

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5973575号  
(P5973575)

(45) 発行日 平成28年8月23日(2016.8.23)

(24) 登録日 平成28年7月22日(2016.7.22)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 77/06 (2006.01)	C08L 77/06
B60B 5/02 (2006.01)	B60B 5/02
B29C 45/00 (2006.01)	B29C 45/00
B29K 77/00 (2006.01)	B29K 77/00

請求項の数 1 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2014-528546 (P2014-528546)
(86) (22) 出願日	平成24年8月29日 (2012.8.29)
(65) 公表番号	特表2014-534274 (P2014-534274A)
(43) 公表日	平成26年12月18日 (2014.12.18)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/052847
(87) 国際公開番号	W02013/033201
(87) 国際公開日	平成25年3月7日 (2013.3.7)
審査請求日	平成27年6月9日 (2015.6.9)
(31) 優先権主張番号	61/528,438
(32) 優先日	平成23年8月29日 (2011.8.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国デラウェア州19805. ウィルミントン. センターロード974. ピー・オー・ボックス2915. チェスナ ット・ラン・プラザ
(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(72) 発明者	ジョン ゲイブノーニス アメリカ合衆国 19806 デラウェア 州 ウィルミントン ウエスト 16 ス トリート 1806

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】車両用のコンポジットホイール

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 式

- C (O) (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>C (O) NH (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH - (I) ;  
 - C (O) (CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>C (O) NH (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH - (II) ;  
 - C (O) (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C (O) NH (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH - (III) ; および  
 - C (O) (CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>C (O) NH (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH - (IV) ;

からなる群から選択される少なくとも1つの繰り返し単位から本質的になる、nが4、6、および10から選択される整数である、20~70重量パーセントの少なくとも1つのポリアミド樹脂であって、前記ポリアミド樹脂が式(I)の繰り返し単位を有するときは、式(II)~(IV)の少なくとも1つの他の繰り返し単位もまた少なくとも30モル%含有率で存在する樹脂と;

(B) 20~65重量パーセントの1つ以上の纖維強化剤と;

(C) 0~20重量パーセントの1つ以上のポリマー強靭化剤とを含む熱可塑性ポリアミド組成物であって、

(A)、(B)、および(C)の前記重量百分率が(A)+(B)+(C)の総重量を基準とする

組成物を含む、射出成形コンポジットホイール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、モーター付き車両などの車両用の射出成形コンポジットホイールの分野に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

モーター付き車両などの、すべてのタイプの車両の減量は、車両のエネルギー効率を向上させるためのアプローチである。ガラス強化プラスチックはこれまで、車両の重量を減らすために金属に取って代わるための重要な候補であった。プラスチック車輪リムは一例である。低密度強化プラスチックはこれまで、自転車、全地形万能車（ATV）、実用車（UTV）、および潜在的自動車車両におけるプラスチックホイールのための鍵になる要因であった。

10

## 【0003】

しかし、熱可塑性樹脂は、金属と比べてより低い強度および弾性率を有する。繊維強化は、熱可塑性樹脂の強度および弾性率を著しく向上させるが、破断点伸びを低下させ、プラスチックを究極的に脆いものにする。高い強度、高い剛性、および高い伸びの強化熱可塑性樹脂を所有することが望ましい。ほとんどの30～40重量パーセント繊維強化熱可塑性ポリアミドおよび他のポリマーは、10～12Gpaの引張弾性率と2.5～3.0%の破断点伸びとを与える。

## 【0004】

米国特許第4,072,358号明細書は、圧縮成形カットガラス繊維強化プラスチックホイールであって、前記カットガラス繊維が0.125～1.5インチの長さであるホイールを開示している。

20

## 【0005】

米国特許第5,277,479号明細書は、統合的に成形されたリムおよびディスクを含む樹脂ホイールを開示しており、このホイールは、短い繊維（0.1～0.5mm）と長い繊維（1mm超）とを含む繊維強化熱可塑性樹脂を射出成形することによって形成される。

## 【0006】

米国特許出願公開第2012/0001476号明細書は、ポリアミド組成物を含む射出成形コンポジットホイールを開示している。

30

## 【0007】

ある金属合金およびあるポリマーに関連した別の問題は、応力下の部品が、応力下および無機塩と接触しているときに加速腐食を受ける、塩分応力（誘起）腐食割れ（SSCC）である。これは多くの場合、部品の亀裂および時期尚早の破損をもたらす。

## 【0008】

「Salt Resistant Polyamide Compositions（耐塩性ポリアミド組成物）」という表題の米国特許出願公開第2010/0233402号明細書は、相当する脂肪族ホモポリアミドと比べてとりわけ金属ハロゲン化物および塩に対して向上した耐薬品性を示すある種の半芳香族コポリアミドを開示している。これらのコポリアミドでは、少なくとも15モルパーセントの繰り返し単位は、芳香族構造を含むモノマーに由来する。このように、20～30モルパーセントの6T単位を含む半芳香族コポリアミド612/6Tは、相当するホモポリアミドPA612よりも向上した耐塩性を示す。

40

## 【0009】

しかし、コポリアミド中の2つ以上のタイプの繰り返し単位の存在は、マイナスの結果を典型的には有する。これらのコポリアミドは、低下した程度の結晶化度を有する。結果としてそれらは、相当するホモポリアミドと比べて劣った高温特性を示す。これらの特性としては、それらの最終用途の多くで重要である高温での剛性、強度および耐クリープ性などの機械的特性が挙げられる。芳香族繰り返し単位含有率が増加して50モルパーセントに近づくにつれて、ポリマーは次第に非晶質になり、相応して高温特性のより大きい損

50

失を示す。

【0010】

さらに、化石原材料価格の上昇は、再生可能な原料からの直鎖状の、長鎖ジカルボン酸からエンジニアリングポリマーを開発することを望ましいものにする。したがって、石油化学ベースのポリマーと類似のまたはそれよりも良好な性能特性を有する再生可能なバイオベースのポリマーの需要がある。例として、P A 6 1 0などの再生可能なナイロン材料は、リシノール酸由来のセバシン酸(C 1 0)をベースとしている。しかし、リシノール酸生産は、トウゴマの実の処理を必要とし、非常にアレルギー性の材料および非常に有毒なリシンの取り扱いを伴う。さらに、セバシン酸の製造は、高エネルギー消費、大量の塩副生物および他の副生物という重荷を負う。

10

【0011】

国際公開第2010/068904号パンフレットは、高い収率および選択率でバイオマスベースのトリグリセリドから再生可能なアルカンを製造するための方法、および再生可能な二酸へのそれらの発酵を開示している。油および脂肪とも呼ばれる、そのように天然に存在するトリグリセリドは、脂肪および油のタイプに特有の様々な脂肪酸鎖長からなる。C 1 2、1 4、1 6およびC 1 8脂肪酸をベースとするトリグリセリドが植物油の中で最も豊富である。大豆油、パーム油、ヒマワリ油、オリーブ油、綿実油およびコーンオイルなどの幾つかの植物油は、C 1 6 - C 1 8脂肪エステルに富む(Ullmann's

Encyclopedia of Technical Chemistry, A. T. Thomas: 'Fats and Fatty Oils' (2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, electronic version, 10.1002/14356007.a10 173)。したがって、C 1 6 - C 1 8二酸に富む、そのような油から誘導される再生可能なアルカンの酸化発酵をベースとする二酸流れは、経済的および環境的に魅力のあるポリマーの形成に有用である可能性がある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

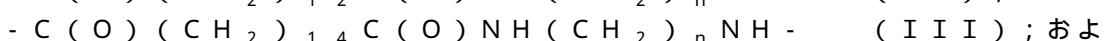
したがって、再生可能なC 1 2 ~ C 1 8二酸を使用する熱可塑性ポリマーが望ましい。射出成形にとって有利な特性を有し、塩分応力(誘起)腐食割れに対して高い耐性を提供し、かつ、8.5 Gpa以上である、高い引張弾性率と、4%破断点伸び以上である、高い破断点伸びとを示す熱可塑性組成物もまた望ましい。そのような熱可塑性組成物は、多くの車両用途にとって満足のいく韌性特性および耐塩性を提供するための纖維強化ホイールにとりわけ有用であろう。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

(A)式



40



からなる群から選択される少なくとも1つの繰り返し単位から本質的になる、nが4、6、および10から選択される整数である、20~70重量パーセントの少なくとも1つのポリアミド樹脂であって、ポリアミド樹脂が式(I)の繰り返し単位を有するときには、式(II)~(IV)の少なくとも1つの他の繰り返し単位もまた少なくとも30モル%含有率で存在する樹脂と；

(B) 20~65重量パーセントの1つ以上の纖維強化剤と；

(C) 0~20重量パーセントの1つ以上のポリマー強靭化剤とを含む熱可塑性ポリアミド組成物であって、

50

( A ) 、 ( B ) 、 および ( C ) の重量百分率が ( A ) + ( B ) + ( C ) の総重量を基準とする

組成物を含む、射出成形コンポジットホイールが開示される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】半結晶性コポリマーの動的機械分析を示す。

【図2】理想的応力 - 歪み曲線を例示する。

【図3】上向きおよび下向き (スローダウン) 衝撃試験に使用されるホイール試験検体の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

「車両」とは、ホイールで移動し、そして人々および / または積荷を輸送するかまたは他の機能を行うあらゆるデバイスを意味する。車両は、自動推進であってもなくてもよい。適用できる車両としては、自動車、オートバイ、ホイール付き建設車両、農業用または芝刈り用トラクター、全地形万能車 (ATV) 、トラック、トレーラー、自転車、台車、ショッピングカート、一輪車、およびドリーが挙げられる。

【0016】

射出成形コンポジットホイールは、( A ) 20 ~ 70 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂と、( B ) 20 ~ 65 重量パーセントの 1 つ以上の纖維強化剤であって、好ましくは前記纖維が 0.1 ~ 3.0 mm 、または 0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する強化剤と ; ( C ) 0 ~ 20 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含むポリアミド組成物を含む。

【0017】

別の実施形態は、( A ) 20 ~ 68 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂と、( B ) 20 ~ 65 重量パーセントの 1 つ以上の纖維強化剤であって、好ましくは前記纖維が 0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する強化剤と ; ( C ) 2 ~ 20 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含むポリアミド組成物を含む射出成形コンポジットホイールである。

【0018】

別の実施形態は、( A ) 20 ~ 65 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂と、( B ) 20 ~ 65 重量パーセントの 1 つ以上の纖維強化剤であって、好ましくは前記纖維が 0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する強化剤と ; ( C ) 5 ~ 12 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含むポリアミド組成物を含む射出成形コンポジットホイールである。

【0019】

別の実施形態は、( A ) 30 ~ 65 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂と、( B ) 23 ~ 55 重量パーセントの 1 つ以上の纖維強化剤であって、好ましくは前記纖維が 0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する強化剤と ; ( C ) 5 ~ 12 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含むポリアミド組成物を含む射出成形コンポジットホイールである。

【0020】

別の実施形態は、( A ) 40 ~ 60 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂と、( B ) 35 ~ 50 重量パーセントの 1 つ以上の纖維強化剤であって、好ましくは前記纖維が 0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する強化剤と ; ( C ) 5 ~ 12 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含むポリアミド組成物を含む射出成形コンポジットホイールである。

【0021】

本発明に使用されるポリアミド樹脂は、融点および / またはガラス遷移を有する。本明細書では融点およびガラス遷移は、10 / 分の走査速度での示差走査熱量測定法 ( DSC ) で測定される通りであり、ここで、融点は、第 1 加熱サイクルにおいて吸熱ピークの

10

20

30

40

50

最大で取られ、ジュール／グラム (J / g) 単位の融解熱は、吸熱ピーク内の面積であり、ガラス遷移は、明らかな場合には、エンタルピーの変化の中点と考えられる。

【0022】

本明細書では凝固点は、ASTM D3418により第1加熱サイクル後に実施される10 /分の走査速度での冷却サイクルにおいてDSCで測定される通りである。

【0023】

本明細書では用語デルタ融点マイナス凝固点 (MP - FP、単位での) は、特定のポリマーもしくはコポリマーの融点と凝固点との間の差であって、融点および凝固点が上に開示されたように測定される、差である。用語デルタMP - FPは、ポリマーもしくはコポリマーの結晶化度の一尺度であり、ある程度、ポリマーもしくはコポリマーの結晶化動力学を決定する。低いデルタMP - FPは、高い結晶化速度；および射出成形部分においてより速いサイクル時間を典型的には与える。低いデルタMP - FPは、同様に押出加工において望ましい高温特性を典型的には与える。

【0024】

動的機械分析 (DMA) が、温度の関数としての、貯蔵弾性率 (E') および損失弾性率 (E'') 、ならびにガラス遷移の測定のために本明細書では用いられる。  $\tan \delta$  デルタは、温度の関数としての貯蔵弾性率で割られた損失弾性率 ( $E''/E'$ ) から得られる曲線である。

【0025】

動的機械分析は、「Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction」, Menard K. P., CRC Press (2008) に詳細に考察されており、ISBNは978-1-4200-5312-8である。貯蔵弾性率 (E') 、損失弾性率 (E'') 曲線は、温度の上昇に応じてポリマー材料に起こる分子遷移に応えて特有の変化を示す。重要な遷移はガラス遷移と呼ばれる。それは、ポリマーの非晶質相がガラス状からゴム状状態へ遷移する、かつ大規模な分子運動を示す温度範囲を特徴づける。ガラス遷移温度はしたがってポリマー材料およびその形態構造の特有の特質である。本明細書に開示されるコポリアミド組成物については、ガラス遷移は、約20～約90の温度範囲にわたって起こる。 $\tan \delta$  デルタ曲線は、この温度範囲に目立ったピークを示す。このピーク  $\tan \delta$  デルタ温度は、 $\tan \delta$  デルタガラス遷移温度と当該技術分野においては定義され、ピークの高さは、ポリマー材料の結晶化度の尺度である。低い結晶化度のまたは結晶化度なしのポリマー試料は、非晶相分子運動の大きい寄与のために丈が高い  $\tan \delta$  デルタピークを示すが、高レベルの結晶化度の試料は、結晶相での分子がそのような大規模なゴム状運動を示すことができないのでより小さいピークを示す。こうして、本明細書では  $\tan \delta$  デルタガラス遷移ピークの値が、コポリアミドおよび溶融ブレンドされた熱可塑性ポリアミド組成物における結晶化度のレベルの比較指標として用いられる。

【0026】

図1は、貯蔵弾性率 (E') 、損失弾性率 (E'') 曲線およびコンピューター計算された  $\tan \delta$  デルタ曲線 ( $E''/E'$ ) を示す結晶性コポリマーの動的機械分析を示す。「Thermal Analysis of Polymers」, Sepe M. P., Rapra Review Reports, Vol. 8, No. 11 (1977) に考察されているように；より高い  $\tan \delta$  デルタピークは、より低い結晶化度に相当し、逆に、より低い  $\tan \delta$  デルタピークは、より高い結晶化度に相当する。

【0027】

ポリアミドは、1つ以上のジカルボン酸および1つ以上のジアミン、および／または1つ以上のアミノカルボン酸の縮合生成物、および／または1つ以上の環状ラクタムの開環重合生成物である。好適な環状ラクタムは、カプロラクタムおよびラウロラクタムである。ポリアミドは、全脂肪族であっても半芳香族であってもよい。

【0028】

本明細書に開示されるコポリマーは、2つ以上のジアミド分子繰り返し単位を有する。

10

20

30

40

50

コポリマーは、それらのそれぞれの繰り返し単位によって特定される。次のリストは、本明細書に開示されるホモポリマーおよびコポリマーポリアミド(PA)中のモノマーおよび繰り返し単位を特定するために用いられる省略形を例示する：

T M D	1, 4 - テトラメチレンジアミン	
H M D	1, 6 - ヘキサメチレンジアミン (または二酸と組み合わせて用いられるときには 6 )	
A A	アジピン酸	
D M D	デカメチレンジアミン	
6	- カプロラクタム	10
1 6	ヘキサデカン二酸	
1 8	オクタデカン二酸	
D D A	デカン二酸	
D D D A	ドデカン二酸	
T D D A	テトラデカン二酸	
T M D	1, 4 - テトラメチレンジアミン	
6 6	H M D と A A とから形成されるポリマー繰り返し単位	
6 1 0	H M D と D D A とから形成されるポリマー繰り返し単位	
6 1 2	H M D と D D D A とから形成されるポリマー繰り返し単位	
6 1 4	H M D と T D D A とから形成されるポリマー繰り返し単位	
6 1 6	H M D とヘキサデカン二酸とから形成されるポリマー繰り返し単位	20
6 1 8	H M D とオクタデカン二酸とから形成されるポリマー繰り返し単位	
6	- カプロラクタムから形成されるポリマー繰り返し単位	
1 1	1 1 - アミノウンデカン酸から形成されるポリマー繰り返し単位	
1 2	1 2 - アミノドデカン酸から形成されるポリマー繰り返し単位。	

#### 【0029】

当該技術分野において用語「6」は単独で用いられるときには - カプロラクタムから形成されるポリマー繰り返し単位を意味することに留意されたい。あるいは「6」は、アジピン酸などの二酸と組み合わせて、たとえば 6 6 で用いられるときには、「6」は H M D を意味する。ジアミンおよび二酸を含む繰り返し単位においては、ジアミンが最初に示される。さらに、「6」がジアミンと組み合わせて、たとえば 6 6 で用いられるときには、最初の「6」はジアミン H M D を意味し、2 番目の「6」はアジピン酸を意味する。同様に、他のアミノ酸またはラクタムに由来する繰り返し単位は、炭素原子の数を示すただ一つの数として示される。

#### 【0030】

コポリマー繰り返し単位はスラッシュ ( すなわち、/ ) で分離される。たとえばポリ(ヘキサメチレンドデカンジアミド / ヘキサメチレンテトラデカンジアミド)は、P A 6 1 2 / 6 1 4 ( 7 5 / 2 5 ) で略記され、括弧内の値は、コポリマー中の各繰り返し単位のモル% 繰り返し単位である。

#### 【0031】

様々な実施形態においてはコンポジットホイールに有用なポリアミド樹脂は、n が 4、6、および 10 から選択される整数である、式



からなる群から選択される少なくとも 1 つの繰り返し単位から本質的になる、ただし、ポリアミド樹脂が式 (I) の繰り返し単位を有するときには、式 (I I) ~ (I V) の少なくとも 1 つの他の繰り返し単位もまた少なくとも 30 モル% 含有率、好ましくは少なくとも 40、50、60、または 80 モル% 含有率で存在する。

## 【0032】

コンポジットホイールの様々な実施形態においてはポリアミド樹脂は、式(II)、式(III)および式(IV)からなる群から選択される繰り返し単位から本質的になる。

## 【0033】

コンポジットホイールの様々な実施形態においてはポリアミド樹脂は、式(I)および(II)の繰り返し単位から本質的になる。ポリアミド樹脂は、式(I)の50~92モルパーセント繰り返し単位と式(II)の8~50繰り返し単位とを有してもよい。

## 【0034】

コンポジットホイールの様々な実施形態においてはポリアミド樹脂は、式((II)および(III))の繰り返し単位から本質的になり；式(II)の8~92モルパーセント繰り返し単位と式(III)の8~92繰り返し単位とを好ましくは有する。ポリアミド樹脂は、式(II)の50~92モルパーセント繰り返し単位と式(III)の8~50繰り返し単位とを有してもよい。

10

## 【0035】

コンポジットホイールの様々な実施形態においてはポリアミド樹脂は、式((III)および(IV))の繰り返し単位から本質的になり；式(III)の8~92モルパーセント繰り返し単位と式(IV)の8~92繰り返し単位とを好ましくは有する。ポリアミド樹脂は、式(III)の50~92モルパーセント繰り返し単位と式(IV)の8~50繰り返し単位とを有してもよい。

## 【0036】

20

コンポジットホイールの様々な実施形態においてはポリアミド樹脂は、式(II)、式(III)および(IV)の繰り返し単位から本質的になり；式(II)の4~92モルパーセント繰り返し単位と、式(III)の4~92モルパーセント繰り返し単位と式(IV)の4~92繰り返し単位とを好ましくは有する。ポリアミド樹脂は、式(II)の50~92モルパーセント繰り返し単位と式(III)の4~46モルパーセント繰り返し単位と式(IV)の4~46モルパーセント繰り返し単位とを有してもよい。

## 【0037】

コンポジットホイールの好ましい実施形態においては、ポリアミド樹脂は、nが6である上に開示されたそれらの組み合わせのいずれかの繰り返し単位から本質的になる。

## 【0038】

30

用語「から本質的になる」は、実施形態がリストされた原料を必然的に含み、本発明の基本的なおよび新規な特性に実質的に影響を及ぼさない、リストされていない原料に開かれていることを意味する。本明細書では、たとえば、この用語は、ポリアミド樹脂に適用されるときには、ポリアミドが、たとえば、式(I)~(IV)の繰り返し単位を含み、そして追加の繰り返し単位が本発明の基本的なおよび新規な特性に実質的に影響を及ぼさない限り、少量の他の繰り返し単位を含んでもよいことを意味する。ポリアミド樹脂の基本的な特性としては、40未満、好ましくは30未満のデルタMP-FP；および0.23未満；好ましくは0.20未満の、DMAで測定されるような、tanデルタピーク値が挙げられる。

## 【0039】

40

一実施形態においてはコンポジットホイールに有用なポリアミド樹脂は、40未満、好ましくは30未満の、DSCで測定されるような、デルタMP-Fと；0.23未満；好ましくは0.20未満の、DMAで測定されるような、tanデルタピーク値とを有する。ポリアミド樹脂の別の好ましい特性は、50で少なくとも72時間の、本明細書に開示されるような、耐塩化亜鉛塩性である。

## 【0040】

コンポジットホイールに有用な熱可塑性組成物の基本的な特性としては、少なくとも10GPaの引張強度と、本明細書に開示されるように測定される、少なくとも4.0%、好ましくは少なくとも4.5%、より好ましくは少なくとも5.0%の破断点伸びとが挙げられる。

50

## 【0041】

本発明で有用なコポリアミドは、それらの少なくとも1つがバイオ源または「再生可能」である、脂肪族二酸と脂肪族ジアミンとから好ましくは製造される。「バイオ源」とは、二酸および／またはジアミンを製造するための主原料が、再生可能な生物学的源、たとえば、穀物、植物油、セルロース、リグニン、脂肪酸などの植物性物質；および脂肪、牛脂、鯨油、魚油などの油などの動物性物質であることを意味する。これらのバイオ源の二酸および脂肪族ジアミンは、それらがすべて、化石または石油源の二酸および脂肪族ジアミンと比べて；高レベルの炭素同位元素<sup>14</sup>Cを有するという点において独特的の特性を有する。この独特的の同位元素特徴は、非核の、従来の化学修飾によって影響を受けずにそのままである。このように、バイオ源材料中の<sup>14</sup>C同位元素レベルは、ポリアミドなどの、あらゆる下流生成物；またはポリアミドを含む生成物がバイオ源の材料を含むと明確に特定されることを可能にする不变の特徴を提供する。さらに、二酸、ジアミンおよび下流生成物中の<sup>14</sup>C同位元素レベルの分析は、下流生成物中のバイオ源炭素の百分率を検証するのに十分に正確である。

## 【0042】

コポリアミドは、ポリアミドの技術分野において周知であるように従来の化学的方法を用いて脂肪族二酸と脂肪族ジアミンとから製造される。「Nylon Plastics Handbook」, Melvin I. Kohan編、Hanser Publishers (1995)でのKohanを参照されたい。

## 【0043】

繰り返し単位(I)-(IV)が、大豆油、パーム油、ヒマワリ油、オリーブ油、綿実油、ピーナッツ油およびコーンオイルからなる群から選択される植物油から誘導されるC12、C14、C16およびC18二酸から製造される再生可能なコポリアミドが好ましい。

## 【0044】

脂肪族二酸のバイオ源は、従来の単離および精製プロセスと組み合わせられた周知の発酵プロセスによって入手可能である。たとえば、1,14-テトラデカン二酸は、参照により本明細書によって援用される、米国特許第6,004,784号明細書および同第6,066,480号明細書に開示されている手順に従ってカンジダ・トロピカリス(Candida tropicalis)を使用するミリスチン酸メチルの生物発酵によって入手可能である。他の-, -アルカンジカルボン酸もまた、他の脂肪酸、または脂肪エステルで同様な発酵法を用いて入手可能である。脂肪族二酸は、当該技術分野において周知の手順を用いて発酵プロセスから単離することができる。たとえば、英国特許第1,096,326号明細書は、発酵プロセスの酢酸エチル抽出、引き続く二酸の相当するジメチルエステルを提供するためのメタノールおよび硫酸触媒反応での抽出物のエステル化を開示している。

## 【0045】

C12、C14、C16およびC18二酸に富む、本発明に有用な好ましい再生可能な直鎖状の2価酸は、大豆油、パーム油、パーム核油、ココナツオイル、ヒマワリ油、オリーブ油、綿実油、およびコーンオイルからなる群から選択される植物油から誘導されてもよい。バイオマスベースのトリグリセリドは先ず、再生可能なC12、C14、C16およびC18直鎖状アルカンを高収率で提供するために国際公開第2010/068904号パンフレットに開示されている手順に従って水素化処理される。直鎖状アルカンは、それぞれ、98重量%超の純度、好ましくは99重量%超の純度のC12-C18アルカンを提供するために原材料セクションで本明細書に開示される蒸留手順を用いて精製することができる。

## 【0046】

$n = 16$ または18である、C<sub>n</sub>鎖長の直鎖状アルカンは、C<sub>n</sub>鎖長の所望の直鎖状ジカルボン酸へと別々に発酵させられてもよい。直鎖状アルカンを発酵させて直鎖状ジカルボン酸にするための方法および微生物は、たとえば、米国特許第5,254,466号明

10

20

30

40

50

細書；同第5, 620, 878号明細書；同第5, 648, 247号明細書、同第7, 405, 063号明細書および米国特許出願公開第2004/0146999号明細書（それらのそれぞれは、あらゆる目的のために本明細書の一部としてその全体をこの参照により援用される）に；ならびに欧州特許第1 273 663号明細書に記載されているものなど、公知である。発酵プロセスからの直鎖状ジカルボン酸の回収方法はまた、上に引用された参考文献の少なくとも幾らかに、およびまた、たとえば、国際公開第2000/20620号パンフレットおよび米国特許第6, 288, 275号明細書に開示されているように、公知である。

#### 【0047】

発酵は、アルカンヒドロキシル化活性を有する任意の好適な生体触媒によってもよい。アルカンヒドロキシル化活性は、末端メチル基のヒドロキシル化に関する。追加の酵素的ステップがカルボキシレート形態へのさらなる酸化のために必要とされる。アルコールオキシダーゼ [Kempら、Appl. Microbiol. and Biotechnol., 28: 370 (1988)] およびアルコールデヒドロゲナーゼによって触媒される、2つのさらなる酸化ステップが相当するカルボキシレートをもたらす。

#### 【0048】

アルカンヒドロキシル化活性の増強のために遺伝子組み換えされている微生物が生体触媒として特に好適である。ヒドロキシル化活性の増強は、別々にまたは様々な組み合わせで、増強されたアルカンモノオキシゲナーゼ、脂肪酸モノオキシゲナーゼもしくはシトクロム (cytochrome) P450 レダクターゼによるものであってもよい。たとえば、好適な生体触媒は、増加したシトクロム (cytochrome) P450 モノオキシゲナーゼ活性および/または増加したシトクロム (cytochrome) P450 レダクターゼ活性を発現させるために遺伝子組み換えされた属カンドイダ (Candida) 、ピキア (Pichia) 、またはサッカロミセス (Saccharomyces) の酵母などの微生物であってもよい。別にまたはさらに、好適な生体触媒は、-酸化経路を破壊するために遺伝子組み換えされてもよい。-酸化経路の破壊は、-酸化経路への代謝フラックスを増加させ、それによってモノ-およびジ末端カルボキシレートへのアルカンの転化のためのバイオプロセスの収率および選択率を増加させる。

#### 【0049】

例として、米国特許出願公開第2004/0146999号明細書は、好気条件下に、遺伝子組み換えされた高められたアルカンヒドロキシル化活性によって特徴づけられる形質変換ピキア・パストリス (Pichia pastoris) または遺伝子組み換えされた高められたアルカンヒドロキシル化活性によって特徴づけられる形質変換カンドイダ・マルトサ (Candida maltosa) を、形  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$  (式中、 $x = 4 \sim 20$  である) の少なくとも1つの  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{22}$  直鎖炭化水素と接触させることによる  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{22}$  モノ-およびジ-カルボン酸の生物学的生産方法を開示している。参考文献はまた、シトクロム (cytochrome) P450 モノオキシダーゼをエンコードする少なくとも1つの外来遺伝子と、シトクロム (cytochrome) P450 レダクターゼをエンコードする少なくとも1つの外来遺伝子と含み、アルカンヒドロキシル化活性が高められるように各遺伝子が好適な調節エレメントに動作可能なように連結した、形質変換ピキア・パストリス (Pichia pastoris) を開示している。高められたシトクロム (cytochrome) P450 活性および/または-酸化経路での遺伝子破壊を有する遺伝子組み換えされたカンドイダ・マルトサ (Candida maltosa) 菌株がまた開示されている。遺伝子組み換えは、米国特許出願公開第2004/0146999号明細書に記載されている通りであってもまたは当業者に周知の追加の方法によってもよい。公知の促進剤、コーディング領域、および終結シグナルが、酵素活性の発現のために使用されてもよい。

#### 【0050】

様々な実施形態で有用なポリアミド樹脂は、炭素分が、ASTM-D6866 バイオベースの測定方法 (Biobased Determination method) で

10

20

30

40

50

測定されるように、少なくとも 50 パーセントモダンカーボン (pMC) を含む炭素分を好ましくは有する。他の実施形態においてポリアミド樹脂は、ASTM-D 6866 方法で測定されるように、それぞれ、少なくとも 60、65、70、75、80、および 85 pMC のモダンカーボン分を有する。

【0051】

「バイオベース分」を誘導するための ASTM-D 6866 方法は、放射性炭素年代測定法と同じ概念に基づいて、しかし年齢方程式の使用なしに作り上げられている。この方法は、未知試料中の放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) の量対モダン参照基準 (modern reference standard) のそれの比を測定することに頼っている。この比は、単位「pMC」(パーセントモダンカーボン) での百分率として報告される。分析中の材料が現代放射性炭素と化石炭素 (化石炭素は、石油、石炭、または天然ガス源に由来する) との混合物である場合、得られた pMC 値は、試料中に存在するバイオマス材料の量と直接相関する。

【0052】

放射性炭素年代測定法に使用されるモダン参照基準は、西暦 1950 年にほぼ等しい公知の放射性炭素分の米国標準技術局 (National Institute of Standards and Technology) - USA (NIST - USA) 基準である。西暦 1950 年は、それが各爆発で大量の過剰放射性炭素 (「爆弾炭素」と称される) を大気中へ導入した熱核実験前の時を表すので選ばれた。これは、考古学者および地質学者向けの基準として用いるべき論理的時点であった。放射性炭素年代測定法を用いるものにとって、西暦 1950 年は、「ゼロ年」に等しい。それはまた、100 pMC を表す。

【0053】

大気中の「爆弾炭素」は、実験のピーク時および実験停止条約前の 1963 年に正常レベルのほぼ 2 倍に達した。大気内のその分布は、その出現以来ずっと概算されてきており、西暦 1950 年以来生息する植物および動物について 100 pMC よりも大きい値を示している。それは時間とともに徐々に低下し、今日の値はほぼ 107.5 pMC である。これは、コーン、植物油などの新鮮なバイオマス材料、およびそれらから誘導される材料が、107.5 pMC に近い放射性炭素シグネチャーを有するであろうことを意味する。

【0054】

5730 年のその核半減期の、放射性炭素年代測定法同位元素 ( $^{14}\text{C}$ ) は、検体炭素を化石炭素 (「デッド」) と生物圏 (「アライブ」) 原料との間で分配することを明らかに可能にする。化石炭素は、そのソースに依存して、ゼロに非常に近い  $^{14}\text{C}$  分を有する。

【0055】

化石炭素を現代炭素と組み合わせて材料にすると、現代 pMC 分の希釈をもたらすであろう。107.5 pMC が現代バイオマス材料を表し、そして 0 pMC が石油 (化石炭素) 誘導体を表すと仮定することによって、その材料についての測定 pMC 値は、2 つの成分タイプの割合を反映するであろう。したがって、現代植物油から 100% 誘導された材料は、107.5 pMC に近い放射性炭素シグネチャーを与えるであろう。その材料が 50% 石油誘導体で希釈された場合には、それは 54 pMC に近い放射性炭素シグネチャーを与えるであろう。

【0056】

バイオマス分結果は、100% が 107.5 pMC に等しく、0% が 0 pMC に等しいと割り当てるこことによって誘導される。この関連で、99 pMC の大きさがある試料は、93% の等価バイオベース分結果を与えるであろう。この値は、「平均バイオベースの結果」と呼ばれ、分析される材料内の成分がすべて現代生きているものか、起源が化石かのどちらかであると仮定している。

【0057】

ASTM-D 6866 方法によって提供される結果は、平均バイオベースの結果 (Me

10

20

30

40

50

an Biobased Result) であり、エンド成分放射性炭素シグネチャーにおけるばらつきを説明するための 6 % の絶対範囲 (平均バイオベースの結果の両側にプラスマイナス 3 %) を包含する。すべての材料は起源が現代または化石であると仮定される。結果は、その材料中に「存在する」バイオベースの成分の量であり、製造プロセスに「使用される」バイオベースの材料の量ではない。

【0058】

幾つかの商業分析研究所が ASTM - D 6 8 6 6 方法を行う能力を有する。本明細書での分析は、Beta Analytics Inc. (Miami FL, USA) によって行われた。

【0059】

1 つ以上の纖維強化剤は、ガラス纖維、炭素纖維、およびそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは纖維強化剤は、0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する。ガラス纖維は、円形または非円形断面のものであり得る。

【0060】

非円形断面ガラス纖維は、ガラス纖維の縦方向に垂直にあり、そして断面において最長直線距離に相当する主軸を有する断面を有するガラス纖維を意味する。非円形断面は、主軸に垂直方向の断面において最長直線距離に相当する短軸を有する。纖維の非円形断面は、繩型 (8 の字形) 形状、長方形；橢円形；略三角形；多角形；および矩形などの様々な形状を有してもよい。当業者によって理解されるであろうように、断面は、他の形状を有してもよい。主軸の長さ対マイナーアクセスのその比は好ましくは、5 : 1 ~ 6 : 1 である。この比はより好ましくは 2 : 1 ~ 5 : 1、その上より好ましくは 3 : 1 ~ 4 : 1 である。好適なガラス纖維は、欧州特許第 0 1 9 0 0 0 1 号明細書および欧州特許第 0 1 9 6 1 9 4 号明細書に開示されている。

【0061】

熱可塑性組成物は、0 ~ 20 重量パーセントのポリマー強靭化剤を含んでもよい。ポリマー強靭化剤は、ポリマー、典型的には、25 よりも下の融点および / またはガラス遷移温度を有するエラストマーであるか、またはゴム様である、すなわち、約 10 J / g 未満、より好ましくは約 5 J / g 未満の (ASTM 方法 D 3 4 1 8 - 8 2 によって測定される) 融解熱を有する、および / または 80 未満、より好ましくは約 60 未満の融点を有する。好ましくはポリマー強靭化剤は、ポリエチレン標準を使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されるときに、約 5,000 以上、より好ましくは約 10,000 以上の重量平均分子量を有する。

【0062】

ポリマー強靭化剤は、官能化強靭化剤、非官能化強靭化剤、または 2 つのブレンドであり得る。

【0063】

官能化強靭化剤は、ポリアミドと反応することができる反応性官能基がそれに結合している。そのような官能基は通常、既に存在するポリマー上へ小分子をグラフトすることによって、またはポリマー強靭化剤分子が共重合によって製造されるときに所望の官能基を含有するモノマーを共重合させることによってポリマー強靭化剤に「結合され」る。グラフト化の例として、無水マレイン酸が、フリーラジカルグラフト法を用いて炭化水素ゴム ( - オレフィンがプロピレンまたは 1 - オクテンなどの末端二重結合を持った直鎖オレフィンである、エチレン / - オレフィンコポリマーなどの) 上へグラフトされてもよい。結果として生じるグラフトポリマーは、それに結合したカルボン酸無水物および / またはカルボキシル基を有する。

【0064】

エチレンコポリマーは、官能基が共重合させられてポリマー、たとえば、エチレンと適切な官能基を含有する (メタ) アクリレートモノマーとのコポリマーになっているポリマー強靭化剤の例である。本明細書では用語 (メタ) アクリレートは、化合物がアクリレート、メタクリレート、またはこの 2 つの混合物のいずれかであってもよいことを意味する

10

20

30

40

50

。有用な(メタ)アクリレート官能性化合物としては、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、および2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。エチレンおよび官能化(メタ)アクリレートモノマーに加えて、酢酸ビニル、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレートおよびシクロヘキシリ(メタ)アクリレートなどの非官能化(メタ)アクリレートエステルなどの、他のモノマーが共重合させられてそのようなポリマーになってもよい。ポリマー強靭化剤としては、参照により本明細書によって援用される、米国特許第4,174,358号明細書にリストされているものが挙げられる。

## 【0065】

10

別の官能化強靭化剤は、カルボン酸金属塩を有するポリマーである。そのようなポリマーは、カルボキシルまたはカルボン酸無水物含有化合物を、それをポリマーに結合させるためにグラフトすることによってまたは共重合させることによって製造されてもよい。この種の有用な材料としては、E.I.DuPont de Nemours & Co. Inc. (Wilmington, DE 19898 USA) から入手可能なSurlyn(登録商標)アイオノマー、および上記の金属中和無水マレイン酸グラフトエチレン/-オレフィンポリマーが挙げられる。これらのカルボキシレ-ト塩のための好ましい金属カチオンとしては、Zn、Li、MgおよびMnが挙げられる。

## 【0066】

20

本発明に有用なポリマー強靭化剤としては、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)もしくは不飽和カルボン酸無水物でグラフトされた直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンコポリマー；不飽和カルボン酸無水物でグラフトされたエチレン/-オレフィンもしくはエチレン/-オレフィン/ジエンコポリマー；本明細書で定義されるような、コア-シェルポリマー、および非官能化強靭化剤からなる群から選択されるものが挙げられる。

## 【0067】

本明細書では用語エチレンコポリマーは、エチレンターポリマーおよび、すなわち4つ以上の異なる繰り返し単位を有する、エチレンマルチポリマーを含む。本発明においてポリマー強靭化剤として有用なエチレンコポリマーとしては、式E/X/Y[式中：

Eは、エチレンから形成されるラジカルであり；

Xは、

30



(式中、R<sup>1</sup>は、H、CH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であり、R<sup>2</sup>は、1~8個の炭素原子を有するアルキル基である)；酢酸ビニル；およびそれらの混合物から形成されるラジカルからなる群から選択され；ここで、Xは、E/X/Yコポリマーの0~50重量%を占め；

Yは、一酸化炭素、二酸化硫黄、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステルならびに前記先行酸のカリウム、ナトリウムおよび亜鉛塩、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジルビニルエーテルからなる群から選択されるモノマーから形成される1つまたは複数のラジカルであり；ここで、Yは、E/X/Yコポリマーの0.5~35重量%、好ましくはE/X/Yコポリマーの0.5~20重量%であり、かつEは、残りの重量パーセントであり、好ましくはE/X/Yコポリマーの40~90重量パーセントを占める]

40

のエチレンコポリマーからなる群から選択されるものが挙げられる。

## 【0068】

官能化強靭化剤は、官能基またはカルボキシレ-ト塩(金属を含む)を含有する最小約0.5、より好ましくは1.0、非常に好ましくは約2.5重量パーセントの繰り返し単位および/またはグラフト化分子と、官能基またはカルボキシレ-ト塩(金属を含む)を含有する最大約15、より好ましくは約13、非常に好ましくは約10重量パーセントのモノマーとを含有することが好ましい。任意の好ましい最小量が好ましい範囲を形成する

50

ために任意の好ましい最大量と組み合わせられてもよいことが理解されるべきである。ポリマー強靭化剤中に存在する2つ以上のタイプの官能性モノマー、および/または2つ以上のポリマー強靭化剤があってもよい。一実施形態においてはポリマー強靭化剤は、官能基またはカルボキシレ-ト塩(金属を含む)を含有する約2.5~約10重量パーセントの繰り返し単位および/またはグラフト化分子を含む。

【0069】

多くの場合組成物の靭性は、官能化強靭化剤の量および/または官能基および/または金属カルボキシレ-ト基の量を増加させることによって増大することが分かった。しかし、これらの量は、組成物が、とりわけ最終部品形状が達成される前に、架橋する(熱硬化する)可能性がある、および/または強靭化剤を最初に溶融させると互いに架橋する可能性があるポイントまで増やされるべきではない。これらの量の増加はまた、溶融粘度を増加させる可能性があり、溶融粘度はまた好ましくは、成形が困難にされるほど多く増加させられるべきではない。

【0070】

非官能化強靭化剤もまた、官能化強靭化剤に加えて存在してもよい。非官能化強靭化剤としては、エチレン/-オレフィン/ジエン(E P D M)ゴム、ポリエチレン(P E)およびポリプロピレンなどのポリオレフィン、およびエチレン/1-オクテンコポリマーなどのエチレン/-オレフィン(E P)ゴム、ならびにDow Chemical(M id l a n d M i c h i g a n)製のENGAGE(登録商標)ブランドでのそれらの市販コポリマーなどの同類のものなどのポリマーが挙げられる。他の非官能性強靭化剤としては、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンコポリマー、スチレン-水素化イソブレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-水素化ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレンブロックコポリマーおよびポリスチレンなどのスチレン含有ポリマーが挙げられる。たとえば、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、すなわちA B Sは、スチレンおよびアクリロニトリルをポリブタジエンの存在下で重合させることによって製造されるターポリマーである。割合は、15~35%アクリロニトリル、5~30%ブタジエンおよび40~60%スチレンと変わることができる。結果は、ポリ(スチレンアクリロニトリル)のより短い鎖で架橋されたポリブタジエンの長鎖である。

【0071】

本発明に有用な他のポリマー強靭化剤は、上に開示されたようなエチレンコポリマーを含む(ビニル芳香族コモノマー)コアであって、任意選択的に架橋され、そしてビニル芳香族コモノマー、たとえばスチレンを任意選択的に含有するコアと;ポリメチルメタクリレートを含んでもよい、そしてエポキシ、またはアミンを含む官能基を任意選択的に含有する別のポリマーを含むシェルとを有している。コア-シェルポリマーは、米国特許第4,180,529号明細書に記載されているタイプの多段順次重合技術によって製造される、多層で構成されていてもよい。各一連の段階は、既重合段階の存在下で重合させられる。したがって、各層は、直前段階のトップ上の層として重合させられる。

【0072】

使用されるとき、ポリマー強靭化剤の最小量は、溶融ブレンド熱可塑性組成物の0.5、好ましくは2、より好ましくは約6重量パーセントであり、一方、ポリマー強靭化剤の最大量は、約20重量パーセント、好ましくは約14重量パーセントである。任意の最小量が好ましい重量範囲を形成するために任意の最大量と組み合わせられてもよいことが理解されるべきである。

【0073】

有用なポリマー強靭化剤としては:

(a)エチレンと、グリシジル(メタ)アクリレートと、任意選択的に1つまたは複数の(メタ)アクリレートエステルとのコポリマー。

【0074】

10

20

30

40

50

(b) 無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸無水物でグラフトされたエチレン/-オレフィンまたはエチレン/-オレフィン/ジエン(EPDM)コポリマー。

【0075】

(c) エチレンと、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートと、任意選択的に1つまたは複数の(メタ)アクリレートエステルとのコポリマー。

【0076】

(d) 相当するアイオノマーを形成するためにZn、Li、MgまたはMn化合物と反応させられたエチレンとアクリル酸とのコポリマー  
が挙げられる。

【0077】

伸びは、材料韌性についての重要な指標である。韌性は、試料が破壊する前に吸収できるエネルギーの尺度である。図2は、理想的な応力-歪み曲線(11)を示す。エネルギー吸収は、引張試験での応力-歪み曲線の下の面積(12)によって特徴づけられる。類似の引張強度の材料を比較するときに、破断点伸びが高ければ高いほど、エネルギー吸収はより高く、韌性はより高い。

10

【0078】

別の実施形態は、ポリアミド組成物を含むコンポジットホイールであり、ここで、前記ポリアミド組成物から調製された4mm試験片は、ISO 527-1/2によって測定されるように、約8.5GPa以上、好ましくは10.0GPaの平均引張弾性率とISO 527-2/1Aに従って試験されるように少なくとも4%の破断点伸びとを有する。

20

【0079】

熱可塑性組成物は、3つ以上のヒドロキシル基を有する、かつ2000未満の数平均分子量( $M_n$ )を有する多価アルコール；少なくとも2000の数平均分子量を有する、かつエチレン/ビニルアルコールコポリマーおよびポリ(ビニルアルコールからなる群から選択される1つ以上のポリヒドロキシポリマー；第二級アリールアミンおよびヒンダードアミン光安定剤(HALS)、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される安定剤；銅塩；ならびにこれらの混合物からなる群から選択される熱安定剤を含んでもよい。

【0080】

熱可塑性組成物は、3つ以上のヒドロキシル基を有する、かつゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)でポリマー材料について測定されるように2000未満の2000未満の数平均分子量( $M_n$ )を有する、0~10重量パーセント、好ましくは0.1~10重量パーセントの、1つ以上の多価アルコールを含んでもよい。

30

【0081】

多価アルコールは、3つ以上のヒドロキシル基を含有する脂肪族ヒドロキシル化合物、3つ以上のヒドロキシル基を含有する脂肪族-脂環式化合物、3つ以上のヒドロキシル基を含有する脂環式化合物、芳香族およびサッカリドから選択されてもよい。

【0082】

好ましい多価アルコールとしては、少なくとも1つの原子によって互いに分離されているそれぞれの炭素原子に結合している一対のヒドロキシル基を有するものが挙げられる。とりわけ好ましい多価アルコールは、一対のヒドロキシル基がただ一つの炭素原子によって互いに分離されているそれぞれの炭素原子に結合しているものである。

40

【0083】

好ましくは、熱可塑性組成物に使用される多価アルコールは、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジ-トリメチロールプロパン、D-マンニトール、D-ソルビトールおよびキシリトールである。より好ましくは、使用される多価アルコールは、ジペンタエリスリトールおよび/またはトリペンタエリスリトールである。最も好ましい多価アルコールはジペンタエリスリトールである。

【0084】

様々な実施形態においては熱可塑性組成物中の前記多価アルコールの含有率は、0.2

50

5～10重量パーセント、好ましくは0.25～8重量パーセント、より好ましくは0.25～5、かつ1～4重量パーセントである。

【0085】

熱可塑性組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）でポリマー材料について測定されるように；少なくとも2000の数平均分子量（M<sub>n</sub>）を有する、エチレン／ビニルアルコールコポリマーおよびポリ（ビニルアルコール）からなる群から選択される0.1～10重量パーセントの少なくとも1つのポリヒドロキシポリマーを含んでもよい。好ましくはポリヒドロキシポリマーは、5000～50,000のM<sub>n</sub>を有する。

【0086】

一実施形態においてはポリヒドロキシポリマーは、エチレン／ビニルアルコールコポリマー（E V O H）である。E V O Hは、残りモル%がエチレンである、10～90モル%、好ましくは30～80モル%、40～75モル%、50～75モル%、および50～60モル%のビニルアルコール繰り返し分を有してもよい。熱可塑性組成物のための好適なE V O Hは、日本合成化学工業（日本国、東京）から入手可能なS o a r n o l（登録商標）AまたはDコポリマーおよびクラレ、日本国、東京から入手可能なE V A L（登録商標）コポリマーである。

【0087】

一実施形態においてはポリヒドロキシポリマーは、ポリ（ビニルアルコール）ポリマー（P V O H）である。熱可塑性組成物のための好適なP V O Hポリマーは、K u r a r a y E u r o p e G m b hから入手可能なM o w i o l（登録商標）ブランド樹脂である。

【0088】

熱可塑性組成物は、熱可塑性ポリアミド組成物の総重量を基準として、1～10重量パーセント；好ましくは1～7重量パーセント、より好ましくは2～7重量パーセントのポリヒドロキシポリマーを含んでもよい。

【0089】

熱可塑性組成物は、ポリアミド組成物の総重量を基準として、約0.1～1もしくは約1重量パーセント、より好ましくは0.1もしくは約0.1～0.7もしくは約0.7重量パーセントの第二級アリールアミンを含んでもよい。本発明に有用な第二級アリールアミンは、低い揮発度を有する高分子量有機化合物である。好ましくは、高分子量有機化合物は、少なくとも290、好ましくは少なくとも300、320、340、最も好ましくは少なくとも350の熱重量分析（T G A）によって測定されるような10%減量温度とともに、少なくとも260g／モル、好ましくは少なくとも350g／モルの分子量を有するとしてさらに特徴づけられる第二級アリールアミンからなる群から選択されるであろう。

【0090】

第二級アリールアミンとは、少なくとも1つ、好ましくは両方の炭素ラジカルが芳香族である、窒素原子に化学結合した2つの炭素ラジカルを含有するアミン化合物を意味する。好ましくは、たとえば、フェニル、ナフチルまたはヘテロ芳香族基などの、芳香族ラジカルの少なくとも1つは、好ましくは1～約20個の炭素原子を含有する、少なくとも1つの置換基で置換されている。

【0091】

好適な第二級アリールアミンの例としては、U n i r o y a l C h e m i c a l C o m p a n y, M i d d l e b u r y, C o n n. からN a u g a r d 445として商業的に入手可能な4,4'ジ（-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン；U n i r o y a l C h e m i c a l C o m p a n yからA m i n o xとして商業的に入手可能な、アセトンとのジフェニルアミンの反応の第二級アリールアミン縮合生成物；およびN a u g a r d S AとしてU n i r o y a l C h e m i c a l C o m p a n yからまた入手可能なパラ-（パラトルエンスルホニルアミド）ジフェニルアミンが挙げられる。他の好適な第二級アリールアミンとしては、I C I R u b b e r C h e m i c a l s

10

20

30

40

50

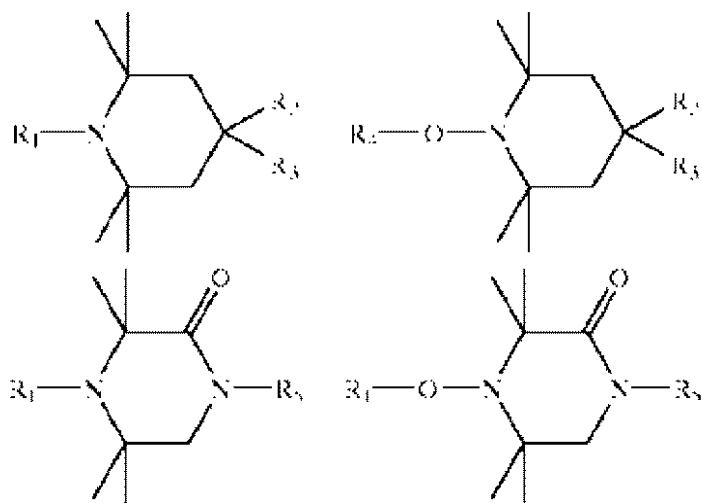
, Calcutta, India から入手可能な、N, N'-ジ-(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミンが挙げられる。他の好適な第二級アリールアミンとしては、4, 4'-ビス( , -第三オクチル)ジフェニルアミン、4, 4'-ビス( -メチルベンズヒドリル)ジフェニルアミン、および欧州特許第0509282 B1号明細書からのその他が挙げられる。

## 【0092】

ヒンダードアミン光安定剤(HALS)は、1つ以上のヒンダードアミン型光安定剤(HALS)であってもよい。HALSは、次の一般式の化合物およびこれらの組み合わせである。

## 【0093】

## 【化1】



10

20

## 【0094】

これらの式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は独立した置換基である。好適な置換基の例は、水素、エーテル基、エステル基、アミン基、アミド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基およびアリール基であり、それらにおいて置換基は順繰りに、官能基を含有してもよく；官能基の例は、アルコール、ケトン、酸無水物、イミン、シロキサン、エーテル、カルボキシル基、アルデヒド、エステル、アミド、イミド、アミン、ニトリル、エーテル、ウレタンおよびそれらの任意の組み合わせである。ヒンダードアミン光安定剤はまた、ポリマーまたはオリゴマーの一部を形成してもよい。

30

## 【0095】

好ましくは、HALSは、置換ピペリジン化合物から誘導される化合物、特に、アルキル置換ピペリジル、ピペリジニルまたはピペラジノン化合物、および置換アルコキシピペリジニル化合物から誘導される任意の化合物である。そのような化合物の例は、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリドン；2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール；ビス - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジル) - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル) ブチルマロネート；ジ - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート(Tinuvin(登録商標) 770、MW 481)；N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノールとコハク酸とのオリゴマー(Tinuvin(登録商標) 622)；シアヌル酸とN, N - ジ(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレンジアミンとのオリゴマー；ビス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) スクシネート；ビス - (1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート(Tinuvin(登録商標) 123)；ビス - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート(Tinuvin(登録商標) 765)；Tinuvin(登録商標) 144；Tinuvin(登録商標) XT850；テトラ

40

50

キス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテ  
トラカルボキシレート ; N , N ' - ビス - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリ  
ジル ) - ヘキサン - 1 , 6 - ジアミン ( Chimasorb ( 登録商標 ) T 5 ) ; N - ブ  
チル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジンアミン ; 2 , 2 ' - [ ( 2 , 2 ,  
6 , 6 - テトラメチル - ピペリジニル ) - イミノ ] - ビス - [ エタノール ] ; ポリ ( ( 6  
- モルホリン - 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル ) ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4  
- ピペリジニル ) - イミノヘキサメチレン - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペ  
リジニル ) - イミノ ) ( Cyasorb ( 登録商標 ) UV 3346 ) ; 5 - ( 2 , 2 ,  
6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル ) - 2 - シクロ - ウンデシル - オキサゾール )  
( Hostavrin ( 登録商標 ) N 20 ) ; 1 , 1 ' - ( 1 , 2 - エタン - ジ - イル ) - 10  
ビス - ( 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチル - ピペラジノン ) ; 8 - アセチル - 3 - ドテ  
シル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ ( 4 , 5 ) デカン -  
2 , 4 - ジオン ; ポリメチルプロピル - 3 - オキシ - [ 4 ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチ  
ル ) - ピペリジニル ] シロキサン ( Uvasil ( 登録商標 ) 299 ) ; 1 , 2 , 3 , 4  
- ブタン - テトラカルボン酸 - 1 , 2 , 3 - トリス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル  
- 4 - ピペリジニル ) - 4 - トリデシルエステル ; アルファ - メチルスチレン - N - ( 2  
, 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル ) マレイミドと N - ステアリルマレイミ  
ドとのコポリマー ; 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボン酸、ベータ , ベータ , ベータ  
' , ベータ ' - テトラメチル - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [ 5 . 5 ] ウン  
デカン - 3 , 9 - ジエタノールとのポリマー、 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - 20  
ピペリジニルエステル ( Mark ( 登録商標 ) LA 63 ) ; 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテト  
ラカルボン酸との 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン - 3 ,  
9 - ジエタノール、 ベータ , ベータ , ベータ ' , ベータ ' - テトラメチル - ポリマー、  
2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニルエステル ( Mark ( 登録商標 ) LA  
68 ) ; D - グルシトール , 1 , 3 : 2 , 4 - ビス - O - ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチ  
ル - 4 - ピペリジニリデン ) - ( HALS 7 ) ; 7 - オキサ - 3 , 20 - ジアザジスピ  
ロ [ 5 . 1 . 11 . 2 ] - ヘンエイコサン - 21 - オン - 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル  
- 20 - ( オキシラニルメチル ) のオリゴマー ( Hostavrin ( 登録商標 ) N 30 )  
; プロパン二酸、 [ ( 4 - メトキシフェニル ) メチレン ] - 、 ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6  
- ペンタメチル - 4 - ピペリジニル ) エステル ( Sanduvor ( 登録商標 ) PR 30  
1 ) ; ホルムアミド、 N , N ' - 1 , 6 - ヘキサンジイルビス [ N - ( 2 , 2 , 6 , 6 -  
テトラメチル - 4 - ピペリジニル ( Uvinul ( 登録商標 ) 4050H ) ; 1 , 3 , 5  
- トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリアミン、 N , N ' ' - [ 1 , 2 - エタンジイルビス [  
[ 4 , 6 - ビス [ ブチル ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル ) ア  
ミノ ] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ] イミノ ] - 3 , 1 - プロパンジイル ] ] -  
ビス [ N ' , N ' ' - ジブチル - N ' , N ' ' - ビス ( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチ  
ル - 4 - ピペリジニル ) ( Chimasorb ( 登録商標 ) 119 MW 2286 )  
; ポリ [ [ 6 - [ ( 1 , 1 , 3 , 33 - テトラメチルブチル ) アミノ ] - 1 , 3 , 5 - ト  
リアジン - 2 , 4 - ジイル ] [ ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル ) -  
イミノ ] - 1 , 6 - ヘキサンジイル [ ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニ  
ル ) イミノ ] ] ( Chimasorb ( 登録商標 ) 944 MW 2000 ~ 3000 ) ; 1 , 5 - ジオキサスピロ ( 5 , 5 ) ウンデカン 3 , 3 - ジカルボン酸、 ビス ( 2 , 2  
, 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ペリジニル ) エステル ( Cyasorb ( 登録商標 ) UV  
- 500 ) ; 1 , 5 - ジオキサスピロ ( 5 , 5 ) ウンデカン 3 , 3 - ジカルボン酸、 ビス  
( 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ペリジニル ) エステル ( Cyasorb ( 登  
録商標 ) UV - 516 ) ; N - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル - N -  
アミノ - オキサミド ; 4 - アクリロイルオキシ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4  
- ピペリジン . 1 , 5 , 8 , 12 - テトラキス [ 2 ' , 4 ' - ビス ( 1 ' ' , 2 ' ' , 2  
' ' , 6 ' ' , 6 ' ' - ペンタメチル - 4 ' ' - ピペリジニル ( ブチル ) アミノ ) - 1 ,  
, 3 ' , 5 ' - トリアジン - 6 ' - イル ] - 1 , 5 , 8 , 12 - テトラアザドデカン ; H 40  
50

ALS PB-41 (Clariant Huningue S.A.) ; Nylost ab (登録商標) S-EED (Clariant Huningue S.A.) ; 3-ドデシル-1-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ピロリジン-2,5-ジオン；Uvasorb (登録商標) HA88 ; 1,1'-(1,2-エタン-ジイル)-ビス-(3,3',5,5'-テトラメチル-ピペラジノン) (Goodrite (登録商標) 3034) ; 1,1',1'''-(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリイルトリス((シクロヘキシルイミノ)-2,1-エタンジイル)トリス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン) (Goodrite (登録商標) 3150) 10 および；1,1',1'''-(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリイルトリス((シクロヘキシルイミノ)-2,1-エタンジイル)トリス(3,3,4,5,5-テトラメチルピペラジノン) (Goodrite (登録商標) 3159)。(Tinuvin (登録商標) およびChimassorb (登録商標) 材料は、Ciba Specialty Chemicalsから入手可能であり；Cyaosorb (登録商標) 材料は、Cytotec Technology Corp. から入手可能であり；Uvasil (登録商標) 材料は、Great Lakes Chemical Corp. から入手可能であり；Saduvor (登録商標)、Hostavin (登録商標)、およびNylostab (登録商標) 材料は、Clariant Corp. から入手可能であり；Uvinul (登録商標) 材料は、BASF から入手可能であり；Uvasorb (登録商標) 材料は、Partecipazioni Industriali から入手可能であり；かつGoodrite (登録商標) 材料は、B.F. Goodrich Co. から入手可能である。Mark (登録商標) 材料は、旭電化工業株式会社から入手可能である。) 20

## 【0096】

他の具体的なHALSは、ジ-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(Tinuvin (登録商標) 770、MW 481)Nylostab (登録商標) S-EED (Clariant Huningue S.A.) ; 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン、N,N'''-[1,2-エタンジイルビス[[4,6-ビス[ブチル(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)アミノ]-1,3,5-トリアジン-2-イル]イミノ]-3,1-プロパンジイル]-ビス[N',N'''-ジブチル-N',N'''-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) (Chimassorb (登録商標) 119 MW 2286)；およびポリ[[6-[((1,1,3,33-テトラメチルブチル)アミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-イミノ]-1,6-ヘキサンジイル[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]] (Chimassorb (登録商標) 944 MW 2000~3000)からなる群から選択される。 30

## 【0097】

第二級アリールアミンとHALSとの混合物が使用されてもよい。好ましい実施形態は、少なくとも2つの補助安定剤、第二級アリールアミンから選択された少なくとも1つ；および上に開示されたような、HALSの群から選択された少なくとも1つを含み、ここで、補助安定剤の混合物の総重量パーセントは少なくとも0.5重量パーセント、好ましくは少なくとも0.9重量パーセントである。 40

## 【0098】

多価アルコールと、第二級アリールアミンと、HALSとの混合物が使用されてもよい。好ましい実施形態は、少なくとも1つの多価アルコールと少なくとも1つの第二級アリールアミンとを含む。

## 【0099】

熱可塑性組成物は、ポリアミド組成物の総重量を基準として、約0.1~1もしくは約1重量パーセント、またはより好ましくは0.1もしくは約0.1~0.7もしくは約0.7重量パーセントの銅塩を含んでもよい。銅ハロゲン化物、たとえばCuI、CuBr 50

、酢酸Cuおよびナフテン酸Cuが主として使用される。KI、KB<sub>r</sub>またはLiBrなどのアルカリハロゲン化物と組み合わせてCuハロゲン化物が使用されてもよい。上に開示されたような；多価アルコール、ポリヒドロキシポリマー、第二級アリールアミンおよびHALSからなる群から選択される少なくとも1つの他の安定剤と組み合わせて銅塩が熱安定剤として使用されてもよい。

#### 【0100】

熱可塑性組成物は、可塑剤、着色剤；滑剤；離型剤などの追加の添加剤を任意選択的に含んでもよい。そのような添加剤は、結果として生じる材料の所望の特性に応じて添加することができ、所望の特性に対するこれらの量のコントロールは、当業者の知識内である。

10

#### 【0101】

本明細書では熱可塑性組成物は、すべてのポリマー原料が十分に混合され、そしてすべての非ポリマー原料がポリマーマトリックス中に十分に分散される、溶融ブレンディングによる混合物である。任意の溶融ブレンディング法が、本発明のポリマー原料と非ポリマー原料とを混合するために用いられてもよい。たとえば、ポリマー原料および非ポリマー原料は、単軸スクリュー押出機もしくは二軸スクリュー押出機、かき混ぜ機、単軸スクリューもしくは二軸スクリュー混練機、またはBanburyミキサーなどの、メルトミキサー中へ供給されてもよく、添加工程は、一度でのすべての原料の添加であっても何回かに分けての徐々の添加であってもよい。ポリマー原料および非ポリマー原料が何回かに分けて徐々に加えられるときには、ポリマー原料および/または非ポリマー原料の一部が先ず加えられ、次に、その後に加えられる残りのポリマー原料および/または非ポリマー原料と、十分に混合された組成物が得られるまで、溶融混合される。

20

#### 【0102】

別の実施形態は、上記の実施形態のいずれかのコンポジットホイールであり；ここで、前記ポリアミド樹脂から調製された、50mm×12mm×3.2mmの大きさがある長方形の試験片は、本明細書に開示されるようなポリアミド組成物の耐応力亀裂性を測定するために合わせられた、ASTM D1693，条件Aに従って測定されるときに、50で少なくとも24時間のZnCl<sub>2</sub>の50重量%水溶液に対する耐性を有する。

#### 【0103】

本発明は、以下の実施例によってさらに例示される。以下の実施例は、例示目的のためにすぎず、本発明をそれらに限定するために用いられないことが理解されるべきである。

30

#### 【0104】

##### 方法

###### %バイオベースのカーボン

ASTM-D6866 Method B Biobased Determination method (方法B バイオベースの測定方法)は、%バイオベースのカーボンを測定するために、Beta Analytics Inc. Miami FL, USAによって行われた。

#### 【0105】

表1および4のデータは、以下の方法で得られた：

40

##### 融点

融点およびガラス遷移温度は、10 / 分の加熱速度でASTM方法ASTM D3418を用いてTA Instruments DSC 2910で測定した。第2加熱時に融点は、溶融吸熱のピークとして取られ、ガラス遷移温度は、遷移中点で取られる。

#### 【0106】

##### 溶融粘度

溶融粘度は、280°Cおよび1000秒-1剪断速度で、Dynisco LCR 7001で測定した。

#### 【0107】

##### 物理的特性測定

50

機械的引張特性：引張強度（T S、破断点応力）および破断点伸び（E B、破断点歪み）は、ISO 527-2/1Aに従って測定した。測定は、5 mm / 分（引張強度および伸び）、そして未強化試料については50 mm / 分の試験速度でISO 527/1Aに従って、4 mmの試験検体の厚さおよび10 mmの幅の、295 ~ 300 の溶融温度；100 での金型温度および85 MPaの保持圧力で射出成形したISO引張試験片について行った。曲げ弾性率および曲げ強度は、ISO 178によって測定した。

【0108】

ノッチ付きシャルピー（Charpy）は、ISO 179によって測定した。

【0109】

表2および3のデータは、以下の方法を用いて得られた：

10

【0110】

方法

融点

本明細書では融点は、第1加熱走査において10 / 分の走査速度でのDSCで測定される通りであったし、ここで、融点は吸熱ピークの最大で取られる。

【0111】

凝固点

本明細書では凝固点は、ASTM D3418により冷却サイクルにおいて10 / 分の走査速度でのDSCで測定される通りであった。

【0112】

20

固有粘度

固有粘度（IV）は、25 度m - クレゾール中のコポリアミドの0.5 %溶液について測定した。

【0113】

ただ一つの製造バッチまたは複数の製造バッチ（2 ~ 3バッチ）から得られたコポリアミドをキューブブレンドし、乾燥させ、次に射出成形して試験片にした。表3にリストされる引張および曲げ特性は、それぞれ、ASTM D638およびASTM D790試験手順により測定した。降伏応力およびヤング率（Young's modulus）は、50 mm / 分（2インチ / 分）のクロスヘッド速度でASTM D638-02a試験手順によって115 mm（4.5インチ）長さおよび3.2 mm（0.13インチ）厚さのタイプIV引張試験片を使用して測定した。曲げ弾性率は、50 mm（2インチ）スパン、5 mm（0.2インチ）ロードおよびサポート機首半径ならびに1.3 mm / 分（0.05インチ / 分）クロスヘッド速度でASTM D790試験手順によって3.2 mm（0.13インチ）厚さの試験片を使用して測定した。

30

【0114】

DMA試験方法

動的機械分析（DMA）は、TA instruments DMA Q800装置を用いて行った。名目上18 mm × 12.5 mm × 3.2 mmの大きさがある射出成形試験片を、それらの一端を固定することによってただ一つのカンチレバー様式で使用した。試験片を-140 に3 ~ 5分間平衡させ、次にDMA試験を次の条件で実施した：温度の関数としての貯蔵弾性率（E'）および損失弾性率（E''）の測定のために選択される2 / 分の速度での-140 から+150 までの昇温、20マイクロメートルの振幅で課せられる正弦波機械的振動、および1 Hzでの対応で100、50、20、10、5、3および1 Hzの多重周波数。tan デルタは、損失弾性率（E''）を貯蔵弾性率（E'）で割ることによってコンピューター計算した。

40

【0115】

耐塩化亜鉛性試験

ASTM D1693, 条件Aは、石鹼、油、洗剤などの界面活性剤の存在下でのエチレンプラスチックの環境応力亜裂の測定のための試験方法を提供する。この手順は、次の通りZnCl2の50重量%水溶液に対するポリアミド組成物の耐応力亜裂性を測定する

50

ために合わせられた。

【0116】

37.5 mm × 12 mm × 3.2 mmの大きさがある長方形試験片を成形した。制御された切れ目を、標準手順により各成形試験片の面中へカットし、試験片を切れ目が外側を向く状態でU字形に曲げ、標準手順により真ちゅう検体ホルダー中へ置いた。少なくとも5つの試験片を各組成物について使用した。ホルダーを大きな試験管中へ入れた。

【0117】

使用される試験流体は、無水塩化亜鉛を50:50重量比で水中へ溶解させることによって調製された50重量%塩化亜鉛溶液であった。検体ホルダーを含有する試験管を新たに調製された塩溶液で満たし、少なくとも12 mmの流体が最上部試験片よりも上にあるように試験片を完全に浸漬した。試験管を、50°に維持される循環エアオープン中に直立して置いた。試験片を、下の表に示されるように約200時間以下の継続浸漬の期間にわたって亀裂の成長について定期的に調べた。試験片のいずれかにおける破損の最初の観察までの時間を記録した。約200時間の継続浸漬後に、試験片を塩化亜鉛溶液から取り出し、拭き取りなしに、別の24時間50°でのオープン中で乾燥させた。試験片のいずれかにおける破損の最初の観察までの時間を記録した。

【0118】

表5および6で用いられる試験方法

引張強度、破断点伸び、および引張弾性率は、成形されるほどに乾燥した試料について23および5 mm/分の歪み速度でISO 527-1/2によってInstitut Corporation製の引張試験機で試験した。

【0119】

ノッチ付きアイソットは、カットオフされたエンドタブ付きのタイプ1A多目的検体について23でISO 180によってCEAST Impact Tester(衝撃試験機)で試験した。結果として生じる試験試料は、80×10×4 mmの大きさである。(検体のノッチ下の深さは8 mmである)。検体は、成形されるほどに乾燥していた。

【0120】

ノッチなしアイソットは、カットオフされたエンドタブ付きのタイプ1A多目的検体について23でISO 180によってCEAST Impact Testerで試験した。結果として生じる試験試料は、80×10×4 mmの大きさである。検体は、成形されるほどに乾燥していた。

【0121】

表7で用いられる試験方法

図3は、上方および下方(スローダウン)衝撃試験に有用なホイール試験検体の断面図を例示する。ホイール試験検体は、たらい壁(3)から約90配向角度で外側へ突出する、たらいの開口端の周りを走る、輪状幅があおよそ0.75インチのフランジ(2)付きの、名目上直径約10インチ×深さ4インチのたらい(1)であった。

【0122】

たらいは、次の手順を用いて射出形成した:ペレット化組成物を、5時間180°Fで乾燥剤(-40°Fの露点)乾燥機中で乾燥させ、次に500 Ton Van Dorn射出成形機へ供給し、310°Fのコア温度で、約580~590°Fの溶融温度、および285°Fの金型温度で汎用スクリューを用いて加工した。たらいの厚さは、約0.200~0.250インチであった。成形構成部品を、冷却しそして成形プロセスによる応力を緩和するために10~12時間放置した。

【0123】

上向き垂直衝撃試験

たらいを、指がたらいの内面上を覆い、手のひらがたらいの外壁上にあるようにフランジを手で握って取った。たらいをしっかりと握って、たらいを腕によっておおよそ45度データークバックし、次に、できる限りほぼ垂直に、少なくとも25フィート~約30フィートまで空中に投げ、たらいをその軸の回りに回転させるように試み、そしてたらいを、コン

10

20

30

40

50

クリートで舗装された、平らな空地上へ落ちるようにした。たらいを亀裂について検査した。目視検査によって亀裂を与えるためにたらいが投げられた回数を記録した。目視検査によって亀裂を与えるためにたらいが投げられた平均の回数を、4または5つの試験検体から記録した。

【0124】

下向き衝撃試験

オペレーターは、上に開示されたようなたらいを握り、たらいを握る手と同じ側の足を小さく一步退き、たらいを後ろにおよび360度ぐるりと回し、そしてできる限りコンクリートに垂直に近いように、コンクリートで舗装された、平らな空地上へオーバースローで投げた。たらいを亀裂について検査した。目視検査によって亀裂を与えるためにたらいが投げられた平均の回数を、4または5つの試験検体から記録する。

【0125】

たらいは、2サイクル後に明らかな亀裂がある場合には限界性能のものと考えられ、そして許容される性能は、各手順によって4サイクル後に亀裂なしであった。非常に望ましい性能は、各手順によって10サイクル後に亀裂なしであった。10サイクル後に亀裂をまったく示さないたらいは、たらいを構成する材料がATVホイールなどの要求が厳しい動的構造用途での使用に適切であったことを示唆する。

【0126】

原材料

C12およびC14直鎖状アルカン混合物を提供するためのココナツオイルの水素化処理  
国際公開第2010/068904号パンフレット、実施例10は、ココナツオイルからの精製C12およびC14直鎖状アルカンの製造手順を提供している。

【0127】

ドデカン二酸へのドデカンの発酵

国際公開第2010/068904号パンフレット、実施例10は、精製ドデカン二酸の製造手順を提供している。

【0128】

カンジダ・マルトサ(Candida maltosa)ATCC 74430による相当する鎖長、C12およびC14、アルカンの混合物からのドデカン二酸とテトラデカン二酸との混合物の生産(机上):

10mlのカンジダ・マルトサ(Candida maltosa)菌株ATCC 74430の種接種材料を、10g/L酵母エキス+20g/Lペプトン+20g/Lグルコースを含有する溶液中で、250rpmで振盪しながら30で24時間培養させる。結果として生じる細胞懸濁液を、3g/Lの(NH4)2SO4、6.6g/LのKH2PO4、0.4g/LのK2HPO4、0.6g/L無水MgSO4、4g/L酵母エキス、75g/Lグルコース、100mg/Lのビオチン、13mg/LのFeSO4·7H2O、2mg/LのCuSO4·5H2O、20mg/LのZnSO4·7H2O、6mg/LのMnSO4·H2O、2mg/LのCo(NO3)2·6H2O、3mg/LのNaMoO4·2H2Oおよび1.6mg/LのKIからなる2×350mLのpH5酵母最小培地へ接種し、250rpmで振盪しながら30で24時間増殖させる。7LのpH5酵母最小培地を含有する発酵槽(Braun)に次に、525mLの一晩培養物を接種する。発酵槽を、溶解酸素が大気の20%に達するまで最小空気流れおよび攪拌に維持する。溶解酸素を次に大気のおよそ80%まで上げ、30で2vvm以下の曝気および1400rpm以下の攪拌の発酵槽コントロールによって維持する。10%w/vのNH4OHの添加は、細胞増殖のための窒素を提供し、そしてまた培地のpHを5に維持した。およそ18時間後に、グルコース濃度は、およそゼロに達する。アルカン混合物を次に、およそ20g/Lの最終濃度まで加える。培地のpHを次に、20%w/vのKOHの添加によって7.5に調整する。

【0129】

20%w/vのKOHのさらなる添加は、発酵の残りの間培地のpHを7.5に維持す

10

20

30

40

50

る。アルカン混合物を、発酵槽中で 3 g / L よりも上に維持する。さらに、グルコースを、0.2 ~ 0.8 g グルコース / 分の範囲の遅い速度で供給し、グルコース濃度を監視し、添加速度を、1 g グルコース / L よりも下のグルコース濃度を保つように調節する。アルカン添加のおおよそ 51 時間後に、発酵槽からの材料を収穫し、ジカルボン酸の濃度について分析する。

【0130】

ジカルボン酸混合物を全体発酵槽リカー（細胞および上澄み液）から、リカーを 2 M リン酸で pH 2 に酸性化し、そして沈澱した材料を 3 × 5 mL のメチル第三ブチルエーテル中へ抽出することによって回収する。エーテル抽出液の一部を蒸発乾固し、回収されたジカルボン酸混合物を MSTFA (N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド) 誘導体として分析し、当該技術分野において公知の方法によってガスクロマトグラフィーにより分析する。

10

【0131】

発酵から回収された材料は、混合二酸生成物からなる。C12二酸は、10 g / L または発酵槽から 80 g の全収量で存在する。C14二酸生成物は、6 g / L または発酵槽から 48 g の全収量で存在する。

【0132】

C12 および C14 二酸の混合物は、従来法に従って精製し、下に開示されるようにコポリアミドの製造に使用することができる。

【0133】

20

原材料

C16 / C18 直鎖状アルカン混合物を提供するためのパーム油の水素化処理：  
パーム油 (50 g, Accra, Ghana の T. I. International Ghana Ltd. によって製造された) を、国際公開第 2010/068904 号パンフレットの実施例 2 に従って水素化して、この参考文献に概説された手順に従って GC-FID 分析によって測定されるように、C14 = 1 重量%、C15 = 4 重量%、C16 = 43 重量%、C17 = 5 重量%、C18 = 46.5 重量%、および C18+ = 0.5 重量% を含有する混合物を得た。

【0134】

C16 直鎖状アルカン分離：

30

パーム油から誘導された直鎖線状アルカン混合物を、1000 g / 時で 2 つの塔蒸留系列に供給する。両塔は、25 の平衡段階、リボイラー、水冷凝縮器、および還流スプリッターを含有する。供給物は、1000 g / 時で第 1 塔の中央に入り、第 1 塔は、15 : 1 の還流比、10 mmHg のヘッド圧力および 30 mmHg のリボイラー圧力、134.9

のヘッド温度および 184.3 のリボイラー温度で動作する。C14 = 15.4 重量%、C15 = 58.9 重量%、および C16 = 25.7 重量% を含有する低沸点材料を、65 g / 時でオーバーヘッドに集める。C15 = 0.2 重量%、C16 = 44.2 重量%、C17 = 5.4 重量%、C18 = 49.7 重量%、および C18+ = 0.5 重量% を含有する高沸点材料を、935 g / 時で第 1 塔のリボイラーから取り出し、第 2 塔の中央に供給する。第 2 塔は、4 : 1 の還流比、10 mmHg のヘッド圧力、30 mmHg のリボイラー圧力、148.8 のヘッド温度および 197.4 のリボイラー温度で動作する。生成物は、400 g / 時で第 2 塔のトップから取り出され、次の組成：C15 = 0.4 重量%、C16 = 99.5 重量%、および C17 = 0.1 重量% を有する。高沸点材料は、535 g / 時で第 2 塔のリボイラーから取り出され、次の組成：C16 = 2.9 重量%、C17 = 9.3 重量%、C18 = 86.9 重量% および C18+ = 0.9 重量% を有する。

40

【0135】

C18 直鎖状アルカン分離：

パーム油から誘導された直鎖状アルカン混合物を、1000 g / 時で 2 つの塔蒸留系列に供給する。両塔は、25 の平衡段階、リボイラー、水冷凝縮器、および還流スプリッタ

50

ーを含有する。供給物は、第1塔の中央に入る。この塔は、4:1の還流比、10mmHgのヘッド圧力、30mmHgのリボイラー圧力で動作する。ヘッド温度は147.3であり、リボイラー温度は200.1である。C14=1.9%、C15=7.6重量%、C16=81.1重量%、C17=9.2重量%、およびC18=0.2重量%を含有する低沸点材料を、530g/時で第1塔からオーバーヘッドで取り出す。C17=0.2重量%、C18=98.7重量%、およびC18+=1.1重量%を含有する高沸点材料を、470g/時で第1塔のリボイラーから取り出し、第2塔の中央に導入する。第2塔は、3:1の還流比、10mmHgのヘッド圧力、30mmHgのリボイラー圧力、173.8のヘッド温度、および205.0のリボイラー温度で動作する。C18生成物は、460g/時で第2塔からオーバーヘッドで取り出され、次の組成：C17=0.2重量%、C18=99.7重量%、およびC18+=0.1重量%を有する。高沸点材料は、10g/時で第2塔のリボイラーから取り出され、次の組成：C18=51.6重量%およびC18+=48.4重量%を有する。

#### 【0136】

カンジダ・トロピカリス(*Candida tropicalis*) CGMCC NO.0206微生物の菌株保存のための中国委員会の一般微生物学センター(Center of General Microbiology of China Committee for Culture Collection of Microorganisms)による、相当する鎖長、C16およびC18直鎖状アルカンの混合物からのヘキサデカン二酸とオクタデカン二酸との混合物の生産(予測)：

C16/C18直鎖状アルカン混合物の微生物酸化は、国際公開第2010/068904号パンフレットに概説された一般的な手順に従って行う。

#### 【0137】

カンジダ・トロピカリス(*Candida tropicalis*) CGMCC 0206の種培養物を、25mlのアルカン種培地：KH2PO4、8g/L、酵母エキス、5g/L、コーンエキス、3g/L、スクロース、5g/L、尿素3g/L、n-ヘキサデカン70ml/L入りの水道水、pH5.0中で増殖させる。増殖は、48時間220rpmでの回転振盪機で30で起こる。この接種材料を500mLの同じ培地に移し、同じ条件下に追加の24時間増殖させる。

#### 【0138】

種増殖から500mlの種懸濁液を、7Lの発酵培地：水道水で溶解された、KH2PO4、8g/L、コーンエキス、1g/L、NaCl、1.5g/L、尿素、1g/L、C16/C18(1:1重量比)アルカン混合物、70g/L、消泡剤、500ppm、KNO3 6g/L、pH7.5を含有する10L発酵槽に加える。発酵は、4日間大気の20%に維持される酸素レベルで30で行う。20%水性NaOH溶液を定期的に添加してpHを7.5~8内に調整する。20%w/v水性KOHのさらなる添加は、発酵の残りの間培地のpHを7.5に維持する。アルカン混合物は、定期的な添加によって発酵槽中で10g/Lよりも上に維持する。

#### 【0139】

ジカルボン酸混合物を全体発酵槽リカー(細胞および上澄み液)から、リカーを2Mリン酸でpH2に酸性化し、かつ沈澱した材料を3×5mLのメチル第三ブチルエーテル中へ抽出することによって回収する。エーテル抽出液の一部を蒸発乾固し、回収されたジカルボン酸混合物をMSTFA(N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド)誘導体として分析し、当該技術分野において公知の方法によってガスクロマトグラフィーにより分析する。

#### 【0140】

発酵から回収された材料は、混合二酸生成物からなる。C16二酸は、25g/Lまたは発酵槽から200gの全収量で存在する。C18二酸生成物は、20g/Lまたは発酵槽から160gの全収量で存在する。

#### 【0141】

10

20

30

40

50

C 16 および C 18 二酸の混合物は、従来法に従って精製し、下に開示されるようにコポリアミドの製造に使用することができる。あるいはヘキサデカン二酸およびオクタデカン二酸は、上記と同じ手順で、それぞれ、C 16 および C 18 線状アルカンを使用することによって別々に製造することができる。結晶化によって精製された、個別の二酸を混合して下に記載されるようなコポリアミド重合用の C 16 / C 18 塩溶液を提供することができる。

【0142】

本発明に使用される以下のポリマーは、合成によって製造した：  
比較例 C 1

P A 6 1 2 の合成：

塩調製：水中のおおよそ 40 重量% のナイロン 612 塩溶液を次の通り調製した：ドデカン二酸 (53.2 ポンド)、約 80 重量% ヘキサメチレンジアミン (HMD) (26.8 ポンド無水ベース) の水溶液および水 (120 ポンド) を塩反応器に加えた。塩溶液を 90 に加熱した。完全な溶解後に、塩溶液を  $7.6 \pm 0.04$  の pH に調整した。目標 pH に調整した後、冰酢酸 (56.3 g) および Carbowax 8000 (0.7 g) を塩タンクに加えた。塩溶液を次にオートクレーブに装入した。

【0143】

オートクレーブ攪拌機を 10 rpm にセットした。攪拌機を 10 rpm に維持し、圧力調整バルブを 265 psi にセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を 265 psi まで上昇させ、その時点で圧力を 265 psi に維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を 248 に上昇させ、60 分間保持した。圧力を次に、約 20 分にわたって約 13 psi に下げた。オートクレーブを次に窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷し、カットしてペレットにした。

【0144】

得られたコポリアミドは、1.028 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、DSC によって測定されるように、218 の融点を有した。ポリマーの第 2 バッチをこのレシピで製造し、2 つのバッチを、表 1 にリストされるその後の試験のために組み合わせた。

【0145】

P A 6 1 2 / 614 (70 / 30) の合成：

塩調製：水中のおおよそ 40 重量% の P A 6 1 2 / 614 塩溶液を次の通り調製した：ドデカン二酸 (34.1 ポンド)、テトラデカン二酸 (16.38 ポンド)、約 80 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) (24.2 ポンド無水ベース) を含有する水溶液および水 (120 ポンド) を塩反応器に加えた。塩溶液を 90 に加熱した。完全な溶解後に、塩溶液を  $7.6 \pm 0.04$  の pH に調整した。その後、冰酢酸 (66.3 g) および Carbowax 8000 (0.7 g) を塩タンクに加えた。塩溶液を次にオートクレーブに装入した。

【0146】

オートクレーブ攪拌機を 10 rpm にセットした。攪拌機を 10 rpm に維持し、圧力調整バルブを 265 psi にセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を 265 psi まで上昇させ、その時点で圧力を 265 psi に維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を 248 に達するようにし、60 分間保持した。圧力を次に、約 20 分にわたって約 13 psi に下げた。オートクレーブを次に窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷した後ペレット化した。

【0147】

得られたコポリアミドは、0.96 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、DSC によって測定されるように、206 の融点を有した。

【0148】

ポリマーの第 2 バッチをこのレシピで製造し、2 つのバッチを、表 1 にリストされるその後の試験のために組み合わせた。

10

20

30

40

50

## 【0149】

P A 6 1 2 / 6 1 4 ( 8 0 / 2 0 ) の合成：

塩調製：水中のおおよそ 40 重量% の P A 6 1 2 / 6 1 4 塩溶液を次の通り調製した：ドデカン二酸 ( 3 9 . 3 ポンド) 、テトラデカン二酸 ( 1 1 . 0 ポンド) 、約 80 重量% のヘキサメチレンジアミン ( H M D ) ( 2 4 . 7 ポンド無水ベース) を含有する水溶液および水 ( 1 2 0 ポンド) を塩反応器に加えた。塩溶液を 9 0 に加熱した。完全な溶解後に、塩溶液を 7 . 6 ± 0 . 0 4 の pH に調整した。その pH に調整した後、冰酢酸 ( 6 6 . 3 g ) および C a r b o w a x 8 0 0 0 ( 0 . 7 g ) を塩タンクに加えた。塩溶液を次にオートクレーブに装入した。

## 【0150】

10

オートクレーブ攪拌機を 1 0 r p m にセットした。攪拌機を 1 0 r p m に維持し、圧力調整バルブを 2 6 5 p s i a にセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を 2 6 5 p s i a まで上昇させ、その時点で圧力を 2 6 5 p s i a に維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を 2 4 8 に上昇させ、60 分間保持した。圧力を次に、約 20 分にわたって約 1 3 p s i a に下げた。オートクレーブを次に窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷し、カットしてペレットにした。

## 【0151】

得られたコポリアミドは、0 . 9 8 d l / g の固有粘度 ( I V ) を有した。このポリマーは、D S C によって測定されるように、2 0 9 の融点を有した。

## 【0152】

20

P A 6 1 2 / 6 1 4 / 6 1 6 ( 6 5 / 2 5 / 1 0 ) の合成

塩調製：水中のおおよそ 40 重量% のナイロン 6 1 2 / 6 1 4 / 6 1 6 塩溶液を次の通り調製した：ドデカン二酸 ( 3 1 . 2 8 ポンド) 、テトラデカン二酸 ( 1 3 . 4 9 ポンド) 、ヘキサデカン二酸 ( 6 ポンド) 約 80 重量% のヘキサメチレンジアミン ( H M D ) ( 2 4 . 2 ポンド無水ベース) を含有する水溶液および水 ( 1 2 0 ポンド) を塩反応器に加えた。塩溶液を 9 0 に加熱した。完全な溶解後に、塩溶液を 7 . 6 ± 0 . 0 4 の pH に調整した。7 . 6 の pH に調整した後、冰酢酸 ( 6 6 . 3 g ) および C a r b o w a x 8 0 0 0 ( 0 . 7 g ) を塩タンクに加えた。塩溶液を次にオートクレーブに装入した。

## 【0153】

30

オートクレーブ攪拌機を 1 0 r p m にセットした。攪拌機を 1 0 r p m に維持し、圧力調整バルブを 2 6 5 p s i a にセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を 2 6 5 p s i a まで上昇させ、その時点で圧力を 2 6 5 p s i a に維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を 2 4 8 に上昇させ、60 分間保持した。圧力を次に、約 20 分にわたって約 1 3 p s i a に下げた。オートクレーブを次に窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷し、カットしてペレットにした。

## 【0154】

得られたターポリアミドは、0 . 9 3 d l / g の固有粘度 ( I V ) を有した。このポリマーは、D S C によって測定されるように、2 0 2 の融点を有した。

## 【0155】

40

ポリマーの第 2 バッチをこのレシピで製造し、2 つのバッチを、表 1 にリストされるその後の試験のために組み合わせた。

## 【0156】

P A 6 1 2 / 6 1 4 / 6 1 6 ( 6 0 / 2 5 / 1 5 ) の合成

塩調製：水中のおおよそ 40 重量% のナイロン 6 1 2 / 6 1 4 / 6 1 6 塩溶液を次の通り調製した：ドデカン二酸 ( 2 8 . 6 5 ポンド) 、テトラデカン二酸 ( 1 3 . 3 9 ポンド) 、ヘキサデカン二酸 ( 8 . 9 ポンド) 約 80 重量% のヘキサメチレンジアミン ( H M D ) ( 2 4 . 1 ポンド無水ベース) を含有する水溶液および水 ( 1 2 0 ポンド) を塩反応器に加えた。塩溶液を 9 0 に加熱した。完全な溶解後に、塩溶液を 7 . 6 ± 0 . 0 4 の pH に調整した。7 . 6 の pH に調整した後、冰酢酸 ( 5 6 . 1 g ) および C a r b o w a x 8 0 0 0 ( 0 . 7 g ) を塩タンクに加えた。塩溶液を次にオートクレーブに装入した

50

。

## 【0157】

オートクレーブ攪拌機を10 r p mにセットした。攪拌機を10 r p mに維持し、圧力調整バルブを265 p s i aにセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を265 p s i aまで上昇させ、その時点で圧力を265 p s i aに維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を248<sup>o</sup>に上昇させ、60分間保持した。圧力を次に、約20分にわたって約13 p s i aに下げた。オートクレーブを次に窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷し、カットしてペレットにした。

## 【0158】

得られたターポリアミドは、0.91 d l / gの固有粘度(I V)を有した。このポリマーは、D S Cによって測定されるように、198<sup>o</sup>の融点を有した。

## 【0159】

## PA612/614/616(65/20/15)の合成

塩調製：水中のおおよそ40重量%のPA612/614/616塩溶液を次の通り調製した：ドデカン二酸(31.16ポンド)、テトラデカン二酸(10.75ポンド)、ヘキサデカン二酸(8.93ポンド)約80重量%のヘキサメチレンジアミン(H M D)(24.1ポンド無水ベース)を含有する水溶液および水(120ポンド)を塩反応器に加えた。塩溶液を90<sup>o</sup>に加熱した。完全な溶解後に、塩溶液を7.6±0.04のp Hに調整した。7.6のp Hに調整した後、冰酢酸(56.1 g)およびCarbowax 8000(0.7 g)を塩タンクに加えた。塩溶液を次にオートクレーブに装入した。

## 【0160】

オートクレーブ攪拌機を10 r p mにセットした。攪拌機を10 r p mに維持し、圧力調整バルブを265 p s i aにセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を265 p s i aまで上昇させ、その時点で圧力を265 p s i aに維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を248<sup>o</sup>に上昇させ、60分間保持した。圧力を次に、約20分にわたって約13 p s i aに下げた。オートクレーブを次に窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷し、カットしてペレットにした。

## 【0161】

得られたターポリアミドは、0.92 d l / gの固有粘度(I V)を有した。このポリマーは、D S Cによって測定されるように、201<sup>o</sup>の融点を有した。

## 【0162】

## 【表1】

表1 実施例および比較例に使用されるポリマーの特性

ポリマー	PA612	PA612/614(70/30)	PA612/614(80/20)	PA612/614/616(65/25/10)	PA612/614/616(60/25/15)	PA612/614/616(65/20/15)
DSC データ						
融点(°C)	218	206	209	202	198	201
凝固点(°C)	188	176	179	170	168	169
Tg(°C)	44	34	40	37	30	33
特性						
MV(ポアズ)	31	32	29	24	17	20
TS, 23°C(MPa)	63	49	40	46	34	43
曲げ弾性率(MPa)	2400	2050	2060	1950	1840	1940
N-シャルピー 23°C(KJ/m <sup>2</sup> )	3.2	4.3	4.2	4.3	4.4	3.8

## 【0163】

10

20

30

40

50

## P A 6 1 4 の合成 :

塩調製 : 10 L オートクレーブに、テトラデカンニ酸 (2690 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1554 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (30 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (35 g)、および水 (2260 g) を装入した。オートクレーブ攪拌機を 5 rpm にセットし、内容物を 10 分間 10 psi で窒素でバージした。攪拌機を次に 50 rpm にセットし、圧力調整バルブを 1.72 MPa (250 psi) にセットし、オートクレーブを加熱した。圧力を 1.72 MPa まで上昇させ、その時点で圧力を 1.72 MPa に維持するためにスチームを放出した。内容物の温度を 240 に上昇させた。圧力を次に、約 45 分にわたって 0 psi に下げた。この時間中に、内容物の温度は 255 に上昇した。オートクレーブ圧力を、真空を適用することによって 5 psi に下げ、20 分間そこに保持した。オートクレーブを次に 65 psi 窒素で加圧し、融解ポリマーを押し出してストランドにし、冷水で急冷し、カットしてペレットにした。

## 【 0 1 6 4 】

得られたコポリアミドは、0.97 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定されるように、212 の融点を有した。

## 【 0 1 6 5 】

## P A 6 1 6 の合成 :

塩調製および重合 : 10 L オートクレーブに、ヘキサデカンニ酸 (2543 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1327 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (33 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (10 g)、および水 (2630 g) を装入した。プロセス条件は、P A 6 1 4 について上に記載されたものと同じものであった。

## 【 0 1 6 6 】

得られたコポリアミドは、1.00 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定されるように、207 の融点を有した。

## 【 0 1 6 7 】

## P A 6 1 4 / 6 1 6 (50 / 50) の合成 :

塩調製および重合 : 10 L オートクレーブに、テトラデカンニ酸 (1189 g)、ヘキサデカンニ酸 (1317 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1374 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (33 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (10 g)、および水 (2620 g) を装入した。プロセス条件は、P A 6 1 4 について上に記載されたものと同じものであった。

## 【 0 1 6 8 】

得られたコポリアミドは、1.04 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定されるように、185 の融点を有した。

## 【 0 1 6 9 】

## P A 6 1 4 / 6 1 6 (70 / 30) の合成 :

塩調製および重合 : 10 L オートクレーブに、テトラデカンニ酸 (1688 g)、ヘキサデカンニ酸 (802 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1394 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (33 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (10 g)、および水 (2615 g) を装入した。プロセス条件は、P A 6 1 4 について上に記載されたものと同じものであった。

10

20

30

40

50

## 【0170】

得られたコポリアミドは、1.04 d1/gの固有粘度(IV)を有した。このポリマーは、示差走査熱量測定法(DSC)によって測定されるように、200の融点を有した。

## 【0171】

表2は、PA612、PA614、PA616、PA614/616(50/50)、およびPA614/616(70/30)の特性をリストする。

## 【0172】

## 【表2】

表2- 実施例および比較例に使用されるポリマーの特性

ポリマータイプ(組成)	PA612	PA614	PA616	PA614/616 (50/50)	PA614/616 (70/30)
DSC データ					
融点(°C)	218	213	207	185	200
融解熱(J/g)	65	62	65	59	61
凝固点(°C)	188	179	180	166	172
デルタT(MP-FP)(°C)	40	34.2	27	19	28
DMA データ					
貯蔵弾性率、23°C(MPa)	1988	1781	1473	1446	1431
貯蔵弾性率、125°C(MPa)	362	323	280	173	215
Tan デルタ	52.8	59	60	53	56
Tan デルタピーク値	0.11	0.11	0.11	0.13	0.12
機械的特性					
TS, 23°C(MPa)	58.5	52	50	49	48
曲げ弾性率(Mpa)		1938	1781	1660	1609
TM, 23°C(MPa)	2000	1805	1697	1578	1513
TM, 125°C(MPa)	286	267	243	162	199
耐塩応力亀裂性					
50°Cでの破損までの時間(h)	3 h	>95 h, 167 hで 破損 <sup>a</sup>	191 hまで 破損なし、 24 h乾燥後 に破損	>95 h, 167 hで 破損 <sup>a</sup>	>95 h, 167 hで 破損 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 95 hと167 hとの間で入手可能な観察なし

## 【0173】

## PA618の合成：

10 Lオートクレーブに、オクタデカン二酸(2610 g)、78.4重量%のヘキサメチレンジアミン(HMD)を含有する水溶液(1240 g)、28重量パーセント酢酸を含有する水溶液(14 g)、1重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液(33 g)、1重量パーセントCarbowax 8000を含有する水溶液(10 g)、および水(2650 g)を装入した。プロセス条件は、PA616について上に記載されたものと同じものであった。

## 【0174】

得られたコポリアミドは、1.15 d1/gの固有粘度(IV)を有した。このポリマーは、DSCによって測定されるように、199の融点を有した。

## 【0175】

## PA616/618(47/53)：

10

20

30

40

50

10 L オートクレーブに、ヘキサデカン二酸 (1160 g)、オクタデカン二酸 (1419 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1280 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (33 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (10 g)、および水 (2460 g) を装入した。プロセス条件は、PA616 について上に記載されたものと同じものであった。

【0176】

得られたコポリアミドは、1.04 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、DSC によって測定されるように、185 の融点を有した。他の特性は表3にリストされる。

10

【0177】

PA616 / 618 (90 / 10) の合成：

塩調製：10 L オートクレーブに、ヘキサデカン二酸 (2275 g)、オクタデカン二酸 (277 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1317 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (33 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (10 g)、および水 (2630 g) を装入した。プロセス条件は、PA616 について上に記載されたものと同じものであった。

【0178】

得られたコポリアミドは、0.97 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定されるように、204 の融点を有した。他の特性は表3にリストされる。

20

【0179】

PA616 / 618 (10 / 90) の合成：

塩調製：10 L オートクレーブに、ヘキサデカン二酸 (239 g)、オクタデカン二酸 (2365 g)、78.4 重量% のヘキサメチレンジアミン (HMD) を含有する水溶液 (1248 g)、28 重量パーセント酢酸を含有する水溶液 (14 g)、1 重量パーセント次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 (33 g)、1 重量パーセントCarbowax 8000 を含有する水溶液 (10 g)、および水 (2630 g) を装入した。プロセス条件は、PA616 について上に記載されたものと同じものであった。

30

【0180】

得られたコポリアミドは、1.01 d1 / g の固有粘度 (IV) を有した。このポリマーは、示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定されるように、191 の融点を有した。

【0181】

表3は、PA618 ホモポリマーおよびPA616 / 618 コポリマーの熱的および物理的特性をリストする。

【0182】

## 【表3】

表3

ポリマータイプ	PA618	PA616/618 47/53	PA616/618 90/10	PA616/618 10/90
融点 (°C)	192	185	204	191
融解熱 (J/g)	67	67	67	67
凝固点 (°C)	164	165	179	169
デルタT (MP-FP) (°C)	28	20	26	22
23°Cでの貯蔵弾性率(Mpa)	1355	1356	1432	1317
Tan デルタ	53	56	58	54
Tan デルタピーク値	0.12	0.13	0.11	0.12
機械的特性				
TS, 23°C (MPa)	45	45	50	44
曲げ弾性率 (Mpa)	1475	1514	1743	1477
TM, 23°C (MPa)	1534	1517	1695	1468
TM, 125°C (MPa)		137	225	173
耐塩応力亀裂性				
50°Cでの破損までの時間 (h)	191 h および 24 h 乾燥まで 破損なし	NA	191 h まで 破損なし、 24 h 乾燥後 に破損	191 h および 24 h 乾燥まで 破損なし

## 【0183】

PA66は、商品名Zytel（登録商標）101NC010でE.I.DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから商業的に入手可能な、46~51の範囲の相対粘度および約263の融点を有する1,6-ヘキサン二酸と1,6-ヘキサメチレンジアミンとから製造された脂肪族ポリアミドを意味する。

## 【0184】

約218の融点を有するPA612は、E.I.duPont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手可能である。

## 【0185】

ガラス繊維Cは、Chongqing Polycomp International Corp., Chongqing, Chinaから入手可能なCPIIC 301HPチョップトガラス繊維を意味する。

## 【0186】

ガラス繊維Eは、PPG Industries, Pittsburgh, PAから入手可能なPPG 3660チョップトガラス繊維を意味する。

## 【0187】

TRX（登録商標）301コポリマーは、E.I.DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能な無水マレイン酸変性EPDMを意味する。

## 【0188】

Engage（登録商標）8180コポリマーは、Dow Chemical Co., Midland, MIから商業的に入手可能な72重量パーセントエチレンと28重量パーセント1-オクテンとからなるエチレン-オクテンコポリマーを意味する。

## 【0189】

Cu熱安定剤は、1部のステアレートワックスバインダー中の7部のヨウ化カリウムと

10

20

30

40

50

1部のヨウ化銅との混合物を意味する。

【0190】

Licomont (登録商標) Cav 102微粒子は、Clariant Corp., 4132 Matten Z, Switzerland から入手可能なモンタン酸のカルシウム塩である。

【0191】

滑剤は、ジステアリン酸アルミニウムである。

【実施例】

【0192】

実施例1～13は、コンポジットホイールを製造するのに有用な熱可塑性ポリアミド組成物の特性を例示する。

10

【0193】

表4の組成物は、約300 rpmのスクリュー速度、約30ポンド/時の処理量および約290 の手動測定される溶融温度を用いて約280 で動作する Werner & Pfeiderer ZSK 30で配合原料を溶融ブレンドすることによって調製した。ガラス繊維は、スクリュー側方供給装置によって溶融体に加えた。表4に示される原料量は、熱可塑性組成物の総重量に基づく重量パーセント単位で与えられる。

【0194】

【表4】

表4 热可塑性組成物の実施例および比較例

20

例	C-1	1	2	3	4	5
PA 612	66.9					
PA612/614 (70/30)		66.9				
PA612/614 (80/20)			66.9			
PA612/614/616 (65/25/10)				66.9		
PA612/614/616 (60/25/15)					66.9	
PA612/614/616 (65/20/15)						66.9
ガラス繊維 C	33	33	33	33	33	33
滑剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
特性						
TS, 23°C (MPa)	188	172	177	173	168	173
曲げ弾性率 (MPa)	9290	8850	8800	8480	8460	8780

30

【0195】

40

表5および6の組成物は、250 RPMスクリュー速度、40ポンド毎時処理量、および250～270 のバレル温度設定で26 mmの13バレル二軸スクリュー押出機で配合した。すべての原料は、押出機の側方から供給されるショットガラス繊維を除いて押出機の後部から供給した。比較例に使用されるPA 612は、Zytel (登録商標) 158 NCO10樹脂であった。

【0196】

配合ペレットを乾燥させ、260～270 のバレル温度設定および一般的な圧縮スクリューのNissei Injection Molding Machine (日精射出成形機) FN3000で成形して4 mm ISO多目的引張試験片にした。

【0197】

50

## 【表5】

表5

例	C-2	C-3	C-4	6	7	8	9
PA66	49.96	0	0	0	0	0	0
PA612	0	59.35	49.96	0	0	0	0
PA614	0	0	0	59.35	49.96	0	0
PA612/614 (70/30)	0	0	0	0	0	59.35	49.96
TRX-301	3.75	0	3.75	0	3.75	0	3.75
Engage8180	5.64	0	5.64	0	5.64	0	5.64
Cu 熱安定剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Licomont® CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ガラス繊維 E	40	40	40	40	40	40	40
特性							
引張強度 (Mpa)	195	170	141	160	145	161	140
伸び (%)	2.89	2.66	4.06	2.39	5.44	2.5	6.04
T 弾性率 (mpa)	11169	11750	10427	11419	10467	11181	10507
ノッチ付きアイソット (KJ/m <sup>2</sup> )	21.6	14.5	27.6	13.7	28.6	13.2	28.7
ノッチなしアイソット (KJ/m <sup>2</sup> )	90.5	63.4	89	57.7	86	59.3	92.3

10

20

30

40

## 【0198】

## 【表6】

表6

例	10	11	12	13
PA616	59.35	49.96	0	0
PA614/616 (70/30)	0	0	59.35	49.96
TRX-301	0	3.75	0	3.75
Engage8180	0	5.64	0	5.64
Cu 熱安定剤	0.4	0.4	0.4	0.4
Licomont® CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25
ガラス繊維 E	40	40	40	40
特性				
引張強度 (Mpa)	146	135	147	137
伸び (%)	2.32	7.09	2.28	6.03
T 弾性率 (mpa)	10818	9754	10556	10100
ノッチ付きアイソット (KJ/m <sup>2</sup> )	12.9	33.2	11.5	26
ノッチなしアイソット (KJ/m <sup>2</sup> )	55.3	95	54	84.8

## 【0199】

表7は、様々な組成物の破断までの投げ (throws to break) の平均数をリストする。

## 【0200】

【表7】

表7

例	C-5	C-2	7
破壊前の平均上向き垂直衝撃	1.2	1	1.75
破壊前の平均下向き垂直衝撃	1	1.5	4.5

C-5 は、43 重量%ガラス繊維を含み、強靭化剤をまったく含まない PA 66 の商業グレードである

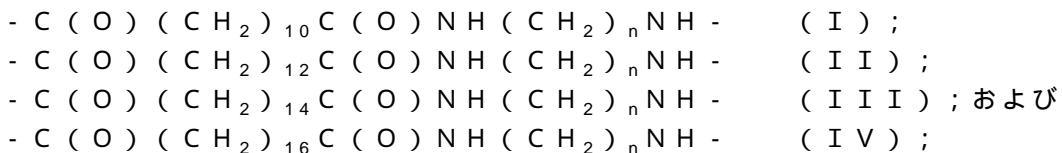
## 【0201】

10

強靭化剤が存在する、実施例 7、9、11 および 13 は、PA 612 を有する比較例 C-4 のそれよりも破断伸びの著しい向上を示す。実施例 7 は、典型的な PA 66 複合組成物に対して垂直衝撃において著しく向上した耐亀裂性を示す。

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

## 1. (A) 式



からなる群から選択される少なくとも 1 つの繰り返し単位から本質的になる、n が 4、6、および 10 から選択される整数である、20 ~ 70 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂であって、前記ポリアミド樹脂が式 (I) の繰り返し単位を有するときには、式 (II) ~ (IV) の少なくとも 1 つの他の繰り返し単位もまた少なくとも 30 モル% 含有率で存在する樹脂と；

(B) 20 ~ 65 重量パーセントの 1 つ以上の繊維強化剤と；  
 (C) 0 ~ 20 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含む熱可塑性ポリアミド組成物であって、

(A)、(B)、および (C) の前記重量百分率が (A) + (B) + (C) の総重量を基準とする

組成物を含む、射出成形コンポジットホイール。

30

2. 前記ポリアミド樹脂が式 (I) および (II) の繰り返し単位から本質的になる 1 に記載のコンポジットホイール。

3. 前記ポリアミド樹脂が式 (III) および (IV) の繰り返し単位から本質的になる 1 に記載のコンポジットホイール。

4. 前記ポリアミド樹脂が式 (II) および (IV) の繰り返し単位から本質的になる 1 に記載のコンポジットホイール。

5. 前記ポリアミド樹脂が、式 (II)、式 (III) および式 (IV) からなる群から選択される繰り返し単位から本質的になる 1 に記載のコンポジットホイール。

6. (A) 20 ~ 68 重量パーセントの少なくとも 1 つのポリアミド樹脂と；(B) 30 ~ 65 重量パーセントの 1 つ以上の繊維強化剤であって、好ましくは前記繊維が 0.1 ~ 0.9 mm の平均長さを有する強化剤と；(C) 2 ~ 20 重量パーセントの 1 つ以上のポリマー強靭化剤とを含むポリアミド組成物を含む、1 に記載のコンポジットホイール。

40

7. 前記ポリアミド組成物から調製された 4 mm 試験片が、ISO 527-1/2 による測定で約 8.5 GPa 以上の平均引張弾性率と、ISO 527-2/1 A に基づく試験で少なくとも 4 % の破断点伸びとを有する 1 に記載のコンポジットホイール。

8. 前記ポリアミド樹脂から調製された、50 mm × 12 mm × 3.2 mm の大きさがある長方形試験片が、ポリアミド組成物の耐応力亀裂性を測定するために合わせられた、ASTM D1693, 条件 A に従って測定されるとき、50 で少なくとも 24 時間の ZnCl<sub>2</sub> の 50 重量% 水溶液に対して耐性を有する 1 に記載のコンポジットホイール。

9. n が 6 である 1 に記載のコンポジットホイール。

50

10. 前記繰り返し単位(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)が、それぞれ、直鎖状アルカンの微生物酸化から誘導される、C12、C14、C16またはC18二酸から製造される1に記載のコンポジットホール。

11. 前記直鎖状アルカンが、大豆油、パーム油、パーム核油、ココナツオイル、ヒマワリ油、オリーブ油、綿実油、ピーナッツ油、およびコーンオイルからなる群から選択される植物油の水素化処理から誘導される9に記載のコンポジットホール。

【図1】

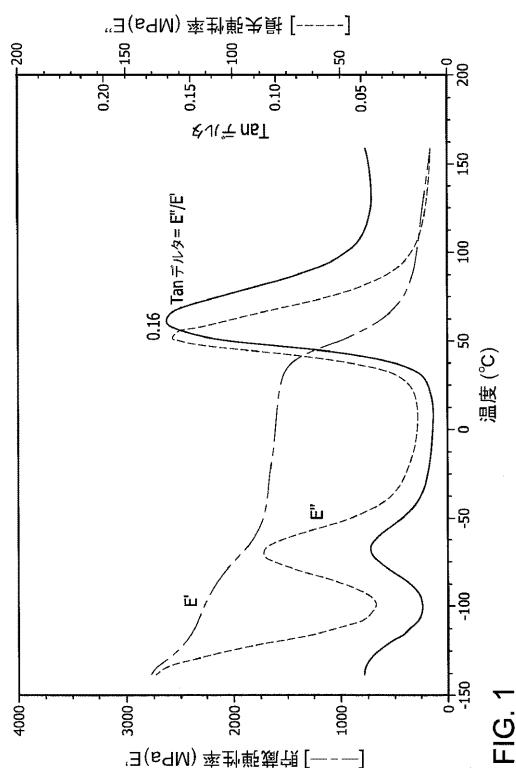


FIG. 1

【図2】

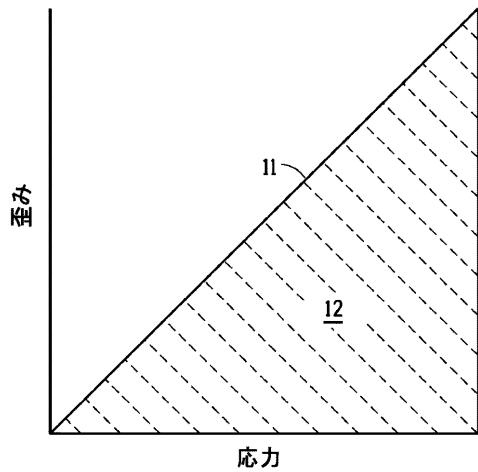


FIG. 2

【図3】

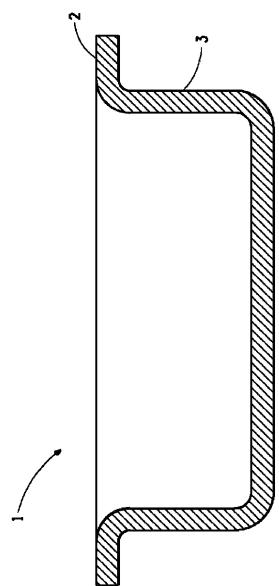


FIG. 3

---

フロントページの続き

(72)発明者 アンナクッティ マシュー  
カナダ ケーブルピア 2ケ-4 オンタリオ キングストン リンウッド ドライブ 940  
(72)発明者 カール ポール マウラー  
アメリカ合衆国 55056 ミネソタ州 ノース ブランチ イーグリット ウェイ 3809  
2  
(72)発明者 シエンメイ ユアン  
アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク ハリス サークル 51

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2001-234067 (JP, A)  
特開平6-32264 (JP, A)  
特開2004-35888 (JP, A)  
特開2011-13519 (JP, A)  
特開2011-032469 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L77、C08G69  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )