

明 細 書

発明の名称：

チタン酸化物含有組成物、重合体組成物、及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸化物含有組成物、該チタン酸化物含有組成物を含む重合体組成物、及び該重合体組成物を含む成形体に関する。

背景技術

[0002] 1, 3-ブタジエンやイソプレンのような共役ジエン単量体の単独重合体、又は、共役ジエン単量体と、該共役ジエン単量体と共重合可能なスチレンのようなビニル芳香族単量体と、の共重合体はエラストマーとして広く使用されている。

[0003] このような共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体との共重合体は加硫しない熱可塑性エラストマーであり、耐衝撃性透明樹脂、ポリオレフィン、又はポリスチレン樹脂の改質剤として使用される。

[0004] しかし、オレフィン性不飽和二重結合を含有する重合体は二重結合の反応性のために耐候性に課題を抱えており、太陽光に露出されない等の制限された範囲内で使用されている。この問題を解決するために、重合体内の二重結合に水素を添加して部分的又は完全に飽和させた共重合体が知られている。

[0005] 一般的にオレフィン性二重結合を有する重合体を水素化させる方法については様々な方法が報告されており、大きく下記のような2種類の方法に分けられる。第一の方法は、白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボンやシリカ、アルミナ等に担持した金属担持触媒のような不均一系触媒を使用する方法である。第二の方法は、ニッケル、コバルト類を使用したチーグラ触媒又はロジウムやチタンのような有機金属化合物の均一系触媒を使用する方法であり、例えば、周期律表第ⅤⅠⅠ族金属、特に、ニッケル又はコバルトの化合物とアルキルアルミニウム化合物等の適当な還元剤を組み合わせた触媒を使用した水素化の方法や、ビス（シクロペンタジエニル）

チタン化合物とアルキルアルミニウム化合物等の適当な還元剤を組み合わせた触媒を使用し、共役ジエン系重合体の不飽和二重結合を水素化する方法が知られている（例えば、特許文献１～７参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第00／08069号

特許文献2：米国特許第4，501，857号明細書

特許文献3：米国特許第4，673，714号明細書

特許文献4：米国特許第4，980，421号明細書

特許文献5：米国特許第5，753，778号明細書

特許文献6：米国特許第5，910，566号明細書

特許文献7：米国特許第6，020，439号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、こうした水素化反応によって共役ジエン系重合体の耐候性は改善されるものの、太陽光に長時間露出される用途等においては、経時劣化が依然として課題として残っており、耐候性のさらなる改良方法が求められている。加えて、上述のような水素化触媒の使用は、水素化反応後に触媒残渣が重合体中に残存し、透明性の低下や色調悪化（着色）を引き起こすことも知られており、耐候性と濁度や色調のバランスに優れた重合体が求められている。

[0008] そこで、本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、耐候性、透明性、及び色調のバランスに優れたチタン酸化物含有組成物、該チタン酸化物含有組成物を含む重合体組成物、及び該重合体組成物を含む成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、共役ジエ

ン系重合体と、特定の粒子径を有する所定量のチタン酸化物とを含むことにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は下記の通りである。

〔１〕

共役ジエン系重合体と、チタン酸化物と、を含み、
前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で０．１０～７５質量ｐｐ
ｍであり、
前記チタン酸化物の平均粒子径が、１．０～１００μｍである、
チタン酸化物含有組成物。

〔２〕

リチウム化合物をさらに含む、前項〔１〕に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔３〕

前記リチウム化合物のリチウム原子換算の含有量に対する前記チタン酸化物のチタン原子換算の含有量の比（ Ti/Li ）が、０．００１０～１．３である、前項〔２〕に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔４〕

前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で０．１０～５０質量ｐｐ
ｍである、
前項〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔５〕

前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で０．１０～３０質量ｐｐ
ｍである、
前項〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔６〕

粒子径が０．０１０μｍ以上１．０μｍ以下である前記チタン酸化物の含有量が、前記チタン酸化物の総量１００質量％に対して、２０質量％以下である、前項〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物

。

〔 7 〕

前記チタン酸化物が、酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化チタン、及びチタン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、前項〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔 8 〕

前記共役ジエン系重合体が、水素添加共役ジエン系重合体を含む、前項〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔 9 〕

前記共役ジエン系重合体が、ビニル芳香族単量体単位を含有する、前項〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔 1 0 〕

前記チタン酸化物が、前記共役ジエン系重合体の水素添加触媒として用いたチタン化合物の反応物を含む、前項〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔 1 1 〕

前記チタン化合物が、チタノセン化合物を含む、前項〔 1 0 〕に記載のチタン酸化物含有組成物。

〔 1 2 〕

前項〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物を含む、重合体組成物。

〔 1 3 〕

前項〔 1 2 〕に記載の重合体組成物を含む、成形体。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐候性、透明性、及び色調のバランスに優れたチタン酸化物含有組成物、該チタン酸化物含有組成物を含む重合体組成物、及び該重合体組成物を含む成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について、詳細に説明する。本発明は、以下の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できる。なお、本明細書において、「単量体単位」とは、重合体を構成する単位であって、当該単量体由来する構成単位をいう。

[0013] [チタン酸化物含有組成物]

本実施形態のチタン酸化物含有組成物は、
共役ジエン系重合体と、チタン酸化物と、を含み、
前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で0.10～75質量ppmであり、
前記チタン酸化物の平均粒子径が、1.0～100 μ mである。

[0014] [共役ジエン系重合体]

本実施形態で用いる共役ジエン系重合体は、特に限定されないが、例えば、リチウム系開始剤によって重合した共役ジエン系重合体やその水素添加物（以下、「水素添加共役ジエン系重合体」ともいう。）が挙げられる。このなかでも、水素添加共役ジエン系重合体が好ましい。水素添加共役ジエン系重合体を用いることにより、耐候性がより向上する傾向にある。

[0015] 共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは500～1,000,000であり、より好ましくは1,000～800,000であり、さらに好ましくは10,000～500,000である。共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、後述する実施例記載の方法によりゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、ポリスチレン換算により測定できる。

[0016] 共役ジエン系重合体としては、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体のホモポリマー又は共役ジエン単量体とビニル芳香族系単量体とのランダム、テーパー又はブロック共重合体、及びそれらの水素添加物が挙げられる。

[0017] 使用可能な共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、例えば、1

、3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンなどのような4~12個の炭素原子を含有する共役ジエン系化合物が挙げられる。このなかでも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。

[0018] 共役ジエン単量体と共重合が可能なビニル芳香族系単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、アルコキシ基で置換されたスチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニルナフタレン及びアルキル基で置換されたビニルナフタレンなどのようなビニルアリル化合物が挙げられる。このなかでも、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。

[0019] このなかでも共役ジエン系重合体が、ビニル芳香族単量体単位を含有することが好ましい。このような共役ジエン系重合体を選択することで、チタン酸化物と組み合わせることにより、耐候性がより向上する傾向にある。

[0020] 共役ジエン系重合体が共役ジエン単量体単位とビニル芳香族系単量体単位とを含有する場合は、例えば、共役ジエン単量体単位：ビニル芳香族系単量体単位（質量比）は、好ましくは5：95~95：5であり、好ましくは30：70~92：8であり、好ましくは50：50~90：10である。このような質量比とすることにより、耐衝撃性に優れ、製品加工性が良好な共重合体が得られる傾向にある。

[0021] リチウム系開始剤としては、特に限定されないが、例えば、n-ブチルリチウムやs-ブチルリチウムが挙げられる。リチウム系開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体の分子量により自由自在に調節が可能である。得られた重合体溶液に対して、水素化反応を行うことで水素添加共役ジエン系重合体を製造することができる。

[0022] 水素化反応に使用されるチタン化合物としては当分野で一般的に使用されるものであれば特に限定されないが、例えば、シクロペンタジエニルチタン

化合物等のチタノセン化合物が挙げられる。より具体的には、シクロペンタジエニルチタンハロゲン化物、シクロペンタジエニル（アルコキシ）チタンジハロゲン化物、ビス（シクロペンタジエニル）チタンジハロゲン化物、ビス（シクロペンタジエニル）チタンジアルキル化物、ビス（シクロペンタジエニル）チタンジアリル化合物、及びビス（シクロペンタジエニル）チタンジアルコキシ化合物が挙げられる。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。このなかでもチタノセン化合物が好ましい。チタノセン化合物を用いることにより、水素添加共役ジエン系重合体中に残存するチタン化合物を、後述する方法によりチタン酸化物へ変換することがより容易となり、また、得られるチタン酸化物の粒子径の調整も簡便に行うことができる傾向にある。

[0023] 水素化反応に使用されるチタン化合物の使用量は、共役ジエン系重合体100gに対して、好ましくは0.010～20mmolであり、より好ましくは0.050～5mmolであり、さらに好ましくは0.10～1mmolである。チタン化合物の使用量が上記範囲内であることにより、水添反応速度が向上し、生産性が良好となり、また、不必要な触媒の量が少ないため経済的に好ましく、反応後に触媒除去のために使用する化学物質の使用量を抑制できる傾向にある。

[0024] チタン化合物と共に使用し得る還元剤としては、水素化反応で一般的に使用される還元剤であれば特に限定されないが、例えば、アルキルアルミニウム化合物、アルキルマグネシウム化合物、有機リチウム化合物、金属ヒドリドなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。

[0025] 上記チタン系触媒を用いた水素添加反応は、特に限定されないが、例えば、国際公開第00/08069号、米国特許第4,501,857号明細書、米国特許第4,673,714号明細書、米国特許第4,980,421号明細書、米国特許第5,753,778号明細書、米国特許第5,910,566号明細書、米国特許第6,020,439号明細書などに記載され

た方法を用いて実施することができる。

[0026] 水素化反応は、不活性溶媒中で行うことができる。ここで「不活性溶媒」とは、重合反応や水素化反応のいずれの反応物とも反応しない溶媒をいう。このような、不活性溶媒としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンのような脂環族炭化水素類；及びジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類を挙げることができる。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。不活性溶媒中の共役ジエン系重合体の濃度は、好ましくは5.0～50質量%であり、より好ましくは10～30質量%である。

[0027] より具体的には、水素化反応は、重合体溶液を水素やヘリウム、アルゴン、窒素のような不活性気体雰囲気下で一定温度に維持した後、攪拌又は未攪拌状態で水素化触媒を添加し、水素ガスを一定圧力で注入することで行うことが好ましい。さらに、水素化反応の温度は30～150℃、圧力は2～30kg/cm²の範囲で行うことが好ましい。

[0028] 水素化反応の温度が上記範囲内であることにより、反応性が向上して十分な反応収率を得ることができ、また、高分子の熱劣化による副反応が抑制できる傾向にある。また、水素化反応の圧力が上記範囲内であることにより、反応速度が向上して反応時間が短くなる傾向にあり、また、反応器に投資する費用を抑制でき、経済的に好ましい。

[0029] 上記のような水素化触媒は重量平均分子量500～1,000,000の共役系ジエンの単独重合体、又は共役ジエンとビニル芳香族系モノマーとのランダム、テーパー、ブロック共重合体において、共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水素化することが可能である。

[0030] [チタン酸化物]

チタン酸化物含有組成物は、平均粒子径が1.0～100μmであるチタン酸化物を、チタン原子換算で0.10～75質量ppm含む。ここで「チタン原子換算」とは、酸化チタン、水酸化チタン、チタン酸リチウム等の化

合物を含むチタン化合物中における、チタン原子の量をいう。具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0031] チタン酸化物の種類としては、特に限定されないが、例えば、ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型などの結晶性の酸化チタン；非晶性酸化チタン、オルトチタン酸やメタチタン酸などの含水酸化チタン；水酸化チタン、チタン酸リチウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムのようなチタンと異種金属との複合酸化物などが挙げられる。このなかでも、チタン酸化物が、酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化チタン、及びチタン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。このようなチタン酸化物を用いることにより、チタン酸化物含有組成物の耐候性や色調がより優れる傾向にある。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。

[0032] また、チタン酸化物は、共役ジエン系重合体の水素添加触媒として用いたチタン化合物の反応物を含んでもよい。このようなチタン酸化物を用いることにより、経済性、生産性により優れる傾向にある。具体的には、共役ジエン系重合体がチタン化合物を用いて水素化反応された水素添加共役ジエン系重合体である場合、水素添加共役ジエン系重合体はチタン化合物を含有し得る。そのため、このチタン化合物を平均粒子径 $1.0 \sim 100 \mu\text{m}$ のチタン酸化物となるように調製し、かつ、そのチタン酸化物の含有量が $0.10 \sim 75$ 質量ppmとなるように制御してもよい。具体的には、触媒であるチタン化合物を、例えば水等との接触によりチタン酸化物とし、かつ、得られるチタン酸化物の粒子を所定の平均粒子径に成長させる方法が挙げられる。なお、水との接触によりチタン酸化物を粒子成長させる場合はチタンの含有量や水の量にもよるが接触時間や頻度が高いほど粒子が成長する傾向にある。また、チタン酸化物の含有量は、濾過等の方法により制御することができる。

[0033] チタン酸化物の平均粒子径は、 $1.0 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5.0 \sim 75 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。チタン酸化

物の平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、共役ジエン系重合体の耐候性がより向上する。また、チタン酸化物の平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、共役ジエン系重合体の透明性がより向上する。

[0034] 粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であるチタン酸化物の含有量は、チタン酸化物の総量 100 質量%に対して、好ましくは 20 質量%以下であり、より好ましくは 10 質量%以下であり、さらに好ましくは 5 質量%以下である。粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であるチタン酸化物の含有量の下限は、特に制限されないが、 0.001 質量%以上が好ましい。このような粒子径分布を有することにより、チタン酸化物含有組成物の耐候性や色調がより向上する傾向にある。なお、チタン酸化物含有組成物がチタン以外の他の金属化合物粒子を含む場合、例えば、金属化合物が、チタン酸化物及びリチウム化合物を含む場合、上記「粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であるチタン酸化物の含有量」は「粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である金属化合物の含有量」と読み替えることができる。

[0035] また、粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であるチタン酸化物の含有量は、チタン酸化物の総量 100 質量%に対して、好ましくは 20 質量%以下であり、より好ましくは 10 質量%以下であり、さらに好ましくは 5 質量%以下である。粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であるチタン酸化物の含有量の下限は、特に制限されないが、 0.001 質量%以上が好ましい。このような粒子径分布を有することにより、チタン酸化物含有組成物の耐候性や色調がより向上する傾向にある。なお、チタン酸化物含有組成物がチタン以外の他の金属化合物粒子を含む場合、例えば、金属化合物が、チタン酸化物及びリチウム化合物を含む場合、上記「粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であるチタン酸化物の含有量」は「粒子径が $0.010\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下である金属化合物の含有量」と読み替えることができる。

[0036] チタン酸化物の含有量は、チタン原子換算で $0.10\sim75$ 質量ppmで

あり、好ましくは0.10～50質量ppmであり、より好ましくは0.10～30質量ppmである。また、チタン酸化物の含有量は、チタン原子換算で0.10質量ppm以上であり、好ましくは0.50質量ppm以上であり、より好ましくは1.0質量ppm以上であり、さらに好ましくは5.0質量ppm以上である。また、チタン酸化物の含有量は、75質量ppm以下であり、好ましくは50質量ppm以下であり、より好ましくは35質量ppm以下であり、さらに好ましくは30質量ppm以下である。チタン酸化物の含有量が0.10質量ppm以上であることにより、共役ジエン系重合体に対する十分な耐候性改良効果が得られ、チタン酸化物含有組成物の色調がより向上する。一方、チタン酸化物の含有量が75質量ppm以下であることにより、共役ジエン系重合体の透明性や色調がより向上する。

[0037] チタン酸化物の含有量は、後述の実施例に記載の方法により求めることができる。また、共役ジエン系重合体に含まれるチタン酸化物の平均粒子径は、チタン酸化物含有組成物を不活性溶媒に溶解して得られた重合体溶液をレーザー回折式の粒度分布計で分析することで測定できる。より具体的には、実施例に記載の方法により求めることができる。

[0038] なお、チタン酸化物含有組成物がチタン以外の他の金属化合物粒子を含む場合、例えば、金属化合物が、チタン酸化物及びリチウム化合物を含む場合、「チタン酸化物の平均粒子径」は、「金属化合物の平均粒子径」と読み替えることができる。ここで、「金属化合物の平均粒子径」とは、チタン酸化物と他の金属化合物からなる粒子の平均粒子径、又は、チタン酸化物粒子と他の金属化合物粒子との平均粒子径を意味する。

[0039] チタン酸化物含有組成物の製造方法としては、特に限定されず、固体状の共役ジエン系重合体と、チタン酸化物と、をプラストミル、押出し機、ロール等を用いて混合することで、共役ジエン系重合体中に分散させる方法、共役ジエン系重合体が溶解した重合体溶液にチタン酸化物を添加し、溶液を攪拌した後に、加熱や減圧操作によって溶剤を除去する方法、重合体溶液にチタンアルコキシドと水を加えて、チタンアルコキシドを加水分解させて、チ

タン酸化物を系内で生成させる等の方法が挙げられる。この際、混合方法（攪拌方法）を制御することにより、平均粒子径を制御することができる。そのほか、共役ジエン系重合体が水素添加共役ジエン系重合体である場合には、上記のように、共役ジエン系重合体中で平均粒子径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のチタン酸化物が形成するようにチタン酸化物含有組成物を調製してもよい。

[0040] [リチウム化合物]

チタン酸化物含有組成物は、透明性の観点からリチウム化合物をさらに含むことが好ましい。

[0041] リチウム化合物のリチウム原子換算の含有量に対するチタン酸化物のチタン原子換算の含有量の比 (Ti/Li) は、好ましくは $0.0010 \sim 1.3$ であり、より好ましくは $0.010 \sim 1.1$ であり、さらに好ましくは $0.050 \sim 0.90$ である。また、比 (Ti/Li) は、好ましくは 0.0010 以上であり、より好ましくは 0.010 以上であり、さらに好ましくは 0.050 以上である。さらに、比 (Ti/Li) は、好ましくは 1.3 以下であり、より好ましくは 1.1 以下であり、さらに好ましくは 0.90 以下である。比 (Ti/Li) が 0.0010 以上であることにより、チタン酸化物含有組成物の濁度がより低下する傾向にある。また、比 (Ti/Li) が 1.3 以下であることにより、チタン酸化物含有組成物の耐候性及び色調がより向上する傾向にある。

[0042] チタン酸化物とリチウム化合物の金属原子換算質量比 (Ti/Li) は、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0043] リチウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、チタン酸リチウムのようなリチウム塩；リチウムと異種金属との複合酸化物などが挙げられる。このなかでも、リチウム化合物が、炭酸リチウム、及びチタン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。このようなりチウム化合物を用いることにより、チタン酸化物含有組成物の色調がより向上する傾向にある。これらは、1種単独で用いても又は2種以上を併用してもよい。

[0044] また、リチウム化合物は、共役ジエン系重合体の開始剤として用いられたリチウム化合物の反応物を含んでもよい。このようなリチウム化合物を用いることにより、経済性、生産性により優れる傾向にある。リチウム化合物を含む場合のチタン酸化物含有組成物の調製方法としては、特に限定されず、上述のチタン酸化物を分散させる方法と同様な方法を用いることができる。

[0045] 〔重合体組成物〕

本実施形態の重合体組成物は、上記チタン酸化物含有組成物を含む。これにより、重合体組成物は、耐候性、透明性、色調の物性バランスに優れるものとなる。重合体組成物の製造方法は、上記チタン酸化物含有組成物と任意の添加剤を混合できる公知の方法であれば特に制限はされない。また、必要に応じて添加できる添加剤としては、特に限定されないが、例えば、各種エラストマー、樹脂、可塑剤、無機充填剤等が挙げられる。これら添加剤は、任意の割合で混合して使用することができる。

[0046] 〔成形体〕

本実施形態の成形体は、上記重合体組成物を含む。重合体組成物は、耐候性、透明性、色調の物性バランスに優れることから、様々な形に成形体に加工され、幅広い用途で用いることが可能である。成形体の成形方法は特に制限されず、従来公知の方法を用いることができる。

実施例

[0047] 以下、本実施形態を実施例に基づき詳しく説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0048] <製造例で得た共役ジエン系重合体の構造の特定方法、物性の測定方法>

(1) 共役ジエン系重合体のスチレン含有量の測定

製造例で得られた共役ジエン系重合体のクロロホルム溶液を用いて、紫外分光光度計（株式会社島津製作所製 UV-2450）によりスチレン含有量を測定した。

[0049] (2) 共役ジエン系重合体の重量平均分子量の測定

製造例で得られた共役ジエン系重合体のTHF溶液を用いて、GPC（東

ソー株式会社製 HLC-8220) により、重量平均分子量 (ポリスチレン換算) を測定した。

[0050] (3) 水素化率の測定

製造例で得られた共役ジエン系重合体における二重結合の水素化率を、NMR (日本電子株式会社製、装置名: JNM-ECS400) によって測定した。

[0051] (4) 製造例で得られた共役ジエン系重合体中に含まれる、金属原子換算の金属化合物の含有量 (以下、「金属量」ともいう) の測定

製造例で得られた共役ジエン系重合体中に含まれる金属量は、誘導結合プラズマ (ICP, Inductively Coupled Plasma, 株式会社島津製作所製、装置名: ICPS-7510) を用いて測定した。まず、共役ジエン系重合体を硫酸と硝酸により完全に溶解した。次いで、金属成分を含むこの水溶液をアルゴンプラズマ中に噴霧し、そこから放出される各種金属元素固有の光の波長強度を計測し、検量線法によって、共役ジエン系重合体中に含まれる金属量を決定した。なお、チタン又はリチウムの金属原子換算の含有量は、ICPによるチタン又はリチウムの測定結果 (= チタン量又はリチウム量) として求めた。

[0052] [製造例 1]

n-ブチルリチウムを重合開始剤として使用し、シクロヘキサン中で、従来公知の逐次リビングアニオン重合法によってポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体 (スチレン含有量: 30.0質量%、ブタジエン含有量: 70.0質量%、重量平均分子量: 50,000) を 12.5質量%含有する製造例 1 の重合体溶液を調製した。得られた重合体溶液を真空乾燥することにより、製造例 1 の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例 1 の共役ジエン系重合体中の金属量の測定結果を表 1 に示す。

[0053] [製造例 2]

製造例 1 で調製した重合体溶液をオートクレーブ反応器に入れ 400 rpm で攪拌しながら 60℃ に加熱した。加熱後の重合体溶液に、水素化リチウ

ム 1. 0 mmol とビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロライド 0. 8 mmol とを添加して、10 kg/cm²の水素で加圧して水素化反応を行うことで、水素添加共役ジエン系重合体を含む製造例 2 の重合体溶液を得た。

[0054] この重合体溶液に対して、0. 01 容積倍の水及び 0. 01 容積倍のメタノールを添加して、60℃で 15 分混合を行った後に、オートクレーブ内で 24 時間静置させた後に、重合体溶液を真空乾燥することにより、製造例 2 の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例 2 の共役ジエン系重合体を NMR（日本電子株式会社製、装置名：JNM-ECS400）で分析した結果、ポリブタジエンブロック内の 98%以上の二重結合が水素化されたことを確認した。製造例 2 の共役ジエン系重合体中の金属量の測定結果を表 1 に示す。チタンの金属原子換算の含有量は 100 ppm であった。

[0055] [製造例 3]

製造例 2 で調製した重合体溶液と、重合体溶液に対して 2 容量倍の 30% 過酸化水素水と、Ti に対して 3 倍モルのクエン酸とを、60℃で 24 時間、攪拌翼付きタンクで混合した。得られた混合液を、2 時間静置し、重合体溶液層と過酸化水素水層に分離し、過酸化水素層を除去することにより、製造例 3 の重合体溶液を得た。金属残渣抽出後の重合体溶液を真空乾燥することにより、製造例 3 の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例 3 の共役ジエン系重合体中の金属量の測定結果を表 1 に示す。

[0056] [製造例 4]

製造例 2 で調製した重合体溶液と、重合体溶液に対して 2 容量倍の水とを、60℃で 12 時間、攪拌翼付きタンクで混合した。その後、重合体溶液に対して Si 原子換算で 200 ppm となるようにシリカ #300S-A（中央シリカ株式会社製）を混合し、1 μm の細孔径を有するフィルターを用いてろ過した。ろ過後の重合体溶液に対して、0. 01 容積倍の水及び 0. 01 容積倍のメタノールを添加して、60℃で 15 分混合を行った後に、オートクレーブ内で 18 時間静置させた。この重合体溶液を真空乾燥することに

より、製造例4の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例4の共役ジエン系重合体中に金属量の測定結果を表1に示す。

[0057] [製造例5]

製造例1で調製した重合体溶液をオートクレーブ反応器に入れ400rpmで攪拌しながら70℃に加熱した。その後、2-エチルーヘキサン酸ニッケル／水素化リチウム触媒を、ニッケルの金属原子換算の含有量が100ppmとなるように重合体溶液に添加した。その後、水素圧力700psigで60分間水素添加反応を実施した後、この重合体溶液を90℃まで昇温し、さらに25分間保持することで、水素添加反応を行い、水素添加共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。この重合体溶液を真空乾燥することにより、製造例5の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例5の共役ジエン系重合体をNMR（日本電子株式会社製、装置名：JNM-ECS400）で分析した結果、ポリブタジエンブロック内の98%以上の二重結合が水素化されたことを確認した。製造例5の共役ジエン系重合体中の金属量の測定結果を表1に示す。

[0058] [製造例6]

製造例4で調製した重合体をラボプラストミルにより160℃で1時間せん断を加えて、製造例6の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例6の共役ジエン系重合体中の金属量の測定結果を表1に示す。

[0059] [製造例7]

製造例4で調製した金属残渣抽出後の重合体溶液に対して、0.03容積倍の水及び0.03容積倍のメタノールを添加して、60℃で15分混合を行った後に、オートクレーブ内で3日間静置させた。その後、この混合液（重合体溶液相＋水相）を真空乾燥することにより、製造例7の共役ジエン系重合体を得た。得られた製造例7の共役ジエン系重合体中の金属量の測定結果を表1に示す。

[0060]

[表1]

	重合体のICP分析結果(ppm)		
	Li	Ti	Ni
製造例1	100	0	0
製造例2	120	100	0
製造例3	0.4	0	0
製造例4	5	25	0
製造例5	120	0	100
製造例6	5	25	0
製造例7	5	25	0

[0061] <実施例及び比較例で得たチタン酸化物含有組成物の物性の測定方法>

(5) 実施例又は比較例で得られたチタン酸化物含有組成物中に含まれる、金属原子換算の金属化合物（金属量）の測定

後述の実施例又は比較例で得られたチタン酸化物含有組成物中に含まれるブロック共重合体中に含まれる金属量の測定方法は、誘導結合プラズマ（ICP, Inductivity Coupled Plasma, 株式会社島津製作所製、装置名：ICPS-7510）を用いて測定した。まず、重合体を硫酸と硝酸により完全に溶解し、金属成分を含む水溶液をアルゴンプラズマ中に噴霧し、そこから放出される各種金属元素固有の光の波長の強度を計測し、検量線法によって、チタン酸化物含有組成物中に含まれる金属量を決定した。

[0062] (6) 色調

後述の実施例及び比較例で得られたチタン酸化物含有組成物を圧縮成型して厚さ2mmのシートを作製し、得られたシートのb値を、色差計（日本電色工業株式会社製 ZE-2000）を用いて測定した。該b値が大きいほど、チタン酸化物含有組成物の成形体は黄色味が強く色調に劣ると評価した。

〔評価基準〕

AAA : b値が2未満

AA : b値が2以上3未満

A : b値が3以上5未満

B : b値が5以上10未満

C : b 値が 1 0 以上

[0063] (7) 透明性

後述の実施例及び比較例で得られたチタン酸化物含有組成物を圧縮成型して厚さ 2 mm のシートを作製し、得られたシートについて、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製、NDH-1001DP）を用い、流動パラフィン中でのヘイズ値（曇り度）を測定した。該ヘイズ値を透明性の指標とした。該ヘイズ値が小さいほどチタン酸化物含有組成物の成形体は透明性が高いと評価した。

〔評価基準〕

AAA : ヘイズ値が 3 % 未満

AA : ヘイズ値が 3 % 以上 6 % 未満

A : ヘイズ値が 6 % 以上 1 0 % 未満

B : ヘイズ値が 1 0 % 以上 1 5 % 未満

C : ヘイズ値が 1 5 % 以上

[0064] (8) 粒子径（平均粒子径、粒子径分布）

後述の実施例及び比較例で得られるチタン酸化物含有組成物中に含まれる金属化合物粒子の粒子径を、レーザー回折式粒度分布計（株式会社 HORIBA 社製、LA-300）により下記方法で測定した。

[0065] シクロヘキサンを循環させた循環バスに、チタン酸化物含有組成物のシクロヘキサン溶液を滴下し、透過率が 7 0 ~ 9 8 % の領域になる循環濃度に制御して、下記条件で粒子径の測定を行った。

[0066] なお、チタン酸化物含有組成物がチタン以外の金属を含む場合は、下記の方法で求められる平均粒子径は、チタン酸化物と他の金属化合物とを含む金属化合物粒子全体の粒子径である。

〔測定条件〕

測定方式 : Mie 散乱理論

測定範囲 : 0 . 1 ~ 6 0 0 μ m

測定時間 : 2 0 s e c

光源：650nm 半導体レーザー5mW

データ読み取り回数：5～10回

測定温度：25℃

[0067] ここで平均粒子径は、算術平均径のことであり、頻度分布を算術平均した値であり、下記式によって表される。

$$\text{算術平均径} = \sum \{q(J) \times X(J)\} \div \sum \{q(J)\}$$

J：粒子径分割番号

q(J)：頻度分布値(%)

X(J)：J番目の粒子径範囲の代表値(μm)

また、チタン酸化物中で粒子径が1.0μm以下のチタン酸化物の含有量(vol%)及び2.0μm以下のチタン酸化物の含有量(vol%)はLA-300ソフトウェアにおける通過分積算より求めた。

[0068] (9) 耐候性試験

後述の実施例及び比較例で得られたチタン酸化物含有組成物を圧縮成型して厚さ2mmのシートを作製し、得られたシートについて、サンシャインウェザーメーター（スガ試験機株式会社製、サンシャインウェザーメーターS80）を用いて、40℃で紫外線照射試験を実施し、照射前のサンプルの引張破断伸びと比較してその保持率を算出し、耐候性の指標とした。引張破断伸びはJIS K6251に従い、3号ダンベル、クロスヘッドスピード500mm/分で測定した。

〔評価基準〕

AAA：破断伸びの保持率が95%以上

AA：破断伸びの保持率が95%未満90%以上

A：破断伸びの保持率が90%未満85%以上

B：破断伸びの保持率が85%未満80%以上

C：破断伸びの保持率が80%未満

[0069] (10) チタン酸化物含有組成物中の金属成分の状態分析

後述の実施例及び比較例で得られたチタン酸化物含有組成物に含まれる金

属成分を、X線回折装置XRD（株式会社リガク製 Unitra-1V（Cu管球））を用いて、励起電圧：電流＝40kV：40mA、スリットDS＝1度、SS開放、RS開放、縦スリット10mm、スキャン範囲 $2\theta=5\sim65$ 度（0.02度/ステップ）1～10度/分の条件で分析を行った。これにより重合体に含まれるチタン酸化物の状態を分析した。

[0070] [実施例1]

製造例1で得られた重合体溶液に対して、酸化チタン（純正化学株式会社；ルチル型、平均粒子径1.5～2.1 μ m）をチタン原子換算で30質量ppm添加して混合を行った。その後、真空乾燥によって混合液から溶媒を除去することで、酸化チタンが分散した実施例1のチタン酸化物含有組成物を得た。得られたチタン酸化物含有組成物中の分析結果を表2に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は15分とした。

[0071] [実施例2]

製造例1で得られた重合体溶液に対して、チトラメキシチタン（シグマアルドリッチ社製）をチタン原子換算で10質量ppmと、チタン原子に対して100倍モルの水を加えて混合を行った。その後、真空乾燥によって混合液から溶媒を除去することで実施例2のチタン酸化物含有組成物を得た。得られたチタン酸化物含有組成物中に含まれる金属成分は酸化チタン及びチタン酸リチウムの混合物であった。また、粒子径を分析した結果、平均粒子径は40 μ mであった。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表2に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は15分とした。

[0072] [実施例3]

製造例3で得られた重合体溶液に対して、酸化チタン（純正化学株式会社；ルチル型、平均粒子径1.5～2.1 μ m）をチタン原子換算で30質量ppm添加して混合を行った。その後、真空乾燥によって混合液から溶媒を除去することで、酸化チタンが分散した実施例3のチタン酸化物含有組成物を得た。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表2に示す。なお

、耐候性の紫外線照射時間は500時間とした。

[0073] [実施例4]

製造例4で得られた重合体を実施例4のチタン酸化物含有組成物とした。このチタン酸化物含有組成物中に含まれる金属成分は酸化チタン及びチタン酸リチウムの混合物であった。また、粒子径を分析した結果、酸化チタン及びチタン酸リチウム全体に対する平均粒子径は $20\mu\text{m}$ であった。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表2に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は500時間とした。

[0074] [実施例5]

製造例3で得られた重合体溶液に対して、酸化チタン（純正化学株式会社製；ルチル型、平均粒子径 $1.5\sim 2.1\mu\text{m}$ ）をチタン原子換算で35質量ppm、炭酸リチウム（安達新産業株式会社製；平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）をリチウム原子換算で30質量ppm添加して混合を行った後に、真空乾燥によって溶媒を除去することで、酸化チタンおよび炭酸リチウムが分散した実施例5のチタン酸化物含有組成物を得た。粒子径を分析した結果、酸化チタン及び炭酸リチウム全体に対する平均粒子径は $2.5\mu\text{m}$ であった。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表2に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は500時間とした。

[0075] [比較例1]

製造例1で得られた重合体を比較例1のチタン酸化物含有組成物とした。このチタン酸化物含有組成物の分析結果を表3に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は15分とした。

[0076] [比較例2]

製造例1で得られた重合体溶液に対して、酸化チタン（純正化学株式会社製；ルチル型、平均粒子径 $1.5\sim 2.1\mu\text{m}$ ）をチタン原子換算で200質量ppm添加して混合を行った後に、真空乾燥によって溶媒を除去することで、酸化チタンが分散した比較例2のチタン酸化物含有組成物を得た。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表3に示す。なお、耐候性の紫

外線照射時間は 1 5 分とした。

[0077] [比較例 3]

製造例 2 で得られた重合体を比較例 3 のチタン酸化物含有組成物とした。このチタン酸化物含有組成物中に含まれる金属成分は酸化チタン及びチタン酸リチウムの混合物であった。また、粒子径を分析した結果、酸化チタン及びチタン酸リチウム全体に対する平均粒子径は $20\ \mu\text{m}$ であった。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表 3 に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は 5 0 0 時間とした。

[0078] [比較例 4]

製造例 3 で得られた重合体を比較例 4 のチタン酸化物含有組成物とした。このチタン酸化物含有組成物の分析結果を表 3 に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は 5 0 0 時間とした。

[0079] [比較例 5]

製造例 5 で得られた重合体を比較例 5 のチタン酸化物含有組成物とした。このチタン酸化物含有組成物の分析結果を表 3 に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は 5 0 0 時間とした。

[0080] [比較例 6]

製造例 3 で得られた重合体溶液に対して、テトラメトキシチタン（シグマアルドリッチ社製）をチタン原子換算で 1 0 0 質量 p p m と、チタン原子に対して 1 0 0 倍モルの水を加えて混合を行った後に、真空乾燥によって溶媒を除去することで比較例 6 のチタン酸化物含有組成物を得た。得られたチタン酸化物含有組成物中に含まれる金属成分は酸化チタン及びチタン酸リチウムの混合物であった。また、粒子径を分析した結果、酸化チタン及びチタン酸リチウム全体に対する平均粒子径は $40\ \mu\text{m}$ であった。得られたチタン酸化物含有組成物の分析結果を表 3 に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は 5 0 0 時間とした。

[0081] [比較例 7]

製造例 6 で得られた重合体を比較例 7 のチタン酸化物含有組成物とした。

このチタン酸化物含有組成物の分析結果を表3に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は500時間とした。

[0082] [比較例8]

製造例7で得られた重合体を比較例8のチタン酸化物含有組成物とした。このチタン酸化物含有組成物の分析結果を表3に示す。なお、耐候性の紫外線照射時間は500時間とした。

[0083] [表2]

	製造例	平均粒子径 (μm)	ICP結果(ppm) *Ti原子換算	Ti酸化物		Ti/Li *Ti原子および Li原子換算	効果		
				1 μm 以下の粒子径を 持つTi粒子(%)	2 μm 以下の粒子径を 持つTi粒子(%)		色調	透明性	耐候性
実施例1	1	2.0	30	40	72	0.3	A	A	A
実施例2	1	40	10	1	2	0.1	A	A	AA
実施例3	3	1.9	30	30	71	75	AA	A	A
実施例4	4	20	25	3	8	5	AA	A	AA
実施例5	3	2.5	35	6	18	1.15	AA	A	AA

※実施例4の「Ti酸化物の平均粒子径」、「粒子径が0.010 μm 以上1.0 μm 以下であるチタン酸化物(Ti粒子)」、及び「粒子径が0.010 μm 以上2.0 μm 以下であるチタン酸化物(Ti粒子)」は、「酸化チタン及びチタン酸リチウム全体の平均粒子径」、「粒子径が0.010 μm 以上1.0 μm 以下である酸化チタン及びチタン酸リチウム」、及び「粒子径が0.010 μm 以上2.0 μm 以下である酸化チタン及びチタン酸リチウム」と読み替えるものとする。

※実施例5の「Ti酸化物の平均粒子径」、「粒子径が0.010 μm 以上1.0 μm 以下であるチタン酸化物(Ti粒子)」、及び「粒子径が0.010 μm 以上2.0 μm 以下であるチタン酸化物(Ti粒子)」は、「酸化チタン及び炭酸リチウム全体の平均粒子径」、「粒子径が0.010 μm 以上1.0 μm 以下である酸化チタン及び炭酸リチウム」、及び「粒子径が0.010 μm 以上2.0 μm 以下である酸化チタン及び炭酸リチウム」と読み替えるものとする。

[0084]

[表3]

	製造例	平均粒子径 (μm)	Ti 酸化物			Ti/Li *Ti原子および Li原子換算	効果		
			ICP結果(ppm) *Ti原子換算	1 μm 以下の粒子径を 持つTi粒子(%)	2 μm 以下の粒子径を 持つTi粒子(%)		色調	透明性	耐候性
比較例1	1	なし	0	なし	なし	0	A	A	C
比較例2	1	2.0	200	43	70	2	B	C	AA
比較例3	2	20	100	3	6	0.83	B	B	A
比較例4	3	なし	0	なし	なし	0	AA	A	C
比較例5	5	なし	0	なし	なし	0	A	B	C
比較例6	3	40	100	0.5	1	250	B	B	A
比較例7	6	0.01	25	100	100	5	A	A	B
比較例8	7	200	25	0	0	5	B	A	A

※実施例6の「Ti 酸化物の平均粒子径」、「粒子径が0.010 μm 以上1.0 μm 以下であるチタン酸化物(Ti粒子)」、及び「粒子径が0.010 μm 以上2.0 μm 以下であるチタン酸化物(Ti粒子)」は、「酸化チタン及びチタン酸リチウム全体の平均粒子径」、「粒子径が0.010 μm 以上1.0 μm 以下である酸化チタン及びチタン酸リチウム」、及び「粒子径が0.010 μm 以上2.0 μm 以下である酸化チタン及びチタン酸リチウム」と読み替えるものとする。

[0085] 本出願は、2013年4月30日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願2013-095168)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明のチタン酸化物含有組成物は、耐候性が求められる用途において産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系重合体と、チタン酸化物と、を含み、
前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で0.10～75質量ppmであり、
前記チタン酸化物の平均粒子径が、1.0～100 μ mである、
チタン酸化物含有組成物。
- [請求項2] リチウム化合物をさらに含む、請求項1に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項3] 前記リチウム化合物のリチウム原子換算の含有量に対する前記チタン酸化物のチタン原子換算の含有量の比(Ti/Li)が、0.0010～1.3である、請求項2に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項4] 前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で0.10～50質量ppmである、
請求項1～3のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項5] 前記チタン酸化物の含有量が、チタン原子換算で0.10～30質量ppmである、
請求項1～4のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項6] 粒子径が0.010 μ m以上1.0 μ m以下である前記チタン酸化物の含有量が、前記チタン酸化物の総量100質量%に対して、20質量%以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項7] 前記チタン酸化物が、酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化チタン、及びチタン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項8] 前記共役ジエン系重合体が、水素添加共役ジエン系重合体を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項9] 前記共役ジエン系重合体が、ビニル芳香族単量体単位を含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。

- [請求項10] 前記チタン酸化物が、前記共役ジエン系重合体の水素添加触媒として用いたチタン化合物の反応物を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項11] 前記チタン化合物が、チタノセン化合物を含む、請求項10に記載のチタン酸化物含有組成物。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか一項に記載のチタン酸化物含有組成物を含む、重合体組成物。
- [請求項13] 請求項12に記載の重合体組成物を含む、成形体。