方式中,作为3-甲基-1-丁烯系聚合物的制造方法,没有特别限定,可以使用齐格勒-纳塔催化剂和茂金属系催化剂等公知的催化剂来制造。3-甲基-1-丁烯系聚合物的制造方法例如可以如日本特开昭61-103910号公报中记载的那样通过在催化剂的存在下将3-甲基-1-丁烯均聚、或将3-甲基-1-丁烯与上述 α -烯烃共聚而以粉末的形式得到。

[0067] 3-甲基-1-丁烯系聚合物的立构规整性可以为全同立构,也可以为间同立构。另外,上述共聚物可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物,还可以为交替共聚物。

[0068] [烷基自由基捕捉剂]

[0069] 在本实施方式中,“烷基自由基捕捉剂”是指具有如下功能的化合物:与来自3-甲基-1-丁烯系聚合物的烷基自由基反应,使烷基自由基稳定化,由此抑制其后的连锁的碳-碳键解离反应。

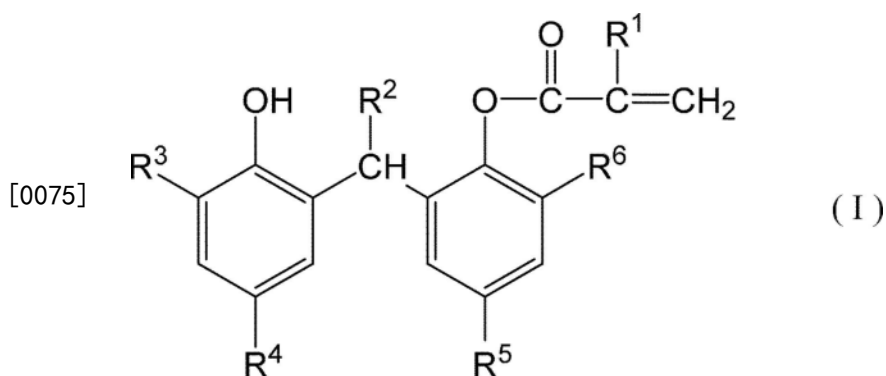
[0070] 烷基自由基捕捉剂优选包含选自丙烯酸系酚化合物和苯并呋喃酮化合物中的至少1种。

[0071] 烷基自由基捕捉剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0072] 〈丙烯酸系酚化合物〉

[0073] 本实施方式中使用的丙烯酸系酚化合物例如可以由下述通式(I)表示。

[0074] [化学式3]



[0076] 通式(I)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~3的烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示碳原子数1~9的烷基。

[0077] 碳原子数1~3的烷基可举出例如甲基、乙基、正丙基和异丙基。

[0078] 碳原子数1~9的烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0079] 碳原子数1~9的烷基可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基和正壬基等。

[0080] R^1 优选为氢原子。

[0081] R^2 优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

[0082] R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地优选为碳原子数3~8的烷基,更优选为碳原子数5的烷基,进一步优选为1,1-二甲基丙基。

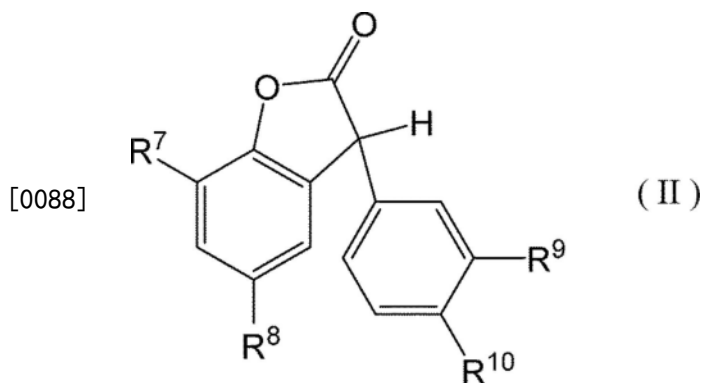
[0083] 通式(I)所示的丙烯酸系酚化合物,可举出例如丙烯酸2,4-二叔戊基-6-[1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基]苯酯、丙烯酸2,4-二叔丁基-6-[1-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)乙基]苯酯和丙烯酸2-叔丁基-6-[1-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酯等。

[0084] 烷基自由基捕捉剂可以使用市售品,作为通式(I)所示的丙烯酸系酚化合物,可举出例如住友化学公司制的商品名“SUMILIZER(注册商标)GS”和商品名“SUMILIZER(注册商标)GM”等。

[0085] 〈苯并呋喃酮化合物〉

[0086] 本实施方式中使用的苯并呋喃酮化合物例如可以由下述通式(II)表示。

[0087] [化学式4]



[0089] 通式(II)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基, R^9 和 R^{10} 各自独立地表示碳原子数1~9的烷基。

[0090] 碳原子数1~4的烷基可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基等。

[0091] 碳原子数1~9的烷基可以为直链状,也可以为支链状。碳原子数1~9的烷基可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基和正壬基等。

[0092] R^7 和 R^8 各自独立地优选为碳原子数1~3的烷基,更优选为甲基。

[0093] R^9 和 R^{10} 各自独立地优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为叔丁基。

[0094] 通式(II)所示的苯并呋喃酮化合物可举出例如5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-苯并呋喃-2-酮、5,7-二叔丁基-3-(3,4-二丙基-苯基)-3H-苯并呋喃-2-酮和4-叔丁基-2-(5-叔丁基-2-氧代-3H-苯并呋喃-3-基)苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等。

[0095] 烷基自由基捕捉剂可以使用市售品,作为通式(II)所示的苯并呋喃酮化合物,可举出例如BASF公司制的商品名“Irganox(注册商标)HP-136”、Chitec公司制的商品名“Revonox(注册商标)501”等。

[0096] 〈配合量〉

[0097] 相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份,烷基自由基捕捉剂的配合量优选为0.01~1.00质量份。

[0098] 如果烷基自由基捕捉剂的配合量为上述数值范围内,则在熔融混炼时能够保持熔融混炼组合物的物性的稳定性。另外,没有烷基自由基捕捉剂渗出或吸湿性变差等作为树脂组合物所要求的物性受损的担心。另外,在熔融成形时没有产生分解气体而成形不良的担心。

[0099] 从更容易发挥本发明效果的观点出发,相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份,烷基自由基捕捉剂的配合量更优选为0.02质量份以上,进一步优选为0.05质量份以上。

[0100] 另外,从本发明的效果与经济性的平衡的观点出发,相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份,烷基自由基捕捉剂的配合量更优选为0.80质量份以下,进一步优选为0.70质量份以下。

[0101] 需要说明的是,在配合2种以上的烷基自由基捕捉剂的情况下,上述烷基自由基捕捉剂的配合量是指烷基自由基捕捉剂的总配合量。

[0102] [抗氧化剂]

[0103] 从耐热老化性的观点出发,在进行熔融混炼的工序中,可以进一步配合选自酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂中的至少1种抗氧化剂而进行熔融混炼。另外,在进行熔融混炼的工序中,也可以不配合抗氧化剂地进行熔融混炼。

[0104] 抗氧化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0105] 〈酚系抗氧化剂〉

[0106] 酚系抗氧化剂可举出例如季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苯基)甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、硫代二乙撑-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、3,3',3'',5,5',

5' -六叔丁基- $\alpha, \alpha', \alpha''$ - (均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚、亚乙基双(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯]、六亚甲基-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,6-二叔丁基-4-[4,6-双(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基]苯酚、3,9-双[2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、4,4',4''-(1-甲基丙基-3-亚基)三(6-叔丁基间甲酚)、6,6'-二叔丁基-4,4'-亚丁基二间甲酚、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、和苯丙酸3,5-双-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-C₇-C₉支链烷基酯等。

[0107] 酚系抗氧化剂可以使用市售品,可举出例如ADEKA公司制的“ADK STAB(注册商标)A0系列”、BASF JAPAN公司制的“Irganox(注册商标)系列”等。

[0108] 〈磷系抗氧化剂〉

[0109] 磷系抗氧化剂可举出例如3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙基酯亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二叔丁基间甲苯基亚磷酸酯、[(3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基]膦酸二乙酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四-C₁₂-C₁₅-烷基[丙烷-2,2-二基双(4,1-亚苯基)]双(亚磷酸酯)、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、异癸基二苯基亚磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、以及3,9-双[2,4-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯氧基]-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷等。

[0110] 磷系抗氧化剂可以使用市售品,可举出例如ADEKA公司制的“ADK STAB(注册商标)PEP系列”和“ADK STAB(注册商标)HP系列”、BASF JAPAN公司制的“Irgafos(注册商标)系列”、Clariant公司制的商品名“HOSTANOX(注册商标)P-EPQ”等。

[0111] 〈其他抗氧化剂〉

[0112] 另外,在进行熔融混炼的工序中,只要不损害本发明的效果,则也可以配合除了酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂以外的其他抗氧化剂。除了酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂以外的抗氧化剂可举出例如硫系抗氧化剂和胺系抗氧化剂等。

[0113] 〈配合量〉

[0114] 从更容易发挥耐热老化性的观点出发,抗氧化剂相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份的配合量优选为0.01质量份以上,更优选为0.10质量份以上。

[0115] 另外,从经济性的观点出发,抗氧化剂相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份的配合量优选为1.00质量份以下,更优选为0.80质量份以下。

[0116] 需要说明的是,在配合2种以上的抗氧化剂的情况下,上述抗氧化剂的配合量是指抗氧化剂的总配合量。

[0117] [其他添加剂]

[0118] 在进行熔融混炼的工序中,除了3-甲基-1-丁烯系聚合物、烷基自由基捕捉剂和抗氧化剂以外,还可以进一步配合其他添加剂进行熔融混炼。

[0119] 其他添加剂可举出例如制酸剂、填充剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、颜料、阻聚

剂、重金属钝化剂、紫外线吸收剂、成核剂、透明化剂、润滑剂、荧光增白剂和防锈剂等。

[0120] 其他添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0121] 〈制酸剂〉

[0122] 从抑制由残留金属成分等产生的酸成分导致的劣化的观点出发,在进行熔融混炼的工序中,优选进一步配合制酸剂进行熔融混炼。

[0123] 作为制酸剂,可举出月桂酸钡、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸铝、油酸锌和12-羟基硬脂酸镁等。

[0124] 制酸剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0125] 制酸剂相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份的配合量可以根据熔融混炼组合物的用途适当确定,例如可以为0.01~200质量份。

[0126] 〈填充剂〉

[0127] 根据熔融混炼组合物的用途,在进行熔融混炼的工序中,除了3-甲基-1-丁烯系聚合物和烷基自由基捕捉剂以外,还可以进一步配合填充剂进行熔融混炼。或者,也可以在对熔融混炼组合物配合填充剂的基础上再次进行熔融混炼。

[0128] 填充剂可举出例如玻璃纤维、氧化铝纤维、树脂纤维、碳纤维、纤维素纤维等纤维状化合物;云母、滑石、蒙脱石、平板状铝等平板状化合物;玻璃珠、白砂球(日文:シラスパール)、丙烯酸球等球状化合物;针状钛酸金属盐、硅灰石、针状二氧化硅、氧化锡等针状化合物;粉末状钛酸金属盐、微粉化木质碎片、氧化钛、碳酸钙、二氧化硅、氧化铝等粉末状化合物等。这些填充剂例如可以用硅烷偶联剂等进行表面处理。另外,为了提高填充剂的分散性,可以使用相容化剂。

[0129] 填充剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0130] 填充剂相对于3-甲基-1-丁烯系聚合物100质量份的配合量可以根据熔融混炼组合物的用途适当确定,例如可以为0.01~300质量份。

[0131] [熔融混炼条件]

[0132] 〈非活性气氛〉

[0133] 本实施方式的制造方法具有在300~380℃且在与大气相比低的低氧状态下进行3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的熔融混炼的工序。这种制造方法优选还包括向熔融混炼机的内部注入非活性气体的工序,并在上述熔融混炼机内进行上述熔融混炼。通过注入非活性气体、优选继续注入非活性气体,能够实现熔融混炼机的内部的低氧状态。这种制造方法优选还包括对熔融混炼机的内部进行减压脱气的工序,并在上述熔融混炼机内进行上述熔融混炼。通过减压脱气、优选继续减压脱气,能够实现熔融混炼机的内部的低氧状态。这种制造方法优选还包括向熔融混炼机的内部注入非活性气体的工序和对熔融混炼机的内部进行减压脱气的工序,并在上述熔融混炼机内进行上述熔融混炼。

[0134] 在本实施方式的制造方法的一个方式中,在将3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂熔融混炼的工序中,向熔融混炼机的内部注入非活性气体而进行熔融混炼,或者对熔融混炼机的内部进行减压脱气而进行熔融混炼。

[0135] 本实施方式的制造方法中,为了制造能够抑制由氧导致的熔融混炼组合物的物性降低、且有效地发挥烷基自由基捕捉剂的功能、得到具有良好的机械特性的成形体的熔融混炼组合物,重要的是在非活性气氛下或低氧状态下进行熔融混炼。

[0136] 在此,在本实施方式中,“低氧状态”是指通过对熔融混炼机的内部进行减压脱气,从而与减压脱气前相比熔融混炼机的内部的氧浓度变低的状态。另外,在“非活性气氛下”的状态下,通过向熔融混炼机的内部注入非活性气体,从而处于熔融混炼机的内部的氧浓度比注入非活性气体前低的状态。因此,“低氧状态”的概念中可以包括“非活性气氛下”的状态。在“低氧状态”下,熔融混炼机内部的氧浓度优选为5%以下,更优选为2%以下,进一步优选为1%以下。另外,上述氧浓度的测定设为利用氧浓度计而进行的值,优选设为利用隔膜型伽伐尼式、更优选设为利用隔膜型伽伐尼式电池式、伽伐尼式电池式等氧浓度计进行的值。更详细而言,可以通过实施例中记载的方法等测定氧浓度。作为氧浓度计,例如可以使用新COSMOS电机公司制“XP-3180E”(隔膜型伽伐尼电池式)及其后继机“XP-3380II-E”(伽伐尼电池式)。

[0137] 向熔融混炼机的内部注入非活性气体而进行熔融混炼的方法例如可以一边向熔融混炼机的内部注入非活性气体一边投入各成分来进行熔融混炼,也可以在向熔融混炼机的内部投入各成分后,优选在开始升温前或在开始剪切前,更优选在开始升温前且在开始剪切前注入非活性气体来进行熔融混炼,还可以在向熔融混炼机的内部注入非活性气体后,从密封后的供给部投入各成分来进行熔融混炼。另外,在熔融混炼的期间,非活性气体可以持续向熔融混炼机内部注入。

[0138] 非活性气体的注入方法可以根据各熔融混炼机所具备的设备来进行,例如,可以从熔融混炼机所具备的非活性气体等气体的供给部进行,也可以从熔融混炼机所具备的各成分的供给部进行,还可以从熔融混炼机所具备的排气口进行。

[0139] 只要能够向从非活性气体的供给部到进行熔融混炼的加热部的整体注入非活性气体而进行熔融混炼,对注入方法就没有限制。

[0140] 作为非活性气体,可举出例如氮气、氦气、氖气、氩气、氪气和二氧化碳气体等,从获得性和通用性高的观点出发,优选氮气。

[0141] 对熔融混炼机的内部进行减压脱气而进行熔融混炼的方法例如可以一边对熔融混炼机的内部进行减压脱气一边投入各成分来进行熔融混炼,也可以在向熔融混炼机的内部投入各成分后,优选在开始升温前或在开始剪切前,更优选在开始升温前且在开始剪切前对熔融混炼机的内部进行减压脱气来进行熔融混炼,还可以在对熔融混炼机的内部进行减压脱气后,从密封后的供给部投入各成分来进行熔融混炼。另外,在熔融混炼的期间,熔融混炼机内部的减压脱气可以断续地或连续地进行。

[0142] 对熔融混炼机的内部进行减压脱气的方法可以根据各熔融混炼机所具备的设备来进行,例如可以从真空排气口进行。为了减压脱气,例如可以使用减压泵。

[0143] 关于熔融混炼机内部的减压脱气,只要能够在低氧状态下进行熔融混炼,对减压脱气方法就没有限制。

[0144] 在进行减压脱气的情况下,熔融混炼机的内部例如可以设为50kPa以下且0.1kPa以上的真空状态。

[0145] 熔融混炼机可以使用具备能够向熔融混炼机的内部注入非活性气体来进行熔融混炼的设备、或者能够对熔融混炼机的内部进行减压脱气来进行熔融混炼的设备的、单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、捏合机、班伯里密炼机等。

[0146] 也可以组合使用上述非活性气体的注入和减压脱气。在该情况下,优选在熔融混

炼机的上游侧在原料投入前或与原料一起注入非活性气体,另一方面,在其下游侧进行减压脱气。更优选在熔融混炼中继续非活性气体的注入和减压脱气。

[0147] 〈温度和时间等〉

[0148] 本实施方式的制造方法在300~380℃下进行上述熔融混炼。

[0149] 如果熔融混炼温度小于300℃,则3-甲基-1-丁烯系聚合物不会充分熔融,烷基自由基捕捉剂、添加剂的分散变得不充分。如果熔融混炼温度超过380℃,则3-甲基-1-丁烯系聚合物、烷基自由基捕捉剂等原料的分解变得显著,无法得到充分的发明效果。

[0150] 从使烷基自由基捕捉剂、添加剂充分地分散于3-甲基-1-丁烯系聚合物整体的观点出发,熔融混炼温度优选为300℃以上,更优选为310℃以上。

[0151] 另外,从抑制原料显著分解的观点出发,熔融混炼温度优选为380℃以下,更优选为360℃以下。

[0152] 熔融混炼时间可以根据混炼装置的大小等进行调整。例如可以为1~15分钟,但不限于于该熔融混炼时间的数值范围。另外,在本实施方式中,关于“熔融混炼时间”,在间歇式混炼机的情况下表示使混合机旋转的时间,在连续挤出式混炼机的情况下表示原料在装置内的滞留时间。优选在该熔融混炼时间的整个时间内持续维持上述低氧状态。

[0153] 本实施方式的制造方法不易引起由高温熔融混炼导致的物性降低。因此,熔融混炼时间越长(在本实施方式中为15分钟左右),则越容易发挥能够生产率良好地制造熔融混炼树脂组合物这样的本发明的效果,所述熔融混炼树脂组合物能够得到保持熔融物的物性稳定性、具有良好的机械特性的成形体。

[0154] 熔融混炼机越大,则有生产量越增加、上述熔融混炼时间越长的趋势,因此熔融混炼组合物的物性劣化的可能性也越高。但是,如果是本实施方式的制造方法,则能够保持物性的稳定性,因此能够生产率良好地制造具有良好的机械特性的熔融混炼树脂组合物。

[0155] 熔融混炼时的混合机转速可以为80rpm以上或100rpm以上,也可以为400rpm以下或350rpm以下。

[0156] 熔融混炼后,将熔融混炼组合物从熔融混炼机中取出并进行冷却。

[0157] <熔融混炼组合物>

[0158] 本实施方式提供通过上述熔融混炼组合物的制造方法制造的熔融混炼组合物。

[0159] 对于通过上述熔融混炼组合物的制造方法制造的熔融混炼组合物,例如,3-甲基-1-丁烯系聚合物的一部分有可能因熔融混炼时的高温、根据情况的高温和剪切而发生分解,另外,烷基自由基捕捉剂的配合量少,因此难以准确地规定分解了的烷基自由基捕捉剂。因此,目前存在如下情况:明确地分析、确定包含上述分解物、3-甲基-1-丁烯系聚合物与烷基自由基捕捉剂的反应产物等的熔融混炼组合物的结构等在目前是困难的。因此,就熔融混炼组合物而言,根据具体的化学结构等直接确定在目前的技术中是不可能或不实际的,因此存在根据其制造方法来确定的情况。尽管如此,如实施例一栏中所例证的那样,通过上述熔融混炼组合物的制造方法制造的熔融混炼组合物与通过上述熔融混炼组合物的制造方法以外的方法制造的熔融混炼组合物相比,显然保持了物性的稳定性。

[0160] 需要说明的是,可以检测熔融混炼组合物中存在的未分解的烷基自由基捕捉剂的一部分或全部。

[0161] 在不含有抗氧化剂的情况下,熔融混炼组合物中的3-甲基-1-丁烯系聚合物和烷

基自由基捕捉剂的合计含有比例优选为99.0质量%以上,更优选为99.5质量%以上。该合计含有比例的上限值只要不损害发明的效果就没有限制,例如可以为100质量%以下,也可以为99.9质量%以下。

[0162] 另外,在含有上述抗氧化剂的情况下,熔融混炼组合物中的3-甲基-1-丁烯系聚合物、烷基自由基捕捉剂和抗氧化剂的合计含有比例优选为99.0质量%以上,更优选为99.5质量%以上。该合计含有比例的上限值只要不损害发明的效果就没有限制,例如可以为100质量%以下,也可以为99.9质量%以下。

[0163] 需要说明的是,在本说明书中,上述“含有比例”基于熔融混炼组合物中使用的各成分的配合量算出。

[0164] 如上所述,熔融混炼后,所配合的3-甲基-1-丁烯系聚合物和烷基自由基捕捉剂的一部分或全部发生反应或分解、或者发生蒸发等,难以求出各成分的准确的含有比例。

[0165] 〈熔点〉

[0166] 本实施方式的熔融混炼组合物的熔点优选为280~310℃。如果熔融混炼组合物的熔点在上述范围内,则耐热性优异,能够适当地发挥3-甲基-1-丁烯系聚合物的特性。

[0167] 需要说明的是,本实施方式的熔融混炼组合物的熔点与原料中使用的3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔点几乎没有差异。因此,在本说明书中,可以将原料中使用的3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔点视为熔融混炼组合物的熔点。熔点可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0168] 〈熔融粘度〉

[0169] 本实施方式的熔融混炼组合物在料筒温度320℃、剪切速度1220sec⁻¹下的熔融粘度优选为10~1000Pa·s,更优选为20~500Pa·s。如果熔融混炼组合物的熔融粘度为10Pa·s以上,则成形体的强度变得良好。另外,如果熔融混炼组合物的熔融粘度为1000Pa·s以下,则成形时的流动性变得良好。

[0170] 熔融混炼组合物的熔融粘度可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0171] 〈成形方法〉

[0172] 根据熔融混炼组合物的用途,可以与将3-甲基-1-丁烯系聚合物、烷基自由基捕捉剂和根据需要配合的抗氧化剂、填充剂等其他添加剂熔融混炼的工序连续地进行成形。或者,也可以在暂时取出熔融混炼组合物之后重新进行熔融成形。作为成形方法,例如可以使用注射成形、挤出成形、中空成形和真空成型等通常的成形方法。

[0173] 〈断裂强度〉

[0174] 对于本实施方式的熔融混炼组合物而言,依据JIS K 7161-1:2014对其成形体进行测定而得到的断裂强度优选为10MPa以上,更优选为25MPa以上。如果这种断裂强度为10MPa以上,则可认为具有良好的机械强度。

[0175] 断裂强度可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0176] 实施例

[0177] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例和比较例。

[0178] <测定和评价方法>

[0179] 通过以下的方法对各种物性进行测定或评价。

[0180] [来自共聚单体的结构单元的含有比例]

[0181] 在制造例1、2中,使用FT-IR(Ailent Techonolies公司制,装置名“cary 600 series FTIR spectrometer”)作为分析装置,通过ATR法进行IR测定,如下求出3-甲基-1-丁烯系共聚物中的来自3-甲基-1-丁烯以外的 α -烯烃(共聚单体)的结构单元的含有比例。

[0182] 根据来自3-甲基-1-丁烯均聚物的主链亚甲基的变角振动 $1,461\text{cm}^{-1}$ 的峰面积与来自 α -烯烃的均聚物的侧链亚甲基的变角振动 727cm^{-1} 的峰面积之比、以及各树脂的添加比例制作标准曲线。对通过制造例得到的3-甲基-1-丁烯系共聚物进行上述IR测定,将所得到的测定值插入到上述标准曲线,求出来自3-甲基-1-丁烯以外的 α -烯烃的结构单元的含有比例。

[0183] [熔点]

[0184] 对于制造例中得到的共聚物或均聚物,使用差示扫描量热测定器(TA Instrument公司制“DSC25”),在氮流量下(100mL/分钟)以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 30°C 升温至 320°C ,在 320°C 保持5分钟后,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 -70°C 。在 -70°C 保持5分钟后,测定以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温至 320°C 时的熔点。

[0185] [熔融粘度]

[0186] 在实施例1、7、8中,将表1所示的各成分配合后,使用毛细管流变仪(东洋精机制作所公司制“Capilograph 1C”),在料筒温度 320°C 、剪切速度 1220sec^{-1} (毛细管:内径 1.0mm ×长度 10mm ,挤出速度 $10\text{mm}/\text{min}$)的条件下测定熔融粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$),测定熔融混炼组合物的熔融粘度。

[0187] [熔融混炼中的物性的稳定性]

[0188] (1)复数剪切粘度(日文:複素せん断粘度)测定用试验片的制作

[0189] 在实施例和比较例中,使用小型混炼机(DSMXplore公司制“Micro15Compounder”),在氮气氛下以200rpm、 320°C 条件将表1或2所示的各成分混炼4分钟。混炼后,将熔融混炼组合物以线料状(日文:ストランド状)抽出,切割成 1mm 左右的长度。

[0190] 使用减压热压装置(株式会社井元制作所公司制“IMC-1 83B”),使用油旋转泵将上述熔融混炼组合物减压至 -0.1MPaG ,在 320°C 预热2分钟后,以 70kN (1.7MPa)压制2分钟。然后,利用具备水流冷却的冷却压制装置以 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ (6.9MPa)压制2分钟,制作 0.5mm 厚度的压制板。从所得到的压制板切出直径 8mm 的圆柱形状的试验片。

[0191] (2)复数剪切粘度的经时变化

[0192] 基于ISO6721-10:1999,作为平行平板振动流变仪,使用圆板的直径为 8mm 的应变控制型动态粘弹性装置“ARES-G2”(TA Instruments Japan公司制)。

[0193] 利用上述试验片完全填充2片平板间的间隙,以应变 0.1% ,以温度 320°C 、角频率 $100\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 的条件在氮气氛下或空气氛下(大气下)对上述试验片一边施加振动一边进行熔融混炼。

[0194] 上述熔融混炼开始后,在60秒至1500秒之间,每隔8.5秒测定复数剪切粘度。复数剪切粘度的对数值随着测定时间而线性降低,求出其斜率,根据该数值的绝对值来评价熔融混炼中的物性的稳定性。

[0195] 将评价结果示于表1或2。斜率(数值的绝对值)越小,表示熔融混炼组合物的物性的稳定性越得到保持。

[0196] (3) 复数剪切粘度保持率

[0197] 复数剪切粘度保持率根据在上述条件下测定的复数剪切粘度中混炼开始4分钟后和15分钟后的值算出。

[0198] 复数剪切粘度保持率 (%) = (混炼开始15分钟后的复数剪切粘度/混炼开始4分钟后的复数剪切粘度) × 100

[0199] 将评价结果示于表1或2。复数剪切粘度保持率 (%) 的数值越大,表示物性的稳定性越得到保持。

[0200] [断裂强度]

[0201] 在实施例1和比较例1中,使用小型混炼机(DSMXplore公司制“Micro15Compounder”),在氮气氛下以200rpm、320°C条件对表1或2所示的各成分进行熔融混炼。

[0202] 对于从上述熔融混炼开始起4分钟后和15分钟后的各经过时间的熔融混炼组合物,使用小型注射成形机(DSMXplore公司制“MicroInjectionMouldingMachine10cc”),在注射压力0.3MPa、模具内保留时间35秒、模具温度180°C的条件下成形为小型试验片(JIS7161-2附录A记载的1BA形哑铃试验片)。

[0203] 将制作的哑铃试验片在23°C、湿度49%下保存24小时以上,使用万能材料试验机(Instron公司制“INSTRON5900R-5666”),依据JIS K 7161-1:2014,在23°C、湿度49%下以拉伸速度5mm/分钟测定断裂强度(MPa)。测定各进行5次,采用平均值。

[0204] 强度保持率根据在上述熔融混炼开始4分钟后和15分钟后的条件下制作的哑铃试验片的上述断裂强度,基于下述式算出。

[0205] 强度保持率 (%) = (在混炼开始15分钟后的条件下制作的哑铃试验片的断裂强度/在混炼开始4分钟后的条件下制作的哑铃试验片的断裂强度) × 100

[0206] 将评价结果汇总示于表3。强度保持率 (%) 的数值越大,表示拉伸特性越得到保持。

[0207] [熔融混炼组合物中所含的添加剂存在量的分析]

[0208] 将实施例1和比较例5中得到的熔融混炼组合物通过注射成型进行成形,将所得到的成形片冷冻粉碎,制成粉体。从所得到的粉体中精确称量约25g,用氯仿实施8小时索氏提取。提取后,用蒸发器(40°C)进行浓缩,真空干燥(40°C,6小时)。精确称量约20mg所得到的固体成分,用乙腈定容至10mL,进行HPLC测定,算出3-甲基-1-丁烯系聚合物以外的成分(添加剂)的存在量。

[0209] <HPLC分析>

[0210] 装置:ACQUITY UPLC H-class

[0211] 柱:ACQUITY UPLC BEH C18 2.1×100mm,1.7μm (waters)

[0212] 流动相:A液 0.1质量%甲酸水溶液,B液 乙腈/四氢呋喃=1/1(体积比)

[0213] 梯度条件(B液浓度):0~3分钟…50%,3~7.1分钟…95%,7.1~10分钟…50%

[0214] 流量:0.4mL/分钟

[0215] 温度:40°C

[0216] 检测器:PDA(280nm),ELSD

[0217] 注入量:5μL

[0218] [氧浓度的测定方法]

[0219] 在实施例和比较例中,使用气密地设置于应变控制型动态粘弹性装置“ARES-G2”(TA Instruments Japan公司制)的氧浓度计(新COSMOS电机公司制“XP-3180E”),与上述的复数剪切粘度的经时变化的测定并行地测定氧浓度。

[0220] 另外,在实施例1~8和比较例1~4、7、8中,利用气密地设置于安装在小型混炼机(DSMXplore公司制“Micro15Compounder”)的料斗的氧浓度计(新COSMOS电机公司制“XP-3180E”) 对料斗内部的氧浓度进行测定。氧浓度的测定在向小型混炼机内部持续注入氮至少10分钟后开始。在氧浓度测定中也继续注入氮。在继续注入氮的状态下,其后投入表1或2所示的各成分并进行熔融混炼。

[0221] [各成分]

[0222] 实施例和比较例中使用的各成分如下所述。

[0223] 〈3-甲基-1-丁烯系聚合物(P3MB)〉

[0224] • 共聚物(A):制造例1中制造的3-甲基-1-丁烯系共聚物

[0225] • 共聚物(B):制造例2中制造的3-甲基-1-丁烯系共聚物

[0226] • 均聚物(C):制造例3中制造的3-甲基-1-丁烯均聚物

[0227] 〈烷基自由基捕捉剂〉

[0228] • A-1:丙烯酸2,4-二叔戊基-6-[1-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)乙基]苯酯,商品名“SUMILIZER(注册商标)GS”,住友化学公司制

[0229] • A-2:5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-苯并咪喃-2-酮,东京化成工业公司制

[0230] 〈酚系抗氧化剂〉

[0231] • B-1:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],商品名“A0-60”,ADEKA公司制

[0232] • B-2:1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,商品名“ADK STAB(注册商标)A0-20”,ADEKA公司制

[0233] 〈磷系抗氧化剂〉

[0234] • C-1:3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷,商品名“ADK STAB(注册商标)PEP-36”,ADEKA公司制

[0235] • C-2:以四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基亚膦酸酯为主成分的组合物,商品名“HOSTANOX(注册商标)P-EPQ”,Clariant公司制

[0236] 〈硫系抗氧化剂〉

[0237] • D-1:2,2-双{3-(十二烷基硫基)-1-氧代丙氧基}甲基}丙烷-1,3-二基双[3-(十二烷基硫基)丙酸酯],商品名“ADK STAB(注册商标)A0-412S”,ADEKA公司制

[0238] 〈邻苯二酚类〉

[0239] • E-1:4-叔丁基-焦儿茶酚,东京化成工业公司制

[0240] 〈硝酰自由基(日文:ニトロキシラジカル)类〉

[0241] • E-2:双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1-氧基)癸二酸酯,东京化成工业公司制

[0242] 〈其他添加剂〉

[0243] • 制酸剂:硬脂酸锌

[0244] [催化剂的制备]

[0245] 钛催化剂成分的制备

[0246] 将无水氯化镁47.6g (500mmol)、癸烷250mL和2-乙基己醇234mL (1.5mol) 在130℃下加热反应2小时,制成均匀溶液。将所得到的均匀溶液冷却至室温(23℃)后,用1小时滴加到保持在-20℃的四氯化钛2L (18mol) 中。滴加结束后,用2小时将混合液的温度升温至110℃,在达到110℃时添加邻苯二甲酸二丁酯42.4mL (160mmol),在相同温度下一边搅拌一边保持2小时。2小时的反应结束后,静置之后,除去上清液。向其中加入癸烷和己烷,将固体成分清洗3次后,用2L的四氯化钛使其再悬浮,再次在110℃下进行2小时加热反应。反应结束后,反复进行使用癸烷和己烷的再次静置、上清液的除去,充分清洗至洗液中检测不到游离的钛化合物。将所得到的悬浮成分在室温下减压干燥6小时,得到干燥了的钛催化剂成分。

[0247] 所得到的钛催化剂成分的组成为钛4.0质量%、氯56.0质量%、镁17.0质量%和邻苯二甲酸二丁酯11.0质量%。

[0248] [制造例1]

[0249] 共聚物(A)的制造

[0250] 向20L的不锈钢制高压釜中添加3-甲基-1-丁烯8.0kg、1-癸烯0.6kg、用己烷稀释成1mol/L的浓度的三乙基铝50g、上述[催化剂的制备]中制造的钛催化剂成分4g,在70℃实施4小时聚合反应。聚合反应中,以40mL/分钟的速度连续地供给氢。4小时后压入异戊醇200g,停止反应,赶出剩余的未反应单体。接着,导入正庚烷2kg,在60℃下搅拌30分钟后,用加压过滤器滤出固体成分。将该操作重复2次后,将溶剂从正庚烷2kg变更为2-丙醇3kg,重复2次相同的操作。

[0251] 将所得到的粗聚合物7.7kg加入到具备搅拌机的50L的容器中,然后,加入1mol/L的盐酸8kg和2-丙醇16kg,搅拌1小时。通过减压过滤滤出该悬浮液,用2-丙醇10kg进行冲洗。使所得到的清洗后的聚合物在80℃减压干燥2天,由此得到了3.2kg的3-甲基-1-丁烯与1-癸烯的共聚物即共聚物(A)。

[0252] 对所得到的共聚物(A)进行上述测定,结果熔点为296℃。另外,共聚物(A)中的来自作为共聚单体的1-癸烯的结构单元的含有比例为1.1摩尔%。另外,实施例1中得到的熔融混炼组合物的熔融粘度为104Pa·s。

[0253] [制造例2]

[0254] 共聚物(B)的制造

[0255] 除了将1-癸烯0.6kg变更为1-癸烯3.6kg以外,进行与制造例1同样的操作,得到了2.8kg的3-甲基-1-丁烯1-癸烯的共聚物即共聚物(B)。

[0256] 对所得到的共聚物(B)进行了上述测定,结果熔点为281℃。另外,共聚物(B)中的来自作为共聚单体的1-癸烯的结构单元的含有比例为6.4摩尔%。另外,实施例7中得到的熔融混炼组合物的熔融粘度为99Pa·s。

[0257] [制造例3]

[0258] 均聚物(C)的制造

[0259] 不加入1-癸烯0.6kg,除此以外,进行与制造例1同样的操作,得到了3.3kg的3-甲基-1-丁烯的均聚物即均聚物(C)。

[0260] 对所得到的均聚物(C)进行了上述测定,结果熔点为305℃。另外,实施例8中得到的熔融混炼组合物的熔融粘度为126Pa·s。

[0261] [实施例1]

[0262] 使用表1所示的各成分,按照上述的[熔融混炼中的物性的稳定性]和[强度保持率]的评价方法来评价熔融混炼组合物。

[0263] 另外,关于上述的[熔融混炼组合物中所含的添加剂存在量的分析]的评价结果,混炼时间4分钟的注射成形片中所含的添加剂的存在量如下:A-1为520质量ppm,B-1为1,100质量ppm,C-1为490质量ppm。混炼时间15分钟的注射成形片中所含的添加剂的存在量如下:A-1为170质量ppm,B-1为520质量ppm,C-1为130质量ppm。

[0264] [实施例2~8和比较例1~8]

[0265] 除了将组合物的各成分和配合量变更为如表所示以外,进行与实施例1同样的试验,进行其评价。将结果示于表1或2。

[0266] 另外,在比较例5中,关于上述的[熔融混炼组合物中所含的添加剂存在量的分析]的评价结果,混炼时间4分钟的注射成形片中所含的添加剂的存在量如下:A-1为400质量ppm,B-1为965质量ppm,C-1为536质量ppm。混炼时间15分钟的注射成形片中所含的添加剂的存在量如下:A-1为61质量ppm,B-1为1183质量ppm,C-1为263质量ppm。

[0267]

表1

组合物(质量部)	共聚合物(A)	共聚合物(B)	均聚合物(C)	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	E-1	E-2	制酸剂	混炼温度(°C)	混炼气氛	氧浓度(%)	从测定时间60秒至900秒的复数剪切粘度的对数值的斜率(×10 ⁻⁴)	复数剪切粘度保持率(%)	评价
	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8											
P3MB	100	100																	
烷基自由基捕捉剂	0.1			0.1		0.1													
酚系抗氧化剂	0.2	0.2				0.2													
磷系抗氧化剂	0.2	0.2						0.2											
硫系抗氧化剂									0.1										
邻苯二酚类																			
硝酰自由基基类																			
其他添加剂	0.25	0.25		0.25		0.25		0.25						0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
混炼条件	320	320		320		320		320						320	320	320	320	320	320
	氮	氮		氮		氮		氮						氮	氮	氮	氮	氮	氮
	0.6	0.6		0.6		0.6		0.6						0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
熔融混炼中的物性的稳定性	-5.6	-3.8	-2.7	-2.7	-5.6	-6.0	-6.9	-5.6	-2.7	84	83	78	71	67	63	69	69	63	67

[0268]

表2

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
P3MB	共聚物 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100
	共聚物 (B)								
	均聚物 (C)								
	A-1				0.1				
	A-2								
	B-1	0.67	0.1		0.25	0.2	0.67	0.2	0.2
	B-2		0.1						
	C-1	1.33				0.2	1.33	0.2	0.2
	C-2		0.1		0.2				
	D-1				0.25				
E-1							0.1		
E-2								0.01	
制酸剂		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
混炼温度 (°C)		320	320	320	320	320	320	320	320
混炼气氛		氮	氮	氮	氮	大气	大气	氮	氮
氧浓度 (%)		0.6	0.6	0.6	0.6	20.9	20.9	0.6	0.6
从测定时间60秒至900秒的复数剪切粘度的对数值的斜率 (×10 ⁻⁴)		-12.1	-8.3	-13	-25	-26	-21	-11.9	-12.3
评价	复数剪切粘度保持率 (%)	45	58	43	19	18	26	46	44

表3

[0269]

		实施例1	比较例1	比较例5
混炼条件	混炼气氛	氮	氮	大气
	氧浓度 (%)	0.9	0.9	20.9
断裂强度	混炼时间4分钟后 (MPa)	46	32	21
	混炼时间15分钟后 (MPa)	40	23	10
	强度保持率 (%)	87	72	48

[0270] 〈考察〉

[0271] 可知比较例1与实施例1相比,尽管抗氧化剂的配合量多,但未配合烷基自由基捕捉剂,因此表示从测定时间60秒至900秒的复数剪切粘度的对数值的斜率的数值的绝对值大,并且粘度保持率和强度保持率均显示出小的值,即3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔融混炼中的劣化快。另外,根据实施例1与比较例1的比较可知,表示从测定时间60秒至900秒的复

数剪切粘度的对数值的斜率的数值的绝对值越小,强度保持率越高,即能够将作为成形体的机械强度保持得越高。

[0272] 根据实施例2可知,即使烷基自由基捕捉剂为苯并呋喃酮类也发挥本发明的效果。

[0273] 根据实施例1、3和4可知,无论有无抗氧化剂,仅通过烷基自由基捕捉剂就具有抑制3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔融混炼中的劣化的效果。另一方面,根据比较例3可知,如果没有烷基自由基捕捉剂,则没有效果。

[0274] 根据实施例1、5可知,即使烷基自由基捕捉剂的添加量为0.02质量份,也具有抑制3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔融混炼中的劣化的效果。

[0275] 根据实施例6和比较例2可知,专利文献1中有记载的包含抗氧化剂的组成与未添加稳定化剂相比,虽然多少具有抑制熔融混炼时的3-甲基-1-丁烯系聚合物的劣化的效果,但不充分,烷基自由基捕捉剂是必要的。另外,根据比较例4可知,在包含专利文献2中有记载的抗氧化剂的组成中,3-甲基-1-丁烯系聚合物的熔融混炼中的劣化的抑制不充分。

[0276] 根据实施例7、8可知,即使是共聚比率高的3-甲基-1-丁烯系共聚物、3-甲基-1-丁烯均聚物,也具有利用烷基自由基捕捉剂抑制熔融混炼时的劣化的效果。

[0277] 根据实施例1、比较例1、5和6可知,利用烷基自由基捕捉剂抑制熔融混炼时的3-甲基-1-丁烯系聚合物的劣化的效果通过在与大气相比低的低氧状态下、例如非活性气氛下进行混炼而发挥。

[0278] 根据实施例1和比较例7可知,邻苯二酚类没有熔融混炼时的3-甲基-1-丁烯系聚合物的劣化的抑制效果。

[0279] 根据实施例1和比较例8可知,硝酰自由基类没有熔融混炼时的3-甲基-1-丁烯系聚合物的劣化的抑制效果。

[0280] 根据比较例7和8可知,邻苯二酚类、硝酰自由基类没有稳定化功能,因此无法得到本发明的效果。