

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3765592号
(P3765592)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006. 4. 12)

(24) 登録日 平成18年2月3日(2006. 2. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 75/06 (2006. 01)

C O 8 L 75/06

C O 8 K 7/14 (2006. 01)

C O 8 K 7/14

C O 8 L 67/02 (2006. 01)

C O 8 L 67/02

C O 8 G 18/42 (2006. 01)

C O 8 G 18/42 Z

C O 8 G 63/183 (2006. 01)

C O 8 G 63/183

請求項の数 9 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平6-267505
 (22) 出願日 平成6年10月31日(1994. 10. 31)
 (65) 公開番号 特開平7-188374
 (43) 公開日 平成7年7月25日(1995. 7. 25)
 審査請求日 平成13年9月27日(2001. 9. 27)
 (31) 優先権主張番号 145948
 (32) 優先日 平成5年10月29日(1993. 10. 29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 501375489
 ノベオン・アイピー・ホールディングズ・
 コーポレーション
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44141
 -3247 クリーブランド、ブレックス
 ビル・ロード 9911
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (72) 発明者 シュングト スコット ツェング
 アメリカ合衆国、オハイオ 44145,
 ウェストレイク、ホールデンズ アーバー
 ラン 1881

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂成形組成物及びその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

向上した加工性を有する熱可塑性樹脂成形組成物であって、前記組成物は、変性ポリウレタン成分とともに熱可塑性コポリエステルを含む繊維強化したブレンドを含み、ここで、前記変性ポリウレタン成分は芳香族ポリエステルにより変性されたポリウレタンであり、そして前記熱可塑性コポリエステルはエチレングリコール、テレフタル酸および少なくとも1種の他のグリコールおよび/またはジカルボン酸の反応で生成されるものであり、ここで、前記熱可塑性コポリエステル及び前記変性ポリウレタン成分の総重量基準で、前記熱可塑性コポリエステルの量は10～90重量%であり、前記変性ポリウレタン成分の量は90～10重量%であり、そして、前記熱可塑性コポリエステル、前記変性ポリウレタン成分及び前記繊維の総重量基準で、前記繊維の量は5～60重量%である、熱可塑性樹脂成形組成物。

【請求項 2】

前記コポリエステルの前記の少なくとも1種の他のグリコール及び/又はジカルボン酸がアルカンジオールもしくはポリエーテルグリコール及び/又は芳香族ジカルボン酸である請求項1に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

【請求項 3】

前記コポリエステルの前記の少なくとも1種の他のグリコール及び/又はジカルボン酸がジエチレングリコール及び/又はイソフタル酸である請求項1に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

10

20

【請求項 4】

前記イソフタル酸がコポリエステル中の酸の総重量基準で 2 ~ 5 % の量で存在し、そして、前記ジエチレングリコールがコポリエステル中のグリコールの総重量基準で 1 ~ 4 % の量で存在する、請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

【請求項 5】

前記繊維がガラス繊維である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

【請求項 6】

前記熱可塑性コポリエステルが、 270 で $400 \sim 500 \text{ sec}^{-1}$ の剪断速度で測定したとき、前記変性ポリウレタン成分の粘度よりも高い粘度を有しそして成形の間、前記熱可塑性コポリエステル対前記変性ポリウレタンの粘度比が $1.5 \sim 200$ である、請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

10

【請求項 7】

前記芳香族ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

【請求項 8】

前記変性ポリウレタンが 2 ~ 20 モル % の芳香族ポリエステルにより変性されている請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂成形組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に請求の組成物から形成された熱可塑性樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、熱可塑性樹脂成形組成物に関する。より詳細には、実質的に収縮せず、且つ、非常に滑らかな実質的に繊維のない表面及び顕著に向上した衝撃強度を有する成形部品に有用な成形組成物を提供するために、中剪断ないし高剪断下で強化繊維と容易に混合することができる、コポリエステルを含む一般に不混和性の熱可塑性のマトリックスポリマーのブレンドに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ガラス強化繊維と組み合わされた熱可塑性ポリマーは、プラスチック成形品を形成するために熱及び圧力下で成形される成形組成物を製造するために過去において使用されてきた。熱可塑性ポリマーのブレンドは片方又は両方の熱可塑性ポリマーの物理的性質の欠点を克服するようにしばしば利用されてきた。このブレンドは、ポリマーが相互に可溶性であるか又は片方のポリマーがもう片方のポリマーに相溶性である、相溶性又は混和性ポリマーに関するものであった。もし 2 種の所望のポリマーが混和性でなかったならば、この 2 種の所望のポリマーに可溶性を与え、そしてポリマー混合物全体に相溶性を付与するために第三の可溶化ポリマーが加えられた。

30

【0003】

過去に、プラスチック成形品上に滑らかな表面を得るために、第二のポリマー組成物が第一の繊維強化ポリマー上に射出され、そして成形されて滑らかな表面の単層を達成する二成分射出成形法が利用されてきた。しかし、二成分射出成形法は、2 種の別々の成形組成物はそれぞれのポリマーに制御された押出し比を必要とする等の点で制御及び操作をすることが困難である。

40

【0004】

Russell P. Carter, Jr の米国特許第 4,179,479 号は加工助剤を含む新規の熱可塑性ポリウレタン材料に関する。より詳細には、この特許は、(A) 熱可塑性ポリウレタン 40 ~ 100 重量 %、(B) 熱可塑性ポリカーボネート、熱可塑性ポリオキシメチレン、熱可塑性アクリロニトリル / ブタジエン / スチレングラフトコポリマー、熱可塑性ポリブチレンテレフタレート、熱可塑性ポリエチレンテレフタレート及びそれらの混合物からなる群より選ばれた熱可塑性ポリマー 0 ~ 60 重量 %、(C) 500 ,

50

000 ~ 1, 500, 000の数平均分子量を有するアクリルポリマーである加工助剤、(A)及び(B)の量を基準に0.5 ~ 10重量%、を含む熱可塑性ポリウレタン組成物に関する。

【0005】

Burgらの米国特許第4,277,577号はオキシメチレンポリマー、オキシメチレンポリマーの微結晶融点を下回る軟化温度及び-120 ~ 30の第2次転移温度を有するエラストマー、及びセグメント化熱可塑性コポリマーの混合物の成形組成物を提供する。

【0006】

Glenn G. McCarrrollの米国特許第4,141,879号は高温で高強度を要求する条件下での用途、例えば、ボンネット内の自動車もしくはトラック構成部品のための熱可塑性樹脂材料に関する。この材料は、比較的少量のガラス繊維により強化され、そして、通常の量の熱安定剤、紫外線スクリーン材料等を含む、本質的に、ポリウレタン樹脂、ホモポリマーポリアミド及びコポリマーポリアミドの3成分アロイである。

10

【0007】

Hans G. Schmelzerらの米国特許第4,350,799号は、熱可塑性ポリウレタン、熱可塑性ポリホスホネート及び熱可塑性ポリカーボネートの均質で良好に分散したブレンドを含む成形組成物であって、向上したレベルの耐燃性を特徴とする組成物に関する。

【0008】

20

日本特許出願公開第61149330号(1986年7月8日)は、ポリプロピレン10重量部及び無機充填剤入りポリプロピレン90重量部のブレンドから製造された、滑らかな表面を有する射出成形品に関する。実質的な物理的性質の変化は、たとえあったとしても殆ど無い。

【0009】

更に、以下に記載されるように、変性ポリエチレンテレフタレート(PET)が未変性PETの代わりに使用されるときに、配合又は成形の間に他の熱可塑性ポリマーの劣化を本質的に排除するように、より低い加工温度を使用することが可能であることが意外にも発見された。ノッチ付き及びノッチなしアイゾット衝撃値が未変性PETを含む配合物よりも変性PETを含む配合物では2倍以上であるような、ポリマーの衝撃強度の予期せぬほどの優れた向上は更に驚くべきことである。

30

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の成形組成物は、一般に、2種の相互に不混和性の熱可塑性ポリマー成分に関する。適切な又は所望の加工温度において、このような成分の片方は一般に比較的高い粘度を有し、もう一方の成分は比較的低い粘度を有する。加工温度において、いずれかの成分が劣化を起こすとしても、望ましくは最小の劣化しか起こさない。通常に中剪断から高剪断条件下での加工の間に、成分間の良好な付着性、並びに、高い加熱撓み温度、高い耐衝撃性、高い引張弾性率、高い曲げ弾性率等及び成形の間の非常に低い収縮のような良好な物理的性質を有する2相の組成物を一般に生じるような有効量の繊維が加えられる。組成物はその中に繊維を含むが、成形品の表面は一般に繊維がなく、極端に滑らかである。比較的到高粘度の成分として変性PETが使用されるときに、配合者及び射出成形者のような最終使用者の両者は広い加工温度幅の恩恵を受ける。予期せず、変性PETを含む本発明のポリマーの衝撃強度は未変性PETを含むポリマーよりも実質的に向上した。更に、変性PETとともに芳香族ポリエステルポリオールにより変性されたTPUを使用したときに、組成物の加工性は増加することが意外にも発見された。更に、層分離は起こらない。

40

【0011】

本発明により、加工温度での良好な流動性及び通常に優れた最終製品の物理的性質を有する熱可塑性樹脂成形組成物は、比較的に不混和性の熱可塑性ポリマーを選択し、これを

50

少なくとも中剪断の下で強化繊維とブレンド又は配合し、そしてこれを射出成形のような高剪断下で実質的に成形することにより製造されることが発見された。最初の二成分のいずれかと混和性又は不混和性のいずれかであるが、前記2成分の各々と相溶性である第三の又は更なる成分を含む、3種以上の熱可塑性樹脂成分を利用することができるが、一般には二種の成分のみが必要である。明細書の残りの部分はしばしば2成分の不混和性の系の議論に限定されるであろうが、更なる成分が使用されることが理解されるべきである。「不混和性」という用語は熱分析、熱機械分析及び顕微鏡等により検知される少なくとも2つのポリマー相があることを意味する。

【0012】

配合段階の間又はその際に熱可塑性ポリマー成分を初期にブレンドするために必要な剪断応力は一般に少なくとも中剪断である。即ち、一般に2相ブレンドを生成するように繊維及び種々の不混和性ポリマーを分散させるのに充分なだけの剪断が必要とされるだけである。配合剪断は、続いて行う加工温度と同様の又は同一の温度で行われる。「2相ブレンド」という用語は、2つの別々の相が存在するように熱可塑性ポリマー成分の片方が一般にもう片方の成分中に分散される、又は、第三のもしくは更なる熱可塑性ポリマーの成分が利用されるときには3つ以上の別々の相が存在することを意味する。配合段階で使用される剪断の量は一般に少なくとも 5 s^{-1} ~ 約 $1,000 \text{ s}^{-1}$ であり、望ましくは少なくとも 50 s^{-1} ~ 約 700 又は 800 s^{-1} であり、そして好ましくは約 50 s^{-1} ~ 約 500 s^{-1} 、又は、繊維が過度に切断されたり又はサイズが減少しない条件での適切な剪断速度である。配合され成形された組成物は一般にあらゆる従来の形状、例えば、ストランド、キューブ、粒子、ペレット等に予備成形され、そのことにより、次に、それは最終製品を製造するための高剪断成形装置又は操作に利用されうる。最終製品の形成において、高剪断装置は剪断速度が一般に少なくとも 100 s^{-1} 、望ましくは少なくとも 500 s^{-1} 、より望ましくは 800 s^{-1} 、好ましくは少なくとも $1,000 \text{ s}^{-1}$ であって、約 $3,000 \text{ s}^{-1}$ までであるように使用される。

【0013】

本発明の別の一般的な要求は、不混和性の熱可塑性ポリマーが、望ましくは、特定の又は適切な加工温度において相互に異なる粘度を有することである。即ち、2種以上の相互に不混和性の熱可塑性ポリマー成分が、互いに、そして繊維とブレンドされるときには必ず、加工温度又はブレンド温度において、より高い粘度を有する他の成分と比較して1種の成分が比較的に低い粘度を有する。しばしば、比較的低い粘度の熱可塑性ポリマー成分は連続相を形成し、そして、高い粘度の熱可塑性ポリマー成分は不連続相を形成する。2種以上の高粘度成分が存在するときに、高粘度成分又は高粘度成分のうちの少なくとも1成分の粘度と低い粘度の成分の相違は、一般に高剪断加工条件下での特定の加工温度で、一般に、少なくとも $1.5 \sim 2.0$ 、望ましくは少なくとも 3.0 、そしてより望ましくは少なくとも 5.0 、そして好ましくは 8.0 又は 10.0 、又は更に 50.0 の比である。上限は必ずしも必要なく、より高い比は $1,000$ 以下であることができるが、特に、系が M - P E T 及び M - P T U を使用するときにはその上限は約 200 である。このように、適切な粘度範囲は上記の値のいずれかを含む。高剪断下で加工温度において、このような有効な粘度の相違は、熱成形組成物中への繊維の配合に寄与し、そして、実質的に又は本質的にそして通常完全に繊維を有しない、即ち、少なくとも 95 重量%、望ましくは少なくとも 99% 、そして好ましくは少なくとも 99.5 重量%の繊維を有しない、そして通常完全に繊維を有しない、例外的に滑らかな表面を有する成形品となる。

【0014】

最終製品は、通常、低粘度成分で完全に構成されているわけではないが、一般に低粘度成分を多量に含む表面層を有する。上記に述べたように、熱可塑性樹脂の表面層は、一般に、実質的に繊維を有せず、このため、配合された繊維は成形品の内部部分、即ち、表面層の下に位置する。繊維を有しない表面層の厚さは成形条件によるであろうが、一般には約 $8 \sim 10$ ミル (約 $0.2 \sim 0.25 \text{ mm}$)、又は、それ以上で変化することができ、そして、通常、約 1.0 (約 0.025 mm)、 2.0 (約 0.05 mm) 又は 3.0 ミル

10

20

30

40

50

(約 0 . 0 7 5 m m) ~ 約 5 . 0 (約 0 . 1 2 5 m m) 又は 7 . 0 ミル (約 0 . 1 7 5 m m) で変化しうる。繊維が不混和性の成分中に混入される機構は完全には理解されていない。多くの繊維が比較的到高粘度の成分、低粘度の成分又は両方に配合されるかどうかは理解されていないが、繊維は熱可塑性樹脂成分の全ての中に位置すると一般に考えられている。いかなる場合にも、熱可塑性樹脂成形品の内部部分は、一般に、2 種の不混和性の熱可塑性ポリマー成分及び繊維を含む 2 相部分であるが、もし 3 種以上の熱可塑性ポリマー成分が繊維とともに使用されるならば 3 相以上を含みうる。

【 0 0 1 5 】

高剪断条件でブレンドされるとき加工温度において、望ましくは異なる粘度を有する不混和性の熱可塑性ポリマー成分の製品又は最終製品は、表面層が例外的に滑らかであるように、製品、ブレンド等の内部部分に繊維を取り込んで有することが意外にも発見された。完全には理解されていないが、望ましくは熱可塑性成形品、製品等を形成するための加工温度において不混和性の熱可塑性ポリマー成分の相対的な粘度の相違と組み合わせ、中剪断及び好ましくは高剪断の使用は、意外にも非常に滑らかな表面を有する製品を生じさせる。表面の滑らかさはTailor-Hobson により製造されるSurtronic Roughness Meter, Model 10 により測定されることができる。一般に 1 . 0 又は 0 . 9 ミクロン以下、0 . 7 ミクロン以下、望ましくは 0 . 5 ミクロン以下、好ましくは 0 . 4 ミクロン以下、そして最も好ましくは 0 . 3 又は 0 . 0 2 ミクロン以下の表面円滑値を持つ本発明の組成物又はブレンドが容易に得られる。本発明の成形組成物の別の利点は、不規則な形状、キャビティー、ヌーク等を有する特定の金型が、しばしば低粘度成分が流動性を促進する傾向があるために容易に充填されることである。

【 0 0 1 6 】

不混和性の熱可塑性樹脂成分に必要なことは、それらが適切な又は中程度の加工温度において劣化が少なく、そして望ましくは劣化がないことである。別の言い方をすれば、適切な又は典型的な加工温度は、一般に、成形組成物を形成するポリマー成分全ての劣化温度よりも低い。T P U / P E T の系において、しかしながら、加工温度は、実際には T P U の劣化温度よりも高い。より低い溶融温度、即ち、未変性 P E T より低い溶融温度を有する変性 P E T は加工する系の温度を低くすることができ、これにより、本質的に T P U 又は T P U と同様の劣化温度を有する他の同様の比較的高い粘度のポリマーの劣化を完全に避けることができる。

【 0 0 1 7 】

更に、変性 T P U は加工性をより容易にすることが更に発見された。即ち、変性 T P U を使用するときには、更に低い射出成形圧力が必要である。例えば、変性 P E T がBattenfeld 120 トン射出成形機を使用して成形されるときには、材料を加工するために必要な圧力は 8 0 0 p s i である。対照的に、約 4 0 0 p s i だけの圧力が変性 T P U を加工するために必要である。より低い加工圧力は、変性 T P U が使用されるときに、成分間の相溶性が増加するためであると信じられている。

【 0 0 1 8 】

別の重要な要求は、種々の不混和性熱可塑性樹脂成分がブレンドされるとき、そして特に成形されるときに、それらが互いに良好な付着性を有し且つその中に混入された繊維に良好な付着性を有するという点でそれらの成分は機械的に互いに相溶性であることである。良好な付着性は、良好な物理的性質、例えば、高い剛性及び高い加熱撓み温度を達成するときに得られる。

【 0 0 1 9 】

一般に、本発明の成形組成物は非常に良好な全体としての物理的性質、例えば、高い耐衝撃性、高い引張弾性率、高い曲げ弾性率、優れた滑らかさ、あったとしても非常に低い成形時の収縮性等を有する。意外にも、ポリマーの衝撃強度の優れた改善は高粘度ポリマーが変性 P E T であるときに得られることが発見された。更に、もし低粘度ポリマーが芳香族ポリエステルポリオールにより変性されるならば、不混和性成分の間の相溶性が増加することが発見された。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

上記の必要条件を通常に満たす本発明において使用されるポリマーは真のポリマー、即ち、小さな、単純な化学単位の繰り返しにより形成される大きな分子である。換言すれば、使用される種々のポリマーは当業界及び文献中に知られる通常の分子量を有する通常のポリマーであることができる。不混和性の熱可塑性ポリマー成分の1つの好ましいクラスは下記に記載する種々の熱可塑性ポリウレタンであり、第二の不混和性ポリマー成分はポリウレタン (P E T)、ポリエチレンテレフタレートグリコール (P E T G)、ポリカーボネート、ポリアセタール、及び、「 A B S 」という用語で包含されるアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン型コポリマーである。全体的な見地から、一般的に2種以上の熱可塑性ポリマー成分の多くのブレンドを利用することができ、例えば、熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンテレフタレートグリコール (P E T G)、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリビニルクロリド (P V C)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (A B S) コポリマー、エステル及びエーテルコポリマー、スチレン - アクリロニトリル (S A N) コポリマー、種々のポリアクリレート、ポリ (フェニレンエーテル)、例えば、 (P P O)、ポリスルホン、ポリブチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等である。一般に、上記のタイプのポリマーの少なくともいずれか2種を利用して本発明の繊維強化熱可塑性樹脂成形組成物を提供することができる。但し、2種以上の異なる熱可塑性ポリマーは、一般に、加工温度において異なった粘度を有し、高剪断条件で成形され、少なくとも2相組成物を生じ、劣化を受けず、そして互いに良好な付着性を有する。上記の熱可塑性ポリマーのより詳細な説明を以下に示す。

10

20

【 0 0 2 1 】

熱可塑性ポリウレタンは、望ましく、しばしば好ましいクラスのポリマーを形成する。適切なポリウレタンは、ポリイソシアネート及び1種以上の連鎖延長剤と中間体、例えば、ヒドロキシル末端ポリエステル、ヒドロキシル末端ポリエーテル、ヒドロキシル末端ポリカプロラクトン、ヒドロキシル末端ポリカーボネート (即ち、ポリカーボネートポリオール) もしくはそれらの混合物、又はアミン末端ポリエステル、ポリエーテルもしくはポリカーボネートもしくはそれらの混合物とを反応させることにより製造される。好ましいクラスのヒドロキシル末端中間体は、一般に、約 5 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0、望ましくは約 7 0 0 ~ 5 , 0 0 0、そして好ましくは約 7 0 0 ~ 4 , 2 0 0 の分子量を有する線状ポリエステルであり、そして、酸価は一般に 0 . 8 を下回り、そして好ましくは 0 . 5 を下回る。分子量はヒドロキシル基の測定により決定される。ポリエステル中間体は (1) 1 種以上のグリコールと1種以上のジカルボン酸もしくは無水物のエステル化反応、又は (2) エステル交換反応、即ち、1種以上のグリコールとジカルボン酸エステルの反応により製造される。酸に対して1モルのグリコールを上回る過剰量のモル比は一般に好ましく、これにより末端ヒドロキシル基が優位である直鎖が得られる。

30

【 0 0 2 2 】

ジカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族、又はそれらの組み合わせであってよい。単独又は混合物で使用されうる適切なジカルボン酸は、通常、総数で 4 ~ 1 5 個の炭素原子を有し、そして、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等を含む。上記のジカルボン酸の無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロキフタル酸無水物等も使用されることができ、アジピン酸が好ましい。

40

【 0 0 2 3 】

エステルを形成するグリコールは脂肪族、芳香族又はそれらの組み合わせであることができ；総数で 2 ~ 1 2 個の炭素原子を有し；そして、エチレングリコール、プロピレン - 1 , 2 - グリコール、1 , 3 - プロパンジオール、ブチレン - 1 , 3 - グリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジオール、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール等を含み、1 , 4 - ブタンジオールが好ましい

50

グリコールである。

【0024】

上記のポリエステル中間体に加えて、当業界及び文献中に知られる多くの他のタイプのポリエステル中間体例えば異なる分子量を有するもの及びノ又は分枝鎖ポリエステルをその中に含むものを使用することができる。例えばポリカプロラクトンジオールを使用できる。これらは、ラクトン環の開環が可能である2個の反応性サイトを有する二官能性化合物とラクトンとの、既知のポリエステル反応生成物である。これらの二官能性材料は式 $H-X-R-X-H$ により表すことができる。式中Rは脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式であることができる有機基であり、そしてXはO、NH及びNRであり、ここで、Rはアルキル、アリール、アラルキル及びシクロアルキルであることができる炭化水素基である。このような材料はジオール、ジアミン及びアミンアルコールを好ましくは含む。有用なジオールはアルキレングリコールを含み、ここで、アルキレン基は2～10個の炭素原子を含み、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ブタンジオール-1,4-,ヘキサメチレングリコール-1,6-等を含む。エチレングリコールは優れたポリエステルを提供する。

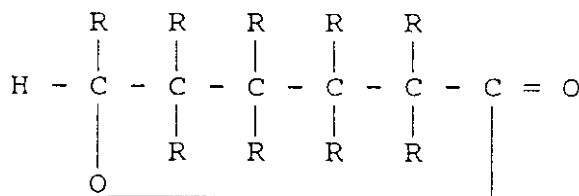
10

【0025】

ポリエステルの製造するために好ましいラクトンは、一般式

【0026】

【化1】



20

【0027】

(式中、少なくとも6個のRは水素であり、残りが水素、又は1～10個の炭素原子を含むアルキル基であり、好ましくはメチルである。)を有するε-カプロラクトンである。ラクトンの混合物をポリエステルを形成するために利用することもできる。例えば、ε-カプロラクトン及びトリメチル-ε-カプロラクトン、τ-メチル-ε-カプロラクトン、β-メチルカプロラクトン、ジメチル-ε-カプロラクトン等である。ラクトンは約100～約200の温度に二官能性反応体とともに加熱することにより容易に重合せられる。このようなポリカプロラクトンポリオールは米国特許第3,660,357号に記載されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

30

【0028】

適切なポリカーボネートポリオールを中間体等としても使用できることは注目されるべきであり、その中間体及びその製造法は米国特許第4,643,949号に開示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。他の低分子量ポリカーボネートポリオール中間体も1,6-ヘキサジオールを含む上記に記載のようなジオール等及びホスゲンから製造されることができ、又はジエチルもしくはジフェニルカーボネートのような低分子量カーボネートとのエステル交換により製造せられる。

40

【0029】

ヒドロキシル末端ポリエーテルは、総数で2～15個の炭素原子を有するジオール又はポリオール、好ましくは、2～6個の炭素原子を有するアルキレンオキシド、通常にはエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド又はその混合物を含むエーテルと反応するアルキルジオールから誘導せられる。例えば、ヒドロキシル官能性ポリエーテルは、最初にプロピレングリコールとプロピレンオキシドを反応させ、次いでエチレンオキシドと反応させることにより製造せられる。エチレンオキシドから生じる第一ヒドロキシル基は第二ヒドロキシル基よりも反応性であり、このため、好ましい。有用な市販のポリエーテルポ

50

リオールは、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(プロピレン-エチレングリコール)、ポリ(テトラメチレンエーテルグリコール)(PTMEG)、テトラヒドロフラン(THF)とエチレンオキシド又はTHFとプロピレンオキシドから生じるコポリマー、プロピレンオキシドと反応したグリセロールを含むグリセロール付加物、プロピレンオキシドと反応したトリメチロールプロパンを含むトリメチロールプロパン付加物、プロピレンオキシドと反応したペンタエリトリールを含むペンタエリトリール付加物及び同様のヒドロキシル官能性ポリエーテルを含む。ポリエーテルポリオールは更にアルキレンオキシドのポリアミド付加物を含み、そしてエチレンジアミンとプロピレンオキシドの反応生成物を含むエチレンジアミン付加物、エチレンジアミンとジエチレントリアミンの反応生成物を含むジエチレントリアミン付加物及び同様のポリアミド型ポリエーテルポリオールを含むことができる。種々のポリエーテル中間体は、末端官能基の測定により決定されて、約500~10,000、望ましくは約500~4,000、そして好ましくは約700~3,000の分子量を一般に有する。

10

【0030】

上記のポリエーテル型中間体に加えて、当業者及び文献中に知られる他の中間体、例えば、異なる分子量を有し、異なる反応体から製造されるもの等も使用されうる。

【0031】

上記のポリオールは単独で使用されても、又は組み合わせで使用されてもよい。

【0032】

中間体、例えば、ヒドロキシル末端ポリエステル、ポリエーテル等は更に1種以上のポリイソシアネートと反応し、そして好ましくは延長剤グリコールとともにジイソシアネートと反応し、望ましくはワンショット法、即ち、中間体、ジイソシアネート及び延長剤グリコールの同時反応において反応し、約230、2,160gで約0~約150、そして好ましくは約0~約75のメルトインデックスを有する中程度の分子量の線状ポリウレタンを生じる。ヒドロキシル及び/又はアミン含有成分、即ち、ヒドロキシルもしくはアミン末端ポリエステルもしくはポリエーテル等及び連鎖延長剤グリコールの総量に対するジイソシアネートの当量は約0.95~約1.12又は更には1.20、そして望ましくは約0.98~約1.06である。別には、ウレタンは従来の二段階法により製造されることができ、ここで、最初にプレポリマーがポリイソシアネートから製造され、このプレポリマーは次いで連鎖延長剤グリコールと反応する。1種以上のジイソシアネートのヒドロキシルもしくはアミン末端中間体に対する当量比は、一般に、次の適切なグリコールによる連鎖延長時に、ヒドロキシルもしくはアミン末端化合物の1種以上のポリイソシアネートに対する全体としての当量比が約0.95~1.06等であるのに十分な量である。しばしば、それは約1.20以下、又は1.15以下にまで過剰であることができる。適切なジイソシアネートは非ヒンダード芳香族ジイソシアネート、例えば、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート);イソホロンジイソシアネート(IPDI)、m-キシレンジイソシアネート(XDI)、並びに、非ヒンダード環状脂肪族ジイソシアネート、例えば、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート(CHDI)、デカン-1,10-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、及びシクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、並びにその組み合わせを含む。最も好ましい非ヒンダードジイソシアネートは4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、即ち、MDIである。

20

30

40

【0033】

適切な延長剤グリコール(即ち、連鎖延長剤)は飽和した低分子量グリコールであり、好ましくは脂肪族、そして特に2~約12個の炭素原子を含むアルキレングリコールである。これらは通常、約300を越えない分子量を有する。代表的なグリコールはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキノン、ジ(ヒドロキ

50

シエチル) エーテル、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、及び、脂環式及び芳香族グリコール、並びにその組み合わせを含み、1 , 4 - ブタンジオールが好ましい。

【 0 0 3 4 】

ワンショット重合法において、同時反応は三成分：一種以上のポリオールプレポリマー、ポリイシシアネート及び延長剤グリコールの間で起こる。反応は、一般に 1 0 0 を越え、そして望ましくは 1 2 0 を越えた温度で開始する。反応は発熱であるから、反応温度は一般に約 2 0 0 ~ 2 8 0 に上昇する。ポリウレタンが二段階法により製造されるときに、同様の温度が使用される。

【 0 0 3 5 】

上記の例、並びに使用されうる他の適切な熱可塑性ポリウレタンは Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第四巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-243 ~ 303 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

【 0 0 3 6 】

更に、変性 T P U が使用されるときに驚くような向上した加工結果及び増加した相溶性を得ることができることが発見された。変性 T P U は芳香族ポリエステルポリオールを含む、上記のあらゆる熱可塑性 T P U である。芳香族ポリエステルポリオールの数平均分子量は約 2 , 0 0 0 ~ 約 2 0 , 0 0 0 である。芳香族ポリエステルポリオールの例はテレフタレートベースの芳香族ポリエステルポリオール、例えば、ポリエチレンテレフタレートを含む。他のコポリエステルは適切なグリコール及びジカルボン酸から形成されうる。コポリマーを形成するように反応性であるあらゆるグリコール及び二酸は使用されうる。適切なグリコールは脂肪族、脂環式及び芳香族グリコールを含む。脂肪族グリコールは直鎖もしくは分枝鎖アルケンジオール、例えば、1 , 3 - プロパンジオール；1 , 4 - ブタンジオール；1 , 5 - ペンタンジオール；1 , 6 - ヘキサンジオール；3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール；2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール；2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール；3 - オクチル - 1 , 6 - ヘキサンジオール；及びシクロヘキサジメタノールを含む。芳香族グリコールはベンゼングリコール及びエトキシ化ビスフェノール A を含む。ジエチレングリコールのようなポリエーテルグリコールも使用されうる。望ましくはないが、トリオールも使用されうる。好ましいグリコールは 1 , 5 - ペンタンジオール及び 1 , 6 - ヘキサンジオールである。適切なジカルボン酸は脂肪族の直鎖及び分枝鎖二酸及び芳香族二酸を含む。代表的な脂肪族二酸は C₄ - C₁₂ 二酸を含み、その炭素がカルボキシル基を含み、例えば、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、アゼライン酸、琥珀酸及び 1 , 1 2 - デカン二酸である。好ましい二酸はグルタル酸及びアゼライン酸である。

【 0 0 3 7 】

通常、芳香族ジカルボン酸は約 5 0 0 を下回る分子量を有し、そしてイソフタル酸 (m - フタル酸) 、フタル酸 (o - フタル酸) 、 t - ブチルイソフタル酸、4 , 4 ' - ジ安息香酸、二個のベンゼン核により 4 , 4 ' - 置換されたジカルボキシ化合物、例えば、ビス (p - カルボキシフェニル) メタン、p - オキシ (p - カルボキシフェニル) 安息香酸、エチレンビス (p - オキシ安息香酸) 、1 , 5 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、4 , 4 ' - スルホニルジ安息香酸、並びに、C₁ - C₄ アルキル、ハロ及びアルコキシ基のような置換基により対称に置換されたそれらの誘導体を含む芳香族ジカルボン酸である。

【 0 0 3 8 】

好ましい芳香族ポリエステルポリオールはポリエチレンテレフタレートを含むものである。このような好ましい芳香族ポリエステルポリオールの例は約 0 . 3 7 の極限粘度数、9 2 0 0 の分子量 (M_n) 及び 2 5 5 の融点を有する。

【 0 0 3 9 】

変性 T P U はポリウレタンのために上記のように一段階重合法において製造されうる。更に、変性 T P U を形成するために二段階法が使用されてよい。ポリウレタンは約 2 ~ 約 2

10

20

30

40

50

0 モル % の芳香族ポリエステルポリオールにより変性されうる。最も好ましくは、使用されるポリオールの量は約 5 ～ 約 15 モル % である。

【 0 0 4 0 】

使用されうる他の特定の熱可塑性樹脂成分は、当業界及び文献中に知られるポリエチレンテレフタレート (PET) であり、そして、一般に、エチレングリコールとジメチルテレフタレートの反応生成物から製造され、又は加熱高真空の下でエチレングリコール及びテレフタル酸の直接エステル化により製造される。更に、当業界及び文献中に知られるように PETG ポリマーも使用されることができ、一般に、エチレングリコール、エチレングリコール以外の短鎖グリコールとジメチルテレフタレート又はテレフタル酸の反応生成物である。使用されうる他のポリエステルの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 12 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-217 ~ 256 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

10

【 0 0 4 1 】

別の有用なクラスの熱可塑性ポリマーはポリアセタール、即ち、当業界及び文献中に知られる、ホモポリマー及びコポリマーを含むポリオキシメチレンである。通常ホルムアルデヒドから製造されるホモポリマーである限り、それは一般に約 185 °F (85 °C) を下回る温度で加工されなければならない、コポリマーはその良好な加工性のために一般に使用される。アセタールコポリマーはトリオキサン、ホルムアルデヒドの三量体及びホルムアルデヒドのような別のモノマーの間の反応により製造される。市販のポリアセタールコポリマーは Celanese Chemical Company により製造される Celcon である。これら及び使用されうる他のポリアセタールの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-286 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れ、並びに米国特許第 3,850,873 号及び第 4,017,558 号に記載されており、それらを引用によりここに完全に取り入れる。

20

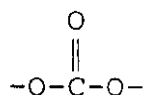
【 0 0 4 2 】

別の熱可塑性樹脂成分は種々のポリカーボネートであり、当業界及び文献中に知られるものを含む。ポリカーボネートは、一般に、ジオール又は好ましくは二価又は多価フェノール、例えば、ビスフェノール A と炭酸、ホスゲン等から誘導されるエステルである。ポリカーボネートは、一般に、繰り返しのカーボネート基、即ち、

30

【 0 0 4 3 】

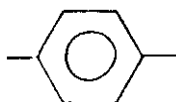
【 化 2 】



を有し、そして、一般に常にカーボネート基に結合した、

【 0 0 4 4 】

【 化 3 】



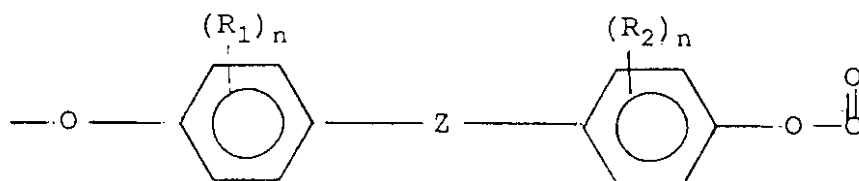
40

【 0 0 4 5 】

基を有する。ポリカーボネートはよく知られており、多くの特許及び他の技術文献に記載されている。望ましくはポリカーボネートは式

【 0 0 4 6 】

【 化 4 】



【 0 0 4 7 】

(式中、Zは単結合、1～7個の炭素原子を含むアルキレンもしくはアルキリデン、5～12個の炭素原子を含むシクロアルキレンもしくはシクロアルキリデン、-O-、-CO-、-SO-又はSO₂-であり、好ましくはメチレン又はイソプロピリデンであり；R¹及びR²は、水素、ハロゲン又は1～7個の炭素原子を有するアルキレンもしくはアルキリデンであり；そして、nは0～4である。)を特徴とすることができる。最も好ましくは、本発明の実施に有用な芳香族ポリカーボネートはASTM D-1238により測定されて300において約1～60g/10分の溶融流量の範囲である。多くの異なる販売元から市販されている最も重要な芳香族ポリカーボネートはビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,2-プロパンのポリカーボネートであり、ビスフェノール-Aポリカーボネートとして知られている。これら及び使用されうる他のポリカーボネートの例はEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第11巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-648～718に示されており、それを引用によりここに完全に

10

20

【 0 0 4 8 】

本発明における使用に適切な他の熱可塑性ポリマーは種々のABS型コポリマーであり、それらは当業界及び文献中に知られている。このようなポリマーは、一般に、アクリロニトリル、ブタジエンが特に好ましい4～8個の炭素原子を有する共役ジエン、スチレンが好ましい8～12個の炭素原子を有するビニル置換芳香族、のグラフトコポリマーであり、しばしばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマーと呼ばれる。アクリロニトリルの量は、三成分混合物の総重量基準で、一般に約10～約40重量%であり；スチレンの量は一般に約20～70重量%であり；ブタジエンの量は一般に約20～約60重量%である。ABSコポリマーは一般にスチレン-アクリロニトリルコポリマー及びスチレン-アクリロニトリルグラフト化されたポリブタジエンゴムの混合物であるが、アクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンモノマーから製造されたターポリマーも使用されてよい。ブタジエンの代わりに、他の共役ジエン、例えば、イソプレン、ペンタジエン、ジメチルブタジエン、ジメチルペンタジエン等も使用されうる。同様に、スチレンの代わりに、ビニルトルエン、α-メチルビニルトルエン、α-メチルスチレン等は使用されてよい。アクリロニトリルは通常、常に使用されるが、他のビニルシアニドは使用されてよく、例えば、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等は使用されてよい。これら及び使用されうる他のABS型ポリマーはEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第1巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1985, p-388～426に示されており、それを引用によりここに完全に

30

40

【 0 0 4 9 】

本発明に使用されうる別の熱可塑性ポリマー成分はポリビニルクロリド、及び当業界及び文献中に知られているそれらの種々のコポリマーである。ポリビニルコポリマーは一般に多量のビニルクロリドモノマー及びビニル成分モノマーから製造される。「ビニル成分」という用語はビニルクロリドモノマー以外の他のビニル型モノマーを意味する。このようなモノマーは当業界及び文献中に知られており、そして、アクリル酸エステルであって、ここで、エステル部分が1～12個の炭素原子を有し、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、シアノエチルアクリレート等；ビニルアクリレート；メタクリル酸エステルであって、ここで、エステル部分が1～12個の炭素原子を有し、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、

50

ブチルメタクリレート等；及び、スチレン及び総数で8～15個の炭素原子を有するスチレン誘導体、例えば、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン；ビニル；ナフタレン；総数で4～8個の炭素原子を有するジオレフィン、例えば、ブタジエン、イソプレン、そして、例えば、クロロプレンを含むハロゲン化ジオレフィン；2～10個の炭素原子を有するモノオレフィン等及びそれらの混合物を含む。ビニルクロリドモノマーの量は少なくとも約70重量%の、そして好ましくは約80～約93重量%のビニルクロリドの繰り返し単位を含むコポリマーを製造するように使用される。コポリマーの残りは1種以上の上記のビニル成分モノマー、例えば、ビニルアセテートからなる。このように、ビニル成分モノマーの量は、コポリマーを生じるように使用されるときに、約30重量%まで、そして好ましくは約7～約20重量%のビニル成分の繰り返し単位である。約57～約72重量%の総塩素含有率を有する塩素化ポリビニルクロリドポリマー（CPVC）及びコポリマーも上記に示したポリビニルクロリド型ポリマー及びコポリマーの定義に含まれる。これら及び使用されうる他のポリビニルクロリド型ポリマー及びコポリマーの例はEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第17巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1989, p-295～376 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

10

【0050】

本発明に使用されうる別の熱可塑性ポリマー成分は、実際は、1種以上の環含有ポリエステルブロック及び1種以上の非環式ポリエーテルブロックを一般に含むコポリエーテルエステルブロックコポリマーであるポリエステル-ポリエーテルである。ポリエステルブロックは芳香族含有ジカルボン酸又はジエステル、例えば、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート等と、一般に約2～約10個の炭素原子を含むジオールから製造される。非環式ポリエーテルは一般に、約3～約4個までの酸素原子を含み、残りの原子が炭化水素の原子である総数で約3～約12個の炭素原子を有するポリアルキレンオキシドグリコールから製造される。ポリエステル-エーテルポリマーは次式により表されることができる。

20

【0051】

-（環含有ポリエステル-b-非環式ポリエーテル） n

【0052】

このようなポリエステル-エーテルコポリマーは、例えば、DuPontにより製造されたHytrel等で市販であり、ポリブチレンテトラフタレート-b-ポリ（オキシテトラメチレン）ブロックコポリマーは好ましい。これら及び使用されうる他のポリエステル-エーテルコポリマーの他の例はEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第12巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-49～52に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れ、また、米国特許第2,623,031号；第3,651,014号；第3,763,109号；及び第3,896,078号に示されている。

30

【0053】

本発明に使用されうる別の熱可塑性ポリマー成分は一般にスチレン及びアクリロニトリルのコポリマーであり、それは通常SANとして知られ、即ち、アクリロニトリルコポリマーである。このようなコポリマーは一般に、乳化、懸濁又は連続塊状重合により製造されることができ、そして、通常、重量基準で半分以上のスチレンモノマーから製造される。使用されうるスチレン以外の他のコモノマーはビニルアセテート、メチルアクリレート及びビニルクロリドを含む。これら及びSAN型ポリマーの更なる詳細な記載は、一般に、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第1巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1985, p-452～470 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

40

【0054】

本発明に使用されうる別の熱可塑性ポリマーは、アクリル酸及びメタクリル酸の種々のエステルであって、ここで、エステル部分が通常1～約16個の炭素原子を含むアルキルであるエステル、3～約10個の炭素原子を含む第二級の分枝鎖アルキルエステル、3～

50

約 8 個の炭素原子を含むオレフィン系アルコールのエステル、約 3 ~ 約 10 個の炭素原子を含むアミノアルキルエステル、約 2 ~ 約 10 個の炭素原子を含むエーテルアルコールのエステル、約 4 ~ 約 12 個の炭素原子を含むシクロアルキルエステル、約 2 ~ 約 12 個の炭素原子を含むグリコールジアクリレート等である。非常にしばしば、種々のアクリレートのコポリマー及びそれらのブレンドは使用されてよい。一般的な市販のアクリレートの例は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート等を含む。種々のメタクリレートの例はメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート等を含む。これら及び使用されうる他のアクリレートもしくはメタクリレートエステルの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 1 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1985, p-234 ~ 325 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

10

【 0 0 5 5 】

本発明に使用されうる別の熱可塑性樹脂はポリ(フェニレンエーテル)である。使用されうる最も重要なポリマーはポリ(2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル)である。他のポリマーはポリ(2, 6 - ジフェニル - 1, 4 - フェニレンエーテル)、ポリ(2 - メチル - 6 - フェニルフェノール)、及び 2, 6 - ジメチルフェノールと 2, 6 - ジフェニルフェノールのコポリマーを含む。ポリスチレンとポリ(フェニレンエーテル)のブレンドも使用されてよい。これら及び使用されうる他のポリ(フェニレンエーテル)化合物の例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 13 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-1 ~ 30 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

20

【 0 0 5 6 】

ポリスルホンとは本発明に使用されうる熱可塑性ポリマー成分の更なる別のクラスである。ポリスルホンは、一般に、ポリマー主鎖中に芳香族の核及びスルホン基を含む高分子量ポリマーとして分類される。「ポリスルホン」という用語は、また、オレフィン及び二酸化硫黄のラジカル誘導された共重合により製造されるポリマーのクラスを意味する。ポリスルホンは一般に透明であり、剛性であり、靱性である熱可塑性樹脂であって、一般に高い、即ち、180 ~ 約 250 °C のガラス転移温度を有し、鎖の剛性は一般に、比較的硬質で、且つ、非移動性のフェニル及び SO₂ 基による。種々のポリスルホンの例はビスフェノール A ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン等を含む。これら及び本発明に使用されうる他のポリスルホンの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 13 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-196 ~ 211 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

30

【 0 0 5 7 】

種々のポリブチレンポリマーも本発明に使用されてよく、そして、高分子量で、支配的にアイソタクティックのポリ(1 - ブテン)ホモポリマーもしくはコポリマーから本質的に誘導される。これら及び本発明に使用されうる他の種々のポリブチレンポリマーの他の例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 2 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1985, p-590 ~ 605 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

40

【 0 0 5 8 】

ポリエチレン及びその種々の形は、その中で不混和性である別の熱可塑性コポリマーとともに使用されうる別のクラスの熱可塑性コポリマーであり、そして、特定の加工温度において種々の粘度を有する。種々のタイプのポリエチレンの例は線状ポリエチレン、例えば、超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、高分子量高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、及び、種々のタイプの枝分かれポリエチレン、例えば、低密度ポリエチレン等を含む。これら及び使用されうる他のポリエチレンポリマーの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 6 巻、John Wiley &

50

Sons, Inc., New York, New York, 1986, p-383~522 に示されており、それを引用によりここに完全に取り入れる。

【0059】

本発明に使用されうる更に別のタイプ又はクラスの熱可塑性ポリマー成分は、種々のポリプロピレンポリマー、例えば、アイソタクティックポリプロピレン等である。エチレンとプロピレンの種々のコポリマーはポリプロピレンポリマーの分類に入ると理解されるべきである。種々のポリプロピレンポリマーの記載は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第13巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1988, p-464~531 に見つけることができ、それを引用によりここに完全に取り入れる。

【0060】

本発明での使用のために適切な別の熱可塑性ポリマー成分は、ポリスチレン、例えば、結晶ポリスチレン、衝撃ポリスチレン等を含む。このようなポリマーは当業界に知られており、本発明での使用のために適切な例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第16巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1989, p-1~246 に示され、それを引用によりここに完全に取り入れる。

【0061】

本発明の別の態様において、変性PETが使用されるときに、特に熱可塑性エラストマーとの組み合わせで使用されるときに驚くような向上した結果が得られることが発見された。変性ポリエチレンテレフタレート(M-PET)は、エチレングリコール、テレフタル酸及び少なくとも1種の他のグリコール及び/又はジカルボン酸の反応により形成された、ランダムに混合された線状熱可塑性コポリエステルである。M-PETは約0.4~約1.2の極限粘度数及び未変性PET(その融点は約265である。)よりも低い融点を有する。望ましくは、M-PETの融点は約200~約255であり、好ましくは約225~約250であり、そして最も望ましくは約235~約248である。

【0062】

適切なグリコール及びジカルボン酸はPETとコポリエステルを形成するように反応性であり、且つ、融点を十分に低下させるようにPETの結晶化を妨げるあらゆるグリコール又は二酸である。適切なグリコールは、脂肪族、脂環式及び芳香族グリコールである。脂肪族グリコールは直鎖もしくは分枝鎖アルカン及びアルケンジオール、例えば、1,3-プロパンジオール; 1,4-ブタンジオール; 1,5-ペンタンジオール; 1,6-ヘキサンジオール; 3-メチル-1,5-ペンタンジオール; 2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール; 2-メチル-1,3-プロパンジオール; 3-オクチル-1,6-ヘキサンジオール; 及びシクロヘキサジメタノールを含む。芳香族グリコールは、ベンゼンジオール及びエトキシ化ビスフェノールAを含む。ジエチレングリコールのようなポリエーテルグリコールも使用されてよい。望ましくはないが、トリオールも使用されてよい。好ましいグリコールは1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールである。

【0063】

適切なジカルボン酸は、脂肪族の直鎖又は分枝鎖二酸及び芳香族ジカルボン酸を含む。代表的な脂肪族二酸は $C_4 - C_{12}$ 二酸であって、その炭素がカルボニル基を含む二酸、例えば、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、アゼライン酸、琥珀酸及び1,12-ドデカン酸を含む。好ましい二酸はグルタル酸もしくはアゼライン酸である。

【0064】

通常、芳香族ジカルボン酸は約500を下回る分子量を有し、そしてイソフタル酸(m-フタル酸)、フタル酸(o-フタル酸)、t-ブチルイソフタル酸、4,4'-二安息香酸、2個以上のベンゼン核で置換された4,4'-置換されたジカルボン酸、例えば、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、p-オキシ(p-カルボキシフェニル)安息香酸、エチレン-ビス(p-オキシ安息香酸)、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸、及び、 $C_1 - C_4$ アルキル、ハロ及びアルコキシ基のような置換基により対称的に置換されたそれらの誘導体を含む

10

20

30

40

50

芳香族ジカルボン酸である。好ましい芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。

【0065】

ジカルボン酸であって、それから少なくとも1本の延長している側鎖を有するものも使用されてよい。この側鎖は脂肪族もしくは脂環式であってよく、そして更なる元素として1個以上の酸素原子を有することができるが、酸素の間に少なくとも2個の炭素原子が存在しなければならない。側鎖は、また、1個以上の二重結合を含んでよく、そして、直鎖もしくは分枝鎖であってよい。上記に記載の側鎖により置換されるときに、あらゆる一般的な脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸は使用されてよい。ジカルボン酸の分子量は側鎖への寄与を除外して約500を上回るべきでない。

【0066】

適切な長鎖の酸の特定の例は、 α -位において8~22個の炭素原子アルキルもしくはアルケニル基を有する置換琥珀酸、2-(1-ドデシルオキシ)テレフタル酸、2-デシル-3-トリデシル琥珀酸、3-デシルフタル酸及び1-ドデシル1,2-シクロヘキサンジカルボン酸を含む。

【0067】

「ジカルボン酸」という用語は明細書中で使用されるときに、コポリエステルポリマーを形成する反応において、実質的にジカルボン酸のようにふるまう二官能性カルボキシル基を有するジカルボン酸の等価物を含む。これらの等価物はエステル及びエステルを形成する誘導体、例えば、ハロゲン化酸及び酸無水物を含む。ここでの使用に適切な二酸の分子量は、通常、500未満の分子量を有するが、等価物のエステル及びエステルを形成する誘導体は500以上を越える分子量を有してよい。

【0068】

本発明のコポリエステルは従来のエステル交換及び縮合反応により製造されることができ、それはEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第12巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1990 及び米国特許第4,223,126号及び米国特許第3,890,279号に示され、それら全てを引用によりここに完全に取り入れる。

【0069】

コポリマー中に含まれるエチレングリコール以外のグリコール、及び/又はテレフタル酸以外のジカルボン酸の量は未変性ポリエチレンテレフタレート融点を低下させるために十分な量であり、それはグリコール及び/又はジカルボン酸により変化する。しかし、一般に、コポリエステル総重量基準で約1~約20%のグリコール及び/又はジカルボン酸の量は適切である。好ましくは、約1~約10%、そして望ましくは約2~6%のグリコール及び/又はジカルボン酸が存在する。

【0070】

好ましい態様において、テレフタル酸以外のジカルボン酸はコポリエステル中に存在する酸の総重量基準で約1~約10%、最も好ましくは約2~約5%の量で存在し、そして、エチレングリコール以外のグリコールはコポリエステル中の総グリコール基準で約1~約8%、最も好ましくは約1~約4%の量で存在する。

【0071】

好ましいコポリエステルは、テレフタル酸、エチレングリコール及び存在する酸の総重量基準で約2~5%のイソフタル酸を含むものである。ジエチレングリコールはコポリエステル中のグリコールの総重量の約1~4%の量で、更に存在してよい。このような好ましいコポリエステルは約0.62の極限粘度数を有するであろう。そしてそれはThe Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio, U.S.AからTRAYTUF (商標) PET 樹脂として市販である。特に適切なのはTRAYTUF (商標) 6254C PET 樹脂である。

【0072】

上記に記載したポリマー、特にポリウレタン及びポリエステルエーテルポリマーに加えて、M-PETとの組み合わせに適切な他の熱可塑性エラストマーはブロックスチレン系コポリマー、ポリエーテルブロックアミド(PEB A)及びエチレンプロピレンジエン(E

10

20

30

40

50

P D M) ターポリマーである。

【 0 0 7 3 】

適切なブロックスチレン系コポリマーは線状の A - B - A 型のものである。基本的に、これらは軟質ゴムもしくはエラストマーのミッドブロック及び各末端に結合した硬質熱可塑性ポリスチレンブロックからなるトリブロックポリマーである。これらのポリマーは 3 つの基本的なカテゴリーに分類され、そして主としてミッドブロックに使用されるゴムのタイプが異なる：スチレン - ブタジエン - スチレン (S - B - S) ; スチレン - イソブレン - スチレン (S - I - S) ; スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン (S - E B - S) 。このようなトリブロックスチレン系コポリマーは Shell Chemical Company (Texas, U.S.A.) から Kraton (商標) 熱可塑性ゴム D シリーズ (S - B - S 及び S - I - S) 及び G シリーズ (S - E B - S) として市販である。スチレン系コポリマーのこれらの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 5 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1990 p-416 ~ 430 に示され、それを引用によりここに完全に取り入れる。

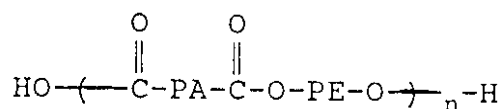
10

【 0 0 7 4 】

ポリエーテルブロックアミド (P E B A) は、一般に、規則的で直鎖状の硬質ポリアミド (ナイロン) ブロック及び、一般式

【 0 0 7 5 】

【化 5】



20

【 0 0 7 6 】

(式中、 P A はポリアミドブロックを表し、 P E はポリエーテルブロックを表し、そして、 n はポリマーの分子量が約 2 0 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であるような整数である。) を有する軟質ポリエーテルブロックからなる構造を有する。このようなポリエーテルブロックアミドコポリマーは市販されており、例えば、Atochem Inc. (New Jersey, U.S.A.) により製造される Pebax (商標) ポリエーテルブロックアミドである。

30

【 0 0 7 7 】

エチレンプロピレンジエン (E P D M) ターポリマーを製造するために、最も一般的なジエンである 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (E B N) ; 1 , 4 - ヘキサジエン (H D) ; 及びジシクロペンタジエン (D C P D) は使用される。モノマーの比は広く変化するが、殆どのポリマーは 4 0 ~ 9 0 モル % のエチレン及び 0 ~ 4 モル % のジエンを含む。このような E P D M ターポリマーは DuPont の Nordel (商標) 熱可塑性ゴム及び EXXON の Vistalon (商標) のように市販である。これら及び他の E P D M ポリマーの例は Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 6 巻、John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, 1990 p-522 ~ 563 に示され、それを引用によりここに完全に取り入れる。

【 0 0 7 8 】

本発明により、望ましくは 2 種以上の上記のタイプの熱可塑性ポリマー成分は選択され、それらは上記に記載のように、一般に互いに不混和性であり、特定の加工温度において比較的異なる粘度を有し、そして、一般に加工温度で劣化せず、高剪断下で混合されて 2 相又は多相の繊維を含む組成物を生じ、そして、ここで、2 種以上の異なる熱可塑性ポリマーは全ての成分に良好な機械的適合性、即ち、各成分間で相互に良好な付着性を有する。意外にも、極端に滑らかな表面層が生じ、そしてそれは実質的に、通常、繊維を有しない。種々の特定の熱可塑性ポリマーの多数の組み合わせが存在するが、上記のガイドラインにより望ましい組み合わせは当業者により容易に決定されうる。このように、ポリビニルクロリド (塩素化ポリビニルクロリドを含む) 及びポリカーボネートの繊維強化ブレンドを使用してよく、ポリビニルクロリド (塩素化ポリビニルクロリドを含む) 及び A B

40

50

S型コポリマーの繊維強化ブレンドを使用しよく、そして上記に記載のような繊維強化ブレンドであって、第一成分がポリウレタン、そして第二成分がPET、PETG、ポリカーボネート、ポリアセタール又はABSコポリマーである繊維強化ブレンドを使用しよい。PETより低い融点を有するポリマーとM-PETを組み合わせることが有利であることを当業者は評価するであろう。別の言い方をすれば、もしPETを使用していたならば加工温度が高粘度ポリマーの劣化温度よりも実際に高い温度であるような系において、PETの代わりにM-PETを使用することは有利である。より低い融点のM-PETにより、射出成形機はPETよりも低い融点を有する高粘度の熱可塑性ポリマーとM-PETを組み合わせたときに、より広い加工幅（プロセスウィンドー）で運転されうる。このように、加工温度が低いほどポリマーの劣化は低いために熱可塑性ポリマーの物理的性質の向上にもなる。ポリマーのこのような適切な組み合わせは、M-PETと、ブロックスチレン系コポリマー、ポリエーテルブロックアミン、エチレンプロピレンジエン（EPDM）ターポリマー及び熱可塑性ポリウレタンとの組み合わせを含む。変性PETと変性TPUを混合したときに、この2つの不混和性成分の相溶性が増加し、より良好な加工温度になることが意外にも発見された。

10

【0079】

2成分系は一般に好ましいが、本発明は繊維の存在下で高剪断下でブレンドされた3成分以上の上記の熱可塑性ポリマーを有する多成分組成物をも包含する。本発明の好ましい態様による2成分の熱可塑性樹脂ブレンドにおける不混和性の熱可塑性ポリマー成分に関して、いずれの熱可塑性ポリマー成分も約15～約85重量%、望ましくは約25～約75重量%、そして好ましくは約40～約60重量%であり、残りの成分が残部を構成する。M-PET（熱可塑性コポリマー）を使用する系に関して、不混和性の熱可塑性ポリマーについてM-PET成分の量は約10～約90重量%であり、望ましくは約20～約80重量%であり、そして好ましくは約30～約70重量%であり、残りの成分は残部を構成する。m-TPUとともにm-PETを使用する系に関して、約10～約90重量%の範囲のm-TPU成分が好ましい。最も好ましくは30重量%のmTPUが70重量%のmPETとともに使用される。

20

【0080】

3種以上の熱可塑性ポリマー成分が使用されるときに、熱可塑性ポリマー成分のうちの1成分の量は上記の範囲内であり、残りの2種以上の熱可塑性樹脂成分は残部を構成し、即ち、全ての成分が加算されて100重量%になる。望ましくは残りの2種以上の成分は各々少なくとも15重量%、望ましくは少なくとも20重量%又は25重量%の量で存在する。

30

【0081】

本発明により、短繊維は、繊維強化成形組成物を提供するように熱可塑性の不混和性ポリマー成分に加えられる。使用されうる有機繊維のタイプは本発明の熱可塑性ポリマー成分のブレンドの間に一般に溶融しないものに限定される。このような有機繊維の例は、芳香族ポリアラミド繊維であるアラミド及び種々のアラミド複合材、例えば、アラミド/カーボン、アラミド/カーボン/ガラス及びアラミド/ガラス複合材を含む。一般に、あらゆるタイプの無機繊維を使用することができ、ガラス繊維のような当業界及び文献中によく知られているものを含む。サイジングされていない、又はサイジングされている、そして特に細断されたガラス繊維、即ち、1/8インチ～2インチ（約0.032～約0.51cm）の長さの短ガラス繊維は好ましく、ここで、1/8インチ～0.5インチ（約0.032～約0.127cm）の繊維の平均の長さは最も好ましい。マトリックスポリマー、特に粘性の不混和性のポリマーとの剪断混合のために、大半の短繊維はより短い繊維に破壊され、又は剪断され、それにより、前記の剪断された繊維は通常の約0.2～約3mmの長さのサイズに減少する。使用されうる一般的なガラス繊維は、実質的にアルカリ金属塩を含まず、約500,000psiの引張強度、約 10.5×10^6 psiの弾性率及び約0.0001～0.001インチ（約0.000254～約0.00254mm）の繊維直径を有する「E」型ガラス繊維である。連続のガラスロービングも使用され、

40

50

続いて所望の長さに切断されてもよい。サイズ範囲はより小さく、そしてより狭く、通常 $1/32$ インチ $\sim 1/8$ インチ ($\text{約 } 0.079 \sim \text{約 } 0.32 \text{ mm}$) の長さであるが、「S」ミルされた繊維として知られている、より小さいガラス繊維も市販により入手可能である。他の適切な無機繊維は、炭素繊維、炭素/ガラス複合繊維、ポロン繊維、グラファイト繊維等を含む。種々のセラミック繊維、例えば、アルミナ-シリカ繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維等、及び、種々の金属繊維、例えば、アルミニウム繊維、ニッケル繊維、スチール、例えば、ステンレススチール繊維等も使用されることができる。非ガラス繊維の長さは一般にガラス繊維と同一であり、それ故、種々の熱可塑性ポリマー成分との剪断混合の前に、最初に約 $1/8$ インチ ~ 2 インチ ($\text{約 } 0.32 \sim \text{約 } 5.1 \text{ mm}$) の長さを有してよく、より望ましくは約 $1/8$ インチ $\sim 1/2$ インチ ($\text{約 } 0.32 \sim 1.27 \text{ mm}$) の平均の繊維の長さを有する。繊維は2種以上の熱可塑性ポリマー成分と混合され、不混和性の熱可塑性ポリマー成分及び繊維の総重量基準で約5% $\sim$ 約60%、望ましくは約15% $\sim$ 約60%、そして好ましくは約25% $\sim$ 約45%で混合される。M - P E Tを使用した系において、繊維は2種以上の熱可塑性ポリマー成分と混合され、不混和性の熱可塑性ポリマー成分及び繊維の総重量基準で約5% $\sim$ 約60%、望ましくは約10% $\sim$ 約50%、そして好ましくは約20% $\sim$ 約40%で混合される。

【0082】

繊維強化熱可塑性成形組成物のブレンド等は最初に種々の成分が配合され、貯蔵及び続く使用に適切な形又は形状に作られ、そして、その後それを適切な温度で加工することにより製造されて、それにより成形品又は最終製品を形成する。配合段階は一般に繊維とともに使用される2種以上の不混和性の熱可塑性成分を、バンバリー、二軸押出機、バスニーダー (Buss Kneader) 等のような少なくとも中剪断の混合又はブレンド装置に加えること、そして、それを繊維を含む2相又は多相のブレンドが得られるまで混合することを含む。混合温度は成形操作の加工温度より 10°F (6) 又は更には 20°F (11) 高く、又は低くなってもよいが、おおよそ同一である。最終成形品又は組成物の物理的性質を減じるような、種々の繊維の過度の破壊を抑制するために、繊維は一般に、混合装置中でメルトが展開された後、配合工程の終了間近に加えられる。剪断混合は、種々の成分が一般に分散されるまで続けられ、そして、過度の混合は所望でない短い長さにまで繊維を減じるので避けられる。得られた熱可塑性ポリマー成分と繊維の混合物又はブレンドは、一般に、冷却されて固体の塊を生じ、その後、最終製品又は組成物、即ち、製品を形成するために使用される成形装置における使用に適切なサイズの粒子にペレット化され、又はさもなければ切断される。

【0083】

更に、変性 P E T とのブレンド中で変性 T P U を使用して、ガラス繊維が必要ないことが意外にも発見された。ガラス繊維がなくても層分離は起こらない。

【0084】

任意に、微量の他の成形添加剤は不混和性の熱可塑性配合ポリマー中に混合されうる。例えば、離型剤は金型プレートからの清浄な剥離を得るために加えてもよい。不透明顔料、例えば、二酸化チタン、充填剤顔料、例えば、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、シリカ、クレー等を加えてもよい。色味顔料又は有機染料のような着色剤は、成形品に色を付与するために加えてもよい。通常、このような添加剤は、もし使用されるならば、マトリックスポリマー + 強化繊維の重量基準で、成形組成物の約25重量%未満、望ましくは15重量%未満、そして好ましくは10又は5重量%未満を含む。他の添加剤、例えば、約15重量%までのテフロン (商標) 粉末、又は約2重量%のシリコンオイルはベアリング用組成物に使用されてもよく、又は、約12重量%までのステンレススチール繊維は導電性の目的に、又は E M R 波の遮断用に使用されてもよい。

【0085】

繊維を含む、配合された不混和性の熱可塑性成形組成物、及び、上記に記載のような種々の任意の成形添加剤は、一般に、高剪断条件下で成形される。即ち、配合成形工程は、少なくとも約10、望ましくは少なくとも100、より望ましくは少なくとも500 s

10

20

30

40

50

¹ 等のような中から高剪断の範囲を使用するが、実際の最終製品の配合工程、例えば、射出成形は少なくとも100又は200、望ましくは少なくとも500、より望ましくは少なくとも800 s⁻¹ 等の高剪断を要求する。高剪断条件、即ち、少なくとも100 s⁻¹ の剪断速度は、本発明の極端に滑らかな表面特性を得るために実際問題として必要である。必要な高剪断加工速度を通常に発生するあらゆる従来の加工装置は使用されうる。例としてはプランジャー又はより好ましくは往復スクリーを使用するものを含む種々の射出成形機が含まれる。適切な高剪断条件を発生して本発明の滑らかな表面の製品を製造するかぎり、種々の射出吹込成形機及び、ある程度、種々の圧縮成形機を使用してもよい。

【0086】

加工温度は使用された異なった熱可塑性樹脂成分のタイプにより当然変化するであろう。それは通常、約200 ~ 約300 であるが、それより高い又は低い温度を使用してもよい。例えば、熱可塑性ポリウレタンがガラス繊維の存在下でポリカーボネートと混合されるときに、加工温度は一般に約240 ~ 約260 の範囲であることができる。PVCとポリカーボネート及びガラス繊維とのブレンドは約225 ~ 約240 の温度で成形されうる。更に、別の例は熱可塑性ポリウレタン、ポリアセタール及びガラス繊維のブレンドであり、通常、約240 ~ 約255 の温度でブレンドされうる。熱可塑性ウレタン、PET及びガラス繊維のブレンドは約245 ~ 約265 の温度でブレンドされうる。

【0087】

PETを使用するブレンドでは、射出成形の加工温度幅（プロセスウインドー）は未変性PETの代わりに変性PETを使用することにより広げられる。加工温度幅を広げる量はM-PETとともに使用される熱可塑性ポリマーにより変化するであろう。しかし、一般的に幅（ウインドー）は20 ~ 40 °F（11 ~ 22 ）だけ広がる。例えば、PETとブレンドするとき、幅は未変性PETを使用した490 °F ~ 505 °F（254 ~ 263 ）からM-PETを使用した465 °F ~ 505 °F（241 ~ 263 ）に広がる。このように、M-PETにより、約15 ~ 約20 、又は25 だけ加工温度を下げるができる。

【0088】

本発明の種々の態様により熱可塑性組成物が成形されると、例えば、熱可塑性樹脂成分の劣化温度よりも低い加工温度において一般に比較的異なった粘度を有する不混和性の熱可塑性樹脂成分を繊維とともに高剪断ブレンドすることは、本質的に1種の熱可塑性樹脂成分を含む、予期せぬほど滑らかな表面層と、2相であってその中に繊維を含む内部部分を有する機械的に適合性の最終製品をもたらす、それは非常に高い物理的性質、例えば、耐衝撃性、高い加熱撓み温度、高い引張弾性率、高い曲げ弾性率等を有する。例えば、熱可塑性ポリウレタンが約50 / 50重量%でPETと配合されるときに、この2種の成分は約25重量%のガラス繊維をその中に含み、次の物理的性質が典型的である；

ノッチ付きアイゾッド耐衝撃強度、1.0 ft. lbs. / inch以上、そして一般には室温で少なくとも2.0 ft. lbs. / inch；加熱撓み温度、264 psiにおいて少なくとも200 °F、そして一般には少なくとも250 °F；引張弾性率、少なくとも700,000 psi、一般に1,000,000 psi、そして更には少なくとも1,500,000 psi；そして、曲げ弾性率、少なくとも700,000 psi、一般に少なくとも1,000,000 psi、そして更には少なくとも1,200,000 psiである。意外にも、M-PETをポリウレタンとともに使用することにより、このような組成物の衝撃強度の優れた向上が得られ、ノッチ付き及びノッチなしアイゾッド衝撃値は未変性PETを含む配合物よりも2倍以上になる（下記の例9の表VIを参照）。

【0089】

高い剛性（例えば、高い引張弾性率及び高い曲げ弾性率）、高い加熱撓み温度及び優れた熔融流動性のような例外的に良好な物理的性質を見ると、種々の最終用途が存在する。更に、達成される例外的に滑らかな表面に関して、それは維持されることができ、又は、低い光沢を提供するために艶消しされ、又はじゃり肌粒もしくは他の装飾表面を提供するた

10

20

30

40

50

めに金型表面に表面模様を付けることにより変えられる。本発明の成形された組成物の特に望ましい最終用途は、車両のハウジング、フェンダー等並びに垂直表面である。このように、成形品は自動車のボンネット、フェンダー、トラック、屋根等であることができる。本発明の成形された組成物は、それらがポリウレタンを表面に多量に含むかぎり、プライマーの必要性のないポリウレタンベースの塗料のような種々の産業上の塗料被膜に関して優れた塗膜の付着性を提供する。

【0090】

【実施例】

以下の実施例中、実施例 1 ~ 13 および 21 ~ 28 は参考例である。

実施例 1

熱可塑性ウレタン / ポリカーボネート / ガラス繊維

M D I 及び 1,4-ブタンジオールを使用したポリエステル中間体から製造された、BF Goodrich Companyにより製造された熱可塑性ウレタン (TPU)、即ち、Estane 58137、35% ; ポリカーボネート、即ち、Dow Calibre 300-22、35% ; 及びガラス繊維、30%の複合材はWerner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で製造された。TPUは20 / 1のL / Dのキャピラリーレオメーターで 100^{-1} sec の剪断速度及び260 において $7 \sim 8 \times 10^2$ ポアズという低粘度を特徴とした。ポリカーボネートは260 において $7 \sim 9 \times 10^3$ ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは1 / 4インチの「E」ガラスであった。

【0091】

TPUとポリカーボネートを100 で2時間乾燥した。その後、TPU及びポリカーボネートをWerner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で、押出機のリアーポートでこれらの材料の粒状物を加えて混合した。これらの材料が混合され、約240 に加熱された後に下流でガラスを加えた。配合押出機で加工及び混合を続けた。この複合材ブレンドは260 においてスパゲッティダイを通して押出しされ、空气中で乾燥され、そしてペレットに切断された。

【0092】

このペレットを105 で2時間乾燥した。射出成形を物理性質用の金型において行った。金型の温度を50 に設定した。メルトの温度は252 に達した。ガラス充填したTPU及びガラス充填したポリカーボネートを同一条件で製造した。物理的データを表 I に示す。

【0093】

10

20

30

表 I

TPU/ポリカーボネート/ ガラスの性質

	70% TPU 30% ガラス	35% TPU 35% ポリカー ボネート 30% ガラス	70% ポリカー ボネート 30% ガラス	
				252 °Cで 成形されず
表面滑らかさ	0.3 ミクロン	0.4 ミクロン	4.5ミクロン*	10
Taylor-Hobson Surtronic 10 Gauge				
引張強度、ASTM D638	11,700psi	15,000psi	14,600psi	
伸び率	12.6%	4.3%	2.3%	
引張弾性率	520,000psi	970,000psi	1,080,000psi	20
加熱撓み温度				
264psi, ASTM D698				
120 °Cで熱処理	116°C	141°C	145°C	

* ポリカーボネートは252 °Cで成形されず、射出スブルーをブラギングした。ポリカーボネートのデータは271 °Cにおけるものである。

【 0 0 9 4 】

この例はポリカーボネート/ ガラスが成形されなかった条件でTPU/ポリカーボネート/ ガラスのブレンドの優れた滑らかさを示す。このブレンドは、より高温で成形されたポリカーボネート/ ガラスよりもかなり優れた滑らかな表面仕上げを有する。35%TPU/35%PC/30%ガラスのブレンドの物理的性質は、また、70%TPU/30%ガラスのブレンドと同様である。引張強度は優れており、引張弾性率及び加熱撓み温度はPC/ ガラスのブレンドの性質と近い。

【 0 0 9 5 】

性質の組み合わせがユニークであり、予期されないものであり、より低い粘度のTPU/ガラス複合材と同様の表面及び熔融流動性及び、より高い粘度のPC/ ガラス複合材に近い物理的性質を有する。

【 0 0 9 6 】

実施例 2

ビニル / ポリカーボネート / ガラス繊維

BFGoodrich Companyにより製造されたポリビニルクロリドであるビニル化合物、即ち、Geon 87241、35% ; ポリカーボネート、即ち、Dow Calibre 300-22、35% ; 及びガラス繊維、30%の複合材はWerner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で製造された。ビニル化合物は20 / 1のL / Dのキャピラリーレオメーターで100⁻¹ secの剪断速度及び230 °Cにおいて2 ~ 4 x 10² ポアズという低粘度を特徴とした。ポリカーボネートは230 °Cにおいて3 ~ 5 x 10⁴ ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは1 / 4インチの「E」ガラスであった。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

ポリカーボネートを 100 で 2 時間乾燥し、ビニル化合物を更には乾燥しなかった。その後、ビニル化合物及びポリカーボネートを Werner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で、押出機のリアポートでこれらの材料の粒状物を加えて混合した。これらの材料が混合された。下流でガラス繊維を加えた。配合押出機で加工及び混合を続けた。この複合材ブレンドは 237 においてスパゲッティダイを通して押出しされ、空气中で乾燥され、そしてペレットに切断された。

【0098】

70 : 30 の重量比でビニル / ガラス繊維を同様の条件下で製造した。70 : 30 の重量比のポリカーボネート / ガラス繊維の対照物は同様の条件下で製造したが、メルトの温度は 277 であった。

【0099】

このペレットを 105 で 2 時間乾燥した。射出成形を物理性質用の金型において行った。メルトの温度は 229 であった。

【0100】

70 : 30 重量比のビニル / ガラスの対照配合物は同一条件下で製造された。70 : 30 重量比のポリカーボネート / ガラスの対照配合物は 271 において配合押出機で製造された。

【0101】

物理的データを表 I I に示す。

表 I I

ビニル/ ポリカーボネート/ ガラスの性質

	70% ビニル 30% ガラス	35% ビニル 35% ポリカー ボネート 30% ガラス	70% ポリカー ボネート 30% ガラス
			229 °C で 成形されず
表面滑らかさ	0.6 ミクロン	0.7 ミクロン	4.5 ミクロン*
Taylor-Hobson Surtronic 10 Gauge			
引張強度、ASTM D638	12,800psi	13,300psi	14,600psi
伸び率	1.6%	1.3%	2.6%
引張弾性率	1,760,000psi	2,000,000psi	1,080,000psi
加熱撓み温度			
264psi, ASTM D698			
93 °C で熱処理	82°C	117°C	145°C

* ポリカーボネート(PC)は229 °Cで成形されず、射出スプルーをブラギングした。ポリカーボネートのこれらのデータは271 °Cにおけるものである。

【0102】

この例はポリカーボネート / ガラスが成形されなかった条件でガラス / ポリカーボネート / ガラスのブレンドが優れた表面を提供することを示す。このブレンドは、より高温で成

10

20

30

40

50

形されたポリカーボネート / ガラスよりもかなり優れた滑らかな表面仕上げを有する。

【 0 1 0 3 】

ビニル / PC / ガラスのブレンドの物理的性質は、ビニル / ガラスのブレンド又は PC / ガラスのブレンドのいずれよりも予期しないほど高い弾性率を示し、そして、加熱撓み温度はビニル / ガラス及び PC / ガラスの平均の加熱撓み温度よりも高い。

【 0 1 0 4 】

性質の組み合わせがユニークであり、より低い粘度のビニル / ガラス複合材と同様の表面及び溶融流動性、及び、より高い粘粘度の PC / ガラス複合材に近い物理的性質を有する。

【 0 1 0 5 】

実施例 3

10

ビニル / ポリカーボネート

BFGoodrich Companyにより製造されたポリビニルクロリドであるビニル化合物、即ち、Geon 87241、35 % ; ポリカーボネート、即ち、Dow Calibre 300-22、35 % ; 及びガラス繊維、30 % の複合材はBuss Kneader回転式往復配合機で製造された。ビニル化合物は20 / 1のL / Dのキャピラリーレオメーターで $100 \cdot^{-1} \text{ sec}$ の剪断速度及び210において $0.1 \sim 1.5 \times 10^4$ ポアズという低粘度を特徴とした。ポリカーボネートは210において $3 \sim 5 \times 10^5$ ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは1 / 4インチの「E」ガラスであった。

【 0 1 0 6 】

ビニル化合物及びポリカーボネートをBuss Kneaderで混合した。ブレンドが溶融した後、ポートを通してBuss Kneaderにガラスを加え、そしてブレンド中に混合し、210の配合物の温度を達成した。この配合物を210で冷たい金型(50)中に射出成形し、滑らかな製品を形成した。表面の粗さはTaylor-Habson Surtronic 10 roughness gaugeで測定して0.6ミクロンであった。異なるタイプの配合機で配合されたときに、これらのデータはビニル / ポリカーボネート / ガラスにとって良好な表面外観であることを示す。

20

【 0 1 0 7 】

実施例 4

ビニル / A B S / ガラス

BFGoodrich Companyにより製造されたポリビニルクロリドであるビニル化合物、即ち、Geon 87241、35 % ; Bolcofにより製造されたABS即ち、Taitalac 6000、35 % ; 及びガラス繊維、30 % の複合材はBuss Kneader回転式配合機で製造された。ビニル化合物は20 / 1のL / Dのキャピラリーレオメーターで $100 \cdot^{-1} \text{ sec}$ の剪断速度及び210において $0.5 \sim 1.5 \times 10^4$ ポアズという低粘度を特徴とした。ABSは 1.8×10^4 ポアズというほんの少しだけ高い粘度を特徴とした。ガラスは1 / 4インチの「E」ガラスであった。

30

【 0 1 0 8 】

ビニル化合物及びABSをBuss Kneader配合機で混合した。ブレンドが溶融した後、ポートを通してBuss Kneaderのパレルにガラスを加え、そしてメルトを混合し、207とした。

【 0 1 0 9 】

この配合物を210で冷たい金型(50)中に射出成形し、Taylor-Habson Surtronic 10 roughness gaugeで測定して0.7ミクロンの表面粗さを有するブラックを形成した。異なるタイプの配合機で配合されたときに、これらのデータはビニル / ABS / ガラスにとって良好な表面外観であることを示す。

40

【 0 1 1 0 】

実施例 5

熱可塑性ウレタン / ポリアセタール / ガラス

ポリウレタン(Estane 58137)53 % ; ポリアセタール(Delrin 900)17 % ; 及びガラス繊維30 % の複合材をWarner-Pflieder 配合用二軸押出機で製造した。ガラスは1 / 4インチのチョップド「E」ガラスであった。

50

【 0 1 1 1 】

T P U 及びポリアセタールを 1 0 0 で 2 時間乾燥した。その後、T P U 及びポリアセタールを Warner-Pflieder 配合用二軸押出機で混合し、これらの材料の粒状物を押出機のリアポートで加えた。これらの材料が混合され、約 2 4 0 に加熱された後、下流でガラスを加えた。配合押出機で加工及び混合を続けた。この複合材ブレンドを 2 6 0 でスパゲッティダイを通して押出しし、冷却し、そしてペレットに切断した。

【 0 1 1 2 】

ペレットを 1 0 5 で 4 時間乾燥した。物理性質用の金型中で射出成形を行った。金型の温度を 4 5 に設定した。メルトの温度は 2 5 0 に達した。

【 0 1 1 3 】

物理的データを表 I I I に示す。

【 0 1 1 4 】

表 I I I

T P U / ポリアセタール / ガラスの物理的性質

表面滑らかさ Taylor-Hobson

Surtronic 10 Gauge 0 . 2 ミクロン

引張強度、ASTM D638 7 8 0 0 p s i

伸び率 8 . 5 %

引張弾性率 5 6 0 , 0 0 0 p s i

曲げ強度 ASTM D790 1 4 , 7 0 0 p s i

曲げ弾性率 5 8 0 , 0 0 0 p s i

ビッカーク化点 ASTM D1525B 1 5 9

加熱撓み温度

264psi, ASTM D698

120 で熱処理 1 3 5

アイゾッド衝撃強度、ASTM D638

ノッチ付き 1 7 . 7 f t . l b s / i n

ノッチなし 2 . 1 f t . l b s / i n

【 0 1 1 5 】

実施例 6

熱可塑性ウレタン / ポリエチレンテレフタレート / ガラス

ポリウレタン (Estane 58137) 3 5 % ; ポリエチレンテレフタレート (再生ボトル樹脂) 3 5 % ; 及びガラス繊維 3 0 % の複合材を実験室サイズ Warner-Pflieder 配合用二軸押出機で製造した。T P U は 2 0 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで $1 0 0 \text{ sec}^{-1}$ の剪断速度及び 2 6 0 で測定して $7 \sim 8 \times 1 0^2$ ポアズという低粘度を特徴とした。P E T は 2 0 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで $1 0 0 \text{ sec}^{-1}$ の剪断速度及び 2 6 0 で測定して $6 \sim 1 5 \times 1 0^3$ ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは 1 / 4 インチのチョップド「E」ガラスであった。

【 0 1 1 6 】

T P U 及び P E T を 1 0 0 で 2 時間乾燥した。その後、T P U 及び P E T を Warner-Pflieder 配合用二軸押出機で混合し、これらの材料の粒状物を押出機のリアポートで加えた。これらの材料が混合され、約 2 4 0 に加熱された後、下流でガラスを加えた。配合押出機で加工及び混合を続けた。この複合材ブレンドを 2 6 0 でスパゲッティダイを通して押出しし、冷却し、そしてペレットに切断した。

【 0 1 1 7 】

ペレットを 1 0 5 で 2 時間乾燥した。物理性質用の金型中で射出成形を行った。金型の温度を 4 5 に設定した。メルトの温度は 2 5 0 に達した。ガラスを充填した熱可塑性ポリウレタン及びガラスを充填した P E T をこれらの同一の条件で製造された。

【 0 1 1 8 】

物理的データを表 I V に示す。

【 0 1 1 9 】

表 I V

熱可塑性ウレタン/ ポリエチレンテレフタレート/ ガラスの性質

	70% TPU 30% ガラス	35% TPU 35% PET 30% ガラス	70% PET 30% ガラス
表面滑らかさ Taylor-Hobson Surtronic 10 Gauge	0.3 ミクロン	0.3 ミクロン	* 250 °C で 成形されず
引張強度、ASTM D638	11,700psi	9,400psi	14,700psi
伸び率	12.6%	5.8%	4.0%
引張弾性率	520,000psi	815,000psi	1,160,000psi
加熱撓み温度 264psi, ASTM D698			
120 °C で熱処理	116°C	136°C	150+ °C

10

20

* PET は260 °C で成形されず、射出スプルーをブラギングした。PET のこれらのデータは274 °C におけるものである。

【 0 1 2 0 】

この例はPET が成形されなかった条件でTPU /PET/ ガラスのブレンドが優れた表面の滑らかさを提供することを示す。TPU/PET/ガラスのブレンドは、PET/ガラスよりもかなり優れた熔融流動性を有し、TPU/ガラスよりも実質的に良好な弾性率及び加熱撓み温度を有する。これはユニークであり、有用な組み合わせであり、従来の技術である 1 1 0 よりかなり低い温度である 4 5 の成形温度を使用して達成される。

30

【 0 1 2 1 】

実施例 7 及び 8

熱可塑性ポリウレタン / ポリエチレンテレフタレート / ガラス

ポリウレタン (Estane 58137) 3 5 % ; ポリエチレンテレフタレート (再生ボトル樹脂) 3 5 % ; 及びガラス繊維 3 0 % の複合材を Warner-Pflieder 配合用二軸押出機で製造した。TPU は 2 0 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで 100 sec^{-1} の剪断速度及び 2 6 0 °C で測定して $7 \sim 8 \times 10^2$ ポアズという低粘度を特徴とした。PET は 2 0 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで 100 sec^{-1} の剪断速度及び 2 6 0 °C で測定して $6 \sim 15 \times 10^3$ ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは 1 / 4 インチのチョップド「E」ガラスであった。

40

【 0 1 2 2 】

TPU 及び PET を 1 0 0 °C で 2 時間乾燥した。その後、TPU 及び PET を Warner-Pflieder 配合用二軸押出機で混合し、これらの材料の粒状物を押出機のリアポートで加えた。これらの材料が混合され、約 2 4 0 °C に加熱された後、下流でガラスを加えた。配合押出機で加工及び混合を続けた。この複合材ブレンドを、押出機の末端で約 2 6 0 °C に設定された水中ペレット化ダイを通して押出しした。ダイフェースにおいてナイフでストランドをペレットに切断した。

【 0 1 2 3 】

ペレットを 1 0 5 °C で 4 時間乾燥した。物理性質用の金型中で射出成形を行った。金型の

50

温度を 45 に設定した。メルトの温度は 250 に達した。第二の同様の実施例を、TPU 30 重量% ; PET 30 重量% ; 及びガラス 40 重量%で行った。成形品の性質を下記に示す。

【0124】

物理的データを表 V に示す。

【0125】

表 V

	実施例7	実施例8	
	30% ガラス	40% ガラス	
表面滑らかさ	0.2 ミクロン	0.2 ミクロン	10
Taylor-Hobson			
Surtronic 10 Gauge			
引張強度、ASTM D638	13,000psi	17,000psi	
伸び率	5.8%	2.6%	
引張弾性率	100,000,000psi	1,700,000psi	
曲げ強度 ASTM D 790	22,000psi	32,000psi	20
曲げ弾性率	850,000psi	1,500,000psi	
ビッカーク化点 ASTM D1525B	173 °C	196°C	
加熱撓み温度			
264psi, ASTM D698			
120 °Cで熱処理	135°C	----	
アイゾット衝撃、ASTM D 638			
ノッチ付き	20ft.lbs./in.	15ft.lbs/in.	30
ノッチなし	3ft.lbs./in.	3.7ft.lbs./in.	
線熱膨張率			
-30 °C~+30 °C、ASTM D696	1.7×10^{-5} in/in°C	----	

【0126】

表 V から明らかなように、極端に高い引張弾性率、曲げ弾性率、加熱撓み温度、耐衝撃性等を有する繊維強化熱可塑性樹脂成形組成物が得られ、そして、それでも尚、表面は極端に滑らかであった。表面が本質的にウレタンリッチであるかぎり、上塗りなしに容易に塗装可能である。

【0127】

実施例 9、10、11 及び 12

TPU / 未変性 PET / ガラス 対 TPU / 変性 PET / ガラス 対 変性 TPU / PET / ガラス

表 VI に示すパーセントでの熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート及びガラス繊維の複合材をパイロット規模の Werner-Pfleider 配合用二軸押出機で製造した。ポリウレタンは MDI 及び 1,4-ブタンジオールを使用したポリエステル中間体から製造され、BFGoodrich Companyにより Estane (商標) 58142 ポリウレタンとして販売されている。TPU は 20 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで 400 ~ 500 sec⁻¹ の剪断速度及び 250 で測定して 38 ポアズという低粘度を特徴とした。比較例 10 (

a) 及び 12 (a) で使用した mTPU では、ポリウレタンは、Shell Oil により製造された分子量 (Mn) 9200 及び内部粘度 0.37 を有する Traytuf 85/200/28 ポリエチレンテレフタレートで変性された。実施例 9 及び 11 において、ポリエチレンテレフタレートは The Goodyear Tire and Rubber Company により TRAYTUF (商標) 5900C 樹脂として販売される未変性 PET であった。未変性 PET は 20 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで 100 sec^{-1} の剪断速度及び 260 で測定して 2000 ポアズという高粘度を特徴とした。実施例 10 及び 12 の PET は変性 PET であり、即ち、エチレングリコール、テレフタル酸、205% の (トータルの酸を基準として) イソフタル酸及び 1 ~ 4% の (トータルのグリコールを基準として) ジエチレングリコールの反応により形成されるランダム混合された線状コポリエステルであり、The Goodyear Tire and Rubber Company により TRAYTUF (商標) 6254C 樹脂として販売される。変性 PET は 20 / 1 の L / D のキャピラリーレオメーターで $400 \sim 500 \text{ sec}^{-1}$ の剪断速度及び 270 で測定して 2,200 ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは 1 / 8 インチのチョップド「E」ガラスであった。着色剤として 0.1 ~ 0.3% のカーボンブラックを使用した。

【0128】

配合の前に、TPU 及び PET を 100 で 6 時間乾燥した。その後、TPU 及び PET を Werner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で混合し、これらの材料の粒質物を押出機のリアポートで加えた。これらの材料を混合し、そして約 240 に加熱した後、下流でガラスを加えた。押出機で混合及び配合を続け、この複合材ブレンドをスパゲッティダイを通して押出しし、空気で冷却し、そしてペレットに切断した。

【0129】

ペレットを 105 で乾燥した。射出成形を物理性質用の金型中で行った。金型の温度は 250 に達した。

【0130】

物理的性質を表 VI に示す。

【0131】

【表 1】

表 VI

TPU/PET / ガラス 対. TPU/M-PET / ガラス 対. mTPU/PET / ガラスの性質

	実施例 9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例 10(a)	比較例 12(a)
	18%TPU 42%PET 40%ガラス	18%TPU 42%M-PET 40%ガラス	35%TPU 35%PET 30%ガラス	35%TPU 35%M-PET 30%ガラス	18%TPU 42%PET 40%ガラス	35%TPU 35%PET 30%ガラス
曲げ弾性率, PSI (ASTM D790)	1,649,000	1,442,000	849,000	778,500	154,000	838,000
曲げ強度, PSI (ASTM D790)	27,600	28,130	20,800	20,820	31,200	25,100
室温でのアイゾッド衝撃強度@RT Ft-lb/in. ノッチなし ノッチ付き (ASTM D256, 方法A)	7.2 1.9	16.2 4.8	10.2 2.9	26.50 6.24	18 2.2	26 3.3
加熱撓み温度, 264 PSI (ASTM D698 °C) 未熱処理 250 °Fで24時間熱処理	50 170	67 162	69 148	72 142	74 145	63 133

【 0 1 3 2 】

実施例 13

M - P E T の T P U に対する T P U の粘度の比は、高剪断配合及び射出成形に標準的と考えられる剪断速度で決定した。結果を表 I I I に示す。

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

表 I I I

M-PET及びTPUの250℃における粘度 対 剪断速度

剪断速度 (s e c^{-1})	粘度 (パスカル・秒)	粘度比	
	M-PET	TPU	M-PET/TPU
200	850	44	19.3
500	700	38	18.4
1000	380	31	12.3
3000	170	26	6.5

10

【0134】

実施例 14 ~ 28

表 V I I I ~ 表 X I に示したパーセントの、変性された熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート（変性及び未変性）及びガラス繊維入り及びガラス繊維なしの複合材をパイロット規模のWerner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で製造した。

【0135】

20

ポリウレタンはM D I 及びブタンジオールを使用したポリエステル中間体から製造されて、The B.F.Goodrich Co.によりESTANE（商標）58142 ポリウレタンとして販売されている。TPUは20/1のL/Dのキャピラリーレオメーターで400~500 s e c^{-1} の剪断速度及び250 で測定して38ポアズという低粘度を特徴とした。

【0136】

ポリウレタンESTANE（商標）58142 ポリウレタンは、Shell Oil Co. により製造された、分子量9200及び内部粘度0.37を有するTRAYTUF 85/200/28 ポリウレタンテレフタレートにより変性された。

【0137】

実施例におけるポリエチレンテレフタレート（PET）は未変性PETであり、Shell Oil Co. によりTRAYTUF（商標）5900C 樹脂として販売されている。未変性PETは20/1のL/Dのキャピラリーレオメーターで100 s e c^{-1} の剪断速度及び260 で測定して2000ポアズという高粘度を特徴とした。エチレングリコール、テレフタル酸、205%の（トータルの酸を基準として）のイソフタル酸及び1~4%の（トータルのグリコールを基準として）ジエチレングリコールの反応により形成されたランダムに混合した線状コポリエステルであって、Shell Oil Co. によりTRAYTUF（商標）6254C 樹脂として販売される。変性PETは20/1のL/Dのキャピラリーレオメーターで400~500 s e c^{-1} の剪断速度及び270 で測定して2,200ポアズという高粘度を特徴とした。ガラスは、もし加えられるならば、1/8インチのチョップド「E」ガラスであった。0.1~0.3%のカーボンブラックは着色剤であった。

30

40

【0138】

配合の前に、TPU及びPETを100 で6時間乾燥した。その後、TPU及びPETはWerner-Pfleiderer 配合用二軸押出機で混合され、これらの材料は押出機のリアポートで加えられた。これらの材料を混合し、そして約240 に加熱した後、下流でガラスを加えた。混合及び配合を押出機中で260 で続けた。この複合材をスパゲッティータダイを通して押出しし、空気中で乾燥し、ペレットに切断した。

【0139】

ペレットを105 で6時間乾燥した。射出成形を物理的性質用の金型中で行った。金型の温度を45 に設定した。メルトの温度は250 に達した。

【0140】

50

物理的データを表VIII～XIに示す。

【0141】

【表2】

表 VIII

	mTPU/mPET/ガラス 対. TPU/mPET/ガラスの性質			比較例17
	実施例14 35% m-TPU (2%ポリ エステル樹脂で変性) 30% m-PET 30% ガラス	実施例15 35% m-TPU (10%ポリ エステル樹脂で変性) 35% m-PET 30% ガラス	実施例16 35% m-TPU (20%ポリ エステル樹脂で変性) 35% m-PET 30% ガラス	
曲げ弾性率, PSI (ASTM D790)	768,000	875,000	1,017,000	727,000
曲げ強度, PSI (ASTM D790)	20,000	22,200	23,100	20,600
室温でのアイゾッド衝撃強度 Fl-lb/in. ノッチ付き (ASTM D256, 方法A)	3.9	4.0	3.0	4.8
加熱撓み温度, 264 PSI (ASTM D698, °C 250 °Fで24時間熱処理)	142	141	143	140
伸び率 %	5.2	6.8	4.0	10
引張弾性率, PSI ASTM D638	940,000	1,007,000	1,206,000	754,000
引張強度, PSI ASTM D638	11,200	12,600	13,050	12,100

【0142】

【表3】

10

20

30

40

表 IX

	mTPU/mPET/ガラス 対. TPU/mPET/ガラスの性質			
	実施例17 18% m TPU (2% ポリエステル樹脂) 42% m PET 40% ガラス	実施例18 18% m TPU (10% ポリエステル樹脂) 42% m PET 40% ガラス	実施例19 18% m TPU (20% ポリエステル樹脂) 42% m PET 40% ガラス	比較例20 18% TPU 42% m PET 40% ガラス
曲げ弾性率, PSI (ASTM D790)	1,412,000	1,418,000	1,638,000	1,405,000
曲げ強度, PSI (ASTM D790)	22,430	19,030	28,770	25,800
室温でのアイゾット衝撃強度 Ft-lb/in. ノッチ付き (ASTM D256, 方法A)	2.8	2.6	2.7	3.6
加熱撓み温度, 264 PSI (ASTM D638, °C 250 °Fで25時間熱処理)	143	151	162	144
伸び率 %	1.8	1.4	1.5	2.4
引張弾性率, PSI ASTM D638	1,616,000	1,800,000	2,090,000	1,492,000
引張強度, PSI ASTM D638	12,900	12,460	16,480	14,600

【 0 1 4 3 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表 X

	mTPU/mPET/w/o ガラス 対. TPU/mPET/w/o ガラスの性質			
	実施例21 50% m TPU (2% ポリエステル樹脂) 50% m PET	実施例22 50% m TPU (10% ポリエステル樹脂) 50% m PET	実施例23 50% m TPU (20% ポリエステル樹脂) 50% m PET	実施例24 50% TPU 50% m PET
曲げ弾性率, PSI (ASTM D790)	156,000	180,000	217,000	187,200
曲げ強度, PSI (ASTM D790)	6020	6870	8170	7000
室温でのアイゾッド衝撃強度 Ft-lb/in. ノッチ付き (ASTM D256, 方法A)	1.1	7.1	1.0	2.6
加熱撓み温度, 264 PSI (ASTM D698, °C 250 °Fで24時間熱処理)	73	73	72	67
伸び率 %	418	397	373	420
引張降伏強度, PSI ASTM D638	4440	7560	7110	5400
引張破断強度, PSI ASTM D638	3550	4180	5237	5400

【 0 1 4 4 】

【 表 5 】

10

20

30

40

表 XI

	mTPU/mPET/w/o ガラス 対. TPU/mPET/w/o ガラスの性質			
	実施例25 30% m TPU (2% ポリエステル樹脂) 70% m PET	実施例26 30% m TPU (10% ポリエステル樹脂) 70% m PET	実施例27 30% m TPU (20% ポリエステル樹脂) 70% m PET	比較例28 30% TPU 70% m PET
曲げ弾性率, PSI (ASTM D790)	266,000	380,000	324,000	272,000
曲げ強度, PSI (ASTM D790)	94890	10280	12170	9800
室温でのアイゾット衝撃強度 Ft-lb/in. ノッチ付き ノッチなし (ASTM D256, 方法A)	0.5 36.5	0.4 38.9	0.4 39.0	0.4 37.6
加熱撓み温度, 264 PSI (ASTM D698, °C 250 °Fで24時間熱処理)	76	76	65	68
伸び率 %	393	350	420	150
引張降伏強度, PSI ASTM D638	6290	6700	8050	6400
引張破断強度, PSI ASTM D638	2850	5050	5970	3950

フロントページの続き

(72)発明者 エドモンド ジョージ コリーチェック

アメリカ合衆国, オハイオ 44053, ロレイン, メドウブルック ドライブ 3600

審査官 松浦 新司

(56)参考文献 特開平05-255588(JP, A)

特開昭52-008057(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00~101/16

C08G18/00~18/87