

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4309284号
(P4309284)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 23/26 (2006.01)

C O 8 L 23/08 (2006.01)

C O 8 L 77/00 (2006.01)

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/08

C O 8 L 77/00

C O 8 K 3/00

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-564136 (P2003-564136)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年1月22日 (2003.1.22)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-516101 (P2005-516101A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年6月2日 (2005.6.2)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/001791		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/064532		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年8月7日 (2003.8.7)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成17年12月7日 (2005.12.7)		7
(31) 優先権主張番号	10/057, 145	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成14年1月25日 (2002.1.25)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された流動性および耐衝撃性を有するアイオノマー／ポリアミドブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改良された流動性を有するアイオノマー／ポリアミドアロイブレンドであって、
アイオノマー／ポリアミドアロイは、40～60重量部のアイオノマー相および60～
40重量部の連続または共連続の半結晶性ポリアミド相からなり、

アイオノマー／ポリアミドアロイブレンドの100重量部あたり：

(i) エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物からなる群より選択
される少なくとも1種のその他のコモノマーとの低分子量コポリマーであって、350 d
g / 分より大きなメルトインデックス (ASTM D 1238) を有し、アクリル酸とメ
タクリル酸を合わせたコモノマー含量が少なくとも5重量パーセントである、1～20重
量部の低分子量コポリマー；および、任意選択的に、

(ii) 超低密度ポリエチレン (VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトしたVLDPE
、エチレンプロピレン (EPR) ゴム、無水マレイン酸をグラフトしたEPR、エチレ
ンプロピレンジエンモノマー (EPDM) ゴム、無水マレイン酸をグラフトしたEPDM
、およびそれらの混合物からなる群より選択される、20重量部までの1種または複数種
の添加剤、

を含むことを特徴とするアイオノマー／ポリアミドアロイブレンド。

【請求項 2】

エチレンと少なくとも1種のその他のコモノマーとの前記低分子量コポリマーが、少な
くとも900 dg / 分のメルトインデックスを有していることを特徴とする請求項 1 に記

載のアイオノマー／ポリアミドアロイブレンド。

【請求項 3】

エチレンと少なくとも 1 種のその他のコモノマーとの前記低分子量コポリマーが、少なくとも 9 重量パーセントのアクリル酸とメタクリル酸とを合わせたコモノマー含量を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー／ポリアミドアロイブレンド。

【請求項 4】

低温耐衝撃性を著しく劣化させることなくアイオノマー／ポリアミドアロイブレンドの粘度を低下させる方法であって、アイオノマー／ポリアミドアロイブレンドの 100 重量部あたり、

(i) エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種のその他のコモノマーとの低分子量コポリマーであって、350 dg / 分より大きなメルトインデックス (ASTM D 1238) を有し、アクリル酸とメタクリル酸を合わせたコモノマー含量が少なくとも 5 重量パーセントである、1 ~ 20 重量部の低分子量コポリマー；および、任意選択的に、

(i i) 超低密度ポリエチレン (VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトした VLDPE、エチレンプロピレン (EPR) ゴム、無水マレイン酸をグラフトした EPR、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム (EPDM)、無水マレイン酸をグラフトした EPDM、およびそれらの混合物からなる群より選択される、20 重量部までの 1 種または複数種の添加剤、

をブレンドする工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5】

エチレンと少なくとも 1 種のその他のコモノマーとの前記低分子量コポリマーが、少なくとも 900 dg / 分のメルトインデックスを有していることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

エチレンと少なくとも 1 種のその他のコモノマーとの前記低分子量コポリマーが、少なくとも 9 重量パーセントのアクリル酸とメタクリル酸とを合わせたコモノマー含量を有していることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

改良された耐衝撃性を有する金属顔料で着色されたアイオノマー／ポリアミドアロイブレンドであって、前記金属顔料で着色されたアイオノマー／ポリアミドアロイブレンドの 100 重量部あたり：

(i) エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種のその他のコモノマーとの低分子量コポリマーであって、350 dg / 分より大きなメルトインデックス (ASTM D 1238) を有し、アクリル酸とメタクリル酸を合わせたコモノマー含量が少なくとも 5 重量パーセントである、1 ~ 20 重量部の低分子量コポリマー；および、

(2)：超低密度ポリエチレン (VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトした VLDPE、エチレンプロピレン (EPR) ゴム、無水マレイン酸をグラフトした EPR、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) ゴム、無水マレイン酸をグラフトした EPDM およびそれらの混合物からなる群より選択される、2.5 から 20 重量部までの 1 種または複数種の添加剤、

を含むことを特徴とする金属顔料で着色されたアイオノマー／ポリアミドアロイブレンド。

【請求項 8】

前記添加剤が、無水マレイン酸をグラフトした EPDM であることを特徴とする請求項 7 に記載の金属顔料で着色されたアイオノマー／ポリアミドアロイブレンド。

【請求項 9】

金属顔料で着色されたアイオノマー／ポリアミドアロイブレンドの耐衝撃性を回復させるための方法であって、前記金属顔料で着色されたアイオノマー／ポリアミドアロイブレ

10

20

30

40

50

ンドの100重量部あたり、：

(i) エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1種のその他のモノマーとの低分子量コポリマーであって、350 dg / 分より大きなメルトインデックス (ASTM D 1238) を有し、アクリル酸とメタクリル酸を合わせたモノマー含量が少なくとも5重量パーセントである、1～20重量部の低分子量コポリマー；および、

(2) 超低密度ポリエチレン (VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトしたVLDPE、エチレンプロピレン (EPR) ゴム、無水マレイン酸をグラフトしたEPR、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム (EPDM)、無水マレイン酸をグラフトしたEPDM、およびそれらの混合物からなる群より選択される、2.5から20重量部までの1種または複数種の添加剤をブレンドする工程を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項10】

前記添加剤が、無水マレイン酸をグラフトしたEPDMであることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された流動および耐衝撃特性を有するアイオノマー/ポリアミドブレンド、およびそれを達成するための方法に関する。限定する訳ではないがさらに詳しく述べれば、本発明は、アイオノマー/ポリアミドブレンドに対して、低分子量のエチレン/アクリル (メタクリル) 酸コポリマー、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、エチレンプロピレンエラストマー (EPR)、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンエラストマー (MAN-g-EPR)、無水マレイン酸をグラフトした超低密度ポリエチレン (MAN-g-VLDPE) またはそれらの混合物を添加することによって、そのようなブレンドの粘度を低下させると同時に、低温におけるアイゾッド耐衝撃性を維持または改良することに関する。

20

【背景技術】

【0002】

自動車の外装の内部着色フェーシア、バンパーカバー、サイドモールディングおよびその他装飾品を射出成形するために、アイオノマーと高密度ポリエチレンまたはポリアミドとのブレンドをベースにした熱可塑性プラスチックアロイを用いることは、当業者には一般に知られている。このようなタイプのポリマーブレンドは、たとえば米国特許公報 (特許文献1) に開示されており、また、ベックスロイ (Bexloy) (登録商標) の商品名で本願特許出願人から市販されている。それらに含まれるのは、 α -オレフィン、典型的にはエチレンを、 α -エチレン性不飽和カルボン酸、典型的にはアクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と共重合させたコポリマーであって、ここでその酸コポリマーは好ましくは、たとえば亜鉛、ナトリウムなどの金属イオンで中和させた65～100パーセントの酸基を有している。そのようなアイオノマーは、本願特許出願人からサーリン (Surlyn) (登録商標) の商品名で市販されている。米国特許公報 (特許文献1) では、高度に中和された酸コポリマーを、好ましくはポリカプロアミド (ナイロン6) およびポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン6,6) のような1種または複数種の半結晶ポリアミドとブレンドしている。そのようなブレンドに伴う課題の1つは、耐衝撃性や引張強さのような物理的性質を大きく損なうことなく、最良のレオロジーを達成し、維持することが困難なことである。

30

40

【0003】

【特許文献1】米国特許第5,866,658号明細書

【特許文献2】米国特許第3,264,272号明細書

【特許文献3】米国特許第4,351,931号明細書

【特許文献4】米国特許第5,028,674号明細書

【特許文献5】米国特許第5,118,746号明細書

50

【特許文献6】米国特許第3,658,752号明細書

【特許文献7】米国特許第3,758,643号明細書

【特許文献8】米国特許第4,078,020号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

上述の課題に関連して、エチレンをアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物と共重合させた低分子量コポリマーを添加または組み込み、任意選択的に超低密度ポリエチレン(VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトしたVLDPE、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)ゴム、無水マレイン酸をグラフトしたEPDM、およびそれらの混合物のような1種または複数種の添加剤を組み合わせることによって、耐衝撃性や引張強さのような物理的性質を著しく劣化させることなく、得られるアイオノマー/ポリアミドブレンドの流動性が改良されることが、今や見いだされた。

10

【0005】

したがって本発明は、改良された流動性を有するアイオノマー/ポリアミドブレンドを提供するものであって、それには、アイオノマー/ポリアミドブレンドの100重量部あたり：

(i) エチレンとアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1種のその他のモノマーとの低分子量コポリマーを1~20重量部、(ここで前記低分子量コポリマーが、350dg/分より大きなメルトインデックス(AS 20

TM D1238)を有し、アクリル酸とメタクリル酸を合わせたモノマー含量が少なくとも5重量パーセントである)；および、任意選択的に、
(ii) 超低密度ポリエチレン(VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトしたVLDPE、エチレンプロピレン(EPR)ゴム、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)ゴム、無水マレイン酸をグラフトしたEPR、無水マレイン酸をグラフトしたEPDM、およびそれらの混合物からなる群より選択される1種または複数種の添加剤を20重量部まで含む。

【0006】

本発明はさらに、耐衝撃性や引張強さを著しく劣化させることなく、アイオノマー/ポリアミドブレンドの粘度を低下させる方法を提供し、それには、アイオノマー/ポリアミドブレンドの100重量部あたり、

30

(i) エチレンとアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも1種のその他のモノマーとの低分子量コポリマーを1~20重量部、(ここで前記低分子量コポリマーが、350dg/分より大きなメルトインデックス(AS 40

TM D1238)を有し、アクリル酸とメタクリル酸を合わせたモノマー含量が少なくとも5重量パーセントである)；および、任意選択的に、
(ii) 超低密度ポリエチレン(VLDPE)、無水マレイン酸をグラフトしたVLDPE、エチレンプロピレン(EPR)ゴム、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)ゴム、無水マレイン酸をグラフトしたEPR、無水マレイン酸をグラフトしたEPDM、およびそれらの混合物からなる群より選択される1種または複数種の添加剤を20重量部まで、ブレンドすることを含む。

40

【0007】

前記低分子量コポリマーは、350程度のメルトインデックス、しかしながら好ましくは少なくとも900dg/分のメルトインデックスを有し、アクリル酸とメタクリル酸を合わせたモノマー含量が少なくとも5重量パーセント、好ましくは9重量%以上である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の目的においては、「コポリマー」という用語は、特に断らない限り、重合の際にいずれかが反応するような2種以上のモノマーを重合させることにより得られるポリマ

50

ーを指している。したがって、この用語の意図するところでは、「ターポリマー」や4種類以上のモノマーから作ったポリマーはいずれも含まれるし、さらには「二元ポリマー (bipolymer)」も含まれる。しかしながらポリアミドに関してこの用語を用いる場合には、たとえば、単一のジカルボン酸と1種のジアミンから誘導されるポリアミドを含むことは意図されていない。さらに、「実質的に～からなる (consisting essentially of)」という語句は、そこに挙げられる成分が不可欠である一方で、少量のその他の成分も、それらが本発明の運用上支障のない範囲であれば、存在していてもよい、ということの意味している。それとは対照的に、「含む (comprising)」という用語は、本発明の利点 (benefit) および/または長所 (advantage) (たとえば、流動または流動特性の改良など) のいくつかが依然として実現されるならば、ある程度の量の他の成分が存在していてもよい、ということを確認する意図で使用される。

10

【0009】

本発明に従って有用なアイオノマー/ポリアミドブレンドには広く、中和または部分的に中和されたエチレン/、 - 不飽和カルボン酸コポリマー (本明細書では酸コポリマーと呼ぶ) を熱可塑性ポリアミドポリマーと組み合わせまたは混合したものをベースとする各種の熱可塑性プラスチックアロイが含まれる。そのようなブレンドは、各種の繊維やその他の補強用充填剤によって補強されていてもよいし、補強されていることも多い。具体的には本発明は、ナイロン-6のような半結晶ポリアミドの中に分散された、エチレンと高重量比率の、 - エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ カルボン酸との高度に中和されたコポリマーのアイオノマー/ポリアミドブレンドに関する。これらのブレンドは、靱性、高光沢、摩耗/引っ掻き (擦傷) 抵抗性、UV抵抗性、高温特性および剛性が総合的に望まれる成形部品などの用途に特に有用である。これらアイオノマー/ポリアミドブレンドの内でも特に好ましいタイプについては、たとえば、米国特許公報 (特許文献1) に開示されている。この文献の教示するところによれば、このブレンドには、60~40 (より好ましくは50~45、さらには60~55) 重量パーセントのアイオノマーと、40~60 (より好ましくは50~55、さらには40~45) 重量パーセントのポリアミドと、が含まれているのが好ましく (パーセントは、アイオノマーとポリアミドの合計量を基準とする)、ここでそのポリアミドは、連続 (または共連続) 相を形成している。このアイオノマーは、ポリアミドよりは高い容積パーセントで存在しているのが好ましく、連続または共連続のポリアミド相の中に分散している。このアイオノマーは、小さな、ほとんどの場合その平均直径が約0.1~約0.2 μm の実質的に球形の粒子、またはその平均断面直径 (短軸の長さ) が約0.1~約0.2 μm の長円形および曲立体または楕円体形状の粒子として、連続なポリアミド相の中に均一に分散していて、これは米国特許公報 (特許文献1) の図に見ることができる。

20

30

【0010】

このブレンドには、ポリアミドとアイオノマーの両方に対する、紫外線 (UV) 耐光安定剤、抗酸化剤および耐熱安定剤、顔料および染料、充填剤、滑り防止剤、可塑剤、成核剤、その他の加工助剤などの成分が含まれていてもよい。それらの成分は、アイオノマー/ポリアミドブレンドの100重量部あたり、約1~約3 (好ましくは約1.5~約3) 部の量で存在させるのが好ましいが、それよりも低い、または高い割合で存在していてもよい。

40

【0011】

本発明に適したアイオノマーは、エチレンと高重量比率の、 - エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ カルボン酸、好ましくはメタクリル酸またはアクリル酸とのコポリマーから形成されている。「高い」と考えられる酸のパーセントは、使用したその酸によって変わる。メタクリル酸の場合には、コポリマーの全重量を基準にして、15~25重量パーセントであるのが好ましい。アクリル酸では14重量パーセントと低めが好ましいのは、分子量が違っているためである。最終的なブレンドにおいて、コポリマー中の酸部分は、金属カチオン、特にポリアミドと相溶性のあるカチオン、好ましくは亜鉛で高度に中和 (好ましく

50

は65～100パーセント)されている。

【0012】

本発明のアイオノマーは典型的には、エチレンと、 α -エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ カルボン酸との直接コポリマー(「エチレン-酸コポリマー」)を金属イオンを用いて中和することによって、得られたものである。「直接コポリマー(direct copolymer)」という用語は、複数のモノマーを同時に一緒に重合させることによって得られるコポリマーのことを意味しており、既存のポリマー鎖の上にモノマーを付加または重合させる「グラフトコポリマー」とは区別される。そのようなアイオノマーを調製する方法は公知であって、米国特許公報(特許文献2)に記載がある。アイオノマーのもととなるエチレン-酸の直接コポリマーの調製については、米国特許公報(特許文献3)に記載がある。高レベルの酸を含むエチレン-酸コポリマーは、モノマーとポリマーの相分離が起きるために、連続重合器で調製するのは困難である。しかしながら、この困難は、米国特許公報(特許文献4)に記載されているような「共溶媒技術」を使用するか、または酸含量の低いコポリマーを調製する場合よりも幾分高い圧力を使用することによって克服することができる。

10

【0013】

本発明のアイオノマー性コポリマーを製造するために使用されるエチレン-酸コポリマーは、E/X/Yコポリマーであって、ここでEはエチレンであり; Xは軟化用コモノマーであり、Yは、 α -エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ カルボン酸、特にアクリル酸またはメタクリル酸である。しかしながら、このエチレン-酸コポリマーはジポリマー(軟化用コモノマーを含まない)であるのが好ましい。酸部分として好ましいのは、メタクリル酸およびアクリル酸である。

20

【0014】

「軟化用」という用語は、ポリマーの結晶性を低下させるということを意味している。好適な「軟化用」コモノマー(X)としては、アクリル酸アルキルおよびメタクリル酸アルキルから選択されるモノマーがあるが、ここで、そのアルキル基は1～12個の炭素原子を有していて、存在させる場合には、エチレン-酸コポリマーの30(好ましくは25まで、最も好ましくは15まで)重量パーセントまでとする。

【0015】

好適なエチレン-酸ジポリマーは、エチレン/アクリル酸およびエチレン/メタクリル酸である。具体的に他のコポリマーを挙げれば、エチレン/アクリル酸n-ブチル/アクリル酸、エチレン/アクリル酸n-ブチル/メタクリル酸、エチレン/アクリル酸イソ-ブチル/メタクリル酸、エチレン/アクリル酸イソ-ブチル/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸n-ブチル/メタクリル酸、エチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸、エチレン/アクリル酸メチル/アクリル酸、エチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸、およびエチレン/メタクリル酸n-ブチル/アクリル酸などがある。

30

【0016】

本発明のアイオノマー性コポリマーを製造するために使用されるエチレン-酸コポリマーは、高い量の酸部分を有している。「高い」と考えられる量は、使用する酸部分、特に酸部分の分子量によって変わる。エチレン/メタクリル酸の場合は、好ましい酸レベルは、コポリマーの15～25(好ましくは18～25、より好ましくは19～22)重量パーセントである。エチレン/アクリル酸の場合は、好ましい酸レベルは、コポリマーの14～25(好ましくは16～25、より好ましくは18～22)重量パーセントである。特に本明細書における開示を読むことによって、当業者ならば、他の酸部分についても、所望の光沢レベルと耐摩耗性を得るのに必要な「高い」酸レベルを決めることが可能であろう。

40

【0017】

2種以上のコポリマーで、1種またはそれ以上の酸のレベルが本発明の「高い」範囲から外れているようなものをブレンドして、中和をする前の平均の酸のレベルを好ましい高

50

パーセントの酸のレベルの範囲内に入れるということも可能である、ということは理解されたい。ブレンドの場合、アイオノマー成分のもととなるそれぞれの酸コポリマーの中の酸の重量パーセントは、好適な範囲の近くにあるのが好ましく、最も好ましいのは、その範囲内に入っていることである。

【 0 0 1 8 】

この酸部分は、高度に中和された金属カチオン、特に 1 価および / または 2 価の金属カチオンであるのが好ましい。ナイロンと相溶性のある金属カチオン、すなわち、ポリアミドのアミド結合と相互作用を有するカチオン、で中和するのが好ましい。好適な金属カチオンを挙げれば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、および亜鉛、またはそれらのカチオンの組合せなどがある。亜鉛が最も好ましい。カリウムやナトリウムはあまり好ましくない。カリウムで中和されたエチレン / 酸コポリマーは、水を吸収しやすく、ナイロンに悪影響を及ぼしやすい。ナトリウムアイオノマーは、UV 照射に対する安定性に難点がある。マグネシウムとカルシウムは、亜鉛と組み合わせて使用するのが好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

中和剤（たとえば、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウム）を固形物の形で添加することも可能ではあるが、エチレン - 酸コポリマーキャリアーの中の濃厚物として添加するのが好ましい。この濃厚物を製造するには、エチレン - 酸コポリマーとブレンド条件を慎重に選択して、その中和剤がキャリアーを大きく中和することがないようにする。この中和用の濃厚物には、少量（約 2 重量パーセントまで）の 1 種または複数種の金属カチオンの塩（たとえば酢酸塩やステアリン酸塩）をさらに含んでもよい。

20

【 0 0 2 0 】

所望のモルホロジー（連続または共連続ナイロン相中に分散されたアイオノマー）を達成するためには、アイオノマーを高いレベルにまで中和して、粘度をナイロンの粘度よりも高くする。まず第 1 に、部分的に中和された低粘度のエチレン - 酸コポリマーをナイロンの中にブレンドし、次いで、強力な攪拌条件下で溶融ブレンドしながら、さらに中和してアイオノマー粘度を上昇させるのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本明細書の教示から当業者には理解されることであろうが、中和の好ましいレベルは、使用するエチレン - 酸コポリマーと目的とする性質によって変化する。目的とする特定の性質が得られるように、酸のレベルと中和の程度を調節することができる。平均の酸レベルを高くすると、光沢が増す。中和を高くするとより固く光沢のある製品が得られるが、一方、より穏やかな中和では靱性のある製品が得られる。

30

【 0 0 2 2 】

原理的には、本発明によるブレンドにはどのようなポリアミドを使用してもよく、流動性改良用添加剤の存在によってメリットが得られる。これまた、米国特許公報（特許文献 1）に記載されている、半結晶ポリアミドが、本発明で使用するには好ましい。「半結晶ポリアミド（*semicrystalline polyamide*）」という用語は当業者には公知のものである。本発明で使用するのに適した半結晶ポリアミドは一般に、ラクタムもしくはアミノ酸から、または、ヘキサメチレングリコールのようなジアミンをセバチン酸のような二塩基酸と縮合させることによって調製される。これらポリアミドのコポリマーおよびターポリマーもまた含まれる。好適な半結晶ポリアミドは、ポリカプロアミド（ナイロン 6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン 6, 6）であり、最も好ましいのはナイロン 6 である。本発明で有用なその他の半結晶ポリアミドの例を挙げれば、ナイロン 11；ナイロン 12；ナイロン 12, 12；ならびに、コポリマーおよびターポリマーのたとえば、ナイロン 6 / 6, 6；ナイロン 6 / 6, 10；ナイロン 6 / 12；ナイロン 6, 6 / 12；ナイロン 6 / 6, 6 / 6, 10 および ナイロン - 6 / 6 T などがある。

40

【 0 0 2 3 】

半結晶ポリアミドの一部を非晶質ポリアミドに置き換えて、ナイロン相のガラス転移温度（*T_g*）を上げることも可能である。ポリアミド相の約 10 重量パーセントまで、好ま

50

しくは約5重量パーセントまでを、非晶質ポリアミドとすることができる。「非晶質ポリアミド (amorphous polyamide)」という用語は当業者には公知のものである。本明細書で使用する場合「非晶質ポリアミド」とは、示差走査熱量計 (「DSC」) 測定 (ASTM D-3417) で昇温速度10 / 分とした場合に、吸熱結晶融解ピークが認められないことで示されるような、結晶化度を持たないポリアミドを指している。

【0024】

使用可能な非晶質ポリアミドの例を挙げれば、ヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、ヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド/テレフタルアミドターポリマー (イソフタル部分とテレフタル部分の比が100/0~60/40のもの)、2, 2, 4 - および 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンテレフタルアミドの混合物、ヘキサメチレンジアミンおよび2 - メチルペンタメチレンジアミンとイソ - またはテレフタル酸またはそれらの酸の混合物とのコポリマー、などがある。テレフタル酸部分の含量が高いヘキサメチレンジアミンイソ/テレフタルアミドをベースとするポリアミドも、2 - メチルジアミノペンタンのような第2のジアミンを組み入れて加工可能な非晶質ポリマーとすれば、やはり有用である。非晶質ポリアミドには、コモノマーとして、カプロラクタムまたはラウリルラクタムのようなラクタム化学種を、これらのモノマー単独をベースとするポリマーが非晶質でないとしても、ポリアミドに結晶化度を付与しない限りにおいて、少量含んでいてもよい。さらに、約10重量パーセントまでの液状または固体状の可塑剤、たとえばグリセロール、ソルビトール、マンニトール、または芳香族スルホンアミド化合物などが、非晶質ポリアミドに含まれていてもよい。

【0025】

この非晶質ポリアミドがエチレンビニルアルコールと非晶質ナイロンのブレンドであってもよく、その中ではポリアミド成分が、EVOHとポリアミドの合計組成の約5~約95重量パーセント好ましくは約15~約70重量パーセント、最も好ましくは約15~約30重量パーセントを占める。

【0026】

このポリアミド成分は、好ましくは、アイオノマー/ポリアミドブレンドにおいて、機械的性質を与えるには十分に高いが、所望の相の関係を作るには十分に低いような、溶融ブレンド条件下の粘度を有しているべきである。ポリアミドの粘度は、エチレン - 酸コポリマーの粘度や低中和レベルのアイオノマーの粘度よりは高いが、高中和レベルのアイオノマーの粘度よりは低いものとすべきである。

【0027】

アイオノマー/ポリアミドブレンドに対する粘度変性用ポリマー添加剤として使用される低分子量のエチレン/アクリル酸コポリマーは、米国特許公報 (特許文献5) に記載されているような、エチレンと不飽和カルボン酸とからの高メルトインデックス (MI) コポリマーで、その不飽和カルボン酸はアクリル酸 (E/A Aコポリマー) およびメタクリル酸 (E/M A Aコポリマー) からなる群より選択される。粘度変性用ポリマーのメルトインデックスは、ASTM 1238の条件Eに従って測定したときに、少なくとも350、好ましくは900 dg / 分よりも多くなければならず、より好ましくは少なくとも約5, 000 dg / 分、最も好ましくは少なくとも10, 000 dg / 分である。この粘度変性用ポリマーには、合計して少なくとも約5重量パーセント、好ましくは少なくとも9重量パーセントのカルボン酸モノマーをさらに含むべきである。さらに、使用するエチレン/アクリル酸コポリマーは、使用するアイオノマーのカルボン酸コモノマー含量と同程度のカルボン酸コモノマー含量を有しているように選択するのが好ましい。適切なMIレベルが維持される範囲なら、少量の第3のコモノマーを存在させてもよい。この第3コモノマーは、C₃~C₇、 - 不飽和カルボン酸のC₁~C₁₀アルキルエステル、ビニルエステル、ビニルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、一酸化炭素、二酸化硫黄からなる群より選択される共重合可能なモノマーであってよい。

【0028】

通常、使用する粘度変性用コポリマーの相対量は、到達させたい所望のMIに従って選択する。数学的には、得られる粘度変性アイオノマー/ポリアミドブレンドのMIの対数値は、E/A AまたはE/M A Aが約20重量パーセントまでは、使用したエチレン/アクリル酸コポリマーの重量パーセントに直線的に比例する。しかしながら、本発明の目的では、粘度変性用ポリマーの添加レベルが20重量パーセントを超えたところでも本発明の利点が部分的には実現され则认为すべきであるので、そのような量も本発明の目的では同等とみなすべきである。そうではあるが、添加量を高くすると、得られるブレンドの物理的性質が劣化し始める可能性がある。

【0029】

上述のような、高いメルトインデックスの粘度変性用コポリマーは、ハネウェル・パフォーマンス・ポリマーズ・アンド・ケミカルズ(Honeywell Performance Polymers and Chemicals)から、商品名AC(登録商標)コポリマーズ(Copolymers)(E/A Aコポリマー)として市販されている。そのようなコポリマーは、米国特許公報(特許文献2)にある一般的な開示に従って製造することもできる。

【0030】

粘度変性用コポリマーを含むアイオノマー/ポリアミドブレンドには、任意選択的に、1種または複数種のその他の添加剤を含んでいてもよく、そのようなものとしては、たとえば、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレンプロピレンエラストマー/ゴム(EPR)、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンエラストマー/ゴム(MAN-g-EPR)、エチレンプロピレンジエンモノマーエラストマー/ゴム(EPDM)、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンジエンモノマーエラストマー/ゴム(MAN-g-EPDM)、無水マレイン酸をグラフトした超低密度ポリエチレン(MAN-g-VLDPE)またはそれらの混合物が挙げられる。本発明において有用な超低密度ポリエチレン(VLDPE)は実質的には、当業者に一般的に公知の、密度が約0.89~約0.915の範囲の線状ポリエチレンであればどれでもよい。そのようなVLDPEは典型的には、主としてエチレンと、少なくとも1種のC₃~C₈アルファ-オレフィンモノマーとを共重合させることによって製造される。無水マレイン酸をグラフトした超低密度ポリエチレン(MAN-g-VLDPE)は、数重量パーセントまでの無水マレイン酸をグラフトさせたVLDPEである。典型的にはVLDPEの重量を基準にして、1~2パーセントの無水マレイン酸で充分である。本発明において有用なエチレンプロピレンエラストマー(EPR)もまた実質的には、当業者に一般的に公知のエラストマーのどれであってもよい。このEPRはEPDM、すなわちエチレン、プロピレンおよび第3のコモノマーの非共役ジエンからのエラストマー性ターポリマーであるのが好ましい。そのようなエラストマーは、米国特許公報(特許文献6);米国特許公報(特許文献7);および米国特許公報(特許文献8)に開示されている。MANグラフト化EPRおよび/またはEPDMはまた典型的には、1~2パーセントの無水マレイン酸を含むグラフト化反応により誘導される。無水マレイン酸を添加剤の上に組み入れるための実際のグラフト化反応は、実質的には、当業者に一般的に公知のどのような方法を用いて実施してもよい。本発明の目的においては、構造的によく似ていてグラフト化反応の後では同様の酸無水物前駆体となりうる、フマル酸、イタコン酸およびメサコン酸などのような他の不飽和ジカルボン酸も、MANグラフト化添加剤におけるMANと同等と考えてよい、とされる。この任意の添加剤は、ブレンド全量の約20重量パーセントまで使用することができる。しかしながら、本発明の目的では、添加剤の添加レベルが20重量パーセントを超えたところでも本発明の利点が部分的には実現され则认为すべきであるので、そのような量も本発明の目的では同等とみなすべきである。そうではあるが、そのように添加量を高くすると、得られるブレンドの物理的性質が劣化し始める可能性がある。

【0031】

実際のところ、本発明の粘度変性したブレンドは、少量の、典型的には数パーセントまでのその他の添加物を含むのが有利であって、そのような添加剤の例を挙げれば、顔料、

10

20

30

40

50

着色剤、カーボンブラック、紫外線（UV）安定剤、抗酸化剤、加工助剤、ガラス繊維、鉱物質充填剤、滑り防止剤、可塑剤、成核剤、などがある。各種のそのような添加剤およびそれら個々の用途については当業者には周知であって、アイオノマー／ポリアミドブレンド用途に合わせて商品にも使用されている。好適な典型的組合せについては、実施例において具体的に説明する。

【0032】

本発明によるブレンドの調製は、当業者に一般的に公知の、標準的な混合方法を用いて実施することができる。バンバリー（Banbury）または市販の熱可塑プラスチック押出機、特に2軸スクリュウ押出機などのような、市販されている混合機を使用して、成分の完全な混合と、成分の均一な分散とを達成するのが好ましい。あるいは、個別の成分、中間体、成分の前駆体またはそれらの組合せなどから出発して、最終的に射出成形で物品を製造する際に、最終的な均一な分散体を得ることができるようにしてもよい。出発成分の選択とその使いやすさに応じて、各種の工程でブレンドすることも可能である。したがって、市販されているアイオノマー／ポリアミドブレンドを、エチレン／アクリル酸コポリマー流動調節剤およびその他の添加剤、たとえば、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、エチレンプロピレンエラストマー（EPR）、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンエラストマー（MAN-g-EPR）、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）エラストマー、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンジエンモノマーエラストマー（MAN-g-EPDM）、無水マレイン酸をグラフトした超低密度ポリエチレン（MAN-g-VLDPE）またはそれらの混合物などと共に、直接共押出しすることが可能である。あるいは、アイオノマー、ポリアミドおよびエチレン／アクリル酸コポリマー、さらには任意成分のその他の添加剤を、同時に共押出しして、目的のブレンドを得ることもできる。さらに考えられることは、アイオノマーの中和の程度を、金属水酸化物、金属酸化物などを添加することによって、ブレンド工程の間に意図的に高くすることも可能であることである。共押出しプロセスにおいて不飽和カルボン酸を有するエチレンのコポリマー（すなわち、アイオノマーのコポリマー前駆体）を中和金属成分と共に使用し、それにより、ブレンドをしている間にその場でアイオノマーを製造する、ということもさらに考えられる。

【0033】

中和の程度が高いと、加工条件下においてアイオノマーの粘度がポリアミドの粘度を超えてしまう。したがって、単一工程プロセスすなわち「その場での中和」プロセスが好ましい。ポリアミドと熔融ブレンドする前には、エチレン-酸コポリマーを部分的に、ただし最終目標よりは低いレベルに中和することができれば、あるいは、こちらの方が好ましいが、各種のサーリン（Surlyn）（登録商標）アイオノマーのようなアイオノマー、特に本願特許出願人から入手可能な高い酸レベルを有するものを、出発アイオノマーとして使用し、それをポリアミドとのブレンドと同時にまたはそれに続けてさらに中和して目的の中和パーセントとすることができれば、加工工程を大幅に単純化することが可能である。以下の実施例でも説明するように、このプロセスを、複数のフィードポートを有する段階式（staged）押出機中で実施するのが有利であって、ここでは、部分的に中和されたアイオノマー、ポリアミド、エチレン／アクリル酸コポリマー流動調節剤およびその他の添加剤、たとえば超低密度ポリエチレン（VLDPE）、エチレンプロピレンジエンモノマーエラストマー（EPDM）、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンジエンモノマーエラストマー（MAN-g-EPDM）、無水マレイン酸をグラフトした超低密度ポリエチレン（MAN-g-VLDPE）などを、意識的に単一の押出し混合装置の異なったゾーンに添加する。

【0034】

所望のモルホロジーを達成するためには、ナイロンと相溶性のあるカチオンを用いて好ましくは部分的に中和された、エチレン-酸コポリマーとポリアミドとを、ブレンドが起きにつれてさらに中和が行われるような強力な攪拌（高剪断）条件下で熔融ブレンドする必要がある。混合は、所望のモルホロジーが得られるのに十分な、強度、温度および滞

留時間で行わなければならない。中和の過程で形成される水を除去するために、効果的な揮発分除去システムが必要である。低中和または無中和で開始する場合には、発生する水分が多くなるので、揮発分除去効率がさらに重要となる。水分を除去するために、溶融コンパウンディングの中に、少なくとも真空度が630 mmHgの真空ゾーンを少なくとも1カ所設ける必要がある。

【0035】

各種の出発成分をまず互いに組み合わせて、「塩こしょう(salt and pepper)」ブレンドと一般に呼ばれる状態にしてもよい。それらを組み合わせるのには、同時または別個に計量してもよいし、あるいは、それらを分けて、たとえば押出機、パンバリーミキサー、ブス・ニーダー(Buss Kneader)、ファレル(Farrell)連続ミキサーなどの混合装置の中の、1つまたは複数の混合セクションの中に、1パスまたは複数回パスでブレンドしてもよい。押出機のフィードゾーンが2つ以上使用できるならば、ナイロン、中和剤(好ましくは濃厚物として)およびアイオノマーの一部を最も後部のフィードポートに添加し、アイオノマーの残りをそれより後ろのフィードゾーンで添加することもできる。押出機から出てくるポリマーストランドを水浴で急冷させてから、切断してペレットにするのが好ましい。水中カットや空冷を含めたペレット化のための技術において当業者によく知られている代替えの方法を使用してもよい。

【0036】

以下の実施例により、本発明の各種の態様と特徴をより広く示し、さらに説明する。したがって、ここで示すことは、本発明の違いと長所をさらに説明することを目的としているのであって、本発明を不当に限定するものと受け取ってはならない。特に断らない限り、それぞれの実施例における混合は、押出機の先端と単穴ダイプレートとの間にケニックス・カンパニー(Kenics Company)のスタチックミキサーを備えた5つの加熱ゾーンを有する28mm2軸スクリュウ押出機で行った。それぞれの場合の押出機の運転条件は、スクリュウ速度が200回転/分(rpm)、実験時の真空ポートが約630 mmHgの真空、成分のフィードが押出機の個々の分割したフィードゾーンへは毎時約10ポンドの速度とした。窒素ブランケットをフィードホッパーの上に設けた。押出機の長さ方向の温度プロファイルは：スロート、約25；ゾーン1、220；ゾーン2、3、4および5、250；アダプター1および2、250；ダイ、265とした。試料の滞留時間は約2.5分であった。試料は水浴(約23)中で急冷してから、切断してペレットとした。

【実施例】

【0037】

物性試験のための試験片(5インチ×1/2インチ×1/8インチ)、ブラック(3インチ×5インチ×1/8インチ)、およびディスク(3インチ×1/8インチ)を、単軸スクリュウ射出成形機を使用して成形した。特に断らない限り、それぞれのケースにおける試料は、容量6オンスの射出成形機で、射出成形したが、一般用途用のスクリュウを用い、バレル温度を260の範囲の溶融温度に到達するようにセットした。使用した成形条件は、ラム前進速度が速、スクリュウ速度60rpm、背圧50ポンド/平方インチゲージ(psig)、射出圧力400~800psig、射出時間20秒(sec)、保圧時間30sec、ノズル5/32インチであった。

【0038】

物理的性質を求めるために各種の試験条件を用いた。メルトインデックス(MI)は、ASTM D1238条件Eに従い、温度190、荷重2,160グラムで求めた。溶融粘度は240で、長さ30mm、直径1mmの毛細管を使用して求めた。引張物性はASTM D1708に従って求めたが、ブラック(3インチ×5インチ×1/8インチ)から打ち抜いた(1 1/2インチ×5/8インチ×1/8インチ)の試験片を使用した。測定にはインストロン(Instron)を使用し、クロスヘッド速度は2インチ/分とした。曲げ弾性率は、ASTM D790に従い、(5インチ×1/2インチ×1/8インチ)の試験片で、スパンを2インチにして、測定した。ノッチ付きアイゾッド衝撃

値は、ASTM D 256 に従い、(2 1/2 インチ × 1/2 インチ × 1/8 インチ) の試験片で、試験片の側面に 0.1 インチのノッチを機械切削したものを使用した。この試験片は、5 インチ × 1/2 インチ × 1/8 インチの成形した試験片を半分に割って取り出したものである(すなわち、一方がゲートエンドに近く、もう一方がファーエンドに近い)。

【0039】

出発粗原料、それらの特性値およびそれぞれの入手源を以下にまとめた：

・AC540-95/5 (E/AA) コポリマーワックス、酸価 (mg KOH/g) = 40、密度 = 0.93 g/cc、MI > 15,000、メトラ滴点 (Mettler drop point) = 105 (ハネウェル (Honeywell))

・AC5120-85/15 (E/AA) コポリマーワックス、酸価 (mg KOH/g) = 120、密度 = 0.94 g/cc、MI > 15,000、メトラ滴点 (Mettler drop point) = 92 (ハネウェル (Honeywell))

・チマスソープ (Chimassorb) (登録商標) 944FD - ヒンダードアミン耐光安定剤 (チバ・ガイギー・コーポレーション (Ciba-Geigy Corp.))

・フレクソマー (Flexomer) (登録商標) DFDU1085 = エチレン/ブテン VLDPE、> 15% ブテン、密度 = 0.884 ~ 0.900、MI = 3 ~ 4 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション (Union Carbide Corp.))

・HPU = E/MAA コポリマー；19.0% MAA、1714 M.I

・イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1010 = テトラキス (メチレン (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート) (チバ・ガイギー・コーポレーション (Ciba-Geigy Corp.))

・イルガノックス (Irganox) (登録商標) B1171 = 1:2 / イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1010 / イルガフオス (Irgafos) 168 ブレンド。イルガフオス (Irgafos) 168 = トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェート (チバ・ガイギー・コーポレーション (Ciba-Geigy Corp.))

・ノーデル (Nordel) (登録商標) 2722 = 狭分子量分布エラストマー、72/21/7 : エチレン/プロピレン/ヘキサジエンターポリマー (本願特許出願人)

・サーリン (Surllyn) (登録商標) 9120 81/19 (E/MAA) コポリマー、亜鉛を用いて 36% 中和、ベース樹脂 MI = 60、アイオノマー MI = 1.0

・チヌビン (Tinuvin) (登録商標) 779DF = UV 安定剤 (チバ・ガイギー・コーポレーション (Ciba-Geigy Corp.))

・TRX-101 無水マレイン酸-グラフトノーデル (Nordel) (登録商標) 2744 ; 公称 MAN 2.1% ; MI = 1.5 ~ 5

・ウルトラミド (Ultramid) (登録商標) B3 = ナイロン 6 ; RV = 2.8 (BASF)

【0040】

(実施例 1)

一連の 7 種類のポリアミドおよびアイオノマーのブレンドを調製して、上に一般的に記述した方法に従って試験を行った。それぞれの実験においては、ブレンドには、81 重量パーセントのエチレンを 19 重量パーセントのメタクリル酸と共重合させたコポリマーをベースとするアイオノマーであって、カルボン酸基の亜鉛による中和の程度は典型的には 68 ~ 71 パーセントの間のアイオノマー (サーリン (Surllyn) (登録商標) 9120、MI = 1.1) と、ナイロン 6 ベースのポリアミド (ウルトラミド (Ultramid) (登録商標) B3) が含まれていた。7 つの実験のうちの 6 つでは、流動用添加剤として 2 種の低分子量エチレンコポリマーの内の 1 種が使用されたが、それらはすなわち 5 重量パーセントのアクリル酸と共重合させたエチレン (AC540) または 15 重量パーセントのアクリル酸と共重合させたエチレン (AC5120) のいずれかであった。実

験の内の2つでは、エチレンコポリマー流動用添加剤に加えて、無水マレイン酸をグラフトしたEPDMゴム（TRX-101）添加剤を使用した。1つの実験では、追加のEPDMゴム（ノーデル（Nordel）（登録商標）2722）添加剤が、1つの実験ではVLDPE（フレクソマー（Flexomer）DFDU1085）の追加の添加剤が用いられた。対照としたのは、添加剤を加えないポリアミド/アイオノマーブレンド相当品であった。組成の詳細と結果のデータを表1に示す。いずれの場合においても、ブレンドの熔融粘度は、エチレン/アクリル酸コポリマーを添加することによって上昇した。この表から判るように、このエチレン/アクリル酸コポリマー流動調節剤は、対照と比較して、低温でのアイゾッド耐衝撃性を大きく損なうことはなかった。

【0041】

【表 1】

表 1

実験	1	2	3	4	5	6	7
ウルトラミッド® B3	40.4%	38.2%	38.2%	38.2%	36.0%	36.0%	36.0%
サーリン® 9120	46.5%	44.0%	44.0%	44.0%	41.5%	41.5%	41.5%
AC540(5%AA)	-	5.0%	-	-	-	-	-
AC5120(15%AA)	-	-	5.0%	2.5%	5.0%	5.0%	5.0%
TRX-101	-	-	-	2.5%	-	-	-
ノーデル® 2722	-	-	-	-	5.0%	5.0%	-
フレクソマーDFDU1085	-	-	-	-	-	-	5.0%
ZnO濃厚物(CS8749-5)	5.6%	5.3%	5.3%	5.3%	5.0%	5.0%	5.0%
次亜リン酸ナトリウム	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
リード・ブラックCNY61696	3.9%	3.8%	3.8%	3.8%	3.8%	3.8%	3.8%
引張物性 (室温)							
降伏点引張強さ(psi)	5,150	4,810	4,970	4,750	4,580	3,890	3,950
降伏点伸び(%)	20%	21%	23%	21%	21%	7%	7%
最大引張強さ(psi)	7,410	4,830	6,560	6,210	6,210	4,370	4,260
最大引張強さ時の伸び(%)	250%	76±75%	230%	220%	240%	36%	34%
破断時引張強さ(psi)	7,410	4,480	6,560	6,210	6,210	N/D	N/D
破断時伸び(%)	250%	150%	230%	220%	240%	120%	140%
曲げ弾性率	140,100	136,300	141,600	138,800	123,600	118,400	123,300
ノッチ付きアイソッド衝撃値 (-30℃)							
ゲートエンド	3.62	2.82	5.10	6.19	5.60	4.76	5.65
ファアエンド	4.62	3.75	5.27	6.17	5.52	5.03	5.33

(実施例2)

本発明による、流動性を変性したブレンドによる流動特性の向上と、そのようなブレンドを製造するための方法をさらに説明するために、ポリアミド（ウルトラミド（Ultramid）（登録商標）B3）とアイオノマー（サーリン（Surlyn）（登録商標）9120）とのブレンドを含む10種のさらなる実験を行い、試験した。分割フィード用押出機を使用し、サーリン（Surlyn）（登録商標）9120を上流側に導入し、ポリアミドを下流側に導入した。流動性変性用添加剤（AC5120、15%AA）を3種の異なった濃度レベル（12、9および6重量パーセント）と、添加位置の3種類の組合せ（すなわち、全部上流、全部下流、上流と下流の両方）で、導入した。得られた結果は表2に示す。このデータから判るように、AC-樹脂の量を増やすと、熔融粘度が低下し、ブレンドのメルトインデックスが上がるが、その効果が最大になるのは、上流側のアイオノマーと下流側のポリアミドの両方に添加した場合である。低温におけるノッチ付きアイゾッド衝撃値はAC5120のレベルが上がるにつれてわずかに劣化するが、室温のアイゾッド耐衝撃性は実質的には影響を受けない。

10

【0043】

【表 2】

表 2

* 試験機	実験	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
振動試験機	サーリン® 9120	41.8%	36.6%	37.9%	39.2%	29.8%	32.8%	35.8%	29.8%	32.8%	35.8%
	AC5120(15%AA)	-	-	-	-	6.0%	4.5%	3.0%	12.0%	9.0%	6.0%
	ZnO濃厚物(CS8749-5)	2.3%	2.0%	2.0%	2.1%	2.3%	2.3%	2.3%	2.3%	2.3%	2.3%
	ウルトラミド® B3	52.3%	45.8%	47.4%	49.0%	52.3%	52.3%	52.3%	52.3%	52.3%	52.3%
圧入試験機	AC5120(15%AA)	-	12.0%	9.0%	6.0%	6.0%	4.5%	3.0%	-	-	-
	ステアリン酸亜鉛	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
	次亜リン酸ナトリウム	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	概略ナイロン® 容積%	51.3%	44.1%	45.9%	47.7%	51.2%	51.2%	51.2%	51.2%	51.2%	51.2%
	概略サーリン® 容積%	48.7%	42.0%	43.6%	45.3%	34.7%	38.2%	41.7%	34.7%	38.2%	41.7%
	ナイロン/サーリン容積%比	1.05	1.05	1.05	1.05	1.48	1.34	1.23	1.48	1.34	1.23
	転相 (J/g)										
	押出し速度(ポンド/時)	20.1	24.9	24.9	24.9	25.2	24.9	24.9	24.6	24.9	25.2
	ペレット(J/g)	24.8	-	-	-	18.8	23.7	21.9	-	-	20.6
	メルトインデックス(240℃/2.16kg)	2.2	6.0	4.6	2.6	6.9	4.9	4.0	3.4	5.6	5.4
	ノッチ付きアイソッド衝撃値(30℃) 自然色										
	ゲートエンド	4.36				1.74	1.92	2.06			2.03
	フアーエンド	4.90				1.69	1.87	2.36			2.15
	ノッチ付きアイソッド衝撃値(室温)										
	ゲートエンド	27.8				27.7	28.3	28.2			27.9
	フアーエンド	27.3				25.4	25.6	26.2			25.8

【 0 0 4 4 】

(実施例 3)

10

20

30

40

50

実施例 2 と同様にして、追加の一連の実験を行ったが、ポリアミド（ウルトラミド（Ultramid）（登録商標）B3）およびアイオノマー（サーリン（Surllyn）（登録商標）9120）のブレンドを分割フィード法により調製して、試験した。それぞれのブレンドを、エチレン／アクリル酸コポリマー（AC5120、15%AA）、またはほぼ同じ酸コモノマー含量のエチレン／メタクリル酸コポリマー（HPU E/MMA；19.0%MMA）のいずれかを添加することによって変性した。得られた結果は表 3 に示す。このデータから判るのは、アイオノマー／ポリアミドブレンドに添加したエチレン／メタクリル酸コポリマーとエチレン／アクリル酸コポリマーのいずれにおいても流動性の改良が認められたが、E/A A に比較すると E/M A A の方が耐衝撃性の面ではやや良好であった。

【0045】

【表 3】

表 3

実験	1	2	3	4	5	6
実験 1	サーリン® 9120	41.80%	32.79%	33.95%	33.95%	29.88%
	AC5120 (15%AA)	-	4.50%	3.00%	-	-
	HPU E/MAA	-	-	4.50%	3.00%	6.38%
	ZnO 濃厚物 (CS8749-5)	2.25%	2.25%	2.25%	2.25%	2.39%
	チマスソーブ® 944FD	0.94%	0.94%	0.94%	0.94%	1.00%
	チヌピン® 234	0.47%	0.47%	0.47%	0.47%	0.50%
	イルガノックス® 1010	0.20%	0.20%	0.20%	0.20%	0.21%
	イルガノックス® B1171	0.37%	0.37%	0.37%	0.37%	0.39%
	ウルトラミド® B3	52.30%	52.30%	54.14%	54.14%	51.06%
	AC5120 (15%AA)	-	4.50%	3.00%	-	-
実験 2	HPU E/MAA 123-A6:30 (19.0%MAA, 1714 MI)	-	-	4.50%	3.00%	6.38%
	ステアリン酸亜鉛	1.50%	1.50%	1.50%	1.50%	1.60%
	次亜リン酸ナトリウム	0.170%	0.180%	0.180%	0.180%	0.19%
	曲げ弾性率 (psi)	114,700	117,400	126,100	122,500	120,600
ノッチ付きアイゾッド衝撃値 (-30°C) 自然色						
	ゲートエンド	2.74	1.22	2.38	2.69	2.45
	ファーエンド	3.16	2.03	3.31	3.23	2.20
ノッチ付きアイゾッド衝撃値 (室温) 自然色						
	ゲートエンド	27.5	27.0	28.2	25.9	30.4
	ファーエンド	29.4	26.3	28.7	27.7	28.0

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

【表 4】

毛細管レオロジ－(240℃)(ずり粘性率、Pa・秒)対(ずり速度、秒 ⁻¹)									
24.3	2,018.3	1,466.6	1,403.6	1,413.3	1,495.6	1,442.4			
206.7	775.6	546.6	533.6	546.1	602.5	564.3			
401.3	550.9	400.7	393.4	403.3	433.6	414.2			
595.9	445.5	333.7	324.6	329.9	351.3	343.0			
997.2	334.2	259.8	242.1	247.6	268.1	269.4			
997.2	338.1	231.0	255.1	266.4	292.5	261.6			
1471.5	271.3	187.7	206.0	212.6	232.3	212.6			

【 0 0 4 7 】

(実施例 4)

先の実施例と同様にして、追加の一連の実験を6つ行ったが、ポリアミド(ウルトラミド(Ultramid)(登録商標)B3)およびアイオノマー(サーリン(Surlin)(登録商標)9120)の金属顔料で着色されたブレンドを、100rpm、流量25ポンド/時を超える条件で30mm押出機を使用して、分割フィード法により調製し、試験した。金属フレークがそのようなブレンド中に存在すると衝撃強度が低下することを示すために、実験1～3では、それぞれのブレンドを、銀顔料の担持量を3種類、順に濃

10

20

30

40

50

度を高くしながら調製した。実験 4 ~ 6 では、MAN - g - EPDM ; 2 . 1 % の無水マレイン酸をグラフトさせたエチレン / プロピレン / ヘキサジエンターポリマー (TRX - 3 0 1) を添加することによって、変性されたそれぞれのブレンドを示している。得られた結果は表 4 に示す。このデータは、金属フレーク顔料着色量が増えるにしたがって、2 4 および 0 におけるアイゾッド耐衝撃強度が順に低下していることを示している。実験 3 ~ 6 では、5 重量パーセントの MAN - g - EPDM ゴムを添加することによって、この耐衝撃性における低下が、顔料無添加のアイオノマー / ポリアミドブレンドの特性値にまで実質的に戻っていることを示している。

【 0 0 4 8 】

【表 5】

表 4

	実験	1	2	3	4	5	6
	内容	SG201UG対照 シルベット1phr	SG201UG対照 シルベット2.5phr	SG201UG対照 シルベット5phr	140-1 5%TRX-301	140-2 5%TRX-301	140-3 5%TRX-301
上流添加	サーリン®9120	41.39%	40.78%	39.81%	29.31%	38.68%	37.69%
	ZnO濃厚物(CS8749-5)	2.23%	2.20%	2.14%	2.12%	2.09%	20.40%
	ウルトラミド®B3	51.78%	51.02%	49.80%	49.15%	48.41%	47.20%
	TRX-301	0	0	0	5.00%	5.00%	5.00%
	ステアリン酸亜鉛	1.49%	1.46%	1.43%	1.41%	1.39%	1.36%
下流添加	次亜リン酸ナトリウム	0.17%	0.17%	0.17%	0.16%	0.16%	0.16%
	シルベット790-20-E	0.99%	2.44%	4.76%	0.99%	2.44%	4.76%
	引張物性(150℃)						
	降伏点引張強さ(psi)	760	870	870	830	840	830
	降伏点伸び(%)	11%	12%	13%	12%	12%	12%
	破断時引張強さ(psi)	1,860	2,250	2,030	1,860	1,900	2,010
	破断時伸び(%)	318%	320%	312%	308%	318%	317%
	最大引張強さ(psi)	2,160	2,290	2,200	2,030	2,060	2,080
	最大引張強さ時の伸び(%)	310%	315%	306%	300%	302%	309%
	ノッチ付きアイソッド衝撃値(室温、24℃)シルベット・メタリック						
	ゲートエンド	23.3	19.9	17.5	23.4	23.2	20.2
	ファアエンド	25.1	23.3	20.8	23.6	22.8	21.9
	ノッチ付きアイソッド衝撃値(0℃)シルベット・メタリック						
	ゲートエンド	9.67	6.83	5.18	18.0	10.9	8.35
	ファアエンド	12.5	8.10	5.73	18.4	12.1	8.71
	ノッチ付きアイソッド衝撃値(-30℃)シルベット・メタリック						
	ゲートエンド	3.59	2.86	3.00	3.11	2.76	2.73
	ファアエンド	4.10	3.29	3.04	3.39	3.42	2.71

【表 6】

毛細管レオロジー(240℃)(ずり粘性率、Pa・秒) 黒色							
日付	9/19/01	9/19/01	9/19/01	9/19/01	9/19/01	9/19/01	9/19/01
24.3	2,032.7	2,089.7	2,002.7	2,040.8	2,318.3	2,253.0	
206.7	777.1	836.8	818.2	914.3	929.0	962.9	
401.3	555.1	605.2	593.0	657.7	660.6	684.7	
595.9	448.8	492.7	486.5	518.0	530.9	537.3	
997.2	339.0	371.5	366.5	381.2	398.9	393.6	
997.2	332.3	372.2	369.4	401.8	404.3	419.0	
1471.5	265.2	294.9	295.5	313.2	317.1	323.8	

10

20

30

40

【 0 0 5 0 】

ここまで述べてきたように、アイオノマー／ポリアミドブレンドの中に、低分子量エチレン／アクリル（メタクリル）酸コポリマー、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、エチレンプロピレンエラストマー（EPR）、無水マレイン酸をグラフトしたエチレンプロピレンエラストマー（MAN-g-EPR）、無水マレイン酸をグラフトした超低密度ポリエチレン（MAN-g-VLDPE）またはそれらの混合物を添加または組み込むことによって、そのようなブレンドの粘度を低下させ、同時に低温アイゾッド耐衝撃性を維持または改良させられる。本発明によって得られる、低粘度で改良された耐衝撃特性を示すブレンドは、「クラスA」表面を有する自動車部品やパネルなどを製造するのに特に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 スチュワート カール フェインバーグ
アメリカ合衆国 1 9 3 4 1 ペンシシルバニア州 エクストン スプルース ドライブ 4 4 7

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特表 2 0 0 0 - 5 1 6 9 8 4 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 0 3 4 9 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 2 6 7 2 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 0 6 9 0 4 (J P , A)
特表平 0 6 - 5 0 5 2 9 0 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 6 6 4 5 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 8 8 4 6 1 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 2 6 6 6 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 6 4 3 4 3 (J P , A)
特表平 0 6 - 5 0 5 5 2 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 23/00

C08L 77/00