

(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. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 77/00 (2006.01)	C O 8 L 77/00	4 J O O 2
C O 8 K 7/28 (2006.01)	C O 8 K 7/28	

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) 国際出願番号 PCT/US2004/043826 (87) 国際公開番号 W02005/066251 (87) 国際公開日 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 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100111903 弁理士 永坂 友康 <div style="text-align: right;">最終頁に続く</div>
--	--

(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。

【発明の詳細な説明】

20

【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

40

【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。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 5 】

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】

【 0 0 0 6 】

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 (D u p o n t) 製のザイテル (Z y t e l) 1 0 1 L) 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 (G E) から入手可能な、ノリル (N O R Y L) G T X 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 (「 A P S 」) で処理されている。

【 0 0 0 7 】

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 1 0 , 0 0 0 P S I 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 1 8 , 0 0 0 P S I 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、A S T M D 3 1 0 2 - 7 2 ; 「中空ガラス微小球の静水圧破壊強度 (H y d r o s t a t i c C o l l a p s e S t r e n g t h o f H o l l o w G l a s s M i c r o s p h e r e s) 」を用いて測定される。

【 0 0 0 8 】

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。

【 0 0 0 9 】

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。

【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

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もよい。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 (S c o t c h l i t e) (登録商標) グラスバブルズ (G l a s s B u b b l e s) S 6 0 H S 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、1 8 , 0 0 0 p s i の静水圧圧潰強度、0 . 6 0 g / c c の密度、および約 3 0 ミクロンの平均直径を示す。

【実施例】

【 0 0 1 2 】

試験方法

引張弾性率

引張弾性率を、A S T M 試験法 D - 6 3 8 に準拠して測定し、M p a の単位で報告する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

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。

【 0 0 1 5 】

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。

【 0 0 1 6 】

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。

【 0 0 1 7 】

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。

【 0 0 1 8 】

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グのチャールス・ロス&サン・カンパニー(Charles Ross & Son Company Huppauge, 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Osisスペシャルティ(Osis 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、強制空気炉中で一晚乾燥させた。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。

【 0 0 1 9 】

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 Ultra Glide)); 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_g が50、 T_m が260~262、および密度が1.14g/cm³)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

10

20

30

40

50

Molding Machine)) で成形した。

【0020】

【表1】

表1

	実施例				
材料	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

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/043826
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J9/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
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)	1,6
Y	page 3, paragraph '0035!	2
Y	page 3, paragraph '0037! claims 1,6	3,4

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	2

Y	WO 85/05113 A (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) 21 November 1985 (1985-11-21) claims page 14, line 27 - page 15, line 11	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 <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 June 2005		28/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 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 WO 03048240 A2	17-06-2003 12-06-2003
US 2002149138 A1	17-10-2002	US 2005096402 A1 AU 6323100 A BR 0013183 A CA 2380207 A1 EP 1244733 A1 MX PA02000929 A WO 0107509 A1	05-05-2005 13-02-2001 02-04-2002 01-02-2001 02-10-2002 30-07-2002 01-02-2001
WO 8505113 A	21-11-1985	US 4595623 A US 4568603 A AU 565356 B2 AU 4238785 A CA 1239749 A1 DE 3563631 D1 EP 0181368 A1 IL 74934 A JP 61501211 T WO 8505113 A1 CA 1239750 A2	17-06-1986 04-02-1986 10-09-1987 28-11-1985 26-07-1988 11-08-1988 21-05-1986 31-08-1988 19-06-1986 21-11-1985 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, LU, 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