

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物およびその射出成形体

5 技術分野

本発明は、物性の点においては剛性、耐衝撃性に優れ、射出成形加工性の点においては、短い成形サイクルを有し、フローマーク、ウェルドラインの発生や面歪みがないなど面品質に特長を有する熱可塑性樹脂組成物および射出成形方法により成形した寸法安定性の優れた射出成形体、特に自動車内装用材料に関するもの

10 のである。

さらに詳しくは、特定の結晶性ポリプロピレンを主体とし、物性の点においては剛性と耐衝撃性に優れ、また射出成形加工性の点においては成形サイクルが短かく面品質に優れた熱可塑性樹脂組成物、およびこれを射出成形方法により成形した寸法安定性の優れた射出成形体、特に自動車内装用射出成形体に関するもの

15 である。

背景技術

結晶性エチレン-プロピレンコポリマー/エチレン-プロピレン共重合体ゴム/タルクの組成物（エチレン-プロピレン共重合体ゴム系組成物と略称する。）

は、安価であること、成形性が良好であることなどの理由により、自動車内装用
20 材料として幅広く用いられている。エチレン-プロピレン共重合体ゴム系樹脂組成物は通常射出成形加工方法により自動車内装用材料に成形される。その射出成形加工性に関して第1に、生産性を上げるために、本組成物の成形サイクルが短縮されること、第2は本組成物が射出成形によりフローマークおよびウェルドラインの発生がなくかつ面歪みのない優れた面品質を有する内装用成形品を与える
25 こと等が要求されている。

しかし、従来のエチレン-プロピレン共重合体ゴム系組成物は、単純にその流動性を上げると射出成形において面品質は改良されるが、内装用材料として要求される衝撃強度が満足されず、充填時間は短縮されるものの可塑化時間が長くなるため成形サイクルタイムは、結果的に短縮されないという問題点を有している。

発明の開示

かかる状況において本発明は、結晶性ポリプロピレンを主体として用い、物性の点においては内装用材料として要求される衝撃強度および剛性度を満足し、かつ、従来用いられているエチレン-プロピレン共重合体ゴム組成物に比べハイフ
5 ローかつ衝撃強度と剛性のバランスが良好であり、射出成形加工性の点においては、成形サイクルが短かく、かつ面品質の良好である熱可塑性樹脂組成物、さらにその組成物を用いた射出成形体、特に自動車内装用射出成形体を提供することを目的とする。

本発明は、結晶性ポリプロピレン (A)、エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム
10 (B)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C)、ビニル芳香族化合物含有ゴム (D) (上記 (B)、(C)、(D) のうち少なくとも1種以上を用いる。) タルク (E)、及び、繊維状マグネシウムオキシサルフェート (F) を含有する熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を射出成形方法により成形してなる射出成形体に係るものである。

15 即ち、本発明は、

(1) 下記 (i) 又は (i i) から選ばれた結晶性ポリプロピレン (A) : 57
~71 重量%、

(i) 第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子
20 量 (Mn) 比であるQ値が3~5、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gであり、第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.5~5.5 dl/g、エチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量
25 %比である結晶性エチレン-プロピレンコポリマー

(i i) (i) の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーとGPC法によるQ値が3~5、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物

(2) 下記 (B)、(C) 及び (D) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の
ゴム成分：14～18 重量%、

下記エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム (B)：0～5 重量%、

GPC 法による Q 値が 2.7 以下、ブテン-1 含量が 15～20 重量%、70℃
5 キシレン中で測定した極限粘度が 1.1～2.1 dl/g でありかつ 100℃
でのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が 7～90 のエチレン-ブテン-1 共重合
体ゴム、

下記エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C)：0～5 重量%、

GPC 法による Q 値が 2.7 以下、プロピレン含量が 20～30 重量%、70℃
10 キシレン中で測定した極限粘度が 1.8～2.2 dl/g でありかつ 100℃
でのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が 35～100 のエチレン-プロピレン共
重合体ゴム

下記ビニル芳香族化合物含有ゴム (D)：10～18 重量%、

オレフィン系共重合体ゴムもしくは共役ジエンゴムにビニル芳香族化合物が結合
15 した、ビニル芳香族化合物含量が 1～50 重量%であり、かつキャピラリーフロ
ーテスターにより測定される 230℃、剪断速度 10 sec⁻¹、における溶融粘
度が 10⁴ 以下であり、更に¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペ
ンタッド分率が 0.98 及び 135℃テトラリン中で測定した極限粘度が 1.5
5 dl/g である結晶性プロピレンホモポリマーに対しビニル芳香族化合物含有
20 ゴム、10 重量%添加したブレンドにおいて、ブレンド前後の結晶性プロピレン
ホモポリマー部に帰属するガラス転移点 (T_g) の差 (ΔT_g、T_g シフト) が
3℃未満である事の特徴とするビニル芳香族化合物含有ゴム、

(3) 平均粒径が 4 μm 以下のタルク (E)：15～25 重量%、

(4) 繊維径 0.3～2 μm、平均繊維長が 5～50 μm である繊維状マグネシ
25 ウムオキシサルフェート (F)：0～10 重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物
であり、

次式 1)～4)

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$$

$$2) 0.20 \leq \{ [(A) \times (A)'] + (B) + (C) + (D) \} / 100 \leq$$

0.25

3) $0.1 \leq \{ (A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] \}$

4) $1.5 \leq [(E) + (F)] \leq 2.5$

- 5 [式中、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)は各成分の重量%を示す。(A)'は結晶性ポリプロピレン(A)中の第2セグメントの重量分率を示す。]を満足し、

かつ該熱可塑性樹脂組成物のメルトフローインデックス(JIS-K-6758、230℃)が25~35g/10minであり、23℃における曲げ弾性率が20000kg/cm²以上である熱可塑性樹脂組成物およびかかる熱可塑性樹脂組成物から得られる射出成形体、特に自動車内装用成形体に係るものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において結晶性ポリプロピレン(A)とは、第1セグメントとして結晶性プロピレンホモポリマー部分、第2セグメントとしてエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分を有する結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)
15 (ブロックコポリマーと称することがある)またはかかる結晶性エチレン-プロピレンコポリマーと結晶性プロピレンホモポリマーの混合物(ii)を言う。

ここで、結晶性ポリプロピレン(A)が、第1セグメントとして結晶性プロピレンホモポリマー部分、第2セグメントとしてエチレン-プロピレンランダムコ
20 ポリマー部分を有する結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)の場合に要求される物性値、組成等は次の通りである。

即ち、結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)において、第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量分布を表わす重量平均分子量(Mw)/数平均分子
25 量(Mn)比であるQ値は3~5、好ましくは3.5~4.5である。Q値が3未満の場合には流動性が悪化し、Q値が5をこえると射出成形加工時の成形サイクルと面品質の関係において好ましい結果が得られない。

また¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率は0.98、好ましくは0.985以上である。0.98未満では目的の剛性、耐熱性等

を満足することが難しい。

またプロピレンホモポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度は0.9~1.1 dl/gである。1.1 dl/gをこえると組成物のメルトフローレートが低く、流動性が悪化し、充填時間が長くなるため成形サイクルが長くなるとともに、良好な面品質が得られない。また0.9 dl/g未満では物性の点において引張り伸び、衝撃強度が低く、また射出成形性の点において良好な面品質が得られるものの可塑化時間が長くなるため成形サイクルが長くなり好ましい結果が得られない。

第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分のエチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量%比（エチレン含量(C2')_{EP}では25~35重量%、エチレンとプロピレンの合計を100重量%とする。以下同じ）、さらに好ましくは27/75~32/78重量%比（エチレン含量(C2')_{EP}では27~32重量%）である。エチレン含量が25重量%未満または35重量%をこえると、組成物の耐衝撃性に関して好ましい結果が得られない。またエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の極限粘度 $[\eta]_{EP}$ は好ましくは4.5~5.5 dl/g、さらに好ましくは4.8~5.3 dl/gである。4.5 dl/g未満では射出成形加工時にフローマークが発生し、5.5 dl/gをこえるとブツ部が発生し、面品質の点において好ましい結果が得られない。

20 結晶性ポリプロピレン(A)が、上記結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)と結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物(ii)の場合に要求される結晶性プロピレンホモポリマーの物性値、組成等は次の通りである。

即ち、上記結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)と同じく、(GPC)法による分子量分布を表わす重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)比であるQ値は3~5であり、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率は0.98以上である。またプロピレンホモポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度は0.9~1.1 dl/gである。

次に、上記諸物性の測定方法について説明する。アイソタクチック・ペンタッド分率とは、A. ZambelliらによってMacromolecules,

6. 925 (1973) に発表されている方法、すなわち¹³C-NMRを使用し
て測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチ
ック連鎖、換言すればポリプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖
の中心にあるポリプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、NMR吸収ピーク
5 の帰属に関しては、その後発刊されたMacromolecules, 8, 68
7 (1975) に基づいて行うものである。

また、エチレン-ポリプロピレンランダムコポリマー部分の全体のブロックコポリ
マーに対する重量比率Xは、結晶性ポリプロピレンホモポリマー部分と全体のブロッ
クコポリマーの各々の結晶融解熱量を測定することにより次式から計算で求める
10 ことができる。

$$X = 1 - (\Delta H_f)_T / (\Delta H_f)_P$$

$(\Delta H_f)_T$: 全体のブロックコポリマーの融解熱量 (cal/g)

$(\Delta H_f)_P$: 結晶性ポリプロピレンホモポリマー部分の融解熱量 (cal/g)

エチレン-ポリプロピレンランダムコポリマー部分のエチレン含量は、赤外線吸収
15 スペクトル法により全体のブロックコポリマー中のエチレン含量を重量%で測定
し次式から計算で求めることができる。

$$(C2')_{EP} = (C2')_T / X$$

$(C2')_T$: 全体のブロックコポリマーのエチレン含量 (重量%)

$(C2')_{EP}$: エチレン-ポリプロピレンランダムコポリマー部分のエチレン含量
20 (重量%)

さらに、エチレン-ポリプロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン
溶液中での極限粘度 $[\eta]_{EP}$ は、結晶性ホモポリマー部分と全体のブロックコポ
リマーの各々の極限粘度を測定することにより次式から計算で求めることができ
る。

$$25 \quad [\eta]_{EP} = [\eta]_T / X - (1/X - 1) [\eta]_P$$

$[\eta]_P$: 結晶性ポリプロピレンホモポリマー部分の極限粘度 (dl/g)

$[\eta]_T$: 全体のブロックコポリマーの極限粘度 (dl/g)

耐衝撃性が特に要求される用途に用いられる場合、結晶性ポリプロピレンは第
1工程で重合された第1セグメントである結晶性ポリプロピレンホモポリマー部分と

第2工程で重合された第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分からなる結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)を用いることが好ましい。

該コポリマーはスラリー重合法および気相重合法等によって製造が可能である。

- 5 特に高い耐衝撃性が要求される用途に用いられる場合、第2セグメント量を多くすることが必要であり気相重合法によって好適に製造される。

該気相重合法による高耐衝撃性ポリプロピレンは、例えば、特開昭61-287917号公報に例示の方法で製造することが可能である。

- スラリー重合法では第2セグメント量は10~30重量%、気相重合法では100~70重量%の範囲で好適に製造される。

気相重合法において更に、第2セグメント量の多い結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーは特開平1-98604号に例示の方法で製造が可能であり、超高耐衝撃性の要求される用途に好適に用いられる。

- 本発明において用いられるエチレン-プロピレンコポリマー(i)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよびアルミニウム化合物を必須成分として含有する固体触媒系の存在下にモノマーを二段階で反応させて得られるが、触媒系は(a)三価のチタン化合物含有固体触媒成分(三塩化チタンとマグネシウムとの複合体)、(b)有機アルミニウム化合物、(c)電子供与性化合物からなる触媒系が好ましい。

- 20 この触媒系の製造方法は、例えば、特開昭61-218606号公報、特開平1-319508等に詳しく記載されている。

- 即ち、(a) Si-O結合を有するケイ素化合物およびエステル化合物の共存下に一般式 $Ti(OR^1)_nX_4-n$ (R¹ は炭素数1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、nは $0 < n \leq 4$) で表わされるチタン化合物を、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物とエーテル化合物と四塩化チタンとで処理して得られる三価のチタン化合物含有固体触媒成分、(b) 有機アルミニウム化合物、および(c) 電子供与性化合物よりなる触媒系である。

上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、チタン化合物は、上記一般式で表わされるものであるが、R¹ は炭素数2~18のアルキル基および炭素数6~

18のアリール基が好ましい。Xで表されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示でき、この中で、特に塩素が好ましい。

上記一般式で表されるチタン化合物のnの値としては、 $0 < n \leq 4$ 、好ましくは、 $2 \leq n \leq 4$ 、特に好ましくは、 $n = 4$ である。

- 5 上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記の一般式 $Si(OR^2)_m R^{3,4-m}$ 、

$R^4(R^5_2SiO)_p SiR^6_q$ または $(R^7_2SiO)_q$ 、(R^2 は炭素数1~20の炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は炭素数が1~20の炭化水素基又は水素原子、mは $0 < m \leq 4$ 、pは1~1000の整数、qは2~100

- 10 0の整数である。)で表されるものである。

有機ケイ素化合物の具体例として、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、シクロヘキシル・エチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が例示され、これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは、

- 15 一般式 $Si(OR^2)_m R^{3,4-m}$ で表されるアルコキシシラン化合物であり、好ましくはこの式中、 $1 \leq m \leq 4$ であり、特に $m = 4$ のテトラアルコキシシラン化合物が好ましい。

上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、有機マグネシウム化合物としては、マグネシウム-炭素結合を含有する任意の型の有機マグネシウム化合物が使用

- 20 できる。特に一般式 $R^8 Mg X$ (R^8 は炭素数1~20の炭化水素基、Xはハロゲン)で表わされるグリニャール化合物及び一般式 $R^9 R^{10} Mg$ (R^9 、 R^{10} は炭素数1~20の炭化水素基)で表わされるジアルキルマグネシウム化合物またはジアリールマグネシウム化合物が好適に使用される。ここで R^9 、 R^{10} は同一でも異なってもよい。

- 25 上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、エステル化合物としては、脂肪族カルボン酸エステル、オレフィンカルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル等のモノ及び多価のカルボン酸エステルが挙げられる。これらのエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等のオレフィンカルボン酸エステル及びフタル酸エステルが好ましく特に

フタル酸のジエステルが好ましい。

また、エーテル化合物としては、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、メチル-*n*-ブチルエーテル等のジアルキルエーテルが好ましく、特にジ-*n*-ブチルエーテル、ジイソアミルエーテルが好ましい。

上記固体触媒成分 (a) は、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理したのち、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物で処理する、またはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理して合成される。これらの合成反応は、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

還元反応温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは、 $-25^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。

上記 (b) 成分の有機アルミニウム化合物は、少なくとも分子内に一個のアルミ-炭素結合を有し、一般式 $\text{R}^{11} \text{AlY}_3 \text{---} \text{R}^{12} \text{R}^{13} \text{Al} \text{---} \text{O} \text{---} \text{AlR}^{14} \text{R}^{15}$ ($\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ は炭素数が $1 \sim 20$ 個の炭化水素基、Yハロゲン、水素またはアルコキシ基を表し、 r は $2 \leq r \leq 3$ である) で表されるものである。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示される。

これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モル当たり通常 $0.5 \sim 1000$ モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に $1 \sim 600$ モルの範囲が好ましい。

上記(c)成分の電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体、アンモニア類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等を挙げることができる。これらの電子供与体のうち好ましくは無機酸のエステル類およびエーテル類が用いられる。

(b)成分のアルミニウム化合物と、(a)成分のチタン化合物とマグネシウム化合物の複合体との比率はモル比で3/1~20/1の範囲で選ぶことができる。またSi-O結合を有するシラン化合物と、チタン化合物とマグネシウム化合物の複合体との比率はモル比で1/10~1/2の範囲で選ぶことができる。

本発明におけるエチレン-ブテン-1共重合体ゴム(B)は、エチレンとブテン-1のランダム共重合体ゴムのことであり、市販されている。エチレン-ブテン-1共重合体ゴム中のブテン-1含量は15~20重量%、好ましくは16~19重量%、さらに好ましくは17~18重量%である。15重量%未満では、耐衝撃性に関して好ましい結果が得られず、20重量%を超えると剛性に関して好ましい結果が得られない。

エチレン-ブテン-1共重合体ゴムのGPC法によるQ値は2.7以下、好ましくは2.5以下、70℃キシレン溶液での極限粘度は1.1~2.1dl/gかつ100℃でムーニー粘度(M_{L1+}, 100℃)が7~90であり、好ましくは各々1.2~2.0dl/gかつ10~80である。Q値が2.7をこえると剛性が低くなり好ましくない。70℃キシレン中で測定した極限粘度が1.1dl/g未満でかつ100℃でのムーニー粘度(M_{L1+}, 100℃)が7未満では剛性および衝撃強度に関して好ましい結果が得られず、また各々2.0dl/gあるいは90を超えると結晶性ポリプロピレン(A)との分散が悪く衝撃強度に関して好ましい結果が得られない。

本発明におけるエチレン-プロピレン共重合体ゴム(C)は、エチレンとプロピレンのランダム共重合体ゴムもしくはエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムのことであり、市販されている。エチレン-プロピレン共重合体ゴム中のプロピレン含量は20~30重量%、好ましくは22~28重量%である。

20 重量%未満では衝撃強度に関して好ましい結果が得られず30重量%をこえると剛性に関して好ましい結果が得られない。共重合体ゴム中の非共役ジエン含量を7重量%以下とする事が好ましい。非共役ジエン含量が7重量%を超えると、混練の際ゲル化を起こす為、好ましくない。

- 5 エチレン-プロピレン共重合体ゴムのGPC法によるQ値は2.7以下、好ましくは2.5以下、70℃キシレン溶液での極限粘度は1.8~2.2 dl/g、かつ100℃でのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が35~100であり、好ましくは各々1.9~2.1 dl/g、50~90である。

- Q値が2.7をこえると剛性が低くなり好ましくない。70℃キシレン溶液で
10 の極限粘度が1.8 dl/g未満で、かつ100℃でのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が35未満では剛性および衝撃強度に関して好ましい結果が得られず、また各々2.2 dl/g、100をこえると結晶性ポリプロピレン(A)との分散が悪く衝撃強度に関して好ましい結果が得られない。

- 本発明におけるビニル芳香族化合物含有ゴム(D)は、オレフィン系共重合体
15 ゴムもしくは共役ジエンゴムに対し、重合、反応等によりビニル芳香族化合物が結合しているゴム、例えば、スチレン-ブタジエン系ゴム(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン系ゴム(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン系ゴム(SIS)等のブロック、ランダムコポリマーまたはこれらのゴム成分を水添したブロック、ランダムコポリマー等を挙げることができる。また、エチレン
20 -プロピレン-非共役ジエン系ゴム(EPDM)にスチレン等のビニル芳香族化合物を反応させたゴムもまた好適に使用できる。

- ビニル芳香族化合物含有ゴム中のビニル芳香族化合物含量は1~50重量%、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%であり、かつキャピラリーフローテスターにより測定される230℃、剪断速度10 sec⁻¹、
25 における溶融粘度が10⁴以下であり、更に¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が1.55 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーに対しビニル芳香族化合物含有ゴムを10重量%添加したブレンドにおいて、ブレンド前後の結晶性プロピレンホモポリマー部に帰属するガラス転移点(T_g)の差(ΔT_g、

T_g シフト) が3℃未満である事の特徴とするビニル芳香族化合物含有ゴムである。

T_g シフトが3℃以上では組成物中のポリプロピレンホモポリマー部に相溶し剛性を低下させ、熔融粘度が10⁴ より高いと組成物の流動性が低下するばかり
5 でなく分散不良となり、衝撃強度まで低下させる。

本発明において、最終組成物中のエチレン-ブテン-1 共重合体ゴム (B)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C) およびビニル芳香族化合物含有ゴム (D) は、少なくとも1種以上用いる必要がある。

最終組成物に対する上記 (B) ~ (D) の合計含有量としては、14~18重
10 量%である。さらに (A) の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーの第2セグメント量を含めた場合 $\{ (A) \times (A)' + (B) \sim (D) \}$ は、次の式を満足することが必要である。

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$$

$$2) 0.20 \leq \{ [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] / 100 \} \leq$$

15 0.25

$$3) 0.1 \leq \{ (A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] \}$$

これらの下限値未満では衝撃強度について好ましい結果が得られず、またこれらの上限値を超えると組成物の流動性が低下する。

20 本発明で使用されるタルク (E) の平均粒子径は、4 μm以下で、好ましくは3 μm以下である。4 μmより大きいものは衝撃強度の低下が大きく、光沢等の外観も悪くなる。タルクは無処理のまま使用しても良いがポリプロピレン系樹脂との界面接着性を向上させ、また分散性を向上させる目的で通常知られている各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、
25 テル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸塩類あるいは他の界面活性剤で表面を処理したものを使用することができる。

ここでタルクの平均粒子径とは遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて水、アルコール等の分散媒中に懸濁させて測定した篩下法の積分分布曲線から求めた50%相当粒子径D₅₀のことを意味する。

本発明で使用される繊維状マグネシウムオキシサルフェート (F) は、平均繊維長は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、平均繊維径は $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

最終組成物の具体的な物性値として、メルトフローインデックス (JIS-K 5-6758、 230°C 、 2.16 kg 荷重) が $25 \sim 35 \text{ g}/10 \text{ min}$ であり、剛性度は 23°C の曲げ弾性率が $20000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上であることが必要である。

更には、衝撃強度は 23°C でのアイソット衝撃強度 (ノッチ付) が $25 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ 以上で、かつ脆化温度が 0°C 以下であることが望ましい。

- 10 上記 (E) および (F) 成分の含有割合は式 4) $15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$ を満足する必要がある。これらの範囲外では熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が劣り、また上限を越えるとその流動性、成形品の外観が悪くなるので好ましくない。

- 本発明の目的とする熱可塑性樹脂組成物は、使用する各成分の構造を上記の様
15 に特定化し、各成分の配合割合と特定範囲に限定して初めて得ることができる。

- 本発明の組成物は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、熱ロールなどの混練機を用いて製造することができる。各成分の混合は同時に行なってもよく、また分割して行なってもよい。分割添加の方法として、結晶性ポリプロピレンとタルクを混練した後、エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴムおよびビニル芳香族化合物含有ゴム (以下あわせてゴムと略称する。) を添加する方法や、予め結晶性ポリプロピレンにタルクを高濃度に混練してマスターバッチとし、それを別途結晶性ポリプロピレンやゴム等で希釈しながら混練する方法がある。さらに分割添加の第2の方法として、結晶性ポリプロピレンとゴムを混練した後、タルクを添加し混練する方法や、予め結晶性ポリプロピレンにゴムを高濃度に混練してマスターバッチとし、それに結晶性ポリプロピレン、タルクを添加し混練する方法がある。分割添加の第3の方法として、予め結晶性ポリプロピレンとタルク、結晶性ポリプロピレンとゴムをそれぞれ混練しておき、最後にそれらを合わせて混練する方法である。混練に必要な温度は $170 \sim 250^\circ\text{C}$ であり、時間は $1 \sim 20$ 分である。
- 20
25

さらに、これらの混練機においてこれらの基本成分以外に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、銅害防止剤、難燃剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、造核剤、気泡防止剤、架橋剤等の添加剤を配合することができる。

尚、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、一般の採用されている射出成形方法により射出成形体にすることができる。特に、ドアトリムやピラー、インストルメンタルパネル等の自動車用射出成形体として好適に使用される。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明は要旨を逸脱しない限りこれら実施例に限定されるものではない。

10 次に実施例における物性値の測定法を以下に示す。

(1) メルトフローインデックス

J I S - K - 6 7 5 8 に規定された方法による。測定温度は 2 3 0 ° C であり荷重はことわりのない限り 2 . 1 6 k g で測定する。

(2) 曲げ試験

15 J I S - K - 7 2 0 3 に規定された方法による。射出成形により成形された試験片を用いる。試験片の厚みは 6 . 4 m m であり、スパン長さ 1 0 0 m m 、荷重速度 2 . 0 m m / m i n の条件で曲げ弾性率および曲げ強度を評価する。測定温度はことわりのない限り 2 3 ° C である。

(3) アイゾット衝撃強度

20 J I S - K - 7 1 1 0 に規定された方法による。射出成形により成形された試験片を用いる。試験片の厚みは 6 . 4 m m であり、成形の後にノッチ加工されたノッチ付きの衝撃強度を評価する。測定温度はことわりのない限り 2 3 ° C である。それ以外の温度の場合は所定温度の恒温槽で 2 時間状態調整をした後に測定を行う。

25 (4) 脆化温度 (B. P)

J I S - K - 6 7 5 8 に規定された方法による。射出成形により成形された 2 5 × 1 5 0 × 2 m m の平板から所定の 6 . 3 × 3 8 × 2 m m の試験片を打抜き抜き、所定の方法で評価を行う。

(5) 加熱変形温度 (H D T)

JIS-K-7207に規定された方法による。ファイバーストレスは18.6 kg/cm²で測定する。

(6) ムーニー粘度

JIS-K-6300に規定された方法により測定した。測定温度は100℃である。

(7) エチレン含量、プロピレン含量、ブテン-1含量

プレスシートを作製し測定した赤外吸収スペクトルに現れるエチレン含量またはプロピレン含量についてはメチル基(-CH₃)およびメチレン基(-CH₂-)の特性吸収の吸光度を用いて、ブテン-1含量についてはエチル基の特性吸収の吸光度を用いて、検量線法により求めた。

(8) 極限粘度

ウペローデ型粘度計を用いて濃度0.1、0.2および0.5 g/dlの3点について還元粘度を測定した。極限粘度は、「高分子溶液、高分子実験学11」(1982年共立出版株式会社刊)第491頁に記載の計算方法すなわち、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって求めた。

結晶性ポリプロピレンについては、溶媒としてテトラリンを溶媒として用い、温度135℃で評価した。エチレン-ブテン-1共重合体ゴムおよびエチレン-プロピレン共重合体ゴムについては、溶媒としてキシレンを用い、温度70℃で評価した。

20 (9) 分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、以下に示す条件で行った。

(a) 結晶性ポリプロピレン

GPC: Waters社製 150C型

25 カラム: 昭和電工社製 Shodex 80 MA 2本

サンプル量: 300 μl (ポリマー濃度0.2 wt %)

流量: 1 ml/min

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロルベンゼン

東ソー社製の標準ポリスチレンを用いて溶出体積と分子量の検量線を作成した。
検量線を用いて検体のポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量を求め
分子量分布の尺度としてQ値＝重量平均分子量／数平均分子量を求めた。

(b) エチレン－ブテン－1共重合体ゴム、エチレン－プロピレン共重合体ゴム

5 GPC: Waters社製 150C型

カラム: 昭和電工社製 Shodex 80 MA 1本

サンプル量: 300 μ l (ポリマー濃度0.2 wt %)

流量: 1 ml/min

温度: 145 $^{\circ}$ C

10 溶媒: o-ジクロロベンゼン

東ソー社製の標準ポリスチレンを用いて溶出体積と分子量の検量線を作成した。
検量線を用いて検体のポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量を求め
分子量分布の尺度としてQ値＝重量平均分子量／数平均分子量を求めた。

(10) ガラス転移点 (T_g) 及び T_g シフト

15 固体粘弾性測定装置により測定し、以下に示す条件で行った。

固体粘弾性測定装置: セイコー電子工業社製スペクトロメーターSD5600

周波数: 5 Hz

測定温度: -150 $^{\circ}$ C~80 $^{\circ}$ C

ガラス転移点: 損失弾性率の温度分散測定から得られる吸収ピークより求めた。

20 T_g シフト: ^{13}C -NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率
が0.98及び135 $^{\circ}$ Cテトラリン中で測定した極限粘度が1.55 dl/gで
ある結晶性プロピレンホモポリマーに対し、各種ゴム10重量%添加後、小型熱
ロールにより180 $^{\circ}$ Cで熔融混練ブレンドし、ブレンド前後の結晶性プロピレン
ホモポリマー部に帰属するガラス転移点 (T_g) の差 (ΔT_g) を求めた。

25 (11) 熔融粘度

キャピラリーフローテスターにより測定し、以下に示す条件Rで行った。

キャピラリーフローテスター: 東洋精機製作所製キャピログラフ1B

測定温度: 230 $^{\circ}$ C

剪断速度: 10 sec $^{-1}$

オリフィスの長さ (L) と直径 (D) の比率 (L/D) : 20

上記 (2)、(3)、(4) および (5) の物性評価用試験片は、特にことわりのない限り次の射出成形条件下で作製した。組成物を熱風乾燥器で 120℃で 2 時間乾燥後、東芝機械製 IS150E-V 型射出成形機を用い成形温度 220℃、金型冷却温度 50℃、射出時間 15 sec、冷却時間 30 sec で射出成形を行った。

以下の組成物は特にことわりのない限り次のような条件で製造した。各成分の所定量を計量し、ヘンシェルミキサーおよびタンブラーで均一に予備混合した後、二軸混練押出機 (日本製鋼所社製 TEX44SS 30BW-2V 型) にて押出
10 量 50 kg/hr、スクリュウ回転数 350 rpm、ベント吸引下で行った。スクリュウは三条タイプのローターとニーディングディスクを混練ゾーン 2 ケ所、各々第 1 フィード口、第 2 フィード口の次のゾーンに配置して構成した。

実施例 1～5、比較例 1～4

表 1 に示す各種材料を表 2 に示す配合にて混練し、所定の条件で試験片を射出
15 成形した。物性評価結果を表 3 に示す。

本発明の実施例は比較例に比べ剛性、アイゾット衝撃強度、脆化温度などの物性においてバランスよく優れている。

実施例の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマー (BC-1, BC-2) は、下記の方法にて製造した。

20 (固体触媒成分の製造)

特開平 1-319508 号の実施例 1 の方法に準じて次の方法で合成した。

(1) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた 200 リットルの反応容器を N₂ で置換した後、ヘキサン 80 リットル、テトラブトキシチタン 2.23 リットル (2.23 kg、
25 6.55 モル)、フタル酸ジイソブチル 0.75 リットル (0.78 kg、2.8 モル) およびテトラエトキシシラン 22.1 リットル (20.6 kg、98.9 モル) を投入し、均一溶液とした。次に、濃度 2.1 モル/リットルのブチルマグネシウムクロリドのジブチルエーテル溶液 51 リットルを反応容器内の温度を 5℃に保ちながら、5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温でさらに

1 時間攪拌した後室温で固液分離し、固体部分をトルエン70リットルで3回洗浄を繰り返した後、スラリー濃度を0.2kg/リットルになるようにトルエンを加えた。

固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.7重量%、フタル酸エステルが0.1重量%、エトキシ基が32.7重量%、ブトキシ基が3.5重量%含有されていた。

(2) エステル処理固体の合成

200リットルの反応容器をN₂で置換した後、上記(1)で得られた固体生成物を含むスラリーにフタル酸ジイソブチル13.26kg(47.6mol)を加え、95℃で30分反応を行った。反応後、固液分離し、固体部分をトルエン70リットルで2回洗浄を行った。

(3) 固体触媒成分の合成(活性化処理)

上記(2)での洗浄終了後、反応容器にトルエン、フタル酸ジイソブチル0.87kg(3.13mol)、ブチルエーテル1.16kg(8.9mol)、および四塩化チタン30リットル(274mol)を加え、105℃で3時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、固体部分を同温度でトルエン90リットルで2回洗浄を行った。次いで、該固体部分にトルエン、ブチルエーテル1.16kg(8.9mol)、および四塩化チタン15リットル(137mol)を加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、固体部分を同温度でトルエン90リットルで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン70リットルで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分11.4kgを得た。

(BC-1の製造)

内容積5.5m³の攪拌機及びジャケット付きのSUS製反応器をプロピレンで十分置換したのち、n-ヘプタン2.5m³、トリエチルアルミニウム10mol及びシクロヘキシルエチルジメトキシシラン1.5molを供給し、さらに内温を20~40℃、圧力をプロピレンで0.5kg/cm²Gに調整し、上記の固体触媒成分0.12kgを供給する。次いで、ジャケットに温水を通水し該反応器の内温を75℃に昇温したのちプロピレン及び水素で反応圧力を8kg/cm²Gに昇圧し重合を開始した。反応温度75℃で反応圧力8kg/cm²G

を保つようにプロピレンを連続的に供給し、気相部の水素濃度を4.0%に保つように供給しながら結晶性ポリプロピレン部分（以下P部と省略する）の重合を継続した。プロピレン供給量の積算量が1080kgに達した時点でプロピレン及び水素の供給を停止し、反応器内の未反応モノマーを脱ガスして除き、反応器
5 内圧力を0.5kg/cm² Gまで降圧すると共に、反応器内温度を60℃に調整した。

P部のポリマーを約100gサンプリングし分析した結果、極限粘度 $[\eta]_P$ は0.94dl/gであり、GPCにより求めた分子量の比 M_w/M_n は4.1、20℃キシレン可溶分は0.85重量%であった。

- 10 引き続き、P部の存在下にプロピレン及びエチレンにより反応圧力を3kg/cm² Gに昇圧しエチレン-プロピレン共重合部（以下EP部と省略する）の重合を開始し、反応温度60℃で反応圧力を3kg/cm² Gに保つようにプロピレン/エチレン=3/1（重量比）の混合ガスを連続的に供給し、気相部の水素濃度が0.01%に保たれるように調整しながらEP部の重合を継続した。
- 15 プロピレン/エチレン混合ガスの供給積算量が188kgに達した時点でモノマーの供給を停止し、反応器内のポリマースラリーの全量を失活槽へ導きブチルアルコールで失活処理を行った後、該ポリマースラリーを遠心分離することにより固体ポリマーを回収し、ドライヤーにて乾燥して粉末状白色パウダー960kgを得た。得られたポリマー全体の極限粘度 $[\eta]_T$ は1.52dl/gであ
20 り、エチレン含量は4.2重量%であった。又、P部とEP部の重合比は、結晶融解熱量の測定結果より計算し重量比で83.7/16.3であった。したがってEP部におけるポリマー中のエチレン含量は26重量%であり、EP部の極限粘度 $[\eta]_{EP}$ は4.5dl/gであった。

- 得られたエチレン-プロピレンブロック共重合体100重量部に、安定剤としてステアリン酸カルシウム0.15重量部、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（商品名スミライザーBHT、住友化学工業（株）製）0.1重量部、テトラキス〔メチレン-3（3', 5'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（商品名イルガノックス1010、チバ・ガイギー社製）0.05重量部を添加して、連続二軸混練機を用いてペレット化した
- 25

のち射出成形によって試験片を作成して物性を測定した。

評価結果を表3に示した。剛性、衝撃強度、及び流動性が良好であった。

(BC-2の製造)

- P部の $[\eta]_r$ を所定の値とするためその重合時反応器内気相部の水素濃度を
5 30%とし、EP部の $[\eta]_{EP}$ およびEP部のエチレン含量を所定の値とするた
めにその重合時気相部の水素濃度を0.25%、プロピレン/エチレンの混合ガ
スの重量比を1/3.5とした以外は、BC-1と同様に実施した。

表 1

	サンプル	P 部		E P 部			
		Q 値	$[\eta]^*$ (dl/g)	74%エチレン ベンゼン溶液 $[\eta]^{**}$ (dl/g)	含量1 (%)	含量2 (%)	
ポリプロピレン	BC-1	4.1	0.94	0.982	4.5	10.3	26
	BC-2	4.2	1.01	0.972	4.0	17.8	47
	PP-1	4.0	0.97	0.980	--	--	--
エポキシ	サンプル	Q 値	ML _{100℃}	$[\eta]$ (dl/g)	モノマー含量 (wt %)		
	EBR	2.0	14	1.6	17		
	EPR	2.1	36	1.7	22		
ゴム	サンプル	MI (g/10分)	スチレン含量 (wt %)	ヤビリー-フロー- はる値 (poise)	Tgシフト (℃)		
	SEBS-1	8	13	8.8×10^4	2.2		
	SEBS-2	--	29	1.6×10^4	1.8		
	HSBR	8	10	2.8×10^4	6.3		

BC : エチレン-プロピレンコポリマー P部: BCのポリプロピレンホモポリマー部分
 PP : プロピレンホモポリマー EP部: BCのエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分
 EPR : エチレン-プロピレン共重合体ゴム 含量1: BCにおけるEP部の含量
 EBR : エチレン-ブテン-1共重合体ゴム 含量2: EP部におけるエチレン含量
 SEBS : スチレン-エチレン-ブテン-1-スチレンブロックコポリマー
 HSBR : 水添スチレン-ブタジエンランダムコポリマー

表 2

	組 成 (wt %)									
	BC-1	BC-2	PP-1	EBR	EPR	SEBS-1	SEBS-2	HSBR	TALC	WHISKER
実施例-1	49	--	18	4	--	10	--	--	19	--
実施例-2	49	--	18	--	4	10	--	--	19	--
実施例-3	49	--	18	--	--	14	--	--	19	--
実施例-4	49	--	18	2	--	12	--	--	14	5
比較例-1	--	47	20	4	--	10	--	--	19	--
比較例-2	49	--	18	--	4	--	10	--	19	--
比較例-3	49	--	18	--	4	--	--	10	19	--
比較例-4	49	--	18	10	--	4	--	--	19	--
比較例-5	49	--	18	--	10	4	--	--	19	--

TALC : タルク

WHISKER : 繊維状マグネシウムオキシサルフェート

表 3

	MI	曲げ弾性率 kg/cm ²	IZOD 衝撃強度		HDT	B. P.
			23℃	-30℃		
			kg・cm/cm			
単 位	g/10 分	kg/cm ²	kg・cm/cm		℃	℃
実施例-1	30	23200	30	36	77	-1
実施例-2	32	22800	27	34	76	-2
実施例-3	33	21900	35	38	75	-7
実施例-4	31	22700	34	37	78	-5
比較例-1	29	22200	19	36	76	-6
比較例-2	25	22500	17	35	77	-4
比較例-3	29	16700	24	21	66	-4
比較例-4	26	22300	19	34	76	+2
比較例-5	27	22000	17	29	75	+7

産業上の利用可能性

本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、流動性、剛性、衝撃強度、射出成形加工性に優れ、また成形品の外観、例えば、フローマーク、ウェルドラインおよび面歪み等に優れている。この熱可塑性樹脂組成物は通常の加工法、たとえば射出成形、押出成形、プレス成形法によって容易に成形体、フィルム、シートなどに加工できる。中でも射出成形方法は、該熱可塑性樹脂組成物に良好な寸法安定性を付与するという意味で最も好ましい成形方法であり、特に車体との取付け精度、特に自動車内装材用途に好適に用いられる。

請求の範囲

1. (1) 下記 (i) 又は (i i) から選ばれた結晶性ポリプロピレン (A) :
57~71重量%、
- 5 (i) 第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による重量平均分子量 (Mw) /数平均分子量 (Mn) 比であるQ値が3~5、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gであり、第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.5~5.5 dl/g、エチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量%比であり且つメルトフローインデックス (MI) が30 g/10分以上である結晶性エチレン-プロピレンコポリマー
- 15 (i i) (i) の結晶性エチレン-プロピレンコポリマーとGPC法によるQ値が3~5、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物
- (2) 下記 (B)、(C) 及び (D) からなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分: 14~18重量%、
- 20 下記エチレン-ブテン-1共重合体ゴム (B) : 0~5重量%
GPC法によるQ値が2.7以下、ブテン-1含量が15~20重量%、70℃キシレン中で測定した極限粘度が1.1~2.1 dl/gでありかつ100℃でのムーニー粘度 (ML₁₊₁ 100℃) が7~90のエチレン-ブテン-1共重合体ゴム
- 25 下記エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C) : 0~5重量%
GPC法によるQ値が2.7以下、プロピレン含量が20~30重量%、70℃キシレン中で測定した極限粘度が1.8~2.2 dl/gでありかつ100℃でのムーニー粘度 (ML₁₊₁ 100℃) が35~100のエチレン-プロピレン共重合体ゴム



下記ビニル芳香族化合物含有ゴム (D) : 10~18重量%

オレフィン系共重合体ゴムもしくは共役ジエンゴムにビニル芳香族化合物が結合した、ビニル芳香族化合物含量が1~50重量%であり、かつキャピラリーフローテスターにより測定される230℃、剪断速度10 sec⁻¹、における溶融
5 粘度が10⁻⁴以下であり、更に¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が1.55 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーに対しビニル芳香族化合物含有ゴム、10重量%添加したブレンドにおいて、ブレンド前後の結晶性プロピレンホモポリマー部に帰属するガラス転移点 (T_g) の差 (ΔT_g、T_g シフト)

10 が3℃未満である事を特徴とするビニル芳香族化合物含有ゴム

(3) 平均粒径が4 μm以下のタルク (E) : 15~25重量%

(4) 繊維径0.3~2 μm、平均繊維長が5~50 μmである繊維状マグネシウムオキシサルフェート (F) : 0~10重量%

を含有する熱可塑性樹脂組成物であり、

15 次式1)~4)

1) (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100

2) $0.20 \leq \{ [(A) \times (A)'] + (B) + (C) + (D) \} / 100 \leq 0.25$

3) $0.1 \leq \{ (A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] \}$
20

4) $15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$

[式中、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)は各成分の重量%を示す。(A)'は結晶性ポリプロピレン(A)中の第2セグメントの重量分率を示す。]を満足し、

25 かつ該熱可塑性樹脂組成物のメルトフローインデックス (JIS-K-6758、230℃) が25~35 g/10 minであり、23℃における曲げ弾性率が20000 kg/cm²以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2. 第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.8~5.3 dl/g、エチレン/



プロピレンの割合が27/73～32/68重量%比である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. エチレン-ブテン-1共重合体ゴム(B)のブテン-1含量が16～19重量%、Q値が2.5以下、極限粘度1.2～2.0dl/g、ムーニー粘度が510～80である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. エチレン-プロピレン共重合体ゴム(C)のプロピレン含量が22～28重量%、Q値が2.5以下、極限粘度1.9～2.1dl/g、ムーニー粘度が50～90である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. ビニル芳香族化合物含有ゴム(D)のビニル芳香族化合物含量が5～40重量%である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. 請求項1、2、3、4又は5の熱可塑性樹脂組成物を射出成形方法により成形してなることを特徴とする射出成形体。

7. 射出成形体が自動車内装用射出成形体であることを特徴とする請求項6記載の射出成形体。



DESCRIPTION

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND INJECTION

MOLDED ARTICLE THEREOF

TECHNICAL FIELD

This invention relates to a thermoplastic resin composition which is excellent in rigidity and impact resistance in respect of physical properties, has a short
5 molding cycle and characteristic features in surface quality such as no generation of flow mark or weldline, no surface strain or the like in respect of injection moldability, and to an injection molded article excellent in dimension stability molded therefrom by an injection
10 molding method, particularly an automobile interior trim material.

More particularly, this invention relates to a thermoplastic resin composition which comprises a specific crystalline polypropylene as a main component and is
15 excellent in rigidity and impact resistance in respect of physical properties and has a short molding cycle and excellent surface quality in respect of injection moldability; and to an injection molded article excellent in dimension stability prepared therefrom by an injection
20 molding method, particularly an injection molded article for automobile interior trim.

BACKGROUND ART

Crystalline ethylene-propylene copolymer/
ethylene-propylene copolymer rubber/talc compositions
(referred to hereinafter as the ethylene-propylene
5 copolymer rubber type composition) has been widely used as
an automobile interior trim material because they are
inexpensive, good in moldability and the like. The
ethylene-propylene copolymer rubber type resin composition
is usually molded into an automobile interior trim
10 material by an injection molding method. As to the
injection moldability thereof, it is required firstly that
the molding cycle of the present composition be shortened
for increasing the productivity; secondly that the present
composition give, by an injection molding, an interior
15 trim molded article which has such excellent surface
qualities that neither flow mark nor weldline is generated
and no surface strain is caused; and the like.

However, conventional ethylene-propylene
copolymer rubber type compositions have such problems that
20 when the fluidity thereof is simply increased, the impact
strength which is required for an interior trim material
is not satisfied though the surface quality is improved in
the injection molding and the filling time is shortened
but the plasticizing time becomes long and hence the
25 molding cycle is consequently not shortened.

DISCLOSURE OF INVENTION

Under such circumstances, this invention aims at

providing a thermoplastic resin composition which comprises a crystalline polypropylene as a main component, and which, in respect of physical properties, satisfies the impact strength and rigidity required for an interior trim material and has high flow and good balance between impact strength and rigidity as compared with conventionally used ethylene-propylene copolymer rubber compositions, and in respect of injection moldability, has a short molding cycle and good surface quality, and further providing an injection molded article using the composition, particularly an injection molded article for automobile interior trim.

This invention relates to a thermoplastic resin composition comprising (A) a crystalline polypropylene, (B) an ethylene-butene-1 copolymer rubber, (C) an ethylene-propylene copolymer rubber and (D) a vinyl aromatic compound-containing rubber (at least one of the above (B), (C) and (D) is used), (E) talc and (F) fibrous magnesium oxysulfate and to an injection molded article obtained by molding the above thermoplastic resin composition by an injection molding method.

That is to say, this invention relates to a thermoplastic resin composition which comprises:

- (1) 57 to 71% by weight of a crystalline polypropylene (A) selected from the following (i) or (ii):
 - (i) a crystalline ethylene-propylene copolymer in which the propylene homopolymer portion which is the first segment has a Q value of 3 to 5 which is the weight

average molecular weight (M_w)/number average molecular weight (M_n) ratio according to a gel permeation chromatography (GPC) method, an isotactic pentad fraction of not less than 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an
5 intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin; and the ethylene-propylene random copolymer portion which is the second segment has an intrinsic viscosity of 4.5 to 5.5 dl/g as measured at 135°C in tetralin and an ethylene/propylene ratio of 25/75
10 to 35/65 (weight % ratio), and

(ii) a mixture of the crystalline ethylene-propylene block copolymer of (i) with a crystalline propylene homopolymer having a Q value of 3 to 5 according to the GPC method, an isotactic pentad fraction of not less than
15 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin;
(2) 14 to 18% by weight of at least one rubber component selected from the group consisting of the following (B), (C) and (D):

20 0 to 5% by weight of the following ethylene-butene-1 copolymer rubber (B):

an ethylene-butene-1 copolymer rubber having a Q value of not more than 2.7 according to the GPC method, a butene-1 content of 15 to 20% by weight, an intrinsic
25 viscosity of 1.1 to 2.1 dl/g as measured at 70°C in xylene and a Mooney viscosity at 100°C (ML_{1+4} 100°C) of 7 to 90,

0 to 5% by weight of the following ethylene propylene copolymer rubber (C):

an ethylene-propylene copolymer rubber having a Q value of not more than 2.7 according to the GPC method, a propylene content of 20 to 30% by weight, an intrinsic viscosity of 1.8 to 2.2 dl/g as measured at 70°C in xylene and a Mooney viscosity at 100°C (ML_{1+4} 100°C) of 35 to 100, and

10 to 18% by weight of the following vinyl aromatic compound-containing rubber (D):

a vinyl aromatic compound-containing rubber in which a vinyl aromatic compound is bonded to an olefinic copolymer rubber or a conjugated diene rubber, and which has a vinyl aromatic compound content of 1 to 50% by weight and a melt viscosity at 230°C at a shear rate of 10 sec^{-1} of not more than 10^4 as measured by a capillary flow tester, and which is characterized in that in a blend prepared by adding 10% by weight of the vinyl aromatic compound-containing rubber to a crystalline propylene homopolymer having an isotactic pentad fraction of 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 1.55 dl/g as measured at 135°C in tetralin, the difference (ΔT_g , T_g shift) in glass transition point (T_g) attributed to the crystalline propylene homopolymer portion before and after the blending is less than 3°C;

(3) 15 to 25% by weight of talc having an average particle size of not more than 4 μm (E); and

(4) 0 to 10% by weight of fibrous magnesium oxysulfate having a fiber diameter of 0.3 to 2 μm and an average fiber length of 5 to 50 μm (F),

and which thermoplastic resin composition satisfies the following equations 1) to 4):

$$1) \quad (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$$

$$2) \quad 0.20 \leq \{[(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)]/100\} \\ \leq 0.25$$

$$3) \quad 0.1 \leq \{(A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)]\}$$

$$4) \quad 15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$$

wherein (A), (B), (C), (D), (E) and (F) indicate weight % of the respective components and (A)' indicates the weight fraction of the second segment in the crystalline polypropylene (A), and has a melt flow index (JIS-K-6758, 230°C) of 25 to 35 g/10 minutes and a flexural modulus at 23°C of not less than 20,000 kg/cm²; and to an injection molded article obtained from the thermoplastic resin composition, particularly a molded article for automobile interior trim.

This invention is explained below in detail.

In this invention, the crystalline polypropylene (A) means (i) a crystalline ethylene-propylene copolymer having a crystalline propylene homopolymer portion as the first segment and an ethylene-propylene random copolymer portion as a second segment (referred to as the block copolymer in some cases) or (ii) a mixture of such a crystalline ethylene-propylene copolymer with a crystalline propylene homopolymer.

Here, when the crystalline polypropylene (A) is the crystalline ethylene-propylene copolymer (i) which has

a crystalline propylene homopolymer portion as the first segment and an ethylene-propylene random copolymer portion as the second segment, the following physical properties, compositions and the like are required:

5 That is to say, in the crystalline ethylene-propylene copolymer (i), the Q value of the propylene homopolymer portion which is the first segment is 3 to 5, preferably 3.5 to 4.5 which Q value is the weight average molecular weight (M_w)/number average molecular weight (M_n)
10 ratio representing a molecular weight distribution according to a gel permeation chromatography (GPC) method. When the Q value is less than 3, the fluidity is deteriorated and when the Q value exceeds 5, a preferable result is not obtained in relation between the molding
15 cycle and the surface quality during the injection molding.

 Furthermore, the isotactic pentad fraction calculated by ^{13}C -NMR is not less than 0.98, preferably not less than 0.985. When it is less than 0.98, it is
20 difficult to satisfy the objective rigidity, heat resistance and the like.

 Moreover, the intrinsic viscosity of the propylene homopolymer portion is 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin. When it exceeds 1.1 dl/g,
25 the melt flow rate of the composition becomes low and the fluidity is deteriorated, the molding cycle becomes long because the filling time becomes long, and simultaneously

a good surface quality is not obtained. When it is less than 0.9 dl/g, the tensile elongation and impact strength are low in respect of physical properties and a good surface quality is obtained in respect of injection
5 moldability but the plasticizing time becomes long and hence the molding cycle becomes long and a preferable result is not obtained.

When the ethylene/propylene ratio of the ethylene-propylene random copolymer portion which is the
10 second segment is 25/75 to 35/65 (weight % ratio) (the ethylene content $(C_2')_{EP}$ is 25 to 35% by weight, the total of ethylene and propylene is taken as 100% by weight, the same applies hereinafter), more preferably 27/75 to 32/78 (weight % ratio) (the ethylene content $(C_2')_{EP}$ is 27 to
15 32% by weight). When the ethylene content is less than 25% by weight or exceeds 35% by weight, a preferable result is not obtained as to the impact resistance of the composition. Moreover, the intrinsic viscosity $[\eta]_{EP}$ of the ethylene-propylene random copolymer portion is
20 preferably 4.5 to 5.5 dl/g, more preferably 4.8 to 5.3 dl/g, and when it is less than 4.5 dl/g a flow mark is generated during the injection molding and when it exceeds 5.5 dl/g, a hard spot portion is caused and a preferable result is not obtained in respect of surface quality.

25 When the crystalline polypropylene (A) is (ii) the mixture of the above crystalline ethylene-propylene copolymer (i) with a crystalline propylene homopolymer,

the following physical properties, compositions and the like are required:

That is, similarly to the above crystalline ethylene-propylene copolymer (i), the Q value which is the weight average molecular weight (M_w)/number average molecular weight (M_n) ratio representing a molecule distribution according to the (GPC) method is 3 to 5; the isotactic pentad fraction calculated by ^{13}C -NMR is not less than 0.98. Moreover, the intrinsic viscosity of the propylene homopolymer portion is 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin.

An explanation is made below of methods for measuring the above various physical properties. The isotactic pentad fraction is a fraction of propylene monomer unit existing at the center of an isotactic chain in the form of a pentad unit, in other words, the chain in which five propylene monomer units are successively meso-bonded, in the crystalline polypropylene molecular chain as measured by the method disclosed in A. Zambelli et al., *Macromolecules*, 6, 925 (1973), namely by use of ^{13}C -NMR. However, the attribution of the NMR absorption peak is based on *Macromolecules*, 8, 687 (1975) published thereafter.

Moreover, the weight ratio X of the ethylene-propylene random copolymer portion to the overall block copolymer can be determined by calculation from the following equation by measuring the quantity of heat of crystal fusion of each of the crystalline propylene

homopolymer portion and the overall block copolymer:

$$X = 1 - (\Delta H_f)_T / (\Delta H_f)_P$$

$(\Delta H_f)_T$: Quality of heat of fusion of overall
block copolymer (cal/g)

5 $(\Delta H_f)_P$: Quality of heat of fusion of
crystalline propylene homopolymer
portion (cal/g)

The ethylene content of the ethylene-propylene
random copolymer portion can be determined by calculation
10 from the following equation by measuring the ethylene
content (weight %) of the overall block copolymer by an
infrared absorption spectrum method:

$$(C2')_{EP} = (C2')_T / X$$

15 $(C2')_T$: Ethylene content (weight %) of overall
block copolymer

$(C2')_{EP}$: Ethylene content (weight %) of
ethylene-propylene random copolymer
portion.

Furthermore, the intrinsic viscosity $[\eta]_{EP}$ of
20 the ethylene-propylene random copolymer portion as
measured at 135°C in tetralin can be determined by
calculation from the following equation by measuring the
intrinsic viscosity of each of the crystalline homopolymer
portion and the overall block copolymer:

25
$$[\eta]_{EP} = [\eta]_T / X - (1/X - 1) [\eta]_P$$

$[\eta]_P$: Intrinsic viscosity (dl/g) of crystalline
propylene homopolymer portion

$[\eta]_T$: Intrinsic viscosity (dl/g) of overall block copolymer.

In the case of use in applications in which impact resistance is particularly required, it is preferable to use, as the crystalline polypropylene, the crystalline ethylene-propylene copolymer (i) consisting of the crystalline propylene homopolymer portion which is the first segment polymerized in the first step and the ethylene-propylene random copolymer portion which is the second segment polymerized in the second step.

Said copolymer can be produced by a slurry polymerization method, a gas phase polymerization method or the like. In particular, in the case of use in applications in which high impact resistance is required, it is necessary to increase the amount of the second segment and it is preferably produced by the gas phase polymerization method.

The high impact resistance polypropylene according to the said gas phase polymerization method can be produced by the method illustrated in JP-A-61-287,917.

In the slurry polymerization method, the amount of the second segment is 10 to 30% by weight, and in the gas phase polymerization method, it is suitably produced in the range of from 10 to 70% by weight.

In the gas phase polymerization method, it is further possible to produce a crystalline ethylene-propylene block copolymer having a large amount of the second segment by the method illustrated in JP-A-1-98,604,

and said copolymer is suitably used in applications in which super high impact resistance is required.

The ethylene-propylene copolymer (i) used in this invention is obtained by reacting the monomers in two stages in the presence of a solid catalyst system comprising, as the essential components, magnesium, titanium, a halogen and an aluminum compound. However, the catalyst system is preferably a catalyst system consisting of (a) a trivalent titanium compound-containing solid catalyst component (a complex of titanium trichloride with magnesium), (b) an organoaluminum compound and (c) an electron-donating compound.

The method for producing this catalyst system is stated in detail in, for example, JP-A-61-218,606, JP-A-1-319,508 and the like.

That is to say, it is a catalyst system consisting of (a) a trivalent titanium compound-containing solid catalyst component obtained by reducing a titanium compound represented by the general formula $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$ in which R^1 represents a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, X represents a halogen atom and n is $0 < n \leq 4$ with an organomagnesium compound in the coexistence of a Si-O bond-containing silicon compound and an ester compound and then treating the solid product thus obtained with an ester compound, an ether compound and titanium tetrachloride; (b) an organoaluminum compound; and (c) an electron-donating compound.

The titanium compound used in the synthesis of the above solid catalyst component (a) is that represented by the above-mentioned general formula; however, R^1 is preferably an alkyl group having 2 to 18 carbon atoms or an aryl group having 6 to 18 carbon atoms. The halogen atom represented by X can be exemplified by chlorine, bromine and iodine, among which chlorine is particularly preferable.

The value of n of the titanium compound represented by the above general formula is $0 < n < \underline{4}$, preferably $2 \leq n \leq 4$, particularly preferably $n = 4$.

The organosilicon compound having a Si-O bond used in the synthesis of the above solid catalyst component (a) includes those represented by the general formulas $Si(OR^2)_m R^3_{4-m}$, $R^4(R^5_2SiO)_p SiR^6_3$ and $(R^7_2SiO)_q$ in which R^2 represents a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; R^3 , R^4 , R^5 , R^6 and R^7 represent hydrocarbon groups having 1 to 20 carbon atoms or hydrogen atoms; m is $0 < m \leq 4$; p is an integer of 1 to 1,000 and q is an integer of 2 to 1,000.

Specific examples of the organosilicon compound include tetramethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, diethoxydiethylsilane, diethoxydiphenylsilane, triethoxyphenylsilane, cyclohexylethyldimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane and the like. Among these organosilicon compounds, preferable are alkoxysilane compounds represented by the general formula

$\text{Si}(\text{OR}^2)_m\text{R}^3_{4-m}$, preferably $1 \leq m \leq 4$ and particularly preferable is a tetraalkoxysilane compound corresponding to $m = 4$.

As the organomagnesium compound used in the synthesis of the above solid catalyst component (a), there can be used any type of the organomagnesium compounds having a magnesium-carbon bond. In particular, there are suitably used Grignard compounds represented by the general formula R^8MgX in which R^8 represents a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms and X represents a halogen and dialkylmagnesium compounds or diarylmagnesium compounds represented by the general formula $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{Mg}$ in which R^9 and R^{10} are hydrocarbon groups having 1 to 20 carbon atoms. Here, R^9 and R^{10} may be the same or different.

As the ester compound used in the synthesis of the above solid catalyst component (a), there are mentioned mono- and polycarboxylic acid esters such as aliphatic carboxylic acid esters, olefinic carboxylic acid esters, alicyclic carboxylic acid esters, aromatic carboxylic acid esters and the like. Among these ester compounds, preferable are olefinic carboxylic acid esters such as methacrylic acid esters, maleic acid esters and the like and phthalic acid esters, and particularly preferable are diesters of phthalic acid.

In addition, as the ether compound, preferable are dialkyl ethers such as diethyl ether, di-n-propyl ether, diisopropyl ether, dibutyl ether, diamyl ether,

methyl-n-butyl ether and the like, and particularly preferable are di-n-butyl ether and diisoamyl ether.

The above solid catalyst component (a) is synthesized by reducing a titanium compound with a
 5 magnesium compound in the presence of an organosilicon compound and an ester compound, treating the resulting solid product with an ester compound, and thereafter treating the product with a mixture of an ether compound and titanium tetrachloride or a mixture of an ether
 10 compound, titanium tetrachloride and an ester compound. These synthesis reactions are all effected in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen, argon or the like.

The reduction reaction temperature is in a temperature range from -50°C to 70°C , preferably from -
 15 30°C to 50°C , and particularly preferably from -25°C to 35°C .

The organoaluminum compound of the above component (b) is one having at least one aluminum-carbon bond in the molecule and represented by the general
 20 formula $\text{R}^{11}_r\text{AlY}_{3-r}$ or $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{Al}-\text{O}-\text{AlR}^{14}\text{R}^{15}$ in which R^{11} to R^{15} represent hydrocarbon groups having 1 to 20 carbon atoms, Y represents a halogen, hydrogen or an alkoxy group and r is $2 \leq r \leq 3$.

Specific examples of the organoaluminum compound
 25 include trialkylaluminums such as triethylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum and the like; dialkylaluminum halides such as diethylaluminum halides, diisobutylaluminum halides and the like; mixtures of

triethylaluminum and dialkylaluminum halides; and alkylalumoxanes such as tetraethyldialumoxane, tetrabutylaluminum and the like.

Among these organoaluminum compounds, preferable
5 are trialkylaluminums, mixtures of trialkylaluminums with diethylaluminum chloride, and tetraethyldialumoxane.

The amount of the organoaluminum compound used can usually be selected from such a broad range as 0.5 to 1,000 moles per mole of titanium atom in the solid
10 catalyst component (a); however, the range of from 1 to 600 moles is preferable.

As the electron-donating compound of the above component (c), there can be mentioned oxygen-containing electron donors such as alcohols, phenols, ketones,
15 aldehydes, carboxylic acids, esters of organic acids or inorganic acids, ethers, acid amides, acid anhydrides and the like; nitrogen-containing electron donors such as ammonias, nitriles, isocyanates and the like; etc. Among these electron donors, esters of inorganic acids and
20 ethers are preferably used.

The ratio of the aluminum compound of the component (b) and the complex of titanium compound with magnesium compound of the component (a) can be selected from the range of from 3/1 to 20/1 by mole. Moreover, the
25 ratio between the silane compound having a Si-O bond and the complex of the titanium compound with the magnesium compound can be selected from the range of from 1/10 to 1/2 by mole.

The ethylene-butene-1 copolymer rubber (B) in this invention means a random copolymer rubber of ethylene and butene-1 and is commercially available. The butene-1 content of the ethylene-butene-1 copolymer rubber is 15 to 20% by weight, preferably 16 to 19% by weight, and more preferably 17 to 18% by weight. When it is less than 15% by weight, a preferable result is not obtained as to impact resistance, and when it exceeds 20% by weight, a preferable result is not obtained as to rigidity.

10 The Q value of the ethylene-butene-1 copolymer rubber according to the GPC method is not more than 2.7, preferably not more than 2.5. The intrinsic viscosity is 1.1 to 2.1 dl/g as measured at 70°C in xylene and the Mooney viscosity at 100°C (ML₁₊₄ 100°C) is 7 to 90, and
15 these are preferably 1.2 to 2.0 dl/g and 10 to 80, respectively. When the Q value exceeds 2.7, the rigidity becomes low and this is not desirable. When the intrinsic viscosity is less than 1.1 dl/g as measured at 70°C in xylene and the Mooney viscosity at 100°C (ML₁₊₄ 100°C) is
20 less than 7, preferable results are not obtained as to rigidity and impact strength, and when these exceed 2.0 dl/g and 90, respectively, the dispersion thereof in the crystalline polypropylene (A) becomes bad and a preferable result is not obtained as to impact strength.

25 The ethylene-propylene copolymer rubber (C) in this invention means a random copolymer rubber of ethylene and propylene or an ethylene-propylene-non-conjugated diene copolymer rubber, and is commercially available.

The propylene content of the ethylene-propylene copolymer rubber is 20 to 30% by weight, preferably 22 to 28% by weight. When it is less than 20% by weight, a preferable result is not obtained as to impact strength, and when it exceeds 30% by weight, a preferable result is not obtained as to rigidity. It is preferable to control the non-conjugated diene content of the copolymer rubber to not more than 7% by weight. When the non-conjugated diene content exceeds 7% by weight, gelation is caused during the kneading and hence it is not desirable.

The Q value according to the GPC method of the ethylene-propylene copolymer rubber is not more than 2.7, preferably not more than 2.5. The intrinsic viscosity is 1.8 to 2.2 dl/g as measured at 70°C in xylene and the Mooney viscosity at 100°C (ML_{1+4} 100°C) is 35 to 100, and these are preferably 1.9 to 2.1 dl/g and 50 to 90, respectively.

When the Q value exceeds 2.7, the rigidity becomes low and this is not desirable. When the intrinsic viscosity is less than 1.8 dl/g as measured at 70°C in xylene and the Mooney viscosity at 100°C (ML_{1+4} 100°C) is less than 35, preferable results are not obtained as to rigidity and impact strength. When these exceed 2.2 dl/g and 100, respectively, the dispersion thereof in the crystalline polypropylene (A) becomes bad and a preferable result is not obtained with respect to impact strength.

The vinyl aromatic compound-containing rubber (D) in this invention includes rubbers in which a vinyl

aromatic compound is bonded to an olefinic copolymer rubber or a conjugated diene rubber by polymerization, reaction or the like, for example, block and random copolymers such as styrene-butadiene type rubber (SBR),
5 styrene-butadiene-styrene type rubber (SBS), styrene-isoprene-styrene type rubber (SIS) and the like; these block and random copolymer rubbers in which the rubber components have been hydrogenated; and the like. It is also possible to suitably use a rubber in which a vinyl
10 aromatic compound such as styrene or the like has been reacted with an ethylene-propylene-non-conjugated diene type rubber (EPDM).

The vinyl aromatic compound-containing rubber has a vinyl aromatic compound content of 1 to 50% by
15 weight, preferably 5 to 40% by weight, and more preferably 10 to 30% by weight and a melt viscosity at 230°C at a shear rate of 10 sec^{-1} of not more than 10^{-4} as measured by a capillary flow tester; and is a vinyl aromatic compound-containing rubber characterized in that in a
20 blend of 10% by weight of the vinyl aromatic compound-containing rubber with a crystalline propylene homopolymer having an isotactic pentad fraction of 0.98 as measured by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 1.55 dl/g as measured at 135°C in tetralin, the difference (ΔT_g , T_g
25 shift) in glass transition point (T_g) attributed to the crystalline propylene homopolymer portion before and after the blending is less than 3°C.

When the Tg shift is not less than 3°C, it becomes compatible with the polypropylene homopolymer portion in the composition to reduce the rigidity and when the melt viscosity is higher than 10^4 the fluidity of the composition is deteriorated and, in addition, dispersion failure is caused and even impact strength is reduced.

In this invention, in the final composition, at least one member of the ethylene-butene-1 copolymer rubber (B), the ethylene-propylene copolymer rubber (C) and the vinyl aromatic compound-containing rubber (D) is necessary to use.

The total content of the above (B) to (D) in the final composition is 14 to 18% by weight. Moreover, when the amount of the second segment of the crystalline ethylene-propylene block copolymer of (A) is included, $[(A) \times (A)' + (B) \text{ to } (D)]$ is necessary to satisfy the following equations:

- 1) $(A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$
- 2) $0.20 \leq \{[(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)]/100\}$
 ≤ 0.25
- 3) $0.1 \leq \{(A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)]\}$

When the values are less than these lower limits, a preferable result is not obtained in respect of impact strength, and when the values exceed the above upper limits the fluidity of the composition is deteriorated.

The average particle diameter of the talc (E) used in this invention is not more than 4 μm , preferably not more than 3 μm . When it is more than 4 μm , the reduction of impact strength is large, and an appearance
5 such as gloss or the like becomes bad. The talc may be used without being treated; however, it is possible to use talc whose surface has been treated with various usually known silane coupling agents, titanium-coupling agents, higher fatty acids, higher fatty acid esters, higher fatty
10 acid amides, higher fatty acid salts or other surfactants for the purpose of enhancing the interfacial adhesiveness to the polypropylene type resin and enhancing the dispersibility.

Here, the average particle diameter of talc
15 means a fifty percent particle diameter D50 determined from an integral distribution curve of the undersize method obtained by subjecting a suspension of the particles in a dispersion medium such as water, alcohol or the like to measurement using a centrifugal settling type
20 particle size distribution measuring apparatus.

The fibrous magnesium oxysulfate (F) used in this invention has an average fiber length of 5 to 50 μm , preferably 10 to 30 μm and an average fiber diameter of 0.5 to 1.0 μm .

25 As specific physical properties of the final composition, it is necessary that the melt flow index (JIS-K-6758, 230°C, a load of 2.16 kg) be 25 to 35 g/10 minutes and the rigidity be such that the flexural modulus

at 23°C is not less than 20,000 kg/cm².

Moreover, it is desirable that the impact strength is such that the Izod impact strength (notched) at 23°C is not less than 25 kg•cm/cm and the brittle
5 temperature is not more than 0°C.

The proportions of the above components (E) and (F) contained are required to satisfy the equation $4) 15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$. When the proportions are outside these ranges, the thermoplastic resin composition is inferior in
10 heat resistance and when the proportions exceed the upper limits the composition becomes inferior in fluidity and appearance of a molded article, which are not desirable.

The thermoplastic resin composition aimed at by this invention can be obtained only when the structure of
15 each of the components used is specified as mentioned above and the proportion of each of the components blended is limited to the specific range.

The composition of this invention can be produced using a kneader such as a single screw extruder, a twin
20 screw extruder, a Banbury mixer, a hot roll or the like. The mixing of each component may be effected at the same time or may be effected in portions. As a method of adding them in portions, there are a method in which the crystalline polypropylene is kneaded with the talc and
25 thereafter the ethylene-butene-1 copolymer rubber, the ethylene-propylene copolymer rubber and the vinyl aromatic compound-containing rubber (these are referred to hereinafter as the rubber collectively) are added and a

method in which the crystalline polypropylene is previously kneaded with the talc at a high concentration to form a master batch and this is separately kneaded while it is diluted with the crystalline polypropylene, 5 the rubber or the like. In addition, as a second method of adding them in portions, there are a method in which the crystalline polypropylene is kneaded with the rubber and thereafter the talc is added to and kneaded with them and a method in which the crystalline polypropylene is 10 kneaded with the rubber at a high concentration to form a master batch and thereafter the crystalline polypropylene and the talc are added to and kneaded with the same. As a third method of adding them in portions, there is a method in which the crystalline polypropylene is previously 15 kneaded separately with each of the talc and the rubber and the resulting mixtures are finally kneaded together. The temperature and time required for the kneading are 170 to 250°C and 1 to 20 minutes, respectively.

Moreover, in these kneaders, in addition to 20 these basic components, there can be compounded an additive such as an antioxidant, an ultraviolet absorber, a lubricant, a pigment, an antistatic agent, a copper-pollution-preventing agent, a flame retardant, a neutralizing agent, a foaming agent, a plasticizer, a 25 nucleating agent, a foam inhibitor, a cross-linking agent or the like.

Incidentally, the thermoplastic resin composition of this invention can be formed into an

injection molded article by an injection molding method adopted generally. In particular, it is suitably used as an injection molded article for automobile such as door trim, pillar, instrumental panel or the like.

5 BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

This invention is explained below by Examples; however, these are merely illustrative and this invention is not limited to these Examples unless it oversteps the gist.

10 Methods for measuring physical properties in the Examples are shown below.

(1) Melt flow index

According to the method prescribed in JIS-K-6758. The measurement is effected at a measurement
15 temperature of 230°C under a load of 2.16 kg unless otherwise specified.

(2) Flexural test

According to the method prescribed in JIS-K-7203. A test specimen molded by injection molding is
20 used. The thickness of the test specimen is 6.4 mm, and flexural modulus and flexural strength are evaluated under the conditions of a span of 100 mm and a loading rate of 2.0 mm/min. The measurement temperature is 23°C unless otherwise specified.

25 (3) Izod impact strength

According to the method prescribed in JIS-K-7110. A test specimen molded by injection molding is

used. The thickness of the test specimen is 6.4 mm, and a notched impact strength of a specimen notch-processed after the molding is evaluated. The measurement temperature is 23°C unless otherwise specified. At other
5 temperatures than that, the measurement is carried out after the specimen is subjected to state conditioning for two hours in a constant temperature bath at the given temperature.

(4) Brittle temperature (B. P.)

10 According to the method prescribed in JIS-K-6758. A specimen having the given size of 6.3 x 38 x 2 mm is punched out of a flat plate having a size of 5 x 150 x 2 mm molded by injection molding and subjected to evaluation by the given method.

15 (5) Heat distortion temperature (HDT)

 According to the method prescribed in JIS-K-7207. Measurement is carried out at a fiber stress of 18.6 kg/cm².

(6) Mooney viscosity

20 Measured by the method prescribed in JIS-K-6300. The measurement temperature is 100°C.

(7) Ethylene content, propylene content and butene-1 content

 As to the ethylene content and the propylene
25 content appearing in an infrared absorption spectrum obtained by preparing a press sheet and subjecting the same to measurement, absorbancies in the characteristic

bands of methyl group ($-\text{CH}_3$) and methylene group ($-\text{CH}_2-$) are used and as to the butene-1 content, the absorbance in the characteristic band of ethyl group is used and these contents are determined by a calibration method.

5 (8) Intrinsic viscosity

An Ubbelohde viscometer was used to measure reduced viscosities at three concentrations of 0.1, 0.2 and 0.5 dl/g. The intrinsic viscosity was determined by the calculation method described on page 491 of "Kobunshi
10 Yoeki, Kobunshi Jikkengaku 11" published by Kyoritsu Shuppan Kabushiki Kaisha, 1982, namely an extrapolation method by which reduced viscosity is plotted against concentration and the curve is extrapolated to zero concentration.

15 As to the crystalline polypropylene, tetralin was used as a solvent and evaluation was made at a temperature of 135°C . As to the ethylene-butene-1 copolymer rubber and the ethylene-propylene copolymer rubber, xylene was used as a solvent and evaluation was
20 made at a temperature of 70°C .

(9) Molecular weight distribution

Measured by a gel permeation chromatography (GPC) and the conditions shown below were used:

(a) Crystalline polypropylene

25 GPC: Model 150C manufactured by Waters Company
Column: Two Shodex 80 MA columns
manufactured by Showa Denko K. K.

Amount of sample: 300 μ l (polymer conc. 0.2 wt. %)
Flow rate: 1 ml/min
Temperature: 135°C
Solvent: o-Dichlorobenzene

5 A calibration curve between elution volume and
molecular weight was prepared using a standard polystyrene
manufactured by TOSOH CORP.. The polystyrene-reduced
weight average molecular weight and the polystyrene-
reduced number average molecular weight of a test specimen
10 were determined using the calibration curve and the Q
value = weight average molecular weight/number average
molecular weight was determined as a measure of molecular
weight distribution.

(b) Ethylene-butene-1 copolymer rubber and ethylene
15 propylene copolymer rubber

GPC: Model 150C manufactured by Waters
Company

Column: One Shodex 80 MA column
manufactured by Showa Denko K. K.

20 Amount of sample: 300 μ l (polymer conc.: 0.2 wt. %)
Flow rate: 1 ml/min
Temperature: 145°C
Solvent: o-Dichlorobenzene

 A calibration curve between elution volume and
25 molecular weight was prepared using s standard polystyrene
manufactured by TOSOH CORP. The polystyrene-reduced
weight average molecular weight and the polystyrene-
reduced number average molecular weight of a test specimen

were determined using the calibration curve, and the Q value = weight average molecular weight/number average molecular weight was determined as a measure of molecular weight distribution.

5 (10) Glass transition point (T_g) and T_g shift

Measured using a solid viscoelasticity measuring apparatus and the conditions shown below were used:

Solid viscoelasticity measuring apparatus:

Spectrometer SD5600 manufactured by

10 Seiko Denshi Kogyo K. K.

Frequency: 5 Hz

Measurement temperature: -150°C to 80°C

15 Glass transition point: Determined from the
absorption peak obtained
by the measurement of
temperature dispersion of
loss modulus.

20 T_g shift: To a crystalline propylene homopolymer
having an isotactic pentad fraction of 0.98 as
calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of
1.55 dl/g as measured at 135°C in tetralin were added
10% by weight of various rubbers and thereafter the
mixture was melt-kneaded and blended at 180°C using a
small size hot roll and the difference (ΔT_g) between
25 glass transition points (T_g) attributed to the
crystalline propylene homopolymer portion before and
after the blending was determined.

(11) Melt viscosity

Measured by a capillary flow tester and the condition R shown below was used:

Capillary flow tester: Capillograph 1B manufactured

5 by Toyo Seiki Seisakusho

Measurement temperature: 230°C

Shear rate: 10 sec⁻¹

Ratio (L/D) of length (L)

to diameter (D) of orifice: 20

10 Test specimens for evaluation of physical properties in (2), (3), (4) and (5) above were prepared under the following injection molding conditions unless otherwise specified: The composition was dried at 120°C for 2 hours by a hot-air drier and thereafter injection
15 molded under the conditions of a molding temperature of 220°C, a mold-cooling temperature of 50°C, an injection time of 15 sec and a cooling time of 30 sec using an injection molding machine of Model IS 150E-V manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.

20 The following compositions were prepared under the following conditions unless otherwise specified: The given amount of each component was measured, preliminarily mixed uniformly in a Henschel mixer and a tumbler and the resulting mixture was extruded at an extrusion rate of
25 50 kg/hr at a screw revolution of 350 rpm under vent suction by means of a twin screw kneading extruder (TEX 44SS Model 30BW-2V manufactured by JAPAN STEEL WORKS, LTD.). The screw was constructed by arranging a triple

thread type rotor and a kneading disc in two kneading zones which are the zone subsequent to the first feed inlet and the zone subsequent to the second feed inlet, respectively.

5

Examples 1 to 5 and Comparative Examples 1 to 4

The various materials shown in Table 1 were kneaded with the formulations shown in Table 2 and injection molded into test specimens under the given
10 conditions. The results of evaluation of physical properties are shown in Table 3.

The Examples of this invention are good in balance and excellent in physical properties such as rigidity, Izod impact strength, brittle temperature and
15 the like as compared with the Comparative Examples.

The crystalline ethylene-propylene block copolymers (BC-1, BC-2) of the Examples were produced by the following method.

(Production of solid catalyst component)

20 Synthesized by the following method in accordance with the method of Example 1 of JP-A-1-319,508.

(1) Synthesis of solid product

A 200-liter reaction vessel equipped with a stirrer and a dropping funnel was purged with N₂, and
25 thereafter, charged with 80 liters of hexane, 2.23 liters (2.23 kg, 6.55 moles) of tetrabutoxytitanium, 0.75 liter (0.78 kg, 2.8 moles) of diisobutyl phthalate and 22.1 liters (20.6 kg, 98.9 moles) of tetraethoxysilane to

prepare a uniform solution. Subsequently, 51 liters of a dibutyl ether solution of butylmagnesium chloride of a concentration of 2.1 moles/liter was gradually dropped thereinto over 5 hours while the temperature in the reaction vessel was kept at 5°C. After completion of the dropwise addition, the contents were stirred at room temperature for a further one hour, and thereafter, subjected to solid-liquid separation at room temperature, after which the solid portion was washed repeatedly three times with 70 liters of toluene and then toluene was added so that the slurry concentration became 0.2 kg/liter.

A part of the solid product slurry was sampled and subjected to composition analysis to find that the solid product contained 1.7% by weight of titanium atom, 0.1% by weight of phthalic acid ester, 32.7% by weight of ethoxy group and 3.5% by weight of butoxy group.

(2) Synthesis of ester-treated solid

A 200-liter reaction vessel was purged with N₂, and then, 13.26 kg (47.6 moles) of diisobutyl phthalate was added to the solid product-containing slurry obtained in (1) above, after which the mixture was subjected to reaction at 95°C for 30 minutes. After the reaction, the mixture was subjected to solid-liquid separation and the solid portion was washed two times with 70 liters of toluene.

(3) Synthesis of solid catalyst component (activation treatment)

After completion of the washing in (2) above,

the reaction vessel was charged with toluene, 0.87 kg (3.13 moles) of diisobutyl phthalate, 1.16 kg (8.9 moles) of butyl ether and 30 liters (274 moles) of titanium tetrachloride and they were subjected to reaction at 105°C for 3 hours. After completion of the reaction, the reaction mixture was subjected to solid-liquid separation at the same temperature and thereafter the solid portion was washed two times with 90 liters of toluene at the same temperature. Subsequently, to this solid portion were added toluene, 1.116 kg (8.9 moles) of butyl ether and 15 liters (137 moles) of titanium tetrachloride and they were subjected to reaction at 105°C for one hour. After completion of the reaction, the reaction mixture was subjected to solid-liquid separation at the same temperature, and thereafter, the solid portion was washed at the same temperature three times with 90 liters of toluene and then three times with 70 liters of hexane, and then dried under reduced pressure to obtain 11.4 kg of a solid catalyst component.

20 (Production of BC-1)

A SUS-made reactor having an inner volume of 5.5 m³ equipped with a stirrer and a jacket was thoroughly purged with propylene, and then charged with 2.5 m³ of n-heptane, 10 moles of triethylaluminum and 1.5 moles of cyclohexylethyldimethoxysilane, after which the internal temperature was adjusted to 20 to 40°C and the pressure was adjusted to 0.5 kg/cm²G with propylene, and thereafter, 0.12 kg of the above solid catalyst component

was fed. Subsequently, warm water was passed through the above jacket to elevate the inner temperature of the reactor to 75°C and then the reaction pressure was elevated to 8 kg/cm²G with propylene and hydrogen to start polymerization. Propylene was continuously fed so that the reaction temperature of 75°C and the reaction pressure of 8 kg/cm²G were kept and polymerization of the crystalline polypropylene portion (referred to hereinafter as P portion) was continued while the feeding was effected so that the hydrogen concentration in the gas phase was kept at 4.0%. When the integrated amount of propylene fed reached 1,080 kg, the feeding of propylene and hydrogen was stopped, and the unreacted monomers in the reactor was removed by degassing, after which the pressure in the reactor was reduced down to 0.5 kg/cm²G and the temperature in the reactor was simultaneously adjusted to 60°C.

About 100 g of the polymer in the P portion was sampled and analyzed to find consequently that the intrinsic viscosity $[\eta]_p$ was 0.94 dl/g, the Mw/Mn ratio of the molecular weight determined by GPC was 4.1, and the xylene-soluble matter at 20°C was 0.85% by weight.

Subsequently, the reaction pressure was elevated to 3 kg/cm²G with propylene and ethylene in the presence of the P portion to start the polymerization of ethylene-propylene copolymer portion (referred to hereinafter as EP portion). A mixed gas of propylene/ethylene = 3/1 (by weight) was continuously fed so that the reaction pressure was kept at 3 kg/cm²G at a reaction temperature of 60°C

and the polymerization of the EP portion was continued while the feeding was controlled so that the hydrogen concentration in the gas phase was kept at 0.01%.

When the integrated amount of the propylene/
5 ethylene mixed gas fed reached 188 kg, the feeding of the monomers was stopped, and the entire amount of the polymer slurry in the reactor was introduced into an inactivation vessel to subject the same to deactivation treatment with butyl alcohol, after which this polymer was centrifuged to
10 recover a solid polymer which was then dried by a drier to obtain 960 kg of a powdery white powder. The overall polymer obtained had an intrinsic viscosity $[\eta]_T$ of 1.52 dl/g and an ethylene content of 4.2% by weight. Moreover, the polymerization ratio between the P portion and the EP
15 portion was 83.7/16.3 (weight ratio) as calculated from the results of measurement of quantity of heat of crystal fusion. Accordingly, the ethylene content of the polymer in the EP portion was 26% by weight and the intrinsic viscosity $[\eta]_{EP}$ of the EP portion was 4.5 dl/g.

20 To 100 parts by weight of the ethylene-propylene block copolymer obtained were added as stabilizers 0.15 part by weight of calcium stearate, 0.1 part by weight of 2,6-di-t-butyl-4-hydroxytoluene (Sumilizer BHT, a trade name of Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 0.05 part by weight
25 of tetrakis[methylene-3-(3',5'-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]methane (Irganox 1010, a trade of Ciba Geigy) and the mixture was pelletized using a continuous twin

screw kneader, after which the pellets were injection molded to prepare a test specimen which was then subjected to measurement of physical properties.

The evaluation results are shown in Table

5 3. Rigidity, impact strength and fluidity were good.

(Production of BC-2)

The same procedure as in BC-1 was repeated, except that in order to adjust the $[\eta]_P$ in the P portion to the given value, the hydrogen concentration in the gas
10 phase in the reactor during the polymerization thereof was controlled to 30%, and in order to adjust $[\eta]_{EP}$ and ethylene content in the EP portion to the given values, the hydrogen concentration in the gas phase during the polymerization thereof was adjusted to 0.25% and the
15 weight ratio of propylene/ethylene of the mixed gas was adjusted to 1/3.5.

Table 1

		P portion			EP portion		
	Sample	Q value	$[\eta]_p$ (dl/g)	Isotactic pentad fraction	$[\eta]_{EP}$ (dl/g)	Content 1 (%)	Content 2 (%)
Polypropylene	BC-1	4.1	0.94	0.982	4.5	16.3	26
	BC-2	4.2	1.01	0.972	4.0	17.8	47
	PP-1	4.0	0.97	0.980	--	--	--
Rubber	Sample	Q value	ML_{1+4} 100°C		$[\eta]$ (dl/g)	Comonomer content (wt, %)	
	EBR	2.0	14		1.6	17	
	EPR	2.1	36		1.7	22	
	Sample	MI (g/10 min)	Styrene content (wt. %)		Viscosity by capillary flow tester (poise)	Tg shift (°C)	
	SEBS-1	8	13		8.8×10^3	2.2	
	SEBS-2	--	29		1.6×10^4	1.8	
	HSBR	8	10		2.8×10^4	6.3	

	BC:	Ethylene-propylene copolymer
	PP:	Propylene homopolymer
	EPR:	Ethylene-propylene copolymer rubber
	EBR:	Ethylene-butene-1 copolymer rubber
5	SEBS:	Stylene-ethylene/butene-1-styrene block copolymer
	HSBR:	Hydrogenated styrene-butadiene random copolymer
	P portion:	Propylene homopolymer portion of BC
10	EP portion:	Ethylene-propylene random copolymer portion of BC
	Content 1:	Content of EP portion in BC
	Content 2:	Ethylene content in EP portion

Table 2

	Composition (wt. %)									
	BC-1	BC-2	PP-1	EBR	EPR	SEBS-1	SEBS-2	HSBR	TALC	WHISKER
Example 1	49	--	18	4	-	10	--	--	19	--
Example 2	49	--	18	-	4	10	--	--	19	--
Example 3	49	--	18	-	-	14	--	--	19	--
Example 4	49	--	18	2	-	12	--	--	14	5
Comp. Ex. 1	--	47	20	4	-	10	--	--	19	--
Comp. Ex. 2	49	--	18	-	4	--	10	--	19	--
Comp. Ex. 3	49	--	18	-	4	--	--	10	19	--
Comp. Ex. 4	49	--	18	10	-	4	--	--	19	--
Comp. Ex. 5	49	--	18	-	10	4	--	--	19	--

TALC: Talc
 WHISKER: Fibrous magnesium oxysulfate

Table 3

	MI	Flexural modulus	Izod impact strength		HDT	B. P.
			23°C	-30°C		
Unit	g/10 min	kg/cm ²	kg•cm/cm		°C	°C
Example 1	30	23200	30	3.6	77	-1
Example 2	32	22800	27	3.4	76	-2
Example 3	33	21900	35	3.8	75	-7
Example 4	31	22700	34	3.7	78	-5
Comp. Ex. 1	29	22200	19	3.6	76	-6
Comp. Ex. 2	25	22500	17	3.5	77	-4
Comp. Ex. 3	29	16700	24	2.1	66	-4
Comp. Ex. 4	26	22300	19	3.4	76	+2
Comp. Ex. 5	27	22000	17	2.9	75	+7

INDUSTRIAL APPLICABILITY

The thermoplastic resin composition provided by this invention is excellent in fluidity, rigidity, impact strength and injection moldability and
5 also excellent in appearance of molded article, for example, flow mark, weldline, surface strain and the like. This thermoplastic resin composition can be easily processed by a conventional processing method such as injection molding, extrusion molding or press molding
10 method to prepare a molded article, a film, a sheet or the like. Among them, the injection molding method is the most preferable molding method in the sense that a good dimension stability is imparted to the thermoplastic resin composition, and in particular, it is good in fitting
15 accuracy with an automobile body and is particularly suitably used in applications of automobile interior trim materials.

CLAIMS

1. A thermoplastic resin composition which comprises:

- (1) 57 to 71% by weight of (A) a crystalline polypropylene selected from the following (i) or (ii):
- (i) a crystalline ethylene-propylene copolymer in which the propylene homopolymer portion which is the first segment has a Q value of 3 to 5 which is the weight average molecular weight (Mw)/number average molecular weight (Mn) ratio according to a gel permeation chromatography (GPC) method, an isotactic pentad fraction of not less than 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin and the ethylene-propylene random copolymer portion which is the second segment has an intrinsic viscosity of 4.5 to 5.5 dl/g as measured at 135°C in tetralin, an ethylene/propylene ratio of 25/75 to 35/65 (weight % ratio) and which crystalline ethylene-propylene copolymer has a melt flow index (MI) of not less than 30 g/10 minutes,
- (ii) a mixture of the crystalline ethylene-propylene copolymer (i) with a crystalline propylene homopolymer having a Q value of 3 to 5 according to the GPC method, an isotactic pentad fraction of not less than 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin;
- (2) 14 to 18% by weight of at least one rubber



* C L M S *

component selected from the group consisting of the following (B), (C) and (D):

(B) 0 to 5% by weight of the following ethylene-butene-1 copolymer rubber:

5 an ethylene-butene-1 copolymer rubber having a Q value of not more than 2.7 according to the GPC method, a butene-1 content of 15 to 20% by weight, an intrinsic viscosity of 1.1 to 2.1 dl/g as measured at 70°C in xylene and a Mooney viscosity at 100°C (ML_{1+4} 100°C) of 7 to 90,

10 (C) 0 to 5% by weight of the following ethylene propylene copolymer rubber:

 an ethylene-propylene copolymer rubber having a Q value of not more than 2.7 according to the GPC method, a propylene content of 20 to 30% by weight, an intrinsic
15 viscosity of 1.8 to 2.2 dl/g as measured at 70°C in xylene and a Mooney viscosity at 100°C (ML_{1+4} 100°C) of 35 to 100, and

(D) 10 to 18% by weight of the following vinyl aromatic compound-containing rubber:

20 a vinyl aromatic compound-containing rubber in which a vinyl aromatic compound is bonded to an olefinic copolymer rubber or a conjugated diene rubber, and which has a vinyl aromatic compound content of 1 to 50% by weight and a melt viscosity at 230°C at a shear rate of 10
25 sec^{-1} of not more than 10^4 as measured by a capillary flow tester, and which is characterized in that in a blend prepared by adding 10% by weight of the vinyl aromatic



compound-containing rubber to a crystalline propylene homopolymer having an isotactic pentad fraction of 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 1.55 dl/g as measured at 135°C in tetralin, the difference

5 (ΔT_g , T_g shift) between glass transition points (T_g) attributed to the crystalline propylene homopolymer portion before and after the blending is less than 3°C;

(3) 15 to 25% by weight of (E) talc having an average particle size of not more than 4 μm ; and

10 (4) 0 to 10% by weight of (F) fibrous magnesium oxysulfate having a fiber diameter of 0.3 to 2 μm and an average fiber length of 5 to 50 μm ,

and which thermoplastic resin composition satisfies the following equations 1) to 4):

15 1) $(A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$

2) $0.20 \leq \{[(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)]/100\} \leq 0.25$

3) $0.1 \leq \{(A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)]\}$

20 4) $15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$

wherein (A), (B), (C), (D), (E) and (F) represent weight % of the respective components and (A)' represents the weight fraction of the second segment in the crystalline polypropylene (A),

25 and has a melt flow index (JIS-K-6758, 230°C) of 25 to 35 g/10 minutes and a flexural modulus at 23°C of not less than 20,000 kg/cm^2 .





2. The thermoplastic resin composition according to Claim 1, wherein the ethylene-propylene random copolymer portion which is the second segment has an intrinsic viscosity of 4.8 to 5.3 dl/g as measured at 135°C in tetralin and an ethylene/propylene ratio of 27/73 to 32/68 (weight % ratio).
3. The thermoplastic resin composition according to Claim 1 or 2, wherein the ethylene-butene-1 copolymer rubber (B) has a butene-1 content of 16 to 19% by weight, a Q value of not more than 2.5, an intrinsic viscosity of 1.2 to 2.0 dl/g and a Mooney viscosity of 10 to 80.
4. The thermoplastic resin composition according to Claim 1 or 2, wherein the ethylene-propylene copolymer rubber (C) has a propylene content of 22 to 28% by weight, a Q value of not more than 2.5, an intrinsic viscosity of 1.9 to 2.1 dl/g and a Mooney viscosity of 50 to 90.
5. The thermoplastic resin composition according to Claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein the vinyl aromatic compound-containing rubber (D) has a vinyl aromatic compound content of 5 to 40% by weight.
6. An injection molded article, characterized by being obtained by molding the thermoplastic resin composition according to Claim 1, 2, 3, 4 or 5 by an injection molding method.
7. An injection molded article according to Claim 6, characterized in that the injection molded article is an injection molded article for automobile interior trim.



ABSTRACT

According to this invention, there is provided a thermoplastic resin composition using a crystalline polypropylene as the main component, satisfying the impact strength and rigidity required as an automobile interior trim material in respect of physical properties, has high flow and good balance between impact strength and rigidity as compared with conventionally used ethylene-propylene copolymer rubber compositions, and being short in molding cycle and good in surface quality in respect of injection moldability, and further provided an injection molded article using the composition, particularly an injection molded article for automobile interior trim.

The above thermoplastic resin composition comprises in the specific proportions (A) a specific crystalline polypropylene; at least one member selected from (B) a specific ethylene-butene-1 copolymer rubber, (C) a specific ethylene-propylene copolymer rubber and (D) a specific vinyl aromatic compound-containing rubber; (E) talc; and if necessary, (F) fibrous magnesium oxysulfate, has a melt flow index (JIS-K-6758, 230°C) of 25 to 35 g/10 minutes and a flexural modulus at 23°C of not less than 20,000 kg/cm².

Here, the crystalline polypropylene (A) is the following (i) or (ii):

(i) a crystalline ethylene-propylene copolymer in which the propylene homopolymer portion which is the first segment has a Q value of 3 to 5 which is the weight

average molecular weight (M_w)/number average molecular weight (M_n) ratio according to a gel permeation chromatography (GPC) method, an isotactic pentad fraction of not less than 0.98 as calculated by ^{13}C -NMR and an intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured at 135°C in tetralin; and the ethylene-propylene random copolymer portion which is the second segment has an intrinsic viscosity of 4.5 to 5.5 dl/g as measured at 135°C in tetralin and an ethylene/propylene ratio of 25/75 to 35/65 (weight % ratio),

(ii) a mixture of the crystalline ethylene-propylene block copolymer of (i) above with a specific crystalline propylene homopolymer.

2. The thermoplastic resin composition according to Claim 1, wherein the ethylene-propylene random copolymer portion which is the second segment has an intrinsic viscosity of 4.8 to 5.3 dl/g as measured at 135°C in tetralin and an ethylene/propylene ratio of 27/73 to 32/68 (weight % ratio).
3. The thermoplastic resin composition according to Claim 1 or 2, wherein the ethylene-butene-1 copolymer rubber (B) has a butene-1 content of 16 to 19% by weight, a Q value of not more than 2.5, an intrinsic viscosity of 1.2 to 2.0 dl/g and a Mooney viscosity of 10 to 80.
4. The thermoplastic resin composition according to Claim 1 or 2, wherein the ethylene-propylene copolymer rubber (C) has a propylene content of 22 to 28% by weight, a Q value of not more than 2.5, an intrinsic viscosity of 1.9 to 2.1 dl/g and a Mooney viscosity of 50 to 90.
5. The thermoplastic resin composition according to Claim 1 or 2, wherein the vinyl aromatic compound-containing rubber (D) has a vinyl aromatic compound content of 5 to 40% by weight.
6. An injection molded article, characterized by being obtained by molding the thermoplastic resin composition according to Claim 1, 2, 3, 4 or 5 by an injection molding method.
7. An injection molded article according to Claim 6, characterized in that the injection molded article is an injection molded article for automobile interior trim.



* C L M S *

REPLACEMENT SHEET

30 OCT 1998

9705770-7

世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 23/10, C08K 3/34, 7/02	A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日 1997年10月16日(16.10.97) WO97/38050
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01183 (22) 国際出願日 1997年4月7日(07.04.97) (30) 優先権データ 特願平8/85496 1996年4月8日(08.04.96) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (71) 出願人 (欧州特許、カナダ、韓国についてのみ) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 平川 学(HIRAKAWA, Manabu)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市椎津832-4 Chiba, (JP) 大川健一(OHKAWA, Kenichi)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市桜台3-16-6 Chiba, (JP) 土居照彦(DOI, Teruhiko)[JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市代宿98-2101 Chiba, (JP)	JP 久山徹也(HISAYAMA, Tetsuya)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市不入斗135 Chiba, (JP) 三宅裕一(MIYAKE, Yuichi)[JP/JP] 〒465 愛知県名古屋市名東区八前3-204 Aichi, (JP) 西尾武純(NISHIO, Takeyoshi)[JP/JP] 〒444-21 愛知県岡崎市細川町上大針55-39 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND PRODUCTS OF INJECTION MOLDING THEREOF (54)発明の名称 熱可塑性樹脂組成物およびその射出成形体 (57) Abstract A thermoplastic resin composition which is composed mainly of a crystalline polypropylene and, with respect to the properties, can satisfy the impact strength and rigidity required of materials of automobile interior furnishings and, as compared with conventional ethylene-propylene copolymer rubber compositions, has a higher fluidity and a better balance between the impact strength and the rigidity and, with respect to injection moldability, has a short molding cycle and a good surface quality; and products of injection molding thereof, particularly for use as automobile interior furnishings. The composition comprises a particular crystalline polypropylene (A), at least one member selected among particular ethylene-butene-1 copolymer rubbers (B), particular ethylene-propylene copolymer rubbers (C) and particular rubbers (D) containing vinyl aromatic compounds, talc (E), and, if necessary, a fibrous magnesium oxysulfate (E) in particular proportions, and has a melt flow index (JIS K-6758, at 230 °C) of 25 to 35 g/10 min and a bending modulus of elasticity at 23 °C of not less than 20000 kg/cm ² . The crystalline polypropylene (A) is the following one (i or ii). i) A crystalline ethylene-propylene copolymer wherein a propylene homopolymer portion as a first segment has a Q value, which is the ratio of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn) as measured by gel permeation chromatography (GPC), of 3 to 5, an isotactic pentad fraction of not less than 0.98 as determined by ¹³ C-NMR spectrometry, and an intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured in tetralin at 135 °C and an ethylene-propylene random copolymer portion as a second segment has an intrinsic viscosity of 4.5 to 5.5 dl/g as measured in tetralin at 135 °C and a wt.% ratio of ethylene to propylene of 25:75 to 35:65. ii) A mixture of the crystalline ethylene-propylene block copolymer (i) with a particular crystalline propylene homopolymer.		

(57) 要約

本発明に依れば結晶性ポリプロピレンを主体として用い、物性の点においては自動車内装用材料として要求される衝撃強度および剛性を満足し、かつ、従来用いられているエチレン-プロピレン共重合体ゴム組成物に比べハイフローかつ衝撃強度と剛性のバランスが良好であり、射出成形加工性の点においては、成形サイクルが短かく、かつ面品質の良好である熱可塑性樹脂組成物、およびその組成物を用いた射出成形体、特に自動車内装用射出成形体を提供される。

上記熱可逆性組成物は特定の結晶性ポリプロピレン (A) と、特定のエチレン-ブテン-1 共重合体ゴム (B)、特定のエチレン-プロピレン共重合体ゴム (C)、特定のビニル芳香族化合物含有ゴム (D) のうち少なくとも1種以上と、タルク (E) と、必要に応じ繊維状マグネシウムオキシサルフェート (E) を特定の割合で含有し、メルトフローインデックス (JIS-K-6758、230℃) が25~35 g/10 minであり、23℃における曲げ弾性率が20000 kg/cm² 以上を有する。

ここで結晶性ポリプロピレン (A) は、次の (i) または (ii) である。

(i) 第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) 比であるQ値が3~5、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gであり、第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.5~5.5 dl/g、エチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量%比である結晶性エチレン-プロピレンコポリマー

(ii) 上記 (i) の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーと特定の結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AT	オーストリア	GB	イギリス	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		