

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4302774号
(P4302774)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 77/00	(2006.01)	C08L 77/00
C08F 8/44	(2006.01)	C08F 8/44
C08F 20/04	(2006.01)	C08F 20/04
C08L 23/26	(2006.01)	C08L 23/26

請求項の数 25 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平10-511751
(86) (22) 出願日	平成9年8月25日(1997.8.25)
(65) 公表番号	特表2000-516984(P2000-516984A)
(43) 公表日	平成12年12月19日(2000.12.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US1997/014799
(87) 國際公開番号	W01998/008901
(87) 國際公開日	平成10年3月5日(1998.3.5)
審査請求日	平成16年4月9日(2004.4.9)
審判番号	不服2006-17083(P2006-17083/J1)
審判請求日	平成18年8月7日(2006.8.7)
(31) 優先権主張番号	08/703,294
(32) 優先日	平成8年8月26日(1996.8.26)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 復代理人	100133721 弁理士 主代 静義
(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高性能アイオノマー配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続相または共連続相を形成している 1 種または 2 種以上のポリアミドと、そこに 0 . 1 から 0 . 2 μm の平均直径を有する球状の粒子として、または 0 . 1 から 0 . 2 μm の短軸長を有する橢円形粒子として分散された 1 種または 2 種以上のアイオノマーとのアイオノマー / ポリアミド配合物であって、

アイオノマーとポリアミドの合計量に基づいて、該アイオノマーは 60 から 40 重量パーセントの範囲で存在し、および該ポリアミドは 60 から 40 重量パーセントの範囲で存在し、該アイオノマーは、エチレンおよびメタクリル酸、または、エチレンおよびアクリル酸を含有する直接コポリマーであり、中和に先立ち、前記直接コポリマーのメタクリル酸は直接コポリマーの総重量に対して少なくとも 15 重量パーセンテージで存在し、アクリル酸は直接コポリマーの総重量に対して少なくとも 14 重量パーセンテージで存在し、かつ、ポリアミドと混練する前に部分的に中和されていて、および、直接コポリマー中の酸の 65 から 100 モルパーセントは 1 種または 2 種以上の亜鉛カチオンまたは亜鉛カチオンと他の金属カチオンとの組み合わせで中和されて、溶融温度でのポリアミドの粘度より高くアイオノマーの粘度が増加された、ことを特徴とするアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 2】

前記メタクリル酸は、エチレンとメタクリル酸との直接コポリマーの 15 から 25 重量パーセントを構成することを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物

10

20

。

【請求項 3】

前記アクリル酸は、エチレンとアクリル酸との直接コポリマーの 14 から 25 重量パーセントを構成することを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 4】

1種または 2種以上の前記直接コポリマーは、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択される軟質化モノマーをさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 5】

前記直接コポリマーは、1種または 2種以上のエチレンおよびメタクリル酸、または、エチレンおよびアクリル酸を含有する二元重合体であって、中和に先立ち該二元重合体における酸は、メタクリル酸の場合は該二元重合体の総重量に対して少なくとも 15 重量パーセンテージで存在し、アクリル酸の場合は該二元重合体の総重量に対して少なくとも 14 重量パーセンテージで存在する二元重合体、並びに、E はエチレンであり、X はアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択される軟質化モノマーであり、および Y はメタクリル酸またはアクリル酸である 1種または 2種以上の E / X / Y コポリマーの配合物として存在し、中和に先立って配合物の酸濃度は高いことを特徴とする請求項 4 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。 10

【請求項 6】

前記亜鉛カチオンまたは亜鉛カチオンと他の金属カチオンとの組み合わせはポリアミドのアミド結合に作用することを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4 または 5 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。 20

【請求項 7】

前記カチオンは亜鉛であることを特徴とする請求項 6 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 8】

前記橢円形粒子は 10 対 1 を超える長軸長の短軸長に対する比を有することを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 9】

前記ポリアミドは半結晶性ポリアミドであることを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。 30

【請求項 10】

前記ポリアミドはポリイプシロンカプロラクタム (ナイロン - 6) であることを特徴とする請求項 9 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 11】

前記ポリアミドは半結晶性ポリアミドと、ポリアミドの総重量に基づいて 10 重量 % までの非晶性ポリアミドとの配合物を含有することを特徴とする請求項 9 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 12】

前記非晶性ポリアミドはヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド / テレフタルアミドターポリマーであることを特徴とする請求項 11 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。 40

。

【請求項 13】

前記アイオノマーおよび前記ポリアミドに対する 1種または 2種以上の紫外線安定剤をさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のアイオノマー / ポリアミド配合物から成形されたことを特徴とする物品。

。

【請求項 15】

前記アイオノマーおよび前記ポリアミドに対する 1種または 2種以上の紫外線安定剤をさ 50

らに含有するアイオノマー／ポリアミド配合物から成形されたことを特徴とする請求項1に記載された物品。

【請求項 16】

自動車用フェーシアの形態であることを特徴とする請求項1_5に記載の物品。

【請求項 17】

前記自動車用フェーシアは少なくとも 80 の DOI を有するバンパーであることを特徴とする請求項1_6に記載の物品。

【請求項 18】

40 重量%から 60 重量%の 1 種または 2 種以上のポリアミドの連続相または共連続相中の、 60 から 40 重量%の 1 種または 2 種以上のアイオノマーの配合物を製造する方法であって、

該アイオノマーは、エチレンおよびメタクリル酸、または、エチレンおよびアクリル酸を含有する直接コポリマーであり、中和に先立ち、メタクリル酸の場合は直接コポリマーの総重量に対して少なくとも 15 重量パーセンテージで存在し、アクリル酸の場合は直接コポリマーの総重量に対して少なくとも 14 重量パーセンテージで存在し、かつ、ポリアミドと混練する前に部分的に中和されており、強力混合条件下で、1 種または 2 種以上の該直接コポリマーと 1 種または 2 種以上のポリアミドとから本質的に成る成分を溶融混合する工程、および、混合しながら、1 種または 2 種以上の亜鉛カチオンまたは亜鉛カチオンと他の金属カチオンとの組み合わせで直接コポリマー中の酸の 65 から 100 モルパーセントを中和して、溶融温度でのポリアミドの粘度より高いレベルに前記直接コポリマーを中和することからもたらされるアイオノマーの粘度を上げる工程を具えることを特徴とする製造方法。 20

【請求項 19】

前記アイオノマーはポリアミドより高い容量パーセントで存在することを特徴とする請求項1_8に記載の方法。

【請求項 20】

前記カチオンはポリアミドのアミド結合に作用することを特徴とする請求項1_8に記載の方法。

【請求項 21】

前記カチオンは亜鉛であることを特徴とする請求項2_0に記載の方法。 30

【請求項 22】

溶融配合に先立ち中和度は 35 から 40 パーセントであることを特徴とする請求項1_8に記載の方法。

【請求項 23】

中和に先立って前記直接コポリマーにおける酸濃度は、メタクリル酸の場合は直接コポリマーの総重量に対して少なくとも 15 重量パーセンテージで存在し、アクリル酸の場合は直接コポリマーの総重量に対して少なくとも 14 重量パーセンテージで存在することを特徴とする請求項1_8に記載の方法。

【請求項 24】

前記直接コポリマーにおける酸は、コポリマーの 15 から 25 重量%の範囲で存在するメタクリル酸か、またはコポリマーの 14 から 25 重量%の範囲で存在するアクリル酸であることを特徴とする請求項2_3に記載の方法。 40

【請求項 25】

混合しながら、中和は少なくとも 65 %の中和パーセントになることを特徴とする請求項2_4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

本発明は、アイオノマー／ポリアミド配合物に関し、さらに詳しくは、エチレンと、高重量パーセントの α -エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_8$ カルボン酸との高度に中和されたコポリマーのナイロン-6 のような半結晶性ポリアミドに分散された配合物に関する。これら 50

の配合物は、韌性、高光沢、耐摩耗／耐引撃（表面損傷）性、耐紫外線特性、高温特性および剛性の組み合わせが所望される成形部品のような用途において特に有用である。

発明の背景

成形部品において、特に、バンパー、フェンダー延長部、ハブキャップおよび他のフェーシア部品のような自動車用途における成形部品、並びに成形された外装部品においては、高光沢、良好な耐候性、高衝撃強さおよび高温特性（例えば、引張強さ、並びに垂れ下がり抵抗および耐クリープ性のような寸法安定性）を有する製品に対する総合的なニーズがある。ソリッドおよびメタリックカラーで成形し、そして随意にその部品を塗装することができることも所望されている。“ソリッド”着色剤は、非常に接近した観察においてさえも均質な仕上がりを提供する。数の上で実在するすべての成分は、適用されるときに、それらが単一の均一な成分から製造されているように見えるように、微粉碎されそして配合される。ソリッドカラーは、光源により直接に照らされるときに、きらめかず、または輝かず、異なる角度から観察されるときに顕著に変化しないようである。（真珠箔を含む）“メタリック”着色剤は、離散したフレーク顔料を含有し、それはパールフレークからアルミニウムフレークまたはマイカフレークまでの範囲にわたることができる。これらのフレークは、観察される色の範囲内で別々に確認することができる程に十分大きい。メタリックカラーは、表面が直接的に光源で照らされるとき、認識可能な“輝き”を有し、さらに、パネルを垂直な角度から斜角に回転するときに色が変わるものである。この特性は、“多色度（polychromaticity）”と称される。観察する角度が回転するときの色のこの変化は、“移動（travel）”または“変節（flop）”とも称される。

E.I.du Pont de Nemours and Companyにより売り出されているガラス纖維で強化されたアイオノマーとポリエチレンとの配合物であるB E X L O Y（登録商標）W自動車用エンジニアリングプラスチックは、自動車のバンパーのような成形部品における使用の増加が認められ、それがこれらのニーズの大部分を満足するからである。その利点は、相対的に低コストでの、良好な光沢（外観）、中程度の耐表面損傷性（mar resistance）、良好な加工性および高衝撃強さを含む。ソリッド着色剤は材料に均質混合ができるが、メタリック着色剤を均質混合する際の成功は限られている。B E X L O Y（登録商標）W樹脂に粘着する塗料も乏しく、そして高温塗料焼付けオープン（Original Equipment Manufacturing “OEM” 塗装）の使用が要求される塗料の塗装は、B E X L O Y（登録商標）Wが適当な高温特性を欠いているため、実行できない。

自動車のフェーシア（例えば、バンパー）のような用途に対して、B E X L O Y（登録商標）W樹脂に固有のものより高い耐表面損傷性が必要とされる。したがって、B E X L O Y（登録商標）W樹脂を使用するときに、軽いしづけが典型的に表面に施されて耐表面損傷性を高める。軽くかつ光沢のあるしづけではあるが、いかなるしづけも、自動車工業において外装仕上げの了解される品質を評価するために使用される重要な指針である“鮮映性”（D O I）を実質的に妨害する。実物自体に比較して着色仕上げの物体の反射の“鮮明さ（crispness）”または“明瞭度（degree of definition）”の尺度であるD O Iは、球面からの光線の反射角から測定される。D O Iは、Hunterlab型番号D 4 7 R - 6 F Doigon Gloss Meterにより測定ができる。試験パネルは、計器センサーに装置され、そして反射された画像の鮮明度が測定される。D O I試験手順の詳細は、G M試験明細T M - 2 0 4 - Mに記載されている。自動車工業において、平滑または“A等級”表面上の満足な仕上がりは、少なくとも6 0、好ましくは8 0またはそれ以上のD O I値を有する仕上がりを有するであろう。Neon自動車に使用された商業上の軽くしづけられたB E X L O Y（登録商標）W樹脂フェーシアは、0のD O Iを有する。

さらにまだ他の重要な性能特性があるが、一層高い光沢（20°で測定したときに少なくとも6 0の値、および6 0°で測定したときに少なくとも7 5の値）および一層高いD O I（少なくとも6 0）、一層速い加工性、一層良好な高温特性、および軽いしづけの必要性なしに改良された耐表面損傷性に対するニーズがある。メタリック着色剤の均質混合を可能にすること、およびその代替として成形部品の塗装を可能にすることに対するニーズもある。

10

20

30

40

50

アイオノマーと、ポリエチレン以外のポリマー（例えばポリアミド）とのある配合物は、当該技術において知られている。これらの先行技術であるナイロンとの配合物は、しかしながら、B E X L O Y（登録商標）W樹脂に関して経験されている問題を解決することに對して適當ではないであろう。

例えば、Floodらの米国特許第4,335,223号は、酸化アンチモンおよび酸化マグネシウムのような選択された金属化合物を0.05から1重量%添加することにより、-オレフィン/-エチレン性不飽和C₃-C₈カルボン酸（”エチレン-酸コポリマー”）と配合された50から99重量%のナイロン6またはナイロン66から製造された成形物のノッチ付きアイソット衝撃抵抗を高めることを教示する。

もう一つの例であるMurchの米国特許第3,845,163号は、少なくとも10パーセントの酸基を、固体または水溶液形態においてナトリウム、カルシウムおよび亜鉛のような金属イオンで中和することによりポリアミドとエチレン-酸コポリマーとの配合物のウェルドラインの韌性を改良することを教示する。ポリアミド加水分解は、水溶液を使用して起ることが予想されるであろう。慣用の装置における溶融配合および溶液配合または続いて押し出しもしくは射出成形が行われる乾燥混合が教示される。高強度混合に対する好適性は提案されていない。米国特許第3,845,163号は、少なくとも50重量パーセント（重量%）のポリアミドを含有する配合物を教示する（60～85重量%が特許請求され、および80重量%が実施例に記載されている）。広範囲の酸濃度および中和度が開示されるが、その文献において使用される最高の酸濃度は12重量%であり、および最高の中和は76%である。

アイオノマーが主成分であるが、ポリアミドが連続または共連続相（co-continuous）であるポリアミドとアイオノマーとの配合物は、相溶化剤を使用することにより作られている。例えば、Saltmanの米国特許第5,091,478号は、ある反応基を含むポリマーのグラフト剤を用いた25～50容量%のポリアミドとアイオノマーとの配合物を教示する。好ましいグラフト剤は、エチレン/n-ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレートおよびエチレン/グリシジルメタクリレートから誘導されるコポリマーである。

発明の要旨

所望された改良は本発明によりなされる。B E X L O Y（登録商標）W樹脂の重要な性能特性は保持され、かつ一層高い光沢、一層速い加工性、一層良好な高温特性、およびしほ付の必要性なしに改良された耐表面損傷性が達成される。ガラス纖維強化に対する必要性は取り除かれる。本発明の配合物を使用して製造された成形部品は、平滑または”A等級”表面上の最高の塗装仕上げに少なくとも匹敵するDOI、特に80を超えてかつ90から95ほども高いDOIを示す高光沢を有する。ソリッドおよびメタリック着色剤は均質混合され、および部品は塗装ができる。高温特性は、焼き付け工程の間に部品の形状を維持するための特別なジグまたはハンガーに対する必要性なしにOEM塗装を可能にするのに十分である。アイオノマーとポリアミドの両者に対する標準の紫外線安定剤を添加した成形部品は、驚くべき耐候性、特に延長された時間にわたって紫外光に曝されるときの安定性を示す。少なくとも80のDOIを有する改良された自動車のフェシアおよび優れた耐表面損傷性は、本発明の配合物から製造ができる。

本発明は、アイオノマー/ポリアミド（アイオノマーとポリアミドとの合計重量に基づいて、好ましくは60から40重量パーセント（重量%）のアイオノマー/40から60重量%のポリアミド）配合物に関し、ポリアミドは連続（または共連続）相を形成する。アイオノマー、好ましくはポリアミドより高い容量パーセントで存在するアイオノマーは、連続または共連続ポリアミド相に分散される。好ましくは、アイオノマーは、共連続ポリアミド相中に形状が好ましくは長方形かつ曲線あるいは橢円形である小粒子か、または連続ポリアミド相中に本質的に球状である小粒子を形成する。本質的に球状の粒子の平均直径（長方形/橢円粒子の横断面直径または短軸長）は、好ましくは約0.1から約0.2マイクロメーター（μm）である。

本発明に適當なアイオノマーは、エチレンと高重量パーセントの-エチレン性不飽和C₃～C₈カルボン酸、好ましくはメタクリル酸またはアクリル酸とのコポリマーから形

10

20

30

40

50

成される。”高い”とみなされる酸のパーセンテージは、使用される酸に依存する。メタクリル酸の場合には、それは、コポリマーの総重量に基づいて好ましくは15から25重量%である。分子量の差の結果として、アクリル酸に対して一層低い好適量は14重量%である。最終配合物において、コポリマーにおける酸成分は、金属カチオンで、特にポリアミドと相溶なカチオン、好ましくは亜鉛で、高度に（好ましくは65から100パーセント）中和される。

本発明に適當なポリアミドは、好ましくは1種または2種以上の、ポリイプシロンカプロラクタム（ナイロン-6）およびポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン-66）のような半結晶性ポリアミドである。非晶性ポリアミドは、いくらかの半結晶性ポリアミドの代わりに用いることができる。

アイオノマーは主たる容量成分であるがポリアミドの連続または共連続相に分散されているアイオノマー／ポリアミド配合物は、相溶化剤を使用することなしに作られることが見出されている。本発明の配合物を製造するために、エチレン-酸コポリマー、より好ましくは部分的に（好ましくは約35から約40モルパーセントまで）中和されたエチレン-酸コポリマーは、十分に強力な混合条件下でポリアミドと溶融配合され、一方、同時に高レベルの中和へと中和され（または、アイオノマーが出発材料であるなら、さらに中和され）て所望のモルホロジーを達成する。この”現場での”中和は、溶融配合の間に条件を維持しながら高度な中和を得ることに効果を上げることが見出されており、一方、ポリアミドはアイオノマーより低い容量パーセントで存在するけれども、相溶化剤に対する必要性なしに連続または共連続相を形成し、そしてアイオノマーは高いパーセンテージでそこに均一に分散される。

成分の強力な混合とともに、酸濃度と高中和との組み合わせが、アイオノマーのポリアミドに対する所望の粘度の関係およびナイロンマトリックスにおけるアイオノマー分散相の安定性を提供する。ナイロンと相溶性である亜鉛のようなカチオンが使用されてエチレン-酸コポリマーを中和するときに、これは特にその通りである。

ここで使用される通り、用語”から本質的に成っている（consisting essentially of）”または”から本質的になる（consists essentially of）”は、成分が必須であるが、実現されたものから本発明の優位性を妨げない他の成分も含有され得ることを意味する。

【図面の簡単な説明】

図1（a）および1（b）は、ポリアミド連続相に分散された本質的に球状のアイオノマー粒子を有するブラックの（透過電子顕微鏡によって得られた）高倍率写真である。図1（a）は、金型への流れに対して平行方向におけるものであり、そして図1（b）は、垂直方向におけるものである。

図2（a）および2（b）は、ポリアミド共連続相に分散された長方形かつ曲線であるアイオノマー粒子を有するブラックの（透過電子顕微鏡によって得られた）高倍率写真である。図2（a）は、金型への流れに対して平行方向におけるものであり、そして図2（b）は、垂直方向におけるものである。

発明の詳細な説明

本発明は、連続（または共連続）ポリアミド相に分散されたアイオノマーの配合物である。好ましくは、配合物は、60から40（より好ましくは50から45、または60から55）重量%のアイオノマーおよび40から60（より好ましくは50から55、または40から45）重量%のポリアミドである（パーセンテージはアイオノマーとポリアミドの合計に基づく）。好ましくは、アイオノマーは、図1（a）および1（b）において見ることができるように、小さい、好ましくは約0.1から約0.2μmの平均直径を備えた大部分が本質的に球状の粒子として、連続ポリアミド相中に適度に均一な様子で分散される。好ましくは、アイオノマーは、図2（a）および2（b）において見ることができるように、約0.1から約0.2μmの平均横断面直径（短軸長）を備えた大部分が長方形かつ曲線形状の粒子または橢円形状の粒子として、共連続ポリアミド相中に分散される。短軸長に対する長軸長の比は、約2対約10またはそれを超えることができる。

配合物は、ポリアミドとアイオノマーの両者に対する紫外（UV）光安定剤、酸化防止剤

10

20

30

40

50

および熱安定剤、顔料および染料、充填材、滑り防止剤、可塑剤、核剤等の成分を含有することができる。好ましくは、これらの成分は、100重量部のアイオノマー／ポリアミド配合物当たり約1から約3（好ましくは約1.5から約3）部の量で存在するが、より低いかまたは高いレベルで存在することもできる。

本発明の成分およびその配合物を調製する方法は次の通りである：

アイオノマー

本発明のアイオノマーは、エチレンと， α -エチレン性不飽和C₃～C₈カルボン酸（“エチレン-酸コポリマー”）との直接コポリマーから、金属イオンでの中和により誘導される。“直接コポリマー”は、モノマーが既存のポリマー鎖上に付くかまたは重合される“グラフトコポリマー”とは異なり、コポリマーが同時にモノマーと一緒に重合することにより作られることを意味する。このようなアイオノマーを調製する方法はよく知られており、米国特許第3,264,272号（ここに参照することにより本明細書の一部をなす）に記載されている。アイオノマーの基となる直接エチレン-酸コポリマーの調製は、米国特許第4,351,931号（ここに参照することにより本明細書の一部をなす）に記載されている。高濃度の酸を有するエチレン-酸コポリマーは、モノマー-ポリマー相分離のため、連続重合機において調製することが困難である。しかしながら、この困難性は、米国特許第5,028,674号（ここに参照することにより本明細書の一部をなす）に記載された“補助溶剤技術”的使用により、または一層低い酸を有するコポリマーが調製ができる圧力よりもいくらか高い圧力を用いることにより避けることができる。

本発明のアイオノマー性コポリマーを製造するために使用されるエチレン-酸コポリマーは、Eがエチレンであり；Xが軟質化コモノマーであり、そしてYが， α -エチレン性不飽和C₃～C₈カルボン酸、特にアクリル酸またはメタクリル酸であるE/X/Yコポリマーであることができる。しかしながら、好ましくは、エチレン-酸コポリマーは二元重合体（軟質化コモノマーなし）である。好ましい酸成分は、メタクリル酸およびアクリル酸である。

“軟質化”とは、ポリマーがほとんど結晶性でなくされることを意味する。適当な“軟質化”コモノマー（X）は、アルキル基が1から12個の炭素原子を有し、存在するとき、エチレン-酸コポリマーの30（好ましくは25、もっとも好ましくは15）重量%までであることができるアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選択されるモノマーである。

好ましいエチレン-酸二元重合体は、エチレン/アクリル酸およびエチレン/メタクリル酸である。特定の他のコポリマーは、エチレン/n-ブチルアクリレート/アクリル酸、エチレン/n-ブチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/イソ-ブチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/イソ-ブチルアクリレート/アクリル酸、エチレン/n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸、エチレン/メチルメタクリレート/アクリル酸、エチレン/メチルアクリレート/アクリル酸、エチレン/メチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/メチルメタクリレート/メタクリル酸、およびエチレン/n-ブチルメタクリレート/アクリル酸を含む。

本発明のアイオノマー性コポリマーを製造するために使用されるエチレン-酸コポリマーは、高い量で存在する酸成分を有する。“高い”とみなされるであろう量は、使用される酸成分、特に酸成分の分子量に依存するであろう。エチレン/メタクリル酸の場合には、好ましい酸濃度は、コポリマーの15から25（好ましくは18から25、より好ましくは19から22）重量%である。エチレン/アクリル酸の場合には、好ましい酸濃度は、コポリマーの14から25（好ましくは16から25、より好ましくは18から22）重量%である。特にここで開示の見方で、当業者は、所望の光沢レベルおよび耐摩耗性を得るために必要とされる他の酸成分に対する“高い”酸濃度を決定することができるであろう。

コポリマーの酸濃度が本発明の“高い”範囲の外にある1種または2種以上のいかなるコポリマーでも、2種以上のコポリマーを配合して好ましい高いパーセンテージの酸濃度内

10

20

30

40

50

にある平均酸濃度を中和に先立って得ることが可能であると認識されているであろう。好ましくは、配合物の場合には、アイオノマー成分が誘導される各酸コポリマーにおける酸の重量パーセントは、好ましい範囲に近づくべきであり、そしてもっとも好ましくはこの範囲内であるべきである。

酸成分は、好ましくは高度に中和された金属カチオン、特に1価および/または2価の金属カチオンである。ナイロンと相溶性である金属カチオン、すなわちポリアミドのアミド結合に作用するカチオンで中和することが好ましい。好ましい金属カチオンは、リチウム、マグネシウム、カルシウム、および亜鉛、またはこのようなカチオンの組み合わせを含む。亜鉛はもっとも好ましい。カリウムおよびナトリウムは劣った選択である。カリウム中和されたエチレン/酸コポリマーは、ナイロンに悪影響を及ぼす水を吸収する傾向がある。ナトリウムアイオノマーは、紫外線に対して安定化することが困難である。マグネシウムおよびカルシウムは、好ましくは、亜鉛と併用して用いられる。

核剤（例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、および酸化カルシウム）は固体形態において添加されることができるが、好ましくは、エチレン-酸コポリマー担体における濃縮物として添加される。この濃縮物は、エチレン-酸コポリマーおよび配合条件を注意深く選択して、核剤が顕著に担体を中和しないことを確かにすることにより作られる。この中和している濃縮物は、少量（約2重量%まで）の1種または2種以上の金属カチオンの塩（例えば、酢酸塩およびステアリン酸塩）も含むことができる。

所望のモルホロジー（連続または共連続ナイロン相に分散されたアイオノマー）に到達するため、アイオノマーは、ナイロンの粘度より高い粘度を得るのに十分に高いレベルまで中和される。部分的に中和された、一層低い粘度のエチレン-酸コポリマーをナイロンに最初に配合し、ついで強力な混合条件下で溶融配合しながら、さらに中和してアイオノマーの粘度を上げることが好ましい。

ここでの教示に基づいて当業者により高く評価されるように、中和の好ましいレベルは、使用されるエチレン-酸コポリマーおよび所望される特性に依存するであろう。配合物における中和は、配合物におけるアイオノマーのメルトイインデックス（M I）を、（ナイロン配合物中ではなく）アイオノマーだけがそのレベルまで中和されるならば、非常に低くから本質的に流れがないレベル（好ましくは約0.2グラム/10分未満）まで上げるのに十分であるべきであり、メルトイインデックスは、2160グラム重量の力を適用して190にて10分で0.0823インチのオリフィスを出るアイオノマーのグラム（グラム/10分）として測定される（ASTM D-1238 条件E）。例えば、エチレン/19重量%メタクリル酸のエチレン-酸二元重合体に対して、二元重合体が示される程度に中和されるときに、以下のM I値を得る：

<u>%中和</u>	<u>M I (グラム/10分)</u>
0	60
~38	2.7
~52-58	0.71
~60	0.17
~67	0.13
~90	0から0.015

この場合には、中和パーセントは、オリフィスを出るアイオノマーのグラムが10分当たり0.2グラム未満であるので、約60%以上であるほうがよい。当業者は、他のアイオノマーに対する好ましい中和パーセントを容易に決定することができる。好ましくはポリアミドとの最終の溶融配合において、中和された酸のモルパーセントは、65から100%であり、より好ましくは75から100%であり、代わりに75から85%である。

酸濃度および中和度は、所望された特定の特性に到達するために調節されることがある。光沢は平均酸濃度を上げることにより高められる。高い中和は、一層硬い、光沢に富む製品を生じ、一方、より中程度の中和は一層韌性のある製品を生じる。

ナイロン

10

20

30

40

50

半結晶性ポリアミドが本発明において使用されることがある。用語”半結晶性ポリアミド”は当業者によく知られている。この発明に適当な半結晶性ポリアミドは、ラクタムもしくはアミノ酸から、またはヘキサメチレンジアミンのようなジアミンと、セバシン酸のような二塩基酸との重縮合から一般的に調製される。これらのポリアミドのコポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましい半結晶性ポリアミドは、ポリイブシロンカプロラクタム(ナイロン-6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-66)、もっとも好ましくはナイロン-6である。本発明に有用な他の半結晶性ポリアミドは、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-12,12、並びにナイロン-6/66、ナイロン-6/610、ナイロン-6/12、ナイロン-66/12、ナイロン-6/66/610およびナイロン-6/6Tのようなコポリマーおよびターポリマーを含む。

非晶性ポリアミドは、いくらかの半結晶性ポリアミドの代わりに用いて、ナイロン相のガラス転移温度(T_g)を上げることができる。ポリアミド相の約10重量%まで、好ましくは約5重量%までは、非晶性ポリアミドであることができる。用語”非晶性ポリアミド”は当業者によく知られている。ここで使用されている”非晶性ポリアミド”は、10/分加熱速度の示差走査熱量計(”DSC”)測定(ASTM D-3417)において吸熱結晶溶融ピークの欠如により示されるように、結晶性において欠如しているポリアミドを称する。

使用されることができる非晶性ポリアミドの具体例は、ヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、イソ/テレフタル成分比が100/0から60/40であるヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド/テレフタルアミドターポリマー、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンテレフタルアミドの混合物、ヘキサメチレンジアミンおよび2-メチルペンタメチレンジアミンとイソ-もしくはテレフタル酸、またはこれらの酸の混合物とのコポリマーを含む。高濃度のテレフタル酸成分を含有するヘキサメチレンジアミンイソ/テレフタルアミドに基づくポリアミドも有用であるが、但し、2-メチルジアミノペンタンのような第2のジアミンが混和されて加工性の非晶性ポリマーを製造することを条件とする。非晶性ポリアミドは、コモノマーとして、微量のカプロラクタムまたはラウリルラクタムのようなラクタム種を、これらのモノマーだけに基づくポリマーが非晶性でなくても、そのポリアミドに結晶性を与えない限り含むこともできる。さらに、約10重量%までの、グリセロール、ソルビトール、マンニトール、または(Monsantoからの”Santicizer 8”のような)芳香族スルホニアミド化合物のような液状または固体の可塑剤は、非晶性ポリアミドとともに含まれることもできる。

非晶性ポリアミドは、エチレンビニルアルコールと非晶性ナイロンとの配合物であることもでき、ポリアミド成分はEVOHとポリアミドとの全組成の約5から約95重量%、好ましくは約15から約70重量%、およびもっとも好ましくは約15から約30重量%を構成する。

ポリアミド成分は、溶融配合条件下で、機械的特性を提供するのに十分高いが、本発明の相関係を製造するのに十分低い粘度を有するほうがよい。ポリアミドの粘度は、エチレン-酸コポリマーまたは低中和レベルでのアイオノマーの粘度よりも高くなるほうがよいが、高中和レベルでのアイオノマー未満であるほうがよい。

他の成分

プラスチックに通常コンパウンドされる添加剤、例えば、紫外線安定剤、酸化防止剤および熱安定剤、加工助剤、顔料等は、本配合物に含めることができる。含有されるとき、これらの成分は、100重量部のアイオノマー/ポリアミド配合物当たり約1から約3(好ましくは約1.5から約3)部の量で好ましくは存在するが、より低いかまたは高い量で存在することもできる。

部品が紫外(UV)光に曝されるならば、ナイロンおよびアイオノマーに対する1種または2種以上の紫外線安定剤の含有は特に重要である。典型的に有用な紫外線安定剤は、ヒドロキシデシロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、スルホン基を含むヒドロキシベンゾフェノン等のようなベンゾフェノン類；2-フェニル-4-(2,2-ジヒドロキシルベンゾイル)-トリアゾールのようなトリアゾール類；ヒド

10

20

30

40

50

ロキシフェニルチアゾール等のような置換ベンゾチアゾール類；トリアジンの3，5-ジアルキル-4-ヒドロキシフェニル誘導体、ジアルキル-4-ヒドロキシフェニルトリアジンの硫黄含有誘導体、ヒドロキシフェニル-1，3，5-トリアジン等のようなトリアジン類；ジフェニロールプロパンのジベンゾエート、ジフェニロールプロパンのt-ブチルベンゾエート等のようなベンゾエート類；並びに低級アルキルチオメチレン含有フェノール類、1，3-ビス-(2-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンのような置換ベンゼン類、3，5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオン酸の金属誘導体、不斉の蔥酸、ジアリールアミド類、アルキルヒドロキシ-フェニル-チオアルカン酸エステル、およびビペリジル誘導体のヒンダードアミン類のような他のものを含む。

好ましい紫外線安定剤は、すべてCiba Geigyから入手可能であるが、TINUVIN(登録商標)234(2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール)、TINUVIN(登録商標)327(2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5クロロベンゾトリアゾール)、TINUVIN(登録商標)328(2-(2ヒドロキシ-3,5-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール)、TINUVIN(登録商標)329(2-(2ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール)、TINUVIN(登録商標)765(ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート)、TINUVIN(登録商標)770(ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)デカンジオエート)、およびCHIMASSORB(商標)944(2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンおよび2,4,4-トリメチル-1,2-ペンタンアミンを有するN,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-1,6-ヘキサンジアミンポリマー)である。
10

好ましい熱安定剤は、すべてCiba Geigyから入手可能であるが、IRGANOX(登録商標)259(ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)、IRGANOX(登録商標)1010(3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2,2-ビス[[3-[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]メチル]1,3-プロパンジイルエステル)、IRGANOX(登録商標)1076(オクタデシリ3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)、Iragnox(登録商標)1098(N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナムアミド)、IRGANOX(登録商標)B215(IRGANOX(登録商標)1010とトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトとの33/67配合物)、IRGANOX(登録商標)B225(IRGANOX(登録商標)1010とトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトとの50/50配合物)、およびIRGANOX(登録商標)B1171(IRGANOX(登録商標)1098とトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトとの50/50配合物)である。
20

好ましい加工助剤は、ジステアリン酸アルミニウムおよびステアリン酸亜鉛、特にステアリン酸亜鉛を含む。

顔料は、無機シリカ質顔料(例えば、シリカ顔料)のような透明顔料と、塗料組成物において使用される慣用の顔料のいずれも含む。慣用の顔料は、二酸化チタンおよび酸化鉄のような金属酸化物；金属水酸化物；アルミニウムフレークのような金属フレーク；クロム酸鉛のようなクロム酸塩；硫化物；硫酸塩；炭酸塩；カーボンブラック；シリカ；タルク；チャイナクレー；フタロシアニンブルーおよびグリーン；オルガノレッド、オロガノマロン並びに他の有機顔料および染料を含む。特に好ましいのは、高温において安定な顔料である。
40

顔料は、一般的に、顔料が混合される材料と同一かまたは相溶性である分散樹脂と顔料を混合することにより、調合されて練り顔料になる。顔料分散体は、サンド磨碎、ボールミル磨碎、アトリッター磨碎または二本ロール磨碎のような慣用の方法により形成される。一般的に必要とされないかまたは使用されないが、ガラス纖維およびミネラルフィラー、
50

滑り防止剤、可塑剤、核剤等の他の添加剤は、混合されることがある。

調製方法

本発明のアイオノマー／ポリアミド配合物において所望されるモルホロジー（および結果として生じる特性）を得るために、連続（または共連続）ポリアミド相におけるアイオノマーの、特に高度に中和された高酸のエチレン-酸コポリマーの配合物を、アイオノマーの容量パーセントがポリアミドのそれを超えるときでさえ得ることが必要である。本発明は、Saltmanの米国特許第5,091,478号において使用されているエチレン／n-ブチルアクリレート／グリシジルメタクリレートおよびエチレン／グルシジルメタクリレートのようなある反応基を含有するポリマーのグラフト剤を使用することなしに、これを達成する。

本発明において使用されるエチレン／メタクリル酸アイオノマーおよびナイロン-6の範囲に対する重量パーセントと容量パーセントとの相関関係は、およそ次の表において示される通りである。

ナイロン-6		E/MAA アイオノマー	
重量%	容量%	重量%	容量%
60	55.5	40	44.5
55	50.4	45	49.6
50	45.5	50	54.5
45	40.6	55	59.4
40	35.7	60	64.3

高中和度において、アイオノマーの粘度は、加工状態のポリアミドの粘度を超えるであろう。しかしながら、エチレン-酸コポリマーが当該技術において知られている方法により最初に高度に中和され、ついで強力な混合条件下でナイロンと溶融配合されるプロセスは好ましくないことが見出されている。代わって、単一工程プロセスまたは”現場での中和”プロセスが好ましい。

この単一工程プロセスにおいて、エチレン-酸コポリマー、好ましくは高い酸濃度を有するものは到達レベルへと中和され、一方、コポリマーは強力な混合条件下でポリアミドと配合されている。中和されていない（または低度に中和された）、高酸のエチレン-酸コポリマーは、溶融配合の間にもたらされているその中和のすべてをともなってポリアミドと溶融配合ができる。

未中和または低中和におけるエチレン-酸コポリマーの粘度は、加工温度（ナイロン-6に対して約250から約270）におけるナイロンの粘度より低く、そしてナイロンはエチレン-酸コポリマーにおいて分散することが期待されていたであろう。ナイロンにおけるアイオノマーの所望の分散は、さらなる中和によりもたらされ、一方、エチレン-酸コポリマーおよびポリアミドは、強力な混合条件下で配合されている。例えば、ナイロン-6（BASFから入手可能なULTRAMID（登録商標）B3）は、溶融配合条件下（240および260における異なる剪断速度）で以下の粘度を有する。表中のデータは、パスカル秒でのポリマーの粘度である。わかるように、ナイロンの粘度は、各場合において、E.I.du Pont de Nemours and Companyから入手可能なSURLYN（登録商標）9120アイオノマー（亜鉛で38%に中和されたE/19重量%MAA）の粘度を超えるが、67～70%までのさらなる中和によりその関係は切り替わる。

10

20

30

40

剪断速度 (秒 ⁻¹)	SURLYN(登録商標)9120 約38%中和		E/MAA アイオノマー 約67~70%中和		ナイロン-6	
	240°C	260°C	240°C	260°C	240°C	260°C
24	322	242	1141	541	489	370
206	212	145	684	311	389	289
401	160	109	516	265	336	248
596	142	99	436	231*	291	223
997	110	80	362	200	245	193

*剪断速度596秒⁻¹および温度260°Cでの高度に中和されたアイオノマーの

10

粘度は、他の測定データに基づいて推定される。

エチレン - 酸コポリマーは部分的に中和されるが、ナイロンとの溶融配合に先立つ最終的に所望されているレベルより低いレベルであるか、または、好ましくは、E.I.du Pont de Nemours and Companyから入手可能な種々の SURLYN (登録商標) アイオノマーのようなアイオノマー、特に高い酸濃度を有するアイオノマーが出発アイオノマーとして使用され、そしてポリアミドとの配合と同時に、または続いて、所望の中和パーセントまでさらに中和されるならば、加工は大いに簡素化されることができる。出発アイオノマーは、当該技術においてよく知られている方法により製造することができる（上記を参照のこと）。

20

エチレン - 酸コポリマーは、カルボン酸の部分中和により得られる擬似架橋を経て広範囲の粘度を得ることができることが注意されるべきである。中和度が増加するにつれて、粘度も増加してついにはメルトイインデックス (M I) 試験における”流れなし”の状態に達する。このことが生じる中和のレベルは、アイオノマーの当業者によく知られている要因に依存する（例えば、-, -エチレン性不飽和C₃ ~ C₈カルボン酸の種類、酸濃度、およびカチオン性対イオン (cationic counterion) の種類）。典型的に、低酸（約10重量%）系に対して最大中和は約70%であるが、高酸系に対して”流れなし”の状態は一層低い中和パーセントにおいて生じるであろう。

ポリアミドとの配合に先立って、中和パーセントは、エチレン - 酸コポリマー / アイオノマーが”流れなし”の状態に達しないように十分に低いほうがよい。しかしながら、好ましくは、中和パーセントは、エチレン - 酸コポリマーの粘度が、配合の始めにナイロンの粘度に近づくように十分高いほうがよい。好ましくは、粘度は、配合温度においてポリアミドの粘度の約50パーセント以内であるほうがよい。好ましくは約35から約40パーセントの酸を部分的に中和することにより、エチレン - 酸コポリマーの粘度は、配合の始めにおけるナイロンの粘度に上昇して接近するが、”流れなし”の状態に達しない。

30

所望のモルホロジーに達するために、エチレン - 酸コポリマー、好ましくはナイロンと相溶性のカチオンで部分的に中和されたエチレン - 酸コポリマー、およびポリアミドは、配合が生じるようなさらなる中和を伴う強力な混合条件下（高剪断）で溶融配合されるべきである。混合は、所望のモルホロジーを得るために十分な強度、温度および滞留時間でなされるべきである。効率のよい脱蔵 (devolatilization) 系が、中和プロセスの間に形成される水を除去するために必要とされる。脱蔵効率は、低い中和または中和なしで始まるならば、より多くの水が形成されるので一層重要である。好ましくは、溶融コンパウンドにおいて、水分を除去するために適用される少なくとも630mm Hgの減圧を伴う少なくとも1つの減圧ゾーンがあるほうがよい。

40

種々の出発成分は、慣用的に”塩コショウ (salt and pepper)” 配合と称されるように、最初に互いに混合されることもできる。それらは、同時にまたは別々の計量により混合されてもよく、または、それらは分割されて、そして押出機、Banburyミキサー、Buss Kn eader、Ferrell連続ミキサー等のような混合装置の1または2つ以上の混合セクションに通じる1または2以上のパスにおいて配合されてもよい。2以上の供給ゾーンが使用できるなら、ナイロン、核剤、好ましくは濃縮物として、およびいくつかのアイオノマーは、

50

最後尾の供給ポートにおいて添加され、残余のアイオノマーは後方の供給ゾーンに添加されることもできる。押出機に存在するポリマーストランドは、好ましくは、ペレットへの切斷に先立って水浴において急冷される。水中切斷および空気焼き入れを含むペレット化に対する当業者によってよく認識されている代替方法を使用することができる。

好ましい混合用装置は、実施例において使用されているような装置、特に、押出機のスクリューとダイとの間に位置するKenics Companyにより販売されるような静電ミキサーを随意に装着された二軸押出機である。実施例において使用される押出機は、好ましくは、175から250 rpmのスクリュー速度で運転される。ブッシュの16個のセクションは、供給セクション、混練ロック混合(反応)セクション、リバースピッチスクリューを備える減圧抽出セクション、およびダイセクションを具える。

好ましくは、混合および中和度は、混合装置において相反転(連続または共連続ナイロン相に分散された一層高い容量パーセントのアイオノマー)をもたらすのに十分であるべきである。しかしながら、完全な反転は混合装置においては生じないが、ブラック等を形成するための射出成形操作における配合物のさらなる加工から得られることは認識されるべきである。

示差走査熱量計(DSC)冷却発熱は、容易かつ迅速に測定でき、そしてモルホロジーおよび所望のモルホロジーに対する混合条件の充足に関する有用な指針である。DSC冷却発熱は、使用されるナイロンに応じて異なるが、当業者により容易に測定されることができる。好ましくは、ナイロン6が使用されるときのDSC冷却発熱は、冷却が急速(例えば、30 /分)で行われるときに160から180であるべきである。この発熱の存在は、所望された相関係が達成されていることを示す。

引っ張り試験も、生成物のモルホロジーの有用な指針である。モルホロジーが正しいとき、室温(23)での破断時張力(T_B)の高められた温度での T_B (150)に対する比は、好ましくは約12から15未満である。

成形部品

標準の射出成形技術を用いて作られた本発明の配合物の成形部品は、高光沢および軽いしほ付の必要性なしに改良された耐表面損傷性を示す。軽いしほ付なしに、これらの成形部品は少なくとも80の、および90から95ほどの高さのDOIを示す。ソリッドおよびメタリック着色剤が均質混合され、および部品は塗装ができる。配合物は、先行技術のフェーシアにおいて使用された樹脂より速い加工を見込むので、成形部品は一層簡単に製造ができる。配合物の高温特性は、焼き付け工程の間に部品形状を維持するための特別なジグまたはハンガーに対する必要性なしに、成形部品のOEM塗装を可能にするのに十分である。

アイオノマーとポリアミドの両者に対する標準の紫外線安定剤を添加した本発明の配合物の成形部品は、驚くほどの耐候性、特に延長された時間にわたって紫外光に曝されるときの安定性を示す。これらの成形部品は、例えば、CIE1976(CIE LAB)カラースケールを用いて測定された低カラーシフトを示し、これは外装用途に使用される成形部品に必要とされる。それらは、キセノンアークウェザローメーター(SAE J1960)において2500キロジュール/平方メートルに曝されるときに、約3(自動車用外装用途に適当であるとみなされているレベル)未満のEカラーシフト値を示す。少なくとも80のDOIおよび優れた耐表面損傷性を有する改良された自動車フェーシアは、本発明の配合物から作られることができる。

実施例

プロセス

別に示されない限り、各実施例において、押出機の先端と单一孔ダイプレートとの間にKenics Company静電ミキサーを装着した5つの加熱ゾーンの28mm二軸押出機において混合を行った。各例において押出機を1分当たり200回転(rpm)のスクリュー速度で操作し、減圧ポートを約630mmの水銀減圧で運転し、および成分を1時間当たり約10ポンドの速度で押出機の後部供給ゾーンへと供給した。窒素プランケットを供給ホッパーに維持した。押出機の長さにわたる温度分布は、スロート、約25；ゾーン1、22

10

20

30

40

50

0 ; ゾーン 2 , 3 , 4 および 5 , 250 ; アダプター 1 および 2 , 250 ; 並びにダイ、265 であった。サンプルに対する滞留時間は、約 2.5 分であった。サンプルを、ペレットへの切断に先立って、水浴中で急冷（約 23 ）した。

別に示されない限り、各例におけるサンプルを、一般用スクリューを用いて、260 の範囲に溶融温度が達するためにセットされたバレル温度で、6 オンス容量射出成形機において射出成形した。使用した成形条件は、速いラム前進速度、60 r p m のスクリュー速度、平方インチ当たり 50 ポンドゲージ (p s i g) 背圧、400 ~ 800 p s i g 射出圧、20 秒射出時間、30 秒保持時間、および 5 / 32 インチノズルであった。

標準添加剤 / 安定剤パッケージを各例において使用した。好ましいパッケージは、ナイロンおよびアイオノマーの両者に対する安定剤を含む。例えば、パッケージは、上述の通り、例えば、IRGANOX（登録商標）、TINUVIN（登録商標）およびCHIMM ASORB（登録商標）安定剤を含む種々の成分を含むこともできる。
10

これらの実施例において使用した核剤濃縮物は、担体のささいな中和を確実にする条件下で作られたエチレン / 低（5 から 10 ）重量 % メタクリル酸コポリマー担体における成分核剤（例えば、ZnO 濃縮物中の酸化亜鉛および MgO 濃縮物中の酸化マグネシウム）の配合物である。濃縮物は、低濃度（2 重量 % まで）の酢酸塩およびステアリン酸塩のような金属塩を含有することもできる。濃縮物に関して示された “パーセント” は、濃縮物中の成分核剤の（濃縮物の総重量に基づいた）重量パーセントである。すなわち、実施例において使用した 50 % MgO 濃縮物は、エチレン / 5 重量 % メタクリル酸コポリマー中に 50 重量 %（濃縮物の総重量に基づく）の酸化マグネシウムを含有する。30 % ZnO 濃縮物は、エチレン / 5 重量 % メタクリル酸コポリマー中に 30 重量 %（濃縮物の総重量に基づく）の酸化亜鉛を含有し、45 % ZnO 濃縮物は、エチレン / 10 重量 % メタクリル酸コポリマー中に 45 重量 %（濃縮物の総重量に基づく）の酸化亜鉛を含有する。
20

別に示されない限り、実施例において使用されたナイロン 6 は、Allied Signal から入手可能な CAPRON（登録商標）8202 ナイロン 6 であった。

試験

実施例において報告した射出成形された試験片（場合により、ディスクまたはブラック）における試験は、23 および 150 における破断時引張強さ（ASTM D1708）および破断時伸び（ASTM D1708）、並びに 23 における曲げ弾性率（ASTM D790A）であった。
30

試験片モルホロジーも、透過電子顕微鏡（TEM）を用いて測定した。試験片の非常に薄い切片のサンプルを、極低温において機械方向（流れに平行）および横断方向（流れに垂直）の両方でミクロトームした。サンプルを、ナイロン成分に付着しそして透過写真的対比を高めるリンタンクス滕酸でしみを付けた（高倍率写真においてアイオノマーは一層明るくそしてナイロンは一層暗く現れる）。

光沢を、Novo-Gloss メーターを用いて 60 ° の角度（黒標準 = 93.64）で測定した。

実施例 1

49.8 重量 % のナイロン - 6 、亜鉛で約 75 % までさらに中和した 48.6 重量 % の SURLYN（登録商標）9220（亜鉛で約 34 % 中和された E / 20 重量 % MAA ）、および 1.6 重量 % の添加剤と安定剤とのパッケージを押出機に供給した。
40

実施例 2

4 重量 % の 45 % ZnO 濃縮物を押出機供給物に添加して、アイオノマーをさらに中和した（4 重量 % のアイオノマーが除去されて 45 % ZnO 濃縮物が占めた。他のすべては実施例 1 の通りである。）

実施例 3

実施例 1 を次のように変更して実施した：(a) SURLYN（登録商標）9220 を亜鉛で約 67 % まで中和し、(b) 押出機におけるスクリュー速度を 150 r p m まで減速し、および (c) Kenics 静電ミキサーを使用しなかった。

表 1

	<u>実施例 1</u>	<u>実施例 2</u>	<u>実施例 3</u>
破断時引張強さ 23℃	6995 psi	6950 psi	6940 psi
伸び 23℃	205 %	155 %	235 %
破断時引張強さ 150℃	2390 psi	2350 psi	545 psi
伸び 150℃	305 %	310 %	175 %
破断時引張強さ 23℃ の比 破断時引張強さ 150℃	2.93	2.96	12.73
曲げ弾性率	203.6 Kpsi	176.7 Kpsi	

10

実施例 1 および 2 において、アイオノマーは連続ナイロン相のいたるところに、たいてい 0.1 から 0.2 μm の範囲の球状粒子として（図 1 を参照のこと）分散していることがわかる。実施例 3 において、アイオノマーは、流れに垂直に切断されたサンプルにおいて球状のように見えるが、流れに平行に切断したサンプルにおいて非常にゆがめられている。アイオノマーおよびナイロンは実施例 3 において共連続であるように見える。

実施例 4 - BEXLOY (登録商標) Wとの比較

表 II における SURLYN (登録商標) アイオノマー / ナイロン配合物は、ナイロン配合物 55 重量%、亜鉛で 68 %まで中和された E / 19 重量% MAA 43.4 重量%、および安定剤パッケージ 1.6 重量% の配合物である。BEXLOY (登録商標) W501 は、市販の、ポリオレフィンとアイオノマーとのガラス纖維なしの配合物である。

20

表 II

	BEXLOY (登録商標) W501	SURLYN (登録商標) アイオノマー-ナイロン
Viscat 軟化温度	105℃	200℃
Tabor 摩耗、CS-17 ホイール 500gm/wt、 5000 サイクル	0.028 (0.12% 損失)	0.018 (0.07% 損失)
曲げ弾性率	115 Kpsi	220 Kpsi
150℃引張強さ	(融点を超える)	2300 psi
光沢、角度 60°	80.3~84.7	88.6~90.5
成形サイクル時間	約 40 秒	約 20 秒

30

実施例 6 ~ 25 および参考例 5

種々のシリーズの実験を行った。成形表面品質および成形機操作における相違のため、1 シリーズ内で値を比較することが最も間違いがない。各実施例および参考例において、試験ディスクまたはブラックを成形し、そして光沢および機械的特性に対する試験を行った。5 回の光沢示度の平均結果を表 III に示す。測定された機械的特性を表 IV に示す（データが示されていない場合には測定がなされなかった）。

40

第 1 シリーズ

参考例 5

55 重量% ナイロン - 6 ; 37 重量% アイオノマー (Mg^{+2} で当初に約 40 % に中和された E / 20 % MAA) および 1.3 重量% の安定剤パッケージを強力に配合し、さらに（現場での）配合の間に、6.7 % の 50 % MgO 濃縮物で約 90 % まで中和した。得られたディスクは非常に低い光沢値を有していた。メルトフラクチャが押し出しの間に明らかにはっきりと現れていた。特性は劣っていた。

実施例 6

第 1 の工程において、30 % ZnO 濃縮物で SURLYN (登録商標) 9220 を約 72 % まで最初にさらに中和した。第 2 の工程において、40 重量% の得られたアイオノマー

50

; 5.5重量%のナイロン-6；および1.3重量%の安定剤パッケージを強力に配合し、そして現場で3.7重量%の30%ZnO濃縮物で約100%まで中和した。

実施例7

実施例6の第1工程で作られた40.0重量%のアイオノマー；5.0重量%のナイロン-6；5重量%のSEALAR（登録商標）PA（6イソフタル酸/6テレフタル酸）非晶性ナイロン；3.7重量%の30%ZnO濃縮物；および1.3重量%の安定剤パッケージを強力に配合した。

実施例8

実施例6の第1工程において作られた35.0重量%のアイオノマー；5.5重量%のナイロン-6；5重量%のSEALAR（登録商標）PA；3.7重量%の30%ZnO濃縮物；および1.3重量%の安定剤パッケージを強力に配合した。 10

実施例9

単一工程プロセスにおいて、5.5重量%のナイロン-6；Mg⁺²で約40%に中和された3.7重量%のE/20%MAA；および1.3重量%の安定剤パッケージを強力に配合し、そして配合の間に6.7重量%の30%ZnO濃縮物で約100%中和までさらに中和した。

実施例10

単一工程プロセスにおいて、37.2重量%のSURLYN（登録商標）9220を5.4重量%のナイロン-6；および1.3重量%の安定剤パッケージと強力に配合し、そして約9.5%中和まで約30%ZnO濃縮物7.5重量%で現場で中和した。 20

第2シリーズ

比較例11

61.95重量%のALATHON（登録商標）6580ポリエチレン、1.25重量%の安定剤パッケージ、および32.4重量%のSURLYN（登録商標）9120（亜鉛で38%に中和されたE/19重量%MAA）を押出機に供給し、そして、混合しながら、4.4重量%の30%ZnO濃縮物で76%中和までさらに中和した。高酸のアイオノマーおよび高中和度でさえ、高光沢は得られなかった。

比較例12

4.5重量%のALATHON（登録商標）7030ポリエチレン、51.2重量%のSURLYN（登録商標）9120、および0.8重量%の安定剤パッケージを押出機に供給し、そして、混合しながら、3.0重量%の30%ZnO濃縮物で57%中和までさらに中和した、高酸のアイオノマーおよび中程度の中和度でさえ、高光沢は得られなかった。 30

実施例13

4.6重量%のナイロン-6、43.6重量%のSURLYN（登録商標）9120、および1.8重量%の安定剤パッケージを押出機に供給し、そして、混合しながら、8.6重量%の30%ZnO濃縮物で約97%中和までさらに中和した。

実施例14

4.3重量%のナイロン-6、46.05重量%のSURLYN（登録商標）9120、および1.8重量%の安定剤パッケージを押出機に供給し、そして、混合しながら、8.6重量%の30%ZnO濃縮物および0.55重量%のCaO粉体で約100%中和までさらに中和した。 40

実施例15

4.0重量%のナイロン-6、48.95重量%のSURLYN（登録商標）9120、および1.8重量%の安定剤パッケージを強力に配合し、および押し出し、そして、混合しながら、8.7重量%の30%ZnO濃縮物および0.55重量%のCaO粉体で約100%中和までさらに中和した。

実施例16

4.6重量%のナイロン-6、49.6重量%のSURLYN（登録商標）9520（亜鉛で72%中和まで中和されたE/10重量%MAA）、および1.8重量%の安定剤パッケージを強力に配合し、そして、混合しながら、2.6重量%の30%ZnO濃縮物で約 50

100%中和までさらに中和した。

第3シリーズ

実施例17

45重量%のナイロン-6、50.7重量%のSURLYN(登録商標)9320(亜鉛で67%に中和されたE/24重量%nBA/~10重量%MAA)、および1.8重量%の安定剤パッケージを強力に配合し、そして、混合しながら、2.5重量%の30%ZnO濃縮物で約95%中和までさらに中和した。

実施例18

45重量%のナイロン-6、25.4重量%のSURLYN(登録商標)9320および25.3重量%のSURLYN(登録商標)9520、並びに1.8重量%の安定剤パッケージを、強力に混合しながら、2.5重量%の30%ZnO濃縮物で約95%中和までさらに中和した。 10

実施例19

45重量%のナイロン-6、25.2重量%のSURLYN(登録商標)9320および25.3重量%のSURLYN(登録商標)9520、並びに1.8重量%の安定剤パッケージを、強力に混合しながら、2.5重量%の30%ZnO濃縮物および0.2重量%のCaO粉体で約100%中和までさらに中和した。

実施例20

45重量%のナイロン-6、50.7重量%のSURLYN(登録商標)9020(73%に中和されたE/10重量%iBA/10重量%MAA)、および1.8重量%の安定剤パッケージを、強力に混合しながら、2.5重量%の30%ZnO濃縮物で約95%中和までさらに中和した。 20

実施例21

45重量%のナイロン-6、25.2重量%のSURLYN(登録商標)9520および高酸のSURLYN(登録商標)9120、並びに1.8重量%の安定剤パッケージを、強力に混合しながら、5.7重量%の30%ZnO濃縮物で約97%中和までさらに中和した。

実施例22

45重量%のナイロン-6、25.2重量%のSURLYN(登録商標)9320および22.3重量%のSURLYN(登録商標)9120、並びに1.8重量%の安定剤パッケージを、強力に混合しながら、5.7重量%の30%ZnO濃縮物で約97%中和までさらに中和した。 30

実施例23

45重量%のナイロン-6、44.2重量%のSURLYN(登録商標)9120、1.8重量%の安定剤パッケージ、および0.5重量%のステアリン酸亜鉛を、強力に混合しながら、8.5重量%の30%ZnO濃縮物で約93%中和までさらに中和した。

第4シリーズ

実施例24

44重量%のULTRAMID(登録商標)ナイロン6、45.7重量%のSURLYN(登録商標)9120、1.9重量%の安定剤パッケージ、および1.0重量%のステアリン酸亜鉛加工助剤を、強力に混合しながら、7.4重量%の30%ZnO濃縮物で約88%中和までさらに中和し、そして40mm直径の二軸押出機において以下に示される速度で押し出した。上述の成形条件および以下に示される金型温度を用いてサンプルを成形して8分の1インチ厚のディスクにした。 40

24A 押し出し速度1時間当たり125ポンド(ポンド/時)、金型温度60

24B 押し出し速度125ポンド/時、金型温度25

24C 押し出し速度150ポンド/時、金型温度25

実施例25

44重量%のULTRAMID(登録商標)ナイロン6、46.9重量%のSURLYN(登録商標)9120、1.9重量%の安定剤パッケージ、および1.0重量%のステア 50

リン酸亜鉛加工助剤を、強力に混合しながら、6.2重量%の30%ZnO濃縮物で約80%中和までさらに中和し、そして以下に示される速度で押し出した。80で少なくとも8時間の真空オープン乾燥に続いて、上述の成形条件および以下に示される金型温度を用いてサンプルを成形して8分の1インチ厚のディスクにした。

25A 押し出し速度124ポンド/時、金型温度60

25B 押し出し速度100ポンド/時、金型温度60

25C 押し出し速度100ポンド/時、金型温度25

表III (光沢示度)

例	平均 (5つの示度)	標準偏差	部品の色	部品の種類
5	35.4	4.4	黒	ディスク
6	91.8	1.1	黒	ディスク
7	92.6	0.6	黒	ディスク
8	90.9	0.7	黒	ディスク
9	92.5	0.9	黒	ディスク
10	91.8	0.5	黒	ディスク
11	19.5	5.2	黒	ブラック
12	46.6	2.5	黒	ブラック
13	84.4	5.0	黒	ブラック
14	87.7	4.1	青	ディスク
15	84.3	1.9	青	ディスク
16	76.5	8.6	青	ディスク
17	78.3	1.8	青	ディスク
18	81.8	12.9	青	ディスク
19	65.3	10.4	青	ディスク
20	76.5	6.5	青	ディスク
21	89.3	1.9	青	ディスク
22	87.8	7.2	青	ディスク
23	91.5	1.1	青	ディスク
24A	90.9	1.1	青	ディスク
24B	90.7	0.6	青	ディスク
24C	89.4	1.8	青	ディスク
25A	92.4	0.6	青	ディスク
25B	91.7	1.3	青	ディスク
25C	92.5	0.5	青	ディスク

10

20

30

表IV (機械的特性)

例	Viscat 軟化温度 (°C)	破断時引張り強さ T_B (psi)		T_B @ 23°C の T_B @ 150°C に 対する割合	伸び E_B (%)	
		@23°C	@150°C		@23°C	@150°C
5	189.8	4985	230	21.67	10	55
6	204.5	7145	2580	2.74	140	325
7	200.7	7165	2615	2.77	200	380
8	203.9	7075	2730	2.59	130	345
9	203.7	6500*	2485	2.62	25**	300
10	204.1	6695*	2395	2.80	25**	305
11		3695	430***	8.59	305	580***
12		3805	420***	9.06	250	585***
13		6435	1500	4.29	170	300
14		6125	515	11.89	155	306
15		5575	110	50.68	145	145
16		5485	1050	5.22	220	235
17		4150	115	36.09	210	165
18		4685	130	36.04	200	170
19		5630	905	6.22	225	240
20		5430	940	5.78	220	240
21		5330	55	96.91	180	255
22		5415	420	12.89	185	210
23		6375	975	6.54	165	275
24A	161.0	6850	1545	4.43	205	310
24B		6530	1300	5.02	205	320
24C		6610	1590	4.16	195	330
25A	156.0	6315	1300	4.86	195	310
25B		5990	1305	4.59	180	305
25C		6800	1345	5.06	225	310

* T_{MAX} ** E_{MAX} (最大引張りにおける伸び)

*** 95°Cで行われた試験

10

20

30

【図 1 a】

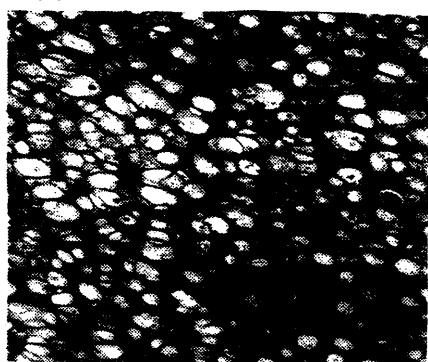


FIG.1a

【図 2 a】

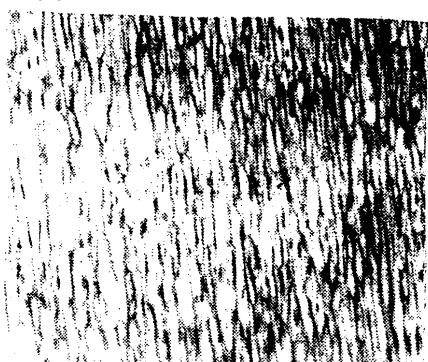


FIG.2a

【図 1 b】

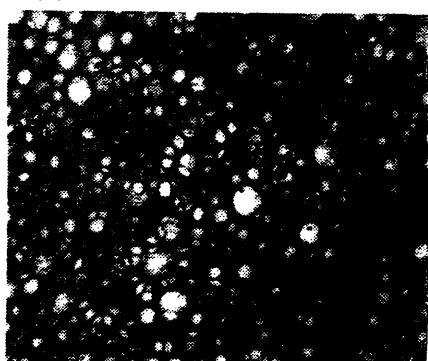


FIG.1b

【図 2 b】

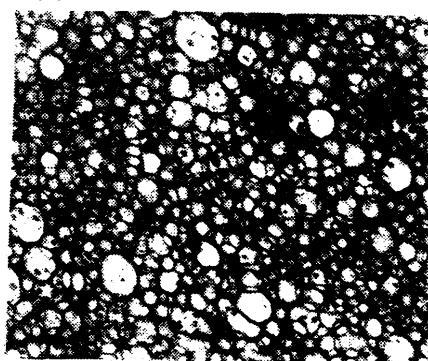


FIG.2b

フロントページの続き

(72)発明者 タルコフスキー, チャールズ, ジョン .
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ラルクモント コート 2

合議体

審判長 渡辺 仁

審判官 前田 孝泰

審判官 宮坂 初男

(56)参考文献 特開平03-064343 (JP, A)
特開昭62-158741 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L77/00-77/12,C08L33/02-33/16,C08K3/00-13/08,C08F20/04-20/40