

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5828896号
(P5828896)

(45) 発行日 平成27年12月9日(2015. 12. 9)

(24) 登録日 平成27年10月30日(2015. 10. 30)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 3/20 (2006. 01)	C O 8 J 3/20 Z A B Z
C O 8 L 77/00 (2006. 01)	C O 8 L 77/00
B 2 9 B 17/00 (2006. 01)	B 2 9 B 17/00

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2013-525263 (P2013-525263)	(73) 特許権者	508076598
(86) (22) 出願日	平成23年8月19日 (2011. 8. 19)		ロディア オペレーションズ
(65) 公表番号	特表2013-539491 (P2013-539491A)		RHODIA OPERATIONS
(43) 公表日	平成25年10月24日 (2013. 10. 24)		フランス国, エフ-75009 パリ, リ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/064315		ュ ドゥ ラ クリシー 25
(87) 国際公開番号	W02012/025465	(74) 代理人	110000523
(87) 国際公開日	平成24年3月1日 (2012. 3. 1)		アクシス国際特許業務法人
審査請求日	平成25年2月22日 (2013. 2. 22)	(72) 発明者	シャルロット・バジール
(31) 優先権主張番号	1056777		フランス国エフ69970マレンヌ、ラ・
(32) 優先日	平成22年8月26日 (2010. 8. 26)		グランド・テール8
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

審査官 大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドエアバッグの再生使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加熱せずにまたは熔融状態で、ポリアミド材料を安全エアバッグ残渣の粉体と混合する少なくとも一工程を含む、ポリアミド組成物を製造する方法であって、

前記残渣が、シリコン系コーティングを含むポリアミドをベースとするものであり、
前記粉体が、AFNOR規格ISO 13320-1に準拠したレーザー散乱測定によって測定した時に50～400 μmの範囲の粒径分布D50を有するマイクロメートル単位の粉体である、前記方法。

【請求項 2】

前記粉体が、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、又はポリウレタンを主成分とする安全エアバッグから得られることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記粉体が、球形の粒子及び/又は繊維状粒子を有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記混合が加熱せずに実施され、次いで混合物の熔融が起こることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記混合が加熱しながら実施されることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

前記組成物の総重量に対して、0.5重量%～70重量%の残渣が混合されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリアミド材料が、バージンポリアミド細粒の形態で、又は強化充填剤若しくは増量剤及び他の添加剤を含む細粒の形態で、前記残渣に加えられることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

繊維状充填剤、並びに強化充填剤又は増量剤も加えられることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

ガラス繊維、カーボンファイバー、及びアラミド繊維から選択される繊維状充填剤、並びに粘土、カオリン、マイカ、珪灰石、及びシリカから選択される非繊維状無機充填剤からなる群から選択される強化充填剤又は増量剤も加えられることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリアミド材料及び安全エアバッグ残渣及び任意に強化充填剤を混合することにより得られる、特に成形用のポリアミド組成物の製造方法に関する。本発明は、特に、耐用寿命が終わった安全エアバッグを再生使用する方法に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

安全エアバッグは、通常エアバッグ (air bags) 又はエアバッグ (air-bags) としても知られており、車両の乗員を保護するために使用される膨張性の保護バッグであり、爆発性の化学反応により気体が非常に急速に噴射されて、バッグを膨張させ、衝撃を吸収する。ボンネットの前面及びフロントガラスの基部に位置する衝撃検出センサーに結合していると、それらは膨張して、歩行者又は車両との衝突の間、重症の怪我の危険性を限定する。これらの物品は、一般に数層になった織物の形態のポリアミド系のバッグ及び片面にシリコーンコーティングを一般に含む。エアバッグの製造は、架橋性シリコーン組成物を堆積させてシリコーンエラストマーの薄層を形成することによるものが圧倒的である。

30

【0003】

これらの物品の成分を再生使用する場合、特にプラスチック材料を回収する問題が生じる。具体的には、シリコーン材料をプラスチック材料から機械的に分離することは非常に困難である。これを実施する化学的経路が存在するが、実施において欠点があり、熱可塑性材料の性質を損なうことが多い。

【0004】

そのため、特にプラスチック母体に悪影響を与えたり劣化させたりせずに、任意に追加の処理工程を避けながら、これらの物品を最適に再生使用するための簡単に実施できる方法の開発が必要とされている。

40

【0005】

ポリアミド系エアバッグを細断して細片にし、それを押し出して、成形品の製造にすぐ使用できる細粒を形成することは、特開平2003-191239号公報から公知のやり方である。しかし、使用済みポリアミド材料から得られたこれらの物品は、満足のいく機械的性質を有さない。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

そのため、通常のポリアミド配合物に類似又は等価な性質を有するポリアミド配合物を

50

製造するために、産業廃棄物であるポリアミド系エアバッグ又は耐用寿命が終わったエアバッグを増強する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そのため、本発明の1つの目的は、現在実質的に再生使用されず廃棄物として廃棄されており、そのような廃棄にかかるコストの他に環境保護に関する問題を提起している安全エアバッグ残渣を再生使用できる、ポリアミド組成物を製造する方法である。

【0008】

本方法は、ポリアミド系組成物の製造のために、加熱せずにまたは熔融状態で、ポリアミド材料を、種々の量の安全エアバッグ残渣の粉体と、任意に添加剤及び強化充填剤又は増量剤と混合することにある。

【0009】

本発明による組成物は、例えば、物品の調製に使用できる組成物にも物品自体にもなりうる。本発明は、先に記載された方法により得ることができるポリアミド組成物にも関する。

【0010】

この簡単で経済的な方法により、多くの技術分野で種々の用途のために、特に安全エアバッグ残渣の比率の関数として、良好な機械的性質を有するポリアミド組成物を得ることが可能である。さらに、全く驚くべきことに、安全エアバッグ残渣の粉体の添加が、添加されるポリアミド組成物の機械的性質、特に弾性率、極限応力、及び衝撃強度を増加させることができるようである。そのため、本発明は、ポリアミド組成物の機械的性質を向上させるための安全エアバッグ残渣の粉体の使用にも関する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の目的には、「安全エアバッグ残渣」という用語は、特に塗布若しくは裁断の工程の間に生じる裁断片若しくは派生物などの製造屑又は販売できない基準以下の製品、或いは耐用寿命が終わった物品若しくは物品の細片を意味する。

【0012】

これらの残渣は、一般的に、熱可塑性樹脂、例えば、ポリテトラメチレンアジパミドなどのポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、又はポリウレタンを主成分とする安全エアバッグから得られる。これらの物品は、一般的に一層以上の織物の形態であり、シリコーン、ポリクロロプレレン、ポリウレタン、ポリアクリラート、ポリアミド、ポリエステル、ゴムなどの弾性ポリマー、ポリオレフィン、フッ化エラストマー、EPDM、又はポリクロロプレレン系ゴムを主成分とするコーティングを一般的に含む。安全エアバッグは、一般的に強化充填剤及び/又は増量剤を全く含まない。

【0013】

ポリアミド系安全エアバッグ残渣を使用することが特に好ましい。シリコーン系コーティングを含むポリアミド系残渣を使用することが特に好ましい。

【0014】

本発明によると、エアバッグ自体を使用することが可能であり、コーティングを除去する処理プロセスを後で実施することも可能である。コーティングを構成する材料からポリアミド材料を分離するための種々の物理的又は化学的な処理が公知である。この趣旨で、国際公開第2007/135140号パンフレットが特に言及されうる。

【0015】

バッグ、又はバッグ残物、又はバッグ裁断片若しくは派生物などの安全バッグ残渣は、一般的に細断又は粉碎され、次いで粉体にされる。

【0016】

前記粉体は、優先的にはマイクロメートル単位の粉体であり、好都合には粒径分布が50~400 μm 、より優先的には100~350 μm 、より優先的には粒径分布D50が50~400 μm 、より優先的には100~350 μm である。

【0017】

物体の粒径分布は、特にMalvern社の粒度計で、例えば、ウェットルートモジュール(wet route module)を使用してレーザー散乱測定により得ることができる。メッシュサイズd50は、粒子の50%がこのサイズより小さく、粒子の50%がこのサイズより大きいサイズである。レーザー散乱による粒径分析は、AFNOR規格ISO13320-1の指示に従って実施できる。

【0018】

例として、粒径分布は、以下のプロトコルに従って測定できる。試料をエタノールに懸濁させた後、hydro Sモジュールを備えたMalvern Mastersizer 2000光散乱粒度計を使用する。測定条件は以下のとおりである：粒度計のキュベット中での攪拌：1400rpm；フラウンホーファー光学モデル；測定範囲：100nm～3000μm。

10

【0019】

粉体は、特に製紙産業部門において公知である通常の公知の方法、例えば微粒子化、機械的摩擦、又はディファイブレーターの使用により特に得ることができる。

【0020】

例えば、一般に予備粉碎されている安全エアバッグ残渣の微粒子化を、格子を備えたナイフ又はディスクマイクロナイザーにおける微粒子化により実施することが可能である。この格子は、50～500μmのメッシュサイズを有してよい。そのような方法によると、微粒子化の後で、一般的に2種の粒子、球形粒子及び繊維状粒子が観察される。

20

【0021】

本発明による粉体は、球形若しくは実質的に球形の粒子及び/又は繊維状粒子を含んでよい。本発明による粉体は、直径が15～200μmの球形粒子及び長さが200～1100μmである繊維状粒子を含んでよい。

【0022】

粉体は、その後の溶融プロセスの間のポリアミドの加水分解が起こらないように、水を除去するために乾燥してよい。

【0023】

ポリアミド材料は特に、粉体でも細粒形態でもよい。ポリアミド材料は、特に、エアバッグ残渣粉体に、バージンポリアミド細粒の形態でも、強化充填剤若しくは増量剤若しくは当分野に従来使用されている種々の他の添加剤を含む細粒の形態でも添加することができる。

30

【0024】

言及されうるポリアミドの種類例には、半結晶性又は非晶性ポリアミド、例えば、脂肪族又は半芳香族ポリアミドがある。特に、(コ)ポリアミド6；6.6；4.6；6.10；6.12；11及び12、並びに/又は混合物、ポリアミド6/6.6などが言及されうる。

【0025】

本発明によるポリアミド組成物の機械的性質を向上させるために、優先的には繊維状充填剤、例えば、ガラス繊維、カーボンファイバー、及びアラミド繊維、並びに非繊維状無機充填剤、例えば、粘土、カオリン、マイカ、珪灰石、及びシリカからなる群から選択される、少なくとも1種の強化充填剤及び/又は増量剤を加えることが好都合になりうる。強化充填剤及び/又は増量剤を取り込む程度は、複合材料の分野における標準と一致する。例えば、組成物の総重量に対して、1%～80%、好ましくは10%～70%、特に20%～50%の充填剤含量になりうる。

40

【0026】

本発明による組成物は、成形を意図されるポリアミド組成物において通常使用される添加剤をさらに含んでよい。そのため、潤滑剤、難燃剤、可塑剤、核化剤、触媒、任意にグラフトされているエラストマーなどのレジリエンス向上剤、光安定剤及び/又は熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、染料、顔料、つや消し剤、成形助剤、又は他の従来の添加剤

50

が言及されうる。

【 0 0 2 7 】

相溶化剤、例えばアミノシランカップリング剤又は無水マレイン酸グラフトポリマーなどを、ポリアミド材料と残渣の間に加えてもよい。

【 0 0 2 8 】

ポリアミド組成物の調製のために、これらの充填剤及び添加剤は、各充填剤又は添加剤に適した通常の手段により、例えば重合の間に、又は溶融した混合物として、ポリアミドに加えることができる。充填剤は、優先的には溶融した経路で、特にポリアミドの押出工程の間に、又はメカニカルミキサー中でエアバッグ残渣粉体と同時に固体経路により、ポリアミドに加えられる。次いで、固体混合物は、例えば押出プロセスにより溶融しうる。

10

【 0 0 2 9 】

エアバッグ残渣粉体は、種々の方法でポリアミド材料と混合されうる。例えば、特にメカニカルミキサー内で加熱せずに混合し、次いで、混合物、特にポリアミドを溶融し、例えば、特に押出機を使用して細粒を製造することが可能である。物品の調製のために、前記混合物を加熱せずに射出成形機に配置することも可能である。

【 0 0 3 0 】

細粒又は物品の調製のために、特に押出機又は射出成形機の中で、エアバッグ残渣粉体とポリアミド材料を加熱しながら混合することも可能である。このために、例えばエアバッグ残渣粉体とポリアミドを、同時に、又は遅れて加えることが可能である。例えば、粉体を溶融した流れとして押出機に加えることが可能である。

20

【 0 0 3 1 】

ポリアミド系組成物、特に細粒の調製のために、例えば、押出機中で、溶融したポリアミド材料を、安全エアバッグ残渣粉体と、任意に添加剤及び強化充填剤若しくは増量剤と混合することが可能である。

【 0 0 3 2 】

特に押出機中で、特にポリアミド材料と残渣粉体の混合物を溶融する間に、脱気により水を除去することが可能である。

【 0 0 3 3 】

組成物の総重量に対して、一般的に 0 . 5 重量 % ~ 7 0 重量 % の、優先的には 1 5 重量 % ~ 5 0 重量 % のエアバッグ残渣粉体加えられる。

30

【 0 0 3 4 】

本発明による組成物は、出発材料として、例えば特に工業的プラスチックの分野で、例えば成形、射出成形、射出ブロー成形、押出、若しくは押出ブロー成形により、又は紡糸により得られる物品の調製のために、或いはフィルムを得るために母材として使用できる。組成物は、例えば、押出によるモノフィラメント、フィラメント、ヤーン、及び繊維の製造のために使用できる。物品は、機械加工できる幅広いサイズの半製品でもよい。組み立て品は、例えば溶接又は接着により製造できる。押出により調製された物品は、特に、チューブ、バー、異形バー、プレート、シート、及び / 又は中空体である。

【 0 0 3 5 】

成形部品は、先に製造された細粒を溶融し、溶融した組成物を射出成形装置に供給することにより製造される。射出成形により調製された物品は、自動車、建造物、又は電力分野における部品になりうる。

40

【 0 0 3 6 】

本発明の原理の理解を促進するために、明細書において特殊な言語が使用される。それでも、この特殊な言語の使用により、本発明の範囲が限定されることは全く想定されないことを理解されたい。当業者による、当業者の一般的に知識に基づく変更、改良、及び完成が特に想定されうる。

【 0 0 3 7 】

「及び / 又は」という用語は、「及び」、「又は」、及びこの用語が関連する要素の可能な他の組み合わせ全ての意味を含む。

50

【 0 0 3 8 】

本発明の他の詳細及び利点は、単に表示のためのみに以下に示す実施例に照らして、より明らかになるだろう。

【実施例】

【 0 0 3 9 】

実験セクション

実施例に使用した化合物は以下のとおりである：

- P A 6 6 : R h o d i a 社により S t a b a m i d (商 標) 2 7 A E 1 の名称で販売されているポリアミド 6 6 。

- サイズが約 1 cm^3 であるエアバッグ残渣。使用されるエアバッグはその耐用寿命が終わった廃棄物であり、細片に粉碎され、ポリアミド 6 6 が主成分であり、片面が架橋シリコーンによりコーティングされている。これらの残渣は、固定された一列のナイフを含む H e r b o l d ミルで粉碎して得られる。シリコーンポリマーの含量は 1 0 重量 % である。

- 微粒子化され、次いで $100 \mu\text{m}$ の格子でふるわれた、粒径分布 d_{50} が $100 \mu\text{m}$ であるエアバッグ残渣粉体。シリコーンポリマーの含量は 1 0 重量 % である。

- E タイプ標準ガラス繊維。

- 添加剤：熱安定剤及び酸化防止剤。

【 0 0 4 0 】

エアバッグ残渣粉体は、先に記載した約 1 cm^2 の大きさのエアバッグ残渣を、固定した一列のナイフ及び可動性の一列のナイフを持つ H e r b o l d マイクロナイザーを、最大回転速度およそ 1500 rpm 及び $100 \mu\text{m}$ 格子を使用して、微粒子化することにより得られる。

【 0 0 4 1 】

実施例 1：耐用寿命が終わったエアバッグを 0 ~ 3 0 重量 % 含む、P A 6 6 を主成分とする充填配合物の調製

実験は、L e i s t r i t z l a b o r a t o r y 二軸押出機で実施した（スクリー直径 D は 34 mm 、軸の間隔は 30 mm 、長さは 35 mm である）。

【 0 0 4 2 】

シース温度は、スクリーの長さ全体にわたって 285 で一定に保った。スクリープロファイルは、エアバッグ残渣又はエアバッグ残渣粉体の導入が熔融した流れとして実施され、脱気が押出機のテールで実施されるように設計した。各実験で、スクリー回転速度は 290 rpm であり、押出機の処理能力は 10 kg/時 である。

【 0 0 4 3 】

押出後、細粒を A r b u r g プレスで射出した（型閉力 35 t 、スクリー直径 30 mm 、スクリー長さ 15 mm 、最大熔融圧力 1290 バール）。

【 0 0 4 4 】

各成分を、熔融温度 285 及び成形温度 80 で製造した。全ての配合物は 3 0 重量 % のガラス繊維を含む。

【 0 0 4 5 】

引張り特性は、下記の条件で、I S O 標準 5 2 7 / 1 A (Z w i c k 1 4 6 4) に従って D A M コンポーネント (D A M c o m p o n e n t) で評価した：伸び計 $L_0 = 25 \text{ mm}$ 、モジュラスの間の速度： 1 mm/分 、モジュラスの決定 $0.05\% \sim 0.25\%$ の歪みの間、試験速度： 5 mm/分 ）。

【 0 0 4 6 】

種々の配合物の特性を、以下の表 1 に集める。

10

20

30

40

【表 1】

表 1

配合物	エアバッグ 残渣 (%/p)	レジリエンス (kJ/m ²)	弾性率 E (Mpa)	極限応力 (Mpa)	極限歪 (%)
C1	0	82	10300	184	3
C2	26% 残渣	62	9360	149	3.1
1	17% 粉体	78	10000	173	3.5
2	30% 粉体	73	9600	156	4

10

【 0 0 4 7 】

このように、機械的性質の維持が、単に粉碎されたエアバッグ残渣の添加に比べて、コーティングされたエアバッグ粉体を含む本発明による配合物に観察される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-120773(JP,A)
特表2003-507588(JP,A)
特開2004-018614(JP,A)
特開2009-097134(JP,A)
特開2003-191239(JP,A)
特開平08-192705(JP,A)
特開2002-144399(JP,A)
特開2001-113586(JP,A)
特開平10-211644(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	3/00 - 3/28 ; 99/00
C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14
B29B	17/00 - 14/04
C08J	11/00 - 11/28
B60K	35/00 - 35/06
B61D	27/00 - 49/00