(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3569928号
(P3569928)
(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 101/00	C08L 101/00	
C08J 3/22	C08J 3/22	CES
C08K 5/06	C08K 5/06	
C08L 23/02	C08L 23/02	
//(C08L 101/00	C08L 101/00	

請求項の数 4　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5-199547
(22)出願日　平成5年8月11日(1993.8.11)
(65)公開番号　特開平7-53772
(43)公開日　平成7年2月28日(1995.2.28)
審査請求日　平成12年4月3日(2000.4.3)

(73)特許権者　000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋２丁目３番１３号
(72)発明者　大橋　正人
東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　町田　安章
東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　小出　昌史
東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　鈴木　淳一
東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキ製造株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物及び成形品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
顔料と、分散剤を主成分としたものを混練して得られる熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物において、該分散剤が下記の化学構造式で示される化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物。
$CH_3-(CH_2)_X-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH$
ｘ；２８～４８（平均）　ｎ；１～１６
【請求項２】
顔料と、分散剤と、熱可塑性樹脂を主成分としたものを混練して得られる熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物において、該分散剤が下記の化学構造式で示される化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物。
$CH_3-(CH_2)_X-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH$
ｘ；２８～４８（平均）　ｎ；１～１６
【請求項３】
熱可塑性樹脂が、メルトフローレート０．１～４００の範囲にあるポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項１又は２に記載の熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１～３いずれかに記載の熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物を用いて得られる成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は、熱可塑性樹脂着色用の樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ポリオレフィン系樹脂着色用組成物には、顔料と分散剤とを混合した粉末状のドライカラー、常温で液状の分散剤中に顔料を分散させたリキッドカラーまたはペーストカラー、常温で固体の樹脂中に顔料を分散させたペレット状、フレーク状あるいはビーズ状のマスターバッチなどがある。これらの着色用組成物は、用途によって、その特徴を生かして使い分けられているが、これらのうち、取扱いの容易さ、使用時の作業環境保全の面からマスターバッチが好んで用いられている。そして、マスターバッチとして要求される性能も、顔料濃度が高いこと、着色される熱可塑性樹脂の耐熱性や強度などの諸物性に与える影響が小さいことなどと共に、ポリオレフィン系樹脂の成形の精密化、高速化にともない以前にもまして顔料分散性や分配性が求められるようになった。
【０００３】
マスターバッチに顔料分散性を付与する分散剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、エチレンビスアマイド、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、およびこれらの誘導体、酸変性体や酸変性体からなるワックス等の１種または２種以上が一般的に用いられている。しかし、例えば、熱可塑性樹脂を１０数ミクロン径で高速紡糸したり、フィルム化するなど高度な顔料分散が求められる場合には、上記分散剤では不充分であった。すなわち、顔料分散不良による紡糸時の糸切れ、溶融紡糸機のフィルターの目詰まり、フィルムでの成形不良などが発生した。これらの問題を解決するために、マスターバッチの加工方法の改良や強力混練機により顔料分散性を向上させる努力が行われてきた。しかし、上記問題を解決するために十分な顔料分散能を発揮するものではなかった。
【０００４】
また、従来着色ペレットが使用されてきた大型射出成形分野において、マスターバッチによる着色の増加に伴い、成形品の着色において色ムラやフローマークが問題となってきた。従来より、マスターバッチによる着色が施されてきたブロー成形やフィルム成形では樹脂とマスターバッチの可塑化、混合及び混練は成形機の押出機部分で行われる。射出成形機の場合、この可塑化、混合、混練工程は、スクリューの後退するシリンダー内で行われるが、混練力は押出機に比べ十分ではなく、成形サイクルの短縮、成形樹脂の低粘度化に伴い混練力は小さくなってきており、その結果、成形品の表面に色ムラが発生しやすくなってきた。
【０００５】
加えて、着色のコストダウンを目的に推進されてきたマスターバッチの顔料含有率を上げた、高濃度マスターバッチの出現による被着色樹脂へのマスターバッチの添加量の減少化で、この色ムラやフローマークの発生はより起こり易くなってきた。これらの問題は、各種熱可塑性樹脂で認められるが、家電や自動車部品で使用量が増えてきたポリプロピレン系の樹脂で顕著であり、早急な解決が求められてきた。この問題を解決するため、マスターバッチの主要３成分（顔料、分散剤及びベースレジン）のうち、分散剤の含有量を増やしたり、あるいはベースレジンを被着色樹脂の粘度より小さいものを使用するなどマスターバッチの溶融粘度をより低くすることで色ムラを解消することが行われてきた。
しかしながら、ポリプロピレン系の樹脂で無機フィラーを充填されたものや、薄肉成形を目的にメルトフローレート（以下ＭＦＲという）が２５を超えるものは、色ムラやフローマークが発生し易く、この問題の解決が待たれていた。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者らは、上記の種々の欠点を改良すべく鋭意検討した結果、特定の化合物を分散剤として用いた着色用樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂の引張強度や曲げ強度、衝撃強度等の機械物性の各強度値に対し５％以上の物性阻害を与えず、顔料分散性に優れ色ムラ

のない均一な着色ができることを見出し、本発明に至った。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、顔料と、分散剤、または顔料と、分散剤と、熱可塑性樹脂を主成分としたものを混練して得られる熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物において、該分散剤が下記の化学構造式で示される化合物であることを特徴とする熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物を提供する。

$CH_3-(CH_2)_x-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH$

ｘ；２８～４８（平均）　ｎ；１～１６

該分散剤において市場に市販されているものとしては、Ｕｎｉｔｏｘ（ペトロライト社製）が挙げられる。

【０００８】

顔料としては、有機顔料および無機顔料があり、従来から熱可塑性樹脂の着色に使用されている公知の顔料が使用できる。このような顔料としては、アゾ系，アントラキノン系，フタロシアニン系，キナクリドン系，イソインドリノン系，ジオキサン系，ベリレン系，キノフタロン系，ベリノン系，などの有機顔料、硫化カドミウム，セレン化カドミウム，群青，二酸化チタン，酸化鉄，酸化クロム酸塩，カーボンブラックなどの無機顔料がある。

【０００９】

熱可塑性樹脂としては、マスターバッチが製造可能な樹脂であれば特に限定されることはなく、ポリオレフィン、ポリメチルペンテン，ポリスチレン，ポリ塩化ビニル，ポリエチレンテレフタレート，ポリブチレンテレフタレート，アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ＡＢＳ）樹脂，アクリロニトリル－ＥＰＤＭ－スチレン（ＡＥＳ）樹脂，アクリル系樹脂，ポリアミド，ポリカーボネート，ポリアセタール，ポリウレタン等が挙げられる。

【００１０】

なかでも、ＭＦＲが０．１～４００、好ましくは１０～１００の範囲にあるポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂との相溶性が良いため、ポリオレフィン系樹脂を着色する場合には好ましい。熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物に配合されるポリオレフィン系樹脂のＭＦＲが０．１未満の時は、着色されるポリオレフィン系樹脂との相溶性が悪くなり、色ムラなどを生じると共に、着色された熱可塑性樹脂の諸物性にも悪影響を生じる。ＭＦＲが４００を超える場合には、マスターバッチ自体の機械的強度や耐熱性が低くなり、マスターバッチの製造が困難になると共に、着色されるポリオレフィン系樹脂の耐熱性や、強度などの諸物性に悪影響を与える。着色用樹脂組成物に配合されるポリオレフィン系樹脂は、官能基変性、架橋変性やグラフト化及びブロック化変性を施されたものでも良く、粉体状であってもペレット状であっても良い。

【００１１】

本発明の熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、少量の酸化防止剤，紫外線吸収剤等の安定剤や界面活性剤などの各種の添加剤を添加することもできる。本発明の着色用樹脂組成物は、ほとんどすべてのポリオレフィン系樹脂の着色に供することができ、物性の向上を目的に無機フィラーやガラス繊維、有機繊維などの強化材を含むものであっても良い。例えば、従来のマスターバッチを用いた着色では実現不可能であった強度などの機械物性や耐熱性などへの影響がなく色ムラのない均一な着色が、無機充填剤や繊維強化材を最大５０重量％程度含むポリオレフィン系樹脂組成物１００重量部に対して本発明の着色用樹脂組成物４重量部以下の少量添加で実現可能である。

【００１２】

本発明の熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂以外にポリメチルペンテン，ポリスチレン，ポリ塩化ビニル，ポリエチレンテレフタレート，ポリブチレンテレフタレート，アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ＡＢＳ）樹脂，アクリロニトリル－ＥＰＤＭ－スチレン（ＡＥＳ）樹脂，アクリル系樹脂，ポリアミド，ポリカーボネート，ポリアセタール，ポリウレタン等の熱可塑性樹脂にも配合することができる。

【００１３】
本発明の熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物の顔料分散性及び着色力の向上は、分散剤中のエチレンオキサイドの顔料に対する親和性によるものであり、分散剤中の水酸基が顔料との間に極性的な結合が形成され、その回りが長鎖アルキル基で包まれ、保護コロイド的な構造を取っているものと考えられる。
【００１４】
【実施例】
以下、本発明を具体的に実施例を持って説明する。例中、部とは重量部を、％とは重量％をそれぞれ表す。使用した分散剤を表１に示す。
【表１】

分散剤	化　学　構　造
分散剤Ａ	CH_3-(CH_2)$_{28}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_2$ H
分散剤Ｂ	CH_3-(CH_2)$_{28}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_{16}$H
分散剤Ｃ	CH_3-(CH_2)$_{28}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_{10}$H
分散剤Ｄ	CH_3-(CH_2)$_{38}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_2$ H
分散剤Ｅ	CH_3-(CH_2)$_{38}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_{10}$H
分散剤Ｆ	CH_3-(CH_2)$_{38}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_{16}$H
分散剤Ｇ	CH_3-(CH_2)$_{48}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O) H
分散剤Ｈ	CH_3-(CH_2)$_{48}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_2$ H
分散剤Ｉ	CH_3-(CH_2)$_{48}$- CH_2-O (CH_2 CH_2 O)$_{10}$H

【００１５】
〔実施例１〕

分散剤Ａ	１０％
フタロシアニンブルー「リオノーブルー 7110V」（東洋インキ製造社製）	５０％
ポリプロピレン「三井ノーブレンJ4HG」（三井石油化学工業社製，ＭＦＲ：30）	４０％

上記３成分を３本ロールミルで混練し、スクリュー直径６５ｍｍの押出成形機でペレット化し、マスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。ポリプロピレン「三井ノーブレンＪ４ＨＧ」　１００重量部に、得られたマスターバッチ　３部を混合して、縦型テスト紡糸機（富士フィルター社製スピニングテスター）で、ホッパー下　２３０℃、混練部、ダイス部　２３０℃で紡糸後３倍延伸を行い、５デニールのポリプロピレン繊維を得た。紡糸性、目詰まり性、延伸性共問題なく良好な分散性を示した。
【００１６】
〔比較例１〕
分散剤Ａをポリエチレン系樹脂「ＡＰＡＯ　ＲＴ　２３１５」（宇部レキセン社製）に代えた以外は実施例１と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、実施例１と同様に

して紡糸を行ったが、目詰まりによる糸切れが発生した。

【００１７】

〔実施例２〕

分散剤Ａを分散剤Ｂに代えた以外は実施例１と同様にしてマスターバッチを得た。次いで、実施例１と同様にして紡糸を行ったところ、紡糸性、目詰まり性、延伸性共問題なく良好な分散性を示した。

〔比較例２〕

分散剤Ａをポリプロピレンワックス「ビスコール６６０Ｐ」（三洋化成社製）に代えた以外は実施例１と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、実施例１と同様にして紡糸を行ったところ、目詰まりによる糸切れが発生した。

【００１８】

未分散顔料の目詰まり性を比較するために、実施例１、２及び比較例１、２で得られたマスターバッチ１０部を、それぞれポリプロピレン「三井ノーブレンＪ４ＨＧ」　１００部に混合し、それぞれの混合物を先端に　５００メッシュの金網を装着したスクリュー径が３０ｍｍの単軸押出機で　３ｋｇ押し出した。先端部での圧力上昇値を表２に示す。

また、顔料の分散発色性を比較するために、実施例１、２及び比較例１、２で得られたマスターバッチ１部を、それぞれ酸化チタン５部およびポリプロピレン「三井ノーブレンＪ４ＨＧ」　１００部と配合して２本ロールミルで混練し、冷却プレスで　２ｍｍ厚のプレートに成形した。色差計（米国ハンター社製）にて　６００ｎｍの反射強度を測定した結果を表２に示す。

【００１９】

【表２】

	圧力上昇値	６００ｎｍでの反射強度
実施例１	７ｋｇ／ｃｍ^2	実施例１の反射強度を 100％とする
比較例１	８４ｋｇ／ｃｍ^2	８７％
実施例２	９ｋｇ／ｃｍ^2	１００％
比較例２	８９ｋｇ／ｃｍ^2	６８％

【００２０】

〔実施例３〕

分散剤Ｃ	２０％
酸化チタン「タイペーク CR-80」（石原産業社製）	５０％
カーボンブラック「三菱カーボンMA-100」（三菱化成工業社製）	５％
ポリエチレン「スミカセン G-808」（住友化学工業社製）	２５％

上記４成分をニーダーで混練し、実施例１と同様にしてペレット化し、マスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、ＭＦＲ：６．５　のポリエチレン「ハイゼックス　２１００Ｊ」（三井石油化学社製）　１００重量部に、得られたマスターバッチ３部を混合して、射出成形機にて背圧０ｋｇ／ｃｍ^2 でプレートに成形した。

【００２１】

〔比較例３〕

分散剤Ｃの代わりにポリエチレンワックス「サンワックス１３１Ｐ」（三洋化成工業社製）を用いた以外は実施例３と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや

脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、実施例３と同様にしてプレート成形品を得た。

〔実施例４〕

分散剤Ｃを分散剤Ｄに代えた以外は実施例３と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、実施例３と同様にしてプレート成形品を得た。

【００２２】

〔比較例４〕

分散剤Ｃをポリエチレンワックス「サンワックス１３１Ｐ」１０％およびスチレン－ブタジエン－スチレン共重合体「カリフレックスＴＲＫＸ１３８Ｓ」（シェル化学社製）１０％に代えた以外は実施例３と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、実施例３と同様にしてプレート成形品を得た。

【００２３】

〔実施例５〕

分散剤Ｅ	２０％
酸化チタン「タイピュア R-101」（E.I.デュポン社製）	２０％
弁柄「トダカラー 180ED」（戸田工業社製）	４０％
ポリプロピレン「三井ハイポールJ740」（三井石油化学社製）	２０％

上記４成分を３本ロールミルで混練し、実施例１と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、タルク２０％を含有するポリエチレン組成物「サンレットＴＡ－１２０」（三井石油化学工業社製）　１００部に、得られたマスターバッチ３部を混合して、実施例３と同様にしてプレート成形品を得た。

【００２４】

〔比較例５〕

ポリプロピレンワックス「ビスコール550P」（三洋化成工業社製）	３０％
酸化チタン「タイピュア R-101」（E.I.デュポン社製）	２０％
弁柄「トダカラー 180ED」（戸田工業社製）	４０％
ポリプロピレン「三井ハイポールJ740」（三井石油化学社製）	１０％

上記４成分を３本ロールミルで混練し、実施例１と同様にしてマスターバッチを得ようとしたが、この際ストランド切れや脈流を生じ、連続して順調にペレット形状の良好なマスターバッチを得ることができなかった。次いで、実施例５と同様にしてプレート成形品を得た。

【００２５】

〔実施例６〕

分散剤Ｅを分散剤Ｆに代えた以外は、実施例５と同様にしてマスターバッチを得た。次いで、実施例５と同様にしてプレート成形品を得た。

〔実施例７〕

分散剤Ｅを分散剤Ｇに代えた以外は、実施例５と同様にしてマスターバッチを得た。次いで、実施例５と同様にしてプレート成形品を得た。

【００２６】

〔実施例８〕

分散剤H	４０％
酸化チタン「タイピュア R-101」（E.I.デュポン社製）	２０％
弁柄「トダカラー 180ED」（戸田工業社製）	４０％

上記３成分を３本ロールミルで混練し、実施例１と同様にしてマスターバッチを得た。この際ストランド切れや脈流を生じることなしに順調にマスターバッチを得ることができた。次いで、実施例５と同様にしてプレート成形品を得た。

〔実施例９〕

分散剤Ｈを分散剤Ｉに代えた以外は、実施例８と同様にしてマスターバッチを得た。次いで、実施例５と同様にしてプレート成形品を得た。

【００２７】

得られたプレート成形品について、機械的物性の保持率、成形品表面の色ムラ、顔料分散度およびマスターバッチの生産性を評価した結果を表３に示す。

評価方法および評価基準を以下に示す。

機械的物性の保持率：無着色樹脂の機械的物性(100％）に対する、マスターバッチで着色された樹脂の機械的物性の保持率
（○：96％以上、△：90％～96％、×：90％以下）

成形品の色むら　：目視判定
（○：色むらなし、△：色むら少々あり、×：色むら顕著）

マスターバッチの生産性　：スクリュー直径65㎜の押出機による生産性
（○：良好、×：不良）

【００２８】

顔料分散度　：ポリプロピレン「三井ノーブレンJ4HG」 100重量部とマスターバッチ３部を配合した混練物をプレス温度 170℃の条件下でプレス加工し、 0.1㎜の厚さのフィルムを得た。フィルム中の１μ以上50μ以下の顔料の粒子数を、画像処理機「Luzex450」（東洋インキ製造社製）で測定した。
（５： 1.0×10^3 個/cm^2以下
４： 1.0×10^3 ～ 7.0×10^3 個/cm^2
３： 7.0×10^3 ～ 2.7×10^4 個/cm^2
２： 2.7×10^4 ～ 7.0×10^4 個/cm^2
１： 7.0×10^4 個/cm^2以上）

【００２９】

【表３】

	機械的物性の保持率					成形品の色ムラ	顔料分散度	マスターバッチの生産性
	引張強度	曲げ弾性率	曲げ強度	アイゾット衝撃値	熱変形温度			
実施例3	○	○	○	○	○	○	5	○
比較例3	△	○	△	○	△	△	3	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	5	○
比較例4	△	△	×	○	△	○	2	△
実施例5	○	○	○	○	○	○	5	○
比較例5	△	○	×	○	×	○	2	×
実施例6	○	○	○	○	○	○	5	○
実施例7	○	○	○	○	○	○	5	○
実施例8	○	○	○	○	○	○	5	○
実施例9	○	○	○	○	○	○	5	○

【００３０】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂着色用樹脂組成物は、顔料含有率が非常に高いにもかかわらず、顔料分散性に優れており、高度な顔料分散を要求される繊維製品の着色において、その着色力及び加工性に大きな効果を発揮する。また、従来、マスターバッチによる均一な着色が困難であった機械的物性や耐熱性などの物性が特に重視される無機フィラーや繊維強化材を高含有率で含むポリオレフィン系樹脂組成物の着色に対しても極めて有効であり、色ムラのない着色が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C08L 71:00)	C08L 71:00
C08L 101:00	C08L 101:00

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平02－169797（JP，A）
特開昭48－092442（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，DB名)
C08L1/00-101/16
C08K5/00-13/08
C08J3/22