

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年6月7日(2007.6.7)

【公開番号】特開2005-298725(P2005-298725A)

【公開日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-042

【出願番号】特願2004-118901(P2004-118901)

【国際特許分類】

C 0 8 L 23/12 (2006.01)

C 0 8 K 3/00 (2006.01)

C 0 8 L 23/08 (2006.01)

C 0 8 L 53/02 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 23/12

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 23/08

C 0 8 L 53/02

【手続補正書】

【提出日】平成19年4月13日(2007.4.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレン系樹脂(A1)10~99重量部、エラストマーマスターバッチ(B)1~50重量部、フィラー(C)0~40重量部(ただし、 $(A1)+(B)+(C)=100$ 重量部)からなる樹脂組成物であって、

エラストマーマスターバッチ(B)が、135 デカリン中での極限粘度[]が6~12 dl/gの超高分子量ポリプロピレン(A2)35~70重量部およびエラストマー(D)30~65重量部(ただし、 $(A2)+(D)=100$ 重量部)からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】

エラストマー(D)が、水素添加物ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】

エラストマー(D)が、エチレン- -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】

クロス分別クロマトグラフ(CFC)において、オルトジクロルベンゼン(ODCB)80以下の溶出成分量が1~32重量%、80~135の溶出成分量が28~99重量%、135不溶成分量が0~40重量%であり、80~135の溶出成分のMw/Mnが10以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】

220 溶融動的粘弾性より測定された貯蔵弾性率G'と損失弾性率G''の交点(G_{N0})における周波数F_{G_{N0}}が 1×10^{-1} (Hz)以上であることを特徴とする請求項

1～4のいずれか1項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1から5のいずれか1項に記載ポリプロピレン系樹脂組成物を成形して得られる成形品。

【請求項7】

自動車外装部品であることを特徴とする請求項6記載の成形品。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

すなわち、本発明は下記のポリプロピレン系樹脂組成物(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)、並びに該樹脂組成物から得られる、自動車外装部品に好適に使用される成形品(VI)に関する。

[1] ポリプロピレン系樹脂(A1)10～99重量部、エラストマーマスターバッチ(B)1～50重量部、フィラー(C)0～40重量部からなる樹脂組成物であって、エラストマーマスターバッチ(B)が、135 デカリン中での極限粘度[]が6～12 dl/gの超高分子量ポリプロピレン(A2)35～70重量部およびエラストマー(D)30～65重量部からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物(I)。

[2] 上記のポリプロピレン系樹脂組成物(I)において、エラストマー(D)が水素添加物ブロック共重合体であるポリプロピレン系樹脂組成物(II)。

[3] 上記のポリプロピレン系樹脂組成物(I)または(II)において、エラストマー(D)が、エチレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン系樹脂組成物(III)。

[4] 上記のポリプロピレン系樹脂組成物(I)～(III)において、クロス分別クロマトグラフ(CFC)における、オルトジクロロベンゼン(ODCB)80以下の溶出成分量が1～32重量%、80～135の溶出成分量が28～99重量%、135不溶成分量が0～40重量%であり、80～135の溶出成分のMw/Mnが10以上であるポリプロピレン系樹脂組成物(IV)。

[5] 上記のポリプロピレン系樹脂組成物(I)～(IV)において、220 溶融動的粘弾性より測定された貯蔵弾性率G'と損失弾性率G''の交点(G_{NO})における周波数F_{GNO}が1×10⁻¹(Hz)以上であるポリプロピレン系樹脂組成物(V)。

[6] 上記ポリプロピレン系樹脂組成物(I)～(V)のいずれかの樹脂組成物を成形して得られる成形品(VI)、好ましくは自動車外装部品。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、本発明におけるポリプロピレン系樹脂(A1)は、¹³C-NMRで測定されるプロピレン単独重合部のアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が96.0%以上、好ましくは96.5%以上、さらに好ましくは97.0%以上であることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂(A1)中のプロピレン単独重合部のmmm分率が96.0%より低いと、曲げ弾性率および/または耐熱性が低下する場合がある。なお、ペンタッド分率(mmmm分率)は、A. Zambelliら, Macromolecules, Vol.6, 925 (1973)に記載された方法、すなわち¹³C-NMR法(核磁気共鳴法)によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、プロピレン単位が5個連続してアイソタクチック結合したプロピレンモノマー単位の分率である。また、¹³C-NMRスペクトルにおけるピークの帰属は、Macromolecules, Vol.8, 687 (1975)の記

載に基づいて行なわれる。 ^{13}C -NMRは、フーリエ変換NMR [500MHz (水素核測定時)]装置を用いて、周波数125MHzで、20,000回の積算測定することにより、シグナル検出限界を0.001まで向上させて測定することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明の樹脂組成物中におけるポリプロピレン系樹脂(A1)の濃度は、ポリプロピレン系樹脂(A1)、エラストマーマスターバッチ(B)、フィラー(C)の合計100重量部に対し、10~99重量部、好ましくは30~80重量部、さらに好ましくは50~70重量部である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

式(2)中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^1 \sim R^6$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 、 COOR 、 COOH 、 OH 、 SO_3H 、 $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ 、 NH_2 などの基を有する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

またSiに隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、i-プロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、 -メチルベンジル基などを例示することができ、Siに隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、 、 -ジメチルベンジル基、 アダマンチル基などをあげることができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

nが2である場合には、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類、下記式(4)で示されるジメトキシシラン化合物等があげられる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

前記式(4)で示されるジメトキシシラン化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ-t-アミル-ジメトキシシラン、ジ(, -ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アダマンチル)ジメトキシシラン、アダマンチル-t-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-s-ブチルジメトキシシラン、ジ-s-アミルジメトキシシラン、イソプロピル-s-ブチルジメトキシシランなどがあげられる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

電子供与体(c)としてはジメトキシシラン類、特に前記式(4)で示されるジメトキシシラン化合物が好ましく、具体的にはジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ-t-アミルジメトキシシランなどが好ましい。有機ケイ素化合物(c-1)は、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

エラストマーマスターバッチ(B)

エラストマーマスターバッチ(B)は、超高分子量ポリプロピレン(A2)とエラストマー(D)からなる。両者の合計100重量部中、超高分子量ポリプロピレン(A2)の構成比は30~70重量部、好ましくは35~70重量部、さらに好ましくは35~65重量部、最も好ましくは40~60重量部である。エラストマー(D)の構成比は、超高分子量ポリプロピレン(A2)とエラストマー(D)の合計100重量部中、30~70重量部、好ましくは30~65重量部、さらに好ましくは35~65重量部、最も好ましくは40~60重量部である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

フィラー(C)

本発明で用いられるフィラー(C)としては、具体的には、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維などが挙げられる。これらの中では、タルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクが好ましい。タルクの平均粒径は、1~5 μm 、好ましくは1~3 μm の範囲内にあることが望ましい。フィラー(C)は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

軽量化、高剛性化の観点から、本発明によるポリプロピレン系樹脂組成物の合計100重量部中のフィラー(C)の量は、0~40重量部、好ましくは3~20重量部、更に好ましくは5~15重量部である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

組成物の調製法および成形法

本発明におけるポリプロピレン系樹脂組成物の調製の方法は、熔融法、溶液法等、特に限定されないが、実用的には熔融混練方法が好ましい。熔融混練の方法としては、熱可塑性樹脂について一般に実用されている混練方法が適用できる。例えば、粉状又は粒状の各成分を、必要であれば付加的成分の項に記載の添加物等と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸混練押出機、混練ロール、バッチ混練機、ニーダー、バンバリーミキサー等で混練することができる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の成形加工法は特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、押出成形、中空成形、熱成形、プレス成形などの各種成形法が適応できる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

組成物の確認

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、クロス分別クロマトグラフ(CFC)および動的溶融粘弾性測定より確認できる。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、クロス分別クロマトグラフより分別されるオルトジクロルベンゼン(ODCB)80以下の溶出成分量が1~32重量%、80~135の溶出成分量が28~99重量%、135不溶成分量が0~40重量%である。ここで、80~135の溶出成分のMw/Mnは10以上であり、好ましくはMw/Mnは12以上である。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0110】

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】

〔製造例3〕 エラストマーマスターバッチ(B-1)

超高分子量ポリプロピレン(A2-1)40重量部、水添スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンゴム(D3-1)(G1652:クレイトンジャパン(株)製、商標)60重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて溶融混練してペレット状のエラストマーマスターバッチ(B-1)を調製した。

<溶融混練条件>

二軸押出機 : 品番 NR2-36、ナカタニ機械(株)製

混練温度 : 280

スクリー回転数 : 200rpm

フィーダー回転数 : 500rpm

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

〔製造例7〕 エラストマーマスターバッチ（B-5）

超高分子量ポリプロピレン（A2-1）を50重量部、エチレン-オクテン共重合体ゴム（D1-1）を50重量部にした以外は製造例3と同様にエラストマーマスターバッチ（B-5）を調製した。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

ポリプロピレン系樹脂（A1-2）（J136：三井化学（株）製、230におけるMFR_{2.16}=30g/10min）65重量部、エラストマーマスターバッチ（B-1）25重量部、タルク（C-1）（ホワイトフィラー5000PJ、松村産業（株）製、商標）10量部、結晶核剤アデカスタブNA-11（旭電化工業（株）製、商標）0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて溶融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機〔品番IS100、東芝機械（株）製〕にてASTM試験片を成形した。成形品の物性を表1に示す。

< 溶融混練条件 >

同方向二軸混練機：品番NR2-36、ナカタニ機械（株）製

混練温度：230

スクリュ-回転数：200rpm

フィーダー回転数：500rpm

< 射出成形条件 >

射出成形機：品番IS100、東芝機械（株）製

シリンダー温度：230

金型温度：40

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

ポリプロピレン系樹脂（A1-2）を60重量部、エラストマーマスターバッチ（B-2）を30重量部にした以外は実施例1と同様にポリプロピレン系樹脂組成物を調製、ASTM試験片を成形した。成形品の物性を表1に示す。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0123】

ポリプロピレン系樹脂（A1-2）を52重量部、エラストマーマスターバッチ（B-3）を38重量部にした以外は実施例1と同様にポリプロピレン系樹脂組成物を調製、ASTM試験片を成形した。成形品の物性を表1に示す。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

ポリプロピレン系樹脂(A1-2)を40重量部、エラストマーマスターバッチ(B-4)を50重量部にした以外は実施例1と同様にポリプロピレン系樹脂組成物を調製、ASTM試験片を成形した。成形品の物性を表1に示す。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0125】

ポリプロピレン系樹脂(A1-2)を60重量部、エラストマーマスターバッチ(B-5)を30重量部にした以外は実施例1と同様にポリプロピレン系樹脂組成物を調製、ASTM試験片を成形した。成形品の物性を表1に示す。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

〔比較例1〕

ポリプロピレン系樹脂(A1-1)75重量部、水添スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンゴム(D3-1)(G1652:クレイトンジャパン(株)製、商標)15重量部、タルク(C-1)(ホワイトフィラー5000PJ、松村産業(株)製、商標)10重量部、結晶核剤アデカスタブNA-11(旭電化工業(株)製、商標)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機[品番IS100、東芝機械(株)製]にてASTM試験片を成形した。成形品の物性を表2に示す。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0127】

〔比較例2〕

水添スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンゴム(D3-1)のかわりにエチレン-オクテン共重合体ゴム(D1-1、エンゲージ8150:デュポ نداウエラストマー(株)製、商標)15重量部を使用した以外は比較例1と同様にポリプロピレン系樹脂組成物を調製、ASTM試験片を成形した。成形品の物性を表2に示す。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0128】

〔比較例3〕

ポリプロピレン系樹脂(A1-2)を69重量部、エラストマーマスターバッチ(B-6)を21重量部にした以外は実施例1と同様にポリプロピレン系樹脂組成物を調製、ASTM試験片を成形した。成形品の物性を表2に示す。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0129】

〔比較例4〕

ポリプロピレン系樹脂(A1-2)60重量部、超高分子量ポリプロピレン(A2-1)15重量部、水添スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンゴム(D3-1)(G1652:クレイトンジャパン(株)製、商標)15重量部、タルク(C-1)(ホワイトファイラー5000PJ、松村産業(株)製、商標)10量部、結晶核剤アデカスタブNA-11(旭電化工業(株)製、商標)0.5重量部をタンブラーにて混合後、二軸押出機にて熔融混練(混練温度280)してペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、射出成形機[品番IS100、東芝機械(株)製]にてASTM試験片を成形した。成形品の物性を表2に示す。