

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5276091号
(P5276091)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月24日(2013.5.24)

(51) Int.Cl.	F 1	
C08J 3/20	(2006.01)	C08J 3/20 CESB
C08J 3/22	(2006.01)	C08J 3/22
B29B 7/38	(2006.01)	B29B 7/38
B29B 7/90	(2006.01)	B29B 7/90
B29K 23/00	(2006.01)	B29K 23:00

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-506905 (P2010-506905)
(86) (22) 出願日	平成20年5月2日(2008.5.2)
(65) 公表番号	特表2010-526898 (P2010-526898A)
(43) 公表日	平成22年8月5日(2010.8.5)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/055416
(87) 国際公開番号	W02008/135529
(87) 国際公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)
審査請求日	平成23年4月21日(2011.4.21)
(31) 優先権主張番号	07/03193
(32) 優先日	平成19年5月3日(2007.5.3)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	509305343 マルティベイス・ソシエテ・アノニム MULTI BASE SA フランス国、38380 サン・ロラン・ デュ・ポン、ゼッド・イ・シャルトルーズ -ギエール Z. I. Chartreuse-Gui ers, F-38380 St. La urent du Pont, Fran ce
(74) 代理人	100110423 弁理士 曽我 道治
(74) 代理人	100084010 弁理士 古川 秀利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリオレフィン組成物を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン母材から形成される熱可塑性組成物を得る方法であって、前記熱可塑性組成物が、230において2.16 kgの下で測定した場合に2g/10分～100g/10分の流動インデックスを有するポリプロピレンと、セディグラフで測定した場合に少なくとも1μmのメジアン径D50、並びに少なくとも1つのコンパウンディング押出機を用いて粘弹性状態の前記ポリオレフィン母材中に層状タルクを分散させることによる、前記母材への導入前で少なくとも4及び前記熱可塑性組成物中で測定した場合で少なくとも3のラメラリティインデックスを有するタルクである層状無機充填剤とを含み、前記方法が、(a)前記ポリプロピレンの作業温度に少なくとも等しい温度で前記組成物を加熱及び混練することにより、前記ポリプロピレン母材と前記層状無機タルク粒子との粘弹性混合物を形成すること、(b)前記粘弹性混合物を熱機械的作業へゆだねること、(c)前記粘弹性混合物から揮発成分を除去すること、(d)工程(c)から得られる前記粘弹性混合物を産業上有用な粒状材料に変換させることを含み、前記層状無機タルク粒子の初期のモルフォロジ特性を実質的に保持しながら、前記ポリプロピレン母材における前記層状無機タルクの制御された均質な分散及び分配を得るために、前記粘弹性混合物を、工程(a)及び工程(b)中に200s⁻¹以下の弱い制御された速度の剪断にかけ、且つ前記粘弹性混合物を、工程(b)中に、前記コンパウンディング押出機の少なくとも1つのスクリューの全長の少なくとも25%である特定帶域において少なくとも1つの伸張及び緩和のサイクルにかけることを特徴とする、ポリオレフィン母材から形成される熱可塑性組成物を製造する方法

10

20

性組成物を得る方法。

【請求項 2】

前記タルクの前記メジアン径 D 5 0 が、セディグラフで測定した場合に 1 μm ~ 2 . 5 μm である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリプロピレン母材が、前記ポリプロピレンと相溶性であるか又は相溶性にされた、より少量の他の種類のポリオレフィンと任意に混合される、ホモポリマー、コポリマー、又はそれらの混合物から選択される請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリプロピレン母材が、230 において 2 . 16 kg の下で測定した場合に 5 g / 10 分 ~ 55 g / 10 分 又は 55 g / 10 分 ~ 100 g / 10 分 の流動インデックスを有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 5】

前記層状無機タルクが、マイカ及び焼成カオリンから選択される他の無機充填剤と任意に混合される、ケイ酸マグネシウム水和物、又はケイ酸アルミニウム水和物及びケイ酸マグネシウム水和物である請求項 1 ~ 4 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、コンパウンドィング押出機 (compounding extruder) によって、ポリオレフィン母材と、層状無機充填剤とを含む熱可塑性組成物を製造する方法に関する。該充填剤は、充填剤と母材との合計重量の 0 . 5 重量 % ~ 7 0 重量 % の比率で存在し得る。比率が高いほどマスターバッチとして有用であり、比率が低いほど直ぐ使用できる組成物 (ready-to-use compositions) として有用であり、中間の比率ではいずれも有用である。 20

【0002】

より詳細には、本発明は、ホモポリマー若しくはコポリマー又は両方の混合物であり得るポリプロピレン母材と、タルク層状無機充填剤とを含む熱可塑性組成物を得る方法に関する。

【0003】

また、本発明は、マスターバッチの形状の上記熱可塑性組成物の使用に関し、該熱可塑性組成物をその後、好ましくは、ポリプロピレンポリマー (ホモポリマー、コポリマー又はそれらの混合物) をより大きな重量部でベースとした最終用途用 (end-use) 热可塑性組成物へと希釈して、かかる最終用途用熱可塑性組成物を改質又は強化する。代替的に、熱可塑性組成物は、最終用途用熱可塑性組成物として提供することができる。すなわち、希釈は必要ない。最終用途用熱可塑性組成物は、剛性と耐衝撃性との間の兼合いを決定する機能的な要求を持ち、従って良好な耐衝撃性及び良好な剛性を要求する物品に、1 つ以上のプラスチック加工技術を介して変換されるように定められる。本発明は、既存の技術に比べて最終用途用熱可塑性組成物の密度を制限又は低減するために使用され得る適切な量の充填剤を用いて、これを達成すると共に、高いレベルの剛性及び高い耐衝撃性を維持することを求めている。また、場合によっては、例えば、マスターバッチとして使用され得るものと同様に多くの充填剤充填量を有する最終用途用熱可塑性組成物を提供することを必要としており、主な利得は、密度の低減ではなく、ガラス纖維などの代替的な充填剤を用いた場合に提供されるものに類似するか又は実質的に等しい特性の提供を対象としている。ガラス纖維は、特に、熱可塑性組成物の製造中の組込みの際に使用される器具による磨耗に關係し、ガラス纖維に関連する多くの欠点を有する。 30

【背景技術】

【0004】

マスターバッチ、すなわち、濃縮材料、又は充填剤若しくは改質剤を含む熱可塑性母材の形状の強化材などの特定の性質を提供することができる材料、及び最終用途用熱可塑性組成物は、当該技術分野で既知である。自動車産業、屋内電気器具産業、電子産業、建築 40

産業、建設産業、内部設計産業、スポーツ及びレジャー産業（包装又は玩具）に用いられるような技術部材の設計者らは多くの場合、技術部材の厚みを薄くすることが後で可能な良好な剛性を示す、すなわち、高い曲げ弾性率を有する材料を選択するであろう。しかしながら同時に、設計者らは、切欠きを入れて又は入れずに耐衝撃性を測定したとしても低温（凍結温度未満でさえ）又は周囲温度における耐衝撃性の低下を望まない。

【0005】

一般に、剛性と耐衝撃性との逆相関が存在するために、プロピレン、とりわけそれらのコポリマーの分野において、剛性をあまり低下させることのない良好な耐衝撃性を求めて開発がずっと続いている。これにより、多くの耐衝撃性改質剤、特にE P D Mなどの熱可塑性エラストマー及び結晶性改質剤を組み込む様々なポリプロピレン組成物がもたらされた。他の開発、特に炭酸カルシウム、タルク及びガラス纖維などの無機充填剤の添加に関する開発が行われており、ガラス纖維充填剤を有するポリプロピレンが最良の剛性をもたらし、タルク充填剤を有するポリプロピレン組成物に繋がる。

10

【0006】

粒状又は纖維状の無機充填剤の添加による剛性の増大は、それらの分散の性質を考慮してポリプロピレン母材に添加される充填剤の量に比例することが見出されている。しかしながら、熱可塑性母材の機械特性、例えば、ホモポリマー対コポリマーの選択、母材ポリマーを構成するポリマー鎖のモルフォロジも重要な役割を担う。また、充填剤のモルフォロジ、及び充填剤と母材との相互作用も影響を及ぼす。

20

【0007】

仏国特許第2761692号明細書は、例えば、無機粉末で充填された、ポリプロピレンをベースとした熱可塑性材料から作製される部材を製造する方法を提供しており、該方法は、この特許の主要発明を成す方法に従って処理され且つ5を超えるラメラリティインデックス（lamellarity index）を有するタルク粉末を使用することを含んでいる。例示されたタルク粉末は、9又は10のラメラリティインデックスを有する。この特許は、タルクの重量比が熱可塑性材料に基づき5%～35%である混合物を得るために、上記タルク粉末を溶融状態の熱可塑性材料と混合すること、及び所望の形状を有する部材を得るために且つタルク粒子を好ましい方向に配向させるように、この混合物を用いて開始される形成作業を行うことをさらに記載している。特異的に処理されたタルクを使用するこの方法は、与えられる耐衝撃性に対するこれらの材料の曲げ弾性率の増大を鑑みて有益であると述べている。

30

【0008】

このため、米国特許第6348536号明細書に記載されている方法に従って作製されるタルクの割合が25重量%である、エチレンとポリプロピレンとのコポリマーをベースとした熱可塑性材料から作製される部材は、ISO178規格及びISO179規格に記載されるような、-20における切欠きの入っていないサンプルにおけるシャルピー衝撃試験法により測定した場合に、2600 MPaの曲げ弾性率及び40 kJ/m²の耐衝撃性を有する。

【0009】

特に環境面に関するニーズを鑑みて、より軽量な可塑性部材を提供することが要求されている。例えば、自動車用可塑性部材は、重量を減少させ、エネルギーの使用を制限することにより温室ガスを削減するため、1未満の密度を有するものが好ましい。また、包装産業は、リサイクルコスト、並びに全体的な使用コスト及び輸送コストを削減するため、部材を軽量化することを所望している。それゆえ、より低い密度を維持するために、特に、比較的小さい質量パーセンテージの無機充填剤で改質される、ポリプロピレンをベースとした熱可塑性材料を提供することが要求されている。しかしながら、同時に、入手可能な材料に比べ、剛性及び耐衝撃性を維持又は改善するものとする。また、プラスチック加工（plasturgic）産業では、マスター・バッチ又は直ぐ使用できる組成物のいずれも選択することができるといった適応性を有することが所望されており、これにより、概念の自由度、使い易さ及び生産プロセスの管理が改善される。場合によっては、プラスチック加工

40

50

産業では、上記のようなガラス纖維で充填される熱可塑性材料などの問題を引き起こす他の材料の特性、特に物理特性を凌ぐことが単に所望されている。

【0010】

粉末状、又はポリオレフィンワックス中に封入されるような濃縮形態のいずれかで無機充填剤を導入して組成物を強化する方法は、コンパウンドィング押出機を使用することが一般に知られている。押出しあは、主に供給点から押出ヘッドへの輸送により熱可塑性ポリマーを変換させ、剪断及び/又は加熱、並びに型を介した経路を確保するために徐々に増大させた圧力により材料を可塑性にするという目的を有する。一軸スクリュー押出機及び二軸スクリュー押出機などの種々のタイプの押出機が存在する。一般的に、二軸スクリュー押出しあは、一軸スクリュー押出しに比べてより良好に剪断できるため、無機充填剤の量に応じてより良好な均質化が可能となる。

10

【0011】

押出機は大抵、スクリューの長さと直径との比 (L / D) に加え、二軸スクリュー押出機で共回転又は逆回転することができるスクリューの回転方向、噛合又は非噛合を特徴とし、またこの先に輸送要素又は逆輸送要素を用いていてもよい。熱可塑性組成物の生成に好ましいものは噛合型の二軸スクリュー押出機である。特定の要件及び所望の特性に適合させるために、スクリュー外形の幾何学的形状を変えることが可能である。それゆえ、スクリューを構成する種々の要素の様々な数、順序及び幾何学的形状を導入することができ、各要素が、その長さ、その搬送、ねじ筋 (threads) の数、螺旋の方向などを特徴とする。混合ディスク及び連結部品などの他のより複合的な要素も導入することができる。これららの変換形態は当業者の能力の範囲内であろう。

20

【0012】

押出機は、押出機の入口にある供給帯域、機械作業が行われる圧縮帯域、及び加圧により型を介した溶融材料の成形が可能となる終りに向けたポンプ輸送帯域に分割することができ、本発明に関する場合には、粒状マスター・バッチ又は「コンパウンド」の提供に分割することができる。加熱要素も導入することができ、これは、母材の加熱、並びに成分の有効な混合及び剪断に特に重要である。当業者は、多種類のコンパウンドィング押出機が存在し且つ以下に示される本発明による方法における使用に検討され得ることを理解するであろう。

30

【0013】

当業者にとって、多量の強化用無機充填剤の導入が、熱可塑性母材における充填剤の良好な分散及び均質化を要求することは明らかである。理想的な場合には、母材の全ての体積単位がその中に同じ数の充填剤粒子を有する。母材の粘弾性は、充填剤を良好に分配させる能力に影響を与える。温度上昇などを介して流動性を増大させることによる改質では、ポリマー母材の温度劣化の危険との均衡をとらなければならない。これは、充填剤を含む溶融母材混合物に適用される剪断速度によって補うことができる。このため、強化用無機充填剤のモルフォロジを変えるという重大なリスクが存在する。これは熱可塑性母材中の纖維による強化で特によく知られている。

【0014】

仏国特許出願公開第2842758号明細書では、熱可塑性ポリマー母材と、母材に分散される無機ナノフィラーとから作製されるナノコンポジット材料を得る方法が提供されており、ナノフィラーは層状無機粒子の形成された凝集物の剥離から得られ、該方法は、(a) ポリマー母材を形成するための熱可塑性ポリマー化合物と、有機親和性粒子を作製するためのイオン性有機剤を用いて予め処理した層状積層体の形状の無機粒子とを少なくとも含む剥離する組成物を使用すること、(b) 組成物を混練及び加熱することにより、存在する最も粘性のポリマー化合物の作業温度に少なくとも等しい温度でポリマー化合物を粘性とすると共に、剥離された処理された層状無機粒子とこのポリマー化合物を混練することによって、粘弹性混合物を形成すること、(c) 粘弹性混合物の圧縮及び有意な剪断を含む、粘性状態で熱機械的作業を行うこと、(e) 熱機械的作業中に発生する揮発成分を除去すること、(f) 脱気した粘弹性混合物を産業上有用な材料に変換させることを

40

50

含み、処理された層状無機粒子の完全な剥離、及び粘弹性混合物において剥離から得られるナノメートルの層状無機粒子の制御分散を得るために、(d)圧縮及び混練の熱機械的作業から得られる粘弹性混合物を、産業上有用な材料に変換する前に低速剪断で、穏やかな機械混練に基づく緩和を行うことを特徴としている。

【0015】

この特許出願は、800ナノメートル以下であり、潜在的に現行の他のカチオン性充填剤を有する、マグネシウム及びアルミニウムのケイ酸塩をベースとするクレイから選択される層状無機粒子に関するに過ぎない。他の充填剤は検討されておらず、ナノフィラー(すなわち、1μm未満)に対する要求は、調査した事後特性を提供するのに不可欠であると示されている。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

このため、オレフィン系ポリマー材料から作製される部材の重量又は密度を低減することは、経済的理由、環境上の理由から依然として要求されているが、これは、同時に良好なレベルの剛性及び耐衝撃性を維持するように実現されなければならない。また、ガラス纖維などの取扱いが困難な充填剤を使用しなくても、ガラス纖維を使用する熱可塑性材料に実質的に等価な特性を維持する熱可塑性材料を提供することが要求されている。したがって、直ぐ使用できるコンパウンドとして、直接的に又はマスター・バッチの希釈後に、比較的少量の充填剤を供給することにより、有意な耐衝撃性を減損することなく良好な剛性を導くために、強化用無機充填剤、好ましくは層状充填剤で充填される、熱可塑性母材、好ましくはポリオレフィン、より好ましくはポリプロピレンからのマスター・バッチ及び直ぐ使用できるコンパウンドの製造を可能にする、コンパウンディング押出機を使用する方法に対する要求が存在している。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

本出願人は、ここで驚くべきことに、或る特定の層状無機タルク材料を、特にプロセス工程において或る特定のポリプロピレン母材とあわせて使用することによって、従来のプロセスにおいて特定の層状無機材料又は特定のプロセスにおいて一般的なタルク材料を提供するものよりも実質的に優れた利得を得ることを見出した。

30

【0018】

したがって、本発明は、第1の態様において、ポリオレフィン母材から形成される熱可塑性組成物を得る方法であって、前記熱可塑性組成物が、230において2.16kgの下で測定した場合に2g/10分～100g/10分の流動インデックスを有するポリプロピレンと、セディグラフ(Sedigraph(商標))で測定した場合に少なくとも1μmのメジアン径D50、並びに少なくとも1つのコンパウンディング押出機を用いて粘弹性状態のポリオレフィン母材中に層状タルクを分散させることによる、母材への導入前で少なくとも4及び熱可塑性組成物中で測定した場合で少なくとも3のラメラリティインデックスを有するタルクである層状無機充填剤とを含み、方法が、(a)ポリプロピレンの作業温度に少なくとも等しい温度で前記組成物を加熱及び混練することにより、ポリプロピレン母材と層状無機タルク粒子との粘弹性混合物を形成すること、(b)粘弹性混合物を熱機械的作業へゆだねること、(c)粘弹性混合物から揮発成分を除去すること、(d)工程(c)から得られる粘弹性混合物を産業上有用な粒状材料に変換させることを含み、層状無機タルク粒子の初期のモルフォロジ特性を実質的に保持しながら、ポリプロピレン母材における層状無機タルクの制御された均質な分散及び分配を得るために、粘弹性混合物を、工程(a)及び工程(b)中に200s⁻¹以下の弱い制御された速度の剪断にかけ、且つ粘弹性混合物を、工程(b)中に、コンパウンディング押出機の少なくとも1つのスクリューの全長の少なくとも25%である特定帶域において少なくとも1つの伸張及び緩和のサイクルにかけることを特徴とする、ポリオレフィン母材から形成される熱可塑性組成物を得る方法を提供する。

40

50

【発明の効果】

【0019】

本発明による方法は、特定の層状無機充填剤で充填される、母材として特定の種類のポリオレフィンから選択される組成物を提供し、これは、現行の技術水準に基づき得ることができるものに比して密度の低減、並びに良好な剛性及び耐衝撃性を同時にもたらす最終組成物を得るために、コンパウンディング押出機を使用する特定の方法を介してもたらされる。使用される層状無機充填剤の量に応じて、組成物は、マスターバッチへと形成され、最終製品へと形成される前に希釈され得るか、又は直ぐ使用できる組成物となり得る。

【発明を実施するための形態】

【0020】

10

本発明による方法に使用される熱可塑性ポリオレフィン母材はポリプロピレンである。これは、マスターバッチを作製するときの主成分として用いられ、また直ぐ使用できる組成物を作製するときの唯一の又は主な材料としても使用することができる。母材として使用されるポリプロピレンという表現に関して、触媒を用いる任意の重合プロセスによって得られる場合には、修飾されているか又は修飾されない、単独又は混合物形態、配合されるか又は配合されないにかかわらず、ホモポリマー及びコポリマーを意味する。

【0021】

20

これらのポリプロピレンは、プロピレンとそれ自体との重合の結果であるか、又はコポリマーを検討すると、2個～12個の炭素原子の好ましい鎖長を有する、それ自体及び他のオレフィンコモノマー（それゆえ、例えば、エチレン、ブチレン、イソプロピレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、デシレン及びドデシレンを含む）との重合の結果であるが、但し、コポリマーのプロピレンセグメントは、他のコモノマーに比べて多い量、コポリマーの総重量に基づき、好ましくは50重量%超、より好ましくは少なくとも65重量%、最も好ましくは少なくとも75重量%で存在するものとする。母材として使用される特に有用なポリプロピレン材料としては、高結晶性のポリプロピレンを含む、プロピレンのホモポリマー、エチレン-オレフィンなどのプロピレンとエチレンとのコポリマーが挙げられる。

【0022】

30

好ましいポリプロピレンの密度は、ASTM 1505に従って測定した場合、0.85 g/cm³～0.905 g/cm³の範囲である。ポリプロピレンは、2.16 kg及び2.30においてASTM D1238に従って測定した場合に2 g/10分～100 g/10分、好ましくは直ぐ使用できる組成物若しくは40重量%以下のタルクを有するマスターバッチに用いられる場合には5 g/10分～55 g/10分、又は30重量%～70重量%のタルクが存在するマスターバッチに用いられる場合には25 g/10分～100 g/10分の流動インデックスを有していなければならない。

【0023】

40

種々のホモポリマー、種々のコポリマー、又はポリプロピレンのホモポリマーとコポリマーとの混合物などのポリプロピレンの混合物を使用することができる。しかしながら、ポリプロピレンと、ポリプロピレンに適合性であるか、又は例えばグラフト化を介して若しくは適合剤として作用する作用物質の使用によりポリプロピレンに適合性とした他のポリオレフィンホモポリマー又は他のポリオレフィンコポリマーとの混合物を使用することも可能である。かかる混合物において、ポリプロピレンは、母材の主成分でなければならず、好ましくは母材組成の70%超、最も好ましくは80%超で存在する。かかる混合物の部分架橋結合が行われてもよい。また、これらの他のポリオレフィンを、マスターバッチから直ぐ使用できる組成物を作製するための希釈剤として使用してもよい。

【0024】

母材のポリオレフィン、すなわち直ぐ使用できる組成物に使用されるポリオレフィンは、未使用材料であってもよく、又は炭酸カルシウムのような充填剤を含む特定の充填剤を既に有するポリプロピレン材料などのリサイクル能力のない使用済材料であってもよい。リサイクル材料は、生産中の不良品、生産中止品、又は自動車、包装材などのリサイクル

50

品若しくは廃棄品から回収される材料からもたらされ得る。

【0025】

層状無機充填剤は、強化用無機充填剤であり、種々のパラメータによって規定される。特に平均粒径が重要とされ、場合によっては、この径の分布及びモルフォロジ、並びにより詳細には粉末状充填剤を構成する粒子の形状が重要とされる。平均粒径は、存在する粒子のメジアン径 (D50) として測定される。D50の値は、粒子の50重量%が、示される値と等しいか又はそれよりも小さい直径を有することを意味する。D95の値も提示され得る。これは粒子の95重量%がD95として提示される値以下の直径を有することを意味する。同様のD98値も多くの場合、提示される。非球状粒子に関して、径とは、粒子の対応する球径を指す。要求される層状無機充填剤の粒径を求めるために、セディグラフ装置を用いて、AFNOR X11-683規格に従い沈降プロセスにより粒径を求める。D50、D95及びD98の値もレーザー計測によって、粒子による入射光の回折に基づき求めることができる。通常、各々の測定法によるD50値の間には若干の差異が生じる。10

【0026】

形状の係数又は形状因子と称されることもあるラメラリティインデックスは、粒子の形状、より詳細には、粒子の最大寸法と最小寸法との比を特徴付ける。層状充填剤に関して、最小寸法とは、単層若しくは薄層、又は積層体として知られるものを形成するのに結び付いた一連の層の厚みに相当する。このラメラリティインデックスは、湿潤法 (AFNOR NFX11-666規格) を用いたレーザー (回折法) によって測定される粒子のD50値と、セディグラフにより測定されるD50値のうちのセディグラフ (沈降法) (AFNOR X11-683規格) によって測定されるD50値との差の割合によって測定される。ラメラリティインデックスの決定に関するより詳細な記載は、論文「レーザー回折測定による層状粒子の平均アスペクト比の評価 (Estimation of the average aspect ratio of lamellae shaped particles by laser diffractometry)」、BRGMの鉱物部門のG Baudet、M. Bizi及びJ. P. Rona、23rd annual meeting of the Fine Particle Society掲載 (1992年7月) に見ることができる。ラメラリティインデックスは、最小寸法のうち、粒子のより大きい寸法の割合を指す。高いラメラリティインデックスは、約4以上の値を有すると理解される。20

【0027】

粒子の比表面積は、本発明の方法に用いられる層状充填剤を決定するための別の有用な指標である。表面積は、単分子膜における粒子の表面上へのアルゴンの吸収といった既知の方法によって求められる (BET法、AFNOR X11-621及び622規格)。30

【0028】

本発明の方法のために、本方法に用いられる層状強化用無機充填剤はタルクである。それらは、小さい粒径の材料と、高いラメラリティインデックスとを兼ね備えていることが好ましい。セディグラフによって測定される本発明の方法に用いられる層状充填剤のD50値は、少なくとも1μm、好ましくは1μm~2.5μmの値を有する。特に好ましくは、セディグラフによって測定されるD98の値は、20μm未満、より好ましくは15μm未満であることである。同時に、レーザー法によって測定される本発明の方法に用いられるタルク充填剤のD50測定値は、5μm~15μm、より好ましくは8μm~12μmである。本発明に用いられるタルク充填剤のラメラリティインデックスは、熱可塑性母材に組み込まれる前で少なくとも4であるとされる。40

【0029】

かかるタルク充填剤は、顕著な層状特性を有する巨視的結晶性鉱物から得られる。かかる鉱物は本質的に、より小さいサイズの天然結晶を有する微結晶性タルクに比べて、薄層のような天然結晶をいくらか含有する。水和されるケイ酸マグネシウム、若しくは、例えば、白雲母 (chlinochlore) などのケイ酸アルミニウム水和物及びケイ酸マグネシウム水和物をベースとする別のフィロケイ酸鉱物である緑泥石、又は類似の性質を有する他の鉱物と任意に混合される両者の混合物を含むタルクを使用することが好ましい。層状充填剤50

は、それらの物理挙動に影響を与えるために、例えば、凝集する傾向を低減させるために、表面処理されてもよい。例えばマイカ、カオリン、特に焼成カオリンなどのさらなる充填剤を添加してもよいが、但し、それらは、タルク粒子について記述される適切な形状及びサイズ特性を有するものとする。しかしながら、タルクは、無機充填剤含量の少なくとも50%、及び好ましくは少なくとも75%を構成し、最も好ましくはタルクが、使用される唯一の層状充填剤である。

【0030】

使用される層状無機充填剤の特性は、ラメラリティインデックスが、本発明による方法によって熱可塑性組成物に組み込まれた後で少なくとも3のレベルに維持されるものでなければならぬ。セディグラフにより測定されるD50値及びBETによって測定される表面積などの他の特性の多くが、この方法の間実質的に変化しないことが見出された。本発明による方法によって作製される熱可塑性組成物中のタルクのラメラリティインデックスを測定するために、425の温度、すなわちタルクの再結晶温度の直下の温度で最大約2時間、組成物をか焼する。タルクを粉碎すると、そのBET表面積が増大すると共に平均粒径が減少することが知られている。しかしながら、本発明者らにより、上記の方法においてラメラリティインデックスの減少を制限することが、本発明による熱可塑性組成物を作製することによって得られる利得の提供、すなわち、許容可能な耐衝撃性を得ると共に、良好なレベルの剛性を維持し、且つ多くの場合、現行の技術水準に比して密度を低減させること、又は代替的には、ガラス纖維を含有するものなどのあまり望ましくない組成物の特性を適合させることに極めて重要であることが見出された。

10

20

【0031】

このように製造される熱可塑性組成物の部材を形成するために、本発明による方法では他の添加物を導入してもよい。かかる添加物としては、熱可塑性組成物における既知の添加物、例えば、熱可塑性エラストマー、酸化防止剤、着色剤、流動性向上剤、粘度調整剤、耐衝撃性改良剤などが挙げられる。好ましくは、このような他の添加物、特に熱可塑性エラストマー以外のものは、全熱可塑性組成物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下を成す。

【0032】

本発明による方法は、最も好ましくはいくつかの工程を含む連続工程である。この方法は、少なくとも1つのスクリューを備え、好ましくは二軸スクリューが配置されるコンパウンドィング押出機において行われる。加熱能力を与える供給帯域、全体的な機械作業帯域、脱気帯域、濾過帯域及び粒状化処理帯域が存在する。

30

【0033】

本発明による方法の第1の工程は、ポリプロピレンの作業温度に少なくとも等しい温度で組成物を加熱及び混練することにより、ポリプロピレン母材と層状無機タルク粒子との粘弾性混合物を形成することである。熱可塑性組成物の構成成分は、多くの場合、例えばそれがホッパーの下方又はその端にある1つ以上の開口部を介して該当帯域に導入される。それらは、予め調製された粉末状成分の乾燥混合物として適切な割合で導入され得る。代替的に、各構成成分は、例えば投与装置を介して適切な量で分割して導入してもよい。導入の順序は重要ではないが、但し、該当する割合はコンパウンドィング押出機において保証されるものとする。その導入後、ポリマー母材は、少なくとも、層状無機粒子を受けるか又は層状無機粒子と完全に混合することができるよう実質的に熱粘性液体状態となるように加熱される。他の成分は、押出機の始点又は任意の他の適切な部分で、例えば、コンパウンドィング押出機に導入される出発乾燥混合物の一部として、1つ以上の別々の混合物として、又は個々の投与装置を介して別々に導入される成分として導入されてもよい。液体材料は、液体材料を吸着することができるか、吸収することができるか、又は液体材料と機械混合することができる粉末状材料を含む混合物として導入することができるが、適切な開口及び/又は投与装置を介して別々に導入してもよい。種々の構成成分の導入をどのように手配することができるのかは、当業者にとって自明であろう。

40

【0034】

50

好ましくは、母材を形成するポリプロピレンは、任意にさらなるポリオレフィンと共に、投与装置を介して粉末として又は顆粒としてコンパウンディング押出機の開始点で導入される。層状強化用無機充填剤は、好ましくはコンパウンディング押出機の開始点で第2の投与装置を介して粉末状で導入されるが、ポリプロピレンとの乾燥予備混合物形態の層状強化用無機充填剤を添加することも等しく許容される。また、投与装置としてスクリューフィーダを備える側方入口を介して無機充填剤を導入することが可能なコンパウンディング押出機を用意することも可能である。構成成分を導入する開口部は、好ましくは層状強化用好物充填剤と既に混合されているか又は混合されていない熱可塑性母材ポリマーが初めに溶融状態となり、他の構成成分がそれと容易に混合することができる押出機の最適位置に位置する。

10

【0035】

主にコンパウンディング押出機の供給帯域において起こる本方法のこの第1の工程では、温度を上昇させる。これは、少なくとも母材の一部を形成するポリマーの最も粘性の構成成分の作業温度に達するまで、母材中のポリマーが粘弹性状態へと適切な速さで変化するように選択される速度で行われる。この温度は通常、最高融点を有する母材のポリマー構成成分の融解温度及び/又は最も非晶質なポリマー構成成分のガラス転移温度と、母材のポリマー成分が分解する温度との間の範囲に設定される。熱エネルギーの一部は、コンパウンディング押出機の該当帯域を加熱及び制御することによって、及び固体から液体への転移における組成物の混練によりもたらされる剪断の機械的な影響によって与えられる。したがって、母材のポリマー構成成分の分解を回避するために、加熱速度を制御することが重要である。

20

【0036】

本発明による方法の第2の工程は、工程(a)において得られる粘弹性混合物を熱機械的作業へゆだねることである。熱機械的作業としては、工程(a)において生成される混合物の伸張/延伸及び緩和及び弱い剪断が挙げられる。この粘弹性混合物は、先行工程の最後に達したものに近い温度で好ましくは維持される。熱機械的作業は、初期の形状及び形態を実質的に変化させることなく、粘弹性母材中に層状無機充填剤粒子を完全且つ均質に分散させることを意図するものである。工程が行われる帯域は、コンパウンディング押出機の少なくとも1つのスクリューの全長の少なくとも25%、より好ましくは30%、最も好ましくは40%である。粘弹性混合物に工程(b)が施される時間は、或る程度、ポリマー構成成分、粘弹性混合物の温度、それゆえその粘性、また要求される剪断の温度に依存する。

30

【0037】

剪断は特に、最も長い高分子鎖の緩和の時間に比べて比較的長く、現行の技術水準において通常適用される時間よりも確実に長い時間、粘弹性混合物を一方向の力の延伸/伸張にかけることによってもたらされる。一方向の力の適用及び緩和は、比較的小さい適度な伸張剪断速度をもたらし、好ましくは周期的に繰り返し用いられる。延伸力/伸張力及び緩和を適用する周期的な使用を含む本方法のこの段階は、スクリュー(単数又は複数)の幾何学的形状が、コンパウンディング押出機のスクリュー(単数又は複数)の該当ねじ筋が、容量の少なくとも80体積%まで、好ましくは少なくとも90体積%まで、最も好ましくは100体積%で充填されるような帯域において与えられる。このような充填パーセンテージが本発明による方法全体を通じて達成されることが、当然ながら可能であり、さらに望ましい。

40

【0038】

工程(b)の帯域において粘弹性混合物に適用される剪断速度は、200s⁻¹以下、好ましくは150s⁻¹以下、最も好ましくは100s⁻¹以下である。本発明の方法の目的のために、この剪断速度を確定する方法は、School of Mines of Paris at Sophia Antipolis(France)のCEMELFによって開発され、それらのスクリュー形状に応じて流動学的用語で二軸スクリュー押出システムを記載しており、且つ商業的な押出システム及び条件により実証された「Ludovic」と呼ばれるシミュレーションソフトを用いること

50

による。この工程 (b) 中にかけられる剪断速度の値は、粘弾性状態の母材中に存在する層状無機充填剤が、粘弾性混合物の過剰な剪断によって生じる過剰な機械応力又は力を受けずに済むようなものでなければならず、これにより、ポリマー母材中に溶融状態で埋包／分配される層状無機充填剤のブレイクダウン (breakdown: 破壊) が防止される。かかるブレイクダウンは、それらの強化能力の少なくとも一部の低減又は低下をもたらすため、固体で作製される場合の熱可塑性組成物の剛性も低減させる。

【0039】

上記のように剪断速度を制御する結果として、存在する層状無機充填剤は、本発明による方法を介して熱可塑性組成物中に組み込まれた場合にラメラリティインデックスを維持することができ、これは、先に記載したように測定した場合、本発明による方法によって作製される熱可塑性組成物に組み込まれる前に少なくとも4のラメラリティインデックスを有する充填剤が選択されるときには3未満には下がらない。本方法において見られるラメラリティインデックスの低減は、ひとつには、最小限に維持することが必要な無機充填剤の幾何学的形状の崩壊に起因すると考えられる。本発明による方法は特にこのように損失を最小限に抑えることができる。本明細書中に記載の利得を確認したければ、本方法によって作製される組成物中でこのようなラメラリティインデックスを維持することが重要である。

10

【0040】

この工程 (b) において、粘弾性混合物は、一方で代替的な伸張／延伸、及び他方で熱可塑性組成物を作製する従来方法で一般的に用いられる時間よりもかなり長時間の緩和に施される。典型的に、用いられる時間は、二軸スクリューコンパウンドィング押出の一般的な一軸スクリューにおいて用いられるよりも2倍～4倍長い。スクリュー形状の種々の構成は、スクリュー（複数可）の連続的な可換セクション要素を変更することによって検討され得る。選択された外形が、層状充填剤を任意の有意な程度まで破壊することなく層状強化用無機充填剤を熱可塑性母材中に分散及び分配させる能力は、タルクの界面相互作用の維持及び核形成効果の制御と組み合わせて、用いられる外形、及びスクリューの回転速度及び溶融塊の温度を含む付随する押出条件によって規定される。

20

【0041】

好ましくは伸張混練すると共に、剪断速度を考慮し、層状無機充填剤粒子のブレイクダウンを最小限に抑え、且つ所望の機械特性が満たされないことのない良好な分散及び分配を保証することによって、比較的長い滞留時間が得られるような、スクリュー形状の要素と、それらの輸送特性との組合せを選択することが好ましい。

30

【0042】

本発明による方法の工程 (c) では、本方法の前の工程中に形成又は蓄積された全ての揮発材料（混合物の加熱及び空気の混入からもたらされるものなど）を、粘弾性混合物から実質的に除去する必要がある。これは、粘弾性混合物の緩和が可能であり、この間に、真空作業などによって圧力を低減して混合物を脱気させることができる1つ以上の帯域において達成される。

【0043】

工程 (d) において、揮発構成成分を完全に又は実質的に除去した粘弾性混合物は、既知のプラスチック加工法による部材の製造に用いる顆粒を提供するために、型、特に粒状化処理型又は粒状化処理ヘッドを介した押出しを可能にする熱的条件に置かれるように、流体力学的条件に施される。本発明による方法によって得られるかかる熱可塑性組成物は、いわゆるマスター・バッチの形状であってもよく、この場合、該マスター・バッチは好ましくはホモポリマー、コポリマー若しくはそれらの混合物であってもよいポリプロピレン、又は他の適合性ポリオレフィン材料を主に又は完全にベースとする熱可塑性ポリマーで希釈されることが意図され、そのため、かかる希釈の際に、熱可塑性部材へと直ぐに作製することができる最終用途用熱可塑性組成物へと形成される。代替的に、本発明の方法によって提供される熱可塑性組成物は、既に、既知のプラスチック加工法及びプロセスによって熱可塑性部材へと作製する前に任意のさらなる希釈を必要としない直ぐ使用できる組成

40

50

物の形態であってもよい。マスターバッチは、高い重量比、例えば充填剤と熱可塑性母材とを組み合わせた総重量に基づき、好ましくは熱可塑性組成物の総重量に基づき30重量%～70重量%、より好ましくは30重量%～60重量%、最も好ましくは40重量%～60重量%の層状無機充填剤を含むことが好ましい。直ぐ使用できる熱可塑性組成物は好ましくは、少量、例えばポリマー母材と層状無機充填剤との組合せ重量に基づき、好ましくは全熱可塑性組成物に基づき0.5重量%～40重量%、より好ましくは2重量%～35重量%、最も好ましくは5重量%～25重量%の層状無機充填剤を有する。しかしながら、層状無機充填剤の好ましい比率は主に、熱可塑性組成物から作製される最終部材の所望特性に応じて確定される。

【0044】

10

本発明による方法によって得られる熱可塑性組成物は、射出成形、押出し及びカレンダー処理などのプラスチック加工法及びプロセスによって変換することができ、類似の剛性及び耐衝撃性を有すると共に、今日要求される部材よりも低い密度に主に起因して、本発明による方法が、従来技術で可能であったものよりも少量の層状強化用無機充填剤でかかる特性を提供することができるため、軽い重量を有し得る部材をもたらす。かかる部材は、自動車産業、屋内電気器具産業、電子産業、建築産業、建設産業、内部設計産業、スポーツ及びレジャー産業（包装及び玩具）において特に有用である。自動車産業における例としては、ほんの数例だがダッシュボード、ドアパネル及びバンパーが挙げられる。

【0045】

20

別の有用な用途は、あまり望ましくない充填剤、特にガラス纖維を使用している組成物から作製される熱可塑性部材に取って代わることである。ここで、密度は同様の充填量で極めて類似しているため、密度又は重量の低減を一般に主な目的又は利得としているわけではないが、有用な特性の低下、特に衝撃強度及び剛性の低下をもたらすことなく他の利得が達成される。このような利得は、例えば、ガラス纖維が器具に好ましくない影響を及ぼす傾向にあるような、熱可塑性組成物又は熱可塑性部材を作製するのに使用される器具に対する磨耗があまりなく、熱可塑性組成物の製造中にあまり環境影響がなく、寸法安定性がより良好であり、完成品における可撓性がより優れていることから生じ、かかる利得には、色の選択の自由、すなわち、表面を塗工又は仕上げ加工する必要性の回避、及びリサイクルし易さの向上が含まれる。

【0046】

30

ここで、いくつかの実施例及び比較例を以下に挙げるが、これらは、発明の範囲を限定するものでなく、発明を例示するように意図されるものである。全ての部及びパーセンテージは特に指示がなければ重量比として示す。

【実施例】

【0047】

(実施例1)

自動車部材の製造に用いられるポリエチレンポリプロピレンコポリマーで希釈することを意図してマスターバッチ熱可塑性組成物を調製した。これは、供給業者Talc de Luzena c S.A. から T a l c H A R W 9 2 (商標) として販売されている、2 μmのセディグラフ D 5 0 値及び11 μmのレーザーにより測定されたD 5 0 値を有する無機タルク充填剤から調製した。B E T 比表面積は20 m² / g であり、ラメラリティインデックスは4.6であった。ポリマー母材は、230 及び2.16 kgで12 g / 10分の流動インデックスを有する、Total PetrochemicalsによりP P H 7 0 6 0として販売されているホモポリマーポリプロピレンから作製した。H A R W 9 2を30重量%の組成として添加し、P P H 7 0 6 0によって組成の残りを構成させた。

40

【0048】

100 s⁻¹の剪断速度及び240 未満の温度を有する共回転二軸スクリューを搭載したコンパウンディング押出機において、構成成分を混合した。コンパウンディング押出機は、40 mmスクリュー径及び48のL / D 比を有するM A R I S (登録商標) タイプ共回転二軸スクリューとした。これに、混合物の混練及び運搬を可能とする要素を入れた。

50

方法の工程 (a) はスクリュー形状の帯域 1 及び帯域 2 において行い、工程 (b) は帯域 3 ~ 帯域 10 で行い、工程 (c) は帯域 3 から先で行い、且つ工程 (d) は帯域 11 及び帯域 12 で行った。帯域 1 ~ 帯域 12 の温度設定はそれぞれ、80、170、190、210、220、220、220、220、220、220、及び 200 とした。溶融塊を水中切断機に導入して顆粒を形成させる標準的な装置を用いて顆粒を形成するような型の温度は、280 に設定した。

【0049】

本発明による方法を完了させた後、HAR W92 充填剤の特性を測定した。表 1 は、熱可塑性組成物中の組込み前の充填剤の値の傍らに、ラメラリティインデックスがわずかに減少した以外は、タルクのモルフォロジ特性が実質的に変化していないことを示す値を示している。

【0050】

【表 1】

	セディグラフD50	レーザーD50	ラメラリティインデックス	BET
HAR W92 前	1.9 μm	10.6 μm	4.6	20.5 m ² /g
HAR W92 後	1.9 μm	9.1 μm	3.8	19.9 m ² /g

10

20

【0051】

このようにして得た熱可塑性組成物は、1.12 g / cm³の密度及び11 g / 10分の流動インデックス (230、2.16 kg) を有していた。このマスター パッチを、多量のエチレン、15 g / 10分の流動インデックス (230、2.16 kg)、950 MPa の 23 で曲げ弾性率 (flexural modulus) (3点)、-20 で 8 kJ / m² の切欠きアイソット耐衝撃値 (ASTM D 256 及び ISO 180)、及び 24 MPa の流れ抵抗 (すなわち、ISO 527 に従う降伏点強度) を有する異相ポリプロピレンコポリマーでさらに希釈した。このポリプロピレンは Total Petrochemicals によって PPC 7810 として供給されたものである。試験サンプルは、標準的な射出成形機 DEMA G 80T を用いて ISO 規準に従って調製した。表 2 は、施される希釈の詳細を示すものである。

30

【0052】

次に、サンプルを試験し、結果を表 3 に示す。ここで、密度は 23 で ISO 1183 に従って測定し、g / cm³で示し、曲げ弾性率 (FM) は 23 で ISO 178 に従って測定し、MPa で示し、切欠きアイソット衝撃 (Izod) は -30 で ISO 179 に従って測定し、kJ / m²で示し、切欠きシャルピー衝撃 (Charpy) は -30 で ISO 179 に従って測定し、kJ / m²で示し、引張降伏点強度 (Tsy) は 23 で ISO 527 に従って測定し、MPa で示し、1.8 MPa 下でのひずみ温度 (DT) は で示し、流れ方向収縮 (Shrink) は % で示し、23 で測定するものとする。比較のために、種々の自動車部材に関する自動車産業の要件も表 4 に挙げる。自動車産業では、低温における耐衝撃性などの熱機械特性、剛性などの動的性質、加圧下でのひずみとして測定されることが多い、高温における機械抵抗などの引張特性の間の兼ね合いが要求されている。寸法安定性及び使い易さの要件も当然ながら重要である。

40

【0053】

【表2】

実施組成物	1	1a	1b	1c	1d	1e
希釈(%使用したマスターバッチ)	100	10	2	30	40	60
%存在するタルク	30	3	6	9	12	18

【0054】

10

【表3】

実施組成物	1a	1b	1c	1d	1e
密度	0.918	0.936	0.960	0.975	1.01
FM	1210	1471	1720	1845	2520
Izod	5.4	4.8	4.4	4.2	3.17
Charpy	5.7	5.5	5.3	4.7	3.5
TSy	24.6	25.4	28	28	32.1
DT	53.8	57.5	60	61.3	68.4
Shrink	1.16	1.12	1.1	1.05	1.06

【0055】

【表4】

30

要件	ダッシュボード	ドアパネル	バンパー
密度	非適用	非適用	非適用
FM	1850	1000	1500
Izod	非適用	非適用	5.5
Charpy	4.8	10	非適用
TSy	20	20	25
DT	>55	>50	55
Shrink	1.1	1.2	1

【0056】

代替的なプロピレン材料は、230 及び 2.16 kg で 10 g / 10 分 ~ 15 g / 10 分の流動インデックスを有する同様の組成で試験され、実施例1の組成物のものと非常に類似した結果を示した。これらは、Ineos Polyolefinsからの100 G A 12、SABICからの520 P 及び Exxon Mobil Chemicalsからの1364 E 1を含むものとした

40

50

。

【0057】

剛性と耐衝撃性とのバランスは一般に、自動車産業に関する熱可塑性組成物の選択に用いられる第1の規準である。このバランスは、種々の熱可塑性組成物の-30における切欠きアイソット耐衝撃性に対して曲げ弾性率(3点)をプロットすることによってグラフの形に表すことができる。表3及び表4の値から、例えば、ダッシュボードに関して、希釈ポリマー中の30%マスターバッチ(30重量%のタルク充填剤)から得られる組成物により要件が満たされ、9%タルク含有熱可塑性組成物がもたらされることが分かる。バンパーに関しては、6%のタルクのみが最終組成物に求められ、ドアパネルに関しては、3%以下のタルク含量を用いることができ、これらは該当する図表から読み取ることができた。切欠きアイソット耐衝撃性の良好な結果は驚くべきことに、エラストマー化合物の導入がなくとも本発明による組成物によって得ることができ、これは、部材のリサイクル能力を改善するという需要を鑑みても有益である。組成物における少量のタルクから得られる低い密度の利得は、特に自動車産業におけるエネルギー消費を鑑みて自明である。高い機械特性は、より薄い部材の形成を可能にし、それ自体で軽量化を向上させることができる。収縮結果は、ポリプロピレンなどの半結晶性ポリマーに関してかかる価値が通常それほど有益でないことを鑑みると特に顕著である。

【0058】

(実施例2)

実施例1に記載したようにマスターバッチ熱可塑性組成物を調製し、次に、実施例1に記載したようにTotal Petrochemicalsのポリプロピレンポリマー7810で、無機タルクHAR W92の量が4重量%となるように希釈した。実施例C2を比較として用いた。これは、供給業者Sabicからのマスターバッチ33MBTUであり、10g/10分の流動インデックス(230、2.16kg)を有する同様のポリプロピレンをベースとしていると考えられるが、3よりもかなり小さいと考えられるラメラリティインデックスを有する標準的なタルクを、ポリプロピレン母材とタルクとのみを含む全組成に基づき33重量%として適用した。この比較用マスターバッチを、Total Petrochemicalsからのポリマー7810と本質的に極めて類似していると考えられる、Sabicからのポリプロピレンコポリマー108MF10で希釈し、10重量%の充填剤比を有する直ぐ使用できる組成物をもたらした。実施例2の組成物及び実施例C2の組成物を両方とも、試験片として作製し、続いて試験した。いくつかの試験は、実施例1に示したとおりであり、同様の用語及び単位を使用している。また、23でISO527に従って引張破断強度(TSb)を測定し、MPaで示した。23でISO527を用いて破断伸び(E1b)を測定し、元の寸法に基づくパーセンテージで示してある。結果を表5に示し、これは、かなり少量でタルクが存在するときに、剛性及び曲げ弾性率に関して同等の結果を得ることができ、またさらなるいくらかの改良も伴うことを示している。

【0059】

【表5】

実施組成物	2	C2
密度	0.925	0.960
FM	1300	1300
Izod	6-7	7
TSb	>20	16
TSy	25	18
EIb	300	200
Shrink	1.15	1.15

【0060】

(実施例3)

実施例1に従って熱可塑性マスター・バッチ組成物を調製し、次に、12g/10分の流動インデックス(230/2.16kg)を有し且つIneos Polyolefinsによって商品化された100GA12として販売されるポリプロピレンホモポリマーで希釈し、実施組成物3a～実施組成物3eを得た。実施例3fは、実施例1で作製した希釈していない状態のものとした。実施例3g及び実施例3hは実施例1のプロセスを用いているが、より高い割合のタルク充填剤(それぞれタルク充填剤が40重量%及び50重量%に達する)を用い且つ12ではなく40の流動インデックスを有するポリプロピレンを用いて調製した。比較例(C3a～C3l)は、3よりもかなり小さいと考えられるラメラリティインデックスを有する標準的なタルク(Talc)である炭酸カルシウム(CaCO₃)、及び仏国特許第2761692号明細書に記載されるものなどの現行の技術水準のコンパウンドィング/押出し技法によるガラス纖維(GF)を含む現行の技術水準の充填剤の範囲を用いて、直ぐ使用できる熱可塑性組成物として調製した。全組成物の重量パーセンテージで表される組込み量を表6に記載する。シャルピー試験は切欠きを入れず、また23でISO527に従って降伏点伸び(Ely)の測定を実施して、元の寸法に基づくパーセンテージで表し、並びに90における曲げ弾性率(FM90)を実施した以外は、試験結果は、これまでの実施例から選択してこれまでの実施例に記載されるように実施する。結果を表7に示す。

【0061】

【表6】

重量%フィラー	0	3	5	7	10	20	30	40	50
HAR W92	C3a	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h
Talc					C3b	C3d	C3f	C3i	C3k
CaCO ₃					C3c	C3e	C3g	C3j	C3l
GF							C3h		

【0062】

10

20

30

40

50

【表7】

実施組成物	密度	Charpy	FM	FM90	Ely	TSy	Shrink	DT
C3a	0.95	110	1200	250	6	35	1.8	51
3a	0.91	85	1835	540	3.8	38	1.26	50
3b	0.93	84	2010	590	3.8	39	1.25	62
3c	0.96	72	2300	650	3.8	39.5	1.21	64
3d	0.99	65	2600	760	1.8	40	1.15	非適用
C3b	0.99	55	1800	380	3.3	34	1.3	非適用
C3c	0.99	79	1350	非適用	5.5	29	1.6	非適用
3e	1.05	44	3760	1120	1.1	41	1	非適用
C3d	1.05	45	2300	500	3	34	1.22	65
C3e	1.05	70	1500	非適用	5	27	1.5	55
3f	1.12	30	4840	1550	1.1	41.5	0.9	非適用
C3f	1.12	33	3300	950	2.5	33	1.1	75
C3g	1.12	55	1950	非適用	4	26	1.2	56
C3h	1.14	非適用	5100	1690	1	80/40*	0.6	140
3g	1.23	18.6	5825	非適用	1.8	40.6	0.68	100
C3i	1.23	25	4500	1450	1.8	34	0.8	82
C3j	1.23	43	2400	非適用	2.5	24	1	65
3h	1.32	14	6800	非適用	1.3	40	0.53	105
C3k	1.32	17	5100	非適用	1.5	31	0.7	85
C3l	1.32	18	3200	非適用	2	21	0.9	70

*ここで与えられた2つ目の値は、横方向降伏強度を示す。

10

20

30

【0063】

(実施例4)

実施例1に記載の本発明のプロセスに従って熱可塑性組成物をマスターバッチとして作製した。それらを、マスターバッチに使用されるものと同様のポリプロピレンポリマーを用いて、実施例4a、4b、4c、4d、4e及び4fそれぞれに関して、それぞれ3%、5%、7%、10%、20%及び30%のタルクHAR W92充填剤を有する直ぐ使用できる組成物に希釈した。実施例4fは当然ながら希釈されていないマスターバッチである。実施例2に記載の本発明のプロセスに従ってさらなる熱可塑性組成物をマスターバッチとして作製した。これらを、マスターバッチに使用されるものと同様のポリプロピレンを用いて、実施例4g、4h、4i、4j及び4kに関して、それぞれ3%、6%、9%、12%及び18%のタルクHAR W92充填剤を有する直ぐ使用できる組成物を提供するように希釈した。比較例(C4)として、仏国特許第2761692号明細書の実施例2に記載されるような熱可塑性組成物である、少量のエチレンを有する類似のポリプロピレンコポリマーにおいて高いラメラリティインデックスを有する25重量%の特異的なタルクを有し且つ例示的な実施例4組成物に使用されるポリマーよりも高い剛性をもたらすことが知られている製剤Aを使用した。これらの生成物のいくつかの試験結果を、これまでに記載したか又は表8で以下に詳述するような種々の試験について示す。ここで、シャルピー試験は欠けを入れずに、-23で行った。

【0064】

40

【表8】

実施組成物	4g	4h	4i	4j	4k	C4
%タルク	3	6	9	12	18	25
FM	1210	1470	1720	1845	2520	2560
Charpy	130	77	64	60	60	42

10

【0065】

結果から、本発明のプロセスによる組成物が、充填剤が7%ほど低い驚くべき充填量で、従来技術(C4)の利用可能な最良の結果により提供されるものと同等の曲げ弾性率をもたらすものの、ラメラリティインデックスが(C4よりも)低いタルクを有する(C4では10である)ことが示される。これにより、本発明の環境保全上の利得を改善するために、密度を低減させること(4kでは1.01及びC4では1.09)が可能となる。切欠きのないシャルピー耐衝撃性も、同様の曲げ弾性率をもたらす充填量のタルク充填剤では、従来技術と比べて、本発明に従って作製した組成物では50%ほど高くなる(4k対C4を参照)。

【0066】

20

(実施例5)

表9に記載される以下の組成(重量部で示される量)を用いて熱可塑性組成物を調製した。実施例5a、5b、5c、5d及び5eに関する組成物は本発明によるプロセスを用いたのに対し、比較例C5a、C5b、C5c、C5d及びC5eは、例えば仏国特許第2761692号明細書に用いられているような標準的な従来技術のプロセスを用いて調製された。その後、試験片を調製し、これまでに示したように試験した。結果を以下の表10に示す。

【0067】

【表9】

30

実施組成物	5a/C5a	5b/C5b	5c/C5c	5d/C5d	5e/C5e
ポリプロピレン PPh100GA12	97	95	93	90	80
タルク HAR W92	3	5	7	10	20
酸化防止剤 Irganox1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

40

【0068】

【表10】

実施組成物	5a	C5a	5b	C5b	5c	C5c	5d	C5d	5e	C5e
%タルク	3	3	5	5	7	7	10	10	20	20
FM	1800	1662	2050	1799	2250	2096	2600	2305	3650	3408
Charpy	85	86	85	84.4	73	75	64	63.9	45	44.4
TSy	38.3	38.8	39.1	39.2	39.5	39.5	40.2	39.6	41	39.8

10

【0069】

これらの結果は、曲げ弾性率が、本発明によるプロセスを用いることによって、シャルピー耐衝撃性の如何なる低下も伴うことなく平均して12%の改善を示すことを表す。存在するタルクの量に伴って増大する引張降伏強度（他の充填剤の場合には通常低減する）のこの異常な発展は、充填剤の量が約7重量%までは2つのプロセスに関して類似している。7%を超えると、従来技術に関するものよりも本発明によるプロセスに関して改善がより著しくなる。要するに、耐衝撃性が、本発明によるプロセスに関して得られる剛性のために高くなること、又は別の記載の仕方をすると、熱可塑性組成物が本発明のプロセスに従って作製される場合に得られる耐衝撃性のために、剛性が改善されることが、明らかである。

20

【0070】

(実施例6)

重量部で示される表11に示される組成で、HAR W92タルク又は標準的なタルクである、実質的に3未満であると考えられるラメラリティインデックスを有するLuzenac Talcにより供給されるPR8218を用いて熱可塑性組成物を作製した。使用されるポリプロピレンポリマーは、実施例1に用いたTotal PetrochemicalsからのPPH7060、及び40g/10分の230及び2.16kgにおける流動インデックスを有するポリプロピレンのホモポリマーである同社からのPPH10012とした。

30

【0071】

【表11】

実施組成物	C6a	C6b	C6c	6a
PPH7060	43.7	43.7	69.2	69.2
PPH10012	27	27	—	—
HAR W92	—	—	30.5	30.5
PR8218	29	29	—	—
Irganox1010	0.3	0.3	0.3	0.3
使用した方法	従来技術	本発明	従来技術	本発明

40

【0072】

また、6aをさらなるPPH7060で希釈して、本発明による直ぐ使用できる熱可塑性組成物中にタルクを15重量%含むように、実施例6bを調製した。23、40及

50

び90 で曲げ弾性率を試験するための試料を調製した。切欠きのないシャルピー耐衝撃性も23、0及び-23で試験し、結果を表12に示す。

【0073】

【表12】

実施組成物	C6a	C6b	C6c	6a	6b
FM 23°C	2970	3400	4350	4990	3050
FM 40°	2020	2196	非適用	非適用	非適用
FM 90°C	830	900	1350	1550	915
Charpy -23°C	13.8	14	13	13	非適用
Charpy 0°C	17	16	17	13	非適用
Charpy 23°C	31	29	31	28	56

【0074】

結果から、いずれの場合でも、標準的なタルク充填剤についても本発明によるプロセスを用いることによって剛性が増大し得るが、本発明のプロセスによって要求されるようなタルクにより得られる値は、標準的なタルクを用いたものよりも有意な改善結果をもたらすことが示される。また、同様のプロセスであるが異なるタルクを使用するものに比べ、組成物が本発明に従って作製される場合には、類似の曲げ弾性率値がタルク含量の半分で得られることが示される。本発明によるプロセスによって得られる組成物が、剛性の約12%の改善をもたらすのに対し、耐衝撃性はわずか(多くとも3%)しか低減しないことが明らかとなる。標準的なタルクを本発明によるプロセスによって要求されるタルクに変えることによって、同等の耐衝撃性と共に剛性の40%の驚くべき改善がもたらされる。驚くべきことに、本発明のプロセスによって作製される組成物中に存在するタルクの量を二等分しても、耐衝撃性の実質的な改善が得られる。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100094695
弁理士 鈴木 憲七

(74)代理人 100111648
弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437
弁理士 大宅 一宏

(74)代理人 100161115
弁理士 飯野 智史

(72)発明者 ミレジ、ダニエル
フランス国、38500 ヴォワロン、リュ・デュ・ブレ・ジョリー 4

(72)発明者 ブレール、パトリック
フランス国、73190 シャル・レ・ゾー、プラス・ドゥ・ローロップ 1331

(72)発明者 フォン・チャマー、アレクシス
フランス国、38700 コランク、イ・エス・セ(エール・ウ、アヴニュ・デュ・ヴェルジェ

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 国際公開第2004/012917 (WO, A1)
国際公開第98/045374 (WO, A1)
米国特許第06348536 (US, B1)
特開平08-183027 (JP, A)
特開昭58-017139 (JP, A)
特開2006-274034 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-28
B29B 7/00-94
C08L
C08K