

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18647

(P2004-18647A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/10

C08K 3/00

//(C08L 23/10

C08L 53:00)

F I

C08L 23/10

C08K 3/00

C08L 23/10

C08L 53:00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2002-174473 (P2002-174473)

(22) 出願日

平成14年6月14日 (2002.6.14)

(71) 出願人

596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(74) 代理人

100106596

弁理士 河備 健二

(72) 発明者

残華 幸仁

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

(72) 発明者

村山 三弘

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

(72) 発明者

山本 義治

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社生産技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤及びそれを含有するポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】第3成分として配合することで、物性をコントロールすることのできるポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤及び該成形性改質剤を用いて、自動車外装部品等に好適な、良好な外観を発現し、成形加工性に優れた、ポリプロピレン系樹脂組成物の提供。

【解決手段】プロピレン単独重合体部分とプロピレン・エチレンランダム共重合体部分とを含有するプロピレン・エチレンブロック共重合体において、プロピレン単独重合体部分が、1段重合もしくは多段重合され、MFRが500g/10分以上、その含有量が50～98重量%であり、プロピレン・エチレンブロック共重合体全体のMFRが100g/10分以上、ダイスウエル比が1.2～2.5であるプロピレン・エチレンブロック共重合体からなるポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤及びそれを用いたポリプロピレン系樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレン単独重合体部分とプロピレン・エチレンランダム共重合体部分とを含有するプロピレン・エチレンブロック共重合体において、プロピレン単独重合体部分が、1 段重合もしくは多段重合され、メルトフローレート（J I S K 7 2 1 0、温度 2 3 0 °C、荷重 2 1 . 1 8 N）が 5 0 0 g / 1 0 分以上、その含有量が 5 0 ~ 9 8 重量%であり、プロピレン・エチレンブロック共重合体全体のメルトフローレートが 1 0 0 g / 1 0 分以上、ダイスウエル比が 1 . 2 ~ 2 . 5 であるプロピレン・エチレンブロック共重合体からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤。

【請求項 2】

プロピレン・エチレンブロック共重合体のゲルパーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（Q 値： M_w / M_n ）が 7 ~ 1 3 であることを特徴とする請求項 1 に記載の成形性改質剤。

【請求項 3】

（A）請求項 1 又は 2 に記載の成形性改質剤 2 ~ 4 0 重量部、及び

（B）ポリプロピレン系樹脂 6 0 ~ 9 8 重量部

を含有することを特徴とする成形外観、成形内圧に優れるポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

成分（B）ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（J I S K 7 2 1 0、温度 2 3 0 °C、荷重 2 1 . 1 8 N）が 2 g / 1 0 分以上 1 0 0 g / 1 0 分未満、ダイスウエル比が 0 . 9 8 以上 1 . 2 未満、Q 値が 3 以上 7 未満であることを特徴とする請求項 3 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、（C）エチレン系又はスチレン系エラストマーを、成分（A）と成分（B）の合計 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 4 0 重量部配合することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに、（D）無機充填剤を、成分（A）と成分（B）の合計 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 7 0 重量部配合することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 7】

さらに、（C）エチレン系又はスチレン系エラストマーを、成分（A）と成分（B）の合計 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 4 0 重量部配合し、（D）無機充填剤を、成分（A）と成分（B）と成分（C）の合計 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 7 0 重量部配合することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 8】

（C）エチレン系又はスチレン系エラストマーのメルトフローレート（J I S K 7 2 1 0、温度 2 3 0 °C、荷重 2 1 . 1 8 N）が、0 . 3 ~ 8 0 g / 1 0 分であることを特徴とする請求項 5 又は 7 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 9】

無機充填剤が、タルクであることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高流動性のプロピレン単独重合体部を有し、高ダイスウエル比、広分子量分布を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体からなるポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤、及び該ポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤をポリプロピレン樹脂に配合した、射出成形時の成形加工性が良好で、成形時のフローマーク特性、成形時の内圧特性に優れ、自動車外装部品等の射出成形品に好適なポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

10

20

30

40

50

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン樹脂に、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体等のエチレン系熱可塑性エラストマー成分と、タルク等の無機充填剤を配合したポリプロピレン樹脂組成物を、高剛性を必要とする自動車用部品に使用することは、従来から、広く知られている技術である。そして、ポリプロピレン樹脂や各種エラストマー成分、無機充填剤を目的に応じて、適宜選択することによって、成形性、機械物性、外観などを向上させることが提案されている。

一方、自動車部品は、より薄肉で、ハイスサイクル成形で部品を製造するために、より高流動で高剛性な材料への需要が高まっている。このような点を改良する試みとして、特開平7-53843号公報、同8-20684号公報に記載の組成物が提案されているが、ハイスサイクル成形が要求される用途においては、更に高流動である材料が要求されており、このような高度な要求を満足するためには、該組成物では流動性が不十分である。

更に、これらの無機充填剤を含有してなる材料は、一般的にフローマークと称される虎縞（トラシマ）状の成形外観不良を起こす傾向があり、成形品外観の意匠性を損なうといった問題がある。一方、このような成形品外観の不良を改善する手法として、特開2000-86837号公報、特開平6-248155号公報においては、分子量分布が広い材料を用いることが提案されている、また、特開平9-176406号公報、同9-194646号公報、同9-124736号公報においては、特定の構造を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体を用いることにより、フローマークが良好な材料が提案されている。

【0003】

しかしながら、これらの公報には、成形時の内圧には触れられておらず、バンパー等の大型成形部品を成形する際に、成形機に過大な負荷を与えること、加えて多大なエネルギーを必要とし生産コストが高いことなど、の問題は解決されておらず、高い流動特性を有しつつ、フローマーク特性に代表される成形品外観、成形内圧に代表される生産性、を両立する観点で、更に改善することが望まれているのが現状である。

一方、経済活動のグローバル化が進むなかで、世界のどこでも入手可能である汎用的な樹脂をベース（主成分）とする樹脂組成物であって、なおかつ前述の問題点を解決する樹脂材料が強く求められている。しかしながら、世界のどこでも入手可能な汎用的な樹脂は、流動性が高いことすら、満足できていないのが現状であり、これを克服する技術革新が必要不可欠となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記のような問題点及び欠点に鑑み、汎用的な樹脂をベース（主成分）としながら、バンパー等の大型成形部品を高品質で効率よく製造するために、高い流動特性を有しつつ、フローマーク特性に代表される成形品外観、成形内圧に代表される生産性、を兼ね備えるため、汎用的な樹脂成分に、第3成分として配合することで、それらをコントロールすることのできるポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤を提供することにある。さらに、該成形性改質剤を用いて、バンパー、ロッカーモール、サイドモール、オーバーフェンダーをはじめとする自動車外装部品に好適な、良好な外観を発現し、成形加工性に優れた、ポリプロピレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のメルトフローレート及び特定量のプロピレン単独重合体部を有し、且つ特定のメルトフローレート及びダイスウエル比を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体を、成形性改質剤としてポリプロピレン系樹脂に配合することにより、ポリプロピレン系樹脂組成物の成形外観特性、成形性をコントロール出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

10

20

30

40

50

すなわち、本発明の第1の発明によれば、プロピレン単独重合体部分とプロピレン・エチレンランダム共重合体部分とを含有するプロピレン・エチレンブロック共重合体において、プロピレン単独重合体部分が、1段重合もしくは多段重合され、メルトフローレート（JIS K7210、温度230℃、荷重21.18N）が500g/10分以上、その含有量が50～98重量%であり、プロピレン・エチレンブロック共重合体全体のメルトフローレートが100g/10分以上、ダイスウエル比が1.2～2.5であるプロピレン・エチレンブロック共重合体からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤が提供される。

【0007】

また、本発明の第2の発明によれば、プロピレン・エチレンブロック共重合体のゲルパーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比（Q値： M_w/M_n ）が7～13であることを特徴とする第1の発明に記載の成形性改質剤が提供される。

【0008】

また、本発明の第3の発明によれば、

（A）第1又は2の発明に記載の成形性改質剤 2～40重量部、及び

（B）ポリプロピレン系樹脂 60～98重量部

を含有することを特徴とする成形外観、成形内圧に優れるポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0009】

また、本発明の第4の発明によれば、成分（B）ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（JIS K7210、温度230℃、荷重21.18N）が2g/10分以上100g/10分未満、ダイスウエル比が0.98以上1.2未満、Q値が3以上7未満であることを特徴とする第3の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0010】

また、本発明の第5の発明によれば、さらに、（C）エチレン系又はスチレン系エラストマーを、成分（A）と成分（B）の合計100重量部に対して、1～40重量部配合することを特徴とする第3又は4の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0011】

また、本発明の第6の発明によれば、さらに、（D）無機充填剤を、成分（A）と成分（B）の合計100重量部に対して、1～70重量部配合することを特徴とする第3又は4の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0012】

また、本発明の第7の発明によれば、さらに、（C）エチレン系又はスチレン系エラストマーを、成分（A）と成分（B）の合計100重量部に対して、1～40重量部配合し、（D）無機充填剤を、成分（A）と成分（B）と成分（C）の合計100重量部に対して、1～70重量部配合することを特徴とする第3又は4の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0013】

また、本発明の第8の発明によれば、（C）エチレン系又はスチレン系エラストマーのメルトフローレート（JIS K7210、温度230℃、荷重21.18N）が、0.3～80g/10分であることを特徴とする第5又は7の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0014】

また、本発明の第9の発明によれば、無機充填剤が、タルクであることを特徴とする第6又は7の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】

1. ポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤

本発明のポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤は、極めて流動性に優れるプロピレン単独

重合体部分、及び、極めて分子量が大きな、エチレン・プロピレンランダム共重合体部分を含有するプロピレン・エチレンブロック共重合体である。

【0016】

成形性改質剤を構成するプロピレン単独重合体部分の重合は、プロピレンの1段重合であっても、多段重合であってもかまわないが、成形特性を発現するためには、多段重合により得ることがより好ましい。また、そのメルトフローレート（JIS K 7210、温度230℃、荷重21.18N；以下、MFRということがある）は、500g/10分以上、好ましくは550～3000g/10分、更に好ましくは600～2000g/10分である。プロピレン単独重合体部のMFRが、500g/10分未満であると、成形内圧が高くなるので好ましくない。プロピレン単独重合体部のMFRは、プロピレン単独重合体部分の重合を終えた時のMFRであり、多段重合を行う場合には、最終の重合槽から取り出されるプロピレン単独重合体部のMFRである。

10

プロピレン単独重合体部分のメルトフローレートを調整するためには、重合時に水素を添加し分子量を制御して調整することができる。

【0017】

プロピレン・エチレンブロック共重合体（成形性改質剤）のMFRは、100g/10分以上であり、好ましくは100～250g/10分である。MFRが100g/10分未満では、射出成形時の成形加工性が劣り、また250g/10分を超えると衝撃特性、機械的強度などが不足する。

プロピレン・エチレンブロック共重合体のMFRは、構成するプロピレン単独重合体部分及びエチレン・プロピレンランダム共重合体部分の重合比率及びそれぞれの分子量を制御することにより、調整することができる。

20

【0018】

プロピレン・エチレンブロック共重合体（成形性改質剤）のダイスウエル比は、1.2～2.5であり、好ましくは1.25～2.4であり、更に好ましくは、1.35～2.25である。ダイスウエル比が1.2未満であると、プロピレン・エチレンブロック共重合体をポリプロピレン系樹脂に成形性改質剤として配合したポリプロピレン系樹脂組成物からの成形品におけるフローマーク外観の改良効果が乏しく、一方2.5を超えるものは工業的に製造が難しいので実用的でない。

なお、本発明における成形性改質剤のダイスウエル比は、プロピレン・エチレンブロック共重合体を、190℃の加熱シリンダーに挿填した後、6分間加熱保持し、直径1mm、長さ8mmのオリフィスから0.1g/分の速度で押し出して、そのストランド径を測定し、ストランド直径/オリフィス直径により算出し求めた値である。

30

プロピレン・エチレンブロック共重合体のダイスウエル比は、構成するエチレン・プロピレンランダム共重合部分の重合時において、なるべく低濃度の水素雰囲気下もしくは、実質的に水素の存在しない状態で重合を行い、分子量を高く制御することにより調整することができる。

【0019】

プロピレン・エチレンブロック共重合体の成形性改質剤として、重要なもう一つの物性は分子量分布である。プロピレン・エチレンブロック共重合体の分子量分布（Q値）は、重合体の重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比（Mw/Mn）で表現することができる。本発明のプロピレン・エチレンブロック共重合体のQ値は、7～13が好ましく、より好ましくは8～12である。Q値が7未満であると、成形性改質剤としての改良効果が劣り、プロピレン・エチレンブロック共重合体をポリプロピレン系樹脂に成形性改質剤として配合したポリプロピレン系樹脂組成物からの成形品におけるフローマーク外観が劣る。一方、13を超えると、極めて製造が困難になるので好ましくない。

40

【0020】

なお、本発明におけるプロピレン・エチレンブロック共重合体の分子量分布（Q値）は、赤外検出器を装備したGPC装置（ミリポア社製150C）を用いて重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）を測定し、Mw/Mnとして算出する。測定条件は、移動相

50

溶媒としてオルソジクロロベンゼンを、標準物質として、 $M_n = 18,000$ 、 $M_w = 52,200$ の高密度ポリエチレンを使用し、カラムおよび試料注入部の設定温度を 140°C として測定する。

【0021】

成形性改質剤のプロピレン・エチレンブロック共重合体の製造法は、特に限定されるものではなく、公知の方法、条件の中から適宜に選択される。プロピレンの重合触媒としては、通常、高立体規則性触媒が用いられる。例えば、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、更に各種の電子供与体及び電子受容体で処理して得られた三塩化チタン組成物と有機アルミニウム化合物及び芳香族カルボン酸エステルを組み合わせた触媒（特開昭56-100806号、特開昭56-120712号、特開昭58-104907号の各公報参照）、及び、ハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンと各種の電子供与体を接触させた担持型触媒（特開昭57-63310号、同63-43915号、同63-83116号の各公報参照）等を例示することができる。

10

【0022】

上記触媒の存在下、気相重合法、液相塊状重合法、スラリー重合法等の製造プロセスを適用して、プロピレンを単独で重合し、続いてプロピレンとエチレンをランダム重合することにより得られる。上記した溶融特性（MFR）等を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体を得るためには、スラリー法、気相流動床法にて、多段重合することが好ましい。プロピレンの単独重合を多段で行い、続いてプロピレンとエチレンをランダム重合する方法で得ることもできる。

20

【0023】

プロピレン単独重合の多段重合法としては、以下に示す工程（1）と工程（2）による2段重合法を例示することができる。

工程（1）：プロピレンを、分子量調節剤として水素の存在下で重合する。分子量が大きすぎる重合体の生成を抑制するためである。水素は、1段目の重合工程で得られる重合体のMFRが、 $500\text{ g}/10\text{分}$ 以上、好ましくは $550\sim3000\text{ g}/10\text{分}$ 、更に好ましくは、 $600\sim2000\text{ g}/10\text{分}$ となるように添加される。水素濃度としては、通常 $0.5\sim40\%$ 、好ましくは $1\sim30\%$ の範囲から選択される。また、重合温度は通常 $40\sim90^\circ\text{C}$ 、圧力は $2\times10^5\sim35\times10^5\text{ Pa}$ の範囲から選択される。この工程（1）で得られる重合体の量は、通常全重合量の $80\sim99\text{重量}\%$ 、好ましくは $85\sim98\text{重量}\%$ となるように調整される。工程（1）で製造される重合体の量が、 $80\text{重量}\%$ 未満であると工程（2）で製造される高分子量のポリプロピレン重合体が多くなり過ぎ、成形性改質剤としての流れ性を損なう。

30

【0024】

工程（2）：工程（1）で生成したポリプロピレン単独重合体部分と比べ、高分子量のポリプロピレン重合体を重合するために、なるべく低濃度の水素雰囲気下もしくは、実質上水素の存在しない状態で重合することが好ましい。重合は、工程（1）で生成したポリプロピレン及び触媒の存在下、引き続いて行われる。重合温度は通常 $40\sim90^\circ\text{C}$ 、圧力は $2\times10^5\sim35\times10^5\text{ Pa}$ の範囲から選択される。この工程（2）で得られる重合体の量は、全重合量の $1\sim20\text{重量}\%$ 、好ましくは $2\sim15\text{重量}\%$ となるように調整される。工程（1）及び工程（2）を結合して、結果として得られる重合体全体の物性値を前記した範囲に調整できれば、いかなる組み合わせを採用してもよい。

40

【0025】

ポリプロピレン単独重合体部分の重合に続いて、プロピレン・エチレンランダム共重合体部分の重合を行う。ダイスウエル比、分子量分布（Q値）を所定の値に調整するため、プロピレン・エチレンランダム共重合体部分は、高分子量のプロピレン・エチレンランダム共重合体にすることが好ましい。

プロピレン・エチレンランダム共重合は、高分子量の重合体を重合するために、なるべく低濃度の水素雰囲気下もしくは、実質上水素の存在しない状態で重合することが好ましい。重合は、プロピレン単独重合工程で生成したポリプロピレン及び触媒の存在下、引き続

50

いて行われる。重合温度は通常 $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、圧力は $2 \times 10^5 \sim 35 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲から選択される。プロピレン・エチレンランダム共重合体部分のエチレン分率は、好ましくは $15 \sim 80$ 重量%、より好ましくは $20 \sim 70$ 重量%、さらに好ましくは $25 \sim 45$ 重量%である。

プロピレン・エチレンランダム共重合体部分の重量平均分子量は、好ましくは 100 万以上、より好ましくは 100 万 ~ 800 万、さらに好ましくは 150 万 ~ 700 万である。プロピレン・エチレンランダム共重合体部分の重量平均分子量が低いと、十分な成形性改質効果が得られない。

【0026】

プロピレン単独重合体部分のプロピレン・エチレンブロック重合体中の構成割合は、 $50 \sim 98$ 重量%であり、好ましくは $60 \sim 95$ 重量%、より好ましくは $80 \sim 93$ 重量%である。プロピレン・エチレンランダム共重合体部分の構成割合は、 $2 \sim 50$ 重量%であり、好ましくは $5 \sim 40$ 重量%であり、さらに好ましくは $7 \sim 20$ 重量%である。プロピレン単独重合体部分の割合が 50 重量%未満（プロピレン・エチレンランダム共重合体部分が 50 重量%を超える）では、曲げ剛性が低下し、 98 重量%を超える（プロピレン・エチレンランダム共重合体部分が 2 重量%未満）とフローマークの改良効果が劣るので好ましくない。

【0027】

上記の物性を有するプロピレン・エチレンブロック共重合体は、汎用的なベース樹脂、例えば、ポリプロピレン系樹脂等に、第3成分として配合することにより、ベース樹脂からなるポリプロピレン系樹脂組成物に高い流動特性を有しつつ、フローマーク特性に代表される成形品外観、成形内圧に代表される生産性等の物性を容易に付与し、コントロールすることのできる成形性改質剤とすることができる。

【0028】

2. ポリプロピレン系樹脂組成物

（A）成分：成形性改質剤

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物における（A）成分は、高い流動特性と、良好なフローマーク外観と、低い成形内圧を発現させる目的で用いられ、上記のポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤を用いる。この成形性改質剤は、極めて流動性に優れるプロピレン単独重合体、及び、極めて分子量が大きなエチレン・プロピレン共重合体からなり、両者を兼ね備えることによりその性能が達成される。

【0029】

（B）成分：ポリプロピレン系樹脂（B）

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物における（B）成分は、ポリプロピレン系樹脂組成物の主成分であり、骨格となる樹脂成分である。ポリプロピレン系樹脂（B）としては、主にプロピレン・エチレンブロック共重合体を使用されるが、その製法は特に限定されず、公知の製造方法がいずれも適用で、また市販品をそのまま利用することができる。これらの中でも、次のようなプロピレン・エチレンブロック共重合体が好ましい。

【0030】

ポリプロピレン系樹脂（B）としては、結晶性ポリプロピレン部（A単位部）とエチレン・プロピレンランダム共重合体部（B単位部）とを含有するブロック共重合体为好ましい。上記A単位部は、通常プロピレンの単独重合、場合によってはプロピレンに少量の他の α -オレフィンと共重合することによって得られる結晶性の重合体であり、その密度は高いことが好ましい。A単位部の結晶性は、アイソタクチック指数（沸騰 n -ヘプタン抽出による不溶分）として、通常 90% 以上、好ましくは $95 \sim 100\%$ である。結晶性が小さいとポリプロピレン系樹脂（B）の機械的強度、特に曲げ弾性率に劣るものとなる。

【0031】

一方、上記B単位部はプロピレンとエチレンとのランダム共重合によって得られるゴム状成分である。

A単位部は、通常全重合量の $50 \sim 95$ 重量%、好ましくは $60 \sim 90$ 重量%、B単位部

は、通常全重合量の5～50重量%、好ましくは10～40重量%となるように調整される。A単位部は、オルトジクロルベンゼンによる抽出において、100℃以下で溶出しなが、B単位部は容易に溶出する。従って、製造後の重合体に対しては、上記したオルトジクロルベンゼンによる抽出分析によりポリプロピレン系樹脂(B)の組成を判定することができる。

【0032】

本発明の組成物で用いるポリプロピレン系樹脂(B)の、MFRは、2g/10分以上100g/10分未満が好ましく、より好ましくは、10～80g/10分である。MFRが2g/10分未満であると、成形性が劣り、100g/10分を超えると耐衝撃性が低下するので好ましくない。

10

【0033】

本発明の組成物で用いるポリプロピレン系樹脂(B)の、ダイスウエル比は、0.98以上1.2未満が好ましく、より好ましくは、1.0以上1.2未満である。ダイスウエル比が0.9未満であると、成形加工性が悪化する傾向があり、1.2を超えると汎用的な製造プロセスにおいて安価に製造することが困難となる傾向がある。

【0034】

本発明の組成物で用いるポリプロピレン系樹脂(B)のQ値は、3以上7未満が好ましく、より好ましくは、3.5～6.5である。Q値が3未満であると、成形加工性や衝撃特性が低下する傾向があり、7を超えると汎用的な製造プロセスにおいて安価に製造することが困難となる傾向がある。

20

なお、(B)成分におけるMFR、ダイスウエル比、Q値は、前記プロピレン・エチレンブロック共重合体と同様にして測定した値である。

【0035】

上記ポリプロピレン系樹脂(B)の製造は、高立体規則性触媒を用いて重合する方法が好ましく用いられる。触媒及び重合方法としては、前述したプロピレン・エチレンブロック共重合体の成形性改質剤の製造法と同様の手法が用いられる。プロピレン・エチレンランダム共重合体部(B単位部)の多いポリプロピレン系樹脂(B)の製造においては、特に気相流動床法が好ましい。また、後段反応において新たに電子供与体化合物を添加することにより、粘着、閉塞のトラブルを回避し、重合の操作性を改良することができる。

【0036】

30

(C)成分：エラストマー

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物においては、必要に応じて、エラストマー成分(C)を配合することができる。

エラストマー成分(C)の具体例としては、例えば、エチレン・プロピレン共重合エラストマー(エチレンプロピレンゴム; EPR)、エチレン・ブテン共重合エラストマー(EBR)、エチレン・ヘキセン共重合エラストマー(EHR)、エチレン・オクテン共重合エラストマー(EOR)等のエチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマー; エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・イソプレン共重合体等のエチレン・ α -オレフィン・ジエン三元共重合体エラストマー(EPRM); スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック体(SBS)、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック体(SIS)、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック体の水素添加物(SEBS)、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック体の水素添加物(SEPS)等のスチレン系エラストマーなどが使用できる。

40

なお、上記したスチレン・ブタジエン・スチレントリブロック体の水素添加物は、ポリマー主鎖をモノマー単位でみると、スチレン-エチレン-ブテン-スチレンとなるので、通常、SEBSと略称されるものである。

また、これらのエラストマー成分(C)は、2種類以上を混合して使用することができる。

【0037】

50

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマーは、各モノマーを触媒の存在下重合することにより製造される。触媒としては、ハロゲン化チタンのようなチタン化合物、アルキルアルミニウム-マグネシウム錯体、のような有機アルミニウム-マグネシウム錯体、アルキルアルミニウム、又はアルキルアルミニウムクロリド等のいわゆるチーグラ型触媒、WO-91/04257号公報等に記載のメタロセン化合物触媒を使用することができる。重合法としては、気相流動床、溶液法、スラリー法等の製造プロセスを適用して重合することができる。市販品を例示すれば、ジェイエスアール社製EDシリーズ、三井化学社製タフマーPシリーズ及びタフマーAシリーズ、デュポンドウ社製エンゲージEGシリーズなどを挙げることができ、これらはいずれも本発明において使用することができる。

10

【0038】

上記スチレン系エラストマーにおけるトリブロック共重合体の水素添加物（SEBS、SEPS）の製造法の概要を述べる。これらのトリブロック共重合体は、一般的なアニオンリビング重合法で製造することができ、逐次的にスチレン、ブタジエン、スチレンを重合しトリブロック体を製造した後に、水添する方法（SEBSの製造方法）と、スチレン-ブタジエンのジブロック共重合体をはじめに製造した後、カップリング剤を用いてトリブロック体にした後に、水添する方法がある。また、ブタジエンの代わりにイソプレンを用いることによってスチレン-イソプレン-スチレントリブロック体の水素添加物（SEPS）も同様に製造することができる。

【0039】

本発明の組成物で用いるエラストマー成分（C）のMFRは、0.5～150 g/10分が好ましく、より好ましくは0.7～100 g/10分、特に好ましくは0.7～80 g/10分である。本発明の主要用途である自動車外装材を考慮した場合、MFRが上記の範囲であるものが特に好ましい。

20

【0040】

（D）成分：無機充填剤

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物においては、必要に応じて、無機充填剤成分（D）を配合することができる。（D）成分は、曲げ弾性率を向上させ、線膨張係数を低下させるために使用する。

本発明の無機充填剤としては、組成、形状等は特に限定されない。ポリマー用充填剤として市販されているものはいずれも使用できる。

30

【0041】

具体的には、タルク、マイカ、モンモリロナイト等の板状無機充填剤、短繊維ガラス繊維、長繊維ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、ゾノライト等の繊維状無機充填剤、チタン酸カリウム、マグネシウムオキシサルフェート、窒化珪素、ホウ酸アルミニウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、ワラストナイト、炭酸カルシウム等の針状（ウイスキー）無機充填剤、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の粒状無機充填剤、ガラスバルーンのようなバルーン状無機充填剤が例示される。その中でも、物性・コスト面のバランスより、タルクが特に好ましい。

【0042】

充填剤として好ましいタルクを使用する場合は、その平均粒径が10 μ m以下、好ましくは0.5～8 μ mであるものが好ましい。

40

該平均粒径は、レーザー回折法（例えば堀場製作所製LA920W）や、液層沈降方式光透過法（例えば、島津製作所製CP型等）によって測定した粒度累積分布曲線から読みとった累積量50重量%の粒径値より求めることができる。本発明の実施例での測定値は、前者の方法にて行ったものである。

【0043】

これらタルクは、天然に産出されたものを機械的に微粉碎化することにより得られたものを、更に精密に、1回又は複数回分級することによって得られる。粉碎機としては、ジョークラシャー、ハンマークラシャー、ロールクラシャー、スクリーンミル、ジェット粉碎機

50

、コロイドミル、ローラーミル、振動ミル等を用いることができる。

これらの粉碎されたタルクは、本発明で示される平均粒径に調節するために、サイクロン、サイクロンエアセパレーター、マイクロセパレーター、サイクロンエアセパレーター、シャープカットセパレーター、等の装置で1回又は繰り返し湿式又は乾式分級する。特定の粒径に粉碎した後シャープカットセパレーターにて分級操作を行うことが好ましい。

【0044】

これらのタルクは、重合体との接着性或いは分散性を向上させる目的で、各種の有機チタネート系カップリング剤、有機シランカップリング剤、不飽和カルボン酸、又はその無水物をグラフトした変性ポリオレフィン、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル等によって表面処理したものをを用いてもよい。

10

【0045】

(E) 付加的成分 (任意成分)

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物中には、上記(A)～(D)成分以外に、さらに、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、他の付加的成分(任意成分)を添加することができる。

このような付加的成分(任意成分)としては、フェノール系及びリン系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の耐候劣化防止剤、有機アルミニウム化合物、有機リン化合物等の核剤、ステアリン酸の金属塩に代表される分散剤、キナクリドン、ペリレン、フタロシアニン、酸化チタン、カーボンプラック等の着色物質、を例示できる。

20

【0046】

3. ポリプロピレン系樹脂組成物の配合量比

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、上記成分(A)～(E)を適宜に組み合わせて製造される。代表的には、(A)と(B)の組成物、(A)と(B)と(C)の組成物、(A)と(B)と(D)の組成物、(A)と(B)と(C)と(D)の組成物などであり、更に通常(E)成分が配合される。

【0047】

(A)と(B)の組成物における配合比にあつては、(A)成形性改質剤は、2～40重量部、好ましくは5～35重量%、特に好ましくは10～30重量%であり、(B)ポリプロピレン系樹脂は、60～98重量部、好ましくは65～95重量%、特に好ましくは70～90重量%である。(A)成形性改質剤が2重量部未満であると成形外觀改良効果が劣り、逆に40重量部を超えると耐衝撃性が劣る。

30

【0048】

(A)と(B)と(C)の組成物における配合比にあつては、(A)と(B)成分の配合比は上記と同一であり、(C)成分は、(A)及び(C)成分の合計100重量部に対して、1～40重量部が好ましく、より好ましくは2～30重量部であり、特に好ましくは3～20重量部である。(C)成分が1重量部未満であると添加効果が充分発揮されず、逆に40重量部を超えると剛性低下が懸念され、またコスト的にも問題がある。しかし目的、用途によっては各種の配合があり、エラストマーの種類により、上記に限定されるものではなく、用途や目的に応じて選択することも重要である。

40

【0049】

(A)と(B)と(D)の組成物における配合比にあつては、(A)と(B)成分配合比は上記と同一であり、(D)成分は、(A)及び(B)成分の合計100重量部に対して、1～70重量部が好ましく、より好ましくは2～50重量部であり、特に好ましくは5～40重量部である。(D)無機充填剤が1重量部未満であると添加効果が充分発揮されず曲げ弾性率が不足し、逆に70重量部を超えると脆化温度が悪化し、成形性も低下する。

【0050】

(A)と(B)と(C)と(D)の組成物における配合比にあつては、(A)と(B)成分は上記と同一であり、(C)成分は、(A)及び(B)成分の合計100重量部に対し

50

て、1～40重量部が好ましく、より好ましくは2～30重量部であり、特に好ましくは3～20重量部である。また、(D)成分は、(A)、(B)及び(C)成分の合計100重量部に対して、1～70重量部が好ましく、より好ましくは2～50重量部であり、特に好ましくは5～40重量部である。

【0051】

4. ポリプロピレン系樹脂組成物の製造

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の製造は、上記の各構成成分を、上記の割合で、押出機、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラスチックグラフ、ニーダー等通常の混練機を用いて、設定温度180℃～250℃にて混練することにより製造できる。これらの混練機の中でも、押出機、特に二軸押出機を用いて製造することが好ましい。

10

【0052】

5. ポリプロピレン系樹脂組成物の成形加工

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、所望の成型品に加工される。成形加工法は、特に限定されるものではなく、目的に応じて各種の成形方法で成形できる。例えば、射出成形法、押出成形法など適用できるが、大型射出成形法に適用した場合、成形加工性、フローマーク特性、ウェルド外観などに優れ、効果が大きい。従って、バンパー、ロッカーモール、サイドモール、オーバーフェンダーをはじめとする自動車外装部品の用途に好適である。

【0053】

【実施例】

20

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例比較例で用いた物性測定法は以下の通りである。

【0054】

(1) Q値：赤外検出器を装備したGPC装置(ミリポア社製150C)を用いて重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を測定し、 Mw/Mn として算出した。測定条件は、移動相溶媒としてオルソジクロロベンゼンを、標準物質として、 $Mn 18000$ 、 $Mw 52200$ の高密度ポリエチレンを使用し、カラムおよび試料注入部の設定温度を140℃として測定した。

(2) メルトフローレート(MFR)：ASTM-D1238に準拠し、2.16kg荷重にて230℃の温度で測定した。

30

(3) フローマーク発生距離：型締め圧170トンの射出成形機で、成形温度を220℃として350mm×100mm×2mmとなる形状のシートを成形し、そのフローマークの発生距離を測定し、下記の基準で判定した。

○：発生距離が200mmを超える

△：発生距離が150mmを超え、200mm以下

×：発生距離が150mm以下

(4) 成形内圧：型締め圧170トンの射出成形機で、圧電式キャビティ圧センサーを金型に埋め込んだ300mm×200mm×20mmとなる箱形モデル成型品箱形の金型を用いて、220℃で成形し、充填過程におけるゲート近傍のキャビティ圧のピーク(内圧)を測定し、下記の基準で判定した。

40

○：成形内圧が38MPa以下

△：成形内圧が38MPaを超え、40MPa以下

×：成形内圧が40MPa以上

【0055】

実施例1

内容積200リットルのステンレス製オートクレーブに、n-ヘプタン60リットル、マグネシウム担持型チタン触媒5g及びトリエチルアルミニウム15gを加え、75℃に昇温し、気相部水素濃度を18体積%に調整しながらプロピレンを9Kg/時間のフィード速度で供給することにより、MFRが634g/10分のプロピレン単独重合体(1段目

50

重合部)を全重量の90重量%製造した。1段目重合終了後、気相部の水素濃度をパージし、次いで、1段目重合部の存在下で温度を65℃まで降温した後に、エチレン0.7Kg/時間、プロピレン1.6Kg/時間のフィード速度で供給し、2段目重合部としてのエチレン・プロピレンランダム共重合体を全重量の10重量%製造し、プロピレン・エチレンブロック共重合体からなる成形性改質剤-1を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。

【0056】

実施例2

内容積200リットルのステンレス製オートクレーブに、n-ヘプタン60リットル、マグネシウム担持型チタン触媒5g及びトリエチルアルミニウム15gを加え、75℃に昇温し、気相部水素濃度を21体積%に調整しながらプロピレンを9Kg/時間のフィード速度で供給することにより、MFRが891g/10分のプロピレン単独重合体(1段目重合部)を全重量の85.5重量%製造した。 10

1段目重合終了後、気相部の水素濃度をパージし、次いで、1段目重合部の存在下で温度を75℃まで降温した後に、プロピレン2.3Kg/時間のフィード速度で供給し、2段目重合部としての高分子プロピレン重合体を全重量の4.5重量%製造し、1段、2段あわせて全重量の90重量%のプロピレン単独重合体を得た。

2段目重合終了後、1段目重合部の存在下で温度を65℃まで降温した後に、続いて、エチレン0.85Kg/時間、プロピレン1.45Kg/時間のフィード速度で供給し、2段目重合部としてのプロピレン・エチレンランダム共重合体を全重量の10重量%製造し、プロピレン・エチレンブロック共重合体からなる成形性改質剤-2を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。 20

【0057】

実施例3

プロピレン及び水素の供給量、並びに重合時間を変更して、実施例1同様してにプロピレン・エチレンブロック共重合体からなる成形性改質剤-3を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。

【0058】

比較例1

プロピレン及び水素の供給量、並びに重合時間を変更して、実施例1同様してにプロピレン・エチレンブロック共重合体からなる成形性改質剤-4を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。 30

【0059】

比較例2

エチレンを供給せずに、プロピレン及び水素の供給量、並びに重合時間を変更して、実施例2と同様にしてプロピレン単独重合体部分を2段重合して、プロピレン単独重合体からなる成形性改質剤-5を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。

【0060】

比較例3

プロピレン及び水素の供給量、並びに重合時間を変更して、実施例1同様してにプロピレン・エチレンブロック共重合体からなる成形性改質剤-6を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。 40

【0061】

比較例4

エチレンを供給せずに、プロピレン及び水素の供給量、並びに重合時間を変更して、実施例1同様にしてプロピレン単独重合体からなる成形性改質剤-7を得た。得られた成形性改質剤のMFR、ダイスエル比、Q値を測定した。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	種類	プロピレン・エチレンブロック共重合体の重合						改質剤物性		
		プロピレン単重合部 (第1段)		プロピレン単重合部 (第2段)		ランダム共重合部		MFR	ダイス ウエル 比	Q 値
		MFR	比率	MFR	比率	エチレン含量	比率			
		g/10min	wt%	g/10min	wt%	wt%	wt%	g/10min	—	—
実施例 1	改質剤-1	634	90	—	—	30	10	118	1.5	10.6
実施例 2	改質剤-2	891	85.5	0.29	4.5	37	10	108	1.5	9.9
実施例 3	改質剤-3	658	85	—	—	32	15	111	1.7	10.7
比較例 1	改質剤-4	140	93	—	—	38	7	65	1.7	8.7
比較例 2	改質剤-5	750	70	0.053	30	—	—	42.2	2.1	10.4
比較例 3	改質剤-6	800	70	—	—	6	30	26.4	1.8	10.5
比較例 4	改質剤-7	450	100	—	—	—	—	450	1 以下	3.9

10

20

30

40

50

【0063】

実施例 4～7

(1) ベース樹脂の調整

(B) 成分として、日本ポリケム社製、商品名：ノバテックPP-BC03GS、MFR = 30) 85 重量部と、(C) 成分として、エチレン・ブテンランダム共重合体ゴム (三

井化学社製、商品名：タフマーYA503：JIS K7210、温度230℃、21.18N荷重のMFRが、6.5g/10分)15重量部とからなる配合物に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3'5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバガイギー社製、商品名：イルガノックス1010)0.1重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト(チバガイギー社製、商品名：イルガホス168)0.05重量部を配合して、ヘンシェルミキサーで5分間混合した後、二軸混練機(神戸製鋼社製2FCM)にて210℃の設定温度で混練造粒してベース材-1を得た。

(2) ポリプロピレン系樹脂組成物の製造

ベース材-1、改質剤-1～3及びレーザー法で測定した平均粒径が4.8μであるタルクを表2に示す組成の割合で配合し、更に、テトラキス[メチレン-3-(3'5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバガイギー社製、商品名：イルガノックス1010)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を配合して、川田製作所製スーパーミキサーで5分間混合した後、二軸混練機(神戸製鋼社製2FCM)にて210℃の設定温度で混練造粒することによりポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物について物性評価(MFR、フローマーク発生距離、成形内圧)を行った。評価結果を表2に示す。

【0064】

実施例8

(1) ベース樹脂の調整

(B)成分としてポリプロピレンブロック共重合体(日本ポリケム社製BC03GS、MFR=30)75重量部、(C)成分としてエチレン・ブテンランダム共重合体ゴム(三井化学社製タフマーYA503)25重量部の配合物にする以外は、実施例4のベース材-1と同様にしてベース材-2を得た。

(2) ポリプロピレン系樹脂組成物の製造

ベース材-2、改質剤-1及びレーザー法で測定した平均粒径が4.8μであるタルクを表2に示す組成の割合で配合する以外は、実施例4(2)と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物について物性評価(MFR、フローマーク発生距離、成形内圧)を行った。評価結果を表2に示す。

【0065】

実施例9

(1) ベース樹脂の調整

(B)成分としてポリプロピレンブロック共重合体(日本ポリケム社製BC03GS、MFR=30)85重量部、(C)成分としてエチレン・オクテンランダム共重合体ゴム(デュポンダウ社製エンゲージEG8200：JIS K7210、温度230℃、21.18N荷重のMFRが、10g/10分)15重量部の配合物にする以外は、実施例4のベース材-1と同様にしてベース材-3を得た。

(2) ポリプロピレン系樹脂組成物の製造

ベース材-3、改質剤-1及びレーザー法で測定した平均粒径が4.8μであるタルクを表2に示す組成の割合で配合する以外は、実施例4(2)と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

得られたポリプロピレン系樹脂組成物について物性評価(MFR、フローマーク発生距離、成形内圧)を行った。評価結果を表2に示す。

【0066】

比較例5～9

ベース材-1、改質剤-4～6、タルクを表3に示す組成の割合で配合する以外は、実施例4(2)と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を得た。得られたポリプロピレン系樹脂組成物について物性評価(MFR、フローマーク発生距離、成形内圧)を行った。評

10

20

30

40

50

価結果を、表 3 に示す。

【0067】

【表 2】

	ポリプロピレン系樹脂組成物						組成物の物性				
	ベース樹脂 (成分(B)+成分(C))		成分(A)		成分(D)		MFR	フォーム発生距離		成形内圧	
	種類	wt%	種類	wt%	種類	wt%		mm	判定	MPa	判定
実施例 4	ベース材-1	70	改質剤-1	20	タルク	10	33.3	245	○	37.3	○
実施例 5	ベース材-1	70	改質剤-2	20	タルク	10	32.5	250	○	37.2	○
実施例 6	ベース材-1	70	改質剤-3	20	タルク	10	34.3	265	○	37	○
実施例 7	ベース材-1	80	改質剤-1	10	タルク	10	28	169	○	38.2	○
実施例 8	ベース材-2	70	改質剤-1	20	タルク	10	30.2	205	○	38	○
実施例 9	ベース材-3	70	改質剤-1	20	タルク	10	31.5	215	○	37.5	○
比較例 5	ベース材-1	90	—	—	タルク	10	23	93	×	40.4	×
比較例 6	ベース材-1	70	改質剤-4	20	タルク	10	29.7	205	○	39.2	△
比較例 7	ベース材-1	70	改質剤-5	20	タルク	10	27.4	270	○	41.3	×
比較例 8	ベース材-1	70	改質剤-6	20	タルク	10	23.7	260	○	42.5	×
比較例 9	ベース材-1	70	改質剤-7	20	タルク	10	45	135	×	37.8	○

10

20

30

40

【0068】

表 2 より明らかなように、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、射出成形時のフロー

50

マーク発生距離はほとんどが200mm以上であり、成形内圧が低く成形加工性が良好である（実施例4～9）。一方、本発明の改質剤を用いないポリプロピレン系樹脂組成物は、フローマーク発生距離が短く、射出成形時の成形内圧が高いか、フローマーク発生距離と、成形内圧のバランスがとれず、成形加工性に劣るものであった（比較例5～9）。

【0069】

【発明の効果】

本発明のポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤は、汎用のポリプロピレン系樹脂に配合するだけで、ポリプロピレン系樹脂組成物の射出成形時の成形加工性、成形時のフローマーク特性、ウエルド外観をコントロールすることができ、該ポリプロピレン系樹脂用成形性改質剤を配合したポリプロピレン系樹脂組成物は、成形加工性、フローマーク特性、などに優れ、特に、バンパー、ロッカーモール、サイドモール、オーバーフェンダーをはじめとする自動車外装部品等の大型射出成形に好適なポリプロピレン系樹脂組成物である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB053 BB121 BB153 BP013 BP022 DA016 DE10 DE146 DE186 DE236
DF016 DG016 DG046 DJ006 DJ036 DJ046 DJ056 DK006 DL006 FA016
FA046 FA066 FA106 FD016