

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7157523号

(P7157523)

(45)発行日 令和4年10月20日(2022.10.20)

(24)登録日 令和4年10月12日(2022.10.12)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/34 (2006.01)

B 3 2 B 27/34

B 2 9 C 45/14 (2006.01)

B 2 9 C 45/14

B 2 9 C 45/26 (2006.01)

B 2 9 C 45/26

B 3 2 B 15/088 (2006.01)

B 3 2 B 15/088

C 0 8 K 5/01 (2006.01)

C 0 8 K 5/01

請求項の数 15 外国語出願 (全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-203054(P2017-203054)

(22)出願日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(65)公開番号 特開2018-95838(P2018-95838A)

(43)公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)

審査請求日 令和2年10月5日(2020.10.5)

(31)優先権主張番号 16195092.8

(32)優先日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

前置審査

(73)特許権者 505343930

エムスーパーパテント アクチエンゲゼルシ
ャフトスイス7013ドーマット/エムス、ヴ
ィア・イノヴァティヴァ1番

(74)代理人 240000327

弁護士 弁護士法人クレオ国際法律特許
事務所

(72)発明者 藤井 孝昌

東京都大田区東糀谷2-11-20

(72)発明者 佐々木 直之

東京都大田区東糀谷2-11-20

審査官 宮内 弘剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド成形組成物及びポリアミド成形組成物から形成された多層構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、

ポリアミド組成物からなるかあるいは当該ポリアミド組成物を含む熱可塑性成分から形成
された少なくとも1つの層と、

を含み、

前記熱可塑性成分は前記基材と直接接触している、多層構造体であって、

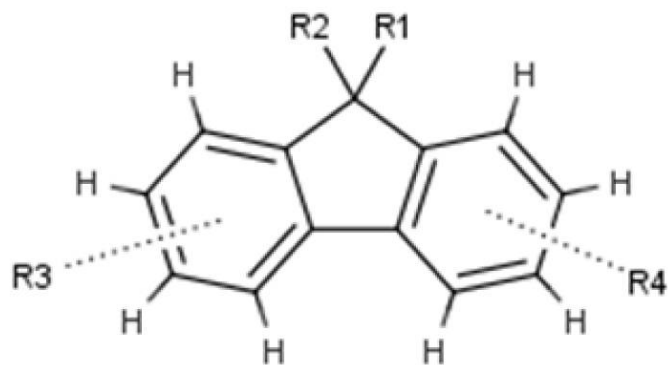
前記ポリアミド組成物は、

(A) 25～99.3重量%の少なくとも一種のポリアミドと、

(B) 化学式1の化合物から選択される0.5～15重量%の少なくとも一種のフルオレ
ン化合物であって、

10

【化 1】



化学式1

上記式中、R 1 及び／又は R 2 は、ヒドロキシフェニル、フェノキシアルカノール、C 1－C 4－アルキルヒドロキシフェニル、ジヒドロキシフェニル、トリヒドロキシフェニル、モノグリシジルオキシフェニル、ジグリシジルオキシフェニル、トリグリシジルオキシフェニル、グリシジルオキシアルコキシフェニル、アミノフェニル、又はヒドロキシからなる群から選択され、R 3 及び R 4 は水素である、少なくとも一種のフルオレン化合物と、
(C) ニグロシン及びインジュリンからなる群から選択される 0. 2～3. 0 重量%の少なくとも一種のアジン化合物と、

(D) 0～70 重量%の少なくとも一種の充填剤と、

(E) 前記 (B)、前記 (C) 及び前記 (D) とは異なる、0～15. 0 重量%の少なくとも一種の添加剤と、

からなり、

前記 (A)～(E) の成分の全体が 100 重量%となり、

ただし、

i) 61 重量部 (1-1)、35 重量部 (2-1)、3 重量部 (3)、0. 12 重量部 (4)、0. 1 重量部 (5-1)、0. 1 重量部 (5-2)、1 重量部 (6)、

ii) 59 重量部 (1-2)、35 重量部 (2-1)、5 重量部 (3)、0. 12 重量部 (4)、0. 1 重量部 (5-1)、0. 1 重量部 (5-2)、1 重量部 (6)、

iii) 51 重量部 (1-1)、10 重量部 (1-3)、35 重量部 (2-1)、3 重量部 (3)、0. 12 重量部 (4)、0. 1 重量部 (5-1)、0. 1 重量部 (5-2)、1 重量部 (6)、

iv) 41 重量部 (1-1)、55 重量部 (2-1)、3 重量部 (3)、0. 1 重量部 (4)、0. 1 重量部 (5-1)、0. 1 重量部 (5-2)、1 重量部 (6)、

v) 31 重量部 (1-1)、55 重量部 (2-1)、3 重量部 (3)、0. 1 重量部 (4)、0. 1 重量部 (5-1)、0. 1 重量部 (5-2)、1 重量部 (6)、

vi) 31 重量部 (1-1)、55 重量部 (2-2)、3 重量部 (3)、0. 1 重量部 (4)、0. 1 重量部 (5-1)、0. 1 重量部 (5-2)、1 重量部 (6)、

からなる組成物であって、

(1-1) は、ISO 307 に準拠して 96% (質量分率) の硫酸で測定した粘度が 11. 9 ml/g、アミノ末端基濃度が 40 mmol/kg、カルボン酸末端基濃度が 80 mmol/kg のポリアミド 66 であり、

(1-2) は、ISO 307 に準拠して 96% (質量分率) の硫酸で測定した粘度が 14. 7 ml/g、アミノ末端基濃度が 50 mmol/kg、カルボン酸末端基濃度が 80 mmol/kg のポリアミド 66 であり、

(1-3) は、ISO 307 に準拠して 96% (質量分率) の硫酸で測定した粘度が 12. 5 ml/g、アミノ末端基濃度が 40 mmol/kg、カルボン酸末端基濃度が 60 mmol/kg のポリアミド 66 であり、

10

20

30

40

50

(2-1) は、平均繊維径 10 μm のガラス繊維であり、
(2-2) は、平均短径 7 μm 、平均長径 28 μm の扁平形状断面のガラス繊維であり、
(3) は、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンであり、
(4) は、ヨウ化銅 (CuI) とヨウ化カリウム (KI) の質量比 1:5 の混合物であり、
(5-1) は、モンタン酸ナトリウムであり、
(5-2) は、モンタン酸エステルであり、
(6) は、ポリアミド 6 にヌビアンブラック (登録商標) TN-870 (オリエント化学工業株式会社製) を 40 質量% 配合したニグロシンのマスターバッチである、組成物を除く、ことを特徴とする多層構造体。

【請求項 2】

前記ポリアミド成形組成物に前記 (A) ~ (E) の成分の各々が以下の重量比で含まれており、

(A) 少なくとも一種のポリアミドは、30.0~98.7 重量%; 及び/又は
(B) 少なくとも一種のフルオレン化合物は、0.8~10.0 重量%; 及び/又は
(C) 少なくとも一種のアジン化合物は、0.3~2.0 重量%; 及び/又は
(D) 少なくとも一種の充填剤は、15.0~65.0 重量%; 及び/又は
(E) 前記 (B)、前記 (C) 及び前記 (D) とは異なる、少なくとも一種のさらなる添加剤は、0.2~10.0 重量%、
である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の多層構造体。

【請求項 3】

前記ポリアミド成形組成物に前記 (A) ~ (E) の成分の各々が以下の重量比で含まれており、

(A) 少なくとも一種のポリアミドは、35.0~98.3 重量% 又は 35.0~83.7 重量%; 及び/又は
(B) 少なくとも一種のフルオレン化合物は、1.0~7.0 重量%; 及び/又は
(C) 少なくとも一種のアジン化合物は、0.4~1.5 重量%; 及び/又は
(D) 少なくとも一種の充填剤は、20~60 重量%; 及び/又は
(E) 前記 (B)、前記 (C) 及び前記 (D) とは異なる、少なくとも一種のさらなる添加剤は、0.3~9.0 重量%、
で含まれている、ことを特徴とする請求項 1 に記載の多層構造体。

【請求項 4】

前記ポリアミド (A) は、

(A1) 部分結晶性脂肪族ポリアミドと、
(A2) 部分結晶性部分芳香族ポリアミドと、
(A3) 脂環式ポリアミドと、
(A4) 非結晶性部分芳香族ポリアミドと、あるいは、

前記のタイプのポリアミド (A1) ~ (A4) の少なくとも 2 つの混合物、特に (A1) 又は (A2) と、ポリアミド (A3) 及び (A4) の少なくとも一方との混合物と、
からなる群から選択される、ことを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項 5】

前記ポリアミド (A) は、

(A1) 部分結晶性脂肪族ポリアミドであって、PA46、PA56、PA6、PA66、
PA6/66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA1010、PA1012、PA1014、PA1212、PA11、PA12、PA6/12、PAMXD6、PAMXD10、並びにこれらの混合物及びコポリマーからなる群から選択される部分結晶性脂肪族ポリアミドと、
(A2) 部分結晶性部分芳香族ポリアミドであって、PA4T/4I、PA4T/6I、
PA5T/5I、PA6T/6、PA6T/6I、PA6T/6I/6、PA6T/6I/66、PA6T/6I/610、PA6T/6I/612、PA6T/66、6T/6

10

20

30

40

50

10、6T/612、PA6T/10T、PA6T/10I、PA9T、PA9MT (M = メチルオクタジアミン)、PA10T、PA12T、PA10T/10I、PA10T/106、PA10T/12、PA10T/11、PA6T/9T、PA6T/12T、PA6T/10T/6I、PA6T/6I/6、PA6T/6I/12、及びこれらの混合物からなる群から選択される部分結晶性部分芳香族ポリアミドと、

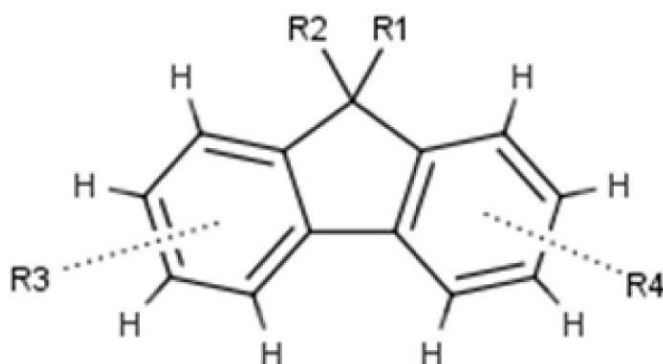
(A3) 脂環式ポリアミドであって、MACM9、MACM10、MACM11、MACM12、MACM13、MACM14、MACM16、MACM18、PACM9、PACM10、PACM11、PACM12、PACM13、PACM14、PACM16、PACM18、TMDC9、TMDC10、TMDC11、TMDC12、TMDC13、TMDC14、TMDC15、TMDC16、TMDC17、TMDC18又はコポリアミド、MACMI/12、MACMT/12、MACMI/MACMT/12、6I/6T/MACMI/MACMT/12、3-6T (3-6 = トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジアミン)、6I/MACMI/MACMT、6I/PACMI/PACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、12/PACMI又は12/MACMT、6/PACMT、6/IPDT又はこれらの混合物、MACM9-18/PACM9-18、MACM9-18/TMDC9-18、TMDC9-18/PACM9-18及びこれらの混合物からなる群から選択される脂環式ポリアミドと、

(A4) 非結晶性部分芳香族ポリアミドであって、PA5I、PA6I、PADI (D = 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン)、PA5I/5T、PADI/DT、PA6T/6I、PA5I/5T/6I/6T、PA5I/5T/DI/DT、PA6I/6T/DI/DT、PA6I/10I、PA10I/10T、PAMXDI、MXD6/MXD I並びにこれらの混合物及びコポリマーからなる群から選択される非結晶性部分芳香族ポリアミドと、あるいは、

前記のタイプのポリアミド (A1) ~ (A4) の少なくとも2つの混合物、特に (A1) 又は (A2) と、ポリアミド (A3) 及び (A4) の少なくとも一方との混合物と、からなる群から選択される、ことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項6】

【化1】



化学式1

上記式中、R1及び/又はR2は、以下からなる群から選択され、2-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニルからなる群から選択されるヒドロキシフェニル、

4-フェノキシエタノール、4-フェノキシプロパノール、4-フェノキシイソプロパノールからなる群から選択されるフェノキシアルカノール、

4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル、3-ヒドロキシ-2-メチルフェニル、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル、4-ヒドロキシフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニルからなる群から選択されるC1

ーC 4ーアルキルヒドロキシフェニル、

3, 4ージヒドロキシフェニル、2, 4ージヒドロキシフェニル、2, 5ージヒドロキシフェニル、3, 4ージヒドロキシー5ーメチルフェニル、3, 4ージヒドロキシー6ーメチルフェニル、2, 4ージヒドロキシー3, 6ージメチルフェニル、2, 4, 6ートリヒドロキシフェニルからなる群から選択されるジヒドロキシフェニル、

2, 3, 5ートリヒドロキシフェニル、2, 4, 5ートリヒドロキシフェニル、3, 4, 5ートリヒドロキシフェニル、2, 3, 4ートリヒドロキシフェニル、2, 3, 6ートリヒドロキシフェニルからなる群から選択されるトリヒドロキシフェニル、

4ーグリシジルオキシフェニル、4ーグリシジルオキシー3ーメチルフェニルからなる群から選択されるモノグリシジルオキシフェニル、

3, 4ージー(グリシジルオキシ)フェニルからなる群から選択されるジグリシジルオキシフェニル、

3, 4, 5ートリー(グリシジルオキシ)ーフェニルからなる群から選択されるトリグリシジルオキシフェニル、

モノグリシジルオキシアルコキシフェニル、4ーグリシジルオキシエトキシフェニル、4ーグリシジルオキシエトキシー3ーメチルフェニルからなる群から選択されるグリシジルオキシアルコキシフェニル、

4ーアミノフェニル、4ーアミノー3ーメチルフェニル、3ーアミノー2ーメチルフェニル、4ーアミノー3, 5ージメチルフェニル、又は4ーアミノー3, 5ージーターブチルフェニル、4ーアミノー2, 6ージメチルフェニルからなる群から選択されるアミノフェニル、あるいは、

ヒドロキシ、

からなる群から選択され、

R 3及びR 4が水素である、ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項7】

前記少なくとも一種のフルオレン化合物(B)が、

9, 9ービス(ヒドロキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(フェノキシアルカノール)フルオレン、

9, 9ービス(C 1ーC 4ーアルキルヒドロキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(ジヒドロキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(トリヒドロキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(モノグリシジルオキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(ジグリシジルオキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(トリグリシジルオキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(グリシジルオキシアルコキシフェニル)フルオレン、

9, 9ービス(4ーアミノフェニル)フルオレン、

9, 9ービスヒドロキシフルオレン、及び、

前記の組み合わせ及び混合物、

からなる群から選択される、ことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項8】

前記少なくとも一種のアジン化合物は、ISO 13320:2009による、5～20ミクロンの範囲の体積平均粒径×50を有する、ことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項9】

前記少なくとも一種の充填剤(D)は、

(D 1) ガラスファイバー及び／又はカーボンファイバー、長さ2～50mmの範囲の長さを有する短繊維、及び／又は5～40ミクロンの直径をそれぞれ有するエンドレスファイバー(ロービング)が用いられ、円形及び／又は非円形の断面を有するファイバーが用

10

20

30

40

50

いられ、後者の場合、断面アスペクト比（第２軸に対する断面の長軸）は、 >2 である、ファイバー、

（Ｄ２）タルク、マイカ、ケイ酸塩、石英、珪灰石、カオリン、ケイ酸、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チョーク、重質炭酸カルシウム又はカット炭酸カルシウム、石灰、長石、無機顔料、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、二酸化チタン、酸化鉄（III）、マンガン酸化鉄（III）、金属酸化物、特にスピネル、例えば、銅酸化鉄（III）スピネル、銅クロム酸化物、亜鉛酸化鉄（III）、コバルトクロム酸化物、コバルトアルミニウム酸化物、マグネシウムアルミニウム酸化物、銅クロムマンガン複合銅マンガン鉄複合酸化物、ルチル顔料、チタン亜鉛ルチル、ニッケルアンチモンチタネート、永久磁石あるいは磁化可能な金属又は合金、凹状の珪酸塩充填剤材料、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウム、フッ化カルシウム、及びこれらの混合物又は組み合わせからなる群から選択される粒状充填剤、

10

【請求項１０】

前記（Ｂ）、前記（Ｃ）及び前記（Ｄ）とは異なる前記少なくとも一種の添加剤は、（Ｅ１）熱安定剤、特に、一価又は二価銅の化合物、第二級芳香族アミンをベースとする安定剤、立体障害フェノール、遷移金属に由来する金属塩又は金属酸化物をベースとする安定剤、ホスファイト及びホスホナイト並びに前記安定剤の混合物及び組合せ、

（Ｅ２）ＵＶ安定剤及び光安定剤、潤滑剤、プロセス補助剤、着色及びマーキング材、有機顔料、ＩＲ吸収剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、結晶成長抑制剤、核生成剤、縮合触媒、鎖延長剤、消泡剤、鎖延長添加剤、導電性添加剤、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、離型剤、分離剤、難燃剤、非ハロゲン系難燃剤、滴下防止剤、衝撃改質剤、蛍光増白剤、フォトクロミック添加剤、メタリック顔料及び前記安定剤の混合物及び組合せ、

20

からなる群から選択される、ことを特徴とする請求項１～９のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項１１】

（Ａ）３０．０～８８．４重量％の部分結晶性脂肪族ポリアミドと、（Ｂ）１．０～１０．０重量％の少なくとも一種のフルオレン化合物と、（Ｃ）０．４～１．５重量％の少なくとも一種のアジン化合物、特に少なくとも一種のニグロシンと、

30

（Ｄ）１０～６８．４重量％の下記の充填剤、

（Ｄ１）１０～６０重量％のガラスファイバーと、

（Ｄ２）０～３０重量％の少なくとも一種の粒状充填剤と、

（Ｅ）０．２～１０．０重量％の下記の少なくとも一方の添加剤、

（Ｅ１）０．２～２．０重量％の少なくとも一種の熱安定剤と、

（Ｅ２）０～８．０重量％の少なくとも一種のさらなる添加剤と、

を含み、

前記（Ａ）～（Ｅ）の成分の合計が１００重量％となる、ことを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載の多層構造体。

40

【請求項１２】

前記基材は、金属製基材及び金属合金からなる群から選択される、ことを特徴とする請求項１に記載の多層構造体。

【請求項１３】

請求項１～１２のいずれかに記載の多層構造体を形成する方法であって、

a) 基材を提供するステップと、

b) 前記基材を射出成形金型に導入するステップと、

c) 請求項１～１１のいずれかに記載の前記ポリアミド組成物からなるかあるいは当該ポリアミド組成物を含む熱可塑性成分を、前記基材上又はその周囲に射出成形するステッ

50

ブと、

d) 冷却後に、金属－熱可塑性成分アセンブリを金型から取り外すステップと、
からなるか、あるいは前記ステップ a) ～ d) を含む、ことを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の前記多層構造体を形成する方法であって、

a) 基材を提供するステップと、

b) 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の前記ポリアミド成形組成物から形成された少なくとも 1 つの成形部品を提供するステップと、

c) 少なくとも、前記基材と前記少なくとも 1 つの成形部品との間の永久的接触が確立されるべき領域において、前記ポリアミド成形組成物が熱弾性又は熱可塑性になる温度まで、前記基材及び／又は前記少なくとも 1 つの成形部品を加熱するステップと、

d) 前記基材を前記少なくとも 1 つの成形部品と接触させるステップと、
からなるか、あるいは前記ステップ a) ～ d) を含む、ことを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の多層構造体を形成する方法であって、

a) 基材を提供するステップと、

b) 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の前記ポリアミド成形組成物で前記基材の表面の少なくとも一部をコーティングするステップと、

からなるか、あるいは前記ステップ a) 及び b) を含む、ことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属面に良好に付着するポリアミド成形組成物に関する。さらに、本発明は、熱可塑性成分に直接結合された（接着剤／層を使用せずに相互接続された）金属成分を有する構造部品に関する。また、本発明は射出成形又は押出プロセスによる上記のような構造部品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属／プラスチック複合部品は、構成金属及びプラスチックの各々の有益な特性を 1 つの部品に組み合わせる。2 つの異なる構成成分、すなわち金属及びプラスチックからなる部分を本明細書では「ハイブリッド」部分と呼ぶ。しかし、金属及びプラスチックの特性及び作用挙動は大きく異なるため、装着可能かつ永続的な接続が得られるように相互接続させることは容易ではない。

【0003】

欧州特許出願公開第 0370342A2 号明細書により、プラスチックの補強リブを金属の基体に射出する複合部品が知られている。金属の基体は、プラスチックが射出される開口部を有している。これは、プラスチックが金属に固定される正の接続である。代替的に、金属成分のビードロックによって正の接続を実現することができる。このような正の接続は、接着強度に関して部品にとって満足のものではない。さらに、毛管作用によって金属成分とプラスチック成分との間に水分が浸透することがあるため、部品は腐食性となっている。

【0004】

独国特許出願公開第 102014008815A1 号明細書は、金属表面とポリマーとの間の接着性を向上させるため、パルスレーザ照射による金属表面の粗面化を提案している。前記のように生成された微細なアンダーカットは、次の射出成形プロセス中にポリマーによって部分的に充填され得る。しかし、金属の前処理は時間がかかり、微細なアンダーカットに成功裏に浸透することができるのは低分子量のポリマーだけである。

【0005】

未改質金属の表面への直接結合に適しているポリマーは限定されているため、国際公開第 2008/089873A2 号は、ポリマーと金属層との間に接着層を導入することを

10

20

30

40

50

提案している。接着層を金属表面に適用した後、接着層にポリマー層を熱融着させて三層複合体を形成する。

【0006】

米国特許第4,690,856号明細書は、金属層と、高い剥離強度を有するポリアミド接着剤組成物から形成された層と、からなる積層体を開示している。接着剤組成物は、ポリアミド、変性ポリオレフィン及びミノシラン化合物を含み、シートとして提供される。ポリアミド-ポリオレフィンコア層は、プレス成形又はロールを用いた連続成形によって金属層に熱融着される。

【0007】

独国特許出願公開第102014004430A1号明細書は、射出成形又は押出プロセスにより、酸又はシラン化合物から選択される官能基を含む自己接着性ポリマーで金属表面を積層する方法を開示している。

10

【0008】

国際公開第2015/159834A1号は、半芳香族ポリアミド及び多価アルコールを含有する半芳香族ポリアミド樹脂組成物を開示している。当該半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、多価アルコールに対する半芳香族ポリアミドの質量比が99.95/0.05～90/10であり、半芳香族ポリアミドの融点は300～350℃であることを特徴としている。多価アルコールの添加により、前記のような組成物の熱及び加水分解性並びに流動性が改善される。前記文献は、前記のようなポリアミド組成物を金属に接着することについては言及していない。

20

【0009】

特開2016-108531号公報は、補強用繊維と熱可塑性ポリマーマトリックスとの結合を改善するためのフルオレン化合物を開示している。実施例は、ポリフェニレンスルフィド及びカーボンファイバーのベース上のポリマー組成物の引張強度及びモジュラスが、ビス(フェノキシエタノール)フルオレンを用いることによって向上し得ることを示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

構造部品、特に自動車の支持部品、可動部品及び／又はセキュリティ関連部品又は安全性関連部品の場合、先行技術では、金属及びプラスチックの接続の強度及び信頼性に関する機器又はその他の装置の要求項目を満たすことができない。前記の繊維強化ポリアミド成形組成物は、金属への接着が十分でないという欠点を有しており、これは、依然として解決されていない。

30

【0011】

従って、本発明の目的は、互いに永続的かつ装着可能に接続された金属成分（基材ともいう）及び熱可塑性成分を含む、金属表面及び構造部品に対する接着性が改善されたポリアミド組成物を提供することである。特に、タイプB試験片で測定するISO19095(2015-08)による引張ラップ-剪断強度は、少なくとも35MPa、好ましくは少なくとも40MPaである。

40

【0012】

さらに、ポリアミド成形組成物は、良好な耐熱性、優れた機械的及び熱的性質、特に、高い引張強度及び負荷下での高いたわみ温度を示す。これらの組成物から製造された成形品は、滑らかな表面を示す。

【0013】

本発明のさらなる目的は、ポリアミド成形組成物の基材への高い接着性を示す多層構造体又は構造部品を提供することである。さらに、これらの部品は、好ましくは、高温においてさえも、ねじりに対する高い曲げ強度及び剛性を示す。

【0014】

さらに、本発明の目的は、剪断強度の要件に関する限り、困難である領域及び／又は腐

50

食しやすい領域に用いることができる構造部品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記問題は、請求項1によるポリアミド成形組成物、請求項1の特徴を有する成形品、及び請求項11による多層構造体により解消される。請求項13～15は、本発明による多層部品を製造する方法を提供する。従属クレームは好ましい実施例を示している。

【0016】

本発明は、以下の成分からなる熱可塑性ポリアミド成形組成物を提供するものであって、熱可塑性ポリアミド成形組成物は、

(A) 25～99.3重量%の少なくとも一種のポリアミドと、

(B) 0.5～15重量%の少なくとも一種のフルオレン化合物であって、好ましくは少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも一種のフルオレン化合物と、

(C) 0.2～3.0重量%の少なくとも一種のアジン化合物、特に少なくとも一種のニグロシンと、

(D) 0～70重量%の少なくとも一種の充填剤と、

(E) (B)、(C)及び(D)とは異なる、0～15.0重量%の少なくとも一種の添加剤と、

を含み、

前記(A)～(E)の成分の全体が100重量%となる。すなわち、本発明による組成物は、前記の成分(A)～(E)以外の成分を含まない。

【0017】

ポリアミド組成物は、熱可塑性ポリアミド、アジン化合物及びフルオレン化合物を含む。本発明によるポリアミド成形組成物は、特に、このポリアミド組成物を含むか又はこのポリアミド組成物からなる、熱可塑性ポリアミド成形組成物と金属との間における材料接続による、これまで実現されていない結合強度を示す。

【0018】

驚くべきことに、本発明によるポリアミド成形組成物は、金属、特にアルミニウムに対して優れた接着性を有し、軽量でかつ硬く、信頼性が高く、耐熱性があり、ISO19095-1:2015による高い引張ラップ-剪断強度を有する、金属成分(基材)及び熱可塑性成分を含む構造部品の製造を可能にするということが発明者により実現された。さらに、前記組成物は、良好な加工性、特に、優れた流動性を示し、滑らかな表面をもたらす。

【0019】

本発明によるポリアミド成形組成物は、金属部品と組み合わせる場合、安定性がありかつ持続性のある金属部品との組み合わせを確実にするため、金属部品を化学的に適用する必要性(例えば、接着剤層の適用)あるいは機械的に適用する必要性(例えば、アンダーカット又は機械的な結合)を排除することができる。

【0020】

また、適用温度範囲及び機械的要求に応じて、プラスチック成分は、繊維強化材及び／又は粒状充填材、及びさらなる添加剤を含むことができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下の好ましい実施例により、本発明によるポリアミド成形組成物の必須成分をより詳細に説明する。

【0022】

ポリアミド(A)

本発明において使用する「ポリアミド」という用語は、ホモポリアミド及びコポリアミドの双方を含む包括的な用語である。このポリアミドの包括的な用語体系は、ISO16396-1(2015-04)の基準に準拠している。

【0023】

10

20

30

40

50

好ましい実施例では、成形組成物は、少なくとも一種のポリアミド（A）を含み、ポリアミド（A）は、ポリアミド（A1）～（A4）のいずれか、あるいは、これらの組み合わせであり、成分（A）～（E）の合計に対して、30.0～98.7重量%、より好ましくは35.0～98.3又は98.2重量%、より好ましくは30.0～78.7又は83.7重量%、より好ましくは35～73.3重量%である。

【0024】

ポリアミド（A）は、好ましくは、部分結晶性脂肪族ポリアミド（A1）、部分結晶性部分芳香族ポリアミド（A2）、非結晶性又は微結晶性脂環式ポリアミド（A3）、及び非結晶性部分芳香族ポリアミド（A4）からなる群から選択される。全てのポリアミド（A1）～（A4）は、前記のように少なくとも一種のポリアミド（A）の全含量に寄与する。

10

【0025】

ポリアミド（A1）及び（A2）並びに（A1）又は（A2）と、ポリアミド（A3）及び（A4）の少なくとも一方との混合物が最も好ましい。

【0026】

成分（A1）－部分結晶性脂肪族ポリアミド

ポリアミド（A）は、好ましくは、脂肪族ジアミン又は芳香脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、脂肪族アミノカルボン酸又はラクタムをベースとする部分結晶性脂肪族ポリアミド（A1）からなる群から選択される。前記ポリアミド（A1）に関して、脂肪族という用語は、直鎖又は分岐鎖で飽和又は不飽和の開鎖構造を有する脂肪族構造ユニットを含み、環式又は環構造を有する脂環式構造ユニットを除外する。芳香脂肪族ジアミンは、芳香族構造、及び脂肪族構造ユニット、例えばアルキレン構造に結合した2つの第一級アミノ基を含む化合物である。

20

【0027】

成分（A1）のポリアミドは、20K／分の加熱速度で、DIN EN ISO 11357-3（2013-04）に従って測定した溶融エンタルピーが少なくとも25J／g、好ましくは30～70J／gの範囲であることを特徴としている。

【0028】

さらに、部分結晶性脂肪族ポリアミド（A1）は、好ましくは、20K／分の加熱速度で、DIN EN ISO 11357-3（2013-04）に従って測定した、160～300℃、好ましくは175～295℃、より好ましくは220～270℃の範囲の融点を有する。

30

【0029】

ポリアミド（A1）は、好ましくは、PA46、PA56、PA6、PA66、PA6／66、PA69、PA610、PA612、PA614、PA1010、PA1012、PA1014、PA1212、PA11、PA12、PA6／12、PAMXD6、PAMXD10並びにこれらの混合物及びコポリマーからなる群から選択される。特に、ポリアミド（A1）は、PA6、PA66、PA610又はPA612並びにこれらの混合物及びコポリマーである。

【0030】

部分結晶性脂肪族ポリアミド（A1）は、好ましくは、DIN EN ISO 307：2013-08に従って、20℃の温度、100mLのm-クレゾールのポリマー0.5g溶液について測定したときに、2.60、好ましくは最大2.3、特に、最大2.0の溶液粘度 η_{rel} を有する。特に好ましくは、ポリアミド（A）は、1.4～2.3の範囲、さらに好ましくは1.45～2.00の範囲、さらに好ましくは1.50～1.90の範囲、特に1.55～1.85の範囲の溶液粘度 η_{rel} を有する。

40

【0031】

成分（A2）－部分結晶性部分芳香族ポリアミド（A2）

さらなる実施例では、ポリアミド（A）は、好ましくは、脂肪族又は芳香脂肪族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸をベースとする部分結晶性部分芳香族ポリアミド（A2）から

50

なる群から選択される。ここで、芳香族ジカルボン酸の一部は、脂肪族又は脂環式ジカルボン酸で置き換えられ得る。好ましくは、ポリアミド（Ａ２）のジカルボン酸総含有量の５０モル％以下が脂肪族ジカルボン酸である。

【００３２】

成分（Ａ２）のポリアミドは、２０Ｋ／分の加熱速度で、ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ １１３５７－３（２０１３－０４）に従って測定した溶融エンタルピーが少なくとも２０Ｊ／ｇ、好ましくは２０Ｊ／ｇ～７０Ｊ／ｇの範囲である。さらに、部分結晶性脂肪族ポリアミド（Ａ２）は、好ましくは、２０Ｋ／分の加熱速度で、ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ １１３５７－３（２０１３－０４）に従って測定して、２４０～３４０℃、好ましくは２６０～３３０℃、より好ましくは２７０～３２５℃の範囲の融点を有する。

10

【００３３】

好ましくは、部分結晶性部分芳香族ポリアミド（Ａ２）は、

a) ジカルボン酸の総量に対して、５０～１００モル％のテレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸、特に、ナフタレン－２，６－ジカルボン酸、及び／又は８～２０個の炭素原子を有する０～５０モル％の少なくとも一種の脂肪族ジカルボン酸、及び／又は０～５０モル％のイソフタル酸、

b) ジアミンの総量に対して、４～１８個の炭素原子、好ましくは６～１２個の炭素原子を有する、８０～１００モル％の少なくとも一種の直鎖状又は分枝状脂肪族ジアミン、及び好ましくは６～２０個の炭素原子を有する、ＰＡＣＭ（４，４’－ビス（アミノジクロヘキシル）メタン）、ＭＡＣＭ（３，３’－ジメチル－４，４’－ビス（アミノジクロヘキシル）メタン）、ＢＡＣ（１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン）及び／又はＩＰＤＡ（３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルアミン）等の０～２０モル％の少なくとも一種の脂環式ジアミン、及び／又はＭＸＤＡ（メタキシレンジアミン）及びＰＸＤＡ（パラキシレンジアミン）等の０～２０モル％の少なくとも一種の芳香脂肪族ジアミン、及び、任意選択的に、

20

c) ６～１２個の炭素原子をそれぞれ有するアミノカルボン酸及び／又はラクタム、から調製される。

【００３４】

さらに、成分（Ａ）の部分芳香族ポリアミドの前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。

30

【００３５】

他の好ましい実施例によれば、例えば、テレフタル酸に加えて使用可能な成分（Ａ）の部分芳香族ポリアミドの前記脂肪族ジカルボン酸は、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸及びダイマー脂肪酸（Ｃ３６）からなる群から選択される。ジカルボン酸の中でも、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸又はこれらのジカルボン酸の混合物、特にアジピン酸及びイソフタル酸が好ましく、特にアジピン酸単体が好ましい。

【００３６】

他の好ましい実施例によれば、成分（Ａ）の部分芳香族ポリアミドの前記脂肪族ジアミンは、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサレンジアミン、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサレンジアミン、２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサレンジアミン、１，７－ヘブタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、メチル－１，８－オクタンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１１－ウンデカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、又は前記のジアミンの混合物からなる群から選択され、１，６－ヘキサレンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、前記ジアミンの混合物が好ましく、１，６－ヘキサレンジアミン及び１，１０－デカンジアミンが特に好ましい。前記ジアミンに加えて、脂環式及び／又は芳香脂肪族ジアミンは、ジアミンの総量に

40

50

対して 0～20 モル%の濃度で用いることができる。

【0037】

特に好ましくは、ポリアミド (A2) は以下の成分から形成される。

(A2a) ジカルボン酸：

存在するジカルボン酸の総含有量に対して、50～100 モル%の芳香族テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸、好ましくは 6～12 個の炭素原子を有する、0～50 モル%の脂肪族ジカルボン酸、及び／又は 8～20 個の炭素原子を有する脂環式ジカルボン酸、及び／又はイソフタル酸；

(A2b) ジアミン：

存在するジアミンの総含有量に対して、4～18 個、好ましくは 6～12 個の炭素原子を有する、80～100 モル%の少なくとも一種の直鎖状又は分枝状脂肪族ジアミン、好ましくは 6～20 個の炭素原子を有し、最も好ましくは PACM、MACM 及び IPDA である 0～20 モル%の脂環式ジアミン、及び／又は、MXDA 及び PXDA などの芳香族ジアミンであり、ここで、高融点ポリアミドにおけるジカルボン酸のモル%は 100%であり、ジアミンのモル%は 100%であり、及び、任意選択として、

(A2c) 好ましくは 6～12 個の炭素原子を有するラクタムを含む、アミノカルボン酸及び／又はラクタム及び／又は好ましくは 6～12 個の炭素原子を有するアミノカルボン酸。

【0038】

いずれの場合においても、(A2a)～(A2c)の合計に対して、成分(A2a)及び(A2b)は、等モル量で主に使用されるが、(A2c)の濃度は、最大20重量%、好ましくは最大15重量%、特に最大12重量%である。最も好ましい実施例において、成分(A2)は、アミノカルボン酸及び／又はラクタムを含まない。

【0039】

等モル量で主に使用される成分(A2a)及び(A2b)に加えて、ジカルボン酸(A2a)又はジアミン(A2b)は、分子量を調節するか、あるいはポリアミドの生成におけるモノマー損失を補償するように用いられ、一方の成分(A2a)又は(A2b)の濃度が全体として優勢になる。

【0040】

適切な脂環式ジカルボン酸は、シスー及び／又はトランスーシクロヘキサンー1，4ージカルボン酸及び／又はシスー及び／又はトランスーシクロヘキサンー1，3ージカルボン酸(CHDA)である。

【0041】

前述した必須のものとして用いられる脂肪族ジアミンは、ジアミンの総量に対して、より少ない量、つまり20モル%以下、好ましくは15モル%以下、特に10モル%以下の他のジアミンにより置換され得る。例えば、シクロヘキサンー1，3ージアミン、シクロヘキサンー1，4ージアミン、1，3ービス(アミノメチル)シクロヘキサン(BAC)、イソホロンジアミン(IPDA)、ノルボルナンジメチルアミン、4，4'ージアミノジシクロヘキシルメタン(PACM)、2，2'ー(4，4'ージアミノジシクロヘキシル)プロパン(PACP)及び3，3'ージメチルー4，4'ージアミノジシクロヘキシルメタン(MACM)は、脂環式ジアミンとして用いられ得る。芳香脂肪族ジアミンとしては、mーキシリレンジアミン(MXDA)及びpーキシリレンジアミン(PXDA)が挙げられる。最も好ましい実施例では、成分(A)は、脂環式ジアミン又は芳香脂肪族ジアミンを含まない。

【0042】

前述したジカルボン酸及びジアミンに加えて、ポリアミド形成成分(成分(A2c))としてラクタム及び／又はアミノカルボン酸を用いてもよい。適切な化合物は、例えば、カプロラクタム(CL)、 α ， ω ーアミノカプロン酸、 α ， ω ーアミノノナン酸、 α ， ω ーアミノウンデカン酸(AUA)、ラウリルラクタム(LL)及び α ， ω ーアミノドデカン酸(ADA)である。成分(A2a)及び(A2b)と共に用いられるアミノカルボン

10

20

30

40

50

酸及び／又はラクタムの濃度は、成分（A 2 a）～（A 2 c）の合計に対して、最大 20 重量％、好ましくは最大 15 重量％、及び特に好ましくは最大 12 重量％である。4, 6, 7, 8, 11 又は 12 個の炭素原子を有する α , ω -アミノ酸又はラクタムが特に好ましい。これらは、ラクタムピロリジン-2-オン（4 C 原子）、 ϵ -カプロラクタム（6 C 原子）、エナントラクタム（7 C 原子）、カプリラクタム（8 C 原子）、ラウリルラクタム（12 C 原子）又は α , ω -アミノ酸、1, 4-アミノブタン酸、1, 6-アミノヘキサン酸、1, 7-アミノヘプタン酸、1, 8-アミノオクタン酸、1, 11-アミノウンデカン酸、及び 1, 12-アミノドデカン酸である。

【0043】

特に好ましい実施例では、成分 A 2 は、ラクタム又はアミノカルボン酸を含まず、さらに脂環式ジアミン又は芳香脂肪族ジアミンを含まない。

10

【0044】

本発明によるポリアミド（A）の具体的な代表例は、PA 4 T / 4 I、PA 4 T / 6 I、PA 5 T / 5 I、PA 6 T / 6、PA 6 T / 6 I、PA 6 T / 6 I / 6、PA 6 T / 6 I / 6 6、PA 6 T / 6 I / 6 10、PA 6 T / 6 I / 6 12、PA 6 T / 6 6、6 T / 6 10、6 T / 6 12、PA 6 T / 10 T、PA 6 T / 10 I、PA 9 T、PA 9 M T（M=メチルオクタジアン）、PA 10 T、PA 12 T、PA 10 T / 10 I、PA 10 T / 10 6、PA 10 T / 12、PA 10 T / 11、PA 6 T / 9 T、PA 6 T / 12 T、PA 6 T / 10 T / 6 I、PA 6 T / 6 I / 6、PA 6 T / 6 I / 12、及びこれらの混合物であり、特に望ましくは、成分（A）の部分芳香族ポリアミドは、PA 6 T / 6 I、PA 6 T / 6 I / 6 6、PA 6 T / 6 I / 6 10、PA 6 T / 6 I / 6 12、又は PA 6 T / 6 I / X からなる群から選択される。ここで、X は、6 6、6 10 又は 6 12 あるいはこれらの組み合わせ及びこれらの混合物からなる群から選択される脂肪族ユニットとし得る。ポリアミド PA 6 T / 6 I / X に関して、脂肪族ポリアミドユニット X の含有量が 5～20 モル％の範囲であり、ポリアミドユニット 6 I の含有量が 20～35 モル％であるものが特に好ましい。

20

【0045】

したがって、本発明によれば、以下の部分芳香族コポリアミドがポリアミド（A 2）として特に好ましい。

・50～80 モル％、好ましくは 57～73 モル％、より好ましくは 62～72 モル％のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット及び 20～50 モル％、好ましくは 27～43 モル％、より好ましくは 28～38 モル％のヘキサメチレンイソフタルアミド・ユニットを有する部分結晶性ポリアミド 6 T / 6 I；

30

・50～65 モル％、好ましくは 52～62 モル％、より好ましくは 53～58 モル％、特に好ましくは 54～57 モル％のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット及び 35～50 モル％、好ましくは 38～48 モル％、より好ましくは 42～47 モル％、特に好ましくは 43～46 モル％のヘキサメチレンアジポアミド・ユニットを有する部分結晶性ポリアミド 6 T / 6 6；

・60～75 重量％のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット（6 T）、20～35 重量％のヘキサメチレンイソフタルアミド・ユニット（6 I）、3～15 重量％のヘキサメチレンドデカンアミド・ユニット（6 12）、及び以下のユニット 6 6、6 8、6 9、6 10、6 又はこれらのユニットの混合物から選択される 0～5 重量％のユニット X を有し、成分の合計はポリアミド 6 T / 6 I / 6 12 / X の 100 重量％である、部分結晶性ポリアミド 6 T / 6 I / 6 12 / X；

40

・60～75 重量％のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット（6 T）、20～35 重量％のヘキサメチレンイソフタルアミド・ユニット（6 I）、及び以下のユニット 6 6、6 8、6 9、6 10、6 12、6 又はこれらのユニットの混合物から選択される 5～20 重量％のユニット X を有し、成分の合計はポリアミド 6 T / 6 I / X の 100 重量％である、部分結晶性ポリアミド 6 T / 6 I / X、

・少なくとも 50 モル％、好ましくは少なくとも 70 モル％のテレフタル酸及び最大 5

50

0 モル%、好ましくは最大 30 モル%のイソフタル酸、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 9-ノナンジアミン、メチル 1, 8-オクタンジアミン、及び 1, 10-デカンジアミンからなる群から選択される少なくとも 2 種のジアミンの混合物から調製される部分結晶性ポリアミドであり、特に好ましくは、少なくとも 70 モル%のテレフタル酸及び最大 30 モル%のイソフタル酸及び 1, 6-ジアミノヘキサン及び 1, 10-デカンジアミンの混合物から調製される部分結晶性ポリアミド；

・少なくとも 50 モル%のテレフタル酸及び最大 50 モル%のドデカン二酸及び 1, 6-ジアミノヘキサン、1, 9-ノナンジアミン、メチル 1, 8-オクタンジアミン及び 1, 10-デカンジアミンからなる群から選択された少なくとも 2 種のジアミンの混合物から調製された部分結晶性ポリアミド；

・10～60 モル%、好ましくは 10～40 モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド（6 T）及び 40～90 モル%、好ましくは 60～90 モル%のデカメチレンテレフタルアミド（10 T）ユニットを有する部分結晶性ポリアミド 6 T／10 T；

・50～90 モル%、好ましくは 50～70 モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット（6 T）、及び 5～45 モル%、好ましくは 10～30 モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット（6 I）、及び 5～45 モル%、好ましくは 20～40 モル%のデカメチレンテレフタルアミド（10 T）ユニットを有する部分結晶性ポリアミド 6 T／10 T／6 I；

・60～85 モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド・ユニット（6 T）、及び付加的に 5～15 重量%のカプロラクタムを含有する、15～40 モル%のヘキサメチレンイソフタルアミド・ユニット（6 I）を有する部分結晶性ポリアミド 6 T／6 I／6。

【0046】

部分芳香族部分結晶性ポリアミド（A2）は、好ましくは、DIN EN ISO 307 : 2013-08 に従って、20℃の温度、100 mL の m-クレゾールのポリマー 0.5 g 溶液について測定したときに、最大 2.60、好ましくは最大 2.3、特に最大 2.0 の溶液粘度 η_{rel} を有する。ポリアミド（A2）が、1.4～2.3 の範囲、さらに好ましくは 1.45～2.00 の範囲、さらに好ましくは 1.50～1.90 の範囲、特に 1.55～1.85 の範囲の溶液粘度 η_{rel} を有することが特に好ましい。

【0047】

本発明によるポリアミド（A2）は、前重合及び後重合のプロセスを経て、従来の重縮合装置で調製され得る。前述した鎖長調節剤は、好ましくは、粘度を調節するため重縮合に用いられる。さらに、粘度は、過度のジアミン又は二塩基酸の使用によって確立され得る。

【0048】

特に、部分結晶性ポリアミド 6 T／6 I（70：30）は、唯一のジアミンとしての 1, 6-ジアミノヘキサン、テレフタル酸及びイソフタル酸から 70：30 のモル比で形成される。この部分結晶性ポリアミドの融点は 325℃である。

【0049】

部分結晶性ポリアミド 10 T／6 T は、1, 10-デカンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン及びテレフタル酸から形成され、1, 6-ジアミノヘキサンに対する 1, 10-デカンジアミンのモル比は、95～40：5～60、特に 90～75：10～25 の範囲である。

【0050】

部分結晶性のポリアミド 10 T／6 T／10 I／6 I は、1, 10-デカンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、テレフタル酸及びイソフタル酸から形成される。1, 10-デカンジアミンの量は 7.5～20 モル%であり、1, 6-ジアミノヘキサンの量は 30～42.5 モル%であり、テレフタル酸の量は 36～49.15 モル%であり、イソフタル酸の量は 0.85～14 モル%であり、他方、4 種のモノマーの量は合計 100 モル%であり、ジアミンの量は合計 50 モル%であり、ジカルボン酸の量は合計 50 モル%である。

10

20

30

40

50

【0051】

部分結晶性ポリアミド6T/6I/612は、1,6-ヘキサンジアミン及びテレフタル酸からなる、60～75重量%の6T-ユニット、1,6-ヘキサンジアミン及びイソフタル酸からなる、20～35重量%の6I-ユニット、及び1,6-ヘキサンジアミン及びドデカン二酸からなる、3～15重量%の612-ユニットから形成される。

【0052】

ジアミン2-メチル-1,5-ペンタンジアミンをMPMDと略記する。ジアミン2-メチル-1,8-オクタンジアミンをMODと略記する。

【0053】

成分(A3)-脂環式ポリアミド

ポリアミド(A3)は、少なくとも一種の脂環式ジアミン又は脂環式ジカルボン酸を含み、脂肪族(開鎖)モノマー又は芳香族モノマーをさらに含む得る。

【0054】

好ましくは、成分(A3)は、示差走査熱量測定(DSC)を用いて20℃/分の加熱速度で、ISO11357-2(2013-04)に従って測定した、少なくとも100℃、好ましくは少なくとも120又は130℃、特に好ましくは少なくとも140又は150℃の温度であり、好ましくは230℃を超えない温度又は210℃を超えない温度のガラス転移温度を有する脂環式ジアミンをベースとする非結晶性又は微結晶性ポリアミドを含有するか又はこれらからなる。

【0055】

ここで、非結晶性ポリアミド及び微結晶性ポリアミドの双方は、特に前記ポリアミドが顔料と(未だ)混合されていない場合、人間の目に見える波長範囲では透明である。この場合、「透明」とは、ポリアミドA3のみから形成された成形部品が、少なくとも85%、好ましくは少なくとも88%、特に90%を超える高い光透過率(LT)を有することを意味する。透明性の尺度として使用される光透過率の値は、本出願の範囲内において、ASTM D 1003法(光タイプCIE-C)に従って特定されているものと、本明細書では常に理解されたい。ここで、光透過率は、70×2mmの丸型プレート又は60×60×2mmサイズのプレート上に配置したBYKガドナ社のヘイズガードプラス(Haze Guard Plus)という名称の装置を用いて以下に詳述する実験で測定した。透過率値は、CIE-Cで定義された可視波長領域で、すなわち、略400～770mmの基本強度で示される。このため、70×2mmの丸型プレートは、例えば、アーブルグ(Arburg)社の射出成形装置を用いて、研磨した金型で製造される。ここで、シリンドラ温度は200℃～340℃であり、金型温度は20℃～140℃である。

【0056】

非結晶性ポリアミドは、好ましくは、測定可能な融解熱を有さないか、あるいは最大で4J/g、好ましくは最大2J/gの非常に低い融解熱(融解エンタルピー)のみを有する(粉粒体について、ISO11357-3(2013-04)に従って、20℃/分の加熱速度で示差走査熱量測定(DSC)により測定した)。微結晶性ポリアミド(A3)は、可視光を著しく散乱しない微小な微結晶を有するとともに、4～25J/gの範囲、好ましくは8～22J/gの範囲の適度な融解熱を有する(粉粒体について、ISO11357-3(2013-04)に従って、20℃/分の加熱速度で示差走査熱量測定(DSC)により測定した)。

【0057】

成分(A3)に含まれる脂環式ジアミン又は脂環式ジカルボン酸の濃度は、(A3)に含まれる全てのジアミン又はジカルボン酸の合計に基づいて、好ましくは少なくとも20モル%、特に少なくとも40モル%、特に好ましくは少なくとも50又は60モル%である。特に好ましくは、脂環式ジアミン又は脂環式ジカルボン酸の濃度は、成分(A3)に含まれる全てのジアミン又はジカルボン酸の合計に基づいて、60～100モル%の範囲である。最も好ましくは、ポリアミド(A3)は、全ジアミンの合計に基づいて、60～100モル%の脂環式ジアミンを含み、脂環式ジカルボン酸を含まない。

【0058】

成分(A3)に関して、適切な脂環式ジアミンは、6～24個の炭素原子を含むものであって、例えば、ビスー(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン(MACM)、ビスー(4-アミノ-シクロヘキシル)-メタン(PACM)、ビスー(4-アミノ-3-エチル-シクロヘキシル)-メタン(EACM)、ビスー(4-アミノ-3,5-ジメチル-シクロヘキシル)-メタン(TMDC)、2,6-ノルボルナンジアミン又は2,6-ビスー(アミノメチル)-ノルボルナン又は1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサングジアミン、イソホロングジアミン、1,3-ビスー(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビスー(アミノメチル)シクロヘキサン、2,2-(4,4'-ジアミノジシクロヘキシル)プロパン(PACP)、又はこれらの混合物である。特に、アルキル置換ビスー(アミノシクロヘキシル)メタン又はビスー(アミノシクロヘキシル)プロパンが好ましい。直鎖及び／又は分枝C1～C6、好ましくはC1～C4アルキル基は、アルキル置換基、したがって、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又はブチル基として好ましく、メチル基が特に好ましい。特に好ましい実施例において、ビスー(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン(MACM)及びビスー(4-アミノ-3,5-ジメチル-シクロヘキシル)-メタン(TMDC)がアルキル置換ビスー(アミノシクロヘキシル)メタンとして用いられる。脂環式ジアミンPACM、MACM及びTMDCが特に好ましい。

【0059】

脂環式ジアミンに加えて、例えば、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサングジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタングジアミン、2-メチル-1,8-オクタングジアミン、1,9-ノナングジアミン、1,10-デカングジアミン、1,11-ウンデカングジアミン、1,12-ドデカングジアミン、1,13-トリデカングジアミン、1,14-ドデカングジアミン、m-キシリレンジアミン、及びp-キシリレンジアミンなどの、他の脂肪族ジアミン及び芳香族ジアミンがポリアミド(A3)を形成するために限定された範囲内で用いられ得る。

【0060】

6～10個の炭素原子を含む直鎖脂肪族ジアミン、特に、1,6-ヘキサングジアミンが好ましい。成分(A3)におけるこれらの他のジアミンは、成分(A3)における全ジアミンの80モル%を超えないが、成分(A2)における全ジアミンの好ましくは60モル%以下、特に好ましくは40モル%以下である。成分(A2)は、特に好ましくは、脂環式ではないさらなる他のジアミンを実質的に含まない。

【0061】

ポリアミド(A3)に適したジカルボン酸は、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、C36-ダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シスー及び／又はトランスーシクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸及び／又はシスー及び／又はトランスーシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)、及びこれらの混合物である。芳香族ジカルボン酸及び直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましい。ジカルボン酸テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸及びドデカン二酸が特に好ましい。

【0062】

また、ポリアミド(A3)は、さらなるモノマーとして、ラクタム又はアミノカルボン酸、特に、 α , ω -アミノ酸又は6～12個の炭素原子を含むラクタムを含み、例として以下の選択肢:m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、カプロラクタム(CL)、 α , ω -アミノカプロン酸、 α , ω -アミノヘプタン酸、 α , ω -アミノオクタン酸、 α , ω -アミノノナン酸、 α , ω -アミノデカン酸、 α , ω -アミノウンデカン酸(AUA)、ラウロラクタム(LL)、及び α , ω -アミノドデカン酸(ADA)が挙げられる。カ

プロラクタム、 α ， ω －アミノカプロン酸、ラウロラクタム、 α ， ω －アミノウンデカン酸及び α ， ω －アミノドデカン酸が特に好ましい。成分（Ａ３）におけるラクタム又はアミノ酸の割合は、各々の場合に、（Ａ３）を形成する全モノマーの合計に基づいて、０～４５モル％、好ましくは２～４０モル％、特に好ましくは３～３５モル％であり、脂環式ジアミンの濃度は、常に少なくとも２０モル％である。

【００６３】

脂環式ジアミンをベースとした好ましいポリアミド（Ａ３）は、MACM9、MACM10、MACM11、MACM12、MACM13、MACM14、MACM16、MACM18、PACM9、PACM10、PACM11、PACM12、PACM13、PACM14、PACM16、PACM18、TMDC9、TMDC10、TMDC11、TMDC12、TMDC13、TMDC14、TMDC15、TMDC16、TMDC17、TMDC18又はコポリアミド、例えば、MACMI/12、MACMT/12、MACMI/MACMT/12、6I/6T/MACMI/MACMT/12、3-6T（3-6＝トリメチルヘキサメチレン－１，６－ジアミン）、6I/MACMI/MACMT、6I/PACMI/PACMT、6I/6T/MACMI、MACMI/MACM36、12/PACMI又は12/MACMT、6/PACMT、6/IPDT又はこれらの混合物、MACM9-18/PACM9-18、MACM9-18/TMDC9-18、TMDC9-18/PACM9-18、特に、MACM10/PACM10、MACM12/PACM12及びMACM14/PACM14、及びこれらの混合物である。

【００６４】

成分（Ａ４）－非結晶性部分芳香族ポリアミド

ポリアミド（Ａ４）は、２０Ｋ／分の加熱速度で、DIN EN ISO 11357-3（２０１３）に従って測定した融解エンタルピーが、８Ｊ／ｇ未満、好ましくは５Ｊ／ｇ未満であることを特徴としている。

【００６５】

さらに、非結晶性部分芳香族ポリアミド（Ａ４）は、好ましくは、加熱速度２０Ｋ／分で、DIN EN ISO 11357-2（２０１３-０４）に従って測定した、９０～２５０℃の範囲、好ましくは１１０～２２０℃の範囲、より好ましくは１１５～２００℃の範囲のガラス転移温度を有する。

【００６６】

ポリアミド（Ａ４）は、好ましくは、PA5I、PA6I、PADI（D＝２－メチル－１，５－ペンタンジアミン）、PA5I/5T、PADI/DT、PA6T/6I、PA5I/5T/6I/6T、PA5I/5T/DI/DT、PA6I/6T/DI/DT、PA6I/10I、PA10I/10T、PAMXDI、PAMXD6/MXDI並びにこれらのコポリマー及び混合物からなる群から選択される。特に、PA5I/5T、PADI/DT又はPA6T/6Iは、好ましくは、ポリアミド（Ａ４）として用いられる。ポリアミド（Ａ４）がイソフタル酸及びテレフタル酸から得られる場合、イソフタル酸：テレフタル酸のモル比は、好ましくは５１～１００：４９～０（モル％）であり、最も好ましくは６０～８０：４０～２０（モル％）であり、 $I/(I+T)=100$ モル％の比率は、考慮したポリアミド（Ａ４）において、イソフタル酸のみを用いることを意味している。

【００６７】

ポリアミド（Ａ４）は、好ましくは、DIN EN ISO 307：２０１３-０８に従って、２０℃の温度、m-クレゾール１００mLのポリマー０．５ｇ溶液について測定したときに、最大２．７、好ましくは最大２．３、特に最大２．０の溶液粘度 η_{rel} を有する。好ましくは、ポリアミド（Ａ４）は、１．５～２．３の範囲、特に１．６～２．０の範囲の溶液粘度 η_{rel} を有する。

【００６８】

成分（Ｂ）－フルオレン化合物

ポリアミド組成物は、成分Ａ～Ｅの合計に関して、０．５～１５重量％、好ましくは０

． 8 ～ 10 重量％の範囲、最も好ましくは 1.0 ～ 7.0 重量％の範囲で成分（B）を含む。成分（B）は、IUPAC（国際純正・応用化学連合）命名法では、トリシクロ〔7.4.0.0^{2,7}〕トリデカ-2,4,6,9,11,13-ヘキサンであり、化学式 C₁₃H₁₀を有する化学物質であるフルオレン又は 9H-フルオレンから得られる。

【0069】

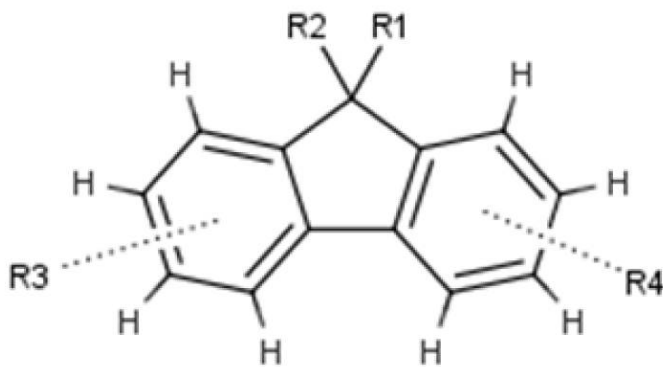
好ましくは、（B）の融点は、マトリックスに用いられる熱可塑性樹脂（A）の融点よりも低い。

【0070】

フルオレン化合物（B）は、好ましくは、下記の化学式 1 の化学構造を有している。ここで、置換基 R₁、R₂、R₃ 及び R₄ の少なくとも 1 つは、水素原子ではない。置換基の少なくとも 2 つは、水素原子と異なることが好ましい。置換基 R₃ 及び R₄ は、各六員環における 4 つの水素原子のうち一つ又は複数の水素原子を置換することができる。好ましくは、R₃ 及び R₄ は水素原子である。

【0071】

【化 1】



化学式1

【0072】

特に、R₁ 及び R₂ は同一であるか又は異なるものであり、R₃ 及び R₄ は水素原子である。特に、R₁ 及び R₂ は同一である。

【0073】

好ましくは、R₁ 及び R₂ は、

ヒドロキシフェニル、例えば、2-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル、

フェノキシアルカノール、例えば、4-フェノキシエタノール、4-フェノキシプロパノール、4-フェノキシイソプロパノール、

C₁-C₄-アルキルヒドロキシフェニル、例えば、4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル、3-ヒドロキシ-2-メチルフェニル、4-ヒドロキシ-2,6-ジメチルフェニル、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル、

ジヒドロキシフェニル、例えば、3,4-ジヒドロキシフェニル、2,4-ジヒドロキシフェニル、2,5-ジヒドロキシフェニル、3,4-ジヒドロキシ-5-メチルフェニル、3,4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル、2,4-ジヒドロキシ-3,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリヒドロキシフェニル、

トリヒドロキシフェニル、例えば、2,3,5-トリヒドロキシフェニル、2,4,5-トリヒドロキシフェニル、3,4,5-トリヒドロキシフェニル、2,3,4-トリヒドロキシフェニル、2,3,6-トリヒドロキシフェニル、

モノグリシジルオキシフェニル、例えば、4-グリシジルオキシフェニル、4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル、

ジグリシジルオキシフェニル、例えば、3, 4-ジ- (グリシジルオキシ) フェニル、トリグリシジルオキシフェニル、例えば、3, 4, 5-トリ- (グリシジルオキシ) -フェニル、

グリシジルオキシアルコキシフェニル、例えば、モノグリシジルオキシアルコキシフェニル、4-グリシジルオキシエトキシフェニル、4-グリシジルオキシエトキシフェニル、4-グリシジルオキシエトキシ-3-メチルフェニル、

アミノフェニル、例えば、4-アミノフェニル、4-アミノ-3-メチルフェニル、3-アミノ-2-メチルフェニル、4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル、又は4-アミノ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル、4-アミノ-2, 6-ジメチルフェニル、あるいは、

ヒドロキシ、

からなる群から選択される。

【0074】

さらに、R3及びR4が水素であることが好ましい。本発明に用いられ得るこのようなフルオレン化合物(B)の例としては、

9, 9-ビス(ヒドロキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(2-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(ビス-フェノールフルオレン、BPF)、

9, 9-ビス(フェノキシアルカノール)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(4-フェノキシ-エタノール)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェノキシ-プロパノール)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェノキシ-イソプロパノール)フルオレン、

9, 9-ビス(C1-C4-アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、(ビス-クレゾールフルオレン、BCF)、9, 9-ビス(3-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(ジヒドロキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)フルオレン(ビス-カテコールフルオレン、BCAF)、9, 9-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 4-ジヒドロキシ-5-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(トリヒドロキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 3, 5-トリヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2, 3, 6-トリヒドロキシフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(モノグリシジルオキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン(BPFG)及び9, 9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(BCFG)、

9, 9-ビス(ジグリシジルオキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス[3, 4-ジ- (グリシジルオキシ) フェニル]フルオレン(ビス-カテコールフルオレンテトラグリシジールエーテル)、

9, 9-ビス(トリグリシジルオキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス[3, 4, 5-トリ- (グリシジルオキシ) -フェニル]フルオレン、

9, 9-ビス(グリシジルオキシアルコキシフェニル)フルオレン、例えば、9, 9-ビス(モノグリシジルオキシアルコキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-グリ

10

20

30

40

50

シジルオキシエトキシフェニル)フルオレン、(ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル、B P E F G)、9,9-ビス(4-グリシジルオキシエトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(B C E F G)、

9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、例えば、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、(ビスアニリンフルオレン)、9,9-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-アミノ-2-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-2,6-ジメチルフェニル)フルオレン、

9,9-ビスヒドロキシフルオレン、及び、

これらの組み合わせ及び混合物、が挙げられる。

【0075】

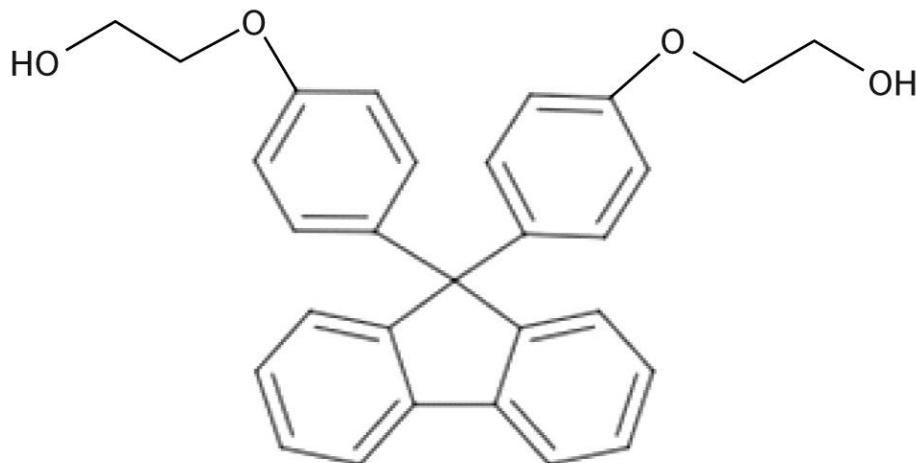
好ましくは、以下のフルオレン化合物が用いられる：ビスフェノルキシエタノールフルオレン(B P E F)、ビスフェノールフルオレン(B P F)、9,9-ビス(モノグリシジルオキシフェニル)フルオレン、例えば、9,9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン(B P F G)及び9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(B C F G)、9,9-ビス(ジグリシジルオキシフェニル)フルオレン、例えば、9,9-ビス[3,4-ジ(グリシジルオキシ)フェニル]フルオレン(ビスカテコールフルオレンテトラグリシジルエーテル)、9,9-ビス(トリグリシジルオキシフェニル)フルオレン、例えば、9,9-ビス[3,4,5-トリ(グリシジルオキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス(グリシジルオキシアルコキシフェニル)フルオレン、例えば、9,9-ビス(モノグリシジルオキシアルコキシフェニル)フルオレン、例えば、9,9-ビス(4-グリシジルオキシエトキシフェニル)フルオレン(ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル(B P E F G))、9,9-ビス(4-グリシジルオキシエトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(B C E F G)。

【0076】

最も好ましいものは、商品名オグソール(O g s o l) M F - 1 1として、大阪ガスケミカル株式会社から入手可能なビスフェノールエタノールフルオレン(B P E F)(化学式2)、及び商品名オグソール M F - 1 2として、入手可能なビスフェノールフルオレン(B P F)(化学式3)である。

【0077】

【化2】



化学式2

10

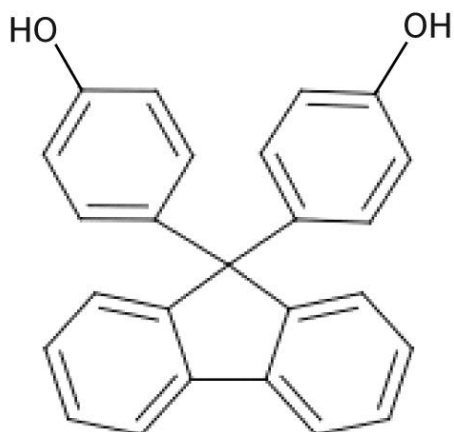
20

30

40

50

【化3】



化学式3

【0078】

成分（C）－アジン化合物

アジン化合物は、市販品であり、例えば、H. Bernetz、A z i n e D y e s 著、ウルマン工業化学百科事典（D O I 1 0 . 1 0 0 2 / 1 4 3 5 6 0 0 7 . a 0 3 _ 2 1 3 . p u b 3）に記載されている。好ましいアジン化合物は、例えば、ニグロシン及びインジュリンであり、ニグロシンが特に好ましい。本発明の目的のため、アジン化合物に関する限り、前記テキストを参照されたい。

【0079】

本発明の成形組成物は、成分（C）として、0.2～3.0重量%、好ましくは0.3～2.0重量%、特に0.4～1.5重量%のアジン化合物、特にニグロシンを含む。

【0080】

ニグロシン染料の合成は、例えば、アニリン、アニリン塩酸塩及びニトロベンゼンを、金属鉄又は銅及び塩化鉄（F e C l ₃）などの金属塩の存在下で、反応温度160～180℃の温度で加熱することで、酸化及び脱水縮合することにより行われる。ニグロシンは、反応条件、充填される原料、充填比などに応じて種々の異なる化合物の混合物として製造される。例えば、ニグロシンは、種々のトリフェナジンオキサジン及びフェナジンアジン化合物の混合物であってもよいと仮定される。

【0081】

成分（C）は、遊離塩基の形態又は塩の形態（例えば、塩酸塩）で用いられ得る。

【0082】

本発明のニグロシン（成分（C））として、カラーインデックスにおける、C. I. アシッドブラック2、C. I. ソルベントブラック5、C. I. ソルベントブラック5：1、C. I. ソルベントブラック5：2及びC. I. ソルベントブラック7として記述された黒色アジン系混合物が好適に用いられ得る（本明細書では、カラーインデックスの第3版に基づいてC. I. 名を記載している）。

【0083】

市販されているニグロシン染料の例には、スピリットブラックS B、スピリットブラックS S B B、スピリットブラックA B（いずれもC. I. ソルベントブラック5に分類される）；ニグロシンベースS A、ニグロシンベースS A P、ニグロシンベースS A P - L、ニグロシンベースE E、ニグロシンベースE E - L、ニグロシンベースE X、ニグロシンベースE X - B P（いずれもC. I. ソルベントブラック7に分類される）などが含まれる〔いずれもオリエント化学工業株式会社により製造されている〕。

【0084】

C. I. ソルベントブラック7（C A S 番号8005-02-5）を用いることが好ましい。

【0085】

アジン、特に成分（C）としてのニグロシンの、ISO 13320：2009による体積平均粒径（中央粒径）×50は、好ましくは、5～20ミクロンの範囲であり、さらに好ましくは5～15ミクロンの範囲である。本発明において、前記のニグロシンを用いた場合、アシスト射出成形が容易に実行され、内面の凹凸が低減された中空体が形成される。

【0086】

特に、成分（C）、特にニグロシンは、好ましくはポリアミド（A）、好ましくはポリアミド（A1）のベースにマスターバッチ又は濃縮物として本発明の成形組成物に導入することができ、アジン成分（C）、例えば、ニグロシンの含有量は、好ましくは、20～40重量%の範囲である。これらのマスターバッチのベースとして、脂肪族ポリアミドPA6、PA66、PA6/12又はこれらの混合物が好ましい。

10

【0087】

アジン成分（C）、例えば、ニグロシンにおける鉄の濃度は、例えば、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、さらに好ましくは0.4重量%未満である。これにより、樹脂の色としてニグロシンの分散性又は相溶性が改善され、したがって、樹脂から形成されるアシスト射出成形品の品質が改善される。

【0088】

アジン成分（C）、例えば、ニグロシンにおけるアニリンの濃度は、例えば、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、さらに好ましくは0.4重量%以下である。

【0089】

20

成分（D）－充填剤

好ましい実施例では、成形組成物は、繊維状充填剤（D1）又は粒子状充填剤（D2）から選択され少なくとも一種の充填剤（D）を、成分（A）～（E）の合計に対して、15～65重量%、より好ましくは20～60重量%、より好ましくは25～55重量%の量で含有している。

【0090】

成分（D1）－ファイバー

繊維補強剤（成分（D1））は、好ましくは、成分（A）～（E）の合計に対して、0～70重量%、より好ましくは15～65又は20～60重量%、特に好ましくは25～55重量%の量で含有されている。成分D1は、充填剤としてのみ存在し得る。

30

【0091】

提案するポリアミド組成物の他の好ましい実施例によれば、成分（D1）の補強剤は、ファイバー、特に、ガラス及び／又はカーボンファイバーであり、好ましくは長さ2～50mmの範囲の長さを有する短繊維、及び／又は5～40ミクロンの直径をそれぞれ有するエンドレスファイバー（ロービング）が好適に用いられる。特に、円形及び／又は非円形の断面を有するファイバーが用いられ、後者の断面の場合、断面アスペクト比（第2軸に対する断面の長軸）は、特に>2である。

【0092】

好ましくは、非円形断面を有し、かつ2、好ましくは3～8、特に3～5より大きい断面アスペクト比を有するガラスファイバーが用いられる。これらのいわゆる扁平のガラスファイバーは、長円形、楕円形、くびれを有する楕円形（いわゆる「コクーン」（又は「ピーナッツ」）型のファイバー）、長方形、又は略矩形の断面積を有する。

40

【0093】

非円形の断面積を有する本発明による扁平のガラスファイバーは、好ましくは、短ガラスファイバー（チョップドストランド；長さ0.1～50mm、好ましくは0.2～20mm、より好ましくは2～12mmのカットガラス）として用いられる。

【0094】

使用される扁平なガラスファイバーの他の好ましい特徴は、主（長）断面軸の長さが、好ましくは6～40ミクロンの範囲、特に15～30ミクロンの範囲にあり、第2断面軸の長さが、3～20ミクロンの範囲、特に4～10ミクロンの範囲にあることである。ま

50

た、円形及び非円形の断面を有するガラスファイバーの混合物は、本発明による成形化合物を強化するために用いられ得る。前記のように定義した扁平のガラスファイバーの量は、好ましくは、多くを占めている、すなわち、ファイバーの総重量の50重量%以上である。

【0095】

断面のアスペクト比が3～5である、いわゆる扁平のガラスファイバーが特に好ましい。特に、本発明によりEガラスファイバーが用いられる。しかし、A、C、D、M、S及びRのガラスファイバー又はこれらの混合物あるいはEガラスファイバーとの混合物など、他の全てのタイプのガラスファイバーを用いてもよい。

【0096】

円形断面を有するエンドレスファイバー（ロービング）で強化された成形化合物の場合、15～19ミクロンの直径を有する従来のエンドレスガラスファイバーの代わりに、10～14ミクロンの直径を有するもの、特に10～12ミクロンの直径を有するものを用いる場合、より高い靱性、したがって、より金属のような特性が得られる。

【0097】

本発明によるポリアミド成形化合物は、長繊維強化ロッド状ペレットの製造のための公知の方法により、特に、エンドレスファイバーストランド（ロービング）がポリマー熔融物で完全に浸漬され、冷却され、切断される引抜成形法により形成され得る。

【0098】

このようにして得られた長繊維強化ロッド状ペレットは、3～25mm、特に4～12mmのペレット長さを有するのが好ましく、射出成形又はプレス加工などの従来の加工方法を用いて、成形品となるようにさらに加工され得る。

【0099】

引抜成形法に使用されるエンドレスカーボンファイバーは、5～10ミクロン、好ましくは6～8ミクロンの直径を有する。マトリックスの結合及びファイバーの取り扱いを改善するために、ガラスファイバー及びカーボンファイバーのための従来技術として知られているように、化学的に異なる層でファイバーをコーティングすることができる。

【0100】

ガラスファイバー自体は、ファイバーの長さ及び断面形状とは無関係に、Eガラスファイバー、Aガラスファイバー、Cガラスファイバー、Dガラスファイバー、Mガラスファイバー、Sガラスファイバー、及び／又はRガラスファイバーからなる群から選択され得る。Eガラスファイバーが好ましい。

【0101】

成分（D2）－粒状充填剤

粒状充填剤（成分（D2））は、好ましくは、成分（A）～成分（E）の合計に対して、0～30重量%、より好ましくは0～20重量%、特に好ましくは0～10重量%の量で含まれている。

【0102】

成分（D2）のための粒状充填剤の材料は、この機能の専門家に知られた充填剤材料からなる。これは、特に、タルク、マイカ、ケイ酸塩、石英、珪灰石、カオリン、ケイ酸、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チョーク、重質炭酸カルシウム又はカット炭酸カルシウム、石灰、長石、無機顔料、例えば、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、二酸化チタン、酸化鉄（III）、マンガン酸化鉄（III）（ferric manganese oxide）、金属酸化物、特に、スピネル、例えば、銅酸化鉄（III）スピネル（copper ferric spinel）、銅クロム酸化物、亜鉛酸化鉄（III）（zinc ferric oxide）、コバルトクロム酸化物、コバルトアルミニウム酸化物、マグネシウムアルミニウム酸化物、銅クロムマンガン複合銅マンガン鉄複合酸化物、ルチル顔料、例えば、チタン亜鉛ルチル、ニッケルアンチモンチタネート、永久磁石あるいは磁化可能な金属又は合金、凹状の珪酸塩充填剤材料、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウム、フッ化カルシウム、及びこれらの化合物からなる群から選択される粒状充填剤材料を含む。また、充

10

20

30

40

50

填剤材料は、処理された表面を含み得る。

【0103】

成分(D2)は、好ましくは、ISO13320:2009に基づく、0.1~40 μm、好ましくは0.2~20 μm、特に0.3~10 μmの平均粒子サイズ×50を有する。

【0104】

成分(E) - 添加剤

好ましい実施例では、成形組成物は、少なくとも一種の添加剤(E)を、成分(A)~成分(E)の合計に関して、0~10重量%、より好ましくは0.2~10重量%、より好ましくは0.3又は0.4~9.0重量%の量で含有している。

【0105】

成分(E1) - 熱安定剤

本発明による熱可塑性成形化合物は、成分(E1)として、(A)~(E)の合計に関して、0~3.0重量%、好ましくは0.2~2.0重量%、特に好ましくは0.2~1.5重量%、特に好ましくは0.3~1.0重量%の少なくとも一種の熱安定剤又はサーモスタビライザを含む。熱安定剤又はサーモスタビライザは、一価又は二価銅の化合物、第二級芳香族アミンをベースとする安定剤、立体障害フェノール、ホスファイト、ホスホナイト、金属塩又は金属酸化物(特に金属は銅である)をベースとする安定剤及び前記安定剤の混合物からなる群から選択される。

【0106】

好ましい実施例では、熱安定剤(成分(E))は、以下からなる群から選択される：

・一価及び二価の銅化合物、例えば、一価又は二価の銅と無機又は有機酸あるいは一価又は二価フェノールとの塩、一価又は二価の銅の酸化物、又は銅塩とアンモニア、アミン、アミド、ラクタム、シアン化物又はホスフィンとの錯化合物、好ましくは、ハロゲン化水素酸、シアノ水素酸のCu(I)又はCu(II)塩又は脂肪族カルボン酸の銅塩である。一価銅化合物CuCl、CuBr、CuI、CuCN及びCu₂O並びに二価銅化合物CuCl₂、CuSO₄、CuO、銅(II)アセテート又は銅(II)ステアレートが特に好ましい。銅化合物は、そのようなものとして、又は濃縮物の形態で用いることができる。濃縮物は、銅塩を高濃度で含有するポリマー、好ましくは成分(A)又は(B)と同じ化学的性質を有するポリマーを意味すると理解されたい。銅化合物は、他のハロゲン化金属、特に、NaI、KI、NaBr、KBrなどのハロゲン化アルカリと組み合わせて用いるのが有利であり、ハロゲン化銅に対するハロゲン化金属のモル比は、0.5~20、好ましくは1~10、及び特に好ましくは3~7である；

- ・第二級芳香族アミンをベースとした安定剤；
- ・立体障害フェノールをベースとした安定剤；
- ・特に遷移金属に由来する金属塩又は金属酸化物であり、好ましくは、鉄塩又は酸化鉄、
- ・ホスファイト及びホスホナイト；及び、また、
- ・前記安定剤の混合物。

【0107】

本発明において用いられ得る第二級芳香族アミンをベースとした安定剤の特に好ましい例は、フェニレンジアミンとアセトンの付加物(Naugard A)、フェニレンジアミンとリノレンの付加物、Naugard 445、N、N'-ジナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-p-フェニレンジアミン又はこれら2つ以上の混合物である。

【0108】

本発明において用いられ得る立体障害フェノールをベースとした安定剤の好ましい例は、N、N'-ヘキサメチレンビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド、ビス(3,3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸)グリコールエステル、2,1'-チオエチルビス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-ブチ

10

20

30

40

50

リデンビス（３－メチル－６－tert－ブチルフェノール）、トリエチレングリコール－３－（３－tert－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－プロピオネート、又はこれらの安定剤の２つ以上の混合物である。

【０１０９】

好ましいホスファイト及びホスホナイトは、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイトジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－tert－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－tert－ブチル－６－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４，６－トリス（tert－ブチルフェニル））ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスファイト、６－イソオクチルオキシ－２，４，８，１０－テトラ－tert－ブチル－１２Ｈ－ジベンズ[d，g]－１，３，２－ジオキサホスホシン、６－フルオロ－２，４，８，１０－テトラ－tert－ブチル－１２－メチルジベンズ[d，g]－１，３，２－ジオキサホスホシン、ビス（２，４－ジ－tert－ブチル－６－メチルフェニル）メチルホスファイト、及びビス（２，４－ジ－tert－ブチル－６－メチルフェニル）エチルホスファイトである。特に好ましくは、トリス〔２－tert－ブチル－４－チオ－（２’－メチル－４’－ヒドロキシ－５’－tert－ブチル）フェニル－５－メチル）フェニルホスファイト及びトリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスファイト（バーゼルに所在するクラリアント社（Clariant）の商品であるホスタノックス（登録商標）（Hostanox）PAR24）である。

【０１１０】

特に好ましい実施例では、熱安定剤は、有機熱安定剤（特に、ホスタノックスPAR24及びイルガノックス（Irganox）1010）、ビスフェノールＡベースのエポキシド（特に、エピコテ（Epikote）1001）、及びCuI（ヨウ化銅）及びKI（ヨウ化カリウム）をベースとした銅含有安定剤の組み合わせからなる。専らCuI及びKIをベースとした熱安定化が特に好ましい。

【０１１１】

有機熱安定剤及び／又は銅又は銅化合物の添加に加えて、他の遷移金属化合物、特に、周期律表におけるVB族、VIB族、VIIB族又はVIIIB族の金属塩又は金属酸化物を用いることが好ましい。さらに、好ましくは、周期律表におけるVB族、VIB族、VIIB族又はVIIIB族の鉄又はスチール粉末などの遷移金属は、本発明による成形化合物には添加されない。

【０１１２】

成分（E2）－成分A～D及びE1とは異なるさらなる添加剤

ポリアミド組成物が成分A～E1と異なる、０～１２重量％の少なくとも一種の添加剤を含むことがさらに好ましい。添加剤は、UV安定剤及び光安定剤、潤滑剤、プロセス補助剤、着色及びマーキング剤、有機顔料、IR吸収剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、結晶成長抑制剤、核生成剤、縮合触媒、鎖延長剤、消泡剤、鎖延長添加剤、導電性添加剤、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、離型剤、分離剤、難燃剤、非ハロゲン系難燃剤、滴下防止剤、衝撃改質剤であって、特に、無水マレイン酸、アクリル酸又はメタクリル酸変性ポリオレフィンの形態をなす衝撃改質剤、蛍光増白剤、フォトクロミック添加剤、メタリック顔料からなる群から選択される。

【０１１３】

少なくとも一種の添加剤（E2）は、好ましくは、各々の場合に（A）～（E）の合計に対して、０～１２又は０～８．０重量％、より好ましくは０又は０．１～７．５重量％の量で含有されている。

【0114】

最も好ましくは、ポリアミド組成物は、

(A) 30.0～88.4重量%の部分結晶性脂肪族ポリアミドと、

(B) 1.0～10.0重量%の少なくとも一種のフルオレン化合物と、

(C) 0.4～1.5重量%の少なくとも一種のアジン化合物、特に少なくとも一種のニグロシンと、

(D) 10～68.4重量%の充填剤(D1)及び(D2)であって、

(D1) 10～60重量%のガラスファイバーと、

(D2) 0～30重量%の少なくとも一種の粒状充填剤と、

(E) 0.2～10.0重量%の少なくとも一種の添加剤、

(E1) 0.2～2.0重量%の少なくとも一種の熱安定剤と、

(E2) 0～8.0重量%の少なくとも一種のさらなる添加剤と、

からなり、

成分(A)～(E)の合計が100重量%となり、各々の所定の濃度範囲は(A)～(E)の合計に関連している。

【0115】

さらに、本発明は、前述の成形組成物から形成可能な成形品の製造方法及び成形品を提供する。そのような成形品及び金属成分を含む構造ハイブリッド部品は、押出成形、押出ブロー成形又は射出成形、好ましくは射出オーバーモールド成形により形成される。

【0116】

特に、本発明の成形品は、特に軽量構造のための金属-ポリアミドアセンブリを含み、金属とポリアミドをベースとする組成物との間に確実な結合が要求される。前記成形品は、特に自動車分野において用いられ得るものであって、例えば、ペダルなどの部品、例えば、アクセルペダル又はブレーキペダル、トランスミッション用オイルパン、ステアリングシステム用の金属製シャフト又はスリーブ付きプラスチック製ギアホイール、金属シャフト付きプラスチック製スロットバルブ、装飾ストリップ又はプロファイル、インストールメントパネル用キャリア、ダッシュボードトリムパネル、コネクタ、保持構造及びアーム、バッフルリップping、車両照明、車両センサー、クルーズコントロールシステム、距離センサー、パワーステアリングアシストなど、又は、電気又は電子分野において用いられ得るものであって、例えば、当該分野の部品、例えば、携帯電話ハウジング又はアセンブリ、プリンタ内の紙を搬送するための金属シャフトに取り付けられた駆動ホイール、コネクタ、コーティングされたワイヤ及び金属製コンダクタ、エアバッグ起動装置、ミラー調整装置など、に用いられ得る。前述のポリアミド組成物は、金属-ポリアミドアセンブリの製造に関する用途、すなわち、特に、金属製の本体又はシート上への機能性プラスチックエレメント又は機械的プラスチック補強材の射出、金属製インサートの周囲への射出成形、バックインジェクション、インモールドラミネーション及び金属プロファイル又はシートのコーティングに用いられる傾向にある。

【0117】

驚くことに、本発明による構造部品が、

・ISO19095に準拠した引張ラップ-剪断強度の観点から、金属と熱可塑性成分との間の優れた結合強度、

・熱可塑性成分が優れた表面特性(すなわち、非常に滑らかな表面)を有すること；

・熱可塑性成分が優れた長期耐熱性を有すること；

・良好な機械的特性；

・低重量、

を有することが立証されている。

【0118】

ポリアミド成形組成物を形成するため、典型的な配合機、例えば、一軸又は二軸スクリュ-押出機又はスクリュ-ニーダーにより成分(A)～(E)を調合した。乾燥した成分(A)、(B)、(D)及び(E)は、好ましくは、重量測定計量秤を介して吸入口へと

計測供給される。成分（D 1）は、重量測定計量秤を介して吸入口へと計測供給されるか、あるいはサイドフィーダーを介して溶融成分（A）へと計測供給される。また、成分（A）、（B）、（D）及び（E）は、ドライブレンドの形態で吸入口へと計測供給され得る。また、（B）及び／又は（C）は、好ましくは、濃縮物（マスターバッチ）の形態で、好ましくはポリアミド（A）の基材、より好ましくはポリアミド（A 1）の基材に用いられ得る。

【0119】

コンパウンディングは、第1のシリンダーについては、好ましくは70～100℃の設定シリンダー温度で、他のシリンダーについては、成分（A）の性質に応じて280～370℃で行われる。ノズルの前で真空化を行うか、あるいは大気に対して脱気を行うことができる。溶融物は、ストランド状に押し出され、水浴において10～90℃の温度で冷却され、続いてペレット化される。ペレットは、窒素下又は真空下において、80～120℃の温度で12～24時間に亘り、0.1重量%未満の含水量となるまで乾燥される。

【0120】

さらに、本発明は、基材と、詳細に上述した本発明によるポリアミド組成物からなるかあるいは当該ポリアミド組成物を含む熱可塑性成分から形成された少なくとも1つの層と、を含む多層構造体（又は構造部品）に関する。熱可塑性成分は基材と直接接触している。

【0121】

したがって、本発明は、本発明による金属に対する改善された接着性を有するポリアミド成形組成物（熱可塑性成分の単独の部分又は一部として）にさらに関し、例えば、金属成分を含む構造部品（基材）に直接結合されている。本発明によるポリアミド成形組成物からなるかあるいはこれを含む熱可塑性成分及び基材は、互いに直接結合される。したがって、別個の結合剤系、接着剤層又はプライマーは必要とされない。

【0122】

熱可塑性成分は、本発明によるポリアミド組成物を含むか、あるいは完全にポリアミド成形組成物からなる。ポリアミド成形組成物に存在するポリアミド（A）に加えて、熱可塑性成分は、好ましくは、さらなるポリマー、特に、ポリアミド成分（A）との混合物の形態で同様に提供され得るポリマーを含む。さらなるポリマー（存在する場合は、好ましくは、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリルブタジエン、スチレンコポリマー、アクリロニトリルスチレンコポリマー、ポリオレフィン、ポリオキシメチレン、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン（特にPSU、PESU、PPSUタイプのもの）、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、液晶ポリマー、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリウレタン（特にTPU、PURタイプのもの）、ポリシロキサン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、及びこれらの混合物又はこのような系に基づくコポリマーからなる群から選択される。

【0123】

基材は、特に金属成分である。基本的に、全ての金属、特に、構造部品の分野で一般的な金属、例えば、鋼（異なるタイプの強度を示すことができる）、高級鋼、スズ、軽金属、例えば、アルミニウム及びマグネシウムなど、又は、例えば、炭素、クロム、ニッケル、モリブデンとの金属合金などが用いられ得る。

【0124】

金属は、好ましくは、コーティング又は潤滑剤を含まない、アルミニウム、鋼又はステンレス鋼である。金属成分は、通常、シートメタルの形態又は形状部品に形成されたシートメタルの形態で使用される。

【0125】

さらに、本発明は、前述した多層構造体を製造するための第1の方法に関する。本発明による多層構造体（又は構造部品）は、以下のステップを含む方法により得られる。当該

10

20

30

40

50

方法は、

- a) 基材、例えば、金属成分を提供するステップと、
- b) 基材、例えば、金属成分を射出成形金型に導入するステップと、
- c) 詳細に前述した本発明のポリアミド組成物からなるかあるいは当該ポリアミド組成物を含む熱可塑性成分を基材、例えば、金属成分上又はその周囲に射出成形するステップであって、金属成分は、80～200℃、好ましくは100～160℃の範囲の温度を有する、射出成形ステップと、
- d) 冷却後に、金属－熱可塑性成分アセンブリを金型から取り外すステップと、を含む。

【0126】

ステップc)の間、熱可塑性成形組成物又はポリアミド組成物は、好ましくは、50～200mm/秒の速度、好ましくは60～150mm/秒の速度、特に、100～150mm/秒の速度で、金型に射出される。ここで、金型の温度（工具温度）は、好ましくは、100～160℃、より好ましくは120～150℃、特に130～145℃である。保持圧力は、好ましくは40～150MPa、より好ましくは60～120MPa、特に70～100MPaの範囲である。

【0127】

本発明による第2の方法によれば、前述した多層構造体は、成形後アセンブリに製造され得る。この方法は、以下のステップ、すなわち、

- a) 基材、例えば、金属成分を提供するステップと、
- b) 前述した本発明によるポリアミド成形組成物から形成された少なくとも1つの成形部品を提供するステップと、
- c) 少なくとも、基材と少なくとも1つの成形部品との間の永久的接触が確立される領域において、ポリアミド成形組成物が熱弾性又は熱可塑性になる温度まで、基材及び／又は少なくとも1つの成形部品を加熱するステップと、
- d) 基材を少なくとも1つの成形部品と接触させるステップと、を含むかあるいは、前記ステップからなる。

【0128】

好ましくは、ステップd)は、加圧下で、すなわち、本発明によるポリアミド成形組成物から形成された少なくとも1つの成形部品を基材に対して押圧することにより行われる。好ましくは、基材及び／又は少なくとも1つの成形部品は、ステップd)の間、ステップc)の温度に維持される。

【0129】

さらに、本発明は、前述した多層構造体を製造するための第3の方法に関し、当該方法は、基材（例えば、金属エレメント）の表面の少なくとも一部が本発明によるポリアミド組成物から形成された層でコーティングされていることを特徴としている。好ましくは、コーティングは、押出プロセスにより、好ましくは基材（例えば、金属エレメント）の全周に亘って行われ得る。好ましくは、基材は、連続的な形状、より詳細には円形又は扁平な断面を有するワイヤの形態、扁平な導電体又はチューブ、好ましくは、ポリアミド層の材料と共に押出金型を通過させてロールから供給される連続的な形態をなしている。押出コーティングの前に、金属エレメントのポリアミド層に対する接着は、好ましくは、溶媒及び／あるいは酸性又はアルカリ性の水溶液を含む洗浄浴により改善され、洗浄及び脱脂された後、乾燥されて、130～250℃、好ましくは150～230℃、特に好ましくは170～220℃の範囲の温度に予熱される。この金属エレメントの加熱は、好ましくは、熱風、火炎又はマイクロ波（高周波予熱）により行われる。

【0130】

実施例

以下の実施例により本発明をより詳細に説明する。

【0131】

以下の測定仕様によりポリアミドを分析し、ポリアミド成形化合物を試験した。特に記

10

20

30

40

50

載しない限り、成形されたままの乾燥状態で試験片を分析した。

【0132】

相対粘度（RV又は η_{rel} 、両用語は互換的に使用される）：

ISO 307：2013-08

ペレット

100 mlのm-クレゾール中に0.5 g

温度20℃

$RV = t / t_0$ による相対粘度の計算

【0133】

ガラス転移温度、融点、融解エンタルピー（融解熱）：

ISO 11357-1/-2/-3（2013-04）

ペレット

20 K/分の加熱速度で示差走査熱量測定（DSC）を行った。融点に関して、温度はピーク最大値で特定した。

【0134】

引張ラップー剪断強度

ISO 19095-1, -2, -3（2015-08）

ISO 19095の第3部第5.2項に従い、23℃の温度でかつ10 mm/分の試験速度で引張ラップー剪断強度を測定した。

ISO 19095の第2部第4.2項に記載されているオーバーラップ試験片（タイプB）、寸法及び配置

コンディショニング：23℃/50% rHで48時間

金属基材：脱脂したアルミニウム

【0135】

成形組成物の製造

東芝機械株式会社製の二軸押出機（TEM-37BS）を用いて、以下の表2の組成を有する成形組成物を製造した。成分A、B、C及びFを供給ゾーンに計量供給した。金型の上流におけるサイドフィーダー3バレルユニットにより、ガラスファイバー（D1）をポリマー溶融物に計量供給した。バレル温度は、実施例E1、E2及び比較例CE1～CE3については、300℃まで、実施例E3及び比較例CE4については、340℃までの上昇プロファイルとして設定した。120～200 rpmの回転速度で10 kg/時の処理量の実現した。ノズルの前で大気に対する脱気を実行した。配合された材料を直径3 mmの金型からストランドとして排出し、水冷後にペレット化した。ペレット化し、0.1重量%未満の含水量まで真空（30 mbar）でかつ110℃で24時間乾燥した後、ペレットの特性を測定し、試験サンプルを製造した。

【0136】

試験片の製造

引張ラップー剪断強度試験のための試験片は、ISO 19095（2015-08）のタイプB試験片による、金属ーポリアミドーアセンブリの製造のために設計された金型を用いるとともに、アーブルグ社製の射出成形機、オールラウンダー420C 1000-250により製造された。ポリアミド6T/6I化合物の場合、310℃～340℃まで上昇させたシリンダー温度を用いた。ポリアミド66化合物の場合、260℃～290℃に上昇させたシリンダー温度を用いた。全て実験において、工具温度は145℃であり、射出速度は150 mm/秒であり、保持圧力は100 MPaとした。

【0137】

ポリアミド成形組成物の製造のために、以下の材料を用いた（表1）。

【0138】

表1：成分（A）～（E）

10

20

30

40

50

【表 1】

成分	説明	商品名	製造元
PA6 (A)	カプロラクタムからなるポリアミド6、 RV=1. 62、融点222℃	グリロンA23	エムスケミーAG、 スイス
PA66 (A)	ヘキサメチレンジアミン 及びアジピン酸からなる ポリアミド66、RV=1. 85、融点260℃	レオナ1200	旭化成ケミカルズ 株式会社、日本
PA6T／6I (A)	ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸 及びイソフタル酸からなる ポリアミド6T／6I(70／30モル%)、 RV=1. 56、融点325℃	—	エムスケミーAG、 スイス
フルオレン (B)	ビス-フェノール-エタノール-フルオレン (BPEF)	オグソール MF-11	大阪ガスケミカル 株式会社、日本
ニグロシン (C)	C. I. ソルベントブラック7	ヌビアンブラック TH-807	オリエント化学工業 株式会社
ガラスファイバー (D1)	チョップドガラスファイバー、 長さ3mm及び直径10 μm	CS3J-260	日東紡績株式会社、 日本
CuI (E1)	ヨウ化銅(I)、少なくとも純度98%、 CAS-No. 7681-65-4	—	純正化学株式会社、 日本
KI (E1)	ヨウ化カリウム、少なくとも純度98%、 CAS-No. 7681-11-0	—	純正化学株式会社、 日本

【0139】

表 2：本発明による実施例 E x 1 ～ E x 3 及び比較例 C E x 1 ～ C E x 4

10

20

30

40

50

【表 2】

成分	単位	例						
		Ex1	Ex2	Ex3	CEx1	CEx2	CEx3	CEx4
PA66	重量%	62.4	46.8		66.7	65.9	65.9	
PA6T／6I	重量%			65.4				69.7
PA6	重量%		15.6					
フルオレン	重量%	3.5	3.0	3.5		3.5		
ニグロシン	重量%	0.8	1.3	0.8			0.8	
ガラスファイバー	重量%	33.0	33.0	30.0	33.0	33.0	33.0	30.0
CuI	重量%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
KI	重量%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
熔融樹脂温度	℃	290	285	335	290	290	290	335
引張ラップーせん断強度構造 :アルミニウム／PA組成物	MPa	57.6	52.2	50.5	20.5	33.7	21.5	22.0

【0140】

本発明の実施例Ex1～Ex3と比較例CEx1～CEx4とを比較することにより、成分（B）及び（C）を含まないポリアミド組成物、あるいは（B）又は（C）のみを含む組成物は金属基材に対する接着が減少していることが明確に分かった。（B）及び（C）の双方を含む本発明の実施例におけるポリアミド組成物だけにより、高い引張ラップー剪断強度を有する金属基材を含む多層構造体が可能となる。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 K 5/34 (2006.01)

C 0 8 K 5/34

C 0 8 L 77/00 (2006.01)

C 0 8 L 77/00

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 2 1 0 5 1 4 (J P, A)

国際公開第 2 0 1 5 / 1 5 9 8 3 4 (W O, A 1)

国際公開第 2 0 1 5 / 1 6 6 8 9 6 (W O, A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8 ,

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4 ,

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0 ,

B 2 9 C 4 5 / 1 4 ,

B 2 9 C 4 5 / 2 6