

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4258043号  
(P4258043)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10	
CO8L 23/04	(2006.01)	CO8L 23/04	
CO8L 23/16	(2006.01)	CO8L 23/16	
CO8J 3/22	(2006.01)	CO8J 3/22	CES
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	

請求項の数 5 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-299581  
 (22) 出願日 平成10年10月21日(1998.10.21)  
 (65) 公開番号 特開2000-129192(P2000-129192A)  
 (43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)  
 審査請求日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(73) 特許権者 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 白岩 信裕  
 埼玉県上尾市中妻5-20-13  
 (72) 発明者 内海 秀樹  
 埼玉県越谷市千間台西3-3-3-301  
 (72) 発明者 後藤 洋輝  
 埼玉県蕨市錦町2-7-24  
 (72) 発明者 粟野 宏基  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン用着色剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム及びプロピレン-ブテン-1共重合体ゴムからなる群から選ばれる共重合体ゴム(A)と、低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンでなる低分子量オレフィン樹脂(B)と、エチレン-プロピレンランダム共重合体(C)とでなる担体樹脂(D)、及び顔料(E)よりなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物用着色剤組成物。

【請求項2】

前記低分子量オレフィン樹脂(B)中の低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンとの割合が1:1~9:1の範囲である請求項1記載のポリプロピレン用着色剤組成物。

10

【請求項3】

前記顔料(E)1~80重量%および前記担体樹脂(D)20~99重量%を含有し、該担体樹脂中の共重合体ゴム(A)と、低分子量オレフィン樹脂(B)との割合が1:8~1:1の範囲である請求項1または2記載のポリプロピレン系樹脂組成物用着色剤組成物。

【請求項4】

前記担体樹脂(D)中の共重合体ゴム(A)および低分子量オレフィン樹脂(B)の総量と、前記エチレン-プロピレンランダム共重合体(C)との割合が1:10~10:1

20

の範囲である請求項3記載のポリプロピレン系樹脂組成物用着色剤組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1つに記載のポリプロピレン系樹脂組成物用着色剤組成物からなることを特徴とする自動車内装部品用マスターバッチ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリプロピレンを主成分とする樹脂組成物を射出成形加工した際、顔料を成形品に容易に分配し、ポリプロピレン系樹脂組成物の高い剛性、優れた耐衝撃性を損なう事のない着色剤組成物に関するものである。

10

本発明の着色剤組成物は、自動車内装材に用いられるポリプロピレン系樹脂組成物に使用できる。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレンは近年触媒や重合法改良により成形性や物性改善が進み、かつリサイクルがし易いという点から、幅広い用途に対して使用されている。

特に自動車の内装用部品には、耐衝撃性や剛性に優れ、リサイクルが容易なポリプロピレン系樹脂組成物が用いられてきている。このような樹脂組成物としては、ポリプロピレン単独重合体、エチレンとブロック共重合したポリプロピレン、エチレンとランダム共重合したポリプロピレンなどのポリプロピレンにエチレン-プロピレンゴムをブレンドしたり、ポリプロピレンにエチレン-プロピレンゴムとエチレン-ブテンゴム或いはエチレン-オクテンゴムとをブレンドした物に、タルクが練り込まれたものがある。

20

【0003】

これら樹脂組成物は、インストルメントパネルやドアトリム或いはピラーの成形に供されているが、機械的特性を更に高める事や、成形品表面の改質で塗装性を良好にする事や、自動車へ取り付けられた成形物からの揮発物によるガラスの霞み、即ちフォギングのない事等が求められ、着色が容易で美しい外観を呈する事が求められている。そこで樹脂組成物を改善する為、ポリプロピレンの熔融流動性や立体規則性を制御したり、ゴムの量や種類、タルクの量や種類を検討した上で、樹脂組成物作成段階の混練を工夫する事等が試みられてきている。

30

【0004】

そしてこれらの着色には一般のプラスチックと同様、粉末状、粒状あるいは液状の着色剤が使用されている。

着色剤は、着色成分たる顔料に分散助剤を加えたものか、それに樹脂を加え単に混合したり熔融混練したりして得られるものであるが、ポリプロピレンの着色には、分散助剤を加えたままの粉体着色剤では、その取り扱いで環境汚染があり自動計量機における計量精度も悪いので、最適な着色剤の一つとして粒状着色剤、通称マスターバッチカラーが使用されつつある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

40

ポリプロピレン系樹脂組成物の中で従来の組成物より物性に優れ、成形加工性に優れた物が提案されてきており、常温(23)において曲げ弾性率が2000MPa、アイゾット衝撃強さが140J/m、熱変形温度が120以上(455KPa)、MFRが20g/10min(230-荷重2.16kg)のような物がある。このようなポリプロピレン系樹脂組成物としては、エチレン或いはオレフィンとの共重合ポリプロピレンにオレフィン系ゴムとタルクを加えた物が提案され実用化されている。

【0006】

この組成物の中の共重合ポリプロピレンはポリプロピレン部がアイソタクチックペンタッド分率で0.97以上、MFRが20~450gr/10min(230-2.16Kg荷重)で共重合ポリプロピレンのMFRは10~400gr/10minである。オレフィ

50

ン系ゴムはエチレン - プロピレン、エチレン - オクテン、エチレン - ブテンの各共重合体であったり、ポリブタジエンを水素添加して得られるようなジエン系重合体であったり、ビニル芳香族化合物との共重合体、例えばスチレンが結合したブタジエンを水素添加させたオレフィン系重合体である。タルクは平均 5  $\mu$  以下の微粒品で、比表面積は 3 . 5 m<sup>2</sup> / g 以上ある。それぞれの組成は大略、共重合ポリプロピレンが 50 ~ 77 重量%、オレフィン系ゴムは 8 ~ 25 重量%、タルクは 15 ~ 25 重量%となる。物性に優れ、成形加工性に優れるこのような組成物はナノコンポジットと呼ばれ、タルクを起点としたポリプロピレン結晶を伴うポリプロピレン相とゴム相とが微細に整然と互いに入り組んだ構造を呈する。

#### 【 0 0 0 7 】

従来、物性や適性の違う樹脂組成物を自動車成形部品毎に使い分けてきたが、このような物性や加工性に優れた一つの材料で賄う事は物性バランスの良い自動車内装部品が簡単に得られる利点がある。更にマスターバッチカラーを射出成形段階で希釈して使用することを前提とすれば、無着色な樹脂組成物を容易に大量生産でき、成形の管理や着色に係わるコストの低下が図れるという利点が生じる。

#### 【 0 0 0 8 】

ところが、従来の着色方式ではこのようなポリプロピレン系樹脂組成物に対しては様々な問題を生じていた。

まず第一の問題としては、ポリプロピレン系樹脂組成物を着色すると機械的特性が所期値とはならず、ポリプロピレン系樹脂組成物を混練作成する段階で、色毎に樹脂組成物の微妙な調整を必要とする点が上げられる。従来のマスターバッチカラーをポリプロピレン系樹脂組成物へ加え着色する事は結局、この調整ができないまま機械的特性を低下させた状態で成形品を作る事になっていた。

#### 【 0 0 0 9 】

第二の問題としては、従来のマスターバッチカラーを使用すると、成形品にマスターバッチカラーの分配（解膠）不良を起こし、美しい外観が得られない点を上げる事ができる。経済性を考慮してマスターバッチカラーの顔料濃度を高め、使用時の希釈比を大きくする（被着色樹脂に対しマスターバッチカラーの配合率を小さくする）と、ポリプロピレン系樹脂組成物の機械的特性の変化は少なくできるが、マスターバッチカラーの顔料濃度が上がったことにより、マスターバッチカラーの熔融粘度が高くなるので、成形機による混練不足が生じ、分配不良現象である色むらや色筋を発生させてしまう。

#### 【 0 0 1 0 】

この様な場合、色むら、色筋解消策として従来はマスターバッチカラーの顔料濃度低下による希釈比の低減、マスターバッチカラーの担体樹脂を流動性の良い樹脂にする方法や、成形機の混練条件を高めたりする方法が採用されてきている。しかしながら希釈比の低減や、混練条件を高める方法は着色コストが高くなり、経済性を損なう事となっていた。

#### 【 0 0 1 1 】

第三の問題としては、ラッカー塗料で塗装された自動車内装部品の、車内へ持ち込まれた油脂類の接触で起きる塗膜剥離を上げる事ができる。これは着色したポリプロピレン系樹脂組成物でなる成形部品を塗装した場合、顕著に発生し着色剤成分の見直しが求められていた。

#### 【 0 0 1 2 】

第四の問題としては、自動車へ取り付けられた内装部品が、日光（熱線）を主とした熱環境に曝され、窓ガラスを経時的に曇らせてしまう点が上げられる。ガラスを曇らせる現象は、所謂フォギング（ガラス霞み性）と呼ばれ、内装部品中に含有される揮発成分が遊離して付着する現象であるが、着色したポリプロピレン系樹脂組成物において強く発生するので、着色剤成分の見直しが求められていた。

#### 【 0 0 1 3 】

このような問題の一部は、一般的な樹脂組成物に対し、既にマスターバッチカラーの観点で解決しようと様々の試みがなされてきている。

10

20

30

40

50

例えば特開平 1 - 2 6 1 4 4 0 号公報には、顔料と二元系及び三元系非晶性ポリオレフィンとで作られたマスターバッチカラーがポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニルなどの樹脂に色むらを改善する技術として開示されている。また、特開平 5 - 2 0 2 2 3 4 号公報には、マスターバッチカラーの担体として、不飽和二重結合を有するモノマーと不飽和二重結合を有する二塩基酸ないしその無水物との共重合体を含有するものが、機械的物性や耐熱性等の物性が特に重要視されるポリオレフィンの着色に対し極めて有効であることが示されている。更に、特公平 6 - 2 1 2 0 1 号公報には顔料とエチレン - 酢酸ビニル共重合体とポリオレフィンワックスおよびカルボン酸含有ポリオレフィンワックスからなるマスターバッチカラーが、顔料含有率を高くしても、オレフィン系樹脂やスチレン系樹脂の様な汎用樹脂のみならずポリアミド、ポリアセタールの様な加工温度の高いエンジニアリングプラスチックに対しても、顔料分散が良好でかつ成形時に容易に分配する着色組成物として開示されている。

10

## 【 0 0 1 4 】

一方、特開平 8 - 3 2 5 4 2 2 号公報には、顔料とエチレン - オレフィン共重合体或いはプロピレン - オレフィン共重合体と低分子量ポリエチレンとでなるマスターバッチカラーが高結晶性ポリプロピレンや充填剤入りポリプロピレンで分配の良い事が述べられている。また、特許第 2 6 5 4 9 7 9 号公報には、結晶性ポリプロピレン単独重合体と脂肪酸金属塩、ポリエチレンワックス又はポリプロピレンワックスから選ばれる一つを分散媒体とした加工顔料とでなるマスターバッチカラーが充填剤入りポリプロピレンに対し顔料分散性に優れ、かつ剛性、耐熱性及び耐衝撃性等の物性を損なわないと述べられている。

20

## 【 0 0 1 5 】

しかしながら、これら開示されたマスターバッチカラーは自動車内装部品用に設計された高剛性、高衝撃性で成形加工性に優れるポリプロピレン系樹脂組成物に対しては、性能に一部満足できないという面があった。

本発明は種々の着色方式の中でこれら諸問題を起こさない粒状着色剤、即ちマスターバッチカラーを提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような状況の下、粒状着色剤の性能改善を鋭意研究した結果、特定のエチレン - オレフィン共重合体或いはプロピレン - オレフィン共重合体に低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンとでなる低分子量オレフィン樹脂とを特定のポリプロピレンと組み合わせてマスターバッチカラーの担体樹脂として使用すると、ポリプロピレン系樹脂組成物の射出成形等で、低添加率でも色むら、色筋を起こさず、これら組成物でなる成形品の機械的物性や塗膜密着性やフォギングに問題がないことを見出した。

30

## 【 0 0 1 7 】

即ち本発明は、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - ブテン - 1 共重合体ゴム、エチレン - オクテン共重合体ゴム及びプロピレン - ブテン - 1 共重合体ゴムからなる群から選ばれる共重合体ゴム ( A ) と、低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンでなる低分子量オレフィン樹脂 ( B ) と、エチレン - プロピレンランダム共重合体 ( C ) とでなる担体樹脂 ( D )、及び顔料 ( E ) よりなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物用着色剤組成物を提供するものである。

40

## 【 0 0 2 7 】

このポリプロピレン系樹脂組成物用着色剤組成物は、通例の如く熔融混練体として得られ、マスターバッチカラーとしての形態をとる。

## 【 0 0 2 8 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施形態の典型的なもの及び最良の状態は後記実施例に具体的に示されるが、本発明を実施する上で選択可能な各構成要件等について以下に詳細に説明する。

## 【 0 0 2 9 】

50

本発明で使用する共重合体ゴム(A)は、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム及びプロピレン-ブテン-1共重合体ゴムからなる群から選ばれるものである。これらの共重合体ゴム(A)は、バナジウムやシングルサイト系触媒などの有機金属化合物を触媒として溶液重合等で合成されるゴム質のものでオレフィン系ゴム状共重合体とも呼ばれるもの(略称・共重合体ゴム)ある。いずれも本発明では粉状、粒状等の形状は問わない。また、これらの共重合体ゴム(A)では、エチレンにプロピレン或いはブテン-1或いはオクテンを二元共重合させたエチレン-プロピレン共重合体ゴム或いはエチレン-ブテン-1共重合体ゴム或いはエチレン-オクテン共重合体ゴムと、これらにジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエンのいずれかを第3成分として加え共重合させた三元共重合体が含まれる。またこの様な共重合体ゴムは、所望により適宜組み合わせ併用することも可能である。

10

## 【0030】

これら二元或いは三元共重合体とも、そのオレフィン成分比は3~95重量%の構成で、成分比により軟化点や密度は変化するが、160以下で軟化する物が望ましく、溶融流動性(MFR)が高い物が望ましい。

このような物としては日本合成ゴム(株)のJSREP(商品名)、三井化学(株)のタフマー(商品名)、エクソン化学(株)のピスタロン(商品名)及び住友化学(株)のエスプレン(商品名)をあげることができる。

## 【0031】

20

本発明で用いる低分子量オレフィン樹脂(B)である低分子量ポリエチレン及び低分子量ポリプロピレンは顔料分散を助ける効果を有し、低分子量ポリエチレンは分子量(Mn)が500~20000、低分子量ポリプロピレンは500~30000であり、モノマーの重合により得られる物およびポリマーの熱分解で得られるすべてを対象とすることができる。またこれら低分子量樹脂は後処理により分子中にアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の、不飽和カルボン酸またはその無水物の酸基を導入させても本発明では何等さしつかえがない。さらに、低分子量オレフィン樹脂(B)中の低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンとの割合は1:1~9:1の範囲が好ましい。

## 【0032】

30

本発明で用いるエチレン-プロピレンランダム共重合体(C)は、液相、気相を問わずチーグラ-ナッタ系触媒やシングルサイト触媒で合成される物で、合成段階で、エチレンとプロピレンとのランダム共重合体であって、溶融流動性(MFR、230-2.16Kg荷重)が着色対象のポリプロピレン系樹脂組成物より高流動である事が望ましい。

## 【0033】

本発明で用いる顔料(E)は、プラスチック加工分野で公知のものであり、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、弁柄、チタニウムオキサイド系焼成顔料、群青、アルミン酸コバルト、カーボンブラックなどの無機顔料と、アゾ系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ペリレン系、イソインドリノン系、フタロシアニン系、キノフタロン系、スレン系、ジケトピロロピロール系などの有機顔料と、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルクなどの体質顔料である。

40

## 【0034】

本発明の着色剤組成物は、顔料(E)とエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム及びプロピレン-ブテン-1共重合体ゴムからなる群から選ばれる共重合体ゴム(A)及び低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンでなる低分子量オレフィン樹脂(B)及びエチレン-プロピレンランダム共重合体(C)を必須成分とするが、担体樹脂の一部としてホモポリプロピレン、ブロック共重合ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のオレフィン系樹脂或いは用途適性改善の為の熱安定剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、滑剤或いは充填剤を必要に応じて加えることができる。

50

## 【 0 0 3 5 】

本発明では着色剤組成物必須成分が互いにポリプロピレン系樹脂組成物の諸性能を維持補完し合う関係にある。エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - ブテン - 1 共重合体ゴム、エチレン - オクテン共重合体ゴム及びプロピレン - ブテン - 1 共重合体ゴムからなる群から選ばれる共重合体ゴム ( A ) はポリプロピレン系樹脂組成物の機械的特性で耐衝撃性を増すが、剛性を減じ易い。一方、エチレン - プロピレンランダム共重合体 ( C ) は逆の傾向を示す。特に本発明ではエチレン - プロピレンランダム共重合体 ( C ) はホモ重合体やブロック共重合体に比べ、マスターバッチカラーとポリプロピレン系樹脂組成物との射出成形段階の混練を容易にし、良好な解膠状態を現出させる。

## 【 0 0 3 6 】

一方、低分子量ポリエチレンもポリプロピレン系樹脂組成物の機械的特性において、その耐衝撃性を増し剛性を減じる傾向を示すが、低分子量ポリプロピレンは逆の傾向を示す。顔料分散に効果を示す低分子量ポリエチレンの滑性はエチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - ブテン - 1 共重合体ゴム、エチレン - オクテン共重合体ゴム及びプロピレン - ブテン - 1 共重合体ゴムからなる群から選ばれる共重合体ゴム ( A ) との併用で低減でき、一部を低分子量ポリプロピレンに替える事で更に低減でき、射出成形段階でのマスターバッチカラーの混練を損なわせる事がない。また、この組み合わせは低分子量ポリエチレンの成形品表面へのブリードも抑制すると考えられる。反面、前記共重合体ゴム ( A ) にとっては低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンを用いる事は、自らの熔融流動性を高める効果が生じ、射出成形段階での混練で容易にポリプロピレン系樹脂組成物へ解膠する事ができる。

## 【 0 0 3 7 】

更にこれら諸成分は 1 0 0 程度の加熱では昇華、蒸発する事はなく、着色対象のポリプロピレン系樹脂組成物と良く溶け合うのでポリプロピレン系樹脂組成物の塗装性やフォギングに及ぼす影響は少ない。

## 【 0 0 3 8 】

本発明の着色剤組成物必須成分の構成比は、顔料 ( E ) が 1 ~ 8 0 重量% 好ましくは 5 ~ 6 0 重量% で、顔料 ( E ) を除いた残りが、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - ブテン - 1 共重合体ゴム、エチレン - オクテン共重合体ゴム及びプロピレン - ブテン - 1 共重合体ゴムからなる群から選ばれる共重合体ゴム ( A ) と、低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンでなる低分子量オレフィン樹脂 ( B ) と、エチレン - プロピレンランダム共重合体 ( C ) とでなる担体樹脂で、2 0 ~ 9 9 重量% 好ましくは 4 0 ~ 9 5 重量% である。前記共重合体 ( A ) と前記低分子量オレフィン樹脂 ( B ) との割合は、1 : 8 ~ 1 : 1 の範囲で、前記共重合体 ( A ) および前記低分子量オレフィン樹脂 ( B ) の総量と、前記エチレン - プロピレンランダム共重合体 ( C ) との割合は、1 : 1 0 ~ 1 0 : 1 の範囲となっていればよい。

## 【 0 0 3 9 】

更にこれら着色剤組成物の熔融流動性は、MFR ( 2 3 0 - 2 . 1 6 K g 荷重 ) で 1 0 0 ~ 1 0 0 0 g / 1 0 m i n が望ましく、これより低すぎても、高すぎてもマスターバッチカラーの分配性が不良になる。

## 【 0 0 4 0 】

粒状の着色剤は、着色剤必須成分と所望によりその他成分とを混合し、熔融混練して得られる。例えば顔料を予め低分子量ポリエチレンと低分子量ポリプロピレンとでなる低分子量オレフィン樹脂と高速ミキサー等で混合し、バンバリ - ミキサーやニーダーで混練した後、加熱 2 本ロールや加熱 3 本ロールにて顔料を微細に磨砕処理した上で、単軸スクリュウーや 2 軸スクリュウー押出機等の混練機でエチレン - オレフィン共重合体或いはプロピレン - オレフィン共重合体とランダム共重合ポリプロピレンとその他成分と共に混練して得られる物であったり、これら成分全てを一度に混合し、バンバリーミキサー、ニーダー、高速回転インテンシブミキサー、2 軸スクリュウー押出機等で熔融混練して得られる物である。混練物の形状は混練機からの取り出し方によりホットカットで粒状物としたり、シ

10

20

30

40

50

ート或いはストランドのコールドカットによる粒状物とすることができる。

【0041】

本発明の着色剤組成物の着色対象樹脂は、充填剤として微粉タルクを含有し、23における曲げ弾性率が2000MPa以上、アイゾット衝撃強さが140J/m以上、熱変形温度(455kPa応力)が120以上でかつMFR(230-荷重2.16kg)が20gr/10min以上のポリプロピレン系樹脂組成物で、例えばアイソタクチックポリプロピレンを含み、それと充填剤等で強化された高剛性で高衝撃性ポリプロピレン系樹脂組成物であり、所望の顔料濃度となるように、その着色対象樹脂100重量部に対し本発明の着色剤組成物が通常10重量部以下で配合される。

【0042】

【実施例】

次に本発明を実施例、比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されず幅広い応用範囲を持つものである。なお、実施例、比較例における部及び%表示はすべて重量基準である。

【0043】

実施例1~3と比較例1~6

表1記載の黒色酸化鉄(C.I.P.B.11)、チタンイエロ-(Sb-Ni-Tioxide、C.I.P.Y.53)及び酸化チタン(ルチル型C.I.P.W.6)顔料とステアリン酸亜鉛とをそれぞれ表1記載(比較例3、4、5、7)の配合比(部)で高速ミキサーで混合し粉状物とした。一方、ステアリン酸亜鉛を低分子量ポリエチレンに替え、表1記載(実施例1、2、3および比較例1、2、6)の配合比(部)で前記処方と同様に高速ミキサーで混合した後、加圧ニダにて加熱溶融混練し、続いて3本ロールにて微細に磨砕処理した混練物をクラッシャーで粉砕することによって顔料分散の良い不定型粒状物にした。これら粉状或いは粒状物を表1記載のポリプロピレン或いはポリエチレン或いはオレフィン系ゴム状共重合体とそれぞれ表1記載の配合比にて混合し、2軸スクリュ押出機(L/D=30)にて溶融混練し、ストランド状に押し出しし、水槽で冷却した後、回転刃切断型ペレタイザにて長さ2~3mmの円筒形グレー色マスターバッチカラーペレット100部に加工した。

【0044】

得られたマスターバッチカラーは、高剛性で高衝撃性ポリプロピレン(PPFと略称)に添加した場合の射出成形色むら試験、物性試験、塗膜密着性試験及びフォギング試験に供した。その結果は表2に記載したが、本発明組成のマスターバッチカラーは、色むらがなく、諸物性値の保持率は95%以上、塗膜密着性も良く、フォギングもなく良好であった。

【0045】

なお射出成形色むら評価方法及び物性試験方法は次の通りで、これは後述する実施例4~7および比較例8~10の場合と共通するので、その場合と併せて記載すると以下のようなになる。

【0046】

射出成形色むら評価試験：マスターバッチカラーを表2又は4に記載の高剛性、高衝撃性ポリプロピレン組成物(PPF-A又はPPF-B)へ表2、4に記載の希釈率(3%)で加え混合した後、混合物をフルフライトスクリュ(L/D=22)装着の型締圧200トンの射出成形機で成形温度220、金型温度30、背圧10Kg/cm<sup>2</sup>にてフィルムゲート平板金型(平板サイズ：厚さ3mm×幅100mm×長さ345mm)にて成形する。

【0047】

色むらの評価は平板上に認められる色筋の大小で行い評価基準は5段階とする

10

20

30

40

- 評価基準**
- 1 : 色筋がない
  - 2 : 僅かに色筋がある
  - 3 : 小さな色筋がある
  - 4 : 一部大きな色筋がある
  - 5 : 全面に大きな色筋がある

## 【 0 0 4 8 】

射出成形物性試験：マスターバッチカラーを表 2 又は 4 に記載の高剛性、高衝撃性ポリプロピレン組成物（P P F - A 又は同 B）へ表 2、4 に記載の希釈率（3 %）で加え混合した後、混合物をフルフライトスクリュ（L/D=20）装着の型締圧 6 0 トンの射出成形機で成形温度 210、金型温度 40、背圧 20Kg/cm<sup>2</sup> にて試験ピース成形用金型で成形する。成形ピースは引張試験、曲げ試験、I Z O D 衝撃試験、熱変形試験（H D T）に供する。

10

各試験条件は A S T M に準ずる。

引張試験	A S T M - D 6 3 8	試験形状：タイプ 1 ダンベル片
曲げ試験	A S T M - D 7 9 0	試験形状：1/4" ピース
I Z O D 衝撃試験	A S T M - D 2 5 6	試験形状：1/4" ピース
H D T 試験	A S T M - D 6 4 8 (455KPa 応力)	試験形状：1/4" ピース

## 【 0 0 4 9 】

20

評価基準：未着色樹脂の物性値を 1 0 0 % として、着色樹脂物性値の保持率を以下の基準で表示する。

- ：物性値の保持率が 9 5 % 以上である
- △：物性値の保持率が 9 0 % 以上 ~ 9 5 % 未満である
- ×：物性値の保持率が 9 0 % 未満である

## 【 0 0 5 0 】

塗膜密着性試験：マスターバッチカラーを表 2 又は 4 に記載の高剛性、高衝撃性ポリプロピレン組成物（P P F - A 又は同 B）へ表 2、4 に記載の希釈率（3 %）で加え混合した後、混合物をフルフライトスクリュ（L/D=20）装着の型締圧 6 0 トンの射出成形機で成形温度 230、金型温度 40、背圧 20Kg/cm<sup>2</sup> にて厚さ 3 × 幅 80 × 長さ 145mm の平板金型で成形する。成形ピースは成形後 72 時間経過してから、主成分として茶色顔料、メチルメタアクリレート共重合体とトルエンとキシレンを含むラッカー塗料で表面をスプレー塗装し、70

30

で 10min 間乾燥させることにより、表面に厚み 20 μ の塗膜を形成させる。

次に、塗装 48 時間経過後の平板ピースに整髪料（商品名 プラバス）を 1gr / 100cm<sup>2</sup> の量で、ラッカー塗膜面上に塗布しその上に白色ネル布を貼り付け、更にそれを密封容器に入れ 80

## 【 0 0 5 1 】

加温完了後はラッカー塗膜面上の整髪料を、中性洗剤低濃度水溶液で洗い流し、平板ピースをよく乾燥させる。その後、カッターにて塗膜面をクロスカットし、その部分にセロハンテープを貼り付けた後、勢いよく剥がし塗膜密着の状況を調べる。

40

## 【 0 0 5 2 】

評価基準：以下の基準で表示する。

- ：全く剥がれない
- △：僅かに剥がれる

×：剥がれる

## 【 0 0 5 3 】

フォギング試験：マスターバッチカラーを表 2 又は 4 に記載の高剛性、高衝撃性ポリプロピレン組成物（P P F - A 又は同 B）へ表 2、4 に記載の希釈率（3 %）で加え混合した後、混合物をフルフライトスクリュ（L/D=20）装着の型締圧 6 0 トンの射出成形機で成形温度 230、金型温度 40、背圧 20Kg/cm<sup>2</sup> にて厚さ 2 × 幅 25 × 長さ 100mm の平板金型で成形

50



する。次に成形ピースは高さ170mmで内径70mm、口径40mmのガラス瓶に入れる。瓶は口部にヘーズ（ガラス霞み度）値が0.3以下のガラス板を当てがい瓶内を密封化し、100℃に熱したオイルバスへ瓶上部が液面から出るように浸漬させて20時間加熱させる。フォギングの状態は加熱終了後、瓶口部にあるガラスを取り出し、1時間以内にヘーズメータにて霞み度として測定して知る。

【0054】

評価基準：以下の基準で表示する。

- ：ヘーズ値が15未満でありフォギングはなく良
- △：ヘーズ値が15以上20未満であり、フォギングがありやや不良
- ×：ヘーズ値が20以上であり、フォギング大、不良

10

【0055】

表1中の配合原料の詳細は以下の通り

低分子量ポリエチレン：分子量(Mn) = 5000、粘度(CPS:140℃) = 3000、軟化点 = 111

低分子量ポリプロピレンA：分子量(Mn) = 4000、軟化温度 = 149

ステアリン酸亜鉛：ステアリン酸塩(55%)、パルミチン酸塩、ミリスチン酸塩の混合品、融点(示差熱量分析) = 127

アイソタクチックPP-A：エチレンプロピレンランダム共重合体

MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 40gr/10min

アイソタクチックPP-B：エチレンプロピレンブロック共重合体

MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 60gr/10min

20

アイソタクチックPP-C：ホモポリプロピレン

MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 60gr/10min

エチレン系樹脂-A：低密度ポリエチレン

MFR(190℃ 荷重2.16Kg) = 50gr/10min

エチレン系樹脂-B：直鎖状低密度ポリエチレン

MFR(190℃ 荷重2.16Kg) = 40gr/10min

エチレン系樹脂-C：高密度ポリエチレン

MFR(190℃ 荷重2.16Kg) = 60gr/10min

共重合体ゴム-A：エチレンプロピレンゴム(エチレン含有率74%)

MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 40gr/10min 溶融温度 = 55

30

共重合体ゴム-B：エチレンブテン-1ゴム(エチレン含有率80%)

MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 100gr/10min 溶融温度 = 93

共重合体ゴム-C：エチレンプロピレンゴム(エチレン含有率31%)

MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 2gr/10min 溶融温度 = 86

【0056】

表2中の着色試験用樹脂の詳細は以下の通り。

PPF-A：高剛性、高衝撃性ポリプロピレン組成物。

PP部がアイソタクチックペンタッド分率 = 0.98で、MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 50gr/10minであるエチレンとのブロック共重合ポリプロピレン65部にエチレン-オレフィン共

重合体15部、微粉タルク20部及び酸化防止剤、光安定剤を少量部加えて2軸スクリュ押出機で混練して作成した物。MFR(230℃ 荷重2.16Kg) = 25gr/10min、引張破断点伸度 = 400%

40

、23℃における曲げ弾性率 = 2300MPa、IZOD衝撃値(1/4") = 140J/m、HDT(455kPa応力)

= 125℃、塗膜密着性は良好でフォギングもなく良好である。

【0057】

【表1】

		実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	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
配 合 成 分 比	黒色酸化鉄	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	チタンイエロー	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	酸化チタン	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	低分子量PE	17	11	17	22	22	17			17	17
	低分子量PP-A	5	10	5			5	10			5
	ステアリン酸亜鉛						5	7	10		5
	アイソタクチックPP-A	35	34	35	39			47			
	アイソタクチックPP-B						32				
	アイソタクチックPP-C					35					
	共重合体ゴム-A	7			7	7	5				
	共重合体ゴム-B		8								
	共重合体ゴム-C			7							
	イフレン系樹脂-A								54		
	イフレン系樹脂-B									47	
	イフレン系樹脂-C										37

10

20

30

【 0 0 5 8 】

【 表 2 】

		実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	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	
マスター バッチ 評価結果	射出成形 色むら	1	1	1	2	3	3	3	3	4	4	
	物 性	引張伸 度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		曲げ弾 性率	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
	試 験	IZOD 衝撃値	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		HDT	○	○	○	△	△	○	○	×	×	×
	希釈率： 3%	塗装性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
		フキソウ	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×

10

20

30

40

## 【0059】

実施例4～7と比較例8～10

表3記載のカーボンブラック(C.I.P.B.7)、酸化チタン(C.I.P.W.6)及び銅フタロシアンブルー(型C.I.P.B.15:3)顔料とステアリン酸マグネシウムとをそれぞれ表3記載の配合比(部)で高速ミキサーで混合し粉状物とした。一方、ステアリン酸マグネシウムを低分子量ポリプロピレンと低分子量ポリエチレンに替え、表3記載の配合比(部)で前記処方と同様に高速ミキサーで混合した後、加圧ニ-ダ-にて加熱溶融混練し、続いて3本ロールにて微細に磨砕処理した混練物をクラッシャーで粉砕することによって顔料分散の

50

良い不定型粒状物にした。これら粉状或いは粒状物を表3記載のポリプロピレンを一部加えてそれぞれ表3記載の配合比にて混合し、2軸スクリュ押出機(L/D=30)にて熔融混練し、ストランド状に押し出しし水槽で冷却した後、回転刃切断型ペレタイザにて長さ2~3mmの円筒形青色マスターバッチカラーペレット100部に加工した。得られたマスターバッチカラーは、高剛性で高衝撃性ポリプロピレンに添加した場合の射出成形色むら試験、物性試験、塗装性試験及びフォギング試験に供した。

【0060】

結果は表4に記載したが、本発明組成のマスターバッチカラーは色むらがなく、諸物性値の保持率は95%以上、塗膜密着性も良く、フォギングもなく良好であった。

【0061】

表3中の配合原料の詳細は以下の通り。

低分子量ポリエチレン：表1に記載された物と同一

低分子量ポリプロピレンB：分子量(Mn)=29000、熔融温度=144℃

ステアリン酸マグネシウム：ステアリン酸塩(55%)、パルミチン酸塩、ミリスチン酸塩の混合品、融点(示差熱量分析)=118℃

アイソタクチックPP-D：エチレンプロピレンランダム共重合体

MFR(230℃荷重2.16Kg)=85gr/10min

アイソタクチックPP-E：ホモポリプロピレン

MFR(230℃荷重2.16Kg)=350gr/10min

共重合体ゴム-D：エチレンブテン-1ゴム(エチレン含有率80%)

MFR(230℃荷重2.16Kg)=7gr/10min 熔融温度=79℃

共重合体ゴム-E：エチレンオクテンゴム(エチレン含有率60%)

MFR(230℃荷重2.16Kg)=8gr/10min 熔融温度=58℃

共重合体ゴム-F：プロピレンブテンゴム(プロピレン含有率87%)

MFR(230℃荷重2.16Kg)=8gr/10min 熔融温度=155℃

【0062】

表4中の着色試験用樹脂の詳細は以下の通り。

PPF-B：高剛性、高衝撃性ポリプロピレン組成物。

PP部がアイソタクチックペンタッド分率=0.98でMFR(230℃荷重2.16Kg)=100gr/10minであるエチレンとのブロック共重合ポリプロピレン60部にエチレン-オレフィン共重合体20部、微粉タルク20部及び酸化防止剤、光安定剤を少量部加えて2軸スクリュ押出機で混練して作成した物。MFR(230℃荷重2.16Kg)=30gr/10min、引張破断点伸度=400%、23における曲げ弾性率=2200MPa、IZOD衝撃値(1/4")=170J/m、HDT(455kPa応力)=125℃、塗膜密着性は良好でフォギングはなく良好である。

【0063】

【表3】

10

20

30

40

		実 施 例 4	実 施 例 5	実 施 例 6	実 施 例 7	比 較 例 8	比 較 例 9	比 較 例 10
配 合 成 分 比	カーボンブラック	6	6	6	6	6	6	6
	酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10
	フタロシアニンブルー	10	10	10	10	10	10	10
	低分子量PE	25	25	25	21		30	30
	低分子量PP-B	10	10	10	12			
	ステアリン酸マグネシウム				2	10	2	10
	アイソタクチックPP-D	29	29	29	29		32	
	アイソタクチックPP-E					54		34
	共重合体ゴム-D	10			10			
	共重合体ゴム-E		10				10	
	共重合体ゴム-F			10		10		

10

20

30

【 0 0 6 4 】

【 表 4 】

		実 施 例 4	実 施 例 5	実 施 例 6	実 施 例 7	比 較 例 8	比 較 例 9	比 較 例 10	
マスター バッチ 評価結果  被着色樹 脂： PPF- B  希釈率： 3%	射出成形 色むら	1	1	1	1	5	2	3	
	物 性 試 験	引張伸 度	○	○	○	○	△	○	△
		曲げ弾 性率	○	○	○	○	○	○	○
		IZOD 衝撃値	○	○	○	○	△	○	○
		HDT	○	○	○	○	○	○	○
	塗装性	○	○	○	○	○	△	○	
	フォギング	○	○	○	△	×	△	×	

10

20

30

40

【0065】

【発明の効果】

本発明の特定のポリプロピレン組成物をマスターバッチカラーとして使用すると、無機フィラー、オレフィン系ゴム、エチレン或いはオレフィンとの共重合ポリプロピレンとなる高剛性で高衝撃性なポリプロピレン組成物を着色する場合に多くの利点を生む。即ち成形品の成形加工段階で色むら、色筋を起こさず、分配性が良好な為、着色が美麗均一にする事ができ、着色した成形品は物性の低下もなく、ラッカー塗料塗膜の油脂による膨潤剥離も起こさず、かつフォギングも起こさない。

その結果、高剛性で高衝撃性ポリプロピレン組成物の成形は容易になり、着色経費の大幅な削減が図れると共に、安心して使用できる自動車内装部品が得られる。

50

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 K 5/00 (2006.01) C 0 8 K 5/00

(72)発明者 西尾 武純  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平08-325422(JP,A)  
特許第2654979(JP,B2)  
特開昭63-113057(JP,A)  
特開平10-001572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 23/00  
C08J 3/00