

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4842277号  
(P4842277)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 23/10 (2006.01)	C08L 23/10
C08L 23/06 (2006.01)	C08L 23/06
C08L 23/08 (2006.01)	C08L 23/08
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-545886 (P2007-545886)
(86) (22) 出願日	平成17年11月30日 (2005.11.30)
(65) 公表番号	特表2008-524348 (P2008-524348A)
(43) 公表日	平成20年7月10日 (2008.7.10)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2005/012947
(87) 國際公開番号	W02006/063698
(87) 國際公開日	平成18年6月22日 (2006.6.22)
審査請求日	平成19年8月14日 (2007.8.14)
(31) 優先権主張番号	04078423.3
(32) 優先日	平成16年12月16日 (2004.12.16)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	502132128 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション サウディアラビア王国 11422 リヤ ド ピーオー ボックス 5101
(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(72) 発明者	ヌエオテボーム, ペーテル オランダ国 6432 デーイェー ホエ ンスブルック サイント トエオニスト ラート 52

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 引っ搔き抵抗性が改善されたポリプロピレン組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリプロピレン組成物の総量に基づいて計算した質量%で表して、

( i ) 30 ~ 80 質量% のポリプロピレン、

( i i ) 910 kg / m<sup>3</sup> と 935 kg / m<sup>3</sup> の間の密度および 8 g / 10 分と 80 g / 10 分の間のメルトフローインデックス (MFI) を有する 2 ~ 20 質量% の分岐低密度ポリエチレン、( i i i ) 840 kg / m<sup>3</sup> と 890 kg / m<sup>3</sup> の間の密度および 0.1 g / 10 分と 100 g / 10 分の間のメルトフローインデックス (MFI) を有する、エチレンおよび C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> オレフィンの、1 ~ 20 質量% のコポリマー、および

( i v ) 0.5 ~ 60 質量% の充填剤、

を有してなるポリプロピレン組成物。

## 【請求項 2】

前記分岐低密度ポリエチレンの量が 5 質量% と 15 質量% の間にあることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記分岐低密度ポリエチレンの密度が 915 kg / m<sup>3</sup> と 925 kg / m<sup>3</sup> の間にあることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記エチレンと C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> オレフィンのコポリマーの量が 1 質量% と 18 質量% の間

10

20

であることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の組成物。

**【請求項 5】**

前記エチレンと  $C_3 \sim C_{20}$  オレフィンのコポリマーが、 $860 \text{ kg/m}^3$  と  $880 \text{ kg/m}^3$  の間の密度を有することを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の組成物。

**【請求項 6】**

前記エチレンと  $C_3 \sim C_{20}$  オレフィンのコポリマーのメルトフローインデックスが、 $0.1 \text{ g / 10 分}$  と  $10 \text{ g / 10 分}$  の間にあることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の組成物。

**【請求項 7】**

スリップ剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の組成物。 10

**【請求項 8】**

前記充填剤の量が 1 ~ 45 質量 % であることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の組成物。

**【請求項 9】**

請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の組成物から製造された製品。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の組成物から製造された自動車内装部品。 20

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、引っ搔き抵抗性が改善されたポリプロピレン組成物に関する。 20

**【背景技術】**

**【0002】**

非特許文献 1 においてウォルスケ(Wolsske)等によれば、例えば、ポリプロピレンなどの TPO (熱可塑性オレフィン) の引っ搔き抵抗性の向上はまだ、注目度の高い自動車の外装および内装部品へそれらの使用を拡張するための材料設計の盛んな目的である。ウォルスケは、脂肪酸アミドベースの滑剤が引っ搔き抵抗性を向上させるのに効果的であることを教示している。

**【非特許文献 1】 "Effect of composition on the scratch resistance of filled TPO's" (SPE; TPO conference; year 2001; pages 225-230) 30**

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0003】**

本発明の目的は、他の所望の性質と組み合わせて改善された引っ搔き抵抗性を有するポリプロピレン組成物を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】**

**【0004】**

本発明は、ポリプロピレン組成物が、ポリプロピレン組成物の総量に基づいて計算した質量 % で表して、

( i ) 30 ~ 80 質量 % のポリプロピレン (PP)、 40

( ii ) 910 kg/m<sup>3</sup> と 935 kg/m<sup>3</sup> の間の密度および 8 g / 10 分 と 80 g / 10 分 の間のメルトフローインデックス (MFI) を有する 2 ~ 20 質量 % の長鎖分岐低密度ポリエチレン (LDPE)、

( iii ) 840 kg/m<sup>3</sup> と 890 kg/m<sup>3</sup> の間の密度および 0.1 g / 10 分 と 100 g / 10 分 の間のメルトフローインデックス (MFI) を有する、エチレンおよび  $C_3 \sim C_{20}$  オレフィンの、1 ~ 20 質量 % のコポリマー、および

( iv ) 0.5 ~ 60 質量 % の充填剤、  
を有してなることにより特徴付けられる。

**【0005】**

ポリプロピレン組成物中に、特定の分岐低密度ポリエチレンおよびエチレンと  $C_3 \sim C_2$  50

。オレフィンとの特定のコポリマーの特定の組合せの存在により、引っ搔き抵抗性が向上する。

**【0006】**

さらに、このポリプロピレン組成物は、例えば、耐衝撃性、破断点伸び、モジュラスおよび寸法安定性などの性質の優れた組合せを有している。

**【0007】**

本発明による組成物のさらに別の重要な利点は、この組成物が、高い射出速度で射出成形できる一方で、そのように得られた成形部品が、縞や模様の形態の表面欠陥を示さない（または少なくとも大幅に減少した程度でしか示さない）ことである。

**【0008】**

本発明による組成物中のポリプロピレンは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、特に、全種類の反応体コポリマー、例えば、ブロックコポリマー（ホモポリマーおよびゴム、例えば、EPRゴムのブレンド）を用いてもよい。多くの種類のポリプロピレンが市販されており、それらは、よく知られた方法であって、例えば、従来のチグラー・ナッタ触媒並びにシングルサイト触媒、例えば、メタロセン触媒を用いた従来技術に広く記載された方法により容易に調製できる。もちろん、異なる種類のポリプロピレンの混合物を使用しても差し支えない。

**【0009】**

ポリプロピレンのMFI（2.16 kgの重りを用いた、230 の温度でのISO 1133にしたがって測定した）は、幅広い範囲、例えば、0.1 g / 10分の下限と100 g / 10分の上限の間に及んでよい。下限が10 g / 10分であることが好ましく、下限が20 g / 10分であることがより好ましい。

**【0010】**

一般に、ポリプロピレンホモポリマーはイソタクチック構造を有する。これは、イソタクチックの規則性が高い、例えば、95%より高い、好ましくは98%より高いことを意味する。

**【0011】**

本発明の別の好ましい実施の形態によれば、ポリプロピレンは、プロピレンと、ポリプロピレン以外のオレフィンとのコポリマーである。プロピレン以外のオレフィンは、例えば、オレフィン、特に、例えば、環構造に二重結合を有する、必要に応じて複数の環を含有する2または4~20C原子または環状オレフィンを持つ1-アルケンであってよい。適切なオレフィンの例としては、エチレン、ブテン、ヘキセン、スチレン、シクロペニテンおよび/またはノルボルナジエンが挙げられる。

**【0012】**

オレフィンが2または4~8C原子を有する1-アルケンであることが好ましい。

**【0013】**

オレフィンがエチレンであることがより好ましい。

**【0014】**

本発明のさらに好ましい実施の形態によれば、前記組成物は60~80質量%のポリプロピレンを含む。

**【0015】**

耐衝撃性を増加させるために、ポリプロピレンはゴムを含んでもよい。ポリプロピレン組成物は、例えば、10~70質量%、好ましくは30~65質量%のコモノマー含有量で、例えば、0~30質量%、好ましくは5~20質量%の量でゴムを含んでもよい。

**【0016】**

そのゴムがエチレンプロピレンゴム（EPRゴム）であることが好ましい。EPRゴムが、例えば、20~70質量%のエチレン含有量を有することが好ましく、50~65質量%がより好ましい。

**【0017】**

ポリプロピレンが修飾ポリプロピレンも含有してもよい。適切な修飾ポリプロピレンの

10

20

30

40

50

例は、例えば、不飽和有機化合物、例えば、カルボン酸、その無水物、エステル、または塩、マレイン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸、イタコン酸または桂皮酸もしくはその無水物、エステルまたは塩がグラフトされたポリプロピレンである。無水マレイン酸を使用することが好ましい。修飾ポリプロピレンの量は、幅広い範囲で様々であつてよい。経済的な理由から、その量は通常、低く、例えば、ポリプロピレンの総量に基づいて計算して、10質量%未満、好ましくは0~3質量%である。

## 【0018】

本発明による組成物は、2~20質量%の長鎖分岐低密度ポリエチレン(LDPE)を含有する。

## 【0019】

本発明の好ましい実施の形態によれば、前記組成物は5~15質量%の長鎖分岐低密度ポリエチレンを含有する。

## 【0020】

長鎖分岐とは、主鎖と同じ程度の重合度を持つ側鎖を有するポリマー分子の構造を表現するものである。

## 【0021】

ポリエチレンの密度は、910kg/m<sup>3</sup>と935kg/m<sup>3</sup>の間に亘り、メルトフローインデックスは0.10dg/分と100dg/分、好ましくは8と80g/10分(MFIは、2.16kgの重りを用いた、190の温度でのISO 1133にしたがって測定される)の間に亘る。

## 【0022】

ポリエチレンの密度は915kg/m<sup>3</sup>と935kg/m<sup>3</sup>の間に亘ることが好ましい。

## 【0023】

ポリエチレンのメルトフローインデックスは50と70g/10分の間に亘ることが好ましい。

## 【0024】

本発明による組成物は、エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーを1~20質量%含む。

## 【0025】

エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーは、840と890kg/m<sup>3</sup>の間の密度を有する。

## 【0026】

エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーのMFIは、0.1と100g/10分の間である(2.16kgの重りを用いた、190の温度でのISO 1133にしたがって測定される)。

## 【0027】

エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーは、860と880kg/m<sup>3</sup>の間の密度を有することが好ましい。

## 【0028】

エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーのMFIは、0.1と10g/10分の間であることが好ましい。

## 【0029】

本発明による組成物は、エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーの混合物を含んでよい。

## 【0030】

本発明によるポリプロピレン組成物は、エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーを1~18質量%含むことが好ましい。

## 【0031】

本発明のさらに好ましい実施の形態によれば、ポリプロピレン組成物は、エチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーを5~15質量%含む。

10

20

30

40

50

## 【0032】

適切な充填剤の例としては、タルク、ガラスビーズ、ガラス纖維、クレイ、マイカ、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラックおよび／または酸化チタンが挙げられる。本発明の好ましい実施の形態によれば、充填剤はタルク、ガラス纖維またはカーボンブラックである。

## 【0033】

本発明によるポリプロピレン組成物中の充填剤の量は、0.5と60質量%の間にある。ポリプロピレンのホモポリマーおよび充填剤の混合物中または濃縮物（すなわち、通常、さらに加工する前、例えば、成形前に他の組成物と混合される組成物）中には、通常、40質量%より多い量の充填剤が含まれる。

10

## 【0034】

例えば、ブロー成形、射出成形、押出成形、または押出圧縮成形により、製品へとさらに加工するのに使用される組成物は、例えば、好ましくは1質量%より多い充填剤、特に2質量%より多い充填剤、最も好ましくは5質量%より多い充填剤であって、45質量%未満の充填剤、特に30質量%未満の充填剤、最も好ましくは20質量%未満の充填剤を含有する。

## 【0035】

本発明による組成物は、前記成分に加えて、スリップ剤を含むことが好ましい。使用すべきスリップ剤の量は、幅広い範囲、例えば、0と3質量%の間に及んでよい。スリップ剤の量は、ポリプロピレン組成物に基づいて計算して、0.1と1質量%の間に亘ることが好ましい。

20

## 【0036】

適切なスリップ剤の例としては、脂肪酸アミドおよび／またはポリシロキサンが挙げられる。

## 【0037】

適切な脂肪酸アミドは、例えば、飽和および不飽和アミド、または飽和および不飽和アルキレンビスアミドである。適切なアミドの例としては、パルミトアミド(palmitamide)、ステアリルアラキデアミド(stearyl arachideamide)、ステアラミデオエチルステアラミド(stearamideoethylstearamide)、ステアラミドエチルパルミトアミド(stearamidoethyl palmitamide)、エルカミド、オレアミド、エルカミドエチルエルカミド、ステアラミドエチルエルカミドおよび／またはオレオアミドエチルエルカミドが挙げられる。

30

## 【0038】

本発明の好ましい実施の形態によれば、スリップ剤は脂肪酸アミドである。

## 【0039】

本発明による組成物は、必要に応じて、添加剤、例えば、核形成剤および清澄剤、安定剤、離型剤(release agent)、充填剤、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、耐着火剤、滑剤、離型剤(mold releases)、流動改良剤(flow enhancer)および／または帯電防止剤を含有してもよい。これらの添加剤は、当該技術分野においてよく知られており、当業者は、それらが前記組成物の目的とする性質に悪影響を及ぼさないように添加剤の種類と量を選択するであろう。添加剤の量は、幅広い範囲、例えば、ポリプロピレン組成物に関して計算して、0から20質量%まで、特に1と10質量%の間で様々であってよい。

40

## 【0040】

本発明によるプロピレンコポリマー組成物は、例えば、自動車の外装と内装部品、特に、バンパー、バンバーバンド、インストルメント・パネルおよびピラーなどの美的(非塗装製品)部品、薄壁包装、キャップおよびクロージャ、バケツと容器、ケースと箱、缶とボトル、電気製品のハウジング、家庭用品、玩具、マルチメディア包装、電気用途、例えば、電気設備のハウジング、芝と庭の家具および建設用シートなどの幅広い製品に適用できる成形品、フィルム、シートまたはパイプのブロー成形、射出成形または押出成形に使用するのに適している。

## 【0041】

50

本発明による組成物の調製は、任意の適切な混合工程にしたがって行ってもよい。そのような工程は、当該技術分野においてよく知られており、例えば、個々の成分をドライブレンンドし、その後、必要に応じて溶融混合し、その後、押出成形または直接射出成形することなどが挙げられる。

【0042】

本発明を、以下の実施例により詳しく説明するが、それらには制限されるものではない。

【実施例】

【0043】

実施例I

10

同方向回転二軸押出機内において210で表1による成分を配合することによって、組成物を得た。次いで、その組成物をISO 37-2にしたがって、65×65×3.2mmのプレートに射出成形した。そのプレートから、適切な試料を機械で切り出した。

【0044】

試験結果が表1に示されている。使用した量は、全組成物に関して計算した質量%で表されている。

【0045】

比較例A

LDPPEをHDPPEで置き換えたことを除いて、実施例Iを繰り返した。

【0046】

20

組成物と組成物の試験結果が表1に示されている。

【0047】

試験結果は、ポリプロピレン組成物中の分岐低密度ポリエチレン、およびエチレンとC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>オレフィンとのコポリマーの特定の組合せが引っ掻き抵抗を向上させることを示している。

【表1】

表 1

組成		実施例 I	比較例 A
ホリフ <sup>1</sup> ヒレン <sup>1</sup>	質量%	59.3	59.3
LDPE <sup>2</sup>	質量%	8	-
HDPE <sup>3</sup>	質量%	-	8
コボリマー <sup>4</sup>	質量%	10	10
充填剤 <sup>5</sup>	質量%	20	20
スリップ <sup>6</sup> 剤 <sup>6</sup>	質量%	0.6	0.6
添加剤 <sup>7</sup>	質量%	2.1	2.1
	質量%		
MFI (ISO 1133)	dg/分	27	25
0°Cでのアイソ <sup>ド</sup> 衝撃 (ノッチ付き)(ISO 180 4A)	kJ/m <sup>2</sup>	6	7
23°Cでのアイソ <sup>ド</sup> 衝撃 (ノッチ付き)(ISO 180 4A)	kJ/m <sup>2</sup>	34	24
弾性率 (ASTM D790)	N/mm <sup>2</sup>	1600	1700
収縮 (ISO 294 3&4)	%	0.77	0.79
引撓き抵抗性 dL		0.5	2.1
破断点伸び (ISO R 37/2)	%	100	73

・<sup>1</sup>=SABICホリフ<sup>ヒ</sup>レンホリマー(密度=0.905g/cm<sup>3</sup>; MFI=40g/10分; 弹性率=1400N/mm<sup>2</sup>);

・<sup>2</sup>=SABIC LDPE(密度0.919g/cm<sup>3</sup>; MFI=65g/10分)

・<sup>3</sup>=DEX Plastomers HDPE STAMYLEX 9089

・<sup>4</sup>=DOW の Engage<sup>®</sup>8200

・<sup>5</sup>=Luzenac の Talc Steamic<sup>®</sup> 005 D

・<sup>6</sup>=オレアミド(CIBA の UNISLIP 1759)

・<sup>7</sup>=CIBA の Organox B225, 0.1 質量%、および 40 質量% のカーボン<sup>ド</sup>ラックを含有する  
カラーマスター<sup>バッヂ</sup>, 2 質量%

## 【0048】

引っ掻き抵抗性は、VWテキスチャーK59(VWはフォルクスワーゲンを意味する)を用いて、10Nの荷重で、VW P V 3 9 5 2引っ掻き法にしたがって測定した。

## 【0049】

引っ掻きの色を、引っ掻いていない表面に対して測定した。その色は、ISO 7724(1984)にしたがって測定した。得られた値 d L は、低 d L 値が高い引っ掻き抵抗性に相当するので、引っ掻き抵抗性の尺度である。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 ソリマン , マーリア

オランダ国 エヌエル - 6118 アーエヌ ニウスタート アーン ドゥ リンデ 11

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平08-059917 (JP, A)

特開2005-036102 (JP, A)

国際公開第2004/087804 (WO, A1)

国際公開第2004/067626 (WO, A1)

特開昭62-112644 (JP, A)

特開2005-028679 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08