

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4429529号
(P4429529)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 101/00	(2006.01)	C08L 101/00
B29C 49/00	(2006.01)	B29C 49/00
C08J 5/00	(2006.01)	C08J 5/00 C E Z
C08K 5/134	(2006.01)	C08K 5/134
C08K 5/20	(2006.01)	C08K 5/20

請求項の数 8 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-592351 (P2000-592351)
 (86) (22) 出願日 平成11年1月5日(1999.1.5)
 (65) 公表番号 特表2002-534547 (P2002-534547A)
 (43) 公表日 平成14年10月15日(2002.10.15)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1999/000068
 (87) 國際公開番号 WO2000/040649
 (87) 國際公開日 平成12年7月13日(2000.7.13)
 審査請求日 平成17年10月21日(2005.10.21)

(73) 特許権者 390023674
 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 アルフレッド スターン
 スイス セー・アッシュ-1206 ジュネ
 ブル アベニュー ドゥ シャンペル 27
 最終頁に続く

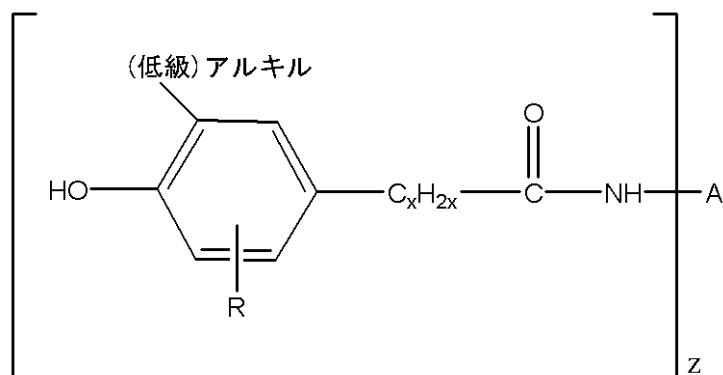
(54) 【発明の名称】吹込み形組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a . 52 ~ 98 . 8 質量 % の熱可塑性樹脂と、
- b . 1 から 50 g / 10 分の溶融流量値を有する組成物を与える 1 ~ 45 質量 % の粘度調節剤と、
- c . (I) 以下の式によって表される高分子量で多官能性の窒素含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、

【化 1】



(式中、Rは水素または(低級)アルキルであり、xは0から6の値を有し、zは2から 20

4の値を有し、およびAはzと等しい原子価を有する多価の炭化水素鎖であり、ここで(低級)アルキルは、1から6の炭素原子の、分枝または直鎖の炭化水素基を意味する)
(II)少なくとも0.1質量%の多官能性のエステル基含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤および、

(III)銅塩およびハロゲン化カリウムの混合物
 の混合物を含む、0.2~3質量%の溶接向上添加物と
 の配合物を含み、前記質量%は、成分a.、b.およびc.のみの相対量に基づくことを特徴とする吹込み成形可能な熱可塑性組成物。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂は合成ポリアミド、ポリエster、ポリアセタールまたはブロックポリエsterエーテルコポリマーまたはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。 10

【請求項3】

前記粘度調節剤は、マレイン酸無水物で修飾されたポリマー、イオノマーまたはマレイン酸無水物コポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記マレイン酸無水物で修飾されたポリマーは、修飾されたゴム、エチレンプロピレンジエンエラストマー、ポリオレフィンまたはエチレンブチルスチレンコポリマーであることを特徴とする請求項3に記載の組成物。 20

【請求項5】

前記高分子量で多官能性の窒素含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤はN,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニルプロピオンアミド)]であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。 20

【請求項6】

前記高分子量で多官能性のエステル基含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]-メタンであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。 20

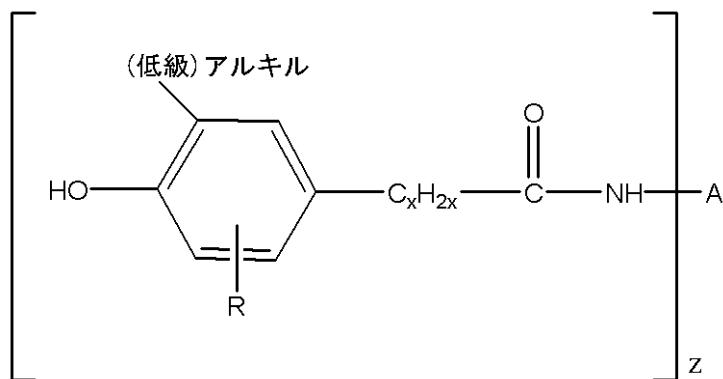
【請求項7】

請求項1から6のいずれかに記載の組成物から吹込み成形される製品。

【請求項8】

熱可塑性樹脂と、1から50g/10分の溶融流量値を有する組成物を与える粘度調節剤とを含む、吹込み成形可能な熱可塑性組成物の溶接特性を向上するために、
 (I)以下の式によって表される高分子量で多官能性の窒素含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、 30

【化2】



(式中、Rは水素または(低級)アルキルであり、xは0から6の値を有し、zは2から4の値を有し、およびAはzと等しい原子価を有する多価の炭化水素鎖であり、ここで(低級)アルキルは、1から6の炭素原子の、分枝または直鎖の炭化水素基を意味する)

(II)多官能性のエステル含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、 50

(III) 銅塩およびハロゲン化カリウムの混合物と
の混合物を含む溶接向上添加物の使用であって、

前記溶接向上添加物は、0.2~3質量%の量で使用され、前記エステル含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、少なくとも0.1質量%の量で使用され、

前記質量%は、熱可塑性樹脂、粘度調節剤、及び溶接向上添加物のみの総量に基づくことを特徴とする、溶接向上添加物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(背景)

1. 発明の分野

本発明は吹込成形可能な熱可塑性組成物の分野に関連する。

10

【0002】

2. 関連する技術の記述

ポリエステルおよびナイロン-6,6およびナイロン-6のような脂肪族ポリアミドおよびそのコポリマーを含む合成樹脂は、しばしば吹込成形品のために用いられる。例えば、吹込成形可能な熱可塑性ポリアミド組成物は、米国特許第5,408,000号において開示されている。

【0003】

吹込成形方法は、水平押出し機中でポリマー溶融物を作成することで開始する。押出吹込成形において、この高粘度溶融物は、ダイ成形型(die tooling)を通じて垂直に押出され、「パリソン」と呼ばれる溶融樹脂のチューブを形成する。このパリソンチューブは金型によって捕らえられ、上部と下部を挟まれ、膨張させられ、および内部圧力にさらされながら冷却される。その金型はその後開かれ、硬質の中空品を産出する。

20

【0004】

押出吹込成形は、連続的にまたは断続的に形成するパリソンを用いる装置上でなされる。一般的に、小さいおよび中間のサイズの部品に限定される連続的な吹込成形方法は、1つまたは複数のダイヘッドからパリソンを形成する、すなわち多数のダイヘッドへの流動を順に交替させる。金型を、適所に固定し、および1つのダイヘッドの専用とすることができ、またはスイングアーム上または回転輪上でヘッドから離れて往復させて、吹込成形工程および冷却する工程を完成することができる。

30

【0005】

押出吹込成形は、ピンチオフ技術を用いて膨張のためにパリソンを閉じる。金型が閉じてパリソンの端を挟み、およびシールを形成する。ピンチオフのサイズおよび位置は部品の設計および用いられる加工装置と共に変化するであろう。最も一般的な方法は、パリソンのいずれかの端または部品の全周囲に沿ってピンチオフを設置する。

【0006】

ピンチオフは、溶接部で弱点を作る可能性がある。金型が閉じるとき、樹脂組成物は、ダイヘッドからの押出の後、冷却するためのいくらかの時間を有し、および種々の他の変化を受け、および完全に溶融状態の樹脂ほど完全には溶接しない。特性損失の量は、樹脂組成物、加工パラメーター、および金型の設計により変化する。

40

【0007】

一般に、強度は溶接線を横切って減少する。これはパリソンの長さに沿った弱い部分を与える。

【0008】

さらにこのピンチ溶接方法に伴う問題は、押出される製品の2つの側面の間に形成されるノッチが、その底部の壁の厚さに比較して深すぎるとときに生じる。そのような場合において、ノッチは製品の底部に弱点を作り出す。強度損失量は、加工する条件、装置および樹脂組成物に依存する。

【0009】

(発明の概略)

50

請求項 1 において定義されているような吹込成形可能な熱可塑性組成物。

【 0 0 1 0 】

(詳細な説明)

本明細書中で記述される組成物は、良好な溶接挙動を有し、および良好な物理的特性を有する吹込成形樹脂組成物である。その組成物は、(1) 熱可塑性樹脂、(2) 粘度調節剤、および(3) 溶接向上添加物の 3 つの成分を有する。

【 0 0 1 1 】

第 1 成分は、組成物の約 5 2 から約 9 8 . 8 質量 % の量において存在する熱可塑性樹脂である。本明細書中で用いられる際に、「熱可塑性樹脂」という用語は合成ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、またはブラックポリエステルエーテルコポリマーに加えてそれらの混合物または配合物を含む。10

【 0 0 1 2 】

本明細書中で用いられる際に、「合成ポリアミド」は、人工的に作成されるポリマーを含み、および羊毛または絹のような天然纖維を含まない。「脂肪族ポリアミド」は、主鎖中にアミド基を含む反復単位を有するポリマーを意味し、および該ポリマー中においては少なくともいくらかの、好ましくは少なくとも 5 0 モル % のこれらのアミド基(アミド基の窒素原子および / またはカルボニル炭素原子を通じて)が脂肪族炭素原子と連結している。好ましいポリアミドは、ナイロン - 6 , 6 、ナイロン - 6 、ナイロン 6 , 1 2 、およびナイロン - 6 , 6 とナイロン 6 とのコポリマーを含む。

【 0 0 1 3 】

本明細書中で用いられる際に、「ポリエステル」は、0 . 3 以上の内部粘度を有し、および一般的にグリコールおよびジカルボン酸の線状飽和縮合生成物、またはそれらの反応性誘導体である。好ましくは、それらは 8 から 1 4 炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノールおよび式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中、n は 2 から 1 0 の整数である) を有する脂肪族グリコールからなる群から選択される少なくとも 1 つのグリコールとの縮合生成物を含むであろう。芳香族ジカルボン酸の 5 0 モル % までが 8 から 1 4 炭素原子を有する少なくとも 1 つの別個の芳香族ジカルボン酸に置き換えられてもよく、および / または 2 0 モル % までが 2 から 1 2 炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸に置き換えられてもよい。

【 0 0 1 4 】

最も一般的なポリエステル組成物は、ポリエチレンテレフタレートホモポリマー、ポリブチレンテレフタレートホモポリマー、ポリエチレンテレフタレート / ポリブチレンテレフタレートコポリマー、ポリエチレンテレフタレート / ポリブチレンテレフタレート混合物およびそれらの混合物に基づく。しかし他のポリエステルを同様に、単独で、互いに組み合わせて、または前述のようなポリエステルと組み合わせて用いてもよい。30

【 0 0 1 5 】

本発明における第 2 成分は 1 ~ 4 5 質量 % の粘度調節剤であり、1 から 5 0 グラム / 10 分の溶融流量値を有する組成物をもたらす。粘度調節剤の例は、ゴム、エチレンプロピレンジエンエラストマー(E P D M)、オレフィンのようなマレイン酸無水物に修飾されたポリマー、イオノマー、スチレンマレイン酸無水物コポリマー、またはマレイン酸無水物に修飾されたスチレンエチレンブチルスチレンコポリマー(S E B S)を含む。40

【 0 0 1 6 】

本発明の第 3 成分は約 0 . 2 から約 3 質量 % の溶接向上添加物であり、少なくとも(1)高分子量で多官能性の窒素含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤、および(2)高分子量で多官能性のエステル基含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤の、少なくとも 2 つの成分の混合物である。高分子量で多官能性のエステル基含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、少なくとも 0 . 1 質量 % の量において存在すべきである。それらの溶接向上添加物のそれぞれは、個別に酸化防止剤として有効であることが知られている。しかしこれらの添加物の組み合わせが吹込成形可能な熱可塑性樹脂組成物の溶接する挙動を向上させ、および良好な物理的特性を有する吹込成形される組成物を与えることを予期せずして発50

見した。

【0017】

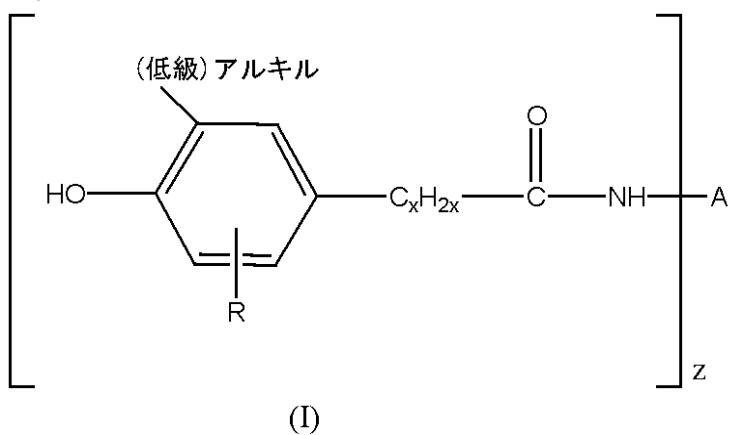
必要に応じて溶接向上添加物は、銅塩およびハロゲン化カリウムの混合物もまた含んでもよい。

【0018】

溶接向上添加物の第1の要素は、少なくとも2つの炭素原子を有する少なくとも1つの多価炭化水素鎖によって互いから分離される、少なくとも2つのアミド基を含む、アルキルヒドロキシフェニルポリアミドである。これらのアミド単位それぞれの第2の原子価が炭化水素鎖の炭素原子の原子価の1つによって満たされるであろう一方で、これらのアミド単位のそれぞれの遊離窒素原子価の1つは水素原子を有するだろう。炭化水素鎖は直鎖または分枝鎖を有してもよく、および脂肪族または脂環式であってもよい。これらのアミドの代表例は、アルキルヒドロキシフェニルアルカン酸と、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,6-ジアミノヘキサン、1,10-ジアミノデカン、1,1-ジ(アミノメチル)-エチルアミン、テトラ(アミノメチル)メタン、1,4-ジアミノメチル-シクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサンなどのようなポリアミンとから誘導されるようなものである。したがって、この型のヒンダードフェノール系酸化防止剤は、以下の式によって表されてもよい；

【0019】

【化3】



10

20

30

【0020】

(式中、Rは水素または(低級)アルキルであり、xは0から6までの値を有し、zは2から4までの値を有し、およびAはzと等しい原子価を有する多価の炭化水素鎖である)。アルキルという用語は、1から30以内の炭素原子の、分枝または直鎖の炭化水素鎖を意味する。これらの基の代表例はこのようにメチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシル、エイコシルなどでもよい。一方、「(低級)」アルキル基という用語は、1から約6の炭素原子の、分枝または直鎖の炭化水素基を示す。

【0021】

化合物(I)のフェノール性基は、このように少なくとも1つの(低級)アルキル基がヒドロキシル基に対してオルトに位置することを表している。また、第2置換基Rは、ヒドロキシル基に対してオルトの、またはヒドロキシル基に対してメタの、および第1(低級)アルキル基に対してパラの位置にある(低級アルキル)基でもよい。好ましいものは、ジ-(低級)アルキル-フェノール性基であり、およびそのように制限されないが、好ましくは(低級)アルキル基はt-ブチルのような分枝の基である(例えば3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)。

【0022】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の例は、商標Irganox (登録商標) 1098の下でCiba-Geigyにより販売されるN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5

40

50

-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナムアミド)である。吹込成形可能なナイロン6組成物の以下の実施例において記述される配合において用いられるIr gano^x(登録商標)1098は、(I)において与えられる式によって表される(「R」はオルトの位置におけるt-ブチル基であり、「(低級)アルキル」も同様にt-ブチル基であり、およびxは2であり、zは2であり、およびAはC₆H₁₂である)。

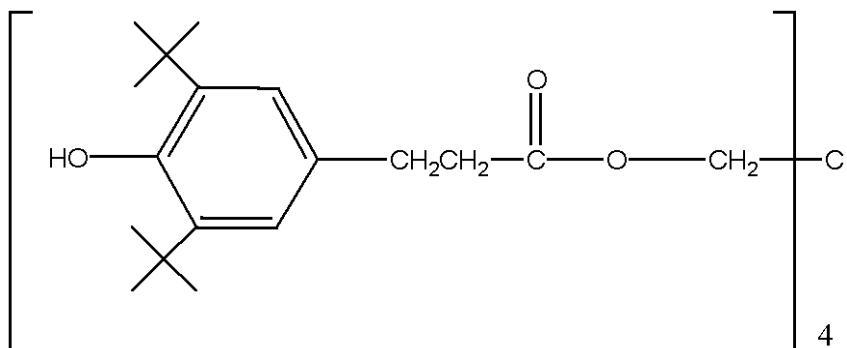
【0023】

溶接向上添加物の第2成分は、高分子量で多官能性のエステル基含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤である。そのような添加物の例は、商標Ir gano^x(登録商標)1010の下でCiba-Geigyにより販売されるペンタエリスリチル-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]である。

10

【0024】

【化4】



20

(II)

【0025】

(実施例)

以下の実施例において、吹込成形可能な熱可塑性組成物は熱可塑性樹脂としてナイロン6を含み、およびそのナイロン6は、マレイン酸無水物でグラフトされたエチレン-プロピレン-ジエン-ゴム(EPM-g-MA)で修飾され、それは粘度調節剤として働いた。吹込成形可能な組成物を、95cm³/gの相対粘度を有するナイロン6を提供すること、吹込成形可能な組成物の総質量に基づいて、17.5質量%のマレイン酸無水物でグラフトされたEPMゴムを加えること、そして次にこれらの成分と一緒に混転してこれらを混合することによって調製した。本発明の溶接向上添加物は、組成物に対して変化する量で添加され、および組成物をさらに混合して均質の組成物を得た。すべての量は質量部単位で与えられ、および樹脂、粘度調節剤および溶接向上添加物のみの総組成物に関連する。

30

【0026】

吹込成形可能な熱可塑性組成物を、以下のように調製した。樹脂、粘度調節剤および溶接向上添加物から得られるドライブレンドを30mmのWerner & Pfeidererツインスクリュー押出成形機中で溶融混合した。用いられるスクリューは、バキューム能力を有し、供給材料を供給領域から溶融領域へ運搬する要素を含む一般用途スクリューであり、該溶融領域においてその材料を圧縮し、および溶融を開始した。溶融物をバキューム領域中で減圧し、および次に溶融物が押出成形機を通りおよびダイの外を通過する際に再び圧縮し、およびさらに混合した。押出成形機バレルおよびダイを300に設定した。押出成形機を出る溶融ストランドを水中で急冷し、および切断してペレットにした。

40

【0027】

吹込成形可能な熱可塑性組成物は以下のように吹込成形した。ペレット化された組成物を真空オーブン中で少なくとも8時間にわたって90で乾燥し、および乾燥された組成物を、Battenfeld Fischer VK104吹込成形機で1リットルボトルに吹込成形した。吹込成形機で設定する温度は230および240の間であった。1リットルボトルを得るために、約300mmの長さのパリソンを押出した。必要とされる

50

パリソンの長さに達したときに金型を閉じ、ボトルの底部で溶接線を形成し、およびパリソンの過剰な長さをピンチオフした。

【0028】

ピンチ溶接線の品質を査定するために、ボトルの底部を切断し、および溶接線を検査した。溶接線における品質を定量化するために、溶接線でのノッチの厚さ n およびピンチ溶接部に隣接する平均のボトル壁の厚さ d を測定した。 n の値を d で除算しある「相対溶接線深度」と名づけた。この値は、試験される種々の組成物に関する、ピンチ溶接の品質を測定するために用いられる。相対溶接線深度が 1 に近いほど、ピンチ溶接の品質および外観が良好である。

【0029】

さらに打抜機を用いて、DIN 53504、形状 S2 によりボトルの底部から小さな試験片を切断した。ピンチ溶接線が試験片の中央を垂直方向に貫くような方法で、ボトル底部から亜鉛形試験片を打ち抜いた。試験片を、窒素下の真空オープン中で 80 度で 12 時間にわたって乾燥した。乾燥した試験片を、引張試験機において 50 mm / 分の試験速度で試験した。全ての試験片を破壊が発生するまで試験し、および破壊時の最大の力および破断点伸びを記録した。破壊時の応力を、引張試験の間の最大力をピンチ溶接線領域中の最も薄い断面の面積で除算することによって計算した。

【0030】

溶融流量を、DIN 53735 により、Zwick メルトインデックス測定装置において、乾燥した試験片に 21.6 kg の重量をかけ、275 で測定した。

【0031】

以下の実施例において溶接向上添加物として評価される成分は以下のようであった：溶接向上添加物 A は、ヨウ化カリウム、ヨウ化銅、およびジステアリン酸アルミニウムの 3 種混合物であり；

溶接向上添加物 B は、商標 Ir g a n o x (登録商標) 1098 の下で販売されている N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - フェニルプロピオンアミド)] であり；および

溶接向上添加物 C は、商標 Ir g a n o x (登録商標) 1010 の下で販売されているテトラキス [メチレン (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート)] - メタンであった。

【0032】

総計 9 つの吹込成形可能な熱可塑性組成物を作製および評価し、およびそれらの評価の結果を第 1 表に要約した。

【0033】

【表 1】

10

20

30

(第1表)

実施例番号	溶接向上添加物	溶接向上添加物の質量%	溶融流量(g/10分)	相対溶接線深度(n/d)	破壊時の応力(Mpa)	破断点伸び(%)
C1	なし	0		0.4	18.8	5.8
C2	B	1.5	12.8	0.61		
C3	C	0.5	13.5	0.79		
C4	A	1.0	6.2	0.85	29.6	11.6
5	B/C	1.5/0.05	11.0	0.95	50.6	32.0
C6	A/B/C	0.06/0.15/0.05	5.3	0.67	39.0	8.1
7	A/B/C	0.6/1.5/0.5	6.8	0.99	50.3	40.9
8	A/B/C	0.3/0.75/0.25	8.0	0.99	50.6	41.5
9	A/B/C	0.18/0.45/0.15	10.5	0.98		

「C」は比較例を示す。

10

20

【0034】

実施例1は、熱安定化剤を樹脂および粘度調節剤に添加しない比較例である。溶接線深度は、0.4の不満足な値を有した。

【0035】

実施例2～4は、溶接向上添加物A、BおよびCを単独で用いたとき、溶接線深度の受け入れられない結果、および実施例4の場合、受け入れられない物理的特性を生じさせたことを示す比較例である。

【0036】

第1表において調査された組成物の相対溶接線深度は、比較例と比較して最も著しい向上が、参考例5において示されているような、溶接向上添加物BおよびCの本発明の組み合わせを用いることによって得られたことを明らかに示している。さらに参考例5、実施例7および8は、実施例1および4と比較して著しく向上された破壊時の応力および破断点歪みの値を表している。

30

【0037】

実施例6は溶接向上添加物A、BおよびCを含んでいたが、しかし添加物Cの相対量は、所望される許容可能な結果を達成するには低すぎた。

【0038】

参考例5および実施例7～9は、2つのヒンダードフェノール系酸化防止剤の本発明の組み合わせが、比較例と比較してピンチ溶接部の外観、およびピンチ溶接部の破壊時の応力および破断点伸びを著しく向上させた。その上、比較例2～4は、組成物への単独の酸化防止剤を添加することが、ピンチ溶接特性をある程度まで向上させるが、双方のヒンダードフェノール系酸化防止剤の組み合わせのみが向上したピンチ溶接の外観および強度の許容可能な組み合わせを与えることを示している。さらに、参考例5、実施例7～9は、銅ハロゲン化物の追加された成分がピンチ溶接特性をさらに向上させることを示している。

40

【0039】

上記で論じた成分に加えて、本発明の組成物は、着色料、離型剤、酸化防止剤、強化剤、成核剤、ガラス、炭素、マイカ、および／またはアラミド繊維のようなガラスまたは鉱物補強剤、紫外線安定化剤、難炎剤などのような、合成樹脂と共に通常利用される添加剤を含有してもよい。通常の充填剤の例は水酸化マグネシウムである。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 29K 59/00 (2006.01)	B 29K 59:00
B 29K 67/00 (2006.01)	B 29K 67:00
B 29K 71/00 (2006.01)	B 29K 71:00
B 29K 77/00 (2006.01)	B 29K 77:00

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平04-220460 (JP, A)
特開昭59-027948 (JP, A)
特表平06-509833 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14

B29C49/00- 51/46