(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5496507号
(P5496507)

(45)発行日　平成26年5月21日(2014.5.21)　(24)登録日　平成26年3月14日(2014.3.14)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 41/04	(2006.01)	B29C	41/04	
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	D
B29K 23/00	(2006.01)	B29K	23:00	
B29K 77/00	(2006.01)	B29K	77:00	
B29L 9/00	(2006.01)	B29L	9:00	

請求項の数 8　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2008-517493 (P2008-517493)
(86)(22)出願日　平成18年6月21日 (2006.6.21)
(65)公表番号　特表2008-546567 (P2008-546567A)
(43)公表日　平成20年12月25日 (2008.12.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/063386
(87)国際公開番号　WO2006/136572
(87)国際公開日　平成18年12月28日 (2006.12.28)
審査請求日　平成21年6月17日 (2009.6.17)
(31)優先権主張番号　05105533.3
(32)優先日　平成17年6月22日 (2005.6.22)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　504469606
トタル　リサーチ　アンド　テクノロジー　フエリユイ
ベルギー国　ビー－７１８１　セネフ　ゾーヌ　アンデュストリエル　シー
(74)代理人　100092277
弁理士　越場　隆
(74)代理人　100155446
弁理士　越場　洋
(72)発明者　マジエール，エリック
ベルギー国　７１８０　スネフ　アヴニュ　ドゥ　ラ　モットゥ　バラフェ　５２

審査官　増田　亮子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエチレン粉末混合物から作られた回転成形物品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記（Ａ）～（Ｃ）の層から成る多層回転成形物品：
（Ａ)下記の（ａ）と（ｂ）から成る粉末またはマイクロペレット（micropellets）のドライブレンドから成る第１層：
（ａ）５０～９９．９重量％のエチレンの単独重合体または共重合と０．１～５０重量％の少なくとも一種のアイオノマーとからなる粉末またはマイクロペレットの第１樹脂組成物：４０～１００重量％、
（ｂ）エチレンの単独重合体または共重合体から成る粉末またはマイクロペレットの第２樹脂：０～６０重量％、
（ここで、第２樹脂（ｂ）は第１樹脂組成物（ａ）とドライブレンドされる）
（Ｂ）ポリアミドから成り、第１層との接着が第１層の組成物によって与えられる、第１層と隣接した第２層、
（Ｃ）追加の層（任意層）
（ただし、上記のエチレンの単独重合体または共重合はメタロセン触媒成分がイソプロピリデンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウム二塩化物であるメタロセン触媒系を用いて製造され、（ａ）および（ｂ）のエチレンの単独重合体または共重合は同じでも、異なっていてもよい）
【請求項２】
第１層（Ａ）の第１樹脂組成物（ａ）中のアイオノマーの量が第１樹脂組成物（ａ）の

２～２０重量％である請求項１に記載の多層回転成形物品。
【請求項３】
下記（ａ）～（ｆ）の段階を含む請求項１または２に記載の２層の多層回転成形物品の製造方法：
（ａ）第1層（Ａ）を形成するための、エチレンの単独重合体または共重合とアイオノマーとからなる上記の第１樹脂組成物を供給し、
（ｂ）温度を第1層（Ａ）の第１樹脂組成物の融点より１５～５０℃高いピーク内部空気温度（ＰＩＡＴ）まで上げて第1層（Ａ）を完全に溶かし、
（ｃ）ドロップボックスを用いて第２層（Ｂ）を形成するためのポリアミドを添加し、
（ｄ）温度を第２層（Ｂ）の第２樹脂の融点より高いピーク内部空気温度（ＰＩＡＴ）まで上げて第２層（Ｂ）を完全に溶かし、
（ｅ）水の噴霧または空気によって樹脂を冷却、凝固させ、
（ｆ）回転成形された物品を回収する。
【請求項４】
第１層（Ａ）と第２（Ｂ）との間の接着を増進するための、請求項１または２に記載の多層回転成形物品における、第１樹脂組成物（ａ）の第１層（Ａ）での使用。
【請求項５】
難燃性を高めるための、請求項１または２に記載の第１樹脂組成物（ａ）の第１層（Ａ）での使用。
【請求項６】
透過度を下げるための、請求項１または２に記載の第１樹脂組成物（ａ）の第１層（Ａ）での使用。
【請求項７】
多層回転成形物品の表面エネルギーの増加と塗装性を上げるための、請求項１または２に記載の第１樹脂組成物（ａ）の外側層としての第１層（Ａ）での使用。
【請求項８】
高温サイクル試験に耐える物品を製造するための、請求項１または２に記載の第１樹脂組成物（ａ）の第１層（Ａ）での使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は回転成形（rotomoulded）で作られた多層物品に関するものである。この多層物品の一つの層は粉末ブレンドで作られ、この粉末ブレンドの一つの粉末はポリエチレンと官能化ポリオレフィンとの組成物から成る。
【背景技術】
【０００２】
回転成形で使用されるポリマーの８０％以上はポリエチレンである。その理由は、ポリエチレンは加工中の熱劣化に対して優れた耐久性を示し、研摩（grinding）が容易であり、流動性および低温衝撃性に優れているためである。
この回転成形は簡単な形状のものから複雑な形状のものまでの中空プラスチック製品の製造に使用されている。回転成形では種々の材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート・ポリアミド、ポリ塩化ビニール（ＰＶＣ）を用いることができるが、直鎖低密度ポリエチレンが好ましく使用できるということは例えば下記文献に記載されている。
【非特許文献１】D. Annechini、E. Takacs、J. Vlachopoulos、「メタロセン・ポリエチレンの回転成形での新しい結果」、ANTEC、第1巻、2001
【０００３】
回転成形では一般にチーグラー－ナッタ触媒を用いて製造されたポリエチレンが用いられているが、メタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンの方が望ましい。その理由は分子分布の幅が狭く、衝撃特性に優れ、加工サイクル時間が短くなるためである。

【０００４】
しかし、従来のメタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンは収縮およびメクレ（warpage)が大きく（下記文献参照）、そのままでは白色で、用途によっては問題になる。
【非特許文献２】ＡＮＴＥＣ、第１巻、２００１
【０００５】
回転成形では例えば下記文献に記載のようなプラストエラストメリック（plastoelastomeric）な組成物も使用できるが、混合および加硫に複雑な加工段階を必要とする。
【特許文献１】米国特許第ＵＳ－５４５７１５９号明細書
【０００６】
下記文献には、単一モノマーから「ワンポット」重合法で製造した互いに異なる制御されたミクロ構造鎖を有する半-結晶性ポリオレフィンを含むポリマーアロイを回転成形で使用することが開示されている。
【特許文献２】米国特許第ＵＳ－６１２４４００号明細書
【０００７】
このポリマーアロイは有機金属触媒先駆物質と、カチオン形成共触媒と、クロスオーバー試薬とから成る複雑な触媒系を用いて重合する必要がある。
【０００８】
従って、二層以上の類似した材料または類似していない材料の層で成形品を作ることによって完成品の最終特性を改善することが望まれている。例えば、ポリエーテルエステルの衝撃緩衝性および耐衝撃性と、ポリエチレンの食品接触許容性および品質とを組合せることによって例えば優れた低温耐衝撃性と低コストとを組合せることが望まれている。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明の目的は、互いに異なる材料からなる層と層の間の接着性に優れた物品を回転成形で製造することにある。
本発明の他の目的は、優れた難燃性を有する物品を回転成形で作ることにある。
本発明のさらに他の目的は、互いに異なる材料からなる層と層の間に気泡が全くないか、ほとんどない物品を回転成形で作ることにある。
本発明のさらに他の目的は、塗装可能な物品を回転成形で作ることにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明は下記（Ａ）～（Ｃ）の層から成る多層回転成形物品を開示する：
（Ａ)下記の（ａ）と（ｂ）から成る粉末またはマイクロペレット（micropellets）のドライブレンドから成る第１層：
（ａ）５０～９９．９重量％のエチレンの単独重合体または共重合と０．１～５０重量％の少なくとも一種のアイオノマーとからなる粉末またはマイクロペレットの第１樹脂組成物：４０～１００重量％、
（ｂ）ポリオレフィン（ＰＯ）または非ポリオレフィン樹脂（ＮＰＯ）から成り、第１樹脂組成物と同じか、異なる、粉末またはマイクロペレットの第２樹脂：０～６０重量％、
（ここで、第２樹脂（ｂ）は第１樹脂組成物（ａ）とドライブレンドされる）
（Ｂ）熱可塑性樹脂から成り、第１層との接着が第１層の組成物によって与えられる、第１層と隣接した第２層、
（Ｃ）追加の層（任意層）
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
各層の厚さは壁全体の厚さの１０～９０％で変えることができる。
本発明の別の実施例では、第１層（Ａ）と第２層（Ｂ）の全ての成分をドライブレンドし、このブレンドを用いて単層の回転成形物品を作ることができる。すなわち、この場合の物品は下記（ａ）と（ｂ）とのドライブレンドから作られる：

（ａ）５０～９９．９重量％のエチレンの単独重合体または共重合と０．１～５０重量％の官能化ポリオレフィンまたはアイオノマーまたはこれらの組合せとからなる第１樹脂の粉末またはマイクロペレット：４０～１００重量％と、ポリオレフィンまたは非ポリオレフィン樹脂またはこれらの混合物から成る粉末またはマイクロペレット形状の第２樹脂：０～６０重量％とから成り、第２樹脂は、第１樹脂と同じまたは異なる第１組成物：１０～９０重量％
（ｂ）ブレンドの重量に対して９０～１０重量％の熱可塑性樹脂から成る第２層。

【００１２】

本発明では粉末の平均粒径は１００～１５００ミクロン、好ましくは約３００ミクロンであり、マイクロペレットの平均粒径は２００～１５００ミクロン、好ましくは約５００ミクロンである。

【００１３】

第１層（Ａ）の粉末またはマイクロペレット中の第２樹脂（ｂ）はエチレンの単独重合体または共重合であるのが好ましい。

第１層（Ａ）のブレンドは粉末またはペレット形状の構成要素の全てをドライブレンドして得られる。

【００１４】

官能化ポリオレフィンまたはアイオノマーの量は第１樹脂組成物（ａ）の重量に対して好ましくは２～２０重量％、さらに好ましくは４～１５重量％である。官能化ポリオレフィンは好ましくは官能化ポリエチレンまたはアイオノマーであり、さらに好ましくはアイオノマーであり、さらに好ましくはグラフトポリエチレンとアイオノマーとのブレンドである。

【００１５】

回転成形ではチーグラー－ナッタ触媒またはメタロセン触媒または最近（late）遷移金属触媒系を用いて製造したポリエチレンが一般に使われる。好ましくは直鎖低密度ポリエチレンが使われることは例えば非特許文献１（D. Annechini、E. Takacs、J. Vlachopoulos、「回転成形でのメタロセンポリエチレンの新しい結果」、ANTEC、第1巻、2001）に記載されている。

【００１６】

第１層（Ａ）のポリエチレン（ＰＥ）はチーグラー－ナッタ触媒またはメタロセン触媒系またはこれらの組合せを用いて製造するのが好ましい。

本発明で好ましいポリエチレンはシリカ／アルミノキサン担体上のメタロセンから成る触媒を用いて製造したエチレンのホモポリマーまたはコポリマーである。メタロセン成分はエチレン-ビステトラヒドロインデニルジルコニウム二塩化物またはビス（ｎ－ブチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウム二塩化物またはジメチルシリレン－ビス(２－メチル－４－フェニル－インデニル)ジルコニウム二塩化物であるのが好ましい。最も好ましいメタロセン成分はエチレン-ビステトラヒドロインデニルジルコニウム二塩化物である。

【００１７】

本明細書でコポリマーまたは共重合体という用語は一種のモノマーと一種または複数のコモノマーとの重合物を意味する。

本発明で使用するのが好ましいポリエチレン樹脂のメルトインデックスは一般に０．１～５０ｄｇ/分、好ましくは０．２～２０ｄｇ/分、最も好ましくは０．５～１０ｄｇ/分である。メルトフローインデックスＭＩ２は温度１９０℃、２．１６ｋｇの荷重下でＡＳＴＭ Ｄ１２８３規格のテスト方法で測定される。

【００１８】

本発明の使用可能なエチレンのホモポリマーおよびコポリマーは、密度が０．９１０～０．９７５ｇ／ｍｌであるのが好ましい。密度は少なくとも０．９１５ｇ／ｍｌであるのがさらに好ましく、少なくとも０．９２０ｇ／ｍｌであるのが最も好ましい。さらに好ましくは、密度は０．９７０ｇ／ｍｌまで、最も好ましくは、０．９５５ｇ／ｍｌまでである。密度は２３℃でＡＳＴＭ Ｄ１５０５規格のテスト方法で測定される。

【００１９】
本発明のポリエチレンはビモダル（bi-modal、２峰の）またはマルチモダル(multi-modal、多峰の)分子量分布を有することができる。すなわち、本発明のポリエチレンは異なる分子量分布を有する少なくとも２つのポリオレフィンの混合物でよく、混合は物理的または化学的に行うことができる（すなわち、２つ以上の反応を連続して行うことができる）。
【００２０】
本発明に適したポリエチレンの多分散度Ｄは２～２０の範囲、好ましくは２～１５、さらに好ましくは１０以下、最も好ましくは６以下であり、後者の範囲は一般に好ましいメタロセン触媒を用いて得られたポリエチレンの場合である。多分散性指数Ｄは数平均分子量Ｍｎに対する重量平均分子量Ｍｗの比Ｍｗ／Ｍｎとして定義される。
【００２１】
本発明の樹脂は他の添加剤、例えば抗酸化剤、酸スカベンジャ、帯電防止剤、充填剤、スリップ添加剤またはブロッキング防止剤、加工助剤を含むことができる。
【００２２】
官能化ポリオレフィンは極性および／または反応性を与える材料がグラフトされたポリオレフィンであり、従って、隣接層の種類に依存する。本発明では無水物をグラフトしたポリオレフィンが好ましく、ポリオレフィンはポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましく、ポリエチレンであるのがさらに好ましい。好ましい官能化ポリオレフィンとしてはエチレン／酢酸ビニルコポリマー（ＥＶＡ）、エチレン／アクリルエステルコポリマー、例えばメチルアクリレート（ＥＭＡ）またはブチルアクリレート（ＥＢＡ）、エチレン／アクリルエステル／無水マレイン酸（ＭＡＨ）またはグリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）ターポリマー、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、無水マレイン酸グラフトＥＶＡまたはＡＭＡ、ＥＶＯＨが挙げられる。典型的な官能化ポリオレフィンは例えば下記文献に開示されている。
【特許文献３】欧州特許第ＥＰ－Ａ－１１０４７８８号公報
【特許文献４】欧州特許第ＥＰ－Ａ－１１２２０６０号公報
【００２３】
変形例としてアイオノマーを用いることができ、しかも好ましい。グラフトポリエチレンは優れた接着特性を与え、アイオノマーは機械特性を改良する。本発明のさらに好ましい実施例の一つでは官能化ポリオレフィンはアイオノマーとグラフトポリエチレンとの混合物である。
第１層（Ａ）の第１組成物（ａ）は押出で製造できる。
第２樹脂（ｂ）は好ましくはα－オレフィン、さらに好ましくはチーグラー－ナッタまたはメタロセン触媒系のいずれかを用いて製造したポリエチレンの中から選択される。第２樹脂（ｂ）はメタロセンを用いて製造したポリエチレンであるのが好ましく、第１組成物（ａ）で用いたものと同じであるのが好ましい。
第２層（Ｂ）は所望の特性、例えばバリヤー特性、食品接触性、衝撃吸収性、耐衝撃性、広範囲の加工温度、優れた硬度、耐引掻性または塗装性を与えるように選択される。
【００２４】
第２層（Ｂ）はポリエーテルエステル、飽和ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、フッ化ポリビニリデン、エポキシプライマーまたは官能基を含むフルオロポリマーの中から選択することができる。
第２層（Ｂ）はポリアミドであるのが好ましい。
【００２５】
本発明で使用可能なポリアミドは下記の縮合物である：
（１）一種または複数のアミノ酸、例えばアミノカプロン酸、７－アミノヘプタン酸、１１－アミノウンデカン酸および１２－アミノドデカン酸または一種または複数のラクタム、例えばカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタム；
（２）一種または複数のジアミン、例えばヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジア

ミン、メターキシリレンジアミン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシル）メタンおよびトリメチルヘキサメチレンジアミンの塩または混合物と、二酸（ジアシッド）、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸。

【００２６】

コポリアミドを使用することも好ましい。コポリアミドの例としては少なくとも２つのα、ω－アミノカルボン酸または２つのラクタムまたは１種のラクタムと１種のα、ω－アミノカルボン酸との縮合で得られるコポリアミドが挙げられる。例としては少なくとも一種のα、ω－アミノカルボン酸（またはラクタム）と、少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種のジカルボン酸との縮合で得られるコポリアミドを挙げることができる。

【００２７】

ポリアミドとポリオレフィンとの混合物を第２層（Ｂ）として用いることもできる。ポリアミドは上記で説明したものであり、ポリオレフィンは官能化または非官能化ポリオレフィンか、少なくとも一種の官能化ポリオレフィンおよび／または少なくとも一種の非官能化ポリオレフィンの混合物にすることができる。

非官能化ポリオレフィンは一般にα－オレフィンまたはジオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－オクテンまたはブタジエンのホモポリマーまたはコポリマーである。

【００２８】

より一般的にはアミン末端を有する材料を第２層（Ｂ）で使用できる。これはジアミンポリアミド（ＰＡｄｉNH_2）の中から選択するのが好ましい。このポリアミドは、製造方法および／または用いる連鎖制限剤に応じた過剰な酸またはアミン末端基を有するか、選択した連鎖制限剤の構造に由来するアルキルまたはその他の末端基、例えばアリールまたは他の任意の官能基を有する。過剰な酸末端基は二酸連鎖制限剤に由来する。過剰なアミン末端基はジアミン連鎖制限剤に由来する。第１アミン連鎖制限剤を用いるとアルキル末端とアミン末端とを有するポリアミド鎖が得られる。

【００２９】

ジアミンポリアミド（ＰＡｄｉNH_2）という用語は下記の基準を満足するポリアミドを意味する：

（１）両端にアミン基（NH_2）を有する一定量の鎖を有する、

（２）両端にアミン基（NH_2）を有する鎖の量が二酸の鎖（存在する場合）の量よりも多い、

（３）アミン基の濃度が酸基の濃度より全体的に高い、

（４）ＰＡｄｉNH_2が連鎖制限剤としてジアミンを添加することで得られるか、ジアミンと二酸とをベースにしたポリアミドの場合にはジアミンコモノマーを二酸コモノマーよりも多く添加することによって得られる。

【００３０】

第２層（Ｂ）で使用可能なポリアミドは耐衝撃性が改質されたポリアミドにすることもできる。可撓性改質剤の例としては官能化ポリオレフィン、グラフトした脂肪族ポリエステル、必要に応じてグラフトしたポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを含むコポリマー、エチレンとアルキル（メタ）アクリレートおよび／または飽和カルボン酸ビニルエステルとのコポリマーが挙げられる。この改質剤はポリアミドグラフトまたはポリアミドオリゴマーを有する、従って、ポリオレフィンおよびポリアミドと親和性があるポリオレフィン鎖にすることもできる。柔軟改質剤はブロックコポリマーにすることもできる。

【００３１】

発泡ポリアミドも第２層（Ｂ）で使用できる。

第２層（Ｂ）をポリウレタンか、ポリアミドとエチレン／ビニルアルコールコポリマー（ＥＶＯＨ）を含む組成物、より一般的にはポリアミドとバリヤーとから成る組成物で作るのも有利である。

【００３２】
本発明のさらに好ましい実施例では、第２層（Ｂ）をポリアミドから製造する。ポリアミドはバリヤー特性を与えることが知られている。従って、ポリアミド層を追加することによって改良されたバリヤー特性が構造物に与えられる。最終用途に応じて、ポリアミド層は例えば透過抵抗を与えるための内側層として、または、例えば食品接触を可能にする内層を有する外側層として使用可能である。
【００３３】
さらに、ポリアミド（ＰＡ）層は１１５℃までの高い温度での温度安定性を与える。これに対して、ポリエチレンを用いて従来法で製造した回転成形物品の温度安定性は最大でも６０℃までである。
ＰＡ層はさらに、良好な環境応力亀裂抵抗（ＥＳＣＲ）を与える。
【００３４】
追加の層（存在する場合）は回転成形物品の所望特性に従って選択される。優れた耐酸化性および／または耐酸性が必要なときにはポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）ポリマー、その他のフルオロポリマーを用いるのが好ましい。
ポリプロピレンは優れた応力亀裂抵抗性を有し、ポリエチレンは優れた耐衝撃性を有するので、これらの特性が必要なときは内側のポリプロピレン層と外側のポリエチレン層（またはその逆）を有する二層の回転成形物品にするのが有利である。
各層の厚さは最終製品の寸法、所望特性およびコストで決まり、０．５ｍｍから数ｃｍまでで変えることができる。回転成形物品の寸法は０．５ｌから７０ｍ^{3}までで変化する。
【００３５】
多層物品は成形サイクル中にマニュアル（手作業）で材料を導入するか、ドロップボックスを使用して材料を導入して製造できる。
手作業で材料を添加する場合には、オーブンから金型を取り出し、ガス抜き管またはプラグを取り外して部品に開口を作り、ロートまたはワンドを用いて材料を追加する工程が含まれ、各層の追加層毎にこの操作を繰り返す。
一般に、ドロップボックスは一つの層用の単一材料を収容した容器で、サイクルの適切な時間にその材料が放出されるまでその材料を保持する断熱容器である。一般に、材料の放出信号は装置のアームを通る送気ホースを介して圧力パルスとして送られる。また、ドロップボックス内部の材料が溶けるのを防止するために低温の断熱状態を維持しなければならない。
【００３６】
いずれの方法でも下記のファクターは重要である：
（１）次の層を追加する時の温度：これはそれ以前に形成された壁の厚さと、２つの層の接着性を決定する上で重要である。
（２）次の層の材料を追加するまでの経過時間：金型を長時間休止状態にすると、壁に接着している材料がたるむことがある。
【００３７】
上記の問題は第１層の溶融指数を下げ、および／または、次の層の注入温度を下げ、および／または、次の層の注入前に金型を少し冷却する、ことによって減らすことができる。
【００３８】
多層回転成形物品の製造に要するサイクル時間は層の数と各層に注入される質量に依存する。各層の厚さが約３ｍｍの二重層物品では一般に、全サイクル時間は６０～８０分である。
本出願人は、驚くべきことに、複数の材料を続けて注入することによって多層物品を製造するためのサイクル時間が、複数の材料の任意の一つから同じ全厚さの単層物品を製造するためのサイクル時間よりも短い、ということを見出した。
【００３９】

本出願人はさらに、驚くべきことに、散水冷却をすることによって多層回転成形物品の製造サイクル時間をさらに短縮できるということ、単層ＰＥ回転成形物品の製造で散水冷却を用いたときに見られる変形や収縮がないということを見出した。

さらに驚くべきことに、第１層（Ａ）と第２層（Ｂ）との間の接着性が、第１層（Ａ）の成分（ａ）または（ｂ）と第２層（Ｂ）との間の接着性よりもはるかに良い、ということを見出した。

【００４０】

さらに驚くべきことに、成分（ｂ）の添加によって第１層（Ａ）中の官能化ポリオレフィンまたはアイオノマーの比率を下げても、第１層（Ａ）と第１層（Ｂ）との間の接着性は変わらないが、成分（ａ）中の官能化ポリオレフィンまたはアイオノマーの比率の減少によってこの比率の減少を得ると、接着度が大きく低下するということを見出した。

【００４１】

本発明はさらに、第１層（Ａ）がＰＥとＦＰＯとから成るポリエチレン組成物の外側層で、第２層（Ｂ）がポリアミドまたはＰＶＤＦまたは官能基を有するフルオロポリマーの内側層である二層の回転成形物品の下記（ａ）～（ｆ）の段階を含む製造方法を開示する：

（ａ）第１層（Ａ）用の上記ポリエチレン組成物を供給し、

（ｂ）ピーク内部空気温度（ＰＩＡＴ）を第１層（Ａ）の組成物の融点より１５～５０℃高い温度に上げて第１層（Ａ）を完全に溶かし、

（ｃ）第２層（Ｂ）用の組成物をドロップボックスを用いて添加し、

（ｄ）ＰＩＡＴを第２層（Ｂ）の組成物の融点より高い温度に上げて第２層（Ｂ）を完全に溶かし、

（ｅ）水噴射または空気によって樹脂を冷却して凝固させ、

（ｆ）回転成形物品を回収する。

【００４２】

本発明は自動車、トラックおよびオートバイ用の寸法が５ｌ～６００リットルの燃料タンクの製造、より一般的には複合構造物の製造で特に有用である。

本発明の回転成形物品は極めて高い難燃性、優れた加工性、大きく改良された層間接着性を有し、表面エネルギーが高いので容易に塗装できる。

本発明の別の実施例では、第１層（Ａ）のブレンドを単独で使用して、単層の回転成形物品を製造することができる。

本発明のさらに別の実施例では、第１層（Ａ）の第１樹脂組成物（ａ）を単独で使用して、単層の回転成形物品を製造することができる。好ましい組成物はアイオノマーを含む。

【００４３】

本発明のさらに別の実施例では、第１層（Ａ）の第１樹脂組成物（ａ）か、第１層（Ａ）の組成物をパイプの被覆用途で使用できる。パイプ被覆は一般に鋼管／エポキシ／接着剤／ポリオレフィンの順番を含む。本発明では接着剤／ポリオレフィンの単位を第１層（Ａ）の組成物か、第１層（Ａ）の第１組成物（ａ）に代えることによって層数を減らすことができる、という利点がある。

【００４４】

本発明のさらに別の実施例では多層回転成形物品をリサイクルできる。すなわち、多層回転成形物品のリサイクル品を粉砕し、それを第１層（Ａ）の樹脂（ｂ）の一部として使用するか、第１層（Ａ）の第１組成物（ａ）の一部と一緒に押出して改質層（ａ）にすることができる。

リサイクル材料を含むコンパウンドの加工性は極めて良く、さらに、低温での衝撃特性が驚くほど良く、全体的に延性（ductile）挙動を示す。引張特性にも優れている。従って、リサイクル材料を含む回転成形物品は燃料タンクの製造に適している。

【００４５】

本発明の回転成形物品はさらに、高温サイクル（Ａｕｄｉサイクル）に耐える。これら

は高温燃料用の必要条件を満足する。この必要条件は下記刊行物に詳細に説明されている。これらは例えばアルコール、ディーゼル、バイオディーゼルまたはガソリンのような全てのタイプの高温燃料と一緒に使用できる。

【非特許文献３】Ticona（Munchen, Nov. 2005, Tank tech Conference、Furtenfeldbruck）

【実施例】

【００４６】

以下の方法で複数の物品を回転成形で製造した。

全てのテスト成形はロトスピード（ROTOSPEED）回転成形機械で行った。このロトスピード（ROTOSPEED）回転成形機械はオフセットアームと、バーナー容量が５２３ｋＷ／時のＬＰＧバーナーアームと、冷却空気ファンと、１．５ｍの最大プレート直径とを有する回転木馬（carrousels）型の機械である。

【００４７】

テスト成形品を作るのにアルミニウムのボックス金型を用いた。この金型は離型を容易にするためのドラフト角度を備え、二重層物品はドロップボックスを用いて製造した。ドロップボックスには第１層に必要な材料を充填して金型の蓋に取付けた。材料は必要な温度に達するまでドロップボックス中に維持し、空気シリンダーを駆動して材料を流し込んだ。この操作は下記の条件下で各層毎に繰り返した：

【００４８】

（１）オーブン温度：３００℃

（２）回転比：４：１

（３）冷却媒体：水

（４）予熱アームおよび金型を使用

（５）ロトログ（rotolog）ユニット５番／ロトログソフトウェアバージョン２．７。

【００４９】

第１層（Ａ）は本発明の種々のブレンドで作った。ベース樹脂はメタロセン触媒を用いて製造したポリエチレン（ｍＰＥ）である。メタロセン触媒成分はイソプロピリデンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウム二塩化物である。比較例としては回転成形用途で一般的に用いられる複数の樹脂または樹脂組成を用いた。

官能化ポリオレフィンは官能化ＰＥまたはアイオノマーである。

第２層（Ｂ）はポリアミド樹脂で作った。

全ての樹脂または樹脂組成は［表１］に示してある。

【００５０】

【表１】

樹脂	mPE 樹脂	組成	形状
R1	M4043UV®*	85 wt%mPE+15 wt% Orevac®18380#	粉末
R2	M3583UV®*	85 Wt%Mpe+15 Wt% Orevac® 18380#	粉末
R3	M4043UV®*	95 wt%mPE+5 wt% Orevac® C306#	粉末
R4	M4043UV®*	95 wt%mPE+5 wt% Priex® 12031[a]	粉末
R5	M4043UV®*	95 wt%mPE+5 wt% Priex® 30101[a]	粉末
R6	M4043UV®*	95 wt%mPE+2.5 wt% Priex® 12031[a]+2.5 wt% Priex® 30101[a]	粉末
R7	M4043UV®*	97 wt%mPE+3 wt% Priex® 12031[a]	マイクロペレット
R8	M4043UV®*	50 wt% R7+ 50 wt% R10	マイクロペレットと粉末とのブレンド
R9	M4043UV®*	50 wt% R6+ 50 wt% R10	粉末
R10	M4043UV®*	-	粉末
R11	PA11 Rilsan®#	-	
R12	XL4008®[$]	-	

* トータル ペトロケミカルズ社製
# アルケマ社製
$ マトリクスポリマー社製の架橋PE樹脂
a ソルヴェイ社製

【００５１】
ｍＰＥ樹脂はメルトフローインデックスが４ｄｇ／分、融点Ｔｍが１２０℃、ビカー温度Ｔｖが８３℃の超低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）である。

【００５２】
難燃性
樹脂Ｒ６、Ｒ１０、Ｒ１１、Ｒ１２をそれぞれ用いて単層の物品を製造し、難燃性を評価した。回転成形物品は以下のようにして製造した：
Ａ１は樹脂Ｒ６で作り、壁の厚さは４ｍｍにした。
Ａ２は樹脂Ｒ１０で作り、壁の厚さは７ｍｍにした。
Ａ３は樹脂Ｒ１０で作り、壁の厚さは１１ｍｍにした。
Ａ４は樹脂Ｒ１１で作り、壁の厚さは６ｍｍにした。
Ａ５は樹脂Ｒ１２で作り、壁の厚さは６ｍｍにした。

【００５３】
難燃性はＩＳＯ５６６０－１規格のテスト方法に従って測定した。これは火災技術Cone Calcソフトウェアを用いたコーン熱量計法である。テスト条件は以下の通り：
表面積１００ｃｍ^2、
熱流束６０ｋＷ／ｍ^2、
水平。

【００５４】
測定量は以下の通り：
点火時間（秒）、
放出熱（ｋＷ／ｍ^2）
質量損失率（ｇ／秒）

【００５５】
点火時間の結果は［図１］に示してある。アイオノマーＰｒｉｅｘ１２０３１および３０１０１を樹脂Ｒ１０に添加することによって、樹脂Ｒ１０で製造した壁の厚さよりも薄い壁の厚さの部分（４ｍｍ対７ｍｍおよび１１ｍｍ）でも点火時間が著しく改良したことがわかる。
この回転成形で作った燃料タンクは一般にボートの用途で用いられ、ＩＳＯ １００８８規格を満たさなければならない。従来法の樹脂Ｒ１０のテストを通るのに必要な壁の厚さは１１ｍｍであるが、架橋樹脂Ｒ１２での必要な壁の厚さは８～９ｍｍである。驚くべきことに、樹脂Ｒ１０とアイオノマーのブレンドで作った本発明ブレンドＲ６は架橋樹脂Ｒ１２の防火性能に極めて近いということが分った。
【００５６】
加工性
外側層が本発明の樹脂Ｒ９で、内側層がＲ１１である二層の物品を作り、加工性を評価した。比較例として、外側層が樹脂Ｒ４で、内側層がＲ１１でるあ別の二層の物品も製造した。
樹脂Ｒ９／Ｒ１１および樹脂Ｒ４／Ｒ１１でそれぞれ製造した物品の結果は［図２］および［図３］に示してある。
本発明の樹脂は２層の間に整然とした界面があるが、従来法で作った物品は２層の間、特に鋭角部に、気泡が捕捉されることが分る。
【００５７】
層間剥離
内側層がＲ１１で、外側層がＲ１～Ｒ９の一つである回転成形物品を製造した。
層間剥離モードでの直線力（linear force）をダイナモメーター４００／Ｍ、Ｃａｐｔｏｒ １００Ｎテスト装置でテストした。テスト速度は５０ｍｍ／分、温度は２３℃±２℃で長さ当たりの直線力（Ｎ／ｃｍ）を測定した。結果は［図４］に示してある。二層構造Ｒ８／Ｒ１１ではＰＥとＰＡ層との間の接着性が非常に強く、２層の界面ではなく、ＰＥ層内で層間剥離が生じることが分る。
【００５８】
驚くべきことに、本発明のＲ８とＲ９のブレンドの接着度は、出発材料の樹脂Ｒ６およびＲ７に接着性が全くない普通のポリエチレン樹脂Ｒ１０を添加したものよりも高かった。予想では樹脂Ｒ１０の添加によってＲ６またはＲ７の樹脂の接着度が逆に低下すると考えられるものである。
【００５９】
二層回転成形燃料タンクで追加の接着試験を行った。外側層は厚さが４ｍｍで、樹脂Ｒ５単独で用いるか、メタロセン触媒を用いて製造したポリエチレンＲ１０とのドライブレンド（組成５０／５０）を用いて作った。内側層は厚さが２ｍｍで、ポリアミドＰＡ１１で作った。回転成形部品を水冷し、回転成形部品からサンプルを切り出し、４０℃の温度で燃料Ｃおよび燃料Ｃ１０に浸漬した。燃料と接触させてから１、２、３および６ヶ月後に剥離試験を行った。結果は［表２］に示してある。
【００６０】

【表２】

樹脂	燃料Cとの接触				
	0 日	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
R5	19	19	21	18	19
R5+R10	19	19	17	18	17
	燃料C10との接触				
R5+R10	19			18	

【００６１】
上記の結果から、燃料と長時間接触しても接着度は損なわれないことが分る。観察された結果の変動はテスト方法の精度限度内であった。ポリアミド外側層とポリエチレンベースの内側層との構造物でも同じ結果が見られた。従って、これらの回転成形部品は燃料タンクの用途に適した接着性を保持している。

【００６２】
表面エネルギー

回転成形部品を塗装するのが望ましいこともある。塗装性（paintability）は表面エネルギーレベルの関数であり、表面エネルギーレベル値は非極性接着系を維持するためには少なくとも３９ｍＪ／m^2でなければならない。

表面エネルギーは液体蒸気の存在下で固体表面に付着した液滴の間に存在する平衡をベースにした方法で評価した。表面エネルギーは下記のように表すことができる：

$\gamma sv = \gamma sL + \gamma L \cdot \cos\theta$

（ここで、γｓｖは液体蒸気存在下での固体の表面エネルギー、γｓＬは固体と液体との間の界面エネルギー、γＬは液体表面張力、θは液体の固体に対する接触角である）。

この方法は下記文献に詳細に記載されている。

【非特許文献４】Dalet（ピエール ダレの理論：「高分子構造、表面自由エネルギーおよび接着性の相関関係への寄与」１９９９年、ボルドー第１大学で発表、J-J. Villenave教授との共著）

【００６３】
表面エネルギーの結果は［図５］に示してある。樹脂Ｒ６およびＲ７は塗装性閾値よりはるかに高い表面エネルギーを有することがわかる。

【００６４】
衝撃特性

二層回転成形燃料タンクを製造した。外側層は厚さが４ｍｍで、樹脂Ｒ５で作った。内側層は厚さが２ｍｍで、ポリアミドＰＡ１１で作った。衝撃特性はＩＳＯ ６６０２規格のテスト方法に従って測定した。エネルギー曲線は［図６（ａ）］に示してある。この図は荷重（ニュートン）の関数としての変位（ｍｍ）を表している。比較例として［図６（ｂ）］に示したＰａｘｘｏｎからの架橋ポリエチレンとほぼ同じ完全に延性（ductile）の挙動を示している。

【００６５】
透過性

燃料Ｃおよび燃料Ｃ１０の透過試験をＥＣＥ３４規格のテスト方法を用いて４０℃の温度で行った。米国では燃料タンクの透過度はＣＡＲＢおよびＥＰＡで義務づけられている１．５ｇ／m^2／日以下の透過度を、燃料Ｃでは４０℃で、燃料Ｃ１０では２８℃の温度で満たさなければならない。本発明に従って作った燃料タンクではこの目標を燃料Ｃでは１０～１１ｍｍの壁の厚さで、燃料Ｃ１０では８ｍｍの壁の厚さでそれぞれ達成した。壁の厚さが異なる１０リットルのボトルを樹脂Ｒ１０のみまたはＲ１０とＲ５との５０／５０ブレンドから製造した。これらのボトルに燃料Ｃと燃料Ｃ１０をそれぞれ充填した時の

透過度の結果（ｇ／ｍ^2／日）は［表３］に示してある。

【００６６】

【表３】

厚さ mm	R10		R5+R10	
	燃料 C	燃料 C10	燃料 C	燃料 C10
6	6.47	7.22	7.37	5.09
8	5.07	4.79	4.33	2.59
10	3.06	2.38	2.19	1.3
12	1.545	2.77	0.76	0.36

【００６７】

従って、本発明に従って製造した燃料タンクはｍＰＥよりもはるかに良い燃料バリヤー特性と、極めて良いアルコールバリヤー特性を有する。

【００６８】

本発明のブレンドはさらに、第１層（Ａ）の大部分を低コストの樹脂で作ることができるので、第１層（Ａ）のコストを下げることができるという利点を有する。

さらに、ポリエチレン組成物を別の樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、プラストマー、フッ化ポリビニリデン（ＰＶＤＦ）の中から選択される樹脂とドライブレンドし、耐衝撃性、難燃性、剛性または塗装性のいずれかを改良するように各成分の量を変えることによって本発明のブレンドをニーズに応じたブレンドにできるという融通性がある。

【００６９】

高温Ａｕｄｉサイクル試験を二層回転成形部品に対して行った。この二層回転成形部品の外側層は壁の厚さが４ｍｍで、樹脂Ｒ５で作り、内側層は壁の厚さが２ｍｍで、ＰＡ１１で作った。この二層回転成形部品は高温アルコール、ガソリン、ディーゼルおよびバイオディーゼルのテストをパスした。

【００７０】

リサイクルされた多層回転成形物品の耐衝撃性、引張特性および透過性もテストした。樹脂Ｒ５およびＰＡ１１から製造した回転成形した二層燃料タンクを粉砕し、９５重量％のメタロセン触媒を用いて製造したポリエチレンＲ１０と５重量％のＰｒｉｅｘ１２３０１とから成る組成物の全重量に対して４０重量％の比率で加えて再押出した。得られたコンパウンドを粉砕し、単層回転成形部品を製造するのに用いた。

【００７１】

加工性は秀である。

衝撃特性をＩＳＯ ６６０２－３規格のテスト方法を用いて測定し、６ｍｍ厚さの成形品を２３℃および－２０℃の温度でテストした。結果は以下の通り：

温度２３℃

ピークエネルギー＝２５Ｊ

全エネルギー＝４８．４Ｊ

延性指数＝４８％

温度－２０℃

ピークエネルギー＝３２．４Ｊ

全エネルギー＝５６．９Ｊ

延性指数＝４３％

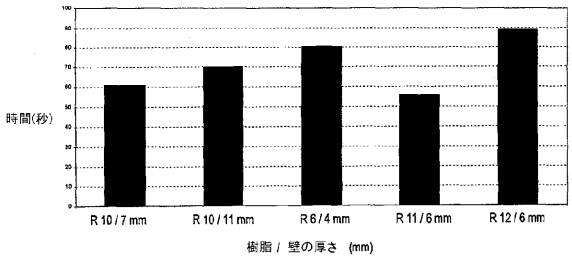
４０％以上の延性指数は延性挙動を表している。従って、サンプルは低温でも延性挙動を示す。

【００７２】
同じサンプルにＡＳＴＭ Ｄ６９３規格のテスト方法に従って引張試験を行った。結果は以下の通り：
ヤング率＝５９１ＭＰａ
降伏応力＝１８．１５ＭＰａ
降伏点伸び＝１１．４％
破断点伸び＝３６２％。
従って、リサイクル材料を用いて優れた品質の回転成形部品、例えば燃料タンクまたはタンクを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

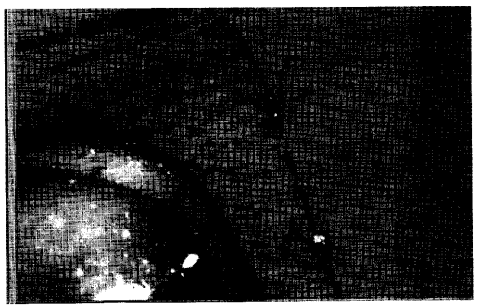
【００７３】
【図１】特定の壁の厚さおよび樹脂組成の回転成形物品の点火時間（秒）を示すグラフ。
【図２】内側層がポリアミド樹脂Ｒ１１で、外側層が本発明の粉末ブレンドの樹脂Ｒ９である二層の回転成形物品を示す写真。両層の界面は完璧である。
【図３】内側層がポリアミド樹脂Ｒ１１で、外側層がメタロセン触媒を用いて製造したポリエチレンと官能基を有するポリオレフィンとの従来のブレンドである樹脂Ｒ４である二層の回転成形物品を示す写真。２つの層の間、特に鋭角で、気泡が捕捉されている。
【図４】内側層がポリアミド樹脂Ｒ１１で、外側層が図示したブレンドである二層の回転成形物品の接着度（Ｎ／ｃｍ）を示すグラフ。
【図５】図示した複数の樹脂または樹脂組成の表面エネルギー（ｍＪ／m^2）を示すグラフ。
【図６（ａ）】横軸が変位（ｍｍ）で、縦軸が荷重（ニュートン）である本発明の二層回転成形物品のエネルギー曲線を示すグラフ。
【図６（ｂ）】横軸が変位（ｍｍ）で、縦軸が荷重（ニュートン）である架橋ポリエチレンから作った回転成形物品のエネルギー曲線を示すグラフ。

【図１】



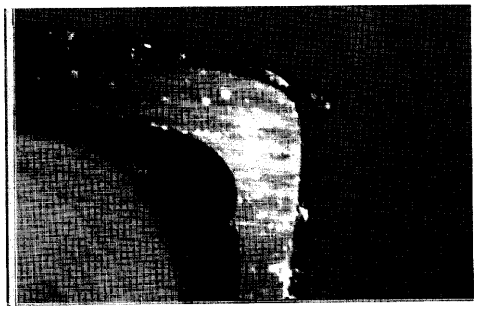
【図２】

FIGURE 2

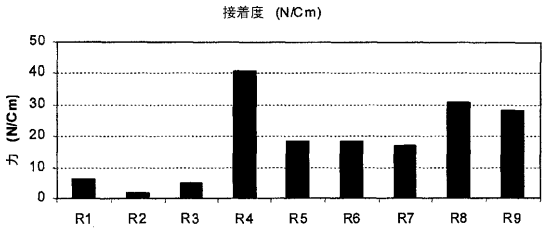


【図３】

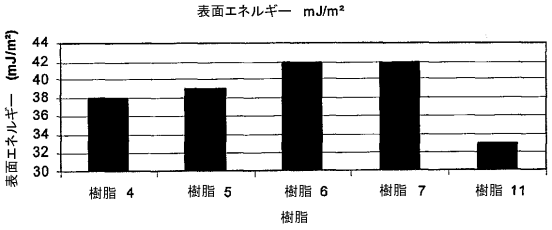
FIGURE 3



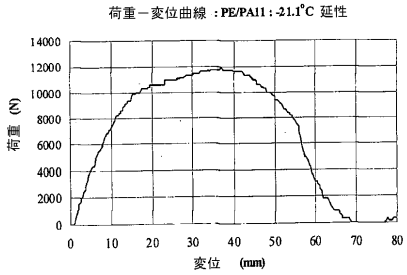
【図４】



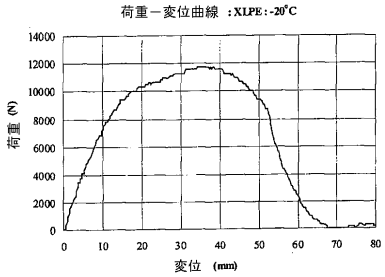
【図５】


表面エネルギー mJ/m²
表面エネルギー (mJ/m²)
44
42
40
38
36
34
32
30
樹脂 4
樹脂 5
樹脂 6
樹脂 7
樹脂 11
樹脂

【図６（ａ）】


荷重－変位曲線 : PE/PA11 : -21.1°C 延性
荷重 (N)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
変位 (mm)

【図６（ｂ）】


荷重－変位曲線 : XLPE : -20°C
荷重 (N)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
変位 (mm)

フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第２００４／０４５８４９（WO，Ａ１）
特開平０５－１２３６１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ　４１／００－４１／５２
Ｂ３２Ｂ　１／００－４３／００