

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-508902

(P2016-508902A)

(43) 公表日 平成28年3月24日(2016.3.24)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 2 9 B 9/14 (2006.01)		B 2 9 B 9/14	4 F 2 0 1
B 2 9 B 9/06 (2006.01)		B 2 9 B 9/06	
B 2 9 B 13/02 (2006.01)		B 2 9 B 13/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-555671 (P2015-555671)	(71) 出願人	502132128 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション サウディアラビア王国 11422 リヤ ド ビーオー ボックス 5101
(86) (22) 出願日	平成26年1月28日 (2014.1.28)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	平成27年9月29日 (2015.9.29)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/051574	(72) 発明者	ビエモン, ヘルルド ヤン エドゥアルト オランダ国 NL-6160 ヘーアー ヘレーン ビーオー ボックス 3008 ケアオブ サビック インテレクチュアル プロパティー グループ
(87) 国際公開番号	W02014/118144		
(87) 国際公開日	平成26年8月7日 (2014.8.7)		
(31) 優先権主張番号	13000500.2		
(32) 優先日	平成25年2月1日 (2013.2.1)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

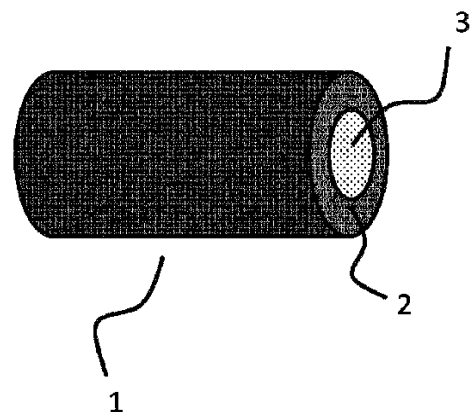
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペレットの処理方法と製造方法

(57) 【要約】

ペレットであって、(3) 含浸剤により少なくとも一部覆われてかつペレットの縦方向に延在している(2) ガラスフィラメントを取り囲む(1) 熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットの処理方法において、ペレットをある期間に亘り高温に維持する工程を有してなる方法が開示されている。この方法により、ペレット内のガラスフィラメントの含浸が改善され、(a) 繰り返し機械負荷にさらされたときにペレットから分離するガラスの量が少なくなり、(b) ペレットから製造される成形製品におけるガラスフィラメントの凝集が少なくなる。

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつ該ペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを処理する方法において、前記ペレットを前記含浸剤の少なくとも熔融温度の高温にある期間に亘り維持する工程を有してなる方法。

【請求項 2】

前記ペレットは、少なくとも 15 分、好ましくは少なくとも 30 分、より好ましくは少なくとも 60 分の期間に亘り、前記高温に維持される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記含浸剤の熔融温度が前記熱可塑性ポリマーシースの熔融温度より低く、前記高温が該熱可塑性ポリマーシースの熔融温度より低い、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリマーシースがポリオレフィン組成物である、請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記ガラスフィラメントが、5 ~ 50 μm 、好ましくは 10 ~ 30 μm 、より好ましくは 15 ~ 25 μm の厚さを有する、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記ガラスフィラメントが、該ガラスフィラメントの総質量に基づいて多くとも 2 質量 % しかサイジング組成物を含有しない、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記含浸剤が、非揮発性であり、前記熱可塑性ポリマーシースの融点より少なくとも 20 低い融点を有し、塗布温度で 2 . 5 から 100 cS の粘度を有する、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記ペレットが、5 ~ 50 mm、好ましくは 5 ~ 30 mm、より好ましくは 10 ~ 20 mm、最も好ましくは 12 ~ 15 mm の長さを有する、請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の方法により得られるペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつ縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレット。

【請求項 10】

ペレットを成形、好ましくはペレットを射出成形することによって製造された成形品中のガラスフィラメントの凝集を減少させるための請求項 9 記載のペレットの使用。

【請求項 11】

ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつ該ペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを製造する方法において、

- a) ガラスフィラメントの少なくとも 1 つの連続ストランドを提供する工程、
 - b) 前記ストランドに含浸剤を塗布する工程、
 - c) 工程 b) のストランドの周りに熱可塑性ポリマーのシースを施して、前記含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドを形成する工程、
 - d) 前記含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドをペレットに切断する工程、および
 - e) 前記ペレットを請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の方法で処理する工程、
- を有してなる方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつ該ペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを成形することによって製造された成形部品におけるガラスフィラメントの凝集を減少させる方法において、

a) ガラスフィラメントの少なくとも1つの連続ストランドを提供する工程、

b) 前記ストランドに含浸剤を塗布する工程、

c) 工程b)のストランドの周りに熱可塑性ポリマーのシースを施して、前記含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドを形成する工程、

d) 前記含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドをペレットに切断する工程、および

e) 前記ペレットを請求項1から8いずれか1項記載の方法で処理する工程、
を有してなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットの処理方法に関する。

【0002】

本発明はさらに、この方法により得られるペレットおよびその使用に関する。

【0003】

本発明はさらに、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットの製造方法に関する。

【0004】

本発明はさらに、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットが繰り返しの機械負荷に曝されているとき、またはペレットの配管系を通じた輸送の際、または振動コンベヤ手段による輸送の際、そのペレットから分離するガラスフィラメントの量を減少させる方法に関する。

【0005】

本発明はさらに、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを成形することによって製造された成形部品におけるガラスフィラメントの凝集を減少させる方法に関する。

【0006】

概して、本発明は、ガラス長繊維強化熱可塑性ポリマーの技術分野にある。

【背景技術】

【0007】

ガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットであって、ガラスフィラメントが含浸剤により少なくとも一部覆われており、ペレットの縦方向に延在している、ペレットが、商標名Stamax(商標)でSaudi Basic Industries Corporationから市販されている。

【0008】

そのようなペレットを製造するプロセスが特許文献1から公知であり、そのプロセスは、以下の工程：

a) 多くとも2質量%しかサイジング組成物を含み、少なくとも1つの連続ガラスマルチフィラメントストランドのパッケージからほどく工程、

b) 0.5から20質量%の含浸剤をその少なくとも1つの連続ガラスマルチフィラメ

10

20

30

40

50

ントストランドに塗布して、含浸された連続マルチフィラメントストランドを形成する工程、および

c) 含浸された連続マルチフィラメントストランドの周りに熱可塑性ポリマーのシースを施して、被覆された(sheathed)連続マルチフィラメントストランドを形成する工程、を有してなり、

その含浸剤が、非揮発性であり、熱可塑性マトリクスの融点より少なくとも20 低い融点を有し、塗布温度で2.5から100 c Sの粘度を有し、強化すべき熱可塑性ポリマーに適合していることを特徴とする。

【0009】

特許文献1によれば、被覆された連続ガラスマルチフィラメントストランドは、2から50 mm、好ましくは5から30 mm、より好ましくは6から20 mm、最も好ましくは10から15 mmの流さを有するペレットに切断することができる。

【0010】

そのペレットは、射出成形、圧縮成形、押出成形および押出圧縮成形などの適切な成形技法によって物品を製造するために使用できる。バンパー等の自動車外装部品、計器盤等の自動車内装部品、またはボンネット下の自動車部品などの物品を製造するために、射出成形が広く使用されている。

【0011】

特許文献2には、成形材料として使用するのに適した繊維強化ポリアミド樹脂組成物を製造するプロセスが開示されている。得られた組成物は、強化繊維と樹脂との間の高い接着強度を有し、成形製品に優れた性質を与える。

【0012】

特許文献3には、造形品を調製するのに適した、被覆された(coated)長繊維強化複合構造の連続調製プロセスが開示されている。このプロセスは、複数の連続長の強化繊維ストランドを連続的に線引きしながら、その繊維ストランドを第1の熱可塑性樹脂材料に含浸して、長繊維強化複合構造を形成し、それに続いて、その長繊維強化複合構造上に、添加剤を含有する第2の熱可塑性樹脂材料を被覆して、被覆された長繊維強化複合構造を製造することによって、特徴付けられる。

【0013】

特許文献4には、導電性長繊維熱可塑性濃縮物を製造するプロセスであって、導電性連続繊維ストランドを、水性溶融混連熱可塑性ディスパーションで被覆し、乾燥させ、切り刻むプロセスが開示されている。

【0014】

特許文献5には、単繊維で強化されたプラスチック物品を製造する方法であって、第一に、実質的に無限長の繊維をプラスチック内に被覆し、これらの被覆繊維から粒子を製造し、その粒子を繊維強化プラスチック製品に作る方法が開示されている。

【0015】

特許文献6には、ガラス含有基体の少なくとも一部の上に配置された化合物の少なくとも1つの層を備えた物品であって、その化合物が、110 未満の変形温度を有するポリオレフィン、および分散安定剤を含み、その化合物が基体に改善された性質を与え、基体が成形可能である、物品が開示されている。

【0016】

当業者には、特許文献1により製造されたタイプのペレット中のガラスフィラメントは、シースの熱可塑性ポリマー中に(まだ)分散されていないことが認識されるであろう。本願の発明者等は、これにより、そのようなペレットが繰り返しの機械負荷にさらされると、ペレットからガラスフィラメントが分離することがあることを発見した。そのような繰り返しの機械負荷は、配管系を通じての、または振動コンベヤベルトなどの振動コンベヤ手段による、ペレットの輸送中に生じるであろう。さらなる繰り返しの機械負荷が、多数のペレットが振盪され、攪拌されるとき、またはペレットが、例えば、オクタビン(octabin)などの適切な輸送容器中に充填されるときに生じる。それに加え、輸送容器は、輸

10

20

30

40

50

送中に振動に曝されるであろう。この振動は、ペレットからガラスフィラメントが分離する別の原因であろう。当然のことながら、上記例のいくつかの変種も、繰り返しの機械負荷と考えられるであろう。繰り返しの機械負荷は、通常、事実上無作為である。

【0017】

配管系を通じてのペレットの輸送中にペレットからガラスフィラメントが分離することは、特に重要である。何故ならば、分離したフィラメントは、配管系および/または配管系に使用されるフィルタ、弁、排気口などの閉塞を生じることがあるからである。そのような閉塞により、設備の停止時間が生じ、ことによると、製造能力が損なわれるかもしれない。

【0018】

本願の発明者等は、広く、先に挙げた問題を「遊離ガラス」問題と称する。「遊離ガラス」という用語は、ペレットから分離するガラスフィラメントの量に代わるものとしてこの説明全体に亘り使用されることがある。

10

【0019】

ペレットから分離するガラスフィラメントに関連する問題以外に、本願の発明者等は、特許文献1にしたがって製造されたタイプのペレットは、時々、最終製品、例えば、射出成形部品の表面に見える、いわゆる「白点(white spot)」を生じることがあることを観察した。本願の発明者等は、これらの「白点」はガラスフィラメントの凝集体であること、およびそのような「白点」の存在が、ガラスフィラメントの含浸が不十分であり、ガラスフィラメントを成形部品中に均一に分散させずに、その中に凝集したまま留まらせたことを示すことを発見した。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】国際公開第2009/080281号

【特許文献2】欧州特許第0491043号明細書

【特許文献3】国際公開第99/65661号

【特許文献4】国際公開第2007/008633号

【特許文献5】独国特許発明第3806661号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2008/118728号明細書

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明の課題は、遊離ガラス現象に関連する問題の解決策を提供することにある。

【0022】

より具体的には、本発明の課題は、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシートを備えたペレットが繰り返しの負荷に曝されたときに、ペレットから分離するガラスフィラメントの量が最小まで減少している、ペレットを提供することにある。

【0023】

本発明のさらなる課題は、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシートを備えたペレットが、例えば、空気抵抗により、配管系を通じて輸送されるときに、またはペレットが、コンベヤベルトなどの振動コンベヤ手段により輸送されるときに、ペレットから分離するガラスフィラメントの量が最小まで減少している、ペレットを提供することにある。

40

【0024】

本発明の別の課題は、「白点」の数が最小まで減少するように、ペレット中のガラスフィラメントの含浸を改善することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【0025】

その程度まで、本願の発明者等は、ペレットが、含浸剤の少なくとも熔融温度の高温である期間に亘り維持されれば、そのようなペレットが輸送されるおよび/または繰り返しの機械負荷に曝されるときに、ペレットから分離するガラスフィラメントの量が著しく減少することを発見した。したがって、本発明は、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを処理する方法において、そのペレットを含浸剤の少なくとも熔融温度の高温にある期間に亘り維持する工程を有してなる方法を提供する。

【0026】

その上、本願の発明者等は、本発明の方法により、そのように処理されたペレットから製造された成形部品において「白点」が形成される恐れが低くなることを発見した。

10

【0027】

それに拘束することを意図しないが、本願の発明者等は、高温での処理により2つの効果が達成されると考えている。

【0028】

第一に、その処理により、含浸剤が、ペレットのコアを形成するガラスフィラメントと、ガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースとの間の機械的結合を改善することができる。

【0029】

第二に、その処理により、含浸剤が、ガラスフィラメント間の空間にさらに拡散することができ、これにより、ガラスフィラメント間の結合が改善される。言い換えると、本発明により、ガラスフィラメントの含浸を改善することができる。

20

【0030】

それゆえ、本発明は、ガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットであって、ガラスフィラメントが含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しており、ガラスフィラメントが互いと熱可塑性ポリマーシースに結合しており、その組合せにより、ペレットから分離するガラスフィラメントの量が減少し、「白点」の量が減少する、ペレットを製造することができる。

【0031】

したがって、本発明によれば、上述した課題の少なくとも1つが満たされる。

30

【0032】

好ましい実施の形態において、ペレットは、少なくとも15分、好ましくは少なくとも30分、より好ましくは少なくとも60分の期間に亘り、前記高温に維持される。処理温度である、この処理中の高温は、含浸剤をガラスフィラメントと熱可塑性ポリマーシースの間およびガラスフィラメント間の界面に沿って含浸させることができるので、含浸剤の熔融温度と少なくとも等しい。処理中の高温が高いほど、遊離ガラスおよび/または「白点」への同様の効果を得ながら、処理期間が短くなるであろう。

【0033】

実際には、本発明は、ペレットを、たとえば、容器の壁を加熱する手段により、および/または予熱ガスで容器をパージすることにより、加熱できる適切な処理容器内に配置することによって実施することができる。そのような実施の形態において、ペレットは、直接的ではなく間接的に加熱され、ペレットを所望の温度に加熱するためには、ある程度の時間が必要である。別の実施の形態において、ペレットは、赤外線放射により加熱してもよい。本発明は、これらの加熱方法または加熱方法の任意の組合せのいずれにも、決して制限されない。

40

【0034】

当業者は、高温は、処理の期間に亘りずっと一定であってよいが、変動してもよいことを理解するであろう。

【0035】

前記処理は、比較的多量のガラスフィラメントを含有するペレット、すなわち、少なく

50

とも40質量%、好ましくは少なくとも50質量%のガラスフィラメントを含有するペレットにとって特に重要である。何故ならば、そのようなペレットは、「遊離ガラス」および「白点」の問題を受けやすいからである。

【0036】

処理中にペレットと一緒に溶融するのを避けるために、高温は、熱可塑性ポリマーシースの熱可塑性ポリマーの溶融温度より低いことが好ましい。

【0037】

それゆえ、本発明の好ましい実施の形態において、含浸剤は、熱可塑性ポリマーシースの溶融温度より低い溶融温度を有し、その高温は、熱可塑性ポリマーシースの溶融温度よりも低い。

【0038】

ペレットが5~50mm、好ましくは5~30mm、より好ましくは10~20mm、最も好ましくは12~15mmの長さを有することが好ましい。20mm超の長さを有するペレットは、射出成形設備において加工するのがより難しいであろう、および/またはそのような設備の改良を必要とするであろう。20mmから50mmなどのより長いペレットは、圧縮成形技法に適しているであろう。

【0039】

本発明にしたがって使用されるペレットは、ペレットの質量に基づいて、10から70質量%、好ましくは20から60質量%のガラスフィラメントを含有することが好ましい。通常、ペレット中のガラスフィラメントは、ガラスロービングと称されることもあるガラスマルチフィラメントから生じる。そのようなロービングは、ガラスフィラメントの連続ストランドであり、そのガラスフィラメントは、サイジング組成物により被覆され、一緒に保持されている。誤解を避けるために、当然のことながら、そのような連続ストランドまたはロービングにおいて、ガラスフィラメントも連続している。

【0040】

本発明のペレット中のガラスフィラメントは、5~50 μ m、好ましくは10~30 μ m、より好ましくは15~25 μ mの厚さを有することが好ましい。通常、ガラスフィラメントは断面が円形であり、先に定義された厚さがガラスフィラメントの直径であるということを意味する。

【0041】

ペレット中のガラスフィラメントの長さは、典型的に、ペレットの長さに対応する。それでも、熱可塑性ポリマーシースの押出後収縮のために、または適用されるペレット切断技術のために、ペレットとガラスフィラメントとの間の長さに小さな差が生じるかもしれない。しかしながら、そのような差は、小さく、典型的に、ペレットの長さの10%未満、好ましくは5%未満、より好ましくは2%未満である。ガラスフィラメントは、概して、互いに平行である。誤解を避けるために、当然のことながら、本発明に使用されるガラスフィラメントは、熱可塑性ポリマーシース中に埋め込まれていない。

【0042】

ガラスフィラメントが、ガラスフィラメントの総質量に基づいて、多くとも2質量%しかサイジング組成物を含有しないことが好ましい。サイジング組成物の適切な例としては、水溶液中に溶解したまたは水中に分散した有機材料などの溶媒系組成物および溶融系または放射線硬化系組成物が挙げられる。より詳しくは、水性サイジング組成物は従来、個々のガラスフィラメントに施される。当該技術分野、例えば、欧州特許出願公開第1460166A1号、欧州特許出願公開第0206189A1号または米国特許第4338233号の各明細書に既に開示されているように、水性サイジング組成物は、典型的に、塗膜形成要素、カップリング剤および他の追加成分を含む。塗膜形成要素は、一般に、ガラスフィラメントをフィラメント間摩耗から保護し、かつ乾燥された後のガラスフィラメントストランドの一体性と加工性を提供するのに効果的な量で存在する。適切な塗膜形成要素は、強化すべきポリマーと混和性であるべきである。例えば、ポリプロピレンを強化するために、適切な塗膜形成要素は、一般に、ポリオレフィンワックスを含む。カップリン

10

20

30

40

50

グ剤は、一般に、成形物品において熱可塑性ポリマーマトリクスを形成する、熱可塑性ポリマーシースとガラスフィラメント強化材との間の接着を改善するために使用される。ガラスフィラメントに使用されている当該技術分野で公知のカップリング剤の適切な例としては、有機官能シランが挙げられる。当業者に公知の他の追加成分もサイジング組成物中に存在してもよい。適切な例としては、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、可塑性剤、界面活性剤、核生成剤、酸化防止剤、顔料およびそれらの任意の組合せが挙げられる。

【0043】

熱可塑性ポリマーシースが、ポリプロピレンまたはポリエチレンに基づく組成物などの、ポリオレフィン組成物であることが好ましい。本発明によるペレットにおける熱可塑性ポリマーシース材料が、プロピレンホモポリマー、プロピレンとエチレンおよび/または別のアルファオレフィンのランダムコポリマーまたは異相コポリマーなどの結晶性ポリプロピレンであることがより好ましい。熱可塑性ポリマーシースは、紫外線安定剤、酸化防止剤、加工助剤、衝撃改質剤、難燃剤、酸除去剤、無機充填剤、着色剤、またはポリマーとガラスフィラメントとの間の界面結合を改善する化合物のような、強化された化合物の性質をさらに向上させる成分などの添加剤を1種類以上含有してもよい。最後の化合物の例に、熱可塑性ポリマーがポリプロピレンである場合、マレイン酸変性ポリプロピレンのような官能化ポリオレフィンがある。

10

【0044】

熱可塑性ポリマーシースが単層からなることが好ましいが、本発明は、そのような実施の形態に制限されない。その程度まで、ガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースは、熱可塑性ポリマーシース上に直接押し出された、その熱可塑性ポリマーシースと直接接触するような、1種類以上の熱可塑性ポリマーの1つ以上の層により、取り囲まれるてもよい。誤解を避けるために、当然のことながら、熱可塑性ポリマーシースは、含浸剤により少なくともある程度覆われたガラスフィラメントを密接に取り囲む。ここに用いた密接に取り囲むという用語は、熱可塑性ポリマーシースが、少なくともある程度覆われたガラスフィラメントを含有するコアと実質的に完全に接触していることを意味するものとして理解すべきである。言い換えると、シースは、シースの内面と、ガラスフィラメントを含有するコアとの間に意図的な間隙がないような様式で施される。

20

【0045】

さらなる態様において、本発明は、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットが繰り返しの機械負荷に曝されているとき、またはペレットの配管系を通じた輸送の際、または振動コンベヤ手段による輸送の際、そのペレットから分離するガラスフィラメントの量を減少させる方法において、

30

a) ガラスフィラメントの少なくとも1つの連続ストランドを提供する工程、
 b) そのストランドに含浸剤を塗布する工程、
 c) 工程b)のストランドの周りに熱可塑性ポリマーのシースを施して、含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドを形成する工程、

d) 含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドをペレットに切断する工程、および

40

e) ペレットを本発明による方法で処理する工程、
 を有してなる方法に関する。

【0046】

さらにまた別の態様において、本発明は、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレットの縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを成形することによって製造された成形部品におけるガラスフィラメントの凝集を減少させる方法において、

a) ガラスフィラメントの少なくとも1つの連続ストランドを提供する工程、
 b) そのストランドに含浸剤を塗布する工程、

50

c) 工程 b) のストランドの周りに熱可塑性ポリマーのシースを施して、含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドを形成する工程

d) 含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドをペレットに切断する工程、および

e) ペレットを本発明による方法で処理する工程、
を有してなる方法に関する。

【0047】

ガラスフィラメントの連続ストランドの周りに熱可塑性ポリマーのシースを施すための当該技術分野に公知のどの方法を使用してもよい。被覆(sheathing)またはワイヤ被覆(wire-coating)プロセスは、典型的に、連続ガラスストランドの外面に、それがダイの中の熱可塑性ポリマー溶融物を通過するとき、熱可塑性ポリマー層を施す工程を含む。例えば、文献の欧州特許0921919B1号および同第0994978B1号の各明細書に被覆またはワイヤ被覆方法が開示されている。本発明によれば、得られたガラスフィラメントの被覆された連続ストランドは、含浸剤により少なくとも一部覆われたガラスフィラメントを含有するコアおよびそのガラスフィラメントを密接に取り囲むシースを備えている。

10

【0048】

ロービングと称されることもある、ガラスフィラメントの連続ストランドは、通常、それが巻き付けられたポビンから提供される。多くとも2質量%しかサイジング組成物を含有しないガラスフィラメントの連続ストランドが、本発明の方法に利用される。強熱減量(LOI)により測定して、0.1から1質量%のサイジング組成物を含有するガラスフィラメントの連続ストランドを使用することが好ましい。LOIの測定は、ガラスフィラメント上のサイジングの量を決定するために周知である。ガラスフィラメントの連続ストランドのガラスフィラメント密度は様々であってよい。ガラスフィラメントの連続ストランドが、好ましくはストランド当たり500から10000のガラスフィラメントを、より好ましくはストランド当たり2000から5000のガラスフィラメントを含有することができる。ストランドの線密度が、1000メートル当たり1000から5000グラムに相当する、1000から5000テクスであることが好ましい。ガラスフィラメントの厚さは、好ましくは5~50 μm 、より好ましくは10~30 μm 、さらにより好ましくは15~25 μm である。通常、ガラスフィラメントは断面が円形であり、先に定義した厚さは直径を意味する。

20

30

【0049】

本発明によりペレットを製造する方法は、含浸剤を少なくとも1つの連続ストランドに塗布する固定を含む。含浸剤の量が、ペレット中のガラスフィラメント(サイジング組成物を含む)の総質量に基づいて、0.5から20質量%であることが好ましい。含浸剤を塗布する工程は、サイジング組成物を含有するガラスフィラメントの包装された連続ストランドをほどいた後であって、ガラスマルチフィラメントのストランドの周りに熱可塑性ポリマーシースを施す工程と直列に行われる。「直列」は、含浸剤を塗布する工程と、熱可塑性ポリマーシースを施す工程との間に、例えば、貯蔵または冷却などの中間工程が行われなことを意味する。実際に、両方の工程は、互いの直後に行ってよく、例えば、含浸剤がまだ比較的高温を有していることを意味する。

40

【0050】

含浸剤には少なくとも2つの機能がある。第一に、含浸剤は、ガラスフィラメントを、少なくとも一部には、互いと、熱可塑性ポリマーシースに結合する。この機能は、そのようなペレットが、繰り返しの機械負荷に曝されたとき、もしくはペレットを、例えば、空気抵抗により、配管系を通じて輸送する際、またはコンベヤベルトなどの振動コンベヤ手段により輸送する際に、ペレットから分離するガラスフィラメントの量を減少させることを考慮して重要である。第二に、含浸剤は、ペレットを物品に成形する成形プロセス中に熱可塑性ポリマーマトリクス中のガラスフィラメントの分散を向上させる化合物である。

50

これらの機能を考慮して、ペレットの製造中に含浸剤がガラスフィラメントによりよく含浸するほど、最終製品（すなわち、射出成形部品）中のガラスフィラメントの分散がよりよくなり、結果として「白点」が少なくなるであろう。その上、遊離ガラスの問題が最小に減少する。本発明の処理方法は、含浸をさらに改善する。

【0051】

前記含浸剤は、非揮発性であり、熱可塑性ポリマーシースの融点より少なくとも20低い融点を有し、塗布温度で2.5から100cSの粘度を有する。

【0052】

含浸剤の粘度は、塗布温度で、100cS未満、好ましくは75cS未満、より好ましくは25cS未満である。含浸剤の粘度は、塗布温度で、2.5cS超、好ましくは5cS超、より好ましくは7cS超である。100cS超の粘度を有する含浸剤は、ガラスフィラメントの連続ストランドに塗布するのが難しい。ガラスフィラメントの良好な湿潤性能を促進するために、低粘度が必要であるが、2.5cS未満の粘度を有する含浸剤は、取り扱うのが難しい、例えば、塗布する量を制御するのが難しい。含浸剤の熔融温度は、熱可塑性ポリマーシースの融点より少なくとも約20、好ましくは少なくとも25または少なくとも30低い。含浸剤の塗布温度は、所望の粘度範囲が得られるように選択される。塗布される含浸剤の量は、とりわけ、シースに使用される熱可塑性ポリマー、連続ストランドのガラスフィラメントのサイズ（直径）、およびガラスフィラメントの表面上にあるサイジングのタイプに依存する。本発明によれば、ガラスフィラメントの連続ストランドに塗布される含浸剤の量は、ガラスフィラメント（サイジング組成物を含む）の質量に基づいて、0.5質量%超、好ましくは2質量%超、より好ましくは4質量%超、より好ましくは6質量%超であるべきである。含浸剤の量は、20質量%未満、好ましくは18質量%未満、より好ましくは15質量%未満、より好ましくは12質量%未満であるべきである。成形中の熱可塑性ポリマートリクス中のガラスフィラメントの均一な分散を支援するために、特定の最小量の含浸剤が必要である。過剰な含浸剤は、成形物品の機械的性質の低下をもたらすことがある。シースの材料としてポリプロピレンと組み合わせて使用する含浸剤の適切な例として、ポリエチレンワックス、変性低分子量ポリプロピレンなどの高分岐ポリ（アルファオレフィン）、パラフィンやシリコンなどの鉱油、およびこれらの化合物の任意の混合物が挙げられるであろう。含浸剤が高分岐ポリ（アルファオレフィン）を含むことが好ましく、含浸剤が高分岐ポリエチレンワックスであることがより好ましい。そのワックスは、必要に応じて、所望の粘度に到達するために、炭化水素油またはパラフィン油のようなワックスと混合されてもよい。特許文献1には、含浸剤として、30質量%のVybar 260（Baker Petroliteにより供給される超分岐ポリマー）と70質量%のParalux油（パラフィン、Chevronにより供給）のブレンドが開示されている。本発明によれば、含浸剤は、非揮発性であり、実質的に溶媒を含まない。非揮発性は、その含浸剤が、適用する塗布条件下と加工条件下で蒸発しないことを意味する。本発明の文脈において、「実質的に溶媒を含まない」とは、含浸剤が10質量%未満の溶媒、好ましくは5質量%未満の溶媒しか含有しないことを意味する。含浸剤がどのような溶媒も含有しないことが最も好ましい。この含浸剤は、粘度が所望の範囲内に留まるという条件で、滑剤、帯電防止剤、紫外線安定剤、可塑剤、界面活性剤、核生成剤、酸化防止剤、顔料、染料、マレイン酸変性ポリプロピレンなどの接着促進剤などの、当該技術分野で公知の他の添加剤とさらに混合されてもよい。

【0053】

液体の含浸剤をガラスフィラメントの連続ストランドに塗布するために、当該技術分野で公知のどの方法を使用してもよい。含浸剤を塗布する適切な方法としては、ベルト、ローラを有する塗布器、およびホットメルト塗布器が挙げられる。そのような方法が、例えば、文献の欧州特許第0921919号、同第0994978B1号、同第0397505B1号の各明細書およびその中に引用された文献が開示されている。

【0054】

本発明はさらに、ペレットであって、含浸剤により少なくとも一部覆われかつペレット

10

20

30

40

50

の縦方向に延在しているガラスフィラメントを取り囲む熱可塑性ポリマーシースを備えたペレットを収容する輸送容器を充填する方法において、ペレットを、その製造後に本発明の方法を使用して処理する工程、それに続き、ペレットを配管系を通じて充填ステーションに輸送する工程、それに続き、輸送容器に充填ステーションからのペレットを充填する工程を有してなる方法に関する。適切な輸送容器が当業者に公知であり、その例としては、袋、大型袋、箱、オクタピン、コンテナなどが挙げられる。

【0055】

ここで、本発明を、決して本発明を制限するものと考えべきではない以下の図面および実施例によりさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

10

【0056】

【図1】本発明によるペレットの概略図

【図2】図1のペレットのガラスフィラメントの連続ストランドのいくつかを示す概略図

【発明を実施するための形態】

【0057】

図1は、本発明によるペレットの概略図（一定の縮尺ではない）である。ペレット1は、ガラスフィラメント3を取り囲む熱可塑性ポリマーシース2を備えており、そのガラスフィラメントは、含浸剤（図示せず）により少なくとも一部覆われており、ペレットの縦方向に延在している。いくつかのガラスフィラメント3が、図2に拡大して示されている。ガラスフィラメント3は、ガラスコア4およびサイジング組成物5を備えている。サイジング組成物5がガラスコア4を完全に被包しているのが示されている。それにもかかわらず、当業者には、図2は単なる略図であること、および実際には、ガラスコア4が、サイジング組成物5により完全には取り囲まれていなくてもよいことが理解されよう。その上、サイジング組成物5は、2つ以上のガラスコア4を被包する層を形成してもよい。

20

【0058】

含浸剤（図示せず）が、個々のガラスフィラメント3のいくつかまたは全ての間および/またはガラスフィラメント3と熱可塑性ポリマーシース2との間に存在する。

【0059】

実施例1～10

ガラスフィラメントが含浸剤により少なくとも一部覆われている、ガラスフィラメントの被覆された連続ストランドを、特許文献1の方法にしたがって製造した。

30

【0060】

そのガラスフィラメントの連続ストランドは、3000テクスの線密度を有し、0.6質量%のサイジング組成物を含有した。このストランドには8質量%の含浸剤が与えられており、その含浸剤は、高分岐 - オレフィンと微結晶ワックスを含むブレンドであって、77のドロップ融点(drop melting point)および50 mPa・sの100での粘度を有するブレンドであった。

【0061】

含浸剤の塗布に続いて、47g/10分のMFI (ISO 1133、230で2.16kg)を有するSABIC PP 579 Sのポリプロピレンホモポリマーシースを、そのポリプロピレンホモポリマーが連続ストランドを密接に取り囲むような様式でガラスフィラメントの連続ストランドの周りに設けた。ガラスフィラメントのそのように被覆されたストランドを、水浴中で冷却し、次いで、12mmの長さを有するペレットに切断した。これらのペレットは、ペレットの質量に基づいて60質量%のガラスフィラメントを含有していた。

40

【0062】

ペレットのサンプルを、様々な期間に亘りオープン内で90、110および130の温度に維持した。概要が下記の表1に見られる。

【0063】

ペレットから分離するガラスフィラメントの傾向を、いわゆる「押し出し(push out)」

50

試験を使用して測定した。この試験は、ペレットのバッチから無作為に選択した100個のペレットのマニュアル試験を含む。作業者は、ペレットのコアの表面積、すなわち、ガラスフィラメントが占める表面積より小さい表面積を有する丸い端部を有する針を使用して、ペレットからガラスフィラメントを押し出すように試みる。実際に、この目的でペパークリップを使用してもよい。試験したペレット100個当たりでうまく「押し出せた」量を報告する。この「押し出し」挙動は、他の方法により測定したおよび/または実際に観察された遊離ガラスの量に相関することが分かった。それゆえ、押し出された数が大きいほど、ペレットから分離するガラスフィラメントの量が多くなる。この押し出し試験は、実施例において処理したペレットを室温まで冷却した後に行った。

【0064】

下記の表1は、実施例1が基準実施例とみなされ、本発明によるものではない、押し出し試験の正規化結果を示している。

【0065】

【表1】

表1

	処理時間 [分]	押し出し [-]		
		90°C	110°C	130°C
実施例1	-	1	1	1
実施例2	15	0.75	0.79	0.35
実施例3	30	0.56	0.55	0.20
実施例4	45	0.50	0.42	0.15
実施例5	60	0.31	0.24	0.25
実施例6	75	0.25	0.18	0.20
実施例7	90	0.19	0.12	0.10
実施例8	105	0.19	0.12	0.00
実施例9	120	0.06	0.12	0.05
実施例10	180	0.00	0.12	0.00

【0066】

表1から、ペレットが、特定の量の処理時間に亘り高温に維持された場合、押し出しが著しく改善されることが明白である。その上、温度が高いほど、より短い処理時間で良好な押し出し挙動をもたらされることが分かった。

【0067】

実施例11～18

実施例11～18の全てにおいて、ガラスフィラメントが含浸剤により少なくとも一部覆われている、ガラスフィラメントの被覆された連続ストランドを、特許文献1の方法にしたがって製造した。

【0068】

実施例11～18の各々はいくつかの製造運転からなり、下記の表2は、「押し出し」結果に関する測定性能についての平均値を与えている。実施例1～10の結果の表示と同様に、押し出し結果は正規化されている。

【0069】

そのガラスフィラメントの連続ストランドは、3000テクスの線密度を有し、0.6質量%のサイジング組成物を含む。このストランドには8質量%の含浸剤が与えられ

10

20

30

40

50

ており、その含浸剤は、高分岐 - オレフィンと微結晶ワックスを含むブレンドであって、77 のドロップ融点および50 mPa・sの100 での粘度を有するブレンドであった。

【0070】

実施例11～18において、ポリマーのタイプとガラスフィラメントの量を変えた。ガラスフィラメントの量は、3000テクスの連続ストランドを取り囲む熱可塑性ポリマーシースの厚さを変えることによって変えた。表2は、これらの変動の概要を与えている。

【0071】

プロピレンコポリマーは、70g/10分のMFI (ISO 1133、230 で2.16kg)を有するSABIC PP 513 MNK 10であった。

10

【0072】

プロピレンホモポリマーは、47g/10分のMFI (ISO 1133、230 で2.16kg)を有するSABIC PP 579 Sであった。

【0073】

ガラスフィラメントの連続ストランドの周りにポリプロピレンシースを施した後、ガラスフィラメントのそのように被覆されたストランドを水浴中で冷却し、次いで、12mmの長さを有するペレットに切断した。これらのペレットは、下記の表2に示されたような量のガラスフィラメントを含有していた。

【0074】

切断後、ペレットのサンプルを120分の期間に亘り110 の温度に維持した。

20

【0075】

【表2】

表2

	ポリプロピレン	ガラス含有量 [質量%]	押し出し 基準[-]	押し出し 110°C/120分 [-]
実施例11	コポリマー	20	1	0.38
実施例12	ホモポリマー	20	1	0
実施例13	コポリマー	30	1	0.44
実施例14	ホモポリマー	30	1	0.37
実施例15	ホモポリマー	40	1	0.26
実施例16	コポリマー	60	1	0.29
実施例17	ホモポリマー	60	1	0.19

30

【符号の説明】

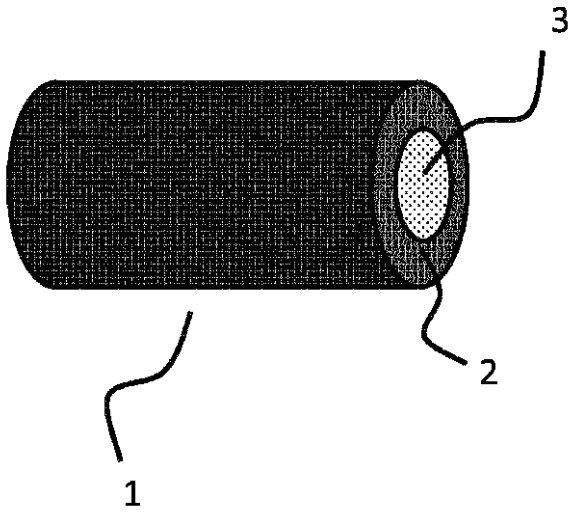
【0076】

- 1 ペレット
- 2 熱可塑性ポリマーシース
- 3 ガラスフィラメント
- 4 ガラスコア
- 5 サイジング組成物

40

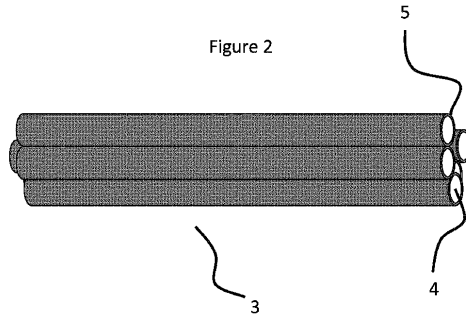
【 図 1 】

Figure 1



【 図 2 】

Figure 2



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/051574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29B9/14 B29B9/16 B29B15/12 B29B15/14 ADD. B29B9/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29B B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 900 638 A2 (ASAHI FIBREGLASS CO [JP]) 10 March 1999 (1999-03-10) paragraphs [0008], [0014] - [0016], [0020] - [0023], [0027] - [0031], [0035], [0040] abstract; figure 1; example 1 -----	1-12
X	GB 2 333 737 A (KOBE STEEL EUROP LTD [GB]) 4 August 1999 (1999-08-04) page 4, paragraph 3 - page 5, paragraph 1 page 5, paragraph 4 - page 6, paragraph 1 abstract; figures 1-3; example 1 -----	1-12
X	EP 1 364 760 A1 (BOREALIS TECHNOLOGY OY [FI]) 26 November 2003 (2003-11-26) paragraphs [0016], [0018] - [0021], [0035], [0036] abstract; claims 1-7; example 1 -----	1-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
		See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 5 May 2014		Date of mailing of the international search report 14/05/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Brunold, Axel

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/051574

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 138 530 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 30 December 2009 (2009-12-30) paragraphs [0025] - [0029], [0034] - [0036], [0045], [0046], [0072] - [0079], [0088] - [0103] abstract; figures 1-14 -----	1-12
X	WO 2009/080281 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA] ET AL) 2 July 2009 (2009-07-02) cited in the application page 1, lines 6-8 page 3, lines 6-29 page 5, lines 15-27 page 6, lines 21-30 page 9, lines 6-23 page 10, line 1 - page 13, line 27 page 14, line 5 - page 15, line 12 abstract; examples 1-5 -----	1-12
A	US 4 537 610 A (ARMSTRONG G P [US] ET AL) 27 August 1985 (1985-08-27) column 1, lines 13-15,53-67 column 2, line 23 - column 5, line 11 claims 12,25,26 abstract; figures 1-7 -----	1-12
A	US 4 043 779 A (SCHAEFER W L [US]) 23 August 1977 (1977-08-23) column 2, lines 14-32 column 4, lines 28-44 abstract; figure 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/051574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0900638	A2	10-03-1999	DE 69802759 D1 17-01-2002 DE 69802759 T2 08-08-2002 EP 0900638 A2 10-03-1999 JP 3100567 B2 16-10-2000 JP H1177676 A 23-03-1999 US 6045912 A 04-04-2000
GB 2333737	A	04-08-1999	NONE
EP 1364760	A1	26-11-2003	AT 399083 T 15-07-2008 EP 1364760 A1 26-11-2003 ES 2309123 T3 16-12-2008
EP 2138530	A1	30-12-2009	CN 101679654 A 24-03-2010 CN 102660118 A 12-09-2012 EP 2138530 A1 30-12-2009 KR 20090125828 A 07-12-2009 KR 20130008651 A 22-01-2013 TW 200906583 A 16-02-2009 US 2010068518 A1 18-03-2010 WO 2008114573 A1 25-09-2008
WO 2009080281	A1	02-07-2009	AT 530314 T 15-11-2011 CN 101903147 A 01-12-2010 EP 2219839 A1 25-08-2010 ES 2376076 T3 08-03-2012 JP 2011507997 A 10-03-2011 KR 20100105853 A 30-09-2010 US 2010313605 A1 16-12-2010 WO 2009080281 A1 02-07-2009
US 4537610	A	27-08-1985	NONE
US 4043779	A	23-08-1977	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 テュファーノ, カルメラ

オランダ国 NL - 6 1 6 0 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3 0 0 8 ケアオブ
サビック インテレクチュアル プロパティ グループ

Fターム(参考) 4F201 AA03 AB11 AB25 AD15 AD29 AD34 BA02 BD04 BL08 BL42
BL43 BL44 BL50