

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-517127

(P2007-517127A)

(43) 公表日 平成19年6月28日(2007.6.28)

(51) Int.C1.

CO8L 77/00 (2006.01)  
CO8K 7/28 (2006.01)

F 1

CO8L 77/00  
CO8K 7/28

テーマコード(参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-547534 (P2006-547534)  
 (86) (22) 出願日 平成16年12月30日 (2004.12.30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成18年8月1日 (2006.8.1)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/043826  
 (87) 國際公開番号 WO2005/066251  
 (87) 國際公開日 平成17年7月21日 (2005.7.21)  
 (31) 優先権主張番号 60/533,320  
 (32) 優先日 平成15年12月30日 (2003.12.30)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアミド合成発泡体

## (57) 【要約】

少なくとも1種のポリアミドと、シランカップリング剤またはチタネートカップリング剤のうちの少なくとも一方で処理された、少なくとも10,000PSIの圧潰強度を有するガラスバブルと、を含む、充填材入り熱可塑性樹脂複合材。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 1 種のポリアミドと、シランカップリング剤またはチタネートカップリング剤のうちの少なくとも一方で処理された、少なくとも 10,000 P S I の圧潰強度を有するガラスバブルと、を含む、充填材入り熱可塑性樹脂複合材。

**【請求項 2】**

前記ポリアミドが、ナイロンと、ナイロンのブレンドとからなる群から選択される、請求項 1 に記載の複合材。

**【請求項 3】**

前記シランカップリング剤が、アミノシランである、請求項 2 に記載の複合材。

10

**【請求項 4】**

前記シランカップリング剤が、アミノプロピルトリエトキシシランと、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランとから選択される、請求項 3 に記載の複合材。

**【請求項 5】**

前記ガラスバブルが、少なくとも 18,000 P S I の圧潰強度を示す、請求項 1 に記載の複合材。

**【請求項 6】**

請求項 1 に記載の複合材を含む物品。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本願は、2003年12月30日出願の米国仮出願第 60/533,320 号の利益を主張するものである。

**【0002】**

本発明は、充填材入り樹脂複合材に関する。

**【背景技術】****【0003】**

充填材を樹脂組成物に導入して、得られる組成物（「複合材」または「充填材入り複合材」と呼ばれることが多い）の密度を低下させるなど、その物理的特性を調整したり、または、より廉価な材料を用いることで比較的高価な樹脂の割合を低下させることによってコストを削減したりすることは周知である。公知の充填材の例には、二酸化チタン、ガラスなどの固体粒子がある。また、中空ガラスバブルなどの中空粒子を用いることも知られている。ガラスバブルを用いて最終複合材の密度をうまく低下させることもしばしばあるが、多くの場合、ガラスバブルは複合材の操作中に圧潰され、それによって、所望の密度低下が妨げられる。また、ガラスバブルを含む樹脂複合材は、引張強度などの所望の物理的特性の望ましくない低下を示すことが多かった。非補強性充填材をポリマーに添加すると、そのポリマー組成物の機械的強度（引張強度、衝撃強度など）の低下をもたらすであろうことは周知である。非補強性充填材は、アスペクト比（長さ対直径）が 2 未満である粒子として定義可能である。機械的強度の低下の原因は、主に充填材がポリマー鎖の破壊を引き起こすためであり、ポリマーと充填材との間の不十分な結合（結合強度がポリマー鎖自体の引張強度より低いと考えられる）のためでもあると考えられる。

30

**【0004】**

充填材入り樹脂複合材の説明的な例が、米国特許第 3,769,126 号明細書（コレック（K o l e k ））、同第 4,243,575 号明細書（マイヤーズ（M y e r s ）ら）、同第 4,923,520 号明細書（安西（A n z a i ）ら）および同第 5,695,851 号明細書（渡辺（W a t a n a b e ）ら）、ならびに欧州特許出願第 1,142,685 号明細書（アケソン（A k e s s o n ））に開示されている。

40

**【発明の開示】****【課題を解決するための手段】**

50

## 【0005】

本発明は、充填材入り樹脂複合材を提供する。本発明の複合材は、引張強度と軽量との驚くべき組み合わせを提供する。本発明の複合材によって提供される改良された特性により、別の場合には不可能である製品用途に充填材入り樹脂複合材を用いることが可能になる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0006】

簡単に述べると、典型的な実施形態では、本発明の複合材は、ナイロン、たとえばナイロン-6,6(たとえばデュポン(DuPont)製のザイテル(Zytel)101L)およびナイロンのブレンド(たとえば、ゼネラル・エレクトリック(GE)から入手可能な、ノリル(NORYL)GTXというナイロンとポリフェニレンエーテルとのブレンド)などのポリアミドと、ガラスバブルと、を含む。本発明によれば、該ガラスバブルは、該複合材に導入する前に、アミノプロピルトリエトキシシラン(「APS」)で処理されている。

## 【0007】

ガラスバブルは、多数回の押出し操作に耐えるように、少なくとも10,000PSIの圧潰強度を示す必要がある。いくつかの実施形態では、ガラスバブルは、押出し操作だけでなく射出成形に耐えるように、少なくとも18,000PSIの圧潰強度を示すことが好ましいであろう。ガラスバブルの強度は典型的には、ASTM D3102-72;「中空ガラス微小球の静水圧破壊強度(Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres)」を用いて測定される。

## 【0008】

本発明は、標準のナイロン-6,6、すなわち無充填のナイロン-6,6の引張特性を必要とする軽量部品を作製するのに使用可能である、充填材入りナイロン-6,6複合材を提供する。さらに、充填材入りナイロン-6,6から製造された成形品には、(ポリマーの変位に起因する)成形後の収縮の低減と、標準のナイロン-6,6に優るその他の利点とがもたらされるであろう。

## 【0009】

優れた引張特性を備えた軽量部品の実用に関するいくつかの例としては、使用者の疲労の軽減および/またはパフォーマンス向上のためのスポーツ用品、燃料の節約、加速度の向上あるいは最高速度の向上、および燃料排出物の低減のための、輸送機関(自動車、航空機など)用部品が挙げられるであろう。

## 【0010】

一般には、(耐負荷性の)「構造用」の用途向けに製造される部品は、非補強性充填材入りのナイロン-6,6に適した候補ではない。今や、本発明の結果として、軽量の構造用部品が充填材入りのナイロン-6,6を用いて製造可能である。

## 【0011】

本発明は、樹脂複合材に用いるための市販のガラスバブル充填材とともに用いてよい。このガラスバブルは、ソーダ石灰ホウケイ酸ガラスであるスコッチライト(Scotchlite)(登録商標)グラスバブルズ(Glass Bubbles)S60HSなどの高強度種のガラスバブルであることが好ましい。これらのガラスバブルは、18,000psiの静水圧圧潰強度、0.60g/ccの密度、および約30ミクロンの平均直径を示す。

## 【実施例】

## 【0012】

試験方法

引張弾性率

引張弾性率を、ASTM試験法D-638に準拠して測定し、Mpaの単位で報告する。

10

20

30

40

50

## 【0013】

## 極限引張弾性率

極限引張弾性率を、ASTM試験法D-638に準拠して測定し、Mpaの単位で報告する。

## 【0014】

## 曲げ弾性率

曲げ弾性率を、ASTM試験法D-790に準拠して測定し、Mpaの単位で報告する。

## 【0015】

## 極限曲げ強度

極限曲げ強度を、ASTM試験法D-790に準拠して測定し、Mpaの単位で報告する。

10

## 【0016】

## 破断点伸び

破断点伸びを、ASTM試験法D-638に準拠して測定し、%として報告する。

## 【0017】

## 密度

ジョージア州ノークロスのマイクロメリティクス(Micromeritics, Norcross, Georgia)から「アキュピック1330ピクノメータ(ACCUPYC 1330 PYCNOmeter)」という商品名で得られる全自動気体置換型ピクノメータを用いて、ASTM D-2840-69、「中空微小球の平均真粒子密度(Average True Particle Density of Hollow Microspheres)」に準拠して、射出成形された複合材料の密度を測定した。

20

## 【0018】

## ガラスバブルのシラン処理

ロス・ミキサー(Ross Mixer)(ニューヨーク州ハーパーゲのチャールス・ロス&サン・カンパニー(Charles Ross & Son Company Hauppauge, NY)から入手可能)に、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(1500g; 0.5wt% ; ニューヨーク州アルバニーのOsiスペシャルティ(Osi Specialties, Albany, NY)から「A1120」という商品名で入手可能)の溶液を投入した。ガラスバブル(ミネソタ州セント・ポールの3Mカンパニー(3M Company, St. Paul, MN)から「S60HS」という商品名で入手可能)を、中程度の混合速度でゆっくりと添加し、その混合物を15分間混合させた。得られたペーストをアルミニウム皿に注ぎ入れ、80°で、強制空気炉中で一晩乾燥させた。乾燥されたガラスバブルを、180ミクロンの篩に通して篩分けし、全ての塊状物を取り除いた。

30

## 【0019】

## ナイロン複合材の配合および成形

ガラスバブル用のサイドフィーダと、付属のペレタイザとが装着された二軸押出機(ベルストルフ・ウルトラ・グライド(Berstorf f U l t r a G l i d e) ; スクリュー直径25mm ; 長さ対直径の比は36:1であった ; スクリュー回転数は200~250rpmの範囲であった ; 温度設定値は200°F~575°F(93~302)の範囲であったが、実際値は148°F~575°F(64~302)の範囲である ; 押出量は10ポンド/時(4.5Kg/時)であった)に、ナイロン66(デラウェア州ウィルミントンのデュポン(DuPont, Wilmington, DE)から「ザイテル(ZYTEL)101L」という商品名で入手可能 ; メルト・インデックスが275で60g/10m、T<sub>g</sub>が50、T<sub>m</sub>が260~262、および密度が1.14g/cm<sup>3</sup>)を投入した。試験サンプルを、スクリュー直径30mmで、射出圧力を18,000psi(124MPa)未満に維持した射出成形機(ASTM規格に準拠した4つの金型を備えた ; 150トンのエンゲル射出成形機(Engel Injection

40

50

Molding Machine) ) で成形した。

【0020】

【表1】

表1

材料	実施例				
	1	2	3	4	5
「A1120」処理	-	なし	なし	あり	あり
「ザイテル101L」wt%	100	90	80	88	74
「S60HS」wt%	0	10	20	12	26
機械的特性					
真密度 (g/cc)	1.14	1.05	0.97	1.04	0.95
引張弾性率 (MPa)	2758	3153	4898	3420	4700
極限引張強度 (Mpa)	76.3	60.8	51.9	76.5	77.0
破断点伸び (%)	35.4	5.9	1.8	4.3	3.1
曲げ弾性率 (Mpa)	2723	2493	2958	3091	3713
極限曲げ強度 (Mpa)	115	93	78	122	132

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/043826																		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08J9/32																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal																				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2003/134920 A1 (POISL WILLIAM HOWARD ET AL) 17 July 2003 (2003-07-17) page 3, paragraph '0035! page 3, paragraph '0037! claims 1,6</td> <td style="padding: 2px;">1,6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">2</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 2002/149138 A1 (CAMPBELL RICHARD W ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) Page 2, paragraph 0022 examples 4,6 claims 1,5-8</td> <td style="padding: 2px;">3,4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">----- WO 85/05113 A (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) 21 November 1985 (1985-11-21) claims page 14, line 27 – page 15, line 11</td> <td style="padding: 2px;">2</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">3,4</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2003/134920 A1 (POISL WILLIAM HOWARD ET AL) 17 July 2003 (2003-07-17) page 3, paragraph '0035! page 3, paragraph '0037! claims 1,6	1,6	Y	-----	2	Y	US 2002/149138 A1 (CAMPBELL RICHARD W ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) Page 2, paragraph 0022 examples 4,6 claims 1,5-8	3,4	Y	----- WO 85/05113 A (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) 21 November 1985 (1985-11-21) claims page 14, line 27 – page 15, line 11	2	Y	-----	3,4
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	US 2003/134920 A1 (POISL WILLIAM HOWARD ET AL) 17 July 2003 (2003-07-17) page 3, paragraph '0035! page 3, paragraph '0037! claims 1,6	1,6																		
Y	-----	2																		
Y	US 2002/149138 A1 (CAMPBELL RICHARD W ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) Page 2, paragraph 0022 examples 4,6 claims 1,5-8	3,4																		
Y	----- WO 85/05113 A (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) 21 November 1985 (1985-11-21) claims page 14, line 27 – page 15, line 11	2																		
Y	-----	3,4																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																		
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
Date of the actual completion of the international search  15 June 2005		Date of mailing of the international search report  28/06/2005																		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Oudot, R																		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US2004/043826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2003134920	A1 17-07-2003	AU 2002353050	A1	17-06-2003
		WO 03048240	A2	12-06-2003
US 2002149138	A1 17-10-2002	US 2005096402	A1	05-05-2005
		AU 6323100	A	13-02-2001
		BR 0013183	A	02-04-2002
		CA 2380207	A1	01-02-2001
		EP 1244733	A1	02-10-2002
		MX PA02000929	A	30-07-2002
		WO 0107509	A1	01-02-2001
WO 8505113	A 21-11-1985	US 4595623	A	17-06-1986
		US 4568603	A	04-02-1986
		AU 565356	B2	10-09-1987
		AU 4238785	A	28-11-1985
		CA 1239749	A1	26-07-1988
		DE 3563631	D1	11-08-1988
		EP 0181368	A1	21-05-1986
		IL 74934	A	31-08-1988
		JP 61501211	T	19-06-1986
		WO 8505113	A1	21-11-1985
		CA 1239750	A2	26-07-1988

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,L,U,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 イスラエルソン, ロナルド ジェイ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 CL031 DL006 FA106 FB146 FB166 GC00 GN00