

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6436900号
(P6436900)

(45) 発行日 平成30年12月12日(2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 9/12 (2006.01)	CO8J 9/12 C E R
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
CO8K 7/28 (2006.01)	CO8K 7/28
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8K 7/14
CO8K 3/40 (2006.01)	CO8K 3/40

請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-500470 (P2015-500470)
(86) (22) 出願日	平成25年3月7日(2013.3.7)
(65) 公表番号	特表2015-510027 (P2015-510027A)
(43) 公表日	平成27年4月2日(2015.4.2)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/029636
(87) 国際公開番号	W02013/138158
(87) 国際公開日	平成25年9月19日(2013.9.19)
審査請求日	平成28年2月29日(2016.2.29)
(31) 優先権主張番号	61/611,764
(32) 優先日	平成24年3月16日(2012.3.16)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/671,188
(32) 優先日	平成24年7月13日(2012.7.13)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	505005049 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, ミネソタ州 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
(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100157185 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】軽量物品、複合材料組成物、及びそれを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂と中空ガラスミクロスフィアとの混合物を含む第1の予配合材料を、微孔質発泡体射出成形機に供給することと、

超臨界流体を前記混合物に射出し、加圧下で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドしてブレンド物を形成することと、

前記ブレンド物を成形用具に射出して、成形部品を形成することであって、前記成形部品が中空ガラスミクロスフィアと0.1~100マイクロメートルの孔径を有する微孔質発泡熱可塑性樹脂とを含む、成形部品を形成することと、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、軽量物品、具体的には、造形熱可塑性物品、及びそれを製造する方法に関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

第1の態様では、本記載は、中空ガラスミクロスフィアと微孔質熱可塑性樹脂とを含む複合材料を提供する。

【0003】

20

第2の態様では、本記載は、中空ガラスミクロスフィアと微孔質熱可塑性樹脂とを含む成形物品を提供する。

【0004】

更なる態様では、本記載は、熱可塑性物質と中空ガラスミクロスフィアとの混合物を含む第1の予配合材料を、微孔質発泡体射出成形機に供給することを含む方法を提供する。前記方法は、更に、超臨界流体を前記混合物に射出し、高圧下で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドしてブレンドを形成することを含む。前記方法は、前記ブレンドを成形用具に射出することを更に含む。

【0005】

前記方法の特定の実施形態では、前記混合物は、タルク、ウォラストナイト、ガラス纖維、炭酸カルシウム、カーボンブラック、成形着色顔料 (molded in color pigments)、炭素纖維、カーボンナノチューブ、セラミックミクロスフィア、中空セラミックミクロスフィア、ガラスピーズ、セラミック纖維、及びナノ粒子からなる群から選択される粒子状充填剤を更に含んでよい。 10

【0006】

選択される粒子状充填剤は、ニート (neat) 形態であってもよく、又は粒子は、化学的に又は物理的に表面処理されてもよい。

【0007】

更なる特定の実施形態では、前記方法は、CO₂ 及びN₂ からなる群から選択される超臨界流体を前記射出成形機内の前記混合物に供給し、前記微孔質発泡体射出成形機内で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドして均一なブレンドを形成することを更に含んでよい。 20

【0008】

別の態様では、本記載は、熱可塑性物質と中空ガラスミクロスフィアとの予配合混合物マスターbatchを含む第1の材料を、微孔質発泡体射出成形機に供給することを含む方法を提供する。前記方法は、更に、超臨界流体を前記混合物に射出し、高圧下で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドしてブレンドを形成し、前記ブレンドを成形用具に射出することを含む。

【0009】

前記方法の特定の実施形態では、前記混合物は、タルク、ウォラストナイト、ガラス纖維、炭酸カルシウム、カーボンブラック、成形着色顔料 (molded in color pigments)、炭素纖維、カーボンナノチューブ、セラミックミクロスフィア、中空セラミックミクロスフィア、ガラスピーズ、セラミック纖維、及びナノ粒子からなる群から選択される粒子状充填剤を更に含んでよい。 30

【0010】

更なる具体的な実施形態では、前記方法は、更に、CO₂ 及びN₂ からなる群から選択される超臨界流体を前記射出成形機内の前記混合物に供給し、前記微孔質発泡体射出成形機内で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドして均一なブレンドを形成することを更に含んでよい。

【0011】

別の態様では、本記載は、熱可塑性物質と、中空ミクロスフィアと、鉛油と、超臨界状態のCO₂ 又はN₂ を含む第2の材料とを含む乾燥ブレンドを、微孔質発泡体射出成形機に供給することを含む方法を提供する。この方法は、更に、前記微孔質発泡体射出成形機内で前記乾燥ブレンドと前記第2の材料とをブレンドして溶融ブレンドを形成し、前記ブレンドを成形用具に射出することを含む。 40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1a】MuCellプロセスを用いて発泡させたポリプロピレン材料のSEMである。

【図1b】MuCellプロセスを用いて発泡させたim30k中空ガラスミクロスフィ

50

アを含有するポリプロピレン材料のＳＥＭである。

【0013】

図は、縮尺どおりに描かれていない場合もある。同様の参照番号が、同様の部分を示すために複数の図を通じて使用されている場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0014】

プラスチックの分野では、造形物品の密度を低下させて重量を減少させることが継続的に必要とされている。しかし、このような低下は、外観、寸法及び機械的特性の優れたバランスを提供しなければならず、このようなプラスチックは、比較的安価でかつ効率的に製造されなければならない。近年の原材料価格の高騰及び自動車の温室効果ガス排出の形態の輸送規制により、ポリマー、特に石油系ポリマーの量を減少させ、魅力のある軽量材料を作製する研究が強化されている。

10

【0015】

ポリマーの押出成形又は射出成形中の超臨界状態のガスの使用を制御すると、ポリマー樹脂の量がより少量である、発泡させたために軽量である部品が得られることが立証されている。微孔質発泡プロセスは、著しい重量減少（例えば、12%を超える重量減少）を達成すべきとき、規格に適合しかつ外観的に満足のいく部品を製造するために、特有のプロセス最適化課題（何回かの成形型反復）を提示する。

【0016】

出願人らは、驚くべきことに、優れた機械的及び寸法的特性とともに重量減少を達成するために、中空ガラスミクロスフィアと組み合わせて微孔質発泡プロセスを用いることができることを見出し、本記載に提供する。実施例から分かる通り、中空ガラスミクロスフィアが充填された熱可塑性樹脂に適用したとき、全ての発泡技術から望ましい結果が得られる訳ではない。驚くべきことに、出願人らは、中空ガラスミクロスフィアと微孔質発泡プロセスとの特定の組み合わせが、機械的及び寸法的特性を保持しながら重量減少を改善することを見出した。出願人らは、更に、中空ガラスミクロスフィアを含む微孔質熱可塑性樹脂及びそれから作製される成形物品が、機械的及び寸法的特性を保持しながら重量減少を改善できることを見出した。

20

【0017】

本明細書で使用するとき、特に状況が示さない限り、以下の用語は、指定の意味を有し得る。

30

【0018】

用語「微孔質」は、典型的に、0.1~100マイクロメートルの孔径を指す。

【0019】

用語「中空ミクロスフィア」は、1ミリメートル未満の最大寸法を有する中空円形粒子を指す。

【0020】

用語「超臨界流体」は、明確な液相及び気相が存在しない臨界点を超える温度及び圧力における任意の物質を指す。超臨界流体は、固体を貫通することができる気体特性と物質を溶解させることができる液体特性とを有し得る。有用な流体は、例えば、CO₂、N₂、水、及びアルゴンを含んでよい。

40

【0021】

用語「ポリマー」は、少なくとも10個の連続するモノマー単位を有する巨大分子（又はこのような巨大分子で構成される物質）を指す。

【0022】

用語「熱可塑性物質」は、溶融加工可能なポリマーを指す。

【0023】

用語「熱可塑性ポリオレフィン（TPO）」は、幾つかのTPO处方からゴム及び/又は充填剤を除外することができる三相ポリマー/ゴム/充填剤ブレンドを指す。

【0024】

50

用語「射出能力」は、射出成形スクリューのスクリューセット位置（フルバレルの位置）とゼロスクリュー位置との間の距離を指す。射出能力は、各部品について射出に利用可能なポリマーの尺度である。

【0025】

本記載は、1つの態様では、超臨界気体発泡及び造形プロセスに中空ガラスミクロスフィアを組み込むことによって、前述の問題を解決することができる方法及び材料に関する。

【0026】

別の態様では、本記載は、軽量かつ外観及び寸法的に安定な物品を製造するための方法及び組成物に関する。前記方法は、他の粒子状充填剤（例えば、タルク、ガラス纖維、CaCO₃等）を含む又は含まない熱可塑性物質（例えば、熱可塑性ポリオレフィン）と中空ガラスミクロスフィアとの混合物を含む第1の材料と、本質的に超臨界状態にあるCO₂又はN₂である第2の材料とを別々の材料として提供することと；前記材料をブレンドして溶融ブレンドを形成するために前記材料が高温である間に、前記第1及び第2の材料に剪断力及び高圧を印加することと；第3の材料を射出し、前記溶融ブレンドを加圧することと；前記中空ガラスミクロスフィアの存在下で、前記超臨界流体がその気体形態に膨張する点にて前記溶融ブレンドを放出することと、を含んでよい。

10

【0027】

幾つかの実施形態では、上述の方法及び組成物を用いて形成される物品は、0.1～200マイクロメートル、好ましくは0.1～100マイクロメートル、より好ましくは0.1～30マイクロメートルの範囲の、超臨界流体を膨張させることによって生じる孔径を示す。

20

【0028】

超臨界流体を含有する溶融ブレンドの造形は、造形物品を製造するための多数の技術のうちのいずれか1つ又は組み合わせを用いて実施することができる。一般的に、前記方法は、超臨界流体を計量し、輸送し、ポリマーに混合することができるよう改造成された成形機において実行される。

【0029】

成形部品に微孔質構造を付与するために、微孔質発泡方法は、ポリマー及び超臨界流体の単相溶液が射出ゲートを通過し、成形型の型穴に入ったときに生じる均質な気泡核形成に依存する。超臨界流体の溶融ポリマーへの添加により溶液が加圧され、前記溶液が成形型に入ったときの圧力低下により超臨界流体が気泡核を形成する。次いで、材料が成形型を満たし、超臨界流体の膨張能が使い果たされるか又は流頭が凍結するまで気泡は成長する。

30

【0030】

本記載に係る熱可塑性材料は、処方の一成分として少なくとも中空ガラスミクロスフィアを含有する。より具体的には、熱可塑性材料は、ポリオレフィン、ポリアミド系エンジニアリングサーモプラスチック、又は高温エンジニアリングポリマー（例えば、PBT）、ポリケトン（例えば、PEEK及びPEK等であるがこれらに限定されない）、ポリスルホン（例えば、PSS、PEI、PAI等であるがこれらに限定されない）、フルオロポリマー（例えば、PVDF等であるがこれらに限定されない）から選択してよい。本記載に係る熱可塑性材料は、望ましい場合、熱可塑性樹脂の組み合わせを含んでよい。

40

【0031】

第1の材料で用いられる熱可塑性樹脂は、中空ガラスミクロスフィア以外の粒子状充填剤を含有してよい。例えば、熱可塑性ポリオレフィンとは、樹脂製造業者及び加工業者によって一般的に用いられている三相熱可塑性ポリマー-ゴム-充填剤ブレンドを指してよい。熱可塑性ポリマー相は、PP（ポリプロピレン）、コポリマーPP、又は場合によってはPE（ポリエチレン）を原料としてよい。コストが低く、加工が容易であり、かつ樹脂化学物質及び/又は添加剤によって適合させることができる広範な特性から、典型的に、熱可塑性ポリマーがマトリクス相として選択される。

50

【0032】

これら処方における一般的なゴムとしては、ブタジエン、EPR（エチレンプロピレンゴム）、EPDM（EP-ジエンゴム）、EO（エチレン-オクテン）、EB（エチレン-ブタジエン）、SEBS（スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン）が挙げられる。三成分処方におけるゴムは、幾つかの実施形態では、特に低温下で、典型的には低い熱可塑性（例えば、ポリプロピレン）相の衝撃特性を改善することができる。

【0033】

このような処方における充填剤としては、タルク、ガラス纖維、炭素纖維、ウォラストナイト、カーボンブラック、成形着色顔料（molded in color pigments）、炭素纖維、カーボンナノチューブ、セラミックミクロスフィア、中空セラミックミクロスフィア、ガラスピーブ、セラミック纖維、及びナノ粒子、及びMOSウイスカーフィラメント（オキシ硫酸マグネシウム、Milliken製）が挙げられるが、これらに限定されない。また、本明細書で想到されるのは、清澄剤又は成核剤、潤滑剤、スリップ剤、安定剤、酸中和剤、静電気防止剤、紫外線安定剤、熱安定剤、及びこれらの任意の組み合わせ等の種類の好適な添加剤を本明細書に記載する組成物及び物品に含ませることである。

10

【0034】

望ましくは、本明細書の方法で使用するとき、第1の材料は、予配合ポリマースターバッヂであり、これは、中空ガラスミクロスフィア及び熱可塑性樹脂のみを含有する「濃縮物」と呼ばれ、一方、他の粒子状充填剤（例えば、タルク、ガラス纖維、炭酸カルシウム、炭素纖維、ウォラストナイト、及びMOSウイスカーフィラメント（オキシ硫酸マグネシウム）は、使用される場合、好ましくは前記第1の材料と同じ熱可塑性物質である第2の材料に組み込まれる。しかし、本記載では、また、中空ガラスミクロスフィア以外の充填剤を実質的に含まない材料に関する方法、組成物及び物品も想到される。

20

【0035】

本明細書に開示する方法中に、更なる材料を添加してもよい。これら材料は、本質的に超臨界状態にあるCO₂又はN₂を含んでよい。超臨界流体が溶融ポリマーに完全に溶解し、均一に分散している単相溶液は、幾つかの実施形態では、慎重に制御されたプロセス条件下にて射出バレル内部で生じる。

【0036】

超臨界流体は、一定の時間をかけてポリマーに質量流量で量り入れ得る。供給期間中、温度、圧力、及び剪断の適切な条件が、バレル内で確立される。逆圧、スクリュー速度、及びバレル温度制御に加えて、混合スクリュー及び超臨界流体射出器の形状は、全て、単相溶液を生じさせるプロセス条件の確立において役割を果たす。

30

【0037】

このような微孔質熱可塑性樹脂を製造する装置は、例えば、実施例の章に更に記載するようなMucell（登録商標）対応のEngel射出成形機であってよい。

【0038】

本明細書に記載する微孔質成形方法は、起泡剤として窒素又は二酸化炭素のいずれかを用いる。それぞれ、適用目的に応じて利点を有する。2つの起泡剤の有効性の差は、ポリマー溶融物におけるそれらの挙動に起因する。

40

【0039】

31.1 及び72.2バール（7.2 MPa）で超臨界流体になる二酸化炭素は、-147 及び34バール（3.4 MPa）で超臨界流体になる窒素よりもポリマーにおける可溶性が4~5倍高い。例えば、無充填ポリマーにおける飽和点は、温度及び圧力条件に依存して約1.5~2重量%窒素であるが、二酸化炭素の飽和点は、8重量%に近い。

【0040】

理論に縛られるものではないが、二酸化炭素の可塑化性は、この高压射出成形方法において中空ミクロスフィアの一体性を保つのに役立つはずである。

【0041】

理解されるように、本記載における「第1の」、「第2の」、及び「第3の」という材

50

料の限定は、便宜上のものである。指定しない限り、これら用語の使用は、他の材料を除くと解釈すべきではなく、また、加工工程の任意の具体的な順序を暗示又は示唆すると解釈すべきではない。

【0042】

本明細書で論じる第1の、第2の、及び第3の材料に加えて、1以上の充填剤、強化剤、光安定剤、着色剤、難燃剤、熱安定剤、成核剤等の他の成分を使用してもよい。第1及び第2の材料の2つは、例えば、1以上の好適な容器でキットとして一緒に供給されてもよいことが想到される。したがって、このようなキットに加えてその個々の成分材料は、本記載の範囲内である。

【0043】

本記載に係る物品は、軽量ポリマー材料が必要な多数の用途で利用してよい。例えば、このような物品は、運搬用車両（例えば、バンパー、グリル、サイドクラッディング、ロッカーパネル、フェンダー、テールゲート、ワイヤ及びケーブル用途において、計器パネル、コンソール、内装品、ドアパネル、ヒーターハウジング、バッテリーサポート、ヘッドライトハウジング、フロントエンド、ベンチレータホイール、レザーバ、及びソフトパッド）で使用してよい。物品は、造形してよい。物品は、同様にアセンブリの一部であつてよい。

【0044】

例えば、本明細書の教示に従って製造される造形物品を、例えば、溶接、接着結合、締結具、又はこれらの任意の組み合わせ等によって、別の構造に積層することが可能である。また、物品は、オーバーモールド又は同時射出成形されたアセンブリの一部であつてもよい。

【0045】

物品は、その特性を改善するために、同様に二次作業で処理してもよい。一例として、限定するものではないが、コーティングするか又は別の方法で表面処理してもよい。例えば、1つの実施形態では、本体の表面は、任意で、別の本体に取り付ける前に前処理を施してよい。この任意処理は、洗浄及び脱脂、プラズマコーティング、コロナ放電処理、及び別の表面処理によるコーティング、結合剤によるコーティング、又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。

【0046】

理論に縛られるものではないが、この驚くべき結果は、中空ガラスミクロスフィアの存在下における効率的なガス気泡核形成効果に起因すると考えられる。中空ミクロスフィアの存在下では、樹脂の密度に応じて12%、25%、又は恐らく更により高い著しい密度低下が、中空ガラスミクロスフィアと改善された超臨界気体膨張プロセスとの相乗効果により実現し得、この結果は、中空ミクロスフィア又は超臨界気体膨張プロセスのみを用いることによって実現することはできない（表6、2、3行目と3～8行目とを比較されたい）。

【0047】

図1aは、中空ガラスミクロスフィアを添加していない微孔質ポリプロピレンのSEM画像である。図1bは、中空ガラスミクロスフィアを添加した以外は同様の微孔質ポリプロピレンである。図1bの画像から分かる通り、中空ガラスミクロスフィアは、平均して、微孔質ポリプロピレン中に存在する空隙よりも大きい。

【0048】

本明細書の記載は、更に、以下の特定の実施形態を含むと理解することができる：
実施形態1. 中空ガラスミクロスフィアと微孔質熱可塑性樹脂とを含む、複合材料。

【0049】

実施形態2. 熱可塑性樹脂が、請求項1に記載の微孔質熱可塑性樹脂と化学組成が同一であり、この同一の熱可塑性樹脂が微孔質ではなく、前記同一の熱可塑性樹脂が、密度Pを有し、前記複合材料が、0.88P未満の密度を有する、実施形態1に記載の複合材料。

【0050】

実施形態3. ガラス纖維を更に含む、実施形態1又は2に記載の複合材料。

【0051】

実施形態4. 前記微孔質熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、及びこれらの組合せからなる群から選択される、実施形態1～3のいずれか一項に記載の複合材料。

【0052】

実施形態5. 前記ポリプロピレンが、高剛性ポリプロピレンである、実施形態4に記載の複合材料。

【0053】

実施形態6. タルクを更に含む、実施形態1～5のいずれか一項に記載の複合材料。

10

【0054】

実施形態7. 中空ガラスミクロスフィアと微孔質熱可塑性樹脂とを含む、成形部品。

【0055】

実施形態8.

熱可塑性物質と中空ガラスミクロスフィアとの混合物を含む第1の予配合材料を、微孔質発泡体射出成形機に供給すること、

超臨界流体を前記混合物に射出し、高圧下で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドしてブレンドを形成すること、

前記ブレンドを成形用具に射出することと、を含む、方法。

20

【0056】

実施形態9. 前記混合物が、更に、タルク、ウォラストナイト、ガラス纖維、炭酸カルシウム、カーボンブラック、成形着色顔料(molded in color pigments)からなる群から選択される粒子状充填剤を更に含む、実施形態8に記載の方法。

【0057】

実施形態10.

CO_2 及び N_2 からなる群から選択される超臨界流体を前記射出成形機内の前記混合物に供給すること、

前記微孔質発泡体射出成形機内で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドして均一なブレンドを形成することとを更に含む、実施形態8又は9に記載の方法。

30

【0058】

実施形態11.

熱可塑性物質と中空ガラスミクロスフィアとの予配合混合物マスターbatchを含む第1の材料を、第2の熱可塑性材料と乾燥ブレンドして第1のブレンドを形成すること、

前記ブレンドを微孔質発泡体射出成形機に供給すること、

高圧で超臨界流体を前記ブレンドに射出して第2のブレンドを形成すること、

前記第2のブレンドを成形用具に射出することと、を含む、方法。

【0059】

実施形態12. 前記混合物が、更に、タルク、ウォラストナイト、ガラス纖維、炭酸カルシウム、カーボンブラック、成形着色顔料(molded in color pigments)からなる群から選択される粒子状充填剤を更に含む、実施形態11に記載の方法。

40

【0060】

実施形態13.

CO_2 及び N_2 からなる群から選択される超臨界流体を前記射出成形機内の前記混合物に供給すること、

前記微孔質発泡体射出成形機内で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドして均一なブレンドを形成することとを更に含む、実施形態11又は12に記載の方法。

【0061】

実施形態14.

熱可塑性物質と、中空ミクロスフィアと、 CO_2 及び N_2 からなる群から選択される超

50

臨界流体とを含む乾燥ブレンドを微孔質発泡体射出成形機に供給することと、
前記微孔質発泡体射出成形機内で前記乾燥ブレンドと第2の材料とをブレンドして溶融
ブレンドを形成することと、
前記ブレンドを成形用具に射出することと、を含む、方法。

【0062】

実施形態15. 表面結合剤を前記乾燥ブレンドに添加した後、前記ブレンドを成形用具
に射出することを更に含む、実施形態14に記載の方法。

【0063】

実施形態16. 前記乾燥ブレンドが、鉛油を更に含む、実施形態14に記載の方法。

【実施例】

10

【0064】

材料

【0065】

【表1】

呼称	化学式構造 及び／又は名称	入手先
PP	商品名「Pro-fax」6523として市販されている ポリプロビレンホモポリマー、メルトフローレート 4.00g／10分(230°C／2.16kg)	LyondellBasell, Houston, TX
PP-HS	ポリプロピレンホモポリマー(高剛性、メルトフローインテックス： 20g／10分(230°C及び2.16kgの荷重下で測定)、 商品名「ADSTIF HA840R」)	Ultrapolymer Deutschland GmbH, Germany
PP-TRC	Hostacom TRC 787N E(高メルトフロー、曲げ弾性率 1,850MPa、タルク充填(20重量%)熱可塑性ポリオレフィン (TPO))	LyondellBasell Industries, Germany
PP-NoTalc	タルクを含まないHostacom 787N E熱可塑性 ポリオレフィン(TPO)	LyondellBasell Industries, Germany
Z-101	DuPont(商標) Zytel(登録商標)、射出成形用の汎用 ポリアミド66樹脂	Dupont, Wilmington, DE
iM30K	3M(商標)iM30K高強度 ガラス球(粉碎力28,000psi(193.05MPa)、 平均直径17マイクロメートル、及び真の密度0.60g/cc)	3M Company, Saint Paul, MN
iM16K	3M(商標)iM16K高強度 ガラス球(粉碎力16,500psi(113.76MPa)、平均直径 20マイクロメートル、及び真の密度0.460g/cc)	3M Company, Saint Paul, MN
GF-3299	ChopVantage(登録商標) HP 3299ガラス繊維	PPG Industries Fiber Glass Americas, Cheswick, PA
タルク	Jettine(登録商標) 3CC	PPG Industries Fiber Glass Americas, Cheswick, PA
PP-MAPP	無水マレイン酸グラフトPP(MAPP)ホモポリマー (Polybond(登録商標) 3200)	Imerys PFM/Talc Chemtura

【0066】

調製例

7つのバレル温度ゾーンとダイゾーンとを有するL/D28:1の共回転噛合24MM二軸押出機(PRISM TSE-24 MC、Thermo Electron Corporation から入手可能)で実施例を配合した。実施例は、表2に示す材料を含んでいた。

【0067】

【表2】

表2

実施例	PP		PP-HS		PP-TRC		PP-N ^o		Z-101		iM30K		iM16K		GF-3299		GF-3540		タルクPP-MAPP	
	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c	T _a	c
1A	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1B	80	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1C	76	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
2A	-	78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-	-	-	-	-
2B	-	74	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
2C	-	69	-	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
3A	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3B	-	-	47.5	47	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3C	-	-	73	-	-	-	-	-	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4A	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4B	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
4C	-	-	-	-	-	-	-	-	84	6	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
4D	-	-	-	-	-	-	-	-	85.3	-	4.7	-	-	-	-	-	-	-	10	-
4E	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10	-
5A	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
5B	86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	10	-

* 表2中の量は、重量パーセントで記載している。

【0068】

実施例1では、押出機は、サイドスタッフア、水槽、及びペレタイザーシステムを備えていた。押出機の7つの利用可能な加熱ゾーンのうちのゾーン4において下流のサイドスタッフアを用いてiM30Kを導入した。ゾーン1は、PP樹脂供給領域であり、水で冷却されていた。ゾーン2~7の温度は、それぞれ、190、220、220、

10

20

30

40

50

220、220、220に設定されていた。ダイ温度は、220に設定した。スクリュー回転速度は、300 rpmに設定した。主フィーダー及びサイドスタッフアーフィーダーは、両方とも体積測定フィーダーであり、PP中20重量%のIM30Kを製造するように較正されていた。押出物を水槽で冷却し、造粒した。二軸押出機の処理量は、約6ポンド/時(約2.7kg/時)であった。PP-MAPPを用いた場合、それをPP樹脂と乾燥ブレンドした後、押出機に供給した。

【0069】

実施例2では、押出機は、樹脂フィーダー、サイドスタッフアーフィーダー、水槽、及びペレタイザーシステムを備えていた。体積測定ペレットフィーダーを介してゾーン1にポリマー樹脂をスターブフィードし、混練ブロックのセットを通過させて確実に完全に溶融した後、ガラス球をゾーン4に導入した。GBを、サプライフィーダーを介してサイドフィーダーにスターブフィードした。ガラス纖維をゾーン6に導入した。高チャネル深さ搬送エレメント(D0/Di:1.75)を、GBフィードゾーン4及び後続のゾーンで用いた。更にゾーン7の下流では、分配エレメントの短いセットを用いた。温度プロファイル及びスクリュー速度は、全ての材料について同じにした。ゾーン1を水冷し、ゾーン2~7の温度をそれぞれ、195、220、220、220、220、及び220に設定した。スクリュー速度は、300 rpmであった。

【0070】

実施例3では、押出機は、樹脂フィーダー、サイドスタッフアーフィーダー、水槽、及びペレタイザーシステムを備えていた。ポリマー樹脂(購入したままのPP-TRC又はPP-TRCとPP-Less Tailとの乾燥ブレンド)を、体積測定ペレットフィーダーを介してゾーン1にスターブフィードし、混練ブロックのセットを通過させて確実に完全に溶融した後、ガラス球をゾーン4に導入した。GBを、サプライフィーダーを介してサイドフィーダーにスターブフィードした。高チャネル深さ搬送エレメント(D0/Di:1.75)を、GBフィードゾーン4及び後続のゾーンで用いた。温度プロファイル及びスクリュー速度は、全ての材料について同じにした。ゾーン1を水冷し、ゾーン2~7の温度をそれぞれ、240、240、240、230、230、及び230に設定した。スクリュー速度は、250 rpmであった。

【0071】

実施例4では、押出機は、樹脂フィーダー、サイドスタッフアーフィーダー、水槽、及びペレタイザーシステムを備えていた。Z-101を、体積測定ペレットフィーダーを介してゾーン1にスターブフィードし、混練ブロックのセットを通過させて確実に完全に溶融した後、ガラス球及びガラス纖維を2つの個別の体積測定フィーダーを介してゾーン4のサイドフィーダーに同時に導入した。高チャネル深さ搬送エレメント(D0/Di:1.75)を、ゾーン4及び後続のゾーンで用いた。温度プロファイル及びスクリュー速度は、全ての材料について同じにした。ゾーン1を水冷し、ゾーン2~7の温度をそれぞれ、270、275、280、280、280、280、及び280に設定した。スクリュー速度は、250 rpmであった。

【0072】

実施例5では、押出機は、樹脂フィーダー、サイドスタッフアーフィーダー、水槽、及びペレタイザーシステムを備えていた。体積測定ペレットフィーダーを介してPPをゾーン1にスターブフィードし、混練ブロックのセットを通過させて確実に完全に溶融した後、ガラス球を体積測定フィーダーを介してゾーン4のサイドフィーダーに導入した。また、体積測定フィーダーを介してタルクをゾーン1に供給した。高チャネル深さ搬送エレメント(D0/Di:1.75)を、ゾーン4及び後続のゾーンで用いた。温度プロファイル及びスクリュー速度は、全ての材料について同じにした。ゾーン1は、PP樹脂供給領域であり、水で冷却されていた。ゾーン2~7の温度は、それぞれ、190、220、220、220、220、220に設定されていた。ダイ温度は、220に設定した。スクリュー回転速度は、300 rpmに設定した。

【0073】

10

20

30

40

50

微孔質射出成形

試験試料を、ASTM I型引張試験試料 (ASTM D638-10 : Standard Test Method for Tensile Properties of Plasticsに記載)を得るための成形型を用いて表3に示す仕様のMucell (登録商標)対応 Engel 射出成形機で成形した。

【0074】

【表3】

表3

射出成形機	
モデル番号	ES200/100TL
シリアル番号-トン-年	70703/100/01
製造日	01/2001
製造業者	Engel Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canada
SCFシステムモデル番号	TR 3.5000G
SCFシステムシリアル番号	00.41

10

【0075】

表4に示す射出成形パラメータを、以下に詳細に記載する通り組成物に応じて変化する射出能力を除いて、特定の実施例における全てのサンプルについて一定にした。射出能力を用いて、成形型の型穴における発泡を調整した。射出能力を、完全なサンプルを成形することができない点まで低下させた。SCF %は、合計部品重量のパーセントとして定義される。それは、以下の式を用いて計算される。

$$\% \text{SCF} = \text{SCF 供給時間} \times 12.6 \times \text{SCF 流量} / \text{射出重量 (グラム)}$$

【0076】

20

30

【表4】

射出成形プロセスパラメータ						
	実施例 1 A、1 B、1 C	実施例 1 D	実施例 2 A、2 B、 2 C	実施例 3 A、3 B、 3 C	実施例 4 A、4 B、4 C、 4 D、4 E	実施例 5 A、5 B
スクリューレンジ	30/分	75	30/分	30/分	110/分	30/分
溶融圧力	13.8 MPa	12.1 MPa	13.8 MPa	13.8 MPa	11 MPa	13.8 MPa
冷却時間	50秒	25秒	50秒	50秒	20秒	50秒
ノズル1の温度	240°C	240°C	205°C	240°C	307°C	240°C
ノズル2の温度	221°C	221°C	205°C	221°C	282°C	221°C
バレル3の温度	221°C	221°C	205°C	221°C	282°C	221°C
バレル4の温度	210°C	210°C	196°C	196°C	285°C	196°C
バレル5の温度	200°C	200°C	187°C	187°C	282°C	187°C
S CFの種類	CO ₂	N ₂	CO ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂

【0077】

試験方法

密度

射出成形部品の密度を、試料の体積で除した、既知の重量の射出成形部品から測定した。試料の体積は、既知の成形重量の無充填ホモポリマー「*Profax*」
6523 (LyondellBase11製) 及び置換媒体としてヘリウムガスを用いて

10

20

30

40

50

10cc のカップ内で Micromeritics Accupyc 1330 ガスピクノメーターによって測定したその既知の密度 (0.9 g/cc) から測定した。

【0078】

射出成形複合材料の機械的特性は、表 5 に列挙する ASTM 標準試験方法及び ASTM D 790 の修正版を用いて測定した。

【0079】

【表 5】

表 5

試験	呼称	ASTM 番号
引張係数 (MPa)	Tm	D-638
引張り強度 (MPa)	TS	D-638
破断点伸び率 (%)	EL	D-638
ノッチドアイゾット衝撃 (J/m)	NI	D-256
曲げ弾性率 (MPa)	FM	D-790*
曲げ強度 (MPa)	FS	D-790*

* FM 及び FS は、ASTM D-790 三点曲げ試験の修正版を用いて測定し、前記修正は、用いた試験試料が、ASTM D-638 で典型的に用いられる ASTM 1型試験試料であったことである。

【0080】

表 6 は、微孔質ポリマーで得られる密度及び機械的特性に対する中空ガラスミクロスフィア及びガラス纖維の効果を示す。

【0081】

【表 6 - 1】

表 6

実施例	射出 能力 mm (インチ)	SCF (種類) %	発泡体	N ¹ (J/m)	T _m (MPa)	T _S (MPa)	E _L (%)	F _M (MPa)	F _S (MPa)	密度 (g/cc)
1A	5.1 (2.0)	0	無	4.3	11.70	29.5	NoB	14.13	4.1	0.90
1A	(1.85)	5.07 (CO ₂)	有	4.1	10.14	24.1	15	12.55	4.1	0.80
1B	5.1 (2.0)	0 (CO ₂)	無	2.0	15.10	17.2	4.0	15.72	3.4	0.84
1B	(1.85)	5.18 (CO ₂)	有	2.0	12.95	15.6	3.8	15.86	3.3	0.79
1B	4.1 (1.60)	5.26 (CO ₂)	有	2.1	13.55	15.3	1.9	14.96	3.2	0.78
1B	(1.45)	5.70 (CO ₂)	有	2.4	12.20	13.3	8	14.55	3.0	0.71
1B	(1.40)	5.87 (CO ₂)	有	2.6	11.34	12.6	6	13.10	2.6	0.70
1B	(1.38)	6.03 (CO ₂)	有	2.3	10.78	12	6	12.41	2.6	0.68
1C	(1.85)	5.18 (CO ₂)	有	3.0	13.50	23.3	4	15.51	4.2	0.80
1C	(1.45)	5.70 (CO ₂)	有	2.6	10.50	17	3.5	12.20	3.0	0.68
1D	(1.55)	0.5 (N ₂)	有	2.8	11.50	21.7	5	12.75	3.4	0.71
2A	(1.75)	0 (CO ₂)	無	39.9	4.245	6.6.5	2.9	31.70	10.3	1.040
2A	(1.35)	3.19 (CO ₂)	有	36.9	33.38	50.4	2.7	27.78	8.1	0.871
2B	(1.35)	3.24 (CO ₂)	有	33.5	35.22	42.0	2.2	29.23	7.5	0.858
2C	(1.35)	3.19 (CO ₂)	有	29.2	35.00	35.0	2.8	28.26	6.6	0.836
3A	4.4 1.75	0 (CO ₂)	無	6.65	18.80	19.6	12.0	16.61	3.3	0.3
3A	1.55	3.08 (CO ₂)	有	2.14	15.75	16.2	2.6	16.90	3.2	0.911
3A	(1.45)	3.12 (CO ₂)	有	2.38	14.90	15.6	2.2	16.90	3.1	0.898
3B	(1.45)	3.36 (CO ₂)	有	1.31	12.00	12.5	3.5	14.13	2.7	0.833
3B	(1.35)	3.56 (CO ₂)	有	1.61	11.65	12.1	2.0	14.20	2.6	0.787
3C	(1.55)	3.16 (CO ₂)	有	8.8	18.24	10.1	3.2	17.20	2.4	0.886

【0082】

【表 6 - 2】

(表 6 の続き)

実施例	射出能力 (インチ)	SCF (%)	発泡体 (種類)	N ₁ (J/m)	T _m (MPa)	T _S (MPa)	E _L (%)	F _M (MPa)	F _S (MPa)	密度 (g/cc)
3 C	3.4 (1.3.5)	3.5.4 (CO ₂)	有	9.7	1.5.4.6	9.0	1.1	1.6.5.5	2.3.4	0.7.9.3
4 A	N/A*	0	無	5.3.4	1.9.4.0	7.9.5	5.9	2.2.6.0	1.1.3	1.1.2.5
4 A	(3.9) 1.5.5	0.1.6 (N ₂)	有	5.7.1	1.8.6.6	7.2.5	1.5.1	2.1.7.8	1.0.7	1.0.6.2
4 A	(3.7) 1.6	0.1.6 (N ₂)	有	5.7.4	1.7.7.0	7.0.7	1.5.1	2.2.4.7	1.1.0	1.0.5.6
4 A	(3.4) 1.3.5	0.1.9 (N ₂)	有	1.8.6	1.5.8.0	5.7.2	7.8	1.9.0.0	9.5	0.9.2.4
4 B	N/A*	0	無	3.1.3	2.6.8.5	9.2.7	4.2	3.2.6.8	1.4.7	1.2.0.0
4 B	3.9 (1.5.5)	0.1.6 (N ₂)	有	3.0.4	2.4.1.0	7.0.3	3.5	3.3.5.0	1.3.0	1.0.8.2
4 B	(3.7) 1.4.5	0.1.7 (N ₂)	有	3.0.9	2.1.2.7	6.0.9	3.4	2.9.9.0	1.2.0	0.9.9.2
4 B	(3.4) 1.3.5	0.1.9 (N ₂)	有	3.0.2	1.9.8.5	5.7.8	3.4	3.0.1.0	1.1.4	0.9.2.7
4 C	(3.9) 1.5.5	0.1.6 (N ₂)	有	3.1.5	2.7.1.5	8.6.4	4.3	3.8.4.7	1.4.1	1.0.9.7
4 C	(3.7) 1.4.5	0.1.7 (N ₂)	有	3.0.3	2.4.6.3	7.6.5	4.1	3.6.6.8	1.3.1	1.0.4.0
4 C	(3.4) 1.3.5	0.1.8 (N ₂)	有	2.9.3	2.4.3.0	6.8.1	3.7	3.6.0.5	1.1.1	0.9.6.9.7
4 D	N/A*	0	無	2.9.1	2.8.7.1	9.2.7	4.0	3.5.0.2	1.4.5	1.1.6.7
4 D	3.9 (1.5.5)	0.1.6 (N ₂)	有	2.9.8	2.6.4.5	8.1.2	3.8	3.6.5.4	1.3.8	1.1.0.3
4 D	(3.7) 1.4.5	0.1.7 (N ₂)	有	2.8.0	2.5.7.0	7.8.8	3.5	3.4.5.5	1.2.5	1.0.3.8
4 D	(3.4) 1.3.5	0.1.8 (N ₂)	有	2.7.2	2.3.4.5	6.6.4	3.4	3.1.9.2	1.1.5	0.9.7.7
4 E	N/A*	0	無	2.6.1	2.8.5.0	8.6.7	3.7	3.8.6.7	1.3.9	1.1.2.8
4 E	(3.9) 1.5.5	0.1.6 (N ₂)	有	2.7.4	2.7.7.0	7.5.6	3.4	3.9.3.0	1.2.6	1.0.4.2
4 E	(3.7) 1.4.5	0.1.7 (N ₂)	有	2.7.1	2.5.1.1	6.8.1	3.3	3.5.7.0	1.1.1	1.0.0.4
4 E	(3.4) 1.3.5	0.1.8 (N ₂)	有	2.5.6	2.3.0.2	5.5.5	2.8	3.3.0.9	1.0.4	0.9.3.6
5 A	(3.9) 1.5.5	3.0.8 (CO ₂)	有	2.8.7	1.2.0.0	1.9	6	1.4.3.0	3.3	0.8
5 B	3.9 1.5.5	3.0.8 (CO ₂)	有	2.6	1.1.2.0	1.6.3	6	1.5.2.0	3.6	0.7.4

* N/Aは、報告した機械的特性が、ナイティブな形態の材料についてのものであり、微孔質プロセスによって調製されたものではないことを示す。
CO₂は、二酸化炭素を意味する。
N₂は、二原子窒素を意味する。

本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [16] に記載する。

[1]

中空ガラスミクロスフィアと微孔質熱可塑性樹脂とを含む、複合材料。

[2]

熱可塑性樹脂が、項目 1 に記載の微孔質熱可塑性樹脂と化学組成が同一であり、この同一の熱可塑性樹脂が微孔質ではなく、前記同一の熱可塑性樹脂が密度 P を有し、前記複合材料が、0.88 P 未満の密度を有する、項目 1 に記載の複合材料。

[3]

ガラス繊維を更に含む、項目 1 又は 2 に記載の複合材料。

[4]

前記微孔質熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、及びこれらの組合せからなる群から選択される、項目1～3のいずれか一項に記載の複合材料。

[5]

前記ポリプロピレンが、高剛性ポリプロピレンである、項目4に記載の複合材料。

[6]

タルクを更に含む、項目1～5のいずれか一項に記載の複合材料。

[7]

中空ガラスミクロスフィアと微孔質熱可塑性樹脂とを含む、成形部品。

[8]

熱可塑性物質と中空ガラスミクロスフィアとの混合物を含む第1の予配合材料を、微孔質発泡体射出成形機に供給することと、

超臨界流体を前記混合物に射出し、高圧下で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドしてブレンドを形成することと、

前記ブレンドを成形用具に射出することと、を含む、方法。

[9]

前記混合物が、タルク、ウォラストナイト、ガラス纖維、炭酸カルシウム、カーボンブラック、成形着色顔料(molded in color pigments)からなる群から選択される粒子状充填剤を更に含む、項目8に記載の方法。

[10]

CO₂及びN₂からなる群から選択される超臨界流体を前記射出成形機内の前記混合物に供給することと、

前記微孔質発泡体射出成形機内で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドして均一なブレンドを形成することとを更に含む、項目8又は9に記載の方法。

[11]

熱可塑性物質と中空ガラスミクロスフィアとの予配合混合物マスターbatchを含む第1の材料を、第2の熱可塑性材料と乾燥ブレンドして第1のブレンドを形成することと、

前記ブレンドを微孔質発泡体射出成形機に供給することと、

高圧で超臨界流体を前記ブレンドに射出して第2のブレンドを形成することと、

前記第2のブレンドを成形用具に射出することと、を含む方法。

[12]

前記混合物が、タルク、ウォラストナイト、ガラス纖維、炭酸カルシウム、カーボンブラック、成形着色顔料(molded in color pigments)からなる群から選択される粒子状充填剤を更に含む、項目11に記載の方法。

[13]

CO₂及びN₂からなる群から選択される超臨界流体を前記射出成形機内の前記混合物に供給することと、

前記微孔質発泡体射出成形機内で前記混合物と前記超臨界流体とをブレンドして均一なブレンドを形成することと、を更に含む、項目11又は12に記載の方法。

[14]

熱可塑性物質と、中空ミクロスフィアと、CO₂及びN₂からなる群から選択される超臨界流体とを含む乾燥ブレンドを微孔質発泡体射出成形機に供給することと、

前記微孔質発泡体射出成形機内で前記乾燥ブレンドと第2の材料とをブレンドして溶融ブレンドを形成することと、

前記ブレンドを成形用具に射出することと、を含む、方法。

[15]

表面結合剤を前記乾燥ブレンドに添加した後、前記ブレンドを成形用具に射出することを更に含む、項目14に記載の方法。

[16]

前記乾燥ブレンドが、鉛油を更に含む、項目14に記載の方法。

10

20

30

40

50

【図 1 a】

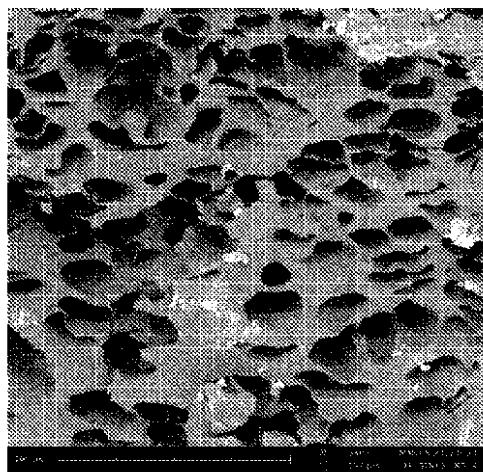


FIG. 1a

【図 1 b】

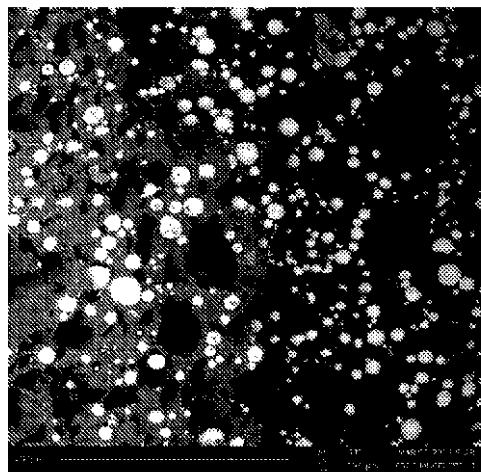


FIG. 1b

フロントページの続き

(72)発明者 イブラヒム セダト ギュネス
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

(72)発明者 バルシュ ヤルシン
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

(72)発明者 スティーブン イー.アモス
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

(72)発明者 オヌル シナン ヨルデム
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

(72)発明者 チャールズ ティー.ストーン
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

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平01-212319(JP,A)
特表2002-536467(JP,A)
特開平08-302059(JP,A)
特開昭48-056260(JP,A)
特開2005-104998(JP,A)
特開平04-366145(JP,A)
特開2011-219977(JP,A)
特開2009-227867(JP,A)
特開2010-138409(JP,A)
特表2005-525454(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14
C08K 3/40
C08K 7/14
C08K 7/28
C08J 9/12
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)