

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂組成物、成形体、熱可塑性樹脂組成物の製造方法及び熱可塑性樹脂組成物の評価方法

技術分野

[0001] 本開示は、熱可塑性樹脂組成物、成形体、熱可塑性樹脂組成物の製造方法及び熱可塑性樹脂組成物の評価方法に関する。

背景技術

[0002] 溶融加工可能な熱可塑性樹脂の加工において、生産性の向上及び低コスト化を実現するためには速い速度で押出する必要がある。しかしながら、溶融加工可能な熱可塑性樹脂組成物には必ず臨界剪断速度があり、この速度を上回るとメルトフラクチャーと呼ばれる表面が粗くなる状態が発生し、良好な成形品が得られなくなる。

[0003] 熱可塑性樹脂の加工性を改善する手法として、例えば、特許文献1では、エチレンビニルアルコールを含む手法が提案されており、特許文献2では、界面活性剤とポリエチレングリコールを含む手法が提案されている。しかしながら、その効果は十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1－215840号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2023／0031000号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、加工性が良好な熱可塑性樹脂組成物、成形体及び熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。本開示はまた、樹脂の分散粒子径を高精度に評価できる熱可塑性樹脂組成物の評価方法を提供することを

目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示（１）は、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）を含み、前記樹脂（Ａ）が、下記式１で表される構造単位を含み、前記樹脂（Ａ）の分散粒子径が、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である熱可塑性樹脂組成物である。



（式１中、Xは、単結合又は官能基を有していてもよい２価の基であり、Y及びZは、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-OC(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)O-$ 、 $-OS(=O)O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2O-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=O)O-$ 、 $-OP(=O)O-$ 、 $-P(=O)_2-$ 、 $-P(=O)_2O-$ 、 $-OP(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ （式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ の炭化水素基である。）からなる群より選択される少なくとも１種で構成される基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ の炭化水素基であり、

n及びmは、それぞれ独立して、 $0 \sim 10$ の整数であり、

X、Y及びZの少なくとも一つが、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 又は $-C(OR')R'-$ である。）

[0007] 本開示（２）は、フッ素を実質的に含まない本開示（１）記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0008] 本開示（３）は、前記式１中、Xが、 X^1 及び X^2 からなる群より選択される少なくとも１種で構成される２価の基であり、

X^1 は、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CR'R'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ （式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ の炭化水素基である。）か

らなる群より選択される少なくとも1種で構成される基であり、

X²は、置換基を有してもよい炭素数1～12の芳香族炭化水素基である本開示(1)又は(2)記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0009] 本開示(4)は、前記式1中、Xが、 $-C(=O)-$ 、 $-CR'R'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ (式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。)からなる群より選択される少なくとも1種を含む2価の基である本開示(3)記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0010] 本開示(5)は、前記式1中、Y及びZが、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ (式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。)からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基である本開示(1)～(4)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0011] 本開示(6)は、前記式1中、Y及びZが、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基である本開示(5)記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0012] 本開示(7)は、前記樹脂(A)が、エチレンービニルアルコール共重合体及びポリ乳酸からなる群より選択される少なくとも1種である本開示(1)～(6)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0013] 本開示(8)は、前記樹脂(A)の分散粒子径が、5～100 μm である本開示(1)～(7)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0014] 本開示(9)は、前記熱可塑性樹脂(B)が、ポリオレフィン樹脂である本開示(1)～(8)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。

[0015] 本開示(10)は、前記熱可塑性樹脂(B)が、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレンである本開示(1)～(9)のいずれかに記載の熱可塑性

樹脂組成物である。

- [0016] 本開示（１１）は、前記熱可塑性樹脂組成物が、マスターバッチであり、前記樹脂（Ａ）の含有量が、８～５０質量％である本開示（１）～（１０）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0017] 本開示（１２）は、前記熱可塑性樹脂組成物が、前記樹脂（Ａ）及び前記樹脂熱可塑性樹脂（Ｂ）を含むマスターバッチと、熱可塑性樹脂（Ｃ）とを含み、前記樹脂（Ａ）の含有量が、０．１～１．０質量％である本開示（１）～（１０）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0018] 本開示（１３）は、前記熱可塑性樹脂（Ｃ）が、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレンである本開示（１２）記載の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0019] 本開示（１４）は、本開示（１）～（１３）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形体である。
- [0020] 本開示（１５）は、チューブ状、フィルム状又はシート状である本開示（１４）記載の成形体である。
- [0021] 本開示（１６）は、二軸押出機を用いて前記樹脂（Ａ）及び前記熱可塑性樹脂（Ｂ）を混合する混合工程を含む本開示（１）～（１３）のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。
- [0022] 本開示（１７）は、前記二軸押出機が、２個以上のニーディングディスクエレメントを含む複数個のスクリュウエレメントがシャフトに装着されたスクリュウと、前記スクリュウを２本内蔵したバレルとを備え、
前記ニーディングディスクエレメントの全長を前記スクリュウの全長で割った値であるニーディングエリア率が０．０１以上である本開示（１６）記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。
- [0023] 本開示（１８）は、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）を含む熱可塑性樹脂組成物を、５～１５℃／分の昇温速度で１８０～２００℃まで昇温させた後、３～１０分間静置して熔融させる熔融工程と、
熔融後の前記熱可塑性樹脂組成物を偏光顕微鏡で観察することで、前記樹脂（Ａ）の分散粒子径を評価する観察工程とを含む熱可塑性樹脂組成物の評価

方法である。

発明の効果

[0024] 本開示によれば、加工性が良好な熱可塑性樹脂組成物、成形体及び熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。また、本開示によれば、樹脂の分散粒子径を高精度に評価できる熱可塑性樹脂組成物の評価方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例の熔融混練で用いた二軸押出機を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本開示を具体的に説明する。

[0027] <熱可塑性樹脂組成物>

本開示の熱可塑性樹脂組成物は、樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含み、前記樹脂（A）が、下記式1で表される構造単位を含み、前記樹脂（A）の分散粒子径が、1～100μmである。



（式1中、Xは、単結合又は官能基を有していてもよい2価の基であり、Y及びZは、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-OC(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)O-$ 、 $-OS(=O)O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2O-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=O)O-$ 、 $-OP(=O)O-$ 、 $-P(=O)_2-$ 、 $-P(=O)_2O-$ 、 $-OP(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ （式中、R'は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。）からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基であり、

R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基であり、

n及びmは、それぞれ独立して、0～10の整数であり、

X、Y 及び Z の少なくとも一つが、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 又は $-C(OR')R'-$ である。）

[0028] 本開示の熱可塑性樹脂組成物によれば、良好な加工性が得られる。特に、ロングラン成形の際でも良好な押出加工性が得られる。本開示の熱可塑性樹脂組成物は、上記樹脂 (A) の分散粒子径が加工性と強く相関していること、上記樹脂 (A) の分散粒子径が特定の範囲である場合に特に良好な加工性が得られることを見出し、完成したものである。

[0029] 上記式 1 中、X は、 X^1 及び X^2 からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される 2 価の基であり、

X^1 は、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CR'R'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ (式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1～10 の炭化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基であり、

X^2 は、置換基を有してもよい炭素数 1～12 の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0030] 上記式 1 中、X は、 $-C(=O)-$ 、 $-CR'R'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ (式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1～10 の炭化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む 2 価の基であることがより好ましい。

[0031] 上記式 1 中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1～7 の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子又は炭素数 1 の炭化水素基であることが更に好ましい。

[0032] 上記式 1 中、Y 及び Z が、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ (式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1～10 の炭化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種

で構成される基であることが好ましい。

- [0033] 上記式 1 中、Y 及び Z が、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基であることが好ましい。
- [0034] 上記式 1 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～7 の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1～4 の炭化水素基であることがより好ましく、水素原子又は炭素数 1 の炭化水素基であることが更に好ましい。
- [0035] n 及び m は、それぞれ独立して、0～8 の整数であることが好ましく、0～6 の整数であることがより好ましく、0～4 の整数であることが更に好ましく、0～2 の整数であることが特に好ましい。
- [0036] また、樹脂 (A) 中に、式 1 で表される構造単位以外の構成単位を含んでもよい。式 1 で表される構造単位以外に含んでもよい構成単位は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノール A、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等のグリコール化合物；シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸等のジカルボン酸；グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸；カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1, 5-オキセパン-2-オン等のラクトン類；等に由来する構造単位を挙げることができ

る。

[0037] 上記樹脂（A）において、式1で表される構造単位の含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、特に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは99.9質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である。

[0038] 上記樹脂（A）としては、例えば、ポリ乳酸（PLA）、ポリブチレンサクシネート（PBS）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）等が挙げられる。上記樹脂（A）としては、PLA、PBS、EVOH、及び、PBSAからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、PLA、PBS、及び、EVOHからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、PLA及びEVOHからなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

[0039] 上記エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上であり、また、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下であり、更に好ましくは40モル%以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、エチレン含有量は、核磁気共鳴（NMR）法により求める。

[0040] 上記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られるものが好ましく、中でも、エチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるものが特に好ましい。

[0041] 上記エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度は、好ましくは80～100モル%である。

[0042] エチレンと酢酸ビニルを共重合する際に、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も併用することもできる。ま

た、エチレンービニルアルコール共重合体は共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することもできる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、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好適に用いられる。

[0043] エチレンと酢酸ビニルを共重合する際は、上述の脂肪酸ビニルエステルやビニルシラン化合物以外の単量体、例えば、プロピレン、イソブチレン、α-オクテン、α-ドデセン等のα-オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸又はその無水物、塩、あるいはモノ又はジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を少量共存させることも可能である。

[0044] 上記樹脂(A)の融点は、好ましくは65℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは75℃以上、更により好ましくは80℃以上であり、また、好ましくは190℃以下、より好ましくは185℃以下、更に好ましくは180℃以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、融点は、示差走査熱量測定(DSC)装置を用いて、10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0045] 上記樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)は、好ましくは0.001g/10分以上、より好ましくは0.01g/10分以上、更に好ましくは0.05g/10分以上、更により好ましくは0.1g/10分以上、特に好ましくは0.5g/10分以上であり、また、好ましくは500g/10

分以下、より好ましくは300g/10分以下、更に好ましくは150g/10分以下、更により好ましくは40g/10分以下、更により好ましくは20g/10分以下、特に好ましくは10g/10分以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、MFRは、ASTM D 1238に準拠して、190℃、荷重2.16kgfの条件で測定する。

[0046] 上記樹脂（A）の重量平均分子量は、加工性を改善させる観点から、好ましくは80,000以上、より好ましくは100,000以上であり、同様の観点から、好ましくは400,000以下、より好ましくは350,000以下である。なお、上記樹脂（A）の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、溶媒にクロロホルム、カラムに東ソー社製、高温SECカラム（GMHHR-Hシリーズ）、流量1.0mL/min、カラム温度40℃、検出器に示差屈折率検出器（RI）、リファレンスとして既知の分子量を有するポリスチレンを用いて換算して求めることができる。

[0047] 上記熱可塑性樹脂（B）としては、例えば、ポリオレフィンポリマー（ポリエチレン（PE）・ポリプロピレン（PP）・エチレン・プロピレン共重合体）、ポリスチレン（PS）、AS（アクリロニトリルスチレン）樹脂（AS）、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂（ABS）、メタクリル樹脂（PMMA）、ポリメチルペンテン（PMP）、ブタジエン樹脂（BDR）、ポリブテン-1（PB-1）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリルスチレン（MS）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル（PVC）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。加工性の改善効果がより良好となるという点から、ポリオレフィンポリマー（ポリオレフィン樹脂）が好ましい。

[0048] ポリオレフィンポリマーのうち、例えば、ホモポリマー（例えば、C2～C

10 α -オレフィン、好ましくはC2~C6 α -オレフィンのホモポリマー)が挙げられる。ホモポリマーの具体例としては、ホモポリエチレンおよびポリプロピレン(hPP)が挙げられる。例えば、ホモポリエチレンを例にとると、このようなポリマーは、例えば、高圧プロセスにおけるフリーラジカル重合によって製造することができ、典型的には、高度に分岐したエチレンホモポリマー、しばしばLDPE(低密度ポリエチレン)として知られ、密度が0.945 g/cm³未満、しばしば0.935 g/cm³以下、例えば、0.900、0.905、または0.910 g/cm³から0.920、0.925、0.927、0.930、0.935、または0.945 g/cm³の範囲内である。本明細書に別段の記載がない限り、すべてのポリマー密度値はASTM D1505に従って決定される。サンプルをASTM D4703-10a、手順Cの下で成形し、テスト前にASTM D618-08 (23±2℃および相対湿度50±10%)の下で40時間静置する。

[0049] 別の例では、エチレンモノマーは、公知のガス、スラリー、および/または溶液相重合、例えば、クロム系触媒のような触媒、またはZiegler-Nattaおよび/またはメタロセン触媒のような単一サイト触媒を使用して重合することができるが、これらはいずれも重合技術においてよく知られており、本明細書ではこれ以上議論しない。より高度に直線状のエチレンホモポリマーが製造される場合(例えば、上記の触媒のいずれかとの気相またはスラリー相重合の使用)、それはHDPE(高密度ポリエチレン)と呼ばれ、典型的には、0.945から0.970 g/cm³の範囲内のように、0.945 g/cm³以上の密度を有する。

[0050] さらにポリマーの例としては、2以上のC2~C40 α -オレフィンの共重合体、例えばC2~C20 α -オレフィン、例えばエチレン- α -オレフィン共重合体、またはプロピレン- α -オレフィン共重合体(例えば、プロピレン-エチレン共重合体またはプロピレン-エチレン-ジエン三元重合体(EPDMまたはPEDMとして知られることもある))が挙げられる。本

明細書で意図される特定の例としては、エチレンの共重合体およびC₄～C₁₂ α -オレフィンモノマー（1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、またはそれらの2つ以上の混合物が種々の実施形態において好ましい）のような1以上のC₃～C₂₀ α -オレフィンモノマーが挙げられる。エチレン共重合体（例えば、エチレンと1以上のC₃～C₂₀ α -オレフィンとの共重合体）は、少なくとも90、94、95、または96 wt %（例えば、80、85、90、80、85、93、93、95、96、または97 wt %の低い値から94、95、95.5、91、92、97、94、97.5、または98 wt %の高い値までの範囲で、少なくとも96 wt %、または96.5 wt %の量のエチレン由来単位を含むことができ、エチレン由来単位およびモノマー由来単位の総量に基づいて、上記のいずれかの低い値から上記のいずれかの高い値までの範囲を含むことができる。例えば、エチレン共重合体は、エチレン由来単位及びモノマー由来単位の総量に基づいて、94又は95質量%～97又は98質量%のエチレン由来単位を含むことができる。共重合体のバランス（エチレン由来単位とモノマー由来単位に基づく）は、モノマー由来単位からなる。例えば、モノマー単位（例えば、ブテン、ヘキセンおよび／またはオクテンに由来するユニットのようなC₂～C₂₀ α -オレフィンに由来するユニット）は、エチレン共重合体中に、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、または6質量%という低い値から、3、4、5、6、7、8、9、10、15、または20質量%という高い値まで存在することができ、その範囲は、上記の低い値から意図される上記の高い値までである（ただし、高い値が低い値より大きい場合）。

[0051] エチレン系、プロピレン系、または他の α -オレフィンベースの共重合体については、いくつかの適切なモノマーがすでに知られているが、様々な実施形態では、他の α -オレフィンモノマーが意図されている。例えば、 α -オレフィンモノマーは、直線状または分岐状であってもよく、必要に応じて、2つ以上のモノマーを使用することができる。適切なモノマーの例としては、直鎖状C₃～C₂₀ α -オレフィン類（既に述べたようにブテ

ン、ヘキセン、オクテンなど)、および1つ以上のC1-C3アルキル分岐またはアリール基を有する α -オレフィン類が挙げられる。例えば、プロピレン; 3-メチル-1-ブテン; 3, 3-ジメチル-1-ブテン; 1-ペンテン; 1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ペンテン; 1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ヘキセン; 1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ヘプテン; 1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-オクテン; 1つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を有する1-ノネン; エチル、メチルまたはジメチル置換1-デセン; 1-ドデセン; スチレンを含む。上記のコモノマーのリストは単なる例示であり、限定することを意図していない。いくつかの実施態様において、コモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよびスチレンを含む。

[0052] 特定の実施形態では、ポリマーは、エチレン共重合体を含むことができる、または(上述したものに従って)エチレン共重合体であり得る。エチレン共重合体は、ガス、スラリーまたは溶液相重合で製造することができ、いくつかの特に好ましいエチレン共重合体は、ガスまたはスラリー相重合で製造することができる。特定の例は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、エチレンと1つ以上の α -オレフィンとの共重合体であり、1つ以上の単一サイト触媒、例えば1つ以上のZiegler-Natta触媒、1つ以上のメタロセン触媒、およびそれらの組み合わせの存在下で重合される。このようなLLDPEは、0.900、0.905、0.907、0.910 g/cm³の低濃度から0.920、0.925、0.930、0.935、0.940、または0.945 g/cm³の高濃度の範囲内の密度を有することができる。LLDPEは、いくつかの点で上述のLDPEと区別することができ、その多くは、製造されたポリマーにおける分岐の程度(あったとしてもほとんどないことが多い)を含めて当技術分野でよく知られており、LLDPEは実質的に少ない長鎖分岐を有することに留意する。特定の実施態

様において、ポリマー組成物のポリマーは、メタロセン触媒LLDPE (mLLDPE) であるか、またはそれを含む。さらに他の実施形態では、ポリマー組成物のポリマーは、Ziegler-Natta触媒LLDPE (またはZN-LLDPE) であるか、またはそれを含む。

[0053] また、ポリマーの密度は、いくつかの実施形態では、0.905から0.945 g/cm³の範囲内、例えば、0.905、0.907、0.908、0.910、0.911、0.912、0.913、0.914、または0.915 g/cm³のいずれかの低値から0.916、0.917、0.918、0.919、0.920、0.924、0.926、0.930、0.935、0.940、または0.945 g/cm³のいずれかの高値までの範囲内であり、その範囲は、本明細書で意図される上記の低値から高値までである (例えば、0.910から0.925または0.935 g/cm³、例えば0.912から0.925または0.915から0.918 g/cm³)。さらに他の実施形態では、ポリマーは、0.945 g/cm³から0.970 g/cm³の範囲内の密度を有する、より高い密度 (例えばHDPE) であつてもよい。

[0054] さらに、ポリマーのレオロジー特性は、成形物を成形する加工助剤組成物に影響を及ぼすことができる。一般に、PPA組成物は、0.1、0.2、または0.5 g/10分から1.0、1.2、5.0、10、2.5、10、4.0、または5.0 g/10分の範囲内など、1.5 g/2.0分以下、好ましくは2.5 g/3.0分以下のメルトインデックス (MIまたはI2は、ASTM D1238に従って190℃、2.16 kgの負荷で測定) を有するポリマー中に使用されることが好ましい。メルト指数比 (MIR) は、(MIRは、本明細書では、溶融指数に対する高負荷溶融指数 (HLM I) (190℃、21.6 kgの負荷でASTM D1238ごとに測定) の比率、またはHLM I/MIとして定義される)、いくつかの実施形態のポリマーにおいて、一般に10、12、または15から19、20、21、22、25、27、30、35、40、45、50、60、65、70、7

5、80、85、90、95、または100の範囲内のMIRを有することができる。必要に応じて、このようなポリマー中のMIは、1.0g/10分以下（例えば、0.1、0.2、または0.5g/10分から1.0；または1.1、1.2、1.3、1.4のいずれか、または1.5g/10分未満）のように、1.5g/10分未満であり得る。

[0055] また、上記LLDPEは、チーグラ－・ナッタ触媒型LLDPE及びメタロセン触媒型LLDPEからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。特にメタロセン触媒型LLDPEが好ましい。

[0056] 上記熱可塑性樹脂（B）は、結晶性を有するものであってもよいし、結晶性を有しないものであってもよい。上記熱可塑性樹脂（B）が結晶性を有するものである場合、融点が80～300℃であるものが好ましく、融点が100～200℃であるものがより好ましい。結晶性を有しない熱可塑性樹脂（B）は、結晶性で融点範囲が示されている熱可塑性樹脂（B）とほぼ同等の加工温度を有するものが好ましい。

[0057] 本開示の熱可塑性樹脂組成物では、上記熱可塑性樹脂（B）中に上記樹脂（A）が分散している。すなわち、本開示の熱可塑性樹脂組成物は、上記熱可塑性樹脂（B）が海、上記樹脂（A）が島の海島構造を形成している。

[0058] 本開示の熱可塑性樹脂組成物において、上記樹脂（A）の分散粒子径は、1～100μmである。この範囲であれば、良好な加工性が得られる。下限は、好ましくは5μm以上であり、上限は、好ましくは80μm以下、より好ましくは50μm以下、更に好ましくは40μm以下、特に好ましくは30μm以下である。

[0059] 上記樹脂（A）の分散粒子径が10μm以上の場合、メルトフラクチャー消失時間が短くなる。よって、メルトフラクチャー消失時間の観点からは、上記樹脂（A）の分散粒子径は、10～100μmが好ましく、15～50μmがより好ましく、30～50μmが更に好ましい。

[0060] 上記樹脂（A）の分散粒子径が50μm以下の場合、ダイビルドアップ（DBU）の発生量が少なくなる。よってDBU抑制の観点からは、上記樹脂（

A) の分散粒子径は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0061] 上記樹脂 (A) の分散粒子径は、以下の手法で測定できる。

(1) ミクロトームを用いて、押出方向に対して垂直に、厚み約 $30 \mu\text{m}$ になるように、上記熱可塑性樹脂 (B) 中に上記樹脂 (A) が分散している熱可塑性樹脂組成物を切削し、サンプル 10 枚を採取する。採取したサンプルを、それぞれ $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 190°C まで昇温させた後、10 分間静置して溶融させる。

(2) 溶融後の熱可塑性樹脂組成物を偏光顕微鏡 (N i k o n E C L I P S E L V 1 0 0 N P O L (カメラ: N i k o n D S - F i 2)、倍率: 200 倍) で観察する。撮影した画像を解析ソフト (N I S - E l e m e n t s D) で解析することで粒子径を測定する。各サンプルにつき 1 枚、計 10 枚の画像を撮影し、画像中の分散粒子の粒子径の平均値を分散粒子径とする。粒子が円形でない場合、長径を粒子径とする。

[0062] 上記樹脂 (A) の分散粒子径は、例えば、混合時の条件によって調整できる。具体的には、対象物へのせん断力が強い条件であれば分散粒子径が小さくなり、対象物へのせん断力が弱い条件であれば分散粒子径が大きくなる。上記樹脂 (A) の分散粒子径を加工性向上に好ましい範囲に調整する方法としては、例えば、後述の本開示の熱可塑性樹脂組成物の製造方法が挙げられる。

[0063] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、マスターバッチであってもよいし、マスターバッチと混合した組成物やマスターバッチと混合していない組成物であってもよいが、より良好な加工性が得られるという点から、マスターバッチ、又は、マスターバッチと混合した組成物であることが好ましい。

[0064] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチである場合、熱可塑性樹脂 (特に、ポリオレフィン樹脂) 用の加工助剤として特に有用である。

[0065] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチである場合、当該マスターバッチのメルトフローレート (MFR) は、好ましくは $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以上

、より好ましくは0.5 g/10分以上、更に好ましくは1 g/10分以上、更により好ましくは1.5 g/10分以上であり、また、好ましくは100 g/10分以下、より好ましくは50 g/10分以下、更に好ましくは30 g/10分以下、更により好ましくは20 g/10分以下、特に好ましくは10 g/10分以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

[0066] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチである場合、上記樹脂（A）の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、特に好ましくは8質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。

[0067] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチである場合、上記熱可塑性樹脂（B）及び上記樹脂（A）の質量比（熱可塑性樹脂（B）：樹脂（A））は、99：1～1：99であることが好ましい。上記質量比は、97：3～50：50であることがより好ましく、95：5～60：40であることが更に好ましく、92：8～70：30であることが特に好ましい。

[0068] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチである場合、上記熱可塑性樹脂（B）及び上記樹脂（A）の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%である。

[0069] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチと混合した組成物、又は、マスターバッチと混合していない組成物である場合、上記樹脂（A）の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.08質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、特に好ましくは1.0質量%以下である。

[0070] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチと混合した組成物である場合、当該組成物は、上記樹脂（A）及び上記熱可塑性樹脂（B）を含むマスタ

ーバッチと、熱可塑性樹脂（C）とを含む熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。これにより、良好な加工性が得られる。特に、ロングラン成形の際でも良好な押出加工性が得られる。さらに押出加工品の保存安定性も優れる。

[0071] 上記熱可塑性樹脂（C）としては、上記熱可塑性樹脂（B）と同様のものを使用でき、好適な形態も同様である。本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチと混合した組成物である場合、上記熱可塑性樹脂（B）及び上記熱可塑性樹脂（C）は、同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

[0072] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、フッ素を実質的に含まないことが好ましい。「フッ素を実質的に含まない」とは、上記加工助剤におけるフッ素の含有量が10ppm以下（好ましくは1ppm以下、より好ましくは0.1ppm以下）であることを意味する。本開示の加工助剤は、フッ素を含まないこと（フッ素の含有量が0質量%であること）が特に好ましい。

[0073] 本開示の加工助剤の水分含有量は、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下、最も好ましくは0.1質量%以下である。下限は特に限定されず、0質量%であってもよい。

[0074] 本明細書において、水分含有量は、以下の方法により測定する。

本開示の熱可塑性樹脂組成物を130℃で24時間加熱前後の質量を測定し、以下の式に従って算出する。試料を3回取り、それぞれ算出した後、平均を求め、当該平均値を採用する。

水分含有量（質量%）＝〔（加熱前の熱可塑性樹脂組成物の質量（g））－（加熱後の熱可塑性樹脂組成物の質量（g））〕／（加熱前の熱可塑性樹脂組成物の質量（g））×100

[0075] 水分含有量が上記範囲の熱可塑性樹脂組成物を得る方法は特に限定されず、例えば、水分含有量が少ない材料を使用し、乾燥条件下で熱可塑性樹脂組成物を作製してもよいし、通常材料及び条件で熱可塑性樹脂組成物を作製し

た後、加熱処理等で水分を除去してもよい。

- [0076] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、上記樹脂（A）、上記熱可塑性樹脂（B）及び上記熱可塑性樹脂（C）以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、融点80℃以下のポリオール、及び、ポリカプロラクトン、及び、シリコーン、及びポリアミドーポリエーテルブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも一種であるシナジストがあげられる。
- [0077] 上記ポリオールの融点は、80℃以下であればよいが、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは68℃以下であり、また、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、更に好ましくは25℃以上である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。
- [0078] 上記ポリオールは、例えば、 $A[(OR^{11})_xOR^{12}]_y$ により表すことができ、式中、Aは、通常、1つ以上のエーテル結合を有するアルキレンであり、yは、2又は3であり、 $(OR^{11})_x$ は、オキシアルキレン基である OR^{11} を複数(x)有するポリ（オキシアルキレン）鎖であり、 R^{11} はそれぞれ、独立して $C_2\sim C_5$ アルキレンであり、一部の実施形態では、 $C_2\sim C_3$ アルキレンであり、 R^{12} は、水素、アルキル、アリール、アリールアルケニル、アルキルアリーレニル、 $-C(O)-$ アルキル、 $-C(O)-$ アリール、 $-C(O)-$ アリールアルケニル又は $-C(O)-$ アルキルアリーレニルであり、 $-C(O)-$ は、 OR^{12} のOに結合している。xは、10～230、000である。
- [0079] 上記ポリオールは、 R^{11} が、 $-CH_2CH_2-$ であるポリ（オキシプロピレン）のホモポリマー、又は、 R^{11} が、 $-C_3H_6-$ であるポリ（オキシアチレン）のホモポリマー等とすることができる。
- [0080] 上記ポリオールは、ランダム分布しているオキシアルキレン基（例えば、コポリマーである $-OC_2H_4-$ 及び $-OC_3H_6-$ 単位）の鎖、又はオキシアルキレン基の繰り返しからなる交互ブロック（例えば、 $(-OC_2H_4-)_{a1}$ ブロック及び $(-OC_3H_6-)_{b1}$ ブロックを含むポリマーであり、 $a1+b1$ は、10～230、000である）を有する鎖とすることもできる。

[0081] 上記ポリオールの一部の実施形態では、Aは、エチレン、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-)$ （グリセロールに由来）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ （1, 1, 1-トリメチロールプロパンに由来）、ポリ（オキシプロピレン）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、 R^{12} は、水素、メチル、ブチル、フェニル、ベンジル、アセチル、ベンゾイル又はステアリルである。

[0082] 上記ポリオールは、ジカルボン酸、及びA $[(\text{OR}^{11})_{x2}\text{OR}^{12}]_{y2}$ によって表されるポリ（オキシアルキレン）ポリマーから調製されるポリエステルであり、A、 R^{11} 及び $x2$ は、上で定義されているとおりであり、 R^{12} は水素であり、 $y2$ は2である形態であってもよい。

[0083] 上記ポリオールは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。加工性の改善効果に優れるという点から、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドが好ましく、ポリエチレングリコールが特に好ましい。

[0084] 上記ポリエチレングリコールの数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは1, 000以上、より好ましくは3, 000以上、更に好ましくは5, 000以上であり、また、好ましくは50, 000以下、より好ましくは45, 000以下、更に好ましくは40, 000以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、数平均分子量は、JIS K0070に準拠して測定される水酸基価より計算して求める。

[0085] 上記ポリエチレンオキシドの粘度平均分子量（ M_v ）は、好ましくは100, 000以上、より好ましくは120, 000以上、更に好ましくは140, 000以上であり、また、好ましくは10, 000, 000以下、より好ましくは1, 600, 000以下、更に好ましくは500, 000以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、粘度平均分子量は、以下のように算出する。

オストワルド粘度計を用いて、純水中種々の高分子濃度 c （g/dl）の水溶液の比粘度 η_{sp} を35℃にて測定し、比粘度を高分子濃度で割って得ら

れた還元粘度 (η_{sp}/c) と高分子濃度 c との関係に基づき高分子濃度 c を 0 に補外することによって $[\eta]$ を算出する。 $[\eta]$ を下記式に挿入し、粘度平均分子量 M を算出する。

$$\text{式: } [\eta] = 6.4 \times 10^{-5} M^{0.82}$$

[0086] 上記ポリカプロラク톤は、 ϵ -カプロラク톤のホモポリマーであってもよいし、変性ポリカプロラク톤であってもよい。上記変性ポリカプロラク톤としては、例えば、 ϵ -カプロラク톤を開環重合させる際に 1, 4-ブタンジオール等と共存させて変性したものや、重合体の末端をエーテルやエステル基等で変性したものが挙げられる。

[0087] 上記ポリカプロラク톤の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 2,000 以上、より好ましくは 10,000 以上、更に好ましくは 25,000 以上であり、また、好ましくは 100,000 以下、より好ましくは 95,000 以下、更に好ましくは 90,000 以下である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法によるポリスチレン換算により測定する。

[0088] 上記ポリカプロラク톤の融点は、好ましくは 80℃ 以下、より好ましくは 75℃ 以下、更に好ましくは 70℃ 以下、特に好ましくは 68℃ 以下であり、また、好ましくは 10℃ 以上、より好ましくは 20℃ 以上、更に好ましくは 45℃ 以上である。上記範囲内であれば、加工性の改善効果がより良好となる。

[0089] 上記シリコーンは、原則として、シリコーンポリマーという用語で当業者に知られている全ての有機ケイ素化合物が可能である。シリコーンの適切な定義は、Winnacker/Kuchler: 「Chemische Technik」 [Chemical Technology]、R. Dittmeyer、W. Keim、G. Kreysa、A. Oberholz (編集)、5 巻: 「Organische Zwischenverbindungen、Polymere」 [Organic Intermediat

es, Polymers]、章:「Silicones」、Wiley-VCH, Weinheim、2005に見出される。

- [0090] シリコーンは、置換もしくは非置換直鎖オリゴもしくはポリジオルガノシロキサン、分枝状シリコーンポリマー、シリコーン樹脂または架橋シリコーンポリマーであることができる。当然に、種々のシリコーンポリマーからなる混合物を使用することもできる。既に述べたように、シリコーン含有コポリマー、例えば、ポリエーテル官能性シリコーン、尿素もしくはウレタン単位を含むシリコーンまたは有機ポリマーとのシリコーンブロックコポリマーも使用することができる。より良好な相加性の目的のために非シリコーン成分、例えば、微粒子ケイ酸、チョーク、タルクおよびシート状ケイ酸塩のような充填剤を含有することもできる高分子量ポリジオルガノシロキサンの使用が特に好ましい。
- [0091] 好ましくは、シリコーンポリマーは、式Aに相当し、 $[R^{13}_3SiO_{1/2}]_{a2} [SiR^{13}_2O_{2/2}]_{b2} [R^{13}SiO_{3/2}]_{c2} [SiO_{4/2}]_{d2}$ 、ここで R^{13} は水素、 $-OH$ または非置換もしくは置換C1からC18炭化水素残基であり、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ は、それぞれ0または整数を意味し、 $a2 + b2 + c2 + d2$ は、5から15000の整数である。
- [0092] C1からC18炭化水素残基 R^{13} の例は、アルキル残基、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、2-ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル残基、ヘキシル残基、例えば、 n -ヘキシル残基、ヘプチル残基、例えば、 n -ヘプチル残基、オクチル残基、例えば、 n -オクチル残基およびイソオクチル残基、例えば、2, 2, 4-トリメチルペンチル残基、ノニル残基、例えば、 n -ノニル残基、デシル残基、例えば、 n -デシル残基、シクロアルキル残基、例えば、シクロペンチル残基、シクロヘキシル残基、4-エチルシクロヘキシル残基およびシクロヘプチル残基、ノルボルニル残基およびメチルシクロヘキシル残基である。アルキル残基の中では、C1からC6残基、例えば、メチルおよびエチル残基、特にメチル残基が好

ましい。

[0093] R^{13} の例はまた、不飽和C 1 からC 1 8炭化水素残基、例えば、アルケニル残基、例えば、ビニル残基、2-プロペン-2-イル残基、アリル残基、3-ブテン-1-イル残基、5-ヘキセン-1-イル残基、10-ウンデセン-1-イル残基、ならびにシクロアルケニル残基（2-シクロヘキセニル残基、3-シクロヘキセニル残基、シクロペンタジエニル残基、2-（シクロヘキサ-3-エン-1-イル）エチル残基）；アリール残基、例えば、フェニル残基、ビフェニル残基およびナフチル残基；アルカリール残基、例えば、*o*-、*m*-および*p*-トリル残基およびフェネチル残基（2-フェニルエチル残基、1-フェニルエチル残基）ならびにアラルキル残基、例えば、ベンジル残基である。好ましい不飽和C 1 からC 1 8炭化水素残基 R^{13} は、ビニル残基およびフェニル残基である。

[0094] 残基 R^{13} としての置換炭化水素残基の例は、ハロゲン化炭化水素、例えば、クロロメチル残基、3-クロロプロピル残基、3-ブロモプロピル残基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル残基および5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフルオロペンチル残基、ならびにクロロフェニル残基、ジクロロフェニル残基およびトリフルオロトリル残基である。

[0095] 残基 R^{13} は、好ましくは、Si-C結合を介して式Aで表されるシリコーンポリマーと結合するが、酸素原子-O-を介してシリコーンポリマーに結合することもできる。

[0096] R^{13} は、好ましくは1から6個の炭素原子を有する。エチル残基、フェニル残基、ビニル残基およびメチル残基が特に好ましい。

[0097] 好ましくは、 $a^2 + b^2 + c^2 + d^2$ は、少なくとも10、更に好ましくは少なくとも100、特に好ましくは少なくとも1000および最大で15000、更に好ましくは最大で10000、特に好ましくは最大で7000の数を意味する。

[0098] 好ましくは、 $c^2 + d^2$ は $<0.1 \times (a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ 、特に $c^2 + d^2 < 0.05 \times (a^2 + b^2 + c^2 + d^2)$ を意味する。

- [0099] 好ましくは、全ての残基 R^{13} の少なくとも 50%、更に好ましくは少なくとも 70%、特に好ましくは少なくとも 80% がメチル残基を意味する。
- [0100] 原則として、式 (A) に対応する全てのシリコーンポリマーを使用することができる。しかし、開口角 2° 、直径 50 mm のプレートコーンシステム（コーン CP 50-2）を使用し、測定温度は $25.00^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ 、剪断速度は 1 sec^{-1} である Anton Paar の「MCR 302」レオメーターを用いて、好ましくは DIN EN ISO 3219:1994 および DIN 53019 に従って測定された $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超える動的粘度を有するシリコーンポリマーが好ましい。
- [0101] シリコーンのうち、非常に高い分子量を有するシリコーンポリマー、例えば、UHMWポリシロキサン（超高分子量；K. J. Ryanら、Journal of Vinyl & Additive Technology、2000年3月、第6巻、第1号、7から19頁に記載）を使用しても良い。
- [0102] UHMWポリシロキサンの重合度は、 >1000 から約 14000 までの範囲にあり、これは $74\text{ kg}/\text{mol}$ から $1000\text{ kg}/\text{mol}$ の間の数平均分子量に相当する。
- [0103] 典型的な UHMWポリシロキサンは、好ましくは DIN EN ISO 3219:1994 および DIN 53019 に従って空中浮遊回転式レオメーターで測定された $10\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $50\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、好ましくは $15\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $30\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間の動的粘度を有し、ここで、 0.5 mm の測定ギャップを有するプレートプレートシステム（直径 25 mm ）が使用される。測定温度は、 $25.00^\circ\text{C} + / - 0.1^\circ\text{C}$ である。剪断速度勾配は、 0.1 sec^{-1} である。粘度の記載は、独立して実行された3つの個別測定値の算術平均値を表す。
- [0104] 安価で且つ効果的であることから、上記 UHMWポリシロキサンのうち、動的粘度が $1\text{ kPa}\cdot\text{s}$ から $50\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、好ましくは 10 から $40\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間、特に好ましくは 15 から $30\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の間にある（好まし

くは上記の方法で測定される) 高分子量ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

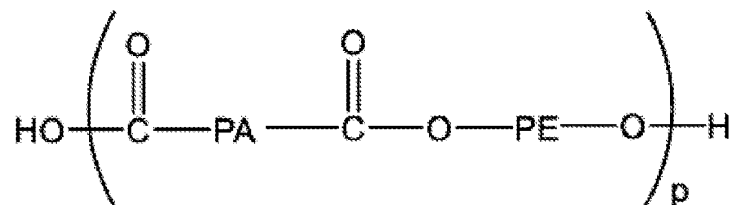
[0105] 上記UHMWポリシロキサンは、DuPont社製のMULTIBASE (登録商標) MB50-001、MULTIBASE (登録商標) MB50-002、旭化成ワッカーシリコン社製のGENIOPLAST (登録商標) PELLETS、GENIOPLAST (登録商標) PELLET PLUS、GENIOPLAST (登録商標) PE50S08、GENIOPLAST (登録商標) PP50S12およびそれらの混合物等の市販のUHMWポリシロキサンが挙げられ、MB50-002及びGENIOPLAST (登録商標) PELLETSが好ましい。

[0106] シリコンポリマーは、ペレット／顆粒またはマスターバッチをすぐに使用できるように商業的に入手可能であり、例えば、これらのさらなる加工の前に熱可塑性プラスチック顆粒に混合することができる。

[0107] 上記ポリアミドポリエーテルブロック共重合体は、ポリマー骨格中にポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを有する共重合体である。本開示では、ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを有するこのようなブロック共重合体は、「ポリアミド／ポリエーテルブロック共重合体」とも呼ぶことができる。また、「PEBA共重合体」、「PEBA」と略することができる。

本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

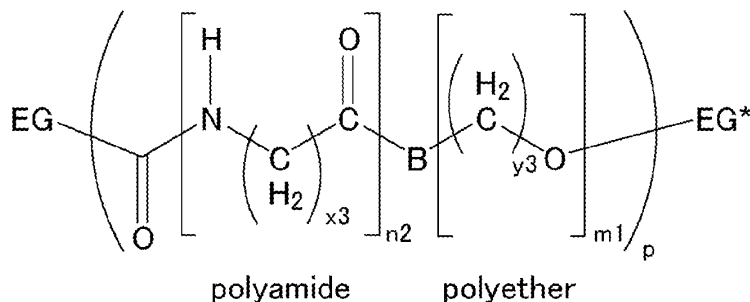
[化1]



[0108] ここで、PAはポリアミドブロック、PEはポリエーテルブロック、pはPEBA共重合体の長さを示し、ポリアミドおよびポリエーテルブロックの総

数を示す。本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

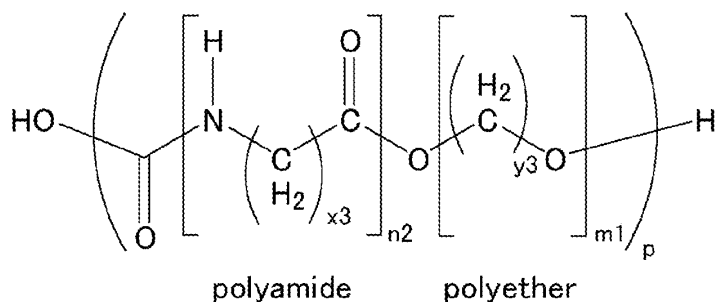
[化2]



[0109] ここで、EGは第1の特定されていない末端基、Bは特定されていない架橋基、EG*は第2の特定されていない末端基であり、EG、BおよびEG*はPEBA共重合体を製造するために用いられる合成法によって決定される。ここで、n2はポリアミドブロックの長さを示し、x3はポリアミドブロック内のアミド成分の長さを示し、m1はポリ(エーテル)ブロックの長さを示し、y3はポリ(エーテル)ブロック内のエーテル成分の長さを示し、pはPEBA共重合体の長さを示し、ポリアミドおよびポリエーテルブロックの総数を示す。

本開示のいくつかの実施形態において、PEBA共重合体は、以下の一般式で表すことができる。

[化3]



[0110] ここで、n2はポリアミドブロックの長さを示し、x3はポリアミドブロック内のアミド成分の長さを示し、m1はポリ(エーテル)ブロックの長さを示し、y3はポリ(エーテル)ブロック内のエーテル成分の長さを示し、p

はPEBA共重合体の長さを示し、ポリアミドおよびポリエーテルブロックの総数を示す。

[0111] 上記PEBA共重合体におけるポリアミドブロックは、ポリアミドー12（PA-12）、ポリアミドー11（PA-11）、ポリアミドー6（PA-6）、またはポリアミドー66（PA-66）に由来する。

[0112] PEBA共重合体の重量平均分子量（例えば、 M_w および M_n ）は、例えば、当技術分野で公知の技術を用いた狭い分子量ポリマー標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィー（すなわち、サイズ排除クロマトグラフィー）によって測定することができる。

[0113] 実施形態では、PEBA共重合体におけるポリアミドブロックの数平均分子量 M_n は、約100から約15,000 g/mol、または約300から約15,000 g/mol、または約600から約10,000 g/mol、または約600から約5,000 g/molである。

上記PEBA共重合体におけるポリエーテルブロックの数平均分子量 M_n は、約100から約15,000 g/mol、約100から約10,000 g/mol、約100から約6,000 g/mol、約100から約3,000 g/mol、約200から約6,000 g/mol、約200から約3,000 g/mol、約250から約2,000 g/mol、約750から約3,500 g/mol、または約1,000から約3,000 g/molである。

[0114] 上記PEBA共重合体の数平均分子量 M_n は、この範囲内のサブレンジ及びこの範囲内の任意の数を含めて、10,000から500,000 g/molである。例えば、本開示の実施形態では、PEBA共重合体の数平均分子量 M_n は、10,000から400,000 g/mol、または10,000から300,000 g/mol、10,000から250,000 g/mol、または15,000から300,000 g/mol、または20,000から300,000 g/mol、または15,000から200,000 g/mol、または20,000から200,000 g/mol、または

30,000から250,000 g/mol、または約25,000から約75,000 g/mol、または約50,000から約75,000 g/mol、または約100,000から約150,000 g/molである。

上記PEBA共重合体の数平均分子量 M_n は、少なくとも10,000 g/mol、少なくとも20,000 g/mol、少なくとも25,000 g/mol、25,000 g/molを超える、少なくとも30,000 g/mol、30,000 g/molを超える、少なくとも35,000 g/mol、35,000 g/molを超える、少なくとも50,000 g/mol、または50,000 g/molを超える。

[0115] 実施態様において、PEBA共重合体の重量平均分子量 M_w は、この範囲内のサブレンジ及びこの範囲内の任意の数を含めて、25,000から500,000 g/molである。例えば、本開示の実施形態では、PEBA共重合体の重量平均分子量 M_w は、約100,000から約250,000 g/mol、又は約100,000から約150,000 g/mol、又は約125,000から約150,000 g/molである。

上記PEBA共重合体内のポリアミドおよびポリエーテルのブロックは、ランダムに分配され得る。

[0116] 上記PEBA共重合体は、ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含み、ポリアミドブロックは、共重合体の少なくとも50質量%を占めていてもよい。上記PEBA共重合体は、ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含み、ポリエーテルブロックは、共重合体の少なくとも50質量%を占めていてもよい。さらに、PEBA共重合体は、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含み、ポリエーテルブロックに対するポリアミドブロックのモル比は、1:3~3:1、または1:2~2:1、または3:2~1:3、または2:3~3:1、または約1:1の範囲であってもよい。

[0117] 上記ポリアミドおよびポリエーテルブロック前駆体の反応によって、ポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを有するPEBA共重合体を調製

することができる。例えば、ラクタム、ポリエーテルジオール、および鎖制限二酸を少量の水の存在下で一緒に反応させて、長さが可変で、ブロック共重合体鎖内に統計的にランダムな分布を有するポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを有するPEBA共重合体を得ることができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリ（オキシエチレン）、ポリ（オキシプロピレン）、またはポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールから誘導され、それぞれが自然状態で、カルボン酸鎖末端を含むポリアミドブロックと共縮合されてもよい。重縮合反応中には鎖制限剤も存在して、ブロック共重合体内にランダムに分布するポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを含むPEBA共重合体を与えることができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリ（オキシエチレン）、ポリ（オキシプロピレン）、またはポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールから誘導され、これらは、最初にアミノ化によってポリエーテルジアミンに変換され、次に、カルボン酸鎖末端を含むポリアミドブロックと共縮合される。重縮合反応中には鎖制限剤も存在して、ブロック共重合体内にランダムに分布するポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックを含むPEBA共重合体を与えることができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリエチレングリコール（PEG）としても知られるポリ（オキシエチレン）から誘導することができる。

上記ポリエーテルブロックはポリプロピレングリコール（PPG）としても知られるポリ（オキシプロピレン）に由来することができる。

上記ポリエーテルブロックは、ポリテトラメチレンオキシド（PTMO）またはポリテトラヒドロフラン（PTHF）としても知られるポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（PTMG）から誘導され得る。

[0118] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12（PA-12）、ポリアミド-11（PA-11）、ポリアミド-6（PA-6）、またはそれらの混合物から選択されるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリテトラヒドロ

フラン（P T H F）、またはそれらの混合物から選択されるポリエーテルブロックを含む。

- [0119] 上記P E B A共重合体は、i) ポリアミドー12（P Aー12）、ポリアミドー11（P Aー11）、ポリアミドー6（P Aー6）、またはそれらの混合物から選択されるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（P E G）であるポリエーテルブロックを含む。本開示の一実施形態において、P E B A共重合体は、i) ポリアミドー12（P Aー12）であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（P E G）であるポリエーテルブロックを含む。
- [0120] 上記P E B A共重合体は、10から20のポリアミドブロックおよび10から20のポリエーテルブロックを含む。
- [0121] 上記P E B A共重合体は、1種類のポリアミドブロックと1種類のポリエーテルブロックのみを含む。
- [0122] 上記P E B A共重合体は、i) ポリアミドー12（P Aー12）であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（P E G）であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約30質量%～70質量%を占め、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約70質量%～30質量%を占める。
- [0123] 上記P E B A共重合体は、i) ポリアミドー12（P Aー12）であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール（P E G）であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約40質量%～60質量%を占め、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約60質量%～40質量%を占める。
- [0124] 上記P E B A共重合体は、i) ポリアミドー12（P Aー12）であるポリアミドブロックとii) ポリエチレングリコール（P E G）であるポリエーテルブロックとを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約45質量%を表し、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約55質量%を表す。

- [0125] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) である10から20のポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール (PEG) である10から20のポリエーテルブロックを含む。
- [0126] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、数平均分子量Mnが約25,000から約75,000 g/molである。
- [0127] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、数平均分子量Mnが約50,000から約75,000 g/molである。上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、数平均分子量Mnが約66,100 g/molである。
- [0128] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、重量平均分子量Mwが約100,000～約150,000 g/molである。
- [0129] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックを含み、重量平均分子量Mwが約125,000～約150,000 g/molである。
- [0130] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii) ポリエチレングリコール (PEG) であるポリエーテルブロックとを含み、重量平均分子量Mwが約134,000 g/molである。
- [0131] 本開示の一実施形態において、PEBA共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) であるポリアミドブロック、およびii) ポリエチレングリコー

ル（PEG）であるポリエーテルブロックを含む。

上記PEBA共重合体は、i）ポリアミドー6（PA-6）であるポリアミドブロックとii）ポリエチレングリコール（PEG）であるポリエーテルブロックとを含み、ここで、ポリアミドー6ブロックは共重合体の約30質量%から60質量%を表し、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約70質量%から40質量%を表す。

[0132] 上記PEBA共重合体は、i）ポリアミドー6（PA-6）であるポリアミドブロックとii）ポリエチレングリコール（PEG）であるポリエーテルブロックとを含み、ここで、ポリアミドー6ブロックは共重合体の約50質量%から35質量%を表し、ポリエチレングリコールブロックは共重合体の約50質量%から65質量%を表す。

[0133] 上記PEBA共重合体は、i）ポリアミドー6（PA-6）である10から20のポリアミドブロック、およびii）ポリエチレングリコール（PEG）である10から20のポリエーテルブロックを含む。

[0134] 上記PEBA共重合体は、i）ポリアミドー11（PA-11）であるポリアミドブロック、およびii）ポリエチレングリコール（PEG）であるポリエーテルブロックを含む。本開示の一実施形態において、PEBA共重合体は、i）ポリアミドー12（PA-12）であるポリアミドブロック、およびii）ポリテトラヒドロフラン（PTHF）であるポリエーテルブロックを含む。

[0135] 上記PEBA共重合体は、i）ポリアミドー12（PA-12）であるポリアミドブロック、およびii）ポリテトラヒドロフラン（PTHF）であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合体の約75質量%から10質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約25質量%から90質量%を表す。

[0136] 上記PEBA共重合体は、i）ポリアミドー12（PA-12）であるポリアミドブロック、およびii）ポリテトラヒドロフラン（PTHF）であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミドー12ブロックは共重合

体の約80質量%から60質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約20質量%から40重量%を表す。

[0137] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミド-12ブロックは共重合体の約40質量%から60質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約60質量%から40質量%を表す。

[0138] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックを含み、ここで、ポリアミド-12ブロックは共重合体の約30質量%から10質量%を表し、ポリテトラヒドロフランブロックは共重合体の約70質量%から90質量%を表す。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) である10から20のポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) である10から20のポリエーテルブロックを含む。

[0139] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックとを含み、数平均分子量Mnが約25,000から約75,000 g/molである。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックとを含み、数平均分子量Mnが約40,000から約60,000 g/molである。本開示の実施形態において、PEBA共重合体は、i) ポリアミド-12 (PA-12) であるポリアミドブロックとii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリエーテルブロックとを含み、数平均分子量Mnが約50,000 g/molである。

[0140] 上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-6 (PA-6) であるポリアミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) であるポリ

エーテルブロックを含む。

上記PEBA共重合体は、i) ポリアミド-11 (PA-11) であるポリ
アミドブロック、およびii) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) である
ポリエーテルブロックを含む。

上記PEBA共重合体は市販のエラストマーであり、PEBAX (登録商標
) という商品名で販売されている。

[0141] 上記PEBA共重合体は、以下からなる群から選択される市販のエラストマ
ーである: PEBAX 2533 SA 01、PEBAX 2533 S
A 01 MED、PEBAX 2533 SD 02、PEBAX 35
33 SA 01、PEBAX 3533 SA 01 MED、PEBA
X 3533 SP01、PEBAX 4011、PEBAX 4033
SA 01、PEBAX 4033 SA 01 MED、PEBAX 4
033 SP01、PEBAX 4533 SA 01、PEBAX 45
33 SA 01 MED、PEBAX 4533 SP01、PEBAX
5513 SA 01、PEBAX 5513 SP01、PEBAX
5533 SA 01、PEBAX 5533 SA 01 MED、PE
BAX 5533 SN 70 BLACK、PEBAX 5533 SP
01、PEBAX SA 01、PEBAX 6333 SA 01 ME
D、PEBAX SP01、PEBAX 6333 SP01、PEBAX
6333 SA 01、PEBAX、PEBAX 3533 SA 01
、PEBAX 3533 SA 01 MED、PEBAX 3533 S
P01、PEBAX 4011 SA 01、PEBAX 4033 SA
01 MED、PEBAX 4033 SP01、PEBAX 4033
SA 01 MED、PEBAX Clear 2533、PEBAX
ES 2533 UV、PEBAX MH 2533、PEBAX MH2
030、PEBAX MV 5513 SA 01、PEBAX MV 5
513 SA 01 MED、PEBAX MV 5533 SP01、P
EBAX MV 5533、PEBAX MV 5533 SP01、PE

BAX RNEW (登録商標) 30R51 SA 01、PEBAX RNEW 35R53 SP01、PEBAX RNEW 70R53 SP01、PEBAX RNEW 55R53 SP01、PEBAX RNEW 63R53 SP01、PEBAX RNEW 70R53 SP01、PEBAX RNEW 70R53 SP01、PEBAX RNEW 72R53 SP01、PEBAX RNEW 80R53 SP 02およびこれらの混合物があげられる。

上記PEBA共重合体は市販のエラストマーであり、商標名VESTAMID (登録商標) またはVESTAMID Eとして販売される。

[0142] 上記PEBA共重合体は、VESTAMID D、VESTAMID DX、VESTAMID E、VESTAMID EX、VESTAMID Care、VESTAMID Care ML、VESTAMID Care ME、VESTAMID Care ME-B、VESTAMID L、VESTAMID LX、VESTAMID NRG、VESTAMID Terra、VESTAMID X、およびそれらの混合物からなる群から選択される市販のエラストマーである。なかでも、Pebax MV1072が好ましい。

[0143] 上記PEBA共重合体は、半固体または粘性液体の形態で、または粉末、ペレットまたは顆粒として使用することができる。

[0144] 他の成分としては、例えば、固着防止剤；紫外線吸収剤；難燃剤；ガラス繊維、ガラス粉末等の補強材；ミネラル、フレーク等の安定剤；シリコンオイル、二硫化モリブデン等の潤滑剤；二酸化チタン、弁柄等の顔料；カーボンプラック等の導電剤；ゴム等の耐衝撃性向上剤；ヒンダートフェノール系、リン系等の酸化防止剤；金属塩、ソルビトールのアセタール等の造核剤、アンチブロッキング剤を用いることもできる。

[0145] 本開示の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、二軸押出機を用いて上記樹脂（A）及び上記熱可塑性樹脂（B）を混合する混合工程を含む製造方法によって得られる。これにより、上記樹脂（A）の分散粒子径を加工性向上に好まし

い範囲に調整することができる。本開示は、上記混合工程を含む上述の熱可塑性樹脂組成物の製造方法でもある。

[0146] 二軸押出機を用いることで、材料にせん断力をかけながら混合（混練）することができるため、上記樹脂（A）の分散粒子径を容易に調整できる。この場合の混合（混練）は、熔融混練であることが好ましい。

熔融混練を行う場合、各成分を混合工程で熔融させてもよいし、混合工程の前に熔融させてもよい。

[0147] 上記二軸押出機は、2個以上のニーディングディスクエレメントを含む複数個のスクリーエレメントがシャフトに装着されたスクリーと、上記スクリーを2本内蔵したバレルとを備え、ニーディングディスクエレメントの全長を上記スクリーの全長で割った値であるニーディングエリア率が0.01以上であることが好ましい。ニーディングディスクエレメント及びスクリーの全長の単位は、通常、mmである。

[0148] 上記二軸押出機は、例えば、2本のスクリーと、2本のスクリーを内蔵したバレルと、バレルに設けられた原料供給口と、バレルの下流端に設けられたダイとを備える。必要に応じて、バレルに設けられた真空ベントをさらに備えてもよい。

[0149] 上記二軸押出機は、逆Vの字の貫通孔が形成されたバレルのシリンダーに通した2本のスクリーを同方向に回転させる同方向回転二軸押出機であってもよく、2本のスクリーを異方向に回転させる異方向回転押出機であってもよい。

[0150] 上記二軸押出機としては、搬送能力、熔融・混練能力、分離（脱水）能力に優れ、また、連続的な材料の処理が可能であり、樹脂組成物の製造プロセスの効率化においても優れている点から、同方向回転二軸押出機が好ましい。

[0151] 上記2本のスクリーの噛み合わせは、非噛合型であってもよく、部分噛合型であってもよく、完全噛合型であってもよい。

[0152] スクリューとしては、後述するニーディングエリアをスクリーの任意の位置に組み込むことができるものが用いられる。よって、スクリーとしては

、2個以上のニーディングディスクエレメントを含む複数個のスクリーウエレメントがシャフトに装着されたものが用いられる。

- [0153] スクリーウエレメントは、軸直角方向に同一の断面形状を有する。スクリーウエレメントにおいては、フライトの数を意味する条数と、軸直角方向の断面形状がシャフトを中心として回転する振れ角とに応じて固有の機能が生じる。スクリーウエレメントとしては、機能別に、ロータリーエレメント、ニーディングディスクエレメント、ミキシングエレメントが挙げられる。
- [0154] ロータリーエレメントは、シャフトを中心として連続的に回転する振れ角を有し、搬送能力のあるスクリーウエレメントである。
- [0155] ニーディングディスクエレメントは、振れ角がない複数の板状のディスクで構成されるスクリーウエレメントである。
- [0156] ミキシングエレメントは、正ねじのフルフライトエレメントに切り欠きを形成したスクリーウエレメント、又は逆ねじのフルフライトエレメントに切り欠きを形成したスクリーウエレメントである。ミキシングエレメントは、セルフクリーニング性を有していてもよく、セルフクリーニング性を有してなくてもよい。
- [0157] 上記二軸押出機のスクリーウとしては、ロータリーエレメント、ニーディングディスクエレメント及びミキシングエレメントで構成されているものが好適に用いられる。
- [0158] 上記二軸押出機において、ニーディングエリア率は、0.02以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.10以上が更に好ましく、0.15以上が特に好ましく、0.20以上が最も好ましい。また、ニーディングエリア率は、0.45以下が好ましく、0.30以下がより好ましい。ニーディングエリア率が上記下限値以上であれば、樹脂(A)が熱可塑性樹脂(B)中に良好に分散し、優れた加工性改善効果を発現しやすい。ニーディングエリア率が前記上限値以下であれば、スクリーウによる熱可塑性樹脂A又はBへ対する過度のせん断発熱及び変形圧縮による内部発熱が抑制され、熱可塑性樹脂A又はBの必要以上の分解が抑えられる。

- [0159] 上記ニーディングエリア率が0.10以上の場合、上記樹脂（A）の分散粒子径が1～100 μ mとなりやすく、優れた加工性改善効果を示す傾向がある。
- 上記ニーディングエリア率が0.15以上の場合、上記樹脂（A）の分散粒子径が1～50 μ mとなりやすく、更に優れた加工性改善効果を示す傾向がある。
- [0160] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチであり、かつ、上記樹脂（A）の分散粒子径が50 μ m以下の場合、メルトフラクチャー消失時間を短くするためには、“ニーディングエリア率”×“マスターバッチ中の上記樹脂（A）の濃度（質量%）”が1～3、または、8～12であることが好ましい。
- [0161] 本開示の熱可塑性樹脂組成物がマスターバッチであり、かつ、上記樹脂（A）の分散粒子径が50 μ m以下の場合、ダイビルドアップ（DBU）の発生量を少なくするためには、“ニーディングエリア率”×“マスターバッチ中の樹脂（A）の濃度（質量%）”が3.1～8.5であることが好ましい。
- [0162] 上記二軸押出機において、 L/D は、樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）を効率的に溶融混練できる点から、20以上がより好ましく、30～100がより好ましい。「 L/D 」とは、スクリュー全長 L （mm）をスクリュー径 D （mm）で割った値である。
- [0163] 上記二軸押出機は、スクリューエレメントのうちミキシングエレメント及びニーディングディスクエレメントの少なくとも一方が2個以上連続して配置された溶融ゾーンの1個以上を有することが好ましい。二軸押出機が溶融ゾーンを有することによって、樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）等が溶融混練される。二軸押出機が溶融ゾーンを有するため、2個以上連続して配置されたミキシングエレメント及びニーディングディスクエレメントの少なくとも一方によって、樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）等の二軸押出機中での滞留時間が長くなる。そして、溶融ゾーンを樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）等が通過する際には、スクリューによるせん断熱が樹脂（A）及び熱可

塑性樹脂（Ｂ）等に与えられ、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）等が熔融された状態となるため、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）等とスクリーとの間の密着性が向上し、ベントアップの発生が抑えられる。

[0164] 熔融ゾーンの数、１個又は２個であることが好ましく、１個であることがより好ましい。熔融ゾーンの数が２個以下であれば、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）等のスクリーによるせん断発熱又は変形圧縮作用が抑えられ、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）等の必要以上の分解が抑えられる。

[0165] バレルは、複数のバレルブロックが直列に連結されたものである。

[0166] バレルブロックには、スクリーの断面形状に対応した貫通孔が形成されている。

[0167] 真空ベントは、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）等が二軸押出機のスクリーによって熔融混練される際に、樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）等に含まれる低沸点成分を除去することを目的に設置される。

[0168] 真空ベントは、例えば、真空ベントが付属したバレルブロックを用いることによって二軸押出機に設置できる。真空ベントは、複数のバレルブロックに設けてもよい。

[0169] 原料供給口が１個のみの場合、原料供給口は、最も上流側にあるニーディングエリアよりも上流側に設けられる。

原料供給口が複数ある場合、原料供給口のうち最も上流側にある第１の原料供給口は、最も上流側にあるニーディングエリアよりも上流側に設けられ、他の原料供給口は、最も上流側にあるニーディングエリアよりも下流側に設けられていてもよい。樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）は、第１の原料供給口から供給されることが好ましい。樹脂（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）以外の成分は、第２の原料供給口以降から供給されてもよい。

[0170] 混練物をペレット化する場合、ダイとしては、混練物を押出してストランドを形成できるものが好ましい。

[0171] ダイにおける吐出口の数は、１個であってもよく、複数個であってもよい。ダイとしては、複数本のストランドが形成され生産性がよい点から、数個～

数十個の吐出口を有するものが好ましい。

- [0172] 上記二軸押出機で熔融混練を行う場合は、まず、樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）を上記二軸押出機の原料供給口に投入する。二軸押出機の原料供給口から投入された樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）は、二軸押出機中で熔融混練される。
- [0173] 二軸押出機によって熔融混練されて得られた熔融状態の混練物は、例えば、ダイから押し出されてストランドとなる。ストランドは、例えば、ペレタイザによって切断される。これにより、熱可塑性樹脂組成物のペレットが得られる。
- [0174] 上記二軸押出機は、マスターバッチを製造する際の混合で使用してもよいし、それ以外の混合で使用してもよいが、少なくともマスターバッチを製造する際の混合で使用する事が好ましい。また、上記二軸押出機と他の混合機とを併用してもよく、例えば、上記二軸押出機でマスターバッチを製造した後、他の混合機でマスターバッチと熱可塑性樹脂とを混合してもよい。
- [0175] 上記二軸押出機を用いる場合、押出温度は、上記熱可塑性樹脂（B）の融点 + 10℃以上であることが好ましく、融点 + 20℃以上がより好ましく、融点 + 30℃以上が更に好ましく、また、好ましくは融点 + 160℃以下、より好ましくは融点 + 150℃以下、更に好ましくは融点 + 130℃以下である。
- [0176] 本開示の熱可塑性樹脂組成物の製造方法では、混合工程の後、混合物を吐出する吐出工程や、吐出物を成形機等で成形する成形工程を行ってもよい。
- [0177] 上記成形工程の方法としては、特に限定されず、例えば、押出成形、射出成形、ブロー成形等が挙げられるが、なかでも、上記成形加工性を効果的に発揮させるためには、押出成形が好ましい。
- [0178] 上記押出成形には、押出機を用いる。上記押出機としては、単軸押出機、二軸押出機、タンデム押出機等が挙げられる。上記押出機は、通常、シリンダーと、上記シリンダー内に収容されたスクリューと、上記シリンダーの先端に取り付けられたダイと、上記シリンダーにペレットを供給するためのホッ

パーとを備える。

[0179] 上記成形に関する各種条件としては特に限定されず、組成物の組成や量、所望の成形品の形状、サイズ等に応じて適宜設定することができる。

[0180] <成形体>

本開示の成形体は、本開示の熱可塑性樹脂組成物を用いたものであり、例えば、本開示の熱可塑性樹脂組成物を成形する成形工程を行って得られるものであってもよい。

本開示は、成形工程を含む本開示の成形体の製造方法でもある。

なお、本開示の熱可塑性樹脂組成物は、チューブ状、フィルム状又はシート状の成形体に好適であるが、他の形状の成形体にも適用可能である。

[0181] 上記成形工程としては、本開示の加工助剤の製造方法で説明したものと同様である。

[0182] 上記成形工程において、成形の際の成形温度（押出温度）としては、一般に、上記熱可塑性樹脂（B）の融点以上、且つ、上記樹脂（A）の分解温度未満の温度で行う。上記加工助剤の効果が顕著に発揮される点では、160℃以上、270℃以下の範囲であることが好ましい。

上記成形温度は、押出成形の場合、押出温度ということがある。

[0183] 本開示の成形体の用途としては特に限定されないが、例えば、袋、被覆材、飲料用容器等の食器類、電線、ケーブル、パイプ、繊維、ボトル、ガソリントank、その他の各種産業用成形品等が挙げられる。

[0184] <熱可塑性樹脂組成物の評価方法>

本開示の熱可塑性樹脂組成物の評価方法は、樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含む熱可塑性樹脂組成物を、5～15℃/分の昇温速度で180～200℃まで昇温させた後、3～10分間静置して溶融させる溶融工程と、溶融後の前記熱可塑性樹脂組成物を偏光顕微鏡で観察することで、前記樹脂（A）の分散粒子径を評価する観察工程とを含む。

[0185] 本開示の評価方法によれば、樹脂の分散粒子径を高精度に評価することができる。

[0186] 上記昇温速度は、好ましくは $8 \sim 14^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、より好ましくは $10 \sim 12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、更に好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

昇温時の最終温度は、好ましくは $185^{\circ}\text{C} \sim 195^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $190^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

昇温後の静置時間は、好ましくは $4 \sim 8$ 分間、より好ましくは $4 \sim 6$ 分間、更に好ましくは 5 分間である。

[0187] 本開示の評価方法において、評価対象とする熱可塑性樹脂組成物の厚みは、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。これにより、熱可塑性樹脂組成物を均一に加熱することができる。厚みの下限は特に限定されないが、通常、 $5\mu\text{m}$ 以上である。

[0188] 以上、実施形態を説明したが、請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能ながことが理解されるであろう。

実施例

[0189] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0190] 実施例及び比較例では、下記の材料を用いた。

(樹脂 (A))

EVOH：エチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量： 38 モル%、MFR： $1.6\text{g}/10$ 分、融点： 172°C ）

PLA：ポリ乳酸（MFR： $3\text{g}/10$ 分、融点： 153°C ）

(熱可塑性樹脂 (B) (キャリア樹脂))

m-LLDPE-2：メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン（MFR： $2.0\text{g}/10$ 分、融点： 121°C 、 $d=0.925$ 、MIR= 23.6 ）

ZN-LLDPE-2：チーグラマー・ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレン（MFR： $2.0\text{g}/10$ 分、融点： 121°C 、 $d=0.918$ 、MIR= 23.2 ）

(熱可塑性樹脂 (C) (マトリックス樹脂))

m-LLDPE-1 : メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレン (MFR : 0.7 g/10分、融点 : 123℃、d=0.926、MIR=28.1)

ZN-LLDPE-1 : チーグラマー・ナッタ触媒型直鎖状低密度ポリエチレン (MFR : 0.8 g/10分、融点 : 123℃、d=0.925、MIR=27.0)

[0191] 比較例1、実施例1～19

まず、表1、2に示す割合でキャリア樹脂(熱可塑性樹脂(B))、樹脂(A)を、2軸押出機(日本製鋼所社製TEX25αIII)を用いて、シリンダー温度180～200℃、ダイ温度200℃、スクリー回転数300rpmの条件で溶融混練を行い、マスターバッチ(MB)を得た。

[0192] ここで、溶融混練で用いた二軸押出機についてより詳細に説明する。図1は、溶融混練で用いた二軸押出機を示す概略構成図である。

二軸押出機10は、2本のスクリー(図示略)と、2本のスクリーを内蔵したバレル12と、バレル12に設けられた原料供給口16と、バレル12の下流端に設けられたストランドダイヘッド18とを備える。

バレル12は、上流側から第1バレルブロックC1～第15バレルブロックC15を順に備える。

原料供給口16は、第1バレルブロックC1に設けられている。

二軸押出機10は、第6バレルブロックC6の一部から第13バレルブロックC13の一部にかけて溶融ゾーン(図示略)を有する。

溶融ゾーン以外のスクリーエレメントは、すべてロータリーエレメントである。溶融ゾーンは、2個以上のニーディングディスクエレメントで構成される。

ニーディングディスクエレメントの個数は、ニーディングエリア率が表1、2に示す値になるように設定した。

[0193] 次に、得られたマスターバッチ中の樹脂(A)の分散粒子径を、下記の分散評価で評価した。結果を表1、2に示す。

次いで、得られたマスターバッチを、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物中の樹脂（A）の濃度が一定（2000 ppm）となる割合でマトリックス樹脂（熱可塑性樹脂（C））とドライブレンドし、その際の加工性を下記の押出評価で評価した。結果を表1、2に示す。

なお、用いた樹脂（A）、熱可塑性樹脂（C）及び熱可塑性樹脂（B）はいずれもフッ素を含まないため、製造されたマスターバッチや熱可塑性樹脂組成物におけるフッ素の含有量は0質量%であった。

[0194] <分散評価>

（1）ミクロトームを用いて、押出方向に対して垂直に、厚み約30 μm になるように、上記熱可塑性樹脂（B）中に上記樹脂（A）が分散しているマスターバッチを切削し、サンプル10枚を採取する。採取したサンプルを、それぞれ10℃/分の昇温速度で190℃まで昇温させた後、10分間静置して熔融させる。

（2）熔融後の熱可塑性樹脂組成物を偏光顕微鏡（Nikon ECLIPSE LV100N POL（カメラ：Nikon DS-Fi2）、倍率：200倍）で観察する。撮影した画像を解析ソフト（NIS-Elements D）で解析することで粒子径を測定する。各サンプルにつき1枚、計10枚の画像を撮影し、画像中の分散粒子の粒子径の平均値を分散粒子径とする。粒子が円形でない場合、長径を粒子径とする。

[0195] <押出評価>

各材料を一軸押出機（HAAKE社製、Rheomex OS、L/D：33、スクリー径：20 mm、ダイ径：2 mm）にて、シリンダー温度170～200℃、ダイ温度200℃、せん断速度450/秒の条件で60分間押出し、以下の項目で評価した。

なお、各試験運転の前には、15質量%シリカ入り直鎖状低密度ポリエチレンをホッパーに投入し、スクリー回転数を150 rpmに上げ、約15分パージを行った。次いで、試験に使用するのと同じマトリックス樹脂を投入し約15分パージを行った後、スクリー回転数を30 rpmに戻して温度

が安定するまで押出を行い、初期圧力が戻っていることを確認してから、次の実験を行った。初期圧力が戻っていない場合は、初期圧力が戻るまで、上記のパージ作業を繰り返してから次の実験を行った。

（メルトフラクチャー（MF）消失時間）

マトリックス樹脂のみで、全面にメルトフラクチャーが発生している状態で圧力が安定するまで押出を行い、その後のスクリュウが見えた時点をゼロとし、60分間押出した。加工助剤又はマスターバッチを使用する例はゼロの時点でこれらをホッパーに投入した。そして、押出初期のストランド及び押出完了時のストランドの外観を目視及び触診で確認した。そして、上記で説明したゼロの時点から押出初期に見られたMFが消失するまでの時間を測定した。時間が短いものほど良好である。MFが消失しなかったものは「－」と表記した。

（ダイビルドアップ（DBU））

MFが完全に消失したサンプルについて、ロングラン成形（3時間）での押出評価を行い、押出後のダイの状態を目視で確認し、DBU（目やに）の有無を評価した。

1～5の5段階で評価した。値が小さいものほどDBUの発生量が少なく良好であり、1はDBUが発生しなかったことを示す。

[0196]

[表1]

実施例/ 比較例	熱可塑性樹脂 (C)	熱可塑性樹脂 (B)	MB組成			炭化率濃度 (ppm) (A/(C+B+A))	抽出評価		ニードリング エリア率	{ニードリング [MB]の抽出(A)の 濃度}
			樹脂(A)	MB中の樹脂(A)の 濃度(質量%)	MB中の樹脂(A)の 分散粒子径(μm)		MF 抽出時間 (min)	DBU (g/g)		
比較例1	m-LDPE-1	---	---	---	---	---	---	5	0.22	---
実施例1	↑	m-LDPE-2	EVCH	50	100	2000	20	5	0.09	4.5
実施例2	↑	↑	↑	40	70	2000	20	4	0.10	4.0
実施例3	↑	↑	↑	30	38	2000	30	2	0.10	3.0
実施例4	↑	↑	↑	20	35	2000	30	2	0.10	2.0
実施例5	↑	↑	↑	10	32	2000	30	2	0.10	1.0
実施例6	↑	↑	↑	30	20.2	2000	40	1	0.15	4.5
実施例7	↑	↑	↑	50	37	2000	30	2	0.22	11.0
実施例8	↑	↑	↑	40	31	2000	30	2	0.22	8.8
実施例9	↑	↑	↑	30	15.1	2000	40	1	0.22	6.6
実施例10	↑	↑	↑	20	12.3	2000	50	1	0.22	4.4
実施例11	↑	↑	↑	15	6	2000	60	1	0.22	3.3
実施例12	m-LDPE-1	m-LDPE-2	PLA	30	32.1	2000	30	2	0.10	3.0
実施例13	↑	↑	↑	50	33.2	2000	30	2	0.22	11.0
実施例14	↑	↑	↑	30	13.9	2000	50	1	0.22	6.6
実施例15	↑	↑	↑	20	10.1	2000	60	1	0.22	4.4
実施例16	↑	↑	↑	15	6	2000	60	1	0.22	3.3

[0197]

[表2]

実施例/ 比較例	熱可塑性樹脂 (C)	PE組成				添加剤濃度 (ppm) (A/(C+B+A))	抽出試験		ニーディング エリア率	【ニーディングが2段階】× 【MB中の樹脂(A)の 濃度】
		熱可塑性樹脂 (B)	樹脂(A)	MB中の樹脂(A)の 濃度(質量%)	MB中の樹脂(A)の 分散粒子径(μm)		抽出時間 (min)	抽出量 (g)		
実施例10	m-LLDPE-1	m-LLDPE-2	EVCH	20	12.3	2000	50	1	0.22	4.4
実施例17	↑	ZN-LLDPE-2	↑	↑	13.1	2000	50	1	0.22	4.4
実施例18	ZN-LLDPE-1	m-LLDPE-2	↑	↑	12.9	2000	50	1	0.22	4.4
実施例19	↑	ZN-LLDPE-2	↑	↑	13.0	2000	50	1	0.22	4.4

符号の説明

[0198] 10 : 二軸押出機

12 : バレル

16 : 原料供給口

18 : スtrandダイヘッド

C1～C15 : 第1バレルブロック～第15バレルブロック

請求の範囲

[請求項1] 樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含み、前記樹脂（A）が、下記式1で表される構造単位を含み、前記樹脂（A）の分散粒子径が、1～100μmである熱可塑性樹脂組成物。



（式1中、Xは、単結合又は官能基を有していてもよい2価の基であり、

Y及びZは、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-OC(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)O-$ 、 $-OS(=O)O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2O-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=O)O-$ 、 $-OP(=O)O-$ 、 $-P(=O)_2-$ 、 $-P(=O)_2O-$ 、 $-OP(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ （式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基である。）からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基であり、

n 及び m は、それぞれ独立して、0～10の整数であり、

X、Y及びZの少なくとも一つが、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)O-$ 又は $-C(OR')R'-$ である。）

[請求項2] フッ素を実質的に含まない請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項3] 前記式1中、Xが、 X^1 及び X^2 からなる群より選択される少なくとも1種で構成される2価の基であり、

X^1 は、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CR'R'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ （式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数1～10の炭

化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基であり、

X²は、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 12 の芳香族炭化水素基である請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項4] 前記式 1 中、X が、 $-C(=O)-$ 、 $-CR'R'-$ 、及び、 $-C(OR')R'-$ (式中、R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む 2 価の基である請求項 3 記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項5] 前記式 1 中、Y 及び Z が、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-C(=NR')O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ (式中、R' は、各出現において独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。) からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項6] 前記式 1 中、Y 及び Z が、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ からなる群より選択される少なくとも 1 種で構成される基である請求項 5 記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項7] 前記樹脂 (A) が、エチレンービニルアルコール共重合体及びポリ乳酸からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項8] 前記樹脂 (A) の分散粒子径が、5 ～ 100 μm である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] 前記熱可塑性樹脂 (B) が、ポリオレフィン樹脂である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 前記熱可塑性樹脂 (B) が、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレンである請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

- [請求項11] 前記熱可塑性樹脂組成物が、マスターバッチであり、
前記樹脂（A）の含有量が、8～50質量%である請求項1～10の
いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項12] 前記熱可塑性樹脂組成物が、前記樹脂（A）及び前記樹脂熱可塑性樹脂（B）を含むマスターバッチと、熱可塑性樹脂（C）とを含み、
前記樹脂（A）の含有量が、0.1～1.0質量%である請求項1～
10のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項13] 前記熱可塑性樹脂（C）が、メタロセン触媒型直鎖状低密度ポリエチレンである請求項12記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた成形体。
- [請求項15] チューブ状、フィルム状又はシート状である請求項14記載の成形体。
- [請求項16] 二軸押出機を用いて前記樹脂（A）及び前記熱可塑性樹脂（B）を混合する混合工程を含む請求項1～13のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
- [請求項17] 前記二軸押出機が、2個以上のニーディングディスクエレメントを含む複数個のスクリュウエレメントがシャフトに装着されたスクリュウと、前記スクリュウを2本内蔵したバレルとを備え、
前記ニーディングディスクエレメントの全長を前記スクリュウの全長で割った値であるニーディングエリア率が0.01以上である請求項16記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
- [請求項18] 樹脂（A）及び熱可塑性樹脂（B）を含む熱可塑性樹脂組成物を、5～15℃/分の昇温速度で180～200℃まで昇温させた後、3～10分間静置して熔融させる熔融工程と、
熔融後の前記熱可塑性樹脂組成物を偏光顕微鏡で観察することで、前記樹脂（A）の分散粒子径を評価する観察工程とを含む熱可塑性樹脂組成物の評価方法。