

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-172896

(P2019-172896A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| CO8F 255/02 (2006.01) | CO8F 255/02 | 4FO70 |
| CO8F 2/44 (2006.01) | CO8F 2/44 C | 4J011 |
| CO8J 3/24 (2006.01) | CO8J 3/24 CESA | 4J026 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2018-64980 (P2018-64980)
 (22) 出願日 平成30年3月29日 (2018.3.29)

(71) 出願人 515107720
 MCPPイノベーション合同会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (74) 代理人 100144967
 弁理士 重野 隆之
 (72) 発明者 金野 元紀
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
 菱ケミカル株式会社内
 (72) 発明者 中出 宏
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
 菱ケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性エチレン・ α -オレフィン共重合体、成形体及びパイプ

(57) 【要約】

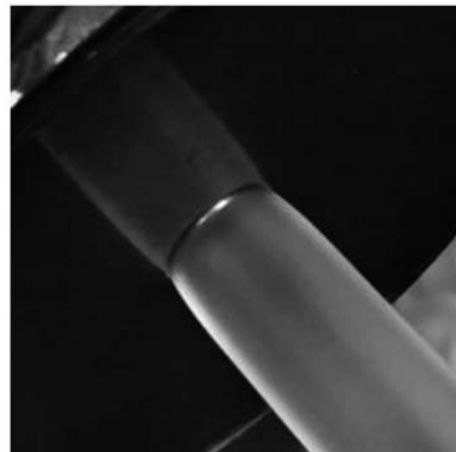
【課題】 架橋パイプの製造時の目ヤニ発生を低減することができ、ゲル分率が高い架橋パイプを製造することが可能な不飽和シラングラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を提供する。

【解決手段】 温度溶出分別 (TREF) により測定される積分溶出曲線において、80 以下における溶出量積分値が35質量%以下のエチレン・ α -オレフィン共重合体を不飽和シラン化合物によりグラフト変性した変性エチレン・ α -オレフィン共重合体であって、該変性エチレン・ α -オレフィン共重合体下記(1)~(2)を満足することを特徴とする変性エチレン・ α -オレフィン共重合体。

(1) ゲル分率が6.5質量%以上

(2) 190、2.16kgにおけるメルトフローレート(MFR)が0.05g/10分以上、2g/10分以下

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

温度溶出分別 (T R E F) により測定される積分溶出曲線において、80 以下における溶出量積分値が35質量%以下のエチレン・ - オレフィン共重合体を不飽和シラン化合物によりグラフト変性した変性エチレン・ - オレフィン共重合体であって、該変性エチレン・ - オレフィン共重合体下記 (1) ~ (2) を満足することを特徴とする変性エチレン・ - オレフィン共重合体。

(1) ゲル分率が65質量%以上

(2) 190 、 2 . 16 k g におけるメルトフローレート (M F R) が 0 . 05 g / 10分以上、2 g / 10分以下

10

【請求項 2】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の密度が925 k g / m³ 以上、950 k g / m³ 以下である、請求項 1 に記載の変性エチレン・ - オレフィン共重合体。

【請求項 3】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の190 、 2 . 16 k g におけるメルトフローレート (M F R) が 0 . 5 g / 10分以上、5 g / 10分以下である、請求項 1 又は 2 に記載の変性エチレン・ - オレフィン共重合体。

【請求項 4】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の - オレフィンが n - ヘキセン及び / 又は n - オクテンを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の変性エチレン・ - オレフィン共重合体。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の変性エチレン・ - オレフィン共重合体をシラノール縮合触媒の存在下に架橋反応させてなるシラン架橋エチレン・ - オレフィン共重合体の押出成形である成形体。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の成形体よりなるパイプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性エチレン・ - オレフィン共重合体に関する。本発明はまた、この変性エチレン・ - オレフィン共重合体を用いた成形体及びパイプに関する。

30

【背景技術】

【0002】

金属材料に比べて耐腐食性や施工性に優れたプラスチックが、給水・給湯用の配管材料として用いられている。この中でも、特に耐圧強度や高温領域での耐クリープ性に優れている不飽和シラン変性ポリエチレンを架橋処理した、いわゆるシラン変性ポリエチレン架橋パイプ (以下架橋パイプという) を用いることが主流となっている。

【0003】

架橋パイプは一般的に、ポリエチレン、有機不飽和シラン化合物、有機過酸化物及びシラノール縮合触媒を混合して成形して得られるパイプを、水分の存在下で架橋する方法で生産されるが、その製造方法には、上記材料を一度に混合し、パイプを成形するモノシル法と、一旦ポリエチレン、有機不飽和シラン化合物、有機過酸化物を用いてシラン変性ポリエチレンを作成しておき、パイプの成形加工時にシラノール縮合触媒を添加して成形する2段法とがある。

40

【0004】

これらの方法において、モノシル法は、溶融成形時にグラフト変性も実施するために、条件調整が難しく、外観不良等の不良率が高いという課題がある。2段法はこの課題を改良した方法であるが、成形加工時にシラノール縮合触媒を存在させる必要があるため、微量の架橋成分の生成を回避し得ず、結果として目ヤニ等の発生を防止し得ないという課題

50

があった。

【0005】

こういった課題に対して、特許文献1や特許文献2では、特殊なシングルサイト触媒を用いて重合された、モノマー量及びモノマー分布を制御したエチレン・ α -オレフィン共重合体から不飽和シラングラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を得る方法が提案されている。しかし、これらの方法は、特殊なシングルサイト系触媒で重合された特殊な材料を入手する必要がある、一般的とは言えない。

また、一般的に入手しやすいシングルサイト系触媒で重合されたポリエチレンは、通常低密度グレード品を主体とする。一方で、架橋ポリエチレン管の規格であるJIS K 6769や、暖房用ポリエチレン管の規格であるJXA 401などには、材料密度0.94~0.93 kg/m³が基本として考えられており、これよりも過度に低密度であると、クリープ特性にも影響を及ぼす懸念がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-12208号公報

【特許文献2】特開2017-66332号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、架橋パイプの製造時の目ヤニ発生を低減することができ、ゲル分率が高い架橋パイプを製造することが可能な不飽和シラングラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体と、これを用いた成形体及び架橋パイプ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】

本発明者は前記課題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、温度溶出分別(TREF)により測定される積分溶出曲線において、特定温度範囲における溶出量積分値が特定量以下であるエチレン・ α -オレフィン共重合体を不飽和シラン化合物によりグラフト変性した変性エチレン・ α -オレフィン共重合体であって、特定のメルトフローレート及びゲル分率を有する変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることによって、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は以下のとおりである。

【0009】

[1] 温度溶出分別(TREF)により測定される積分溶出曲線において、80以下における溶出量積分値が35質量%以下のエチレン・ α -オレフィン共重合体を不飽和シラン化合物によりグラフト変性した変性エチレン・ α -オレフィン共重合体であって、該変性エチレン・ α -オレフィン共重合体が下記(1)~(2)を満足することを特徴とする変性エチレン・ α -オレフィン共重合体。

(1) ゲル分率が65質量%以上

(2) 190、2.16 kgにおけるメルトフローレート(MFR)が0.05 g/10分以上、2 g/10分以下

【0010】

[2] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体の密度が925 kg/m³以上、950 kg/m³以下である、[1]に記載の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体。

【0011】

[3] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体の190、2.16 kgにおけるメルトフローレート(MFR)が0.5 g/10分以上、5 g/10分以下である、[1]又は[2]に記載の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体。

【0012】

10

20

30

40

50

〔 4 〕 前記エチレン・ - オレフィン共重合体の - オレフィンが n - ヘキセン及びノ又は n - オクテンを含む、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれかに記載の変性エチレン・ - オレフィン共重合体。

【 0 0 1 3 】

〔 5 〕 〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれかに記載の変性エチレン・ - オレフィン共重合体をシラノール縮合触媒の存在下に架橋反応させてなるシラン架橋エチレン・ - オレフィン共重合体の押出成形体である成形体。

【 0 0 1 4 】

〔 6 〕 〔 5 〕に記載の成形体よりなるパイプ。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、架橋パイプの製造時の目ヤニ発生を低減することができ、架橋後のゲル分率が高く、外観に優れ、長期耐久性に優れた架橋パイプを製造することが可能な不飽和シラングラフト変性エチレン・ - オレフィン共重合体、及びこれを用いたパイプを提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 実施例 1 で製造された架橋パイプ（ダイス出口部）の写真である。

【 図 2 】 比較例 1 で製造された架橋パイプ（ダイス出口部）の写真である。

【 図 3 】 比較例 2 で製造された架橋パイプ（ダイス出口部）の写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。なお、本明細書において、「 ~ 」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

【 0 0 1 8 】

〔 変性エチレン・ - オレフィン共重合体 〕

本発明の変性エチレン・ - オレフィン共重合体は、温度溶出分別（ T R E F ）により測定される積分溶出曲線において、80 以下における溶出量積分値が35質量%以下のエチレン・ - オレフィン共重合体を不飽和シラン化合物によりグラフト変性した変性エチレン・ - オレフィン共重合体であって、該変性エチレン・ - オレフィン共重合体が下記（ 1 ） ~ （ 2 ）を満足することを特徴とする。

（ 1 ） ゲル分率が65質量%以上

（ 2 ） 190 、 2 . 16 k g におけるメルトフローレート（ M F R ）が0 . 05 g / 10分以上、2 g / 10分以下

【 0 0 1 9 】

< エチレン・ - オレフィン共重合体 >

本発明においては、不飽和シラン化合物によるグラフト変性に供するエチレン・ - オレフィン共重合体として、温度溶出分別（ T R E F ）により測定される積分溶出曲線において、80 以下における溶出量積分値（以下、「80 以下の T R E F 溶出成分量」と称す場合がある。）が35質量%以下のエチレン・ - オレフィン共重合体を用いる。

【 0 0 2 0 】

本発明で用いるエチレン・ - オレフィン共重合体としては、エチレンと炭素数3 ~ 20の - オレフィンとの共重合体が挙げられる。エチレンと共重合させる炭素数3 ~ 20の - オレフィンとしては、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、6 - メチル - 1 - ヘプテンなどが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

汎用性のみならず、パイプ成形時の目ヤニの低減効果に有効であるという観点から、エチレンと共重合させる α -オレフィンとしては、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。その理由としては以下が挙げられる。

所定密度のエチレン・ α -オレフィン共重合体を得るためには、モノマーのモル量で調整されるが、同じ密度のエチレン・ α -オレフィン共重合体を得る場合、炭素数の多い α -オレフィンの方がモル量は少なく済む。一方、不飽和シラン化合物によるグラフト変性の場合、過酸化物等のラジカル発生剤によるラジカル発生が重要になるが、モノマー部分が有する3級炭素が最もラジカル発生起因となりやすく、上記の80以下のTREF溶出成分量において炭素数の少ない α -オレフィンをモノマーとして用いた場合、不飽和シラン化合物によるグラフト変性量が高い成分となってしまう、これらの成分がパイプ成形時の目ヤニとなって発生すると考えられる。上記理由から、少量での密度調整を行いやすい、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

【0022】

エチレン・ α -オレフィン共重合体としては、エチレンと1種類の α -オレフィンとの共重合体であってもよく、エチレンと2種類以上の α -オレフィンを組合わせた共重合体であってもよい。

【0023】

また、エチレンと α -オレフィンを重合させる際に用いる触媒としては、チーグラ-ナッタ系触媒やメタロセン触媒などを用いることが可能であるが、必要密度範囲の入手可能性を考慮すると、チーグラ-ナッタ系の触媒が好ましい。メタロセン系触媒を用いて得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は通常密度の低い材料が主体である。

【0024】

本発明で用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、80以下のTREF溶出成分量が35質量%以下であり、好ましくは30質量%以下である。エチレン・ α -オレフィン共重合体の80以下のTREF溶出成分量はモノマーである α -オレフィン中の含有量が多い成分が主となっており、結晶性が低いために低い温度で溶出してくる。これらの成分は、不飽和シラン化合物によるグラフト変性時にも優先的にラジカル発生剤の作用によりラジカル発生してしまい、結果としてグラフト変性量が高い成分となってしまう、これらの成分がパイプ成形時の目ヤニとなって発生すると考えられる。即ち、80以下のTREF溶出成分量が35質量%より多いものでは、パイプ成形時の目ヤニ発生量が多くなってしまふ。なお、本発明で用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体の80以下のTREF溶出成分量の下限については特に制限はないが、通常10質量%以上である。

【0025】

本発明において、エチレン・ α -オレフィン共重合体の80以下のTREF溶出成分量は下記のように測定される。

【0026】

<TREFの測定方法>

試料を140℃でオルトジクロロベンゼン(0.5mg/mL BHT(ジブチルヒドロキシルエーテル)入り、以下同様)に溶解して、溶液とする。これを140℃のTREFカラムに導入した後8℃/分の降温速度で100℃まで冷却し、引き続き4℃/分の降温速度で40℃まで冷却し、更に続いて1℃/分の降温速度で-15℃まで冷却し、20分間保持する。その後、溶媒であるオルトジクロロベンゼンを1mL/分の流速でカラムに流し、TREFカラム中で-15℃のオルトジクロロベンゼンに溶解している成分を10分間溶出させ、次に昇温速度100℃/時間にてカラムを140℃までリニアに昇温し、溶出曲線を得る。この時、80℃の時点での積算溶出量を80以下のTREF溶出成分量とする。

【0027】

使用装置及び測定条件は、下記のとおりである。

<使用装置及び測定条件>

(TREF部)

10

20

30

40

50

T R E Fカラム：4 . 3 m m × 1 5 0 m m ステンレスカラム

カラム充填材：1 0 0 μ m 表面不活性処理ガラスビーズ

加熱方式：アルミヒートブロック

冷却方式：ペルチェ素子（ペルチェ素子の冷却は水冷）

温度分布：± 0 . 5

温調器：（株）チノー デジタルプログラム調節計 K P 1 0 0 0

（バルブオープン）

加熱方式：空気浴式オープン

測定時温度：1 4 0

温度分布：± 1

バルブ：6方バルブ、4方バルブ

10

（試料注入部）

注入方式：ループ注入方式

注入量：ループサイズ 0 . 1 m l

注入口加熱方式：アルミヒートブロック

測定時温度：1 4 0

（検出部）

検出器：波長固定型赤外検出器 F O X B O R O 社製 M I R A N 1 A

検出波長：3 . 4 2 μ m

高温フローセル：L C - I R 用マイクロフローセル、光路長 1 . 5 m m、窓形状 2 × 4 m m 長丸、合成サファイア窓板

20

測定時温度：1 4 0

（ポンプ部）

送液ポンプ：センシュウ科学社製 S S C - 3 4 6 1 ポンプ

【 0 0 2 8 】

<測定条件>

溶媒：オルトジクロロベンゼン（0 . 5 m g / m l B H T 入り）

試料濃度：5 m g / m l

試料注入量：0 . 1 m l

溶媒流速：1 m l / 分

30

【 0 0 2 9 】

本発明で不飽和シラン化合物によるグラフト変性に供するエチレン・ - オレフィン共重合体の密度は、 $925 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上、 $950 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下が好ましく、より好ましくは $925 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上、 $940 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下である。

【 0 0 3 0 】

エチレン・ - オレフィン共重合体の密度は、主にエチレンと共重合する他の - オレフィンの導入量等によって調整することができ、おおよそ不飽和シラン化合物によるグラフト変性後の変性エチレン・ - オレフィン共重合体と等しい。

エチレン・ - オレフィン共重合体の密度が $950 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上を超えると、得られる架橋パイプの剛性がかなり高くなってしまい、パイプの配管施工性が悪化する。エチレン・ - オレフィン共重合体の密度が $925 \text{ kg} / \text{m}^3$ 未満であると、配管施工性はよくなるが、長期耐久性、特に耐クリープ特性や、耐熱性が悪化し、架橋ポリエチレン管、給水給湯管の規格を満足できない可能性が高い。ここで、エチレン・ - オレフィン共重合体の密度は、J I S K 6 9 2 2 - 2 に記載の方法により測定される。

40

【 0 0 3 1 】

本発明で不飽和シラン化合物によるグラフト変性に供するエチレン・ - オレフィン共重合体の 190 、 2.16 kg におけるメルトフローレート（MFR）は、 $0.5 \text{ g} / 10$ 分以上、 $5 \text{ g} / 10$ 分以下であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \text{ g} / 10$ 分以上、 $2 \text{ g} / 10$ 分以下である。

【 0 0 3 2 】

50

エチレン・ α -オレフィン共重合体の190、2.16kgのMFRが0.5g/10分未満であると、変性時の粘度が高くなり、変性時の押出特性が悪化するのみならず、得られる変性エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRも大幅に低下してしまい、その結果、パイプ成形時の圧力も大幅に上昇してしまい、例えばトルク異常や、表面性が悪化するメルトフラクチャーの発生等、押出成形性が悪化する。一方、エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRが5g/10分を超えると、得られる変性エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRも高くなってしまい、パイプ成形時のドロダウンの発生等、やはり押出成形性が悪化してしまう。

【0033】

なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体及び後述の本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体のメルトフローレートは、JIS K7210に記載の方法により190、2.16kg荷重で測定される。

10

【0034】

本発明において、不飽和シラン化合物によるグラフト変性に供するエチレン・ α -オレフィン共重合体としては、市販品を用いることもでき、例えば、DOW社製ダウレックスシリーズ等から該当品を選択して用いることもできる。また、エチレン・ α -オレフィン共重合体は、1種のみを用いてもよく、モノマーの α -オレフィンの種類や物性等の異なるものの2種以上を混合して用いてもよい。

2種以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体を混合して用いる場合は、混合物としての80以下のTREF溶出分量や、MFR及び密度が上記範囲内であればよい。

20

【0035】

<変性エチレン・ α -オレフィン共重合体>

本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体は、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体を不飽和シラン化合物によりグラフト変性してなり、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体に、加水分解可能な有機基を有するオレフィン性不飽和シラン化合物を、ラジカル発生剤の存在下に共重合させることによって得ることができる。この反応において、不飽和シラン化合物は、ベースとなるエチレン・ α -オレフィン共重合体相互の架橋点となるようにエチレン・ α -オレフィン共重合体にグラフト化されるものである。

【0036】

ここで、加水分解可能な有機基を有するオレフィン性不飽和シラン化合物としては、下記一般式(1)で表されるシラン化合物が好適に用いられる。

30



(式中、Rは1価のオレフィン性不飽和炭化水素基を示し、Yは加水分解し得る有機基を示し、R'は脂肪族不飽和炭化水素以外の1価の炭化水素基あるいはYと同じものを示し、nは0、1又は2を示す。)

【0037】

一般式(1)において、Rはビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が好ましく、R'はメチル基、エチル基、プロピル基、デシル基、フェニル基等が好ましく、Yはメトキシ基、エトキシ基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基、アルキルないしアリールアミノ基が好ましい。

40

【0038】

また、より好ましい不飽和シラン化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

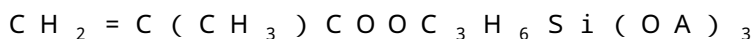


(式中、Aは炭素数1~8の1価の炭化水素基を示す。)

【0039】

上記一般式(1)で表される不飽和シラン化合物としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

不飽和シラン化合物としてはまた、



50

(但し、Aは上記と同義である。)

で表される化合物も好ましく用いることができ、このような化合物としては、例えば -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0040】

これらの中で、不飽和シラン化合物としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。これらの不飽和シラン化合物は1種を単独で用いても、2種以上を任意の組合せで併用してもよい。

【0041】

グラフト変性に用いる不飽和シラン化合物の添加量は、エチレン・ -オレフィン重合体の全質量を基準にして、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.7質量%以上であり、通常15質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。不飽和シラン化合物の添加量が少なすぎると十分なグラフト化が困難となる傾向があり、また多すぎると目ヤニ発生の原因となる傾向があるとともに経済的でなくなる。ここで、不飽和シラン化合物の添加量は、変性エチレン・ -オレフィン共重合体における不飽和シラン化合物に由来する単位と同じ意味をもつものである。

【0042】

グラフト変性時に使用されるラジカル発生剤としては、重合開始作用の強い種々の有機過酸化物及びパーエステル、例えば、ジクミルパーオキシド、 , -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシビバレート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。これらの中で、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシドが好ましい。これらのラジカル発生剤は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組合せで併用してもよい。

【0043】

ラジカル発生剤の添加量は、得られる変性エチレン・ -オレフィン共重合体のMFRが最終的に以下のMFRの範囲になるよう調整することが必要であるが、得られる変性エチレン・ -オレフィン共重合体の全質量を基準にして、通常0.01質量%以上、好ましくは0.03質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上であり、通常0.5質量%以下、好ましくは0.4質量%以下、より好ましくは0.2質量%以下である。ラジカル発生剤の使用量が少なすぎると十分なグラフト化反応が困難となる傾向があり、また多すぎると得られる変性エチレン・ -オレフィン共重合体のMFRが低下して、押出加工性が低下するとともに成形表面が悪くなる傾向がある。

【0044】

本発明の変性エチレン・ -オレフィン共重合体の190、2.16kgにおけるメルトフローレート(MFR)は0.05g/10分以上、2g/10分以下である。このMFRは好ましくは0.1g/10分以上で、好ましくは1g/10分以下である。

変性エチレン・ -オレフィン共重合体のMFRが0.05g/10分より低い場合、パイプ成形時の圧力が大幅に上昇してしまい、たとえばトルク異常や、表面性が悪化するメルトフラクチャーの発生等、押出成形性が悪化する。一方、変性エチレン・ -オレフィン共重合体のMFRが2g/10分を超えると、パイプ成形時のドロダウンの発生等、やはり押出成形性が悪化してしまう。

【0045】

また、本発明の変性エチレン・ -オレフィン共重合体は、ゲル分率が65質量%以上であることが必要である。これは一般的に架橋ポリエチレン管の規格であるJIS K 6769や、暖房用ポリエチレン管の規格であるJXP A 401にて規定されている。こ

10

20

30

40

50

で、ゲル分率は、樹脂の架橋度を示す指標となるものであり、ゲル分率が大きければ架橋度が高く、逆にゲル分率が小さければ架橋度は低いといえる。変性エチレン・ - オレフィン共重合体の架橋度が65質量%より低い場合、最終的に得られる製品の耐熱性、クリープ特性が低下してしまう。この観点から、本発明の変性エチレン・ - オレフィン共重合体のゲル分率は68質量%以上であることが好ましい。一方、完全にすべての分子を架橋させることは現在の技術上困難であることから、本発明の変性エチレン・ - オレフィン共重合体のゲル分率の上限は通常90質量%以下である。

【0046】

JIS K6769やJXPA401にて規定されているゲル分率測定方法は、実際のパイプ成形を実施した後、パイプ状態で架橋処理を実施したパイプを用いて測定されるが、本発明においては簡便のため、次の方法により変性エチレン・ - オレフィン共重合体のゲル分率を測定するものとする。

【0047】

<変性エチレン・ - オレフィン共重合体のゲル分率の測定方法>

即ち、変性エチレン・ - オレフィン共重合体にジオクチルスズラウリレート 0.05 質量%添加（実際にはMFR： $1\text{ g} / 10\text{分}$ 、密度 $920\text{ kg} / \text{m}^3$ の直鎖状低密度ポリエチレンにジオクチルスズラウリレートを1質量%添加したマスターバッチを添加）し、溶融混練後、210にて 0.5 mm 厚みに押出したシートを 80 温水中、24時間架橋処理したサンプルを用い、 1 mm 四方に裁断したサンプル約 0.5 g （試料重量をG1（g）とする）を200メッシュの金網中で、キシレン中、 120 で8時間還流した後、金網上に残った沸騰キシレン不溶分を 10 Torr の真空中において 80 で8時間乾燥させてその重量を精量し（精量した沸騰キシレン不溶分の重量をG2（g）とする）、下記式により求める。

$$\text{ゲル分率}(\%) = G2(\text{g}) \div G1(\text{g}) \times 100$$

【0048】

また、本発明の変性エチレン・ - オレフィン共重合体は、不飽和シラン化合物に由来する単位の含有量が適当であり、混合物としてのゲル分率及びMFRが前述の規定範囲内であれば、2種以上の変性エチレン・ - オレフィン共重合体をブレンドしたもの、又は、変性エチレン・ - オレフィン共重合体と変性されていないエチレン・ - オレフィン共重合体とをブレンドしたものであってもよい。

【0049】

[シラノール縮合触媒]

本発明の変性エチレン・ - オレフィン共重合体は、シラノール縮合触媒の存在下に、架橋反応させてなるシラン架橋エチレン・ - オレフィン共重合体として、押出成形される。

【0050】

シラノール縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫ジラウレート等の錫触媒；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛等の鉛触媒；カプリル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の亜鉛触媒；ナフテン酸コバルト等のコバルト触媒、チタン酸テトラブチルエステル等のチタン触媒；ステアリン酸カドミウム等のカドミウム触媒；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等のアルカリ土類金属触媒等の有機金属触媒が挙げられる。これらの中で錫触媒が好ましい。これらのシラノール縮合触媒は1種を単独で用いても、2種以上を任意の組合せで併用してもよい。

【0051】

シラノール縮合触媒の添加量は、シラノール縮合触媒を添加する変性エチレン・ - オレフィン共重合体の全質量を基準として、通常 0.01 質量%以上、好ましくは 0.02 質量%以上、より好ましくは 0.05 質量%以上であり、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。シラノール縮合触媒の添加量が少なすぎると十分な架橋反応が進まず、また多すぎるとコスト的に不利になる。

10

20

30

40

50

【0052】

なお、シラノール縮合触媒は、一般的にマスターバッチ形式で添加することが簡便である。シラノール縮合触媒のマスターバッチは、例えば、シラノール縮合触媒をエチレン単独重合体（ポリエチレン）やエチレン・ α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンの1種又は2種以上に添加して混練することにより製造することができる。

【0053】

シラノール縮合触媒を、ポリオレフィンにシラノール縮合触媒を配合したマスターバッチとして用いる場合、マスターバッチ中のシラノール縮合触媒の含有量には特に制限はないが、通常0.1～5.0質量%程度とすることが好ましい。

【0054】

シラノール縮合触媒含有マスターバッチには、必要に応じて、混和可能な他の熱可塑性樹脂や、安定剤、滑材、充填剤、着色剤、発泡剤、その他の補助資材を添加することができる。これらの添加剤は、それ自体既知の通常用いられるものであればよい。また、第3成分として、シラノール縮合触媒と共にこれらの添加剤を、本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体に添加することも可能である。

【0055】

〔架橋パイプ〕

本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた架橋パイプは、上記原料を押出機に円筒状のダイスを設置した成形機で溶融混練、押出成形することにより成形される。

【0056】

本成形中に、目ヤニはダイス出口近辺に堆積し、堆積量が多くなるとパイプの外観不良や、異物等の原因となる。また、その対策として掃除が必要であるが、掃除を実施することにより、その間の歩留まりが悪化し、ダイス中心部分の堆積が著しい場合は一度パイプの連続押出を切断しなければならず、歩留まり、ひいてはコストに大きく影響を与えることとなるが、本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることにより、このような問題は解決される。

【0057】

得られたパイプは、温水又は水蒸気の存在下でシラン基を架橋させる。架橋条件に関しては、最終的に得られるゲル分率を考慮して決定される。

本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた架橋パイプは目ヤニが低減され、外観や長期耐久性に優れた高品質のパイプであり、本発明によれば、このような架橋パイプを歩留りよく製造することができる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例を用いて本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限または下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限または下限の値と、下記実施例の値または実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

【0059】

〔製造例1〕

DOW社製ダウレックス2042G（エチレン・ n -オクテン共重合体、MFR：1.0g/10分、密度：930kg/m³）と、QAMAR社製FC18N（エチレン・ n -ブテン共重合体、MFR：2g/10分、密度：920kg/m³）を70：30の質量割合で混合してエチレン・ α -オレフィン共重合体混合物1とした。

【0060】

エチレン・ α -オレフィン共重合体混合物1について以下の方法で測定した密度、MFR、80以下のTREF溶出成分量を表1に示す。

MFR：JIS K7210、190、2.16kg

10

20

30

40

50

密度：JIS K 6922 - 2

80 以下のTREF溶出成分量：前述の方法

エチレン・ - オレフィン共重合体混合物1及び後述のエチレン・ - オレフィン共重合体混合物2, 3については、ジ - t - ブチルパーオキサイドとビニルトリメトキシシランを含まない配合にて、15mm二軸押出機にて210 で混合し、得られたサンプルを用いて測定を行った。

【0061】

このエチレン・ - オレフィン共重合体混合物1の100質量部に対してジ - t - ブチルパーオキサイドを0.04質量部とビニルトリメトキシシランを2質量部とを添加、混合した後、二軸押出機にて230 で混練押し出し、変性エチレン・ - オレフィン共重合体1を得た。

得られた変性エチレン・ - オレフィン共重合体1のMFR (JIS K 7210, 190, 2.16kg)を測定した。結果を表2に示す。

また、変性エチレン・ - オレフィン共重合体1について、前述の方法でゲル分率を測定し、結果を表2に示した。

【0062】

[製造例2]

QAMAR社製FD18N (エチレン・ブテン共重合体、MFR: 2.0g/10分、密度: 920kg/m³)と、日本ポリエチレン社製HY430 (エチレン・ブテン共重合体、MFR: 0.8g/10分、密度: 956kg/m³)を75:25の質量割合で混合したエチレン・ - オレフィン共重合体混合物2を用いた以外は、製造例1と同様の方法で変性エチレン・ - オレフィン共重合体2を得た。エチレン・ - オレフィン共重合体混合物2の密度、MFR、80 以下のTREF溶出成分量を表1に示す。また、得られた変性エチレン・ - オレフィン共重合体2のMFR、ゲル分率を表2に示す。

【0063】

[製造例3]

QAMAR社製FD18N (エチレン・ブテン共重合体、MFR: 2.0g/10分、密度: 920kg/m³)と、日本ポリエチレン社製HY430 (エチレン・ブテン共重合体、MFR: 0.8g/10分、密度: 956kg/m³)を70:30の質量割合で混合したエチレン・ - オレフィン共重合体混合物3を用いた以外は、製造例1と同様の方法でエチレン・ - オレフィン共重合体混合物3を得た。エチレン・ - オレフィン共重合体混合物3の密度、MFR、80 以下のTREF溶出成分量を表1に示す。また、得られた変性エチレン・ - オレフィン共重合体3のMFR、ゲル分率を表2に示す。

【0064】

[実施例1]

変性エチレン・ - オレフィン共重合体1の100質量部に対して、シラノール縮合触媒マスターバッチ (1質量%スズ触媒 (ジオクチル錫ジラウレート)含有直鎖状低密度ポリエチレン (MFR: 4g/10分、密度: 900kg/m³)マスターバッチ) 5質量部をドライブレンドし、ダイ径8mm、コア径5mmのパイプ用ダイスを備えた50mm単軸押出機に供給し、架橋パイプを作成した。目ヤニ状態は、押出をスタートし、15分パーズ後、ダイス出口を清掃し、そのまま45分連続押し出した時のダイス出口の目ヤニ堆積状態を確認して下記基準で評価した。この結果を表2に示す。また、この45分後のダイス付近の架橋パイプの外観写真を図1に示す。

【0065】

<目ヤニ評価基準>

○：目ヤニは殆どなく、美しい外観である。

△：目ヤニがわずかにあり、若干外観に劣る。

×：目ヤニが非常に多く、外観が著しく劣る。

【0066】

[比較例1~2]

変性エチレン・ α -オレフィン共重合体 1 の代わりに、変性エチレン・ α -オレフィン共重合体 2 (比較例 1) 又は変性エチレン・ α -オレフィン共重合体 3 (比較例 2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、架橋パイプを作成し、同様に目ヤニ堆積状態の評価を行った。

結果を表 2 に示す。

また、比較例 1, 2 における 45 分後のダイス付近の架橋パイプの成形時のダイス部分の外観写真を図 2, 3 にそれぞれ示す。

【0067】

【表 1】

(表1)

| 項目 | 単位 | エチレン・ α -オレフィン共重合体混合物 | | |
|--------------------|-------------------|------------------------------|-----|------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| α -オレフィンの種類 | | n-オクテン | ブテン | ブテン |
| 密度 | kg/m ³ | 927 | 927 | 930 |
| MFR | g/10分 | 1 | 1.6 | 1.5 |
| 80°C以下のTREF溶出成分量 | 質量% | 27.2 | 40 | 37.5 |

10

20

【0068】

【表 2】

(表2)

| 項目 | 単位 | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 |
|---------|-------|------|------|------|
| ゲル分率 | 質量% | 81 | 78 | 80 |
| MFR | g/10分 | 0.1 | 0.23 | 0.4 |
| 目ヤニ評価結果 | | ○ | △ | × |

30

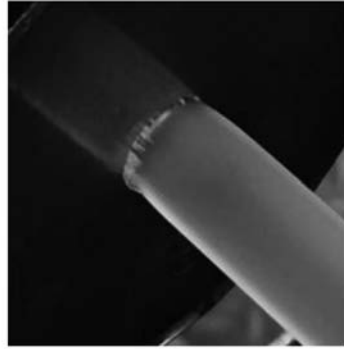
【0069】

以上の結果から、本発明の変性エチレン・ α -オレフィン共重合体によれば、架橋パイプの製造時の目ヤニを低減することができ、ゲル分率が高く、外観に優れ、長期耐久性に優れた架橋パイプを製造することができることが分かる。

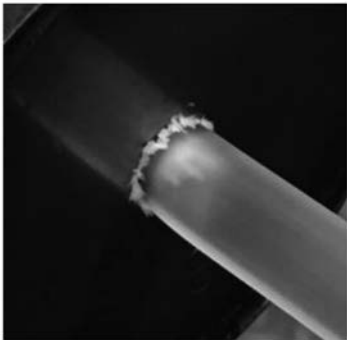
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 上田 卓也

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA13 AB07 AB10 AB21 AB24 AC67 AE08 AE16 GA01 GB03

GB06 GC04 GC07

4J011 PA64 PB30 PC02 PC08 QA43

4J026 AC05 BA43 BB01 DB05 DB13 GA01