

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5546558号
(P5546558)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 59/00	(2006.01)	CO8L 59/00
CO8K 5/3445	(2006.01)	CO8K 5/3445
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-549526 (P2011-549526)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成22年2月8日(2010.2.8)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(65) 公表番号	特表2012-517516 (P2012-517516A)		ア
(43) 公表日	平成24年8月2日(2012.8.2)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/051456		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02010/092012		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成22年8月19日(2010.8.19)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成25年2月5日(2013.2.5)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	09152559.2	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成21年2月11日(2009.2.11)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル適用のためのポリオキシメチレン

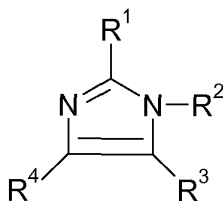
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 10~99.98質量%、

B) 一般式

【化1】



10

[ここで、基 R¹ ~ R⁴ は互いに独立して次の意味を有する:]R¹ は、炭素原子 1 ~ 5 個を有するアルキル基であり、R² ~ R⁴ は、それぞれ、水素又は炭素原子 1 ~ 5 個を有するアルキル基である] で示されるイミダゾール 0.01 ~ 5 質量%、

C) アルカリ土類金属酸化物 0.01 ~ 5 質量%、

D) タルク、立体障害性フェノール、ポリアミド、アルカリ土類金属ケイ酸塩、アルカリ土類金属グリセロリン酸塩；脂肪族カルボン酸と、ポリオール、脂肪族飽和アルコール

20

、脂肪族飽和アミン、又はアルコール及びエチレンオキドから誘導されるエーテルとのエステルあるいはアミド；成核剤、充填剤、エラストマー、ホルムアルデヒド捕捉剤、可塑剤、接着促進剤及び顔料からなる群より選択される少なくとも1種のさらなる添加剤 0 ~ 80 質量%

を含有し、その際に成分 A) ~ D) の質量百分率の総和は 100 % になる、熱可塑性成形材料。

【請求項 2】

成分 C) として酸化マグネシウムを含有する、請求項 1 記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 3】

成分 C) が、10000 ppm 未満の金属不純物を含有する、請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性成形材料。

10

【請求項 4】

成分 C) が 10 ~ 200 μm の平均粒度 d_{50} を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 5】

成分 B) の R^1 がメチル基又はエチル基を表す、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 6】

R^2 、 R^3 、 R^4 が、それぞれ、水素又はメチル基又はエチル基を表す、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料。

20

【請求項 7】

成形体 の製造のための、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料の使用。

【請求項 8】

成形体が繊維又はフィルムである、請求項 7 記載の熱可塑性成形材料の使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料から得られる 成形体。

【請求項 10】

繊維又はフィルムである、請求項 9 に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

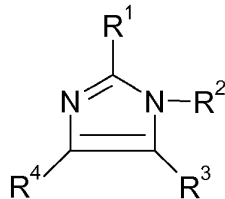
【0001】

本発明は、

A) ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 10 ~ 99 . 99 質量%、

B) 一般式

【化 1】



40

[ここで、基 R^1 ~ R^4 は互いに独立して次の意味を有する：

R^1 は、炭素原子 1 ~ 5 個を有する炭化水素基を表し、

R^2 ~ R^4 は、水素、炭素原子 1 ~ 5 個を有するアルキル基を表す] で示されるイミダゾール 0.01 ~ 5 質量%、

C) アルカリ土類金属酸化物 0 ~ 5 質量%、

D) 別の添加剤 0 ~ 80 質量%

50

を含有する熱可塑性成形材料に関するものであり、その際に成分 A) ~ D) の質量百分率の総和は 100 % である。

【 0 0 0 2 】

さらに本発明は、各種の繊維、フィルム及び成形体を製造するための本発明による成形材料の使用並びにこの際に得ることができる成形体に関する。

【 0 0 0 3 】

ポリオキシメチレンは、しばしばエンジン分野において使用され、その際にこれらはディーゼル燃料と接触し、前記燃料はこの分野において 90 及びそれを上回る熱さである。これらの温度では、分子量減少が大きな問題である。さらにまた、これらの熱可塑性プラスチックにも新たな挑戦が存在する、それというのも、低い硫黄含量を有するバイオディーゼル又はディーゼル燃料が新世代のエンジン中で使用されるからである。

10

【 0 0 0 4 】

欧州特許出願公開(EP-A)第855 424号明細書からは、立体障害性のアミン、ベンゾトリアゾール、ベンゾアート及びベンゾフェノンが POM 用の安定剤として知られている。

【 0 0 0 5 】

ポリアルキレングリコール及び ZnO の組合せは、例えば米国特許(US)第6,489,388号明細書から知られており、並びに国際公開(WO)第2003/027177号からは、金属水酸化物、金属酸化物及び酸化防止剤の組合せが知られている。

【 0 0 0 6 】

技術水準からの成形材料は、特により高い温度での並びにより長い期間にわたる耐ディーゼル燃料性に関して、改善する余地がある。そのうえ、これらの POM 材料は、新しい"ディーゼル"に不十分にのみ適している。

20

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、故に、良好な耐ディーゼル燃料性(特により高い温度での及びより長い期間にわたる)を有する POM 成形材料を提供することであり、その際にこの耐ディーゼル燃料性は新しいディーゼル燃料及びディーゼル混合物も含めるべきである。

【 0 0 0 8 】

さらにまた、耐酸性、耐塩素性(退色)及び酸化安定性が改善されるべきである。

【 0 0 0 9 】

それに応じて、冒頭に定義された成形材料が見出された。好ましい実施態様は従属請求項から読み取ることができる。

30

【 0 0 1 0 】

成分 A) として、本発明による成形材料は、ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー 10 ~ 99 . 99 質量%、好ましくは 10 ~ 99 . 98 質量%、より好ましくは 20 ~ 99 . 48 質量%及び特に 25 ~ 98 . 95 質量%を含有する。

【 0 0 1 1 】

そのようなポリマーは、当業者にそれ自体として知られており、かつ文献に記載されている。

【 0 0 1 2 】

かなり一般的に、これらのポリマーは、少なくとも 50 mol % の繰返し単位 - C H₂ O - をポリマー主鎖中に有する。

40

【 0 0 1 3 】

ホモポリマーは一般的に、好ましくは適した触媒の存在で、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合により製造される。

【 0 0 1 4 】

本発明の範囲内で、成分 A) としてポリオキシメチレンコポリマー、特に、繰返し単位 - C H₂ O - に加えてさらに繰返し単位

ド、ジグリシジルエーテル及びモル比 2 : 1 のグリシジル類及びホルムアルデヒド、ジオキサン又はトリオキサンからなるジエーテル並びにグリシジル化合物 2 mol と炭素原子 2 ~ 8 個を有する脂肪族ジオール 1 mol とからなるジエーテル、例えばエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、シクロブタン - 1, 3 - ジオール、1, 2 - プロパンジオール及びシクロヘキサン - 1, 4 - ジオールのジグリシジルエーテルである。

【 0 0 1 7 】

前記のホモポリマー及びコポリマーの製造方法は当業者に知られており、かつ文献に記載されているので、本明細書ではより詳細な記載は不要である。

【 0 0 1 8 】

好ましいポリオキシメチレンコポリマーは、少なくとも 160 ~ 170 の融点 (DSC、ISO 3146) 及び 5000 ~ 300000、好ましくは 7000 ~ 250000 の範囲内の分子量 (質量平均値) Mw (GPC、PMMA 標準) を有する。

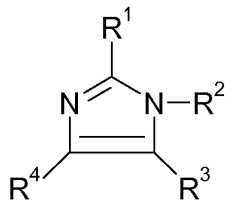
【 0 0 1 9 】

鎖末端に C - C 結合を有する、末端基の安定化されたポリオキシメチレンポリマーが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

成分 B) として、本発明による成形材料は、一般式

【 化 5 】



[ここで、基 R¹ ~ R⁴ は互いに独立して次の意味を有する :

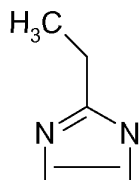
R¹ は、炭素原子 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 4 個を有するアルキル基、特にメチル基又はエチル基を表し、

R² ~ R⁴ は、水素又は炭素原子 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 4 個を有するアルキル基、特に水素又はメチル基又はエチル基を表す] で示される少なくとも 1 種のイミダゾールを含有する。

【 0 0 2 1 】

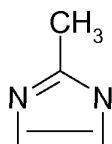
好ましいイミダゾールは次のものである :

【 化 6 】



2-エチルイミダゾール

及び



2-メチルイミダゾール

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

イミダゾールは、グリオキサール、アンモニア及びホルムアルデヒドから合成することができ、故に旧名グリオキサリンである；これはプロモアセトアルデヒド - エチレンアセタールからも、アンモニアを導通しながらホルムアミドと共に 180 に加熱することにより得ることができる。

【0023】

イミダゾール誘導体は、180 ~ 200 でベンジル及び他の置換 1, 2 - ジケトンにホルムアミド及びホルムアルデヒドを作用させることにより得られる。 - ハロゲンケトンとアミジンとの縮合により、同様にイミダゾール誘導体を得ることができる。

【0024】

成分 C) として、本発明による成形材料は、アルカリ土類金属酸化物を 0 ~ 5 質量%、特に 0.01 ~ 5 質量%、好ましくは 0.5 ~ 4 質量% 及び殊に 1 ~ 3 質量% 含有する。好ましくは酸化 Ca、酸化 Ba 又は酸化 Sr であり、その際に MgO が特に好ましい。

10

【0025】

MgO、 M_r 40.30。密度 3.58、融点 2827 ± 30 、沸点約 3600 を有するぼろぼろの白色粉末又は八面体もしくは立方体の結晶、水に不溶は、しかしながらこの水によりゆっくりと難溶性の水酸化マグネシウムへ変換される。結晶質 MgO は、例えば Mg の燃焼の際に、さらに水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、マグネサイトの強熱の際に、過熱水蒸気での塩化マグネシウムの分解により、苦味塩もしくはキーゼリットから熱的に、生じる。海水から取得する際に、生石灰及び消石灰又はドロマイトを用いて $Mg(OH)_2$ が沈殿され、これは分離され、かつ焼される。

20

【0026】

好ましい MgO は、本発明によれば、金属不純物 (アルカリ金属以外) を極めて少ない割合のみ、好ましくは 10000 ppm 未満、特に 7000 ppm 未満含有する MgO である。

【0027】

好ましい平均粒度は、10 ~ 200 μm 、好ましくは 20 ~ 100 μm 及び特に 50 ~ 80 μm である。(ふるい分析により測定)。

【0028】

適した MgO は、Acros Organics から商業的に入手可能であり、かつ他の酸化物、例えば CaO、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及び SO_4 含有塩の副成分を通例 10000 ppm 未満含有する。

30

【0029】

成分 D) として、本発明による成形材料は、別の添加剤 0 ~ 80 質量%、好ましくは 0 ~ 50 質量% 及び特に 0 ~ 40 質量% を含有してよい。

【0030】

成分 D) として、本発明による成形材料は、組成 $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ 又は $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ の水和ケイ酸マグネシウムであるタルクを 0.01 ~ 2 質量%、好ましくは 0.02 ~ 0.8 質量% 及び特に 0.03 ~ 0.4 質量% 含有してよい。これらのいわゆる三層フィロケイ酸塩は、小葉状の外観を有し、三斜晶系、単斜晶系又は斜方晶系の結晶構造を有する。別の微量元素については Mn、Ti、Cr、Ni、Na 及び K が存在してよく、その際に OH 基は部分的にフッ化物により置換されていてよい。

40

【0031】

特に好ましくはタルクが使用され、その粒度の 100% が < 20 μm である。粒度分布は通常、沈降分析 DIN 6616-1 により測定され、かつ好ましくは次のとおりである：

< 20 μm 100 質量%
 < 10 μm 99 質量%
 < 5 μm 85 質量%
 < 3 μm 60 質量%
 < 2 μm 43 質量%。

【0032】

50

そのような製品は、Micro-Talc I.T. extra (Norwegian Talc Minerals社)として商業的に入手可能である。

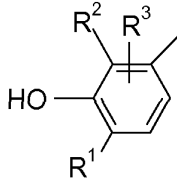
【0033】

立体障害性フェノール類D)として、フェノール環上に立体的に要求の大きい少なくとも1個の基を有するフェノール構造を有する原則的に全ての化合物が適している。

【0034】

好ましくは、例えば、式

【化7】



10

[式中、次の意味を有する:]

R¹及びR²はアルキル基、置換アルキル基又は置換トリアゾール基を表し、その際に基R¹及びR²は同じか又は異なっていてよく、かつR³はアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基又は置換アミノ基を表す]で示される化合物が考慮に値する。

【0035】

挙げた種類の酸化防止剤は例えば独国特許出願公開(DE-A)第27 02 661号明細書(米国特許(US-A)第4 360 617号明細書)に記載されている。

20

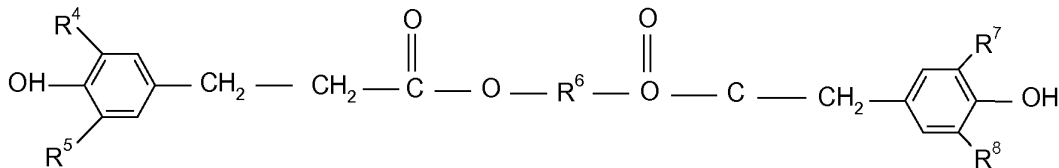
【0036】

好ましい立体障害性フェノール類のさらなる群は、置換ベンゼンカルボン酸から、特に置換ベンゼンプロピオン酸から誘導される。

【0037】

この種類からの特に好ましい化合物は、式

【化8】



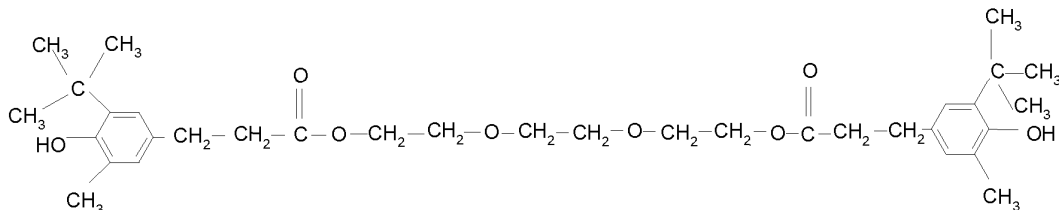
30

[式中、R⁴、R⁵、R⁷及びR⁸は互いに独立してC₁~C₈-アルキル基であってよく、前記基はそれらもまた置換されていてよく(前記基のうち少なくとも1個は立体的に要求の大きい基である)、かつR⁶は、主鎖中にC-O結合も有していてよい炭素原子1~10個を有する二価の脂肪族基であってよい]で示される化合物である。

【0038】

これらの形に相当する好ましい化合物は、

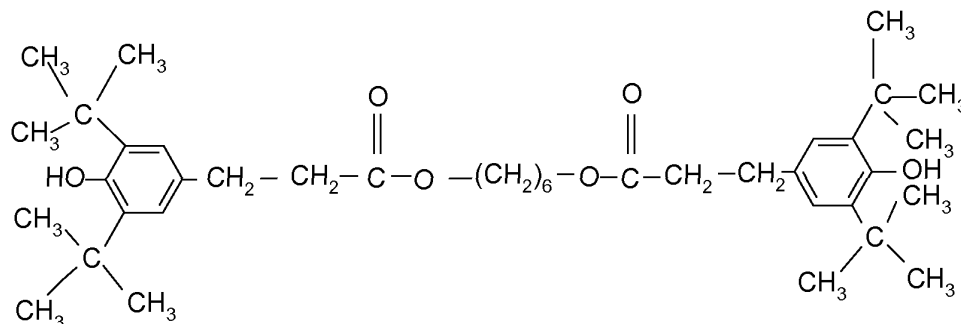
【化9】



40

(BASF SE社のIrganox(登録商標) 245)

【化10】



10

(BASF SE社のIrganox (登録商標) 259)である。

【0039】

立体障害性フェノール類として次のものを例示的に挙げる事ができる：

2, 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオナート]、ペンタエリトリチル - テトラキス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオナート]、ジステアリル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホナート、2, 6, 7 - トリオキサ - 1 - ホスファビシクロ - [2 . 2 . 2] オクト - 4 - イル - メチル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ
20
ヒドロキシナマート、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル - 3, 5 - ジステアリル - チオトリアジリアミン、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシメチルフェノール、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - ベンゼン、4, 4 - メチレン - ビス - (2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - ジメチルアミン及びN, N - ヘキサメチレン - ビス - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナミド。

【0040】

特に有効であることが判明しており、故に好ましくは使用されるのは、2, 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル)、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオナート (Irganox (登録商標) 259)、ペンタエリトリチル - テトラキス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオナート] であり、かつCiba Geigy社の前記のIrganox (登録商標) 245が特に好適である。
30

【0041】

個々にか又は混合物として使用されることが出来る酸化防止剤 (D) は、成形材料 A) ~ D) の全質量を基準として、0 . 005 ~ 2 質量%まで、好ましくは0 . 1 ~ 1 . 0 質量%の量で使用されることが出来る。

【0042】

往々にして、フェノール性ヒドロキシ基に対してo位の立体障害性基を1個以下有する立体障害性フェノール類が特に、殊により長期間にわたる拡散光中での貯蔵の際の色安定性の評価の場合に、有利であることが判明している。
40

【0043】

成分D)として使用可能なポリアミドは本来知られている。半結晶質又は無定形の樹脂は使用されることができ、これらは例えばEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 11巻, 315 ~ 489頁, John Wiley & Sons, Inc., 1988に記載されており、その際にポリアミドの融点は好ましくは225 未満、好ましくは215 未満である。

【0044】

これらの例は、ポリヘキサメチレンアゼライン酸アミド、ポリヘキサメチレンセバシン
50

酸アミド、ポリヘキサメチレンドデカン二酸アミド、ポリ - 11 - アミノウンデカン酸アミド及びビス - (p - アミノシクロヘキシル) - メタン - ドデカン酸ジアミド又はラクタム、例えばポリカプロラクタム又はポリラウリンラクタムの開環により得られた生成物である。また、酸成分としてテレフタル酸又はイソフタル酸及び / 又はジアミン成分としてトリメチルヘキサメチレンジアミン又はビス - (p - アミノシクロヘキシル) - プロパンをベースとするポリアミド並びに 2 種又はそれ以上の前記のポリマー又はそれらの成分の共重合により製造されているポリアミドベース樹脂も適している。

【 0 0 4 5 】

特に適したポリアミドとして、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、p, p - ジアミノジシクロヘキシルメタン及びアジピン酸をベースとする混合ポリアミドを挙げることができる。これらの一例は名称Ultramid (登録商標) 1 CでBASF SEから販売されている製品である。

10

【 0 0 4 6 】

適した別のポリアミドは、Du Pont社から名称Elvamide (登録商標) で販売されている。

【 0 0 4 7 】

これらのポリアミドの製造は同様に前記の刊行物に記載されている。末端アミノ基と末端酸基との比は、出発化合物のモル比を変えることにより制御されることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明による成形材料中のポリアミドの含分は、0.001 ~ 2 質量%、好ましくは0.005 ~ 1.99 質量%、より好ましくは0.01 ~ 0.08 質量%である。

20

【 0 0 4 9 】

2, 2 - ジ - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) 及びエピクロロヒドリンからなる重縮合生成物の同時使用により、往々にして使用されるポリアミドの分散性は改善されることができる。

【 0 0 5 0 】

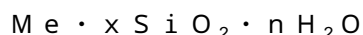
エピクロロヒドリン及びビスフェノール A からなるそのような縮合生成物は商業的に入手可能である。それらの製造方法は当業者に同様に知られている。前記重縮合物の商品名はPhenoxy (登録商標) (Union Carbide Corporation) もしくはEpikote (登録商標) (Shell社) である。前記重縮合物の分子量は幅広い範囲で変えることができ; 原則的に、商業的に入手可能なタイプは例外なく適している。

30

【 0 0 5 1 】

成分 D) として、本発明によるポリオキシメチレン成形材料は、前記成形材料の全質量を基準として、1 種又はそれ以上のアルカリ土類金属ケイ酸塩及び / 又はアルカリ土類金属グリセロリン酸塩 0.002 ~ 2.0 質量%、好ましくは 0.005 ~ 0.5 質量%及び特に 0.01 ~ 0.3 質量%を含有してよい。前記ケイ酸塩及びグリセロリン酸塩の形成のためのアルカリ土類金属として、好ましくはカルシウム及び特にマグネシウムが優れていることが判明している。好都合にはグリセロリン酸カルシウム及び好ましくはグリセロリン酸マグネシウム及び / 又はケイ酸カルシウム及び好ましくはケイ酸マグネシウムが使用され、その際にアルカリ土類金属ケイ酸塩として、特に式

40



[式中、

Me はアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム又は特にマグネシウムであり、

x は 1.4 ~ 10、好ましくは 1.4 ~ 6 の数であり、かつ

n は 0 に等しいか又は 0 より大きく、好ましくは 0 ~ 8 の数である] により記載されるものが好ましい。

【 0 0 5 2 】

化合物 D) は有利には微細に粉碎された形で使用される。100 μm 未満、好ましくは 50 μm 未満の平均粒度を有する製品が特に好適である。

【 0 0 5 3 】

50

好ましくは、ケイ酸カルシウム及びケイ酸マグネシウム及び/又はグリセロリン酸カルシウム及びグリセロリン酸マグネシウムが使用される。これらは、例えば次の特性データによってより詳細に規定されることができる：

ケイ酸カルシウムもしくはケイ酸マグネシウム：

CaOもしくはMgO含量：4～32質量%、好ましくは8～30質量%及び特に12～25質量%、

SiO₂：CaOもしくはSiO₂：MgOの比(mol/mol)：1.4～1.0、好ましくは1.4～6及び特に1.5～4、

かさ比重：10～80g/100ml、好ましくは10～40g/100ml及び

平均粒度：100µm未満、好ましくは50µm未満及び

グリセロリン酸カルシウムもしくはグリセロリン酸マグネシウム：

CaOもしくはMgO含量：70質量%を上回る、好ましくは80質量%を上回る

強熱残分：45～65質量%

融点：300 を上回る及び

平均粒度：100µm未満、好ましくは50µm未満。

【0054】

成分D)として、本発明による成形材料は、炭素原子10～40個、好ましくは炭素原子16～22個を有する飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸と、ポリオール又は炭素原子2～40個、好ましくは炭素原子2～6個を有する脂肪族飽和アルコール又は脂肪族飽和アミン又はアルコール及びエチレンオキシドから誘導されるエーテルとのエステル又はアミド少なくとも1種0.01～5質量%、好ましくは0.09～2質量%及び特に0.1～0.7質量%を含有することができる。

【0055】

前記カルボン酸は1又は2価であってよい。例としてペラルゴン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、マルガリン酸、ドデカン二酸、ベヘン酸及び特に好ましくはステアリン酸、カプリン酸並びにモンタン酸(炭素原子30～40個を有する脂肪酸からなる混合物)を挙げることができる。

【0056】

前記脂肪族アルコールは1～4価であってよい。アルコールの例は、n-ブタノール、n-オクタノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリールであり、その際にグリセリン及びペンタエリトリールが好ましい。

【0057】

前記脂肪族アミンは1～3価であってよい。これらの例はステアリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ(6-アミノヘキシル)アミンであり、その際にエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンが特に好ましい。好ましいエステル又はアミドは相応してグリセリンジステアラート、グリセリントリステアラート、エチレンジアミンジステアラート、グリセリンモノパルミタート、グリセリントリラウラート、グリセリンモノベヘナート及びペンタエリトリールテトラステアラートである。

【0058】

多様なエステルもしくはアミドの混合物又はアミドとの組合せでのエステルの混合物も使用されることもでき、その際に混合比は任意である。

【0059】

さらに適しているのは、一価又は多価のカルボン酸、好ましくは脂肪酸でエステル化されているかもしくはエーテル化されているポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールである。適した製品は、例えばHenkel KGaA社のLoxiol(登録商標) EP 728として商業的に入手可能である。

【0060】

アルコール及びエチレンオキシドから誘導される好ましいエーテルは、一般式

10

20

30

40

50

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

を有し、ここで、Rは、炭素原子6～40個を有するアルキル基を表し、かつnは、1に等しいノより大きい整数を表す。

【0061】

Rについて特に好ましいのは、nが50である飽和 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$ 脂肪アルコールであり、これはBASF SE社のLutensol(登録商標) AT 50として商業的に入手可能である。

【0062】

別の成分D)として、本発明による成形材料は、別の成核剤を0.0001～1質量%、好ましくは0.001～0.8質量%及び特に0.01～0.3質量%含有してよい。

10

【0063】

成核剤として、知られる全ての化合物、例えばメラミンシアヌレート、ホウ素化合物、例えば窒化ホウ素、ケイ酸、顔料、例えばHeliofenblau(登録商標)(銅フタロシアニン顔料; BASF SEの登録商標)が考慮に値する。

【0064】

充てん剤として、50質量%まで、好ましくは5～40質量%の量で、例えばチタン酸カリウム-ウィスカー、炭素繊維及び好ましくはガラス繊維を挙げることができ、その際にガラス繊維は例えば、5～200 μm 、好ましくは8～50 μm の直径を有する貧アルカリE-ガラスからなる、ガラス織布、ガラスマット、ガラス不織布及びノ又はガラス繊維ローピング又はチョップトガラス繊維の形で使用されることができ、その際に繊維状充てん剤はそれらの配合後に好ましくは0.05～1mm、特に0.1～0.5mmの平均長を有する。

20

【0065】

適した他の充てん剤は、例えば、好ましくは粉碎された形の、炭酸カルシウム又はガラスビーズ又はこれらの充てん剤の混合物である。

【0066】

別の添加剤として、50質量%まで、好ましくは0～40質量%の量で、耐衝撃性を改良するポリマー(以下にゴム弾性ポリマー又はエラストマーとも呼ぶ)を挙げることができる。

【0067】

そのようなエラストマーの好ましい種類はいわゆるエチレン-プロピレン(EPM)ゴムもしくはエチレン-プロピレン-ジエン(EPDM)ゴムである。

30

【0068】

EPMゴムは一般的に、事実上二重結合をもはや有しないのに対して、EPDMゴムは炭素原子100個あたり二重結合1～20個を有してよい。

【0069】

EPDMゴム用のジエンモノマーとして、例えば共役ジエン、例えばイソプレン及びブタジエン、炭素原子5～25個を有する非共役ジエン、例えばペンタ-1,4-ジエン、ヘキサ-1,4-ジエン、ヘキサ-1,5-ジエン、2,5-ジメチルヘキサ-1,5-ジエン及びオクタ-1,4-ジエン、環状ジエン、例えばシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン及びジシクロペンタジエン並びにアルケニルノルボルネン、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネン、2-イソプロペニル-5-ノルボルネン及びトリシクロジエン、例えば3-メチル-トリシクロ(5.2.1.0.2.6)-3,8-デカジエン又はそれらの混合物を挙げることができる。ヘキサ-1,5-ジエン、5-エチリデン-ノルボルネン及びジシクロペンタジエンが好ましい。EPDMゴムのジエン含量は、ゴムの全質量を基準として、好ましくは0.5～50質量%、特に1～8質量%である。

40

【0070】

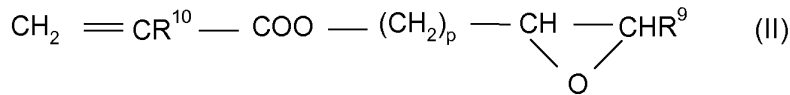
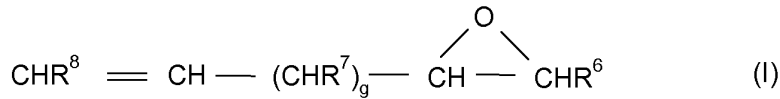
EPDMゴムは、別のモノマー、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミドでグラフトされていてもよい。

50

【 0 0 7 1 】

好ましいゴムの別の群は、エチレンと（メタ）アクリル酸のエステルとのコポリマーである。付加的に前記ゴムはさらにエポキシ基を有するモノマーを含有してよい。これらのエポキシ基を有するモノマーは好ましくは、モノマー混合物への一般式 I 又は I I のエポキシ基を有するモノマーの添加によりゴム中へ組み込まれ、

【 化 1 1 】



上記式中、 $R^6 \sim R^{10}$ は水素又は炭素原子 1 ~ 6 個を有するアルキル基を表し、かつ m は 0 ~ 20 の整数であり、g は 0 ~ 10 の整数であり、かつ p は 0 ~ 5 の整数である。

【 0 0 7 2 】

好ましくは、基 $R^6 \sim R^8$ は水素を表し、その際に m は 0 又は 1 を表し、かつ g は 1 を表す。相当する化合物はアリルグリシジルエーテル及びビニルグリシジルエーテルである。

【 0 0 7 3 】

式 I I の好ましい化合物は、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸のエポキシ基を有するエステル、例えばグリシジルアクリラート及びグリシジルメタクリラートである。

【 0 0 7 4 】

有利には前記コポリマーは、エチレン 50 ~ 98 質量%、エポキシ基を有するモノマー 0 ~ 20 質量%並びに（メタ）アクリル酸エステル残余量からなる。

【 0 0 7 5 】

特に好ましくは、

エチレン 50 ~ 98 質量%、特に 55 ~ 95 質量%、
グリシジルアクリラート及び / 又はグリシジルメタクリラート、（メタ）アクリル酸及び / 又は無水マレイン酸 0.1 ~ 40 質量%、特に 0.3 ~ 20 質量%及び
n - ブチルアクリラート及び / 又は 2 - エチルヘキシルアクリラート 1 ~ 50 質量%、
特に 10 ~ 40 質量%
からなるコポリマーである。

【 0 0 7 6 】

アクリル酸及び / 又はメタクリル酸の好ましい別のエステルは、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びイソブチルエステルもしくは t - ブチルエステルである。

【 0 0 7 7 】

それに加えて、ビニルエステル及びビニルエーテルもモノマーとして使用されることができる。

【 0 0 7 8 】

前記のエチレンコポリマーは、それ自体として知られた方法によって、好ましくは高压及び高められた温度下でのランダム共重合によって、製造されることができる。相応する方法は一般的に知られている。

【 0 0 7 9 】

好ましいエラストマーは、エマルションポリマーでもあり、それらの製造は、例えば、Blackley 著、モノグラフィー "Emulsion Polymerization" に記載されている。使用可能な乳化剤及び触媒はそれ自体として知られている。

【 0 0 8 0 】

原則的に、均質な構造を有するエラストマー又はしかしシェル構造を有するエラストマ

10

20

30

40

50

ーが使用されることができ、シェル状の構造は、個々のモノマーの添加順序によって決定され；前記ポリマーのモルホロジーも、この添加順序の影響を受ける。

【0081】

単に代表例として、ここでは、エラストマーのゴム部分の製造のためのモノマーとして、アクリラート、例えばn-ブチルアクリラート及び2-エチルヘキシルアクリラート、相応するメタクリラート、ブタジエン及びイソプレン並びにそれらの混合物を挙げることができる。これらのモノマーは、別のモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル及び別のアクリラート又はメタクリラート、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル及びプロピルアクリラートと共重合されることができ

10

【0082】

前記エラストマーの軟質相又はゴム相（0未満のガラス転移温度を有する）は、コア、外側シェル又は中央シェル（2よりも多いシェル構造を有するエラストマーの場合）であってよく；多シェルのエラストマーの場合に、複数のシェルも1種のゴム相からなっていてよい。

【0083】

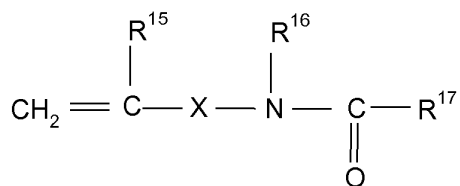
前記ゴム相に加えて、さらに、1種又はそれ以上の硬質成分（20を上回るガラス転移温度を有する）がエラストマーの構造に関与している場合には、これらは、一般的に、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル及びメタクリル酸メチルを主モノマーとして重合することによって製造される。それに加えて、ここでもより少ない割合の別のモノマーが使用されることができ

20

【0084】

幾つかの場合に、表面上に反応性基を有するエマルションポリマーを使用することが有利であることが分かっている。そのような基は、例えばエポキシ基、アミノ基又はアミド基並びに、一般式

【化12】



30

で示されるモノマーの同時使用により導入されることができ官能基であり、

上記式中、置換基は次の意味を有してよい：

R¹⁵は水素又はC₁-~C₄-アルキル基であり、

R¹⁶は水素、C₁-~C₈-アルキル基又はアリール基、特にフェニルであり、

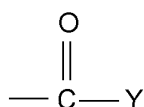
R¹⁷は水素、C₁-~C₁₀-アルキル基、C₆-~C₁₂-アリール基又は-OR¹⁸であり、

40

R¹⁸は、場合によりO含有基又はN含有基で置換されていてよい、C₁-~C₈-アルキル基又はC₆-~C₁₂-アリール基であり、

Xは化学結合、C₁-~C₁₀-アルキレン基又はC₆-~C₁₂-アリーレン基であるか、又は

【化13】



であり、

50

YはOZ又はNH-Zであり、かつ

ZはC₁ ~ C₁₀-アルキレン基又はC₆ ~ C₁₂-アリーレン基である。

【0085】

欧州特許出願公開(EP-A)第208 187号明細書に記載されたグラフトモノマーも、表面での反応性基の導入に適している。

【0086】

別の例として、さらに、アクリルアミド、メタクリルアミド及びアクリル酸又はメタクリル酸の置換エステル、例えば(N-t-ブチルアミノ)-エチルメタクリラート、(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリラート、(N,N-ジメチルアミノ)メチルアクリラート及び(N,N-ジエチルアミノ)エチルアクリラートを挙げることができる。

10

【0087】

さらに、ゴム相の粒子は、架橋されていてもよい。架橋剤として作用するモノマーは、例えばブタ-1,3-ジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタラート、ブタンジオールジアクリラート及びジヒドロジシクロペンタジエニルアクリラート並びに欧州特許出願公開(EP-A)第50 265号明細書に記載された化合物である。

【0088】

さらに、いわゆるグラフト架橋性モノマー(graftlinking monomers)、すなわち重合の際に異なる速度で反応する2種又はそれ以上の重合可能な二重結合を有するモノマーも使用されることができる。好ましくは、少なくとも1種の反応性基がその他のモノマーとほぼ同じ速度で重合するのに対し、他方の1種(又は複数)の反応性基が例えば明らかによりゆっくりと重合する化合物が使用される。異なる重合速度は、前記ゴム中に特定割合の不飽和二重結合を必然的に有する。引き続き、そのようなゴム上へ別の相がグラフトされる場合には、ゴム中に存在している二重結合は少なくとも部分的に、グラフトモノマーと化学結合の形成下に反応し、すなわち、グラフトされる相は少なくとも部分的に、化学結合を介してグラフト基材と結合されている。

20

【0089】

そのようなグラフト架橋性モノマーの例は、アリル基を有するモノマー、特にエチレン系不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアクリラート、アリルメタクリラート、ジアリルマレラート、ジアリルフマラート、ジアリルイタコナート又はこれらのジカルボン酸の相当するモノアリル化合物である。それに加えて、多数の適した別のグラフト架橋性モノマーがあり；より詳しい細部については、ここでは例えば、米国特許(US-PS)第4 148 846号明細書を参照することができる。

30

【0090】

一般的に、成分D)のこれらの架橋性モノマーの割合は、D)を基準として、5質量%まで、好ましくは3質量%以下である。

【0091】

以下に、好ましい幾つかのエマルションポリマーを挙げることができる。まず最初に、ここでは、次の構造を有する、コアと少なくとも1つの外側シェルとを有するグラフトポリマーを挙げることができる：

【表1】

40

コア用のモノマー	シェル用のモノマー
ブタ-1,3-ジエン, イソプレン n-ブチルアクリラート, エチルヘキシルアクリラート又はそれらの混合物, 場合により架橋性モノマーと併せて	スチレン, アクリロニトリル, (メタ)アクリラート, 場合により本明細書に記載されるような反応性基を有する

【0092】

多シェル構造を有するグラフトポリマーの代わりに、ブタ-1,3-ジエン、イソプレン及びn-ブチルアクリラート又はそれらのコポリマーからなる均質な、すなわち一シェ

50

ルのエラストマーも使用されることができる。これらの生成物も、架橋性モノマー又は反応性基を有するモノマーを同時使用することによって製造されることができる。

【0093】

記載されたエラストマー(D)は、他の常用の方法、例えば懸濁重合によって、製造されることもできる。

【0094】

適した別のエラストマーとして、例えば、欧州特許出願公開(EP-A)第115 846号明細書及び欧州特許出願公開(EP-A)第115 847号明細書並びに欧州特許出願公開(EP-A)第117 664号明細書に記載されているような、熱可塑性ポリウレタンを挙げることができる。

【0095】

もちろん、前記のゴムタイプの混合物も使用されることができる。

【0096】

本発明による成形材料はさらに別の常用の添加剤及び加工助剤を含有してよい。例示的にのみ、ここではホルムアルデヒドを捕捉するための添加剤(ホルムアルデヒド-スカベンジャー)、可塑剤、接着促進剤(Haftvermittler)及び顔料を挙げることができる。そのような添加剤の含分は一般的に0.001~5質量%の範囲内である。

【0097】

本発明による熱可塑性成形材料の製造は本来知られた方法で成分の混合により行われるので、ここでは詳細な記載は不要である。有利には成分の混合は押出機上で行われる。

【0098】

成分B)及び成分C)並びに場合により成分D)は、好ましい一製造形において好ましくは室温でA)のグラニュールに塗布され、引き続いて押し出されることができる。

【0099】

前記成形材料からは、全ての種類の成形体(また半製品、シート、フィルム及びフォーム)が製造されうる。前記成形材料は、良好な機械的性質及び熱安定性と同時に極めて良好な耐ディーゼル性、耐塩素性及び耐溶剤性により傑出している。

【0100】

特に、個々の成分の加工は(塊状化又は焼付なしに)問題なくかつ短いサイクル時間で可能であるので、特に薄壁の部材が用途として考慮に値する。

【0101】

これらは、各種の繊維及びモノフィラメント、フィルム及び成形体の製造に、特に次の種類の用途に適している:

電動歯ブラシ用のブラシ付属品、

WC水洗用の弁体及び弁箱、

ドレンコック(Auslaufarmaturen)及びコックの機能部品、例えばシングルレバーミキサー、

シャワーヘッド及び媒体を導く内部部品、

灌漑システム及びスプリンクラーシステム及びヘッドランプ洗浄装置用のノズル、軸受要素及び制御要素、

水器用のケース、

コーヒーマシン用の抽出ユニット、

スプレー用のエアゾル配量弁及び機能部品、

引出しレール(Schubladenführungen)用のローラー(Rollen)及び機能部品、

デオドラントスティック、リップスティック、化粧品用の容器、クロージャーキャップ及び調節機構、

機械製造及び自動車製造用の軸受要素、ガイドブッシュ及びスライドブッシュ、

トランスミッションギアボックス、可変速度ギアボックス及びシフトトランスミッションシステム用の歯車、スピンドル、スクリュウ及び他の要素、

コンベヤーベルト、

とりわけ自動車製造における、液体タンク、液体用の蓋及びクロージャー、

10

20

30

40

50

タンク蓋、タンクフランジ、フィルター、フィルター用のケース、管、レザーケース、自動車製造における燃料装置のロールオーバー弁、インテーク管、ガスメーター。

【0102】

台所分野及び家庭分野のためには、調理器具、例えばフライヤー、アイロン、ボタン用の要素の製造のため、並びに園芸余暇分野における使用、例えば灌漑システム又は園芸装置用の要素における、流動の改善された POM の使用が可能である。

【実施例】

【0103】

10

次の成分を使用した：

成分 A

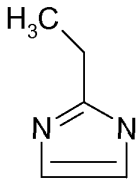
トリオキサン 98.8 質量%及びブタンジオールホルマール 1.2 質量%からなるポリオキシメチレンコポリマー。前記生成物はさらに、未反応トリオキサン約 6 ~ 8 質量%及び熱的に不安定な含分 5 質量%を含有していた。熱的に不安定な含分の分解後に、前記コポリマーは 9.5 cm³ / 10min のメルトポリウムフローレイト MVR (ISO 1133 による、溶融温度 190、公称荷重 2.16 kg) を有していた。

【0104】

成分 B / 1 :

【化 1 4】

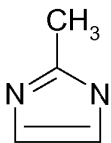
20



2-エチルイミダゾール

成分 B / 2) :

【化 1 5】



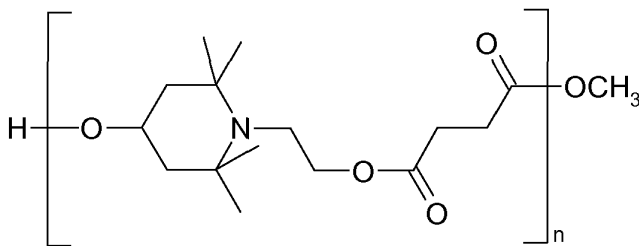
2-メチルイミダゾール

30

比較成分 B / 1 V

Tinuvin(登録商標) 622, CAS番号65447-77-0

【化 1 6】



40

B / 2 V

1 - メチルイミダゾール

B / 3 V

2 - フェニルイミダゾール

B / 4 V

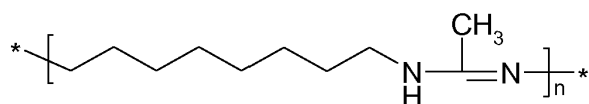
イミダゾール

50

B / 5 V

ポリアミジン：

【化 1 7】



n = 2 3

M_n = 3 8 7 1 g/mol。

【 0 1 0 5】

成分 (C) :

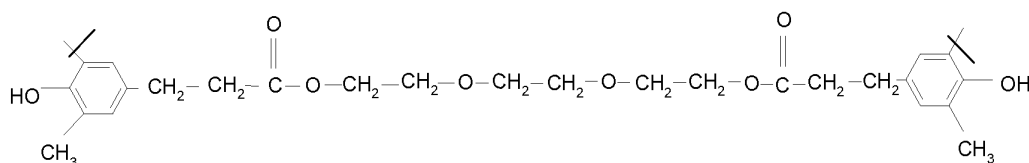
M g O d₅₀ = 7 3 μm。

【 0 1 0 6】

成分 D 1)

Ciba-Geigy社の酸化防止剤Irganox (登録商標) 245

【化 1 8】



成分 D 2 :

次の性質を有する、Societe Nobel社、Puteauxの合成ケイ酸マグネシウムAmbosol (登録商標) :

M g O 含量 1 4 . 8 質量%

S i O₂ 含量 5 9 質量%S i O₂ : M g O 比 2 . 7 mol/mol

かさ密度 2 0 ~ 3 0 g/100ml

強熱減量 < 2 5 質量%

成分 D 3)

Henkel KGaA社のグリセリンジステアレートLoxiol (登録商標) VP 1206

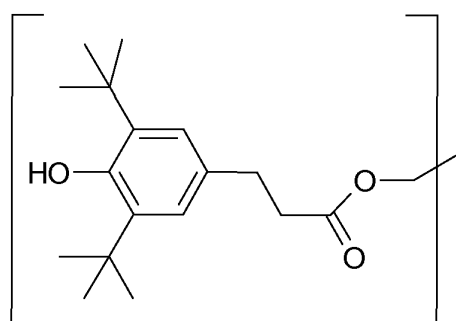
成分 D 4)

カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及び分子量調節剤としてのプロピオン酸から米国特許(US-A)第3,960,984号明細書の例5 - 4に従って製造された("PA-dica pped")、約3 0 0 0 g/molの分子量を有するポリアミドオリゴマー。

成分 D 5)

Irganox(登録商標) 1010 FF

【化 1 9】



4

成分 D 6)

メラミンホルムアルデヒド縮合物。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

成形材料の製造のために、成分 A を、成分 D 1 ~ D 6 の以下に記載の量とドライミキサー中で 2 3 の温度で混合した。こうして得られた混合物を、B 及び C と共に、脱ガス装置を備えた二軸スクルー押出機 (Werner & Pfleiderer 社の ZSK 30) 中に導入し、2 2 0 で均質化し、脱ガスし、均質化された混合物をノズルを介して造粒物として絞り出し、ペレット化した。

【 0 1 0 8 】

例中の成分 A は、それぞれ以下のもの

- D 1 0 . 3 5 質量%
- D 2 0 . 0 5 質量%
- D 3 0 . 1 5 質量%
- D 4 0 . 0 4 質量%
- D 5 0 . 1 質量%
- D 6 0 . 2 質量%

を含有していた。

【 0 1 0 9 】

次の測定を実施した：

質量損失、機械的性質 (引張試験) (4 mm 厚さの試験体で、ISO 527 タイプ 1A) 及びシャルピー衝撃強さ (ISO 179/1eA) について 4 mm 厚さの試験体を、

- 1) 1 0 0 での Haltermann CEC 91-A-81 (浴交換 1 × 1 4 日間) 中及び
- 2) 1 1 0 での 7 5 % ディーゼル CEC RF 06-03 + 2 5 % バイオディーゼル (DIN EN 14 214) の混合物 (浴交換 2 × 週) 中での貯蔵の前及び後に測定した。

【 0 1 1 0 】

本発明による例

例 1 : $\frac{97.5 \text{ 質量\%の (A)} + 0.5 \text{ 質量\%の (B / 1)} + 2 \text{ 質量\%の (C)}}{}$

例 2 : $\frac{97.5 \text{ 質量\%の (A)} + 0.5 \text{ 質量\%の (B / 2)} + 2 \text{ 質量\%の (C)}}{}$

比較例

V 1 : $\frac{99.2 \text{ 質量\%の (A)} + 0.8 \text{ 質量\%の (B / 1 V)}}{}$

V 2 : $\frac{97.5 \text{ 質量\%の (A)} + 0.5 \text{ 質量\%の (B / 2 V)} + 2 \text{ 質量\%の (C)}}{}$

V 3 : $\frac{97.9 \text{ 質量\%の (A)} + 0.1 \text{ 質量\%の (B / 3 V)} + 2 \text{ 質量\%の (C)}}{}$

V 4 : $\frac{97.9 \text{ 質量\%の (A)} + 0.1 \text{ 質量\%の (B / 4 V)} + 2 \text{ 質量\%の (C)}}{}$

V 5 : $\frac{97.5 \text{ 質量\%の (A)} + 0.5 \text{ 質量\%の (B / 5 V)} + 2 \text{ 質量\%の (C)}}{}$

測定の結果は表から読みとることができる。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

【表 2】

Haltermann ディーゼル CEC RF 91-A-81						
例	弾性率 [Mpa]	降伏応力 [Mpa]	降伏伸び [%]	破断伸び [%]	ノッチ付衝撃強さ [KJ/m ²]	質量損失 [%]
V5 - 0 日	3080	66.9	8.42	20.9	4.47	0
V5 - 7 日	2766	67.6	9.95	16.2	3.43	-5.7
V5 - 14 日	2761	67.2	8.56	11.3	5.71	-15
V5 - 28 日	2663	65.9	9.99	14.8	5.59	-15.8
V5 - 56 日	2788	65.4	8.91	12.8	4.35	-17.84
V2 - 0 日	2936	66	8.82	28.3	5.52	0
V2 - 7 日	2710	67.5	10.2	23.8	5.31	0.31
V2 - 14 日	2851	69.8	10.4	18.8	4.81	0.35
V2 - 28 日	2570	65	10.9	16.6	5.55	-0.24
V2 - 56 日	2723	65.8	10.4	15.1	3.26	-3.1
V3 - 0 日	3017	66.9	8.76	26.7	5.48	0
V3 - 7 日	2697	67.6	10.8	29	5.23	0.61
V3 - 14 日	2804	69.1	10.7	20.9	5.55	-0.5
V3 - 28 日	2598	66.2	11.2	20.8	5.74	-3.69
V3 - 56 日	2733	66.3	10.6	14.6	3.07	-6.44
V4 - 0 日	2969	66.8	8.78	26.1	5.52	0
V4 - 7 日	2716	67.6	10.6	28.4	5.31	0.55
V4 - 14 日	2737	68.8	11.1	24.4	5.41	0.61
V4 - 28 日	2616	66.8	11.9	25.3	4.8	0.3
V4 - 56 日	2676	65.4	11.2	12	5.36	-1.44

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

【 表 3 】

Haltermann ディーゼル CEC RF 91-A-81						
例	弾性率 [Mpa]	降伏応力 [Mpa]	降伏伸び [%]	破断伸び [%]	ノッチ付衝撃強さ [KJ/m ²]	質量損失 [%]
V 1 - 0 日	2914	67.3	9.81	31.9	5.41	0
V 1 - 7 日	2794	68.7	10.8	21.8	3.3	-2.8
V 1 - 14 日	2819	69.2	10.7	19.7	5.62	-14
V 1 - 28 日	2755	68.1	10.3	17.6	7.99	-33.64
V 1 - 56 日						-73.8
例 1 - 0 日	2957	67.1	8.79	24	5.44	0
例 1 - 7 日	2771	68.1	10.2	18.4	4.7	0.51
例 1 - 14 日	2680	67.1	10.9	16.4	5.2	0.29
例 1 - 28 日	2665	67.3	11	22.2	5.19	0.52
例 1 - 56 日	2699	65.9	10.5	13.2	5.39	-0.63
例 2 - 0 日	2980	67.2	8.54	25.7	5.04	0
例 2 - 7 日	2768	68	10.1	24.4	5.2	0.41
例 2 - 14 日	2703	67	10.6	20.1	5.37	0.16
例 2 - 28 日	2647	67.1	11.1	24.1	5.4	0.26
例 2 - 56 日	2665	65.7	10.4	14.2	4.53	-0.23

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

【表 4】

75 % デイザーゼル CEC RF 06-03 + 25 % バイオ デイザーゼル DIN EN 14214						
例	弾性率 [Mpa]	降伏応力 [Mpa]	降伏伸び [%]	破断伸び [%]	ノッチ付衝撃強さ [KJ/m ²]	質量損失 [%]
V5 - 0 日	3080	66.9	8.42	20.9	4.47	0
V5 - 7 日	2614	67.5	12.3	16.4	3.94	0.78
V5 - 14 日	2529	66.8	12.6	14.1	3.45	0.7
V5 - 28 日	2518	65.7	8.68	8.68	1.58	0.49
V5 - 56 日	2416	55.9	5.73	5.73	1.49	-0.07
V2 - 0 日	2936	66	8.82	28.3	5.52	0
V2 - 7 日	2617	67.3	12.3	27.3	5.34	0.33
V2 - 14 日	2512	66.5	12.9	20	5.37	0.29
V2 - 28 日	2438	63.8	7.59	7.59	3.19	0.04
V2 - 56 日	2278	49.8	4.51	4.51	1.53	-0.8
V3 - 0 日	3017	66.9	8.76	26.7	5.48	0
V3 - 7 日	2637	67.9	12.3	27.2	5.4	0.53
V3 - 14 日	2539	67.2	12.7	21.8	5.15	0.6
V3 - 28 日	2476	65.2	9.74	9.97	3.63	0.44
V3 - 56 日	2369	50.9	4.46	4.46	1.51	-0.05
V4 - 0 日	2969	66.8	8.78	26.1	5.52	0
V4 - 7 日	2616	67.6	12.2	19.3	5.26	0.41
V4 - 14 日	2521	66.6	12.4	15.9	4.76	0.47
V4 - 28 日	2352	52.7	4.25	4.25	1.69	0.03

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

【表 5】

75 %ダイーゼル CEC RF 06-03 + 25 %バイオディーゼル DIN EN 14214						
例	弾性率 [Mpa]	降伏応力 [Mpa]	降伏伸び [%]	破断伸び [%]	ノッチ付衝撃強さ [KJ/m ²]	質量損失 [%]
V4 - 56 日	2322	45.2	3.58	3.58	1.48	-1.16
V1 - 0 日	2836	66.6	9.29	32.6	5.42	0
V1 - 7 日	2486	67.1	13.1	35.3	5.26	0.6
V1 - 14 日	2370	65.9	13.7	37.6	5.98	0.75
V1 - 28 日	2254	65.5	14.7	26.1	5.15	0.85
V1 - 56 日	2360	56.6	5.25	5.25	2.53	0.44
例 1 - 0 日	2957	67.1	8.79	24	5.44	0
例 1 - 7 日	2645	68.1	11.7	21.5	4.6	0.26
例 1 - 14 日	2555	65.6	11	11.6	3.15	0.25
例 1 - 28 日	2376	60.9	7.79	7.79	1.97	-0.07
例 1 - 56 日	2395	52.6	4.77	4.77	1.6	-1.02
例 2 - 0 日	2980	67.2	8.54	25.7	5.04	0
例 2 - 7 日	2701	68	10.7	14.7	3.26	0.14
例 2 - 14 日	2497	64.3	11	11.6	3.02	0.13
例 2 - 28 日	2414	61.1	8.33	8.33	1.68	-0.12
例 2 - 56 日	2403	44.5	3.04	3.04	1.59	-0.91

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 カルティケヤン シャラヴァナン
ドイツ連邦共和国 マンハイム タンホイザーリング 162
- (72)発明者 ユルゲン デメーター
ドイツ連邦共和国 マインツ カール・ツェアギーベル・シュトラッセ 15

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 国際公開第2005/033202(WO, A1)
特開平09-124891(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | |
|------|--------|---------|
| C08L | 59/00 | - 59/04 |
| C08K | 3/22 | |
| C08K | 5/3445 | |