

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5543801号
(P5543801)

(45) 発行日 平成26年7月9日 (2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日 (2014.5.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 23/10 (2006.01)

C O 8 L 23/10

C O 8 L 53/00 (2006.01)

C O 8 L 53/00

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 K 3/00

C O 8 K 5/00 (2006.01)

C O 8 K 5/00

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2010-35323 (P2010-35323)
 (22) 出願日 平成22年2月19日 (2010.2.19)
 (65) 公開番号 特開2011-168726 (P2011-168726A)
 (43) 公開日 平成23年9月1日 (2011.9.1)
 審査請求日 平成25年1月22日 (2013.1.22)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 秋山 義邦
 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属類と接する樹脂成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリプロピレン樹脂 100 質量部、

(b) ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1, 2 - ビニル結合量若しくは3, 4 - ビニル結合量が50 ~ 90 %である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBと、を含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 0.5 ~ 30 質量部、

を含む樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形品であって、

マンガン、コバルト、銅からなる群より選択されるいずれか1種以上の金属、前記金属を含む化合物及び/又は前記金属を含むイオン化合物である遷移金属類と直接接する、及び/又は、

クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選択されるいずれか1種以上の遷移金属イオンを含んだ水溶液と接する、自動車機構部品、自動車外装品及び自動車内装品のいずれかである樹脂成形品。

【請求項 2】

前記(a)成分が、結晶性プロピレンホモポリマー及び/又は結晶性プロピレン - エチレンブロックコポリマーであり、そのメルトフローレート (MFR: ASTM D1238 に準拠し 230、2.16 Kg の荷重で測定) が 0.1 ~ 150 g / 10 分である、請求項 1 記載の樹脂成形品。

【請求項 3】

10

20

前記 (b) 成分中に結合したビニル芳香族化合物量が 10 ~ 60 質量%である、請求項 1 又は 2 記載の樹脂成形品。

【請求項 4】

前記 (b) 成分が、スチレンを主体とする少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、ブタジエンの 1, 2 - ビニル結合量が 70 ~ 90 % であるブタジエンを主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B と、を含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の樹脂成形品。

【請求項 5】

前記樹脂組成物が、離型剤、加工助剤、難燃剤、ドリップ防止剤、造核剤、UV 遮断剤、染料、顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、発泡剤からなる群から選択されるいずれか 1 種以上の添加剤を、前記 (a) 成分 + 前記 (b) 成分の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 100 質量部さらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の樹脂成形品。

10

【請求項 6】

前記樹脂組成物が、無機塩、ガラス繊維 (ガラス長繊維、チョップドストランドガラス繊維)、セルロース、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボン長繊維、チョップドストランドカーボン繊維、ウイスカ、マイカ、クレイ、タルク、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム及びその繊維、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、熱伝導性物質 (グラファイト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、酸化ベリリウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、硝酸アルミニウム、硫酸バリウム)、導電性金属繊維、導電性金属フレーク、導電性を示すカーボンブラック、導電性を示すカーボンファイバー、カーボンナノチューブからなる群からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、前記 (a) 成分 + 前記 (b) 成分の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 300 質量部さらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の樹脂成形品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属、遷移金属化合物及び / 又は遷移金属イオン化合物と接するポリプロピレン樹脂成形品に関する。

【背景技術】

30

【0002】

ポリプロピレン樹脂は、軽量でかつ成形加工性、耐水性、耐油性、耐酸性、耐アルカリ性等に優れた特性を有している。しかしながら、銅 (銅イオン発生化合物も含む)、その他の遷移金属 (遷移金属イオン発生化合物も含む) と長時間接触することにより、これらの金属 (金属イオン) が触媒作用を示してポリプロピレン樹脂が劣化し、外見的にはクラックの発生や、樹脂の機械的強度の低下をもたらすことが知られている。このため、これらの金属類 (金属イオン類) と接触する成形品用途においては、一般に銅害防止剤や金属不活性化剤等の添加剤を配合する方法が用いられている。しかしながら、これらの添加剤は高価であったり、成形加工時に成形品の表面にブリードアウトしたり、高温下での長期金属劣化に伴い成形品の色調が著しく変化する等の多くの問題点を抱えている。

40

例えば、特許文献 1 には、非晶性オレフィン系重合体に銅害防止剤を配合した樹脂組成物が開示されている。

特許文献 2 には、銅等の金属が取り付けられたポリプロピレン樹脂成形品を得るにあたり銅害防止剤を配合したポリプロピレン樹脂を用いることが開示されている。

特許文献 3 及び 4 には、ポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂を含む樹脂組成物が、耐金属劣化性 (クラック発生や機械的強度低下の改良) に優れることが開示されている。

特許文献 5 には、メタロセン系触媒を用いて得られるプロピレン系ポリマーに金属不活性化剤を配合した、耐金属劣化性を改良した樹脂組成物が開示されている。

特許文献 6 には、プロピレン系樹脂とタルク、フェノール系酸化防止剤及び顔料からな

50

り、金属との接触熱劣化に対して優れた安定性を示す樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2005-325153号公報

【特許文献2】特開2001-279782号公報

【特許文献3】特開平10-110069号公報

【特許文献4】特開平8-73677号公報

【特許文献5】特開平9-255825号公報

【特許文献6】特開平8-188683号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献において開示されている、銅害防止剤又は金属不活性化剤やフェノール系酸化防止剤等の添加剤をポリプロピレン樹脂に配合することにより耐金属劣化性を改良した樹脂組成物は、依然として加工時における添加剤の揮散性や成形品表面へのブリードアウト問題や、高温下での遷移金属に起因した金属劣化に伴い成形品が変色するという副次的な問題を有している。

また、上記特許文献において開示されている、ポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂を配合することにより、耐金属劣化性を改良した樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル系樹脂の添加により実質的に遷移金属に起因した耐金属劣化性が改善されるものの、成形品が変色することがあり、用途によっては外観を阻害することがあるという問題を有している。

20

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、ポリプロピレン樹脂へ銅害防止剤や金属不活性化剤等の安定剤を添加した際のブリードアウトの欠点や、ポリプロピレン樹脂へポリフェニレンエーテル系樹脂を添加した際の金属劣化進行に伴う変色を低減した、遷移金属、遷移金属化合物及び/又は遷移金属イオン化合物による耐金属劣化性及び耐変色性に優れたポリプロピレン樹脂成形品を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本発明者らは、ポリプロピレン樹脂成形品の遷移金属（中でも第一遷移金属元素）に起因した劣化現象に特に注目し、その劣化の際に成形品表面に目視で確認できる大きなクラック現象を起こす事に着眼点をおいた。そして、このドラスチックな変形（クラック）は、ポリプロピレン樹脂の非晶相における何等かのストレスに起因する破壊であると考え、非晶相のストレス緩和化の観点から、ポリプロピレン樹脂成形品の耐金属劣化性（クラック発生や機械的強度低下の改良）を向上させることを追求した。その結果、ポリプロピレン樹脂に、ポリプロピレンの非晶部分でミッシブルな分子鎖を有する水添ブロック共重合体を配合した樹脂組成物の成形品が、遷移金属類に起因した長時間に渡る高温下での劣化に対して優れた耐金属劣化性及び劣化後の耐変色性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

40

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

(a) ポリプロピレン樹脂100質量部、

(b) ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1,2-ビニル結合量若しくは3,4-ビニル結合量が50~90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBと、を含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体0.5~30質量部、

を含む樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形品であって、

50

マンガン、コバルト、銅からなる群より選択されるいずれか１種以上の金属、前記金属を含む化合物及び／又は前記金属を含むイオン化合物である遷移金属類と直接接する、及び／又は、

クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選択されるいずれか１種以上の遷移金属イオンを含んだ水溶液と接する、自動車機構部品、自動車外装品及び自動車内装品のいずれかである樹脂成形品。

[2]

前記 (a) 成分が、結晶性プロピレンホモポリマー及び／又は結晶性プロピレン - エチレンブロックコポリマーであり、そのメルトフローレート (MFR : ASTM D 1238 に準拠し 230 、 2.16 Kg の荷重で測定) が 0.1 ~ 150 g / 10 分である、

[1] 記載の樹脂成形品。

[3]

前記 (b) 成分中に結合したビニル芳香族化合物量が 10 ~ 60 質量 % である、 [1] 又は [2] 記載の樹脂成形品。

[4]

前記 (b) 成分が、スチレンを主体とする少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、ブタジエンの 1, 2 - ビニル結合量が 70 ~ 90 % であるブタジエンを主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B と、を含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体である、 [1] ~ [3] のいずれか記載の樹脂成形品。

[5]

前記樹脂組成物が、離型剤、加工助剤、難燃剤、ドリップ防止剤、造核剤、UV 遮断剤、染料、顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、発泡剤からなる群から選択されるいずれか１種以上の添加剤を、前記 (a) 成分 + 前記 (b) 成分の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 100 質量部さらに含む、 [1] ~ [4] のいずれか記載の樹脂成形品。

[6]

前記樹脂組成物が、無機塩、ガラス繊維 (ガラス長繊維、チョップドストランドガラス繊維)、セルロース、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボン長繊維、チョップドストランドカーボン繊維、ウスカ、マイカ、クレイ、タルク、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム及びその繊維、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、熱伝導性物質 (グラファイト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、酸化ベリリウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、硝酸アルミニウム、硫酸バリウム)、導電性金属繊維、導電性金属フレーク、導電性を示すカーボンブラック、導電性を示すカーボンファイバー、カーボンナノチューブからなる群からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を、前記 (a) 成分 + 前記 (b) 成分の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 300 質量部さらに含む、 [1] ~ [5] のいずれか記載の樹脂成形品。

【発明の効果】

【 0008 】

本発明により、ポリプロピレン樹脂の欠点である高温下での耐金属劣化性 (クラック発生や機械的強度低下の改良) 及び金属劣化に伴う耐変色性に優れた樹脂成形品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0009 】

以下、本発明を実施するための形態 (以下、「本実施形態」という。) について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0010 】

本実施形態の樹脂成形品は、

(a) ポリプロピレン樹脂 100 質量部、

(b) ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジ

10

20

30

40

50

エンの 1, 2 - ビニル結合量若しくは 3, 4 - ビニル結合量が 50 ~ 90 % である共役ジエンを主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B と、を含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体 0.5 ~ 30 質量部、を含む樹脂組成物を成形して得られる、遷移金属類と直接及び / 又は間接的に接する樹脂成形品である。

【0011】

〔(a) 成分〕

本実施形態の樹脂組成物のマトリックスを形成する (a) 成分のポリプロピレン樹脂としては、特に限定されず、例えば、結晶性プロピレンホモポリマー；重合の第一工程で得られる結晶性プロピレンホモポリマー部分と、重合の第二工程以降でプロピレン、エチレン及び / 又は少なくとも 1 つの他の α - オレフィン（例えば、ブテン - 1、ヘキセン - 1 等）を共重合して得られるプロピレン - エチレンランダム共重合体部分を有する結晶性プロピレン - エチレンブロックコポリマーが挙げられる。(a) 成分としては、上記結晶性プロピレンホモポリマーと結晶性プロピレン - エチレンブロックコポリマーの混合物であってもかまわない。これらのポリプロピレン樹脂は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

10

【0012】

かかるポリプロピレン樹脂の製造方法は特に限定されないが、例えば、三塩化チタン触媒又は塩化マグネシウム等の担体に担持したハロゲン化チタン触媒等とアルキルアルミニウム化合物の存在下に、重合温度 0 ~ 100、重合圧力 3 ~ 100 気圧の範囲で重合することにより得られる。この際、重合体の分子量を調整するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。重合方法としては、特に限定されず、バッチ式、連続式いずれの方法でもよい。

20

【0013】

また、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の溶媒下での溶液重合；スラリー重合；無溶媒下モノマー中での塊状重合；ガス状モノマー中での気相重合方法等も適用できる。

【0014】

さらに、得られるポリプロピレン樹脂のアイソタクティシティ及び重合活性を高めるため、上記重合触媒の他に第三成分として電子供与性化合物を内部ドナー成分又は外部ドナー成分として用いることができる。この電子供与性化合物としては特に限定されず、公知のものが使用できる。例えば、 ϵ - カプロラクトン、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチル等のエステル化合物；亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチル等の亜リン酸エステル、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等のリン酸誘導体；アルコキシエステル化合物、芳香族モノカルボン酸エステル及び / 又は芳香族アルキルアルコキシシラン、脂肪族炭化水素アルコキシシラン、各種エーテル化合物、各種アルコール類及び / 又は各種フェノール類等が挙げられる。

30

【0015】

ポリプロピレン樹脂の結晶性プロピレンホモポリマー部分の結晶融点は、好ましくは 155 以上、より好ましくは 163 以上、さらに好ましくは 165 以上である。結晶融点が 155 未満であると、得られる樹脂成形品の剛性、耐熱性（荷重撓み温度：DTUL）が低くなる傾向にある。

40

【0016】

結晶性プロピレンホモポリマー部分の結晶融点は、示差走査熱量計（DSC：例えばパーキンエルマー社製 DSC - 2 型）にて昇温速度 20 / 分及び降温速度 20 / 分で測定した融点の値である。詳しくは、まず、試料約 5 mg を 20 で 2 分間保った後、20 / 分で 230 まで昇温させ 230 で 2 分間保った後、降温速度 20 / 分で 20

まで降温しさらに 20 で 2 分間保った後、昇温速度 20 / 分で昇温したときに現れる吸熱ピークのトップピークの温度を結晶融点として求めることができる。なお、この示差走査熱量計（DSC）による結晶融点測定時に、溶融ポリプロピレンの結晶化温度（固

50

化温度)ピークを知ることができ、この時、100 ~ 130 の範囲にポリプロピレンの結晶化温度を確認することができる。

【0017】

ポリプロピレン樹脂のメルトフローレート(MFR:ASTM D1238に準拠し230、2.16Kgの荷重で測定)は、好ましくは0.1~150g/10分であり、より好ましくは0.4~100g/10分、さらに好ましくは0.5~80g/10分である。ポリプロピレン樹脂のメルトフローレートが0.1g/10分以上であると、機械的強度と耐熱性のバランスに優れた樹脂組成物となる傾向にあり、150g/10分以下であると、成形性と耐熱性のバランスに優れた樹脂組成物となる傾向にある。また、得られる樹脂組成物の加工性を特に重視する場合には、メルトフローレートが10g/10分以上のポリプロピレン樹脂を選択することが好ましい。

10

【0018】

ポリプロピレン樹脂としては、結晶性プロピレンホモポリマー部分の結晶融点が155以上、密度が0.905g/cm³以上、結晶化温度が100 ~ 130、メルトフローレートが0.1~150g/10分であるポリプロピレン樹脂が特に好ましい。

【0019】

さらに、ポリプロピレン樹脂として、上記のポリプロピレン樹脂のほかに、ポリプロピレン樹脂と、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体とを、ラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、熔融状態或いは溶液状態で30~350の温度下で反応させることによって得られる変性ポリプロピレン樹脂を用いてもよい。変性ポリプロピレン樹脂としては、例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体が0.01~10質量%グラフト化又は付加したポリプロピレン樹脂が挙げられる。ポリプロピレン樹脂と変性ポリプロピレン樹脂の混合割合は特に限定されず、任意に決定できる。

20

【0020】

[(b)成分]

本実施形態における樹脂成形品の耐金属劣化性及び金属劣化時の耐変色性を改良する(b)成分の水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1,2-ビニル結合量若しくは3,4-ビニル結合量が50~90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBと、を含むブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体である。

30

【0021】

水添ブロック共重合体の構造は、特に限定されず、例えば、A-B-A型、A-B-A-B型、(A-B-)n-X型(ここでnは1以上の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ等の多官能カップリング剤の反応残基又は多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す)、A-B-A-B-A型等のブロック単位が結合した構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物が挙げられる。上記の中でも、A-B-A-B型の構造を有する水添ブロック共重合体が流動性に優れる傾向にあるため好ましい。

【0022】

水添ブロック共重合体中に結合したビニル芳香族化合物量は、好ましくは10~60質量%、より好ましくは10~50質量%、さらに好ましくは10~45質量%である。水添ブロック共重合体中に結合したビニル芳香族化合物量が10質量%以上であると、機械的強度が向上する傾向にあり、60質量%以下であると、耐熱性と機械的強度のバランスに優れる傾向にある。

40

【0023】

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAとは、ビニル芳香族化合物のホモ重合体ブロックであるか、ビニル芳香族化合物を50質量%を超えて、好ましくは70質量%以上含有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。

【0024】

50

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とは、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロックであるか、共役ジエン化合物を 50 質量%を超えて、好ましくは 70 質量%以上含有する共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックである。

【0025】

ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられ、中でも、スチレンが好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0026】

共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられ、中でも、ブタジエンが好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

【0027】

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の個々の構造は、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中のビニル芳香族化合物又は共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの）、一部がビニル芳香族化合物 100 質量%のブロック構造又は一部が共役ジエン化合物 100 質量%のブロック構造の任意の組み合わせで構成されていてもよい。また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A 及び共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B がそれぞれ 2 個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

20

【0028】

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B は、その水添する前の共役ジエン化合物の 1,2-ビニル結合量若しくは 3,4-ビニル結合量が 50~90%、より好ましくは 70~90%である。

【0029】

水添する前の共役ジエン化合物の 1,2-ビニル結合量若しくは 3,4-ビニル結合量は、樹脂成形品の耐金属劣化性及び金属劣化時の耐変色性を改良する上で特に重要な因子となる。共役ジエン化合物の 1,2-ビニル結合量若しくは 3,4-ビニル結合量が 50%未満であると、得られる樹脂成形品の耐金属劣化性及び金属劣化時の耐変色性の改良効果が不十分となる。一方、共役ジエン化合物の 1,2-ビニル結合量若しくは 3,4-ビニル結合量が 90%を超えると、工業的な生産が困難となり、さらに低温衝撃強度が悪化する傾向にある。

30

【0030】

共役ジエン化合物の 1,2-ビニル結合量若しくは 3,4-ビニル結合量を上記範囲に調整する手段としては、通常、エーテル類、第 3 級アミン類、アルカリ金属アルコキシド等の極性化合物を結合量調整剤として使用する方法が挙げられる。そのような極性化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、エチレングリコール・ジメチルエーテル、エチレングリコール・ジ n-ブチルエーテル、エチレングリコール・n-ブチル-tert-ブチルエーテル、エチレングリコール・ジ-tert-ブチルエーテル、ジエチレングリコール・ジメチルエーテル、トリエチレングリコール・ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシメチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシベンゼン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、カリウム-tert-アミルオキシド、カリウム-tert-ブチルオキシド等が挙げられ、これらの化合物は単独または 2 種以上の混合物として使用できる。

40

【0031】

水添する前の共役ジエン化合物の 1,2-ビニル結合量若しくは 3,4-ビニル結合量は、NMR による核磁気共鳴分光法により測定することができる。

【0032】

重合体ブロック A 及び重合体ブロック B を含むブロック共重合体中の共役ジエン化合物に由来する脂肪族系二重結合に対して水素添加反応を行うことにより、水添ブロック共重

50

合体が得られ、これを (b) 成分として用いることができる。ブロック共重合体中の脂肪族系二重結合に対する水素添加率は、好ましくは 80% 以上であり、より好ましくは 95% 以上である。この水素添加率は NMR による核磁気共鳴分光法により測定することができる。

【0033】

水素添加において用いる水添触媒としては、特に限定されるものではなく、従来公知の触媒、例えば、(1) Ni、Pt、Pd、Ru 等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr 等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr 等の有機金属化合物等の、いわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒等を適用できる。

10

具体的には、特公昭 42-8704 号公報、特公昭 43-6636 号公報、特公昭 63-4841 号公報、特公平 1-37970 号公報、特公平 1-53851 号公報、特公平 2-9041 号公報に開示されている水添触媒を適用できる。

【0034】

水添触媒の好ましい例としては、チタノセン化合物と還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

チタノセン化合物としては、例えば、特開平 8-109219 号公報に記載された化合物が使用でき、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の (置換) シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格若しくはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも 1 つ以上もつ化合物が挙げられる。

20

また、還元性有機金属化合物としては、例えば、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物等が挙げられる。

【0035】

ブロック共重合体に対して水添反応を実施する際の温度条件は、0~200 の範囲とすることが好ましく、30~150 の範囲とすることがより好ましい。

水添反応に使用される水素の圧力は、0.1~15 MPa が好ましく、0.2~10 MPa がより好ましく、0.3~5 MPa が更に好ましい。

30

また、水添反応時間は、3分~10時間が好ましく、10分~5時間がより好ましい。

水添反応は、バッチプロセス、連続プロセスによって行うことができ、これらを単独で行ってもよく、組み合わせてもよい。

【0036】

(b) 水添ブロック共重合体としては、スチレンを主体とする少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、ブタジエンの 1,2-ビニル結合量が 70~90% であるブタジエンを主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B と、を含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であることが特に好ましい。共役ジエン化合物としてブタジエンを用いたブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体は、共役ジエン化合物としてイソプレンを用いたブロック共重合体の水素添加物よりも機械的強度および低温特性に優れ、更には加工時の加熱による分子鎖の切断も少なくなる傾向にある。

40

【0037】

(b) 水添ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) は、好ましくは 5000~1000000、より好ましくは 10000~500000、さらに好ましくは 20000~300000 である。水添ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) が 5000 以上であると、固体ポリマーとしての加工性が容易となる傾向にあり、1000000 以下であると、機械的強度が向上する傾向にある。数平均分子量 (M_n) の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定することができる。具体的には、例えば、昭和電工 (株) 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー System 21 (カラム: 昭和電工 (株) 製 K-G を 1 本、K-800RL を 1 本さらに K-800R を 1 本の順番で直列

50

につなぐ、カラム温度：40、溶媒：クロロホルム、溶媒流量：10 mL/min、サンプル濃度：水添ブロック共重合体の1 g/リットル・クロロホルム溶液)で標準ポリスチレン(標準ポリスチレンの分子量は、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550)を用いて検量線を作成し測定する。標準ポリスチレン及び水添ブロック共重合体は共に、検出部のUV(紫外線)の波長を254 nmに設定して測定することができる。

【0038】

(b)水添ブロック共重合体の製造方法としては、特に限定されず、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、特開2004-269665号広報、英国特許第1130770号、米国特許第3281383号、米国特許第3639517号に記載された方法や、英国特許第1020720号、米国特許第3333024号及び米国第4501857号に記載された方法が挙げられる。

10

【0039】

また、(b)成分の水添ブロック共重合体としては、上記の水添ブロック共重合体のほかに、水添ブロック共重合体と、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体(エステル化合物や酸無水物化合物、例えば、無水マレイン酸)とをラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、溶融状態、溶液状態或いはスラリー状態で、80~350の温度下で反応させることによって得られる変性水添ブロック共重合体を用いてもよい。変性水添ブロック共重合体としては、例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体が0.01~10質量%グラフト化又は付加した水添ブロック共重合体が挙げられる。水添ブロック共重合体と変性水添ブロック共重合体の混合割合は特に限定されず、任意に決定できる。

20

【0040】

(b)水添ブロック共重合体の配合量は、(a)ポリプロピレン樹脂100質量部に対して0.5~30質量部、好ましくは1.0~20質量部、より好ましくは1.0~10質量部である。(b)成分の配合量が0.5質量部未満であると、耐金属劣化性及び金属劣化に伴う耐変色性の改良効果が不十分となり、30質量部を超えると耐金属劣化性及び金属劣化に伴う耐変色性の改良効果を有するものの、剛性、耐熱性、耐薬品性等が低下する傾向にあるため好ましくない。(b)成分の配合量は、0.5~30質量部の範囲内であれば、得られる樹脂成形品の剛性、耐熱性、靱性等を考慮して任意に選択可能である。

30

【0041】

上記各成分で構成される樹脂組成物は、離型剤、加工助剤、難燃剤、ドリップ防止剤、造核剤、UV遮断剤、染料、顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、発泡剤からなる群から選択されるいずれか1種以上の添加剤をさらに含んでもよい。これらの添加剤としては、特に限定されず、当技術分野で公知の物を使用できる。

【0042】

上記添加剤の配合量の下限値としては、(a)成分+(b)成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上であり、より好ましくは0.2質量部以上、さらに好ましくは0.3質量部以上である。配合量の上限値は、剛性、耐熱性の観点から(a)成分+(b)成分の合計100質量部に対して、100質量部以下であり、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、特に好ましくは3質量部以下である。ただし、難燃剤の場合は、配合量の上限値は、(a)成分+(b)成分の合計100質量部に対して100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下である。

40

【0043】

難燃剤としては、例えば、有機リン酸エステル系化合物、ホスフィン酸金属塩、水酸化マグネシウム、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、メラミン系難燃剤、トリアジン系難燃剤、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコン系難燃剤、フッ素系ポリマーよりなる群から選

50

ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0044】

上記各成分で構成される樹脂組成物は、無機塩、ガラス繊維（ガラス長繊維、チョップドストランドガラス繊維）、セルロース、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボン長繊維、チョップドストランドカーボン繊維、ウスカ、マイカ、クレイ、タルク、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム及びその繊維、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、熱伝導性物質（グラファイト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、酸化ベリリウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、硝酸アルミニウム、硫酸バリウム）、導電性金属繊維、導電性金属フレーク、導電性を示すカーボンブラック、導電性を示すカーボンファイバー、カーボンナノチューブからなる群（以下、「フィラー成分」とも総称する。）から選択される少なくとも1種以上をさらに含んでいてもよい。

10

【0045】

上記フィラー成分は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、脂肪族カルボン酸、脂肪族金属塩等の表面処理剤で処理した物や、インターカレーション法によりアンモニウム塩等による有機化処理した物や、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂をバインダーとして処理した物でも構わない。フィラー成分の配合量は、（a）成分＋（b）成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～300質量部、より好ましくは、1～250質量部、さらに好ましくは5～200質量部である。フィラー成分の配合量が、（a）成分＋（b）成分の合計100質量部に対して、0.1質量部以上であると、機械的強度が改良される他に、得られる樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形品の寸法精度が改良される傾向にある。一方、フィラー成分の配合量が、（a）成分＋（b）成分の合計100質量部に対して、300質量部以下であると、得られる樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形品のヒケが少なく、温度変化（-30～120）による線膨張係数が小さくなり優れた寸法精度及び異方性を保持した樹脂成形品となる傾向にある。

20

【0046】

以下、本実施形態の樹脂組成物の製造方法について説明する。

樹脂組成物は、溶液ブレンド法、溶融ブレンド法のいずれの方法でも製造可能であるが、工業的に有効な方法として、押出機を用いて溶融ブレンドする方法が特に好ましい。

【0047】

上記各成分を溶融ブレンドするための押出機としては、単軸押出機又はニーディングブロックをスクリュウの任意の位置に組み込むことが可能な二軸以上の多軸押出機が挙げられ、用いるスクリュウの全ニーディングブロック部分を実質的に $(L/D) \geq 1.5$ 、より好ましくは $(L/D) \geq 5$ （ここでLは、ニーディングブロックの合計長さ、Dはニーディングブロックの最大外径をあらわす）に組み込み、かつ、 $(\pi \cdot D \cdot N / h) \geq 50$ （ここで、 $\pi = 3.14$ 、D = メタリングゾーンに相当するスクリュウ外径、N = スクリュー回転数（回転/秒）、h = メタリングゾーンの溝深さ）を満たすことが好ましい。

30

【0048】

これらの押出機は、原料の流れ方向に対し上流側に第一原料供給口、これより下流に第二原料供給口を少なくとも有し、必要に応じ、第二原料供給口より下流にさらに1つ以上の原料供給口を設けてもよく、さらに必要に応じ、これら原料供給口の間に真空ベント口を設けて脱気したり、さらに第二原料供給口と押出機出口との間に1つ以上の真空ベント口を設けて脱気してもよい。

40

【0049】

具体的な原料供給方法としては、第一原料供給口より（a）成分のポリプロピレン樹脂全量と（b）成分の水添ブロック共重合体全量を併せて供給する押出方法や、第一原料供給口より（a）成分のポリプロピレン樹脂の一部と（b）成分の水添ブロック共重合体全量を併せて供給し、第二原料供給口より第一原料供給口へ分配した残部の（a）成分のポリプロピレン樹脂を供給する押出方法や、（a）成分のポリプロピレン樹脂の一部と（b）成分の水添ブロック共重合体の一部を併せて供給し、第二原料供給口より、第一原料供

50

給口へ分配した残部の (a) 成分のポリプロピレン樹脂及び (b) 成分の水添ブロック共重合体の残部を併せて供給する押出方法をとることができる。これらの押出方法においては、通常、押出機バレル設定温度 170 ~ 300 、好ましくは 200 ~ 260 、スクリュウ回転数 100 ~ 1200 rpm、好ましくは 200 ~ 800 rpm の条件で熔融混練することにより樹脂組成物を製造することができる。

【0050】

離型剤、加工助剤、難燃剤、ドリップ防止剤、造核剤、UV遮断剤、染料、顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、発泡剤等の添加剤の供給は、第一原料供給口、第二原料供給口のいずれの供給口でもよく、他の成分と一緒に供給してもよい。液状の添加物の場合は、押出機に設けた圧入ゾーンへ液添加治具を用いて、プランジャーポンプ、ギアポンプで圧入供給する押出方法で熔融混練することができる。

10

【0051】

上記フィラー成分の供給方法としては、(a) 成分と (b) 成分が熔融混練された状態で、押出機の第二原料供給口以降からフィラー成分を供給して熔融混練する方法が好ましい。フィラー成分が細かい粉体の場合等に起こりうる、押出機へ供給するサイドフィード押出機での搬送能力が低下する場合は、フィラー成分を第二原料供給口以降より、(a) 成分のポリプロピレン樹脂及び / 又は (b) 成分の水添ブロック共重合体と一緒に供給する押出方法や、第一原料供給口からフィラー成分と (a) 成分のポリプロピレン全量又は一部と一緒に供給して熔融混練する押出方法により、フィラー成分を含む樹脂組成物を製造することが可能である。

20

【0052】

このようにして得られた樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形、多層押出成形、異形押出成形、中空成形により各種部品の樹脂成形品として成形できる。

【0053】

本実施形態の樹脂成形品は、遷移金属類と直接及び又は間接的に接する成形部品として利用できる。ここで、用語「遷移金属類」とは、遷移金属、遷移金属化合物及び / 又は遷移金属イオン化合物を意味する。

ここで、遷移金属化合物とは、例えば、マンガン、チタン、鉄、コバルト、クロム、銅、バナジウム、ニッケル、ケイ素、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、イットルビウム、エルビウム、ネオジウム、モリブデン、ルテニウム等の遷移金属の有機金属化合物、これら遷移金属と他の金属類を含んだ複合有機金属化合物、金属酸化物、これら遷移金属と他の金属類を含んだ複合金属酸化物、水酸化物や炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物、硫酸塩等の遷移金属塩類などのことを言う。

30

また、遷移金属イオン化合物とは、上記した遷移金属化合物を水溶液または強酸水溶液とした場合に金属イオン化が可能な物質や、これらの水溶液のことを言う。

【0054】

遷移金属類としては、特に限定されないが、耐金属劣化性及び耐変色性の改良効果がより顕著となる観点から、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅からなる群から選択されるいずれか 1 種以上の金属、前記金属を含んだ化合物及び / 又は前記金属を含んだイオン化合物であることが好ましい。

40

【0055】

遷移金属類と直接的に接する樹脂成形品としては、例えば、金属導体の銅を樹脂成形品で被覆した電線・ケーブル等が挙げられる。また、遷移金属類と間接的に接する樹脂成形品としては、例えば、溶媒の水を介して金属イオンが接する、金属イオン (例えば、ニッケルイオン) を含んだ水溶液が封入された樹脂製二次電池電槽等が挙げられる。

【0056】

具体的な樹脂成形品としては、例えば、二次電池電槽、シート・フィルム、延伸シート・フィルム、リチウムイオン二次電池用ガスケットシール材、ニッケル水素イオン二次電池用ガスケットシール材、液体フィルター用ポリプロピレンメルトブロー不織布、自動車

50

機構部品、自動車外装品、自動車内装品等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

自動車機構部品としては、例えば、アンダーフード部品、エアコンハウジング、ヒーターハウジング、ダクト類、燃料タンクプロテクター、コネクターハウジング、フューエルフィルターハウジング、フューエルフィルターキャップ、クーリングファン、ファンシュラウド、タイミングベルトカバー、オイルタンク、オイルタンクキャップ、ラジエータータンク、アンダーカバー等が挙げられる。自動車外装品としては、例えば、バンパー及びバンパービーム、低バンパースチッフナー (Low Bumper Stiffener)、サイドスポイラー、フロントグリル、リアガーニッシュ、ドアアウターハンドル、ピラーカバー類、ドアミラーボディ、マットガード、スブラッシュボード、カウルパネル、ホイールキャップ、各種クリップ、各種ファスナー、ランプハウジング等が挙げられる。自動車内装品としては、インストルメントパネル、ドアトリムパネル、コンソールボックス、ピラートリム類、デフグリル、メーター関係部品 (バイザー・ケース類)、カバー類、ルームミラーボディー、シートバッグ、ヘッドレストガイド、シートヒンジカバー、シートベルト関係、トランクルームカバー・ボックス、ステアリングホイール、ホーンカバー、シフトレバー、シフトレバーノブ、ペダル類等が挙げられる。

10

【 0 0 5 8 】

さらに樹脂成形品は、金属導体又は光ファイバーに被覆して得られる電線・ケーブル、給電用成形基板、光源反射用光反射板、固体メタノール電池用燃料ケース、金属パイプ用断熱材、車両用断熱材、燃料電池配水管、金属メッキ処理して得られる加飾成形品、水冷用タンク、ボイラー外装ケース、インクジェットプリンターのインク周辺部品・部材。シャーシ、水配管、継ぎ手等の成形部品として利用できる。

20

【実施例】

【 0 0 5 9 】

以下、実施例及び比較例によって本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はこれらによって何ら限定されるものではない。

【 0 0 6 0 】

実施例及び比較例で用いた各成分は以下のとおりである。

(a) 成分のポリプロピレン樹脂

- a - 1 : ホモポリプロピレン 結晶融点 = 1 6 7 、 M F R = 0 . 4
- a - 2 : ホモポリプロピレン 結晶融点 = 1 6 3 、 M F R = 6 . 0
- a - 3 : ホモポリプロピレン 結晶融点 = 1 6 5 、 M F R = 1 6 . 0
- a - 4 : ホモポリプロピレン 結晶融点 = 1 6 6 、 M F R = 7 0

30

ここで、ポリプロピレン樹脂の結晶融点は、示差走査熱量計 (D S C : パーキンエルマー社製 D S C - 2 型) にて昇温速度 2 0 / 分及び降温速度 2 0 / 分で測定した融点の値である。詳しくは、まず、試料約 5 m g を 2 0 で 2 分間保った後、 2 0 / 分で 2 3 0 まで昇温させ 2 3 0 で 2 分間保った後、降温速度 2 0 / 分で 2 0 まで降温しさらに 2 0 で 2 分間保った後、昇温速度 2 0 / 分で昇温したときに現れる吸熱ピークのトップピークの温度を結晶融点として求めた。

また、ポリプロピレン樹脂の M F R (メルトフローレート) は A S T M D 1 2 3 8 に準拠し、 2 3 0 、 2 . 1 6 K g の荷重で測定した。

40

【 0 0 6 1 】

(b) 成分の水添ブロック共重合体

b - 1 : ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレンの構造 (A - B - A) を有し、結合スチレン量 4 4 %、ポリマー全体の数平均分子量 9 3 , 0 0 0、分子量分布 1 . 0 4、水素添加前のポリブタジエン部の 1 , 2 - ビニル結合量が 7 7 %、ポリブタジエン部の水素添加率が 9 9 . 9 % である水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを (b - 1) とした。

具体的には、以下の手順で合成した。

窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶剤中で、 n - ブチルリチ

50

ウムを重合開始剤、ブタジエンの 1, 2 - ビニル結合量調整剤としてテトラヒドロフランを添加し、使用する全スチレンの半分をリアクターに供給してポリスチレンブロックを重合した。その後、全ブタジエンをリアクターに供給し、ポリスチレンブロック鎖のリビングアニオン基を基点にブタジエンを重合し、ポリスチレン - ポリブタジエンのブロック構造を持つ重合体を合成した。さらに、残りの半分のスチレンをリアクターに供給し、末端がポリブタジエン鎖のリビングアニオン基を基点にさらにスチレンを重合し、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレンの構造を示すブロック共重合体を重合した。重合終了後、米国特許第 4 5 0 1 8 5 7 号に記載された方法にて水素添加反応をポリブタジエン部分のエチレン性不飽和結合量が 1 % 未満になるまで定量的に継続して実施し、水添ブロック共重合体を得た。この水添反応後のポリマー溶液に熱劣化安定剤として 2, 6 - ジ - t

10

【 0 0 6 2 】

b - 2 : ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレンの構造 (A - B - A) を有し、結合スチレン量 3 1 質量 %、ポリマー全体の数平均分子量 6 4 , 0 0 0、分子量分布 1 . 0 7、水素添加前のポリブタジエン部の 1, 2 - ビニル結合量が 8 3 %、ポリブタジエン部の水素添加率が 9 9 . 9 % の水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを (b - 2) とした。

結合スチレン量、ポリマー全体の数平均分子量、及びポリブタジエン部の 1, 2 - ビニル結合量を上記としたこと以外は、(b - 1) と同様の方法により、(b - 2) を合成した。

20

【 0 0 6 3 】

b - 3 : ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエンの構造 (A - B - A - B) を有し、結合スチレン量 2 5 %、ポリマー全体の数平均分子量 3 8 , 0 0 0、分子量分布 1 . 0 6、水素添加前のポリブタジエン部の 1, 2 - ビニル結合量が 7 9 %、ポリブタジエン部の水素添加率が 9 9 . 9 % の水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを (b - 3) とした。

結合スチレン量、ポリマー全体の数平均分子量、及びポリブタジエン部の 1, 2 - ビニル結合量を上記とし、2つのポリスチレン鎖に挟まれたポリブタジエン / ポリマー末端のポリブタジエン = 3 / 1 (重量比) となるようにブタジエンを 2 分割して供給したこと以外は、(b - 1) と同様の方法により、(b - 3) を合成した。

30

【 0 0 6 4 】

b - 4 : ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレンの構造 (A - B - A) を有し、結合スチレン量 4 3 %、ポリマー全体の数平均分子量 9 4 , 0 0 0、分子量分布 1 . 0 3、水素添加前のポリブタジエン部の 1, 2 - ビニル結合量が 3 8 %、ポリブタジエン部の水素添加率が 9 9 . 9 % の水添ブロック共重合体を合成し、このポリマーを (b - 4) とした。

結合スチレン量、ポリマー全体の数平均分子量、及びポリブタジエン部の 1, 2 - ビニル結合量を上記としたこと以外は、(b - 1) と同様の方法により、(b - 4) を合成した。

40

【 0 0 6 5 】

(c) 成分の添加剤

c - 1 : 市販の I r g a n o x 1 0 1 0 (チバ・ジャパン社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤) : ペンタエリスリチル・テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を (c - 1) とした。

c - 2 : 市販の I r g a f o s 1 6 8 (チバ・ジャパン社製リン系安定剤) : トリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイトを (c - 2) とした。

c - 3 : 市販の I r g a n o x M D 1 0 2 4 (チバ・ジャパン社製銅害防止剤) : N , N ' - ビス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒ

50

ドラジンを (c - 3) とした。

【 0 0 6 6 】

[参考例 1 ~ 4、実施例 1 ~ 8、及び比較例 1 ~ 1 4]

温度 2 2 0 ~ 2 5 0 、スクリュー回転数 2 5 0 r p m に設定された、第一原料供給口及び第二原料供給口 (押出機のほぼ中央に位置する) を有する二軸押出機 (Z S K - 4 0 ; C O P E R I O N W E R N E R & P F L E I D E R E R 社製、ドイツ国) を用い、 (a) ポリプロピレン樹脂、 (b) 水添ブロック共重合体、 (c) 添加剤の各成分を、表 1 及び 2 に示した押出機の第一原料供給口及び第二原料供給口の組成で、各原料供給口に供給して熔融混練し、樹脂組成物をペレットとして得た。

このペレットを、 2 1 0 ~ 2 5 0 に設定したスクリューインライン型射出成形機に供給し、金型温度 6 0 の条件で引張試験用テストピース (外形 : 全長 × 全巾 = 1 5 0 m m × 2 0 m m、試験部 : 厚さ × 巾 × 長さ = 4 m m × 1 0 m m × 8 0 m m) を射出成形し、色目が白色のテストピースを得た。

なお、ここで得たポリプロピレン樹脂単独のテストピースは参考例 1 ~ 4 とした。

【 0 0 6 7 】

[耐金属劣化性及び耐変色性の評価]

高温下での耐金属劣化性 (クラック発生や機械的強度低下の改良)、及び金属劣化に伴う耐変色性の評価試験方法は以下のとおりである。

上記射出成形して得たテストピースの試験部の中央に 4 0 m m × 2 5 m m × 厚み 0 . 1 2 7 m m の銅箔を巻き付け、その上をバインダークリップで留めてテストピースを銅箔でラップした。この銅箔でラップしたテストピースの上端をポリイミドフィルムで巻きバインダークリップで留め、熱風オープン内に設置したラックに吊り下げ、オープン設定温度 1 5 0 × 1 0 0 0 時間の加熱試験を実施した。なお、熱風の当たり方を変えるためテストピースを吊り下げたラックは 1 週間毎に 1 8 0 度回転させた。加熱試験開始後、銅箔をラップしたテストピースのクラックの発生、破断状況を確認し、 1 0 0 0 時間後に破断やクラックが発生していないテストピースは引張強度試験 (I S O 5 2 7) を行い、引張強度及び引張伸度を測定した。また、加熱開始 1 0 0 0 時間後のテストピースの色目を観察し、耐変色性の評価とした。

これらの結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

	【 0 0 6 9 】											
	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
第一原料供給口	a-1 (質量部)	100			100	100			50	20		70
	a-2 (質量部)		100			100					30	
	a-3 (質量部)			100			100					
	a-4 (質量部)							100				
	b-1 (質量部)				1.5	1.5	1.5		0.8	5	10	20
	b-2 (質量部)							1.5				
	b-3 (質量部)											
	b-4 (質量部)											
	c-1 (質量部)				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	c-2 (質量部)				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	c-3 (質量部)											
第二原料供給口	a-1 (質量部)								50	80		30
	a-2 (質量部)										70	
	a-3 (質量部)											
	a-4 (質量部)											
	b-1 (質量部)											
	b-2 (質量部)											
	b-3 (質量部)											
	b-4 (質量部)											
	c-1 (質量部)											
	c-2 (質量部)											
	c-3 (質量部)											
耐金属劣化性	銅箔ラップ加熱試験(150°C)の実施有無	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	銅箔ラップ加熱試験(150°C)のクラック発生時間(hrs)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	銅箔ラップ加熱試験(150°C)の1000時間後の状態	—	—	—	—	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し	クラック無し
	1000時間後のテストピースの色目	—	—	—	—	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色
	引張強度 (MPa)	41	40	36	25	43	32	21	40	30	25	21
	引張伸度 (%)	100	10	11	5	110	8	6	100	8	30	45

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
a-1 (質量部)	100				50	20		70	100	100		100	100	100
a-2 (質量部)		100					30			100				
a-3 (質量部)			100											
a-4 (質量部)				100										
b-1 (質量部)												0.3		35
b-2 (質量部)														
b-3 (質量部)														
b-4 (質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8	5	10	20						
c-1 (質量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
c-2 (質量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
c-3 (質量部)											0.5			
a-1 (質量部)					50	80	70	30						
a-2 (質量部)														
a-3 (質量部)														
a-4 (質量部)														
b-1 (質量部)														
b-2 (質量部)														
b-3 (質量部)														
b-4 (質量部)														
c-1 (質量部)														
c-2 (質量部)														
c-3 (質量部)														
耐金	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ	有リ
金属	380	290	240	180	440	280	312	465	490	260	180	—	470	—
劣化	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)	銅箔ラップ加熱試験(150℃)のクラック発生時間(hrs)
性	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目	1000時間後のテストピースの色目
引張強度 (MPa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
引張伸び (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0070】

ポリプロピレン樹脂に、水添する前の共役ジエン化合物の1, 2 - ビニル結合量若しくは3, 4 - ビニル結合量が50%以上の水添ブロック共重合体を配合した樹脂組成物から

10

20

30

40

50

得られた樹脂成形品（実施例 1 ～ 8）は、銅箔ラップ下で 150 × 1000 時間の耐金属劣化性に優れ、成形品の表面にブリード物は無く、色目が薄い黄色で耐変色性にも優れることが明らかになった。

一方、水添する前の共役ジエン化合物の 1, 2 - ビニル結合量若しくは 3, 4 - ビニル結合量が 50 % 未満の水添ブロック共重合体を配合した樹脂組成物から得られた樹脂成形品（比較例 1 ～ 11）は、銅箔ラップ下で 150 × 1000 時間の耐金属劣化性に劣り、成形品の表面にはブリード物は無いものの、色目が濃い黄色～茶色に変色しており耐変色性にも劣っていた。

また、銅害防止剤（c - 3）を配合した樹脂組成物から得られた樹脂成形品（比較例 12）は、銅箔ラップ下で 150 × 1000 時間の耐金属劣化性に優れていたが、成形品の表面にブリード物が確認され、色目は暗い茶色に大きく変色し耐変色性に劣っていた。

なお、水添ブロック共重合体の配合量を本実施態様の範囲未満に減らした比較例 13 においては、耐金属劣化性および耐変色性に劣る結果となった。また水添ブロック共重合体の配合量を本実施態様の範囲を超える比較例 14 においては、耐金属劣化性、耐変色性に優れていたものの、成形品の剛性が低く柔らかく、且つ、銅箔ラップ下で 150 × 1000 時間の試験で成形品は変形し耐熱性の低下が見受けられた。

【0071】

[比較例 15]

30 におけるクロロホルム中で測定した固有粘度が 0.41 dL / g のポリ（2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル）20 質量部を二軸押出機（ZSK - 40 ; C O P E R I O N W E R N E R & P F L E I D E R E R 社製、ドイツ国）の第一原料供給口から供給したこと以外は実施例 6 と同じ各成分、配合量及び原料供給方法で、温度 220 ~ 300 、スクリュウ回転数 250 rpm の条件で押出を行い、実施例 6 の成分にさらにポリフェニレンエーテル樹脂が配合された樹脂ペレットを得た。得られた樹脂ペレットを用いて上述した方法によりテストピースを成形し、高温下での耐金属劣化性及び耐変色性の評価試験を行った。その結果、銅箔ラップ下で 150 × 1000 時間の耐劣化試験後のテストピースはクラックの発生は認められなかったものの、色調は黒色に近い濃い茶色を呈し、耐変色性が悪化することが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明に係る樹脂成形品は、高温下において遷移金属類と接した場合でも耐金属劣化性及び金属劣化に伴う耐変色性に優れているため、遷移金属類と接触する成形部品として種々の用途への産業上利用可能性を有する。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 山口 徹
千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開2004-338115(JP,A)
特開2000-095879(JP,A)
特開平07-188431(JP,A)
特開平08-134324(JP,A)
特開平11-092601(JP,A)
特開2005-231077(JP,A)
特開2004-269735(JP,A)
特開平08-073677(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 23/00
C08K 3/00
C08K 5/00