

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298819

(P2005-298819A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C08K 9/04

C08L 101/00

F I

C08K 9/04

C08L 101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2005-108111 (P2005-108111)
 (22) 出願日 平成17年4月5日(2005.4.5)
 (31) 優先権主張番号 102004016791.5
 (32) 優先日 平成16年4月6日(2004.4.6)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 597109656
 クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
 シュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
 ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
 ラーセ、50
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充填剤含有合成樹脂用滑剤としてのワックスの用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】天候に曝された時の老化が遅く、吸水による寸法安定性の改善され、かつ押出機による生産性の高い、木材含有熱可塑性樹脂の提供。

【解決手段】充填剤含有合成樹脂の潤滑剤として天然ワックスあるいは合成ワックスを用い、充填剤をワックスで被覆することにより、生産性、耐吸水性を改善する。天然ワックスが石油ワックス、モンタンワックス、動物ワックス及び植物ワックスから選ばれ、合成ワックスが脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、フィッシュアトロプッシュワックス、ポリオレフィンワックス、および極性変性ポリオレフィンワックスから選ばれる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充填剤含有合成樹脂用滑剤としてのワックスの用途。

【請求項 2】

ワックスが合成または天然ワックスである、請求項 1 に記載の用途。

【請求項 3】

天然ワックスが石油ワックス、モンタンワックス、動物ワックスおよび植物ワックスである、請求項 1 または 2 に記載の用途。

【請求項 4】

合成ワックスが脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド類、フィッシャートロプシュワックス、ポリオレフィンワックス、および極性変性ポリオレフィンワックスである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の用途。 10

【請求項 5】

天然ワックスがモンタンワックスである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 6】

モンタンワックスがモンタンワックス酸と低分子量アルコールとの反応生成物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 7】

低分子量アルコールが特にエチレングリセロール、グリセロール、ブタンジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよび / またはトリメチロールプロパンである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の用途。 20

【請求項 8】

合成ワックスがポリオレフィンワックスである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 9】

合成ワックスが極性変性ポリオレフィンワックスである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 10】

ワックスが酸化されたポリオレフィンワックスである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の用途。 30

【請求項 11】

充填剤が無機系または有機系充填剤である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 12】

無機系充填剤が炭酸カルシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、珪酸アルミニウム、二酸化珪素、珪酸マグネシウム（タルク）、硫酸バリウム、珪酸アルミニウムカリウムナトリウム、金属および金属酸化物および / または水酸化アルミニウムである、請求項 11 に記載の用途。

【請求項 13】

有機系充填剤がカーボンブラックおよびグラファイト、木粉およびコルク粉、木材粒子、木材繊維、ガラス繊維、天然繊維および有機顔料である、請求項 11 に記載の用途。 40

【請求項 14】

ワックスの使用量が組成物全体を基準として 0.05 ~ 10 重量%である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 15】

ワックスの使用量が組成物全体を基準として 1.0 ~ 6.0 重量%である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 16】

熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が 1 ~ 99 重量%の充填剤を含有する、請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の用途。 50

【請求項 17】

熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が50～90重量%の充填剤を含有する、請求項1～16のいずれか一つに記載の用途。

【請求項 18】

ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、天然ゴム、合成ゴム、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、スチレンポリマーおよび/またはそれらのブレンドである、請求項16または17の熱可塑性 - または加硫性 - または熱硬化性合成樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は2004年4月6日に出願されたドイツ特許出願第102004016791.5を優先権の基礎とするものであり、そこに十分に説明されている通り、ここに開示したものとする。

【0002】

本発明は、充填剤を含有しそしてワックスを含有する熱硬化性合成樹脂または熱可塑性合成樹脂のための滑剤としてワックスを用いることに関する。

【背景技術】

【0003】

充填剤は一般に、個々の最終製品に所定の性質を付与するためにまたはその製造コストを下げるために、有機媒体、分散物またはエマルジョン中に分散される有機または無機起源の粉末状物または繊維状物である。充填剤は無機および有機物質中に分散させるべきである。特に重要なのは炭酸カルシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、珪酸アルミニウム、二酸化珪素、珪酸マグネシウム（タルク）、硫酸バリウム、珪酸アルミニウムカリウムナトリウム、金属および金属酸化物、水酸化アルミニウム、カーボンブラックおよびグラファイト、木粉およびコルク粉、木材粒子、木材繊維、ガラス繊維および天然繊維である [H.P. Schlumpf, "Filler and Reinforcements(充填剤および強化剤)"、R. Gachter, H. Muller, Plastic Additives, 第3版、Carl Hanser Verlag、ミュンヘン、1993、第525-591頁]。

20

【0004】

充填剤は広範な用途分野で使用されている。特にここでは、合成樹脂用途、塗料、被覆材料、紙、建材および接着剤を挙げることができる。用途次第で、充填剤の様々な性質が問題となる。代表的なパラメータは屈折率、バインダーの吸収性、比表面積、隠蔽力、摩耗性（加工機械の摩耗性）、光沢、粒度、および粒度分布である。特に繊維状充填剤の場合には、充填剤とマトリックスとの相容性に特に興味を持たれる。一例として、ガラス繊維は2種類の物質の間の結合を向上させるために適する物質で被覆される。

30

【0005】

最近の10年の間、合成樹脂加工における充填剤の重要性が上昇し続けてきた。極最近では充填剤は第一に、最終生成物のコストを下げるためにまたは完成品の品質を向上させるために添加される。次いで加工特性または完成品の性質への充填剤の影響が利用されてきた。充填剤は加工速度、寸法安定性、可燃性、耐摩耗性、電氣的耐トラッキング性または機械的性質の様な性質の最適化のために使用することができる。合成樹脂加工分野においては、充填剤は特にポリ塩化ビニル、ポリエチレンおよびポリプロピレンにおいて、およびまたゴム（未架橋のおよび架橋された、例えば加硫された天然および合成エラストマー）において特に使用されている。エンジニアリング熱可塑性プラスチック（ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリスチレン等）には、充填剤はまれにしか添加されない。

40

【0006】

木材を充填剤として含有する熱可塑性合成樹脂は、従来に非常に広範な用途分野で実証されている。この場合に混入される物質は高濃度での木粉、木材繊維または木材粒子であ

50

る。一般にこの場合には50～90重量%の充填剤含有量である。市販の熱可塑性合成樹脂はマトリックス材料として使用される。ここでは特にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、および種々の品質のポリエチレンを挙げることができる。稀にエンジニアリング熱可塑性プラスチックも使用され、例えばポリスチレンまたは他のスチレン系ポリマー（例えばABS）が使用される。上記の主要成分の他に、かゝる用途では性質を最適化するために若干の添加物も使用される。例えば非常に少量のパラフィンおよびアミドワックスがこれら混合物に滑剤として添加される。これによってより良好な表面プロフィールが達成される。極性変性されたポリプロピレンワックスは充填剤と合成樹脂との結合を向上させるためにも使用される。従来に未解決の問題は、天候に曝された時にこれらの物質が速やかに老化することおよび合成樹脂中に混入された木材によって水が吸収されるために寸法安定性が悪いことである。更に従来に押出機で達成可能な生産性が非常に低かった。生産ライン速度が、その他の合成樹脂加工工業の従来技術に比較して非常に遅い。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、これらの従来技術の欠点を解決することであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

驚くべきことに、本発明者は充填物含有合成樹脂もワックスを添加することが用途技術的に利益をもたらすことを見出した。適切な生成物を用いることが、押出成形加工において高い押出加工速度と共に滑らかな表面をもたらすことができる。更に、親水性充填剤による水の吸収が遅延されそして低減される。同時に良好な寸法安定性が達成される。

20

【0009】

それ故に本発明は、充填剤含有合成樹脂用滑剤としてのワックスの用途に関する。

【0010】

ワックスは好ましくは合成または天然ワックスである。

【0011】

天然ワックスは好ましくは石油ワックス、モンタンワックス、動物ワックスおよび植物ワックスである。

【0012】

合成ワックスは好ましくは脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド類、フィッシュアトロプシュワックス、ポリオレフィンワックス、および極性変性ポリオレフィンワックスである。

30

【0013】

天然ワックスは特に好ましくはモンタンワックスである。

【0014】

モンタンワックスはエステルワックスおよび/またはカルボン酸の塩である。これらは特にモンタンワックス酸と多価の低分子量アルコールとの反応生成物であるのが好ましい。

【0015】

これらの反応生成物はモンタンワックス酸、上記アルコール、モンタンワックス酸とアルコールとの部分反応生成物および完全反応生成物の混合物を含有している。

40

【0016】

アルコールは好ましくはエチレングリセロール、グリセロール、ブタンジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよび/またはトリメチロールプロパンである。

【0017】

有利な天然ワックスの例には植物ワックス、例えばカルナウバワックスまたはカンデリラワックス、または動物起源のワックス、例えばセラックワックスがある。適する合成ワックスは脱色されたまたは場合によっては化学的に変性された、例えばエステル化および

50

／または部分酸化によって変性されたモンタンワックスである。適する物質は例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版、第A 28巻、ワインハイム、1996、第2.2, 2.3, および3.1-3.5章、第110-126頁に記載されている。

【0018】

ここで有利な物質は非極性のまたは極性の完全合成ワックス、例えばポリオレフィンワックスである。非極性ポリオレフィンワックスは、熱的方法によって、分岐したまたは分岐していないポリオレフィンの分子量を低減することでまたはオレフィンの直接重合によって製造することができる。使用できる重合法の例には遊離基開始重合法があり、この場合にはオレフィン、一般にエチレンを高温高压で反応させて、比較的の高いまたは比較的低い分岐度を有するワックスがもたらされ、エチレンおよび／またはより高級な1-オレフィンが有機金属触媒、例えばチグラナッタ触媒またはメタロセン触媒によって重合される方法は分岐していないまたは分岐したワックスをもたらす。オレフィンホモ - およびコポリマーワックスを製造する適当な方法は、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版、第A 28巻、ワインハイム、1996、第6.1.1/6.1.2章 [高压重合 (high-pressure polymerization)]、第6.1.3章 [チグラナッタ重合、メタロセン触媒を用いる重合 (Ziegler-Natta polymerization, polymerization using metallocene catalysts)] および第6.1.4章 [分子量低減のための熱的方法 (thermal processes for reducing molecular weight)]、第146-154頁に記載されている。極性ポリオレフィンワックスは非極性ワックスを適当に変性することによって、例えば空気を用いての酸化によってまたは極性オレフィンモノマー、例えば、 α -不飽和カルボン酸および／またはその誘導体、例えばアクリル酸または無水マレイン酸および／または置換されたおよび／または非置換のスチレンおよび／またはビニルシラン類をグラフトさせることによって製造される。エチレンと極性モノマー、例えば酢酸ビニルまたはアクリル酸とを共重合することによってまたは酸化法によって比較的高分子量の非ワックス状エチレンホモ - およびコポリマーの分子量を低減させることで製造することもできる。一例としてUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版、第A 28巻、ワインハイム、1996、第6.1.5章、第155頁に適する例が記載されている。

【0019】

ポリオレフィンワックスは種々のアルケン類のホモ - およびコポリマーであるのが好ましい。

【0020】

ポリオレフィンワックスはエテンおよびプロペンのホモ - およびコポリマーであるのが好ましい。

【0021】

ポリオレフィンワックスはチグラ触媒またはメタロセン触媒で製造されるホモ - およびコポリマーであるのが好ましい。

【0022】

ポリオレフィンワックスは極性変性されたポリオレフィンワックスであるのが好ましい。

【0023】

極性変性ポリオレフィンワックスは酸化生成物またはグラフトコポリマーであるのが好ましい。

【0024】

極性変性ポリオレフィンワックスは酸化生成物であるのが特に好ましい。

【0025】

酸化ポリオレフィンワックスは好ましくは90 ~ 170 の滴り点を有する生成物であるのが好ましい。

【0026】

酸化ポリオレフィンワックスは特に好ましくは95 ~ 130 の滴り点を有する生成物である。

10

20

30

40

50

【0027】

酸化ポリオレフィンワックスは140 で1~10,000 m P a s の熔融粘度を有する生成物であるのが好ましい。

【0028】

酸化ポリオレフィンワックスは140 で1~1000 m P a s の熔融粘度を有する生成物であるのが特に好ましい。

【0029】

酸化ポリオレフィンワックスは1~50 m g (K O H) / g の酸価を有する生成物であるのが好ましい。

【0030】

酸化ポリオレフィンワックスは5~30 m g (K O H) / g の酸価を有する生成物であるのが特に好ましい。

【0031】

ワックスの有利に使用される量は組成物全体を基準として0.05~10重量%である。

【0032】

ワックスの特に有利に使用される量は組成物全体を基準として1.0~6.0重量%である。

【0033】

充填剤は好ましくは無機系および/または有機系充填剤である。

【0034】

好ましい無機系充填剤は炭酸カルシウム、炭酸カルシウムマグネシウム、珪酸アルミニウム、二酸化珪素、珪酸マグネシウム(タルク)、硫酸バリウム、珪酸アルミニウムカリウムナトリウム、金属および金属酸化物および/または水酸化アルミニウムである。

【0035】

好ましい有機充填剤はカーボンブラックおよびグラファイト、木粉およびコルク粉、木材粒子、木材繊維、ガラス繊維、天然繊維および/または有機顔料である。

【0036】

充填剤の有利に使用される量は混合物全体を基準として1~99重量%である。

【0037】

充填剤の特に有利に使用される量は混合物全体を基準として50~90重量%である。

【0038】

本発明は上記ワックスで被覆された充填剤1~99重量%を含有する熱可塑性合成樹脂または熱硬化性合成樹脂にも関する。

【0039】

特に、ワックスで被覆された充填剤を50~95重量%含有する熱可塑性合成樹脂または熱硬化性合成樹脂が有利である。

【0040】

熱可塑性の、加硫可能な合成樹脂(ゴム)または熱硬化性合成樹脂は、ポリ塩化ビニル、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状で低密度のポリエチレン、ポリプロピレン、天然ゴム、合成ゴム、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、スチレンポリマーおよび/または種々の合成樹脂のブレンドが有利である。

【0041】

混合物中にワックスを導入する色々な方法がある。例えばワックスは水性分散物の状態で方法の既存または新規の段階で適用することができる。熔融ワックスを充填剤に噴霧することによって適用することも可能である。充填剤とワックスとよりなる混合物を混合装置(例えば羽根型ミキサー)中で均一化することも可能である。ワックスを予め混合することなく直接的に加工機械に容量または重量的に計量供給しそしてそこにおいて初めて

10

20

30

40

50

個々の成分の間での接触が達成される様にすることも可能である。

【 0 0 4 2 】

実施例：

市販の木材粒子を種々のワックスと予め混合しそして市販のポリプロピレンと混合し、次いでこの混合物を押出機中で配合する。ペレット化した配合された物質を射出成形によって成形体に加工する。これらの成形部材を種々の実験に付す。市場で容易に入手できる生成物を比較例として試験する。これらの混合処方は B と記しており、これらは従来技術である。

【 0 0 4 3 】

配合された物質 A は 7 0 重量 % の木材粒子および 3 7 重量 % の P P および 3 重量 % の接着促進剤を含有している。 10

【 0 0 4 4 】

配合された物質 B は 4 重量 % の市販の木材 / ポリプロピレン系用添加物および 7 0 重量 % の木材粒子、 3 重量 % の接着促進剤および 2 3 重量 % の P P を含有している。

【 0 0 4 5 】

配合された物質 C は木材 / ポリプロピレン系用添加物としての酸化ポリエチレンワックス 4 重量 % および木材粒子 7 0 重量 % 、接着促進剤 3 重量 % および P P 2 3 重量 % の P P を含有している。

【 0 0 4 6 】

配合された物質 D は木材 / ポリプロピレン系用添加物としてのモンタンワックス 4 重量 % および木材粒子 7 0 重量 % 、接着促進剤 3 重量 % および P P 2 3 重量 % を含有している。 20

【 0 0 4 7 】

特に適するワックスの特徴：

酸化ポリエチレンワックス：

| | |
|------|----------------------|
| 滴り点： | 約 104 ° C |
| 酸価： | 約 17 mg (KOH)/g |
| 粘度： | 約 300 mPas (120 ° C) |

モンタンワックスエステル：

| | |
|------|------------------|
| 滴り点： | 約 76 ° C |
| 酸価： | 最高 40 mg (KOH)/g |
| 鹼化度： | 約 148 g (KOH)/g |

配合された物質の製造：全ての粉末状成分を タンブラー式ミキサー中で均一に混合する。この混合物を同方向回転二軸スクリュウー式押出器を用いて加工してペレットとする。水吸収性は DIN EN ISO 62に従って測定した。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

| | A | B | C | D |
|---------------------------|------|------|------|------|
| ダイ圧 [bar] | 118 | 99 | 69 | 56 |
| 熔融温度 1 [°C] | 177 | 195 | 199 | 198 |
| 熔融温度 2 [°C] | 194 | 210 | 215 | 215 |
| 熔融温度 (ダイ) [°C] | 191 | 191 | 190 | 186 |
| 負荷 [%] | 16 | 13 | 10 | 10 |
| 全出力 [W] | 6040 | 5500 | 4720 | 4630 |
| 回転速度 [min ⁻¹] | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 生産量 [kg/時] | 6.8 | 6.9 | 7.2 | 7.2 |
| 帯状押出物の外観 | 悪い | 悪い | 良好 | 良好 |
| 20日後の水吸収量 [%] | 114 | 112 | 110 | 109 |

10

20

良好な表面を伴う最大出力:

| | A | B | C | D |
|---------------------|---|---|---|-----|
| 良好な表面での最大生産量 [kg/時] | 5 | 6 | 8 | 8.5 |

【0049】

表に記載した試験値は、配合された物質 C および D が非常に良好な加工性を有しそして最も少ない水吸収量であることを明確に示している。

30

フロントページの続き

(72)発明者 エリク・リヒター

ドイツ連邦共和国、ティールハウプテン、ベネディクト - ガウゲンリーダー - ストラーセ、 1 7

F ターム(参考) 4J002 AB012 AC001 AC011 AE033 AH002 BB031 BB033 BB121 BB203 BB253

BC031 BD041 BG061 CG011 CL001 DA026 DA036 DE046 DE146 DE236

DG046 DJ006 DJ016 DJ046 DL006 FA046 FB262 FB266 FD096