

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4841774号
(P4841774)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 23/00 (2006.01)	C O 8 L 23/00
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 A
C O 8 J 5/00 (2006.01)	C O 8 F 2/44 C
C O 8 K 5/14 (2006.01)	C O 8 J 5/00 C E S
C O 8 K 9/00 (2006.01)	C O 8 K 5/14

請求項の数 12 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-511104 (P2001-511104)	(73) 特許権者	502132128
(86) (22) 出願日	平成12年7月3日(2000.7.3)		サウディ ペーシック インダストリーズ
(65) 公表番号	特表2003-505523 (P2003-505523A)		コーポレーション
(43) 公表日	平成15年2月12日(2003.2.12)		サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
(86) 国際出願番号	PCT/NL2000/000467		ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
(87) 国際公開番号	W02001/005879	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成13年1月25日(2001.1.25)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成19年6月29日(2007.6.29)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	1012636		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成11年7月19日(1999.7.19)	(72) 発明者	ランゲレイス, サンダー
(33) 優先権主張国	オランダ(NL)		オランダ国, 6 1 6 0 エムディー ゲ
前置審査			レーン, ヘンリ ヘルマンスラーン 2
			2 0
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質を調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラアルキルオニウムカチオンが層間に挿入されて層間化合物化されている膨潤性の層状粘土を、少なくとも1種の重合性のモノマーによって含浸し、次いで、この含浸された粘土をポリオレフィン及び過酸化物と、ポリオレフィンの融点より高い温度で混合することによって、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質が調製されることを特徴とする、ポリオレフィン及び層状粘土を含む、ポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質を調製する方法。

【請求項 2】

モノマーが極性モノマーであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

モノマーが少なくとも1個の窒素原子及び/又は酸素原子を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

層間化合物化された粘土が、共重合可能な2種のモノマーであって、第1のモノマーは極性であり且つ第二のモノマーは非極性または第1のモノマーよりも極性が小さいところの、2種のモノマーにより含浸されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

スチレンを含むモノマー及びエポキシ基を含むモノマーの混合物が使用されることを特

20

徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

スチレンを含むモノマーが、スチレン又は -メチルスチレンであることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

エポキシ基を含むモノマーがグリシジルメタクリレートであることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の方法。

【請求項 8】

層状粘土がモンモリロナイトであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 いずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 9】

過酸化物が、含浸された粘土をポリオレフィンと混合する間に、ポリオレフィン中に存在し、又は、ポリオレフィンに添加されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

ポリオレフィンが、含浸された粘土とポリオレフィンとを混合する前に、重合性の 1 又は 2 以上のモノマーの少なくとも一部をも含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 いずれか 1 項記載の方法により得られるポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質を含む成形物。

20

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 いずれか 1 項記載の方法により得られるポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質を含む自動車部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質を調製する方法に関し、該物質はポリオレフィンと層状粘土とを含む。

【0002】

30

【従来の技術】

そのような方法は、欧州特許EP-A-807,659号から公知であり、それに従えば、変性されたポリオレフィン又は該変性されたポリオレフィンを含むポリオレフィンが、テトラアルキルアンモニウムカチオンが層間に挿入処理されている (interstratified: 層間化合物化) 層状ケイ酸塩の形態の膨潤性の粘土と混合されて、ポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質がもたらされる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

前記方法の欠点は、ケイ酸塩とポリオレフィンとを混合する前に、ケイ酸塩とポリオレフィンの双方が前処理に付されなければならないことである。

40

【0004】

本発明の目的は、この欠点の無い方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

該目的は、テトラアルキルアンモニウムカチオンが層間に挿入されている膨潤性の層状粘土に、少なくとも 1 種の重合性のモノマーを含浸させ、次いで、この含浸された粘土をポリオレフィン及び過酸化物と、ポリオレフィンの融点より高い温度で混合して、コンポジット物質を得ることにより達成される。

【0006】

このようにして、変性ポリオレフィンをもたらず前処理が最早不要となり、同じ量の粘土

50

で、同等又は改良された剛性を有する、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質が得られる。この改良された剛性は、高められた温度で特により明白になる。さらに、本発明の方法によって、コスト高な工程が不用となる。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明に従う方法において使用される層状の、膨潤性粘土は、例えば、ケイ酸マグネシウムまたはケイ酸アルミニウムを含む層状粘土である。好適なタイプの粘土の例は、スメクタイト型粘土、例えばモンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、ノントロナイト、フォルコンスコイト (volkonskoite)、パイロサイト、ソーコナイト、マガジイト (magadiite)、ケニアイト (kenyaite)、スティーブンサイト (stevensite) ; パーミュカライト型粘土、例えばトリオクタヘドラルパーミュカライト、及びジオクタヘドラルパーミュカライト ; 及び雲母、例えばムスコヴァイト (muscovite)、フィロゴバイト、バイオタイト、レピドライト、パラゴナイト、及びテトラケイ酸である。

【 0 0 0 8 】

好ましくは、モンモリロナイトが使用される。その理由は、この粘土は容易に膨潤し、従って、重合性のモノマーを容易に吸収するからである。

【 0 0 0 9 】

1 または 2 以上の重合性のモノマーによって含浸可能にするために、層状粘土が、最初にトテラアルキルアンモニウム又はテトラアルキルフォスフォニウム塩によって処理される必要があり、該処理は例えば「アルキルアンモニウム層状ケイ酸塩の層間構造及び分子環境」、R.A.Vaia, T.K.Teukolsky, E.P.Giannelis, Chem.Mater.1994年、第6巻、第7号、第1017~1022頁、に記載されている。結果は、所謂層間化合物化された粘土である。

【 0 0 1 0 】

本発明に従う方法で使用される重合性のモノマーは、極性、弱極性、及び非極性モノマーである。該モノマーは少なくとも 1 つの不飽和 C=C 結合を有する。好ましくは、少なくとも 1 種の極性モノマーが使用される。極性モノマーは、1.0Dより大きい双極子モーメントを有するモノマーである。弱極性のモノマーは、1.0D未満の双極子モーメントを有するモノマーである。非極性モノマーは双極子モーメントを有しない。極性は、気相で測定される (物理及び化学ハンドブック、第66版、CRCプレス、第E58~E60頁)。

【 0 0 1 1 】

極性モノマーは、例えば少なくとも 1 個の窒素及び/又は酸素原子を含むモノマーである。そのようなモノマーの例は、カルボン酸基、エステル基、水酸基、エポキシ基、酸無水物基、ニトリル基、アミド基、イミド基、又はピリジン基を含むモノマーである。例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、くえん酸、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルアミン、アミノエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、マレイミド、2 - ビニルピリジン、及び 1 - ビニル - 2 - ピロリドンである。好ましくは、これらの群からエポキシ基を含むモノマーが選択され、特にグリシジルメタクリレートが好ましい。

【 0 0 1 2 】

弱極性のモノマー及び非極性モノマーの例は、スチレン含有モノマー又はジエン含有モノマーである。これらの例は、スチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ブタジエン及びイソプレンである。好ましくは、この群からスチレン含有モノマーが選ばれる。特に好ましくは、スチレン及び *i*-メチルスチレンである。

【 0 0 1 3 】

層状の、層間化合物化された粘土は、好ましくは共重合可能な 2 種のモノマーの混合物によって含浸され、第1のモノマーは極性モノマーであり、及び第2のモノマーは非極性又は第1のモノマーよりも極性が低いモノマーである。2 種のモノマーの混合物は、好ましくはスチレン含有モノマーとエポキシ基含有モノマーの混合物からなる。

【 0 0 1 4 】

過酸化物としては、公知及び市販の過酸化物を使用することができる。使用することができる過酸化物の例は、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、アセチルシクロヘキサンスルフォニルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド及びジクミルパーオキサイドである。過酸化物は、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質中のポリオレフィンの量に対して通常、0.01~0.5重量%、好ましくは0.05~0.3重量%の量で使用される。過酸化物は、粘土の含浸の間、モノマーと混合することができる；又、好ましくは含浸された粘土とポリオレフィンとの混合の間に添加され、あるいは、ポリオレフィンの中に存在することができる。含浸された粘土とポリマーとを混合する前に、ポリオレフィンが少なくとも一部のモノマーを含むことも、好ましい。本発明の方法を行う結果、重合性の1または複数のモノマーが対応するホモ-又はコ-ポリマー並びにポリオレフィンのグラフト(コ)ポリマーを形成する。

10

【0015】

好適なポリオレフィン、 α -オレフィン、内部(internal)オレフィン、環状オレフィン及びジオレフィンである。特に、本発明の方法は、 α -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーの剛性を強化するのに適する。 α -オレフィンは、好ましくはエチレン、プロピレン、*n*-ブテン、*n*-ペンテン、*n*-ヘプテン、及び*n*-オクテン(置換又は非置換)からなる群より選ばれ、これらの混合物も好適である。より好ましくは、エチレン及び/又はプロピレンのホモ-またはコポリマーがポリオレフィンとして使用される。このようなポリオレフィンの例は、高密度及び低密度の(半)結晶性ポリエチレンのホモ-及びコポリマー(例えばHDPE、LDPE及びLLDPE)及びポリプロピレンホモ-及びコポリマー(PP及びEMPP)である。ポリオレフィンとしてエチレン及び他の α -オレフィンに基づく不定形又はゴム様コポリマーを使用することも可能である；例えばEPMゴム(エチレン/プロピレンゴム)、EADMゴム(エチレン/ α -オレフィン/ジエンゴム)及び特に、EPDMゴム(エチレン/プロピレン/ジエンゴム)である。

20

【0016】

ポリオレフィンに基づくコンポジット物質は、ポリオレフィン用の通常の添加剤、例えばUV安定剤、難燃剤、酸化防止剤、核剤、着色剤、及び可塑剤を含んでよい。

【0017】

膨潤性の層状粘土でテトラアルキルカチオンで処理されたものを少なくとも1種のモノマー及び過酸化物で、モノマーと過酸化物を混合し次いで得られる混合物を粘土と混合することによって、含浸することができる。含浸された粘土を、混練し、及びオレフィン性ホモ-またはコポリマーと混合することができる。他の方法としては、層間化合物化された粘土をオレフィン性ホモポリマー又はコポリマー粉体床の上に置くことが可能である。次いで、モノマー及び過酸化物を粘土上に施与し、次いで、全体を残余のオレフィン性ホモポリマー又はコポリマーと混合した後、混練する。含浸された粘土と過酸化物をオレフィン性ホモ-又はコポリマーと混練するのは、ポリオレフィンの融点より高く、且つ、過酸化物の分解温度より高い温度で行われる。これは、通常一軸又は二軸押出機で行われるが、静的混合機、またはバッチ混合機も使用することができる。

30

【0018】

本発明は、98~50重量%のポリオレフィン、1~50重量%の他のホモポリマー又はコポリマー及び1~50重量%の層状粘土を含むポリオレフィンに基づく高剛性のコンポジット物質にも関する。

40

【0019】

ポリオレフィンに基づく高剛性コンポジット物質は、欧州特許EP-A-807,659号からも公知であり、とりわけ、99.9重量%の、少なくとも1重量%の変性ポリオレフィン及び0.1~40重量%の層状粘土を含むポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物が記載されている。

【0020】

欧州特許EP-A-807,659号記載のポリオレフィン組成物の欠点は、高温、特に100℃超での剛性が低いことである。

50

【 0 0 2 1 】

ポリオレフィンに基づくコンポジット物質が、本発明を適用して調製された場合には、高められた温度においても高い剛性を有するポリオレフィンに基づくコンポジット物質が得られる。

【 0 0 2 2 】

本発明に従う、高い剛性を有するポリオレフィンに基づくコンポジット物質は、ポリオレフィンの融点 T_m よりも30℃以下だけ低い温度、即ち $T_m - 30$ ℃から融点 T_m 未満の温度まで、におけるその剛性率(M_{poc})の、出発物質のポリオレフィンの初期弾性率(M_{po})に対する比が、1以上であることによって特徴付けられる。

【 0 0 2 3 】

好ましくは、ポリオレフィンの融点 T_m よりも15℃以下だけ低い温度における、ポリオレフィンに基づく高剛性コンポジット物質の剛性率(M_{poc})の出発物質のポリオレフィンの弾性率(M_{po})に対する比が、1以上である。

【 0 0 2 4 】

上記を式で表すと下記である：

【 式 】

$$T \geq T_m - 30^\circ\text{C} \text{ において } \frac{M_{poc}}{M_{po}} \geq 1 \text{ 及び好ましくは } T \geq T_m - 15^\circ\text{C} \text{ において } \frac{M_{poc}}{M_{po}} \geq 1$$

【 0 0 2 5 】

層状粘土は、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質全体に対して1～50重量%の量で存在する。ポリオレフィンは、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質全体に対して98～50重量%で存在する。重合性の1種又は複数種モノマーに由来する他のホモ-又はコポリマーの量は、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質のモノマーの合計に対して1～50重量%である。ホモ-又はコポリマーの合計と粘土との重量比は、広く0.05～2、好ましくは0.01～1である。

【 0 0 2 6 】

本発明に従うポリオレフィンに基づくコンポジット物質のさらなる利点は、出発物質のポリオレフィンに比べて低い膨張係数及び、より良い難燃性を有することである。

【 0 0 2 7 】

本発明に従う押出し成形品は、添加剤、例えば他のタイプのフィラー、及び強化物質、例えばガラスファイバー及びタルク、難燃剤、発泡剤、安定剤、抗ブロッキング剤、滑剤、酸掃去剤、静電防止剤、流れ促進剤、着色剤、及び顔料、を任意的に含む。

【 0 0 2 8 】

本発明に従う、ポリオレフィンに基づく高剛性コンポジット物質は、例えば射出成形又は押出し圧縮により成形品を製造するのに際し、大変に安定である。ポリオレフィンに基づくコンポジット物質は、それ自体で成形品の製造に使用することができるが、例えば変性されていないポリオレフィンと混合することもできる。高いパーセンテージで粘土を含むポリオレフィンに基づくコンポジット物質は、マスターバッチとみなすことができ、変性されていないポリオレフィンと予混合して、成形品全体としての粘土含有量を下げることができる。本発明に従う、ポリオレフィンに基づくコンポジット物質は、自動車部品の製造にも大変適する。これらの部品の多くは、高められた温度においても同様に、高い剛性を有することが要求される。自動車部品の例は、ダッシュボード、バンパー、泥除け、及びボンネットである。

【 0 0 2 9 】

本発明のポリオレフィンに基づく物質には、追加の極性ポリマーが存在することができ、例えばナイロン、スチレン/アクリロニトリルコポリマー(SAN)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンターポリマー(ABS)、スチレン/カルボン酸又はスチレン/カルボン酸無水物コポリマー(例えばスチレン/マレイン酸無水物(SAM)コポリマー)など

10

20

30

40

50

である。好ましくは、ナイロン（又はポリアミド）が存在する；得られるポリマー組成物は、その成分のおかげで、ポリオレフィンとナイロンとの良く相溶されたブレンドである。ナイロンとしては、ポリカプロラクタム（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン6, 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン4, 6）並びに他の公知のナイロンが使用できる。

【0030】

【実施例】

本発明の方法を下記実施例及び比較例により、但しそれらに限定されることなく、説明する。

【0031】

出発物質

A) ポリオレフィン

A1) ポリプロピレンホモポリマー、Stamylan（商標）P 15M00、DSM社製；

融点 $T_m=165$ （DSC（示差熱分析）により求めた、10 / 分）

B) モノマー

B1) スチレン、99%、10～15ppmの4-t-ブチルカテコールにより安定化されているもの、アルドリッチ社製

B2) グリシジルメタクリレート、97%、100ppmのモノメチルエーテルハイドロキノンにより安定化されているもの、アルドリッチ社製

c) 過酸化物

C1) Trigonox C（商標）、t-ブチルパーオキシベンゾエート、98%、アルドリッチ社製

D) 層状粘土

D1) モンモリロナイト、ジメチルジ（水素化長鎖炭化水素）アンモニウムクロライド（125 mer）、SCPX 1313、サザンクレイプロダクツ社製、により処理されているもの

E) その他

E1) Irganox（商標）B225、チバスペシャルティプロダクツ社製

【0032】

ポリオレフィンに基づく高剛性コンポジット物質の調製

実施例I～III及び比較例A

1種または2種以上のモノマー、過酸化物、及び場合によりUV安定剤の溶液を調製した。この溶液を、層状粘土に1滴ずつ加えた。粘土が膨潤した後、ポリマーを添加し、その後、全体をミニ押出機（Cordewener、 $T=220$ 、 $t=5$ 分、220rpm）で混合した。比較例では、UV安定剤を個体物質として添加した。種々のポリオレフィンに基づくコンポジット物質の組成を表1に示す。

各ポリオレフィンに基づくコンポジット物質の種々の温度での剛性を表2及び図1にも示す。剛性（剛性率、 E' ）を、ASTM D5026に従い、温度範囲 - 130 ～ 160 に亘って、1 Hzの周波数にて測定した。

$T_m - 30$ のポリプロピレンの剛性は225MPaであった； $T_m - 15$ のポリプロピレンの剛性は98MPaであった。

【表1】

表 1

実施例／比較例	ポリオレフィン (PO) (重量%)	粘土 (重量%)	モノマー (重量%)	過酸化物 (POに対する重量%)	その他 (POに対する重量%)
I	A1, 86	D1, 10.7	B1, 2.2	C1, 0.14	E1, 0.08
II	A1, 83	D1, 10.4	B2, 1.0	C1, 0.31	E1, 0.18
III	A1, 80	D1, 10.2	B2, 2.2	C1, 0.44	E1, 0.26
A	A1, 89	D1, 10.0	--	--	E1, 0.23

表 2

実施例	温度 (°C)	剛性率 (MPa)
I	-100	6498
	23	2692
	100	711
II	-100	6126
	23	2367
	100	574
III	-100	6411
	23	2631
	100	561
A	-100	6060
	23	2323
	100	598

10

20

【 0 0 3 3 】

実施例 IV ~ VII

モノマー、過酸化物及び安定剤 (B225) を層状粘土の上に噴霧した。粘土が膨潤した後、混合物をポリプロピレンに添加し、そして、ミニ押出機により $T = 220$ 、 $t = 5$ 分でコンパウンディングした；スクリー回転速度は 250rpm とした。組成物の組成を表 3 に示した。

【表 3】

表 3

実施例	ポリオレフィン、 (PO) (重量%)	粘土 (重量%)	モノマー (重量%)	過酸化物 (POに対する重量%)	その他 (POに対する重量%)
IV	A1, 85.8	D1, 10.8	B1, 2.3 B2, 1.1	0.027	0.07
V	A1, 85.8	D1, 10.8	B1, 2.2 B2, 1.1	0.053	0.07
VI	A1, 85.8	D1, 10.9	B1, 2.2 B2, 1.1	0.095	0.07
VII	A1, 85.8	D1, 10.8	B1, 2.2 B2, 1.0	0.116	0.07

生成物の剛性を測定した。結果を図 2 に示す。

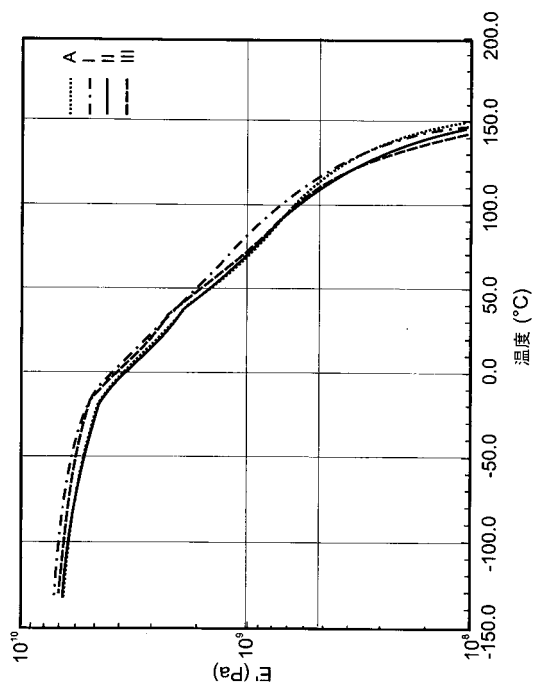
10

20

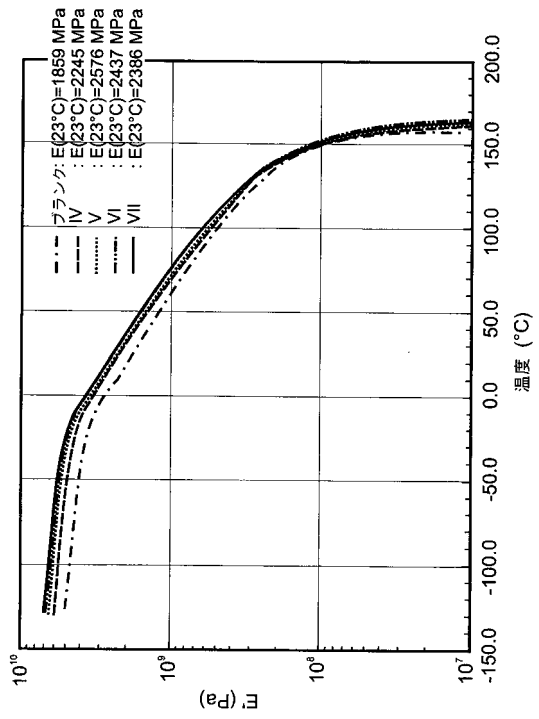
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 9/00

(72)発明者 ローントイエンス, ヤコブス, アントニウス
オランダ国, 6 2 3 1 ケーケー メールッセン, シナゴーグブランツォーエン 7 6

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 3 0 0 3 9 (J P , A)
特公昭 4 7 - 0 1 0 0 5 0 (J P , B 1)
特開平 1 1 - 1 0 6 4 1 1 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 5 7 6 8 4 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 0 5 5 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C08L 1/00 ~ 101/14
C08F 2/44