

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6646358号
(P6646358)

(45) 発行日 令和2年2月14日(2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06	
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00	A
CO8K 7/02 (2006.01)	CO8K 7/02	
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098	

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-71161 (P2015-71161)	(73) 特許権者	510022808
(22) 出願日	平成27年3月31日(2015.3.31)		エーエムエスーパテント アクチェンゲゼ
(65) 公開番号	特開2015-196834 (P2015-196834A)		ルシャフト
(43) 公開日	平成27年11月9日(2015.11.9)		スイス ツェーハー7013 ドマート/
審査請求日	平成30年2月8日(2018.2.8)		エムス ヴィア イノヴァティヴァ 1
(31) 優先権主張番号	14162674.7	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成26年3月31日(2014.3.31)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド成形組成物、その製造プロセス及びこれらのポリアミド成形組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分：

(M) 下記割合の(A)及び(B)から成る32～84.9質量%の混合物：

(A) 85～97質量%の、融点が270 より高い半結晶性の半芳香族ポリアミドであって、前記ポリアミドは、存在するジカルボン酸の全体に基づいて、テレフタル酸含量が少なくとも52モル%であり、かつ存在するジアミンの全体に基づいて、4～18個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族ジアミン含量が100モル%である、前記ポリアミド、又はこれらのポリアミドの混合物；

(B) 3～15質量%の、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと、少なくとも1つのオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する少なくとも1種の他のモノマーとのコポリマー、又はこれらのコポリマーの混合物

((A)と(B)の全体が成分(M)の100%になる) ；

(C) 15～65質量%の繊維強化材；

(D) 0.1～3.0質量%の、CuI及びKIのみに基づいた熱安定剤；

(E) 0～25質量%の、成分(C)及び(D)と異なる補助剤及び/又は添加剤、並びに/或いは(A)及び(B)と異なるポリマー

から成るポリアミド成形組成物であって、

(M)、(C)及び(D)の全体が100質量%を構成するか、又は、(M)、(C)、(D)及び(E)の全体が100質量%を構成し、

グラフト化耐衝撃性改質剤を含まないことを条件とするポリアミド成形組成物。

【請求項 2】

いずれの場合も前記成分(M)の100%としての(A)と(B)の全体に基づいて、存在する前記成分(A)の割合が88~97質量%の範囲、好ましくは89~97質量%の範囲、特に好ましくは90~97質量%の範囲又は92~97質量%の範囲であり、かつ存在する前記成分(B)の割合が3~12質量%の範囲、好ましくは3~11質量%の範囲、特に好ましくは3~10質量%の範囲又は3~8質量%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項 3】

前記ポリアミド成形組成物中の(M)の割合が35~79.8質量%の範囲、好ましくは40~74.75質量%又は45~69.8質量%の範囲であることを特徴とする請求項1~2のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

10

【請求項 4】

前記成分(A)が、いずれの場合も使用するジカルボン酸の全体に対して少なくとも54モル%、好ましくは少なくとも57モル%の含量のテレフタル酸(好ましくはさらなる二酸として少なくとも18モル%、好ましくは少なくとも26モル%の割合のイソフタル酸と組み合わせる)に基づき、かつ4~18個の範囲のC原子、好ましくは6~12個の範囲のC原子の鎖長を有する1種以上の直鎖脂肪族ジアミン(特に好ましくは1,6-ヘキサメチレンジアミン及び/又は1,10-デカンジアミンから選択される)に基づいた半芳香族ポリアミドであり、特に好ましくは前記成分(A)が、使用するジカルボン酸の全体に対して62~82モル%のテレフタル酸含量を有する6T/6Iとして選択されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

20

【請求項 5】

前記成分(B)がアクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する少なくとも1種の他の不飽和モノマーとのコポリマーであり、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル又はその混合物の濃度が、前記コポリマー中の全てのモノマー全体に基づいて5~15質量%の範囲、好ましくは7~14質量%の範囲であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項 6】

前記他の不飽和モノマーが、2~8個の炭素原子を有する一不飽和オレフィン、好ましくはオレフィン及び/又は4~12個の炭素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル及び/又は酢酸ビニルであることを特徴とする請求項5に記載のポリアミド成形組成物。

30

【請求項 7】

前記コポリマー(B)が、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと一緒に、下記：エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル及びその組み合わせから成る群より選択される少なくとも1種の他の不飽和モノマーを含むことを特徴とする請求項5又は6に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項 8】

前記成分(B)が、メタクリル酸グリシジル及びエテンと、必要に応じて他のオレフィン性不飽和モノマーとのコポリマーであり、前記成分(B)中のエテンの含量が50~95質量%の範囲、好ましくは65~93質量%の範囲であり、ISO 1133に従って190にて2.16kgの適用量で決定される前記成分(B)のメルトフローレート(MFR)が2~20g/10分の範囲、好ましくは3~15g/10分の範囲であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

40

【請求項 9】

前記成形組成物中に存在する含量が好ましくは20~60質量%の範囲、特に好ましくは25~55質量%の範囲又は30~45質量%の範囲である前記成分(C)が、ガラス繊維、炭素繊維、又はこれらの繊維の混合物であり、ここで好ましくはガラス繊維、特に円形断面を有する

50

ガラス繊維、非円形断面を有するガラス繊維、又はこれらのガラス繊維の混合物であり、ここで、円形断面を有するガラス繊維は、特に好ましくは3~12 μ mの範囲、好ましくは5~13 μ mの範囲、特に好ましくは5~12 μ mの範囲の直径を有し、非円形断面を有するガラス繊維は、好ましくは一次断面軸とそれに垂直の二次断面軸との寸法比が2.5より大きく、好ましくは2.5~6又は3~5であり、前記一次断面軸の長さが好ましくは5~35 μ mの範囲、好ましくは12~30 μ mの範囲であり、前記二次断面軸の長さが好ましくは3~17 μ mの範囲、好ましくは4~10 μ mの範囲であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項10】

前記成分(D)が、前記成形組成物中に0.15~2質量%の範囲、好ましくは0.17~1.5質量%の範囲で存在することを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

10

【請求項11】

前記成形組成物中に存在する割合が0~15質量%の範囲、特に好ましくは2~10質量%の範囲である前記成分(E)が、下記群：タルク、マイカ、ケイ酸塩、石英、二酸化チタン、珪灰石、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チョーク、石灰、長石、硫酸バリウム、ソリッド若しくは中空ガラスビーズ又は粉末ガラス、特に粉末平ガラス繊維、永久磁性若しくは磁化可能な金属化合物及び/又は合金、難燃剤、特にハロゲンフリー難燃剤、脂肪族ポリアミド、特にナイロン-6及び/又は非晶質の半芳香族ポリアミド、光安定剤、UV安定剤、UV吸収剤若しくはUV遮断剤、潤滑剤、染料、核形成剤、金属顔料、帯電防止剤、伝導度添加剤、離型剤、光学的光沢剤、並びにその混合物から選択される、必要に応じて表面処理した形のフィラーであることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

20

【請求項12】

好ましくは下記部門：

電気機器、スポーツアイテム、光学機器、公衆衛生及び衛生アイテム、住宅機器、通信技術、自動車技術、エネルギー及び駆動技術、機械工学、医療機器、特に好ましくはこれらの全ての場合にハウジング又はハウジング部品、機能的要素、特に中空体の形の媒体の輸送、又は貯蔵用デバイス、耐荷重要素、フレーム要素、輪郭、及びその組み合わせの形の1つで使用するための、請求項1~11のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物製の成形品。

30

【請求項13】

前記成形品を射出成形プロセス、ブロー成形プロセス又は押出しプロセスで製造したことを特徴とする請求項12に記載の成形品の製造プロセス。

【請求項14】

下記部門：

電気機器、スポーツアイテム、光学機器、公衆衛生及び衛生アイテム、住宅機器、通信技術、自動車技術、エネルギー及び駆動技術、機械工学、医療機器、特に好ましくはこれらの全ての場合にハウジング又はハウジング部品、機能的要素、特に中空体の形の媒体の輸送、又は貯蔵用デバイス、耐荷重要素、フレーム要素、輪郭、及びその組み合わせの形で、特に電子機器、特に好ましくは携帯用機器の部品又はハウジング全体としてのいずれかにおける請求項12に記載の成形品の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド成形組成物、その製造プロセス及びこれらのポリアミド成形組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

従来技術

50

半結晶性の半芳香族ポリアミド又はコポリアミドは高温用途で使用するために開発され、特に半脂肪族テレフタルアミド単位の含量が少なくとも50モル%であるときに特に良い熱機械的特性を特徴とする。このタイプのポリアミドの融点は典型的に270~340 の範囲である。これらのポリアミドに基づいた成形組成物は、それらの組成によって決まる弱点、特に韌性、すなわち破断点引張りひずみ、破壊エネルギー、耐衝撃性及びノッチ付き耐衝撃性に関する弱点を示すことがある。さらに、特に繊維強化成形組成物の場合、加工方向に垂直に測定される機械的特性はかなり悪く、加工方向の機械的特性より著しく劣る。大部分は従来の耐衝撃性改質剤、すなわちスチレンコポリマー、ポリオレフィン又はポリオレフィン-コ-アクリラート(相溶性のため、例えば、無水マレイン酸でグラフトしたものを含めて)を用いることによって縦方向の耐衝撃性又は破壊エネルギーのわずかな増加を達成できるが、同時に極限引張強度が顕著に低減する。このタイプの耐衝撃性改質剤の添加は、加工方向に垂直な機械的特性を改善しないどころか、これらにさらに悪影響を及ぼす。

10

WO-A-2000/73375は、酸、無水物又はエポキシ基を持つモノマーを0.1~30質量%有するポリオレフィンを含んでなる、重縮合体用のハロゲンフリー難燃剤の添加について記載している。ポリオレフィンの重縮合体への添加は、燃焼試験における残炎時間を減らすのみならず、ほとんど同レベルの機械的特性をも保持する。これは、改質ポリオレフィンの添加は重縮合体の機械的特性の改善をもたらさないことを意味する。エポキシ基を有する改質ポリオレフィンはポリエステルのために提案され、無水マレイン酸基を有するポリエチレン-コ-オレフィンポリアミドのために提案されている。

20

DE-A-100 30 716は、過剰の末端アミノ基を有する脂肪族ポリアミド及び2種の耐衝撃性改質剤(IM)の混合物を含むポリアミド成形組成物について記載している。この第1のIM成分は、無水物基を有するポリオレフィン又はSEBSであり、第2のIM成分は、下記モノマー：(1) オレフィン、(2)(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリラート及び(3)オレフィン性不飽和カルボン酸無水物、カルボキシミド、エポキシド、オキサゾリン又はオキサジノンで構成されるコポリマーである。非強化製剤は特に、自動車部門の哨戒線のために必要とされるタイプの高い低温耐衝撃性を特徴とする。脂肪族ポリアミドについて分かった耐衝撃性改質剤とその結果として生じる機械的特性との間の関係は、高融点の繊維強化半芳香族ポリアミド成形組成物には当てはまらない。

【0003】

30

EP-A-0 350 689は、難燃剤として赤リンを用いた半芳香族ポリアミドに基づいたポリアミド成形組成物に関する。この成形組成物は、任意にガラス繊維で強化することができ、任意に40質量%までの耐衝撃改質ポリマー(IM)を含むことができる。使用できる非常に多くの耐衝撃性改質剤を含む広範なリスト内では、とりわけ(メタ)アクリル酸を含むコポリマーが挙げられる。これらの例は耐衝撃性改質剤を全く使用せず、かつ当該文脈にはIMの添加から得られるであろう如何なる可能な効果についての記述もない。

WO-A-2000/24830は、自動車部門の電気コネクタの製造用の半芳香族ポリアミドと耐衝撃性改質剤を含んでなる成形組成物を記載している。良い成形性と一緒にポリフタルアミドに一般的な低い表面粗さ、高い寸法安定性、及び高温抵抗値が言及されている。カルボン酸又はカルボン酸無水物でグラフトすることによって修飾されたポリオレフィンが耐衝撃性改質剤として記載されている。これらの例は繊維強化成形組成物を使用しない。

40

WO-A-2004/092274は、ブロー成形用の耐衝撃性改質ポリフタルアミドに関し、成形組成物の低レベルのガラス繊維強化をもたらす可能性がある。種々多様のポリマーを耐衝撃性改質剤として使用することができ、例はポリオレフィン、ポリスチレン-ポリオレフィンブロックコポリマー、及びポリオレフィン-アクリラートコポリマーであり、それぞれオレフィン性不飽和モノマーでグラフトすることにより修飾されている。これらの成形組成物は、パリソンの製造中に低いサグ比を示すことを目的としている。

DE 198 41 234 C1は、熱力学的に互いに混和しない二成分製の可逆的サーモトロピックプラスチック成形組成物に関し、その第1成分は透明プラスチックから成る。第2成分は、とりわけエチレン-コ-メタクリル酸グリシジルコポリマー(EGMA)であり得る。非晶質ポリ

50

アミドPA MACM12とEGMAコポリマーの非強化混合物が用いられ、第2成分の濃度が高くなるにつれて、ノッチ付き耐衝撃性が増し、透明度が低減する。当該成形組成物の透明度は、温度の関数としてさらに変化する。

【0004】

US2013338260は、熔融状態で混合した(mixed-in-the-melt)熱可塑性組成物を開示している。これは、a)半結晶性ポリアミド樹脂、b)少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物(前記化合物の平均分子量は8000未満である)、並びに下記：ポリ酸、酸アルコール及びこれらの化合物の組み合わせから成る群より選択される1種以上のカルボン酸化合物(カルボン酸化合物の平均分子量は2000未満である)をも含み、かつ任意にさらにd)強化材料、e)ポリマー硬化剤及びf)他の添加剤を含んでもよい。比較例の文脈では、質量で1%の少割合のエチレン/アクリル酸ブチル/メタクリル酸グリシジルコポリマーと共に、融点が270 未満のナイロン-6,6/6,T等の系を使用する。

EP 2 325 260は、下記構成：a)(a1)1,6-ヘキサンジアミン及び1,10-デカンジアミン並びに(a2)テレフタル酸及び下記：8~18個の炭素原子を有するジカルボン酸、ラウロラクタム、アミノラウリン酸及び/又はその混合物の群から選択される少なくとも1種の他のポリアミド形成モノマーで構成される40~90質量%のコポリアミド；(b)10~40質量%の高分子可塑剤(但し、これらはある程度、低分子量可塑剤と交換可能である)；(c)0~20質量%の添加剤及び/又は添加物質を有するポリアミド成形組成物を開示している。このタイプの成形組成物の使用は、特に自動車部門用の燃料ライン、クーラントライン、オイルライン又は尿素ラインの製造のため、成形品を与えるための製造プロセスとしてもさらに記載されている。

EP 0 368 281は、下記成分：(A)(a)芳香族ジカルボン酸成分、(b)少なくとも1種の脂肪族ジアミン成分又は非環式ジアミン成分を含むジアミン成分を含んでなる芳香族ポリアミド樹脂；(B)100質量部の芳香族ポリアミド樹脂に基づいて、0.5~50質量部の量のオレフィンコポリマー(コポリマーに基づいて、1~30%の量で -オレフィン成分及び、 -不飽和カルボン酸グリシジル成分を含む)を含んでなるポリアミド樹脂組成物を開示している。このポリアミド樹脂組成物は、100質量部のポリアミド樹脂に基づいて、10~200質量部の量のポリアクリラートをさらに含むことができ、このポリアクリラートは、ビスフェノールと芳香族ジカルボン酸又はそれらの誘導体の重合生成物である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明の説明

本発明は、とりわけ、好ましくは少なくとも240 程度の高いHDT A(1.80MPa)熱たわみ温度及び/又は好ましくは少なくとも130 程度のHDT C(8MPa)熱たわみ温度を有するのみならず、高い極限引張強度及び破断点引張ひずみ、並びに改良された機械的特性、すなわち加工方向に垂直の高い極限引張強度、破断点引張ひずみ及び破壊エネルギーをも有する、高融点の、特に半結晶性の半芳香族ポリアミドに基づいて、改良された成形組成物を提供するという目的に基づいている。40質量%のガラス繊維で強化した成形組成物の熱たわみ温度HDT Aが好ましくは少なくとも250 及び/又はHDT Cが好ましくは少なくとも140 であることを企図する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的は、下記成分：

(A) 融点が270 より高い半結晶性の半芳香族ポリアミド、又はこれらのポリアミドの混合物；

(B) 好ましくはアクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルの形のオキシラニルアクリラート及び/又はオキシラニルメタクリラートと、少なくとも1種の他のオレフィン性不飽和モノマーのコポリマー、或いはこれらのコポリマーの混合物；

(C) 1種以上の繊維強化材；

10

20

30

40

50

(D) 1種以上の熱安定剤

を含んでなるポリアミド成形組成物を提供することによって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

ここで(B)の割合は、成分(A)と(B)の全体の100質量%に基づいて1~15質量%である。

さらに、ポリアミド成形組成物の成分として、修飾した、すなわちグラフト化耐衝撃性改質剤を排除する。本発明の目的のためにポリアミド成形組成物から排除される耐衝撃性改質剤の文脈では、用語「グラフト化」は、ポリマーの改質剤(耐衝撃性改質剤)が好ましくは低分子量の不飽和化合物、例えば無水マレイン酸とのグラフト反応、すなわちグラフト化によって生成されたこと、及び反応性官能基がグラフト反応によってポリマーに導入されることを意味する。従って、グラフト化耐衝撃性改質剤は反応性官能基を備える当該ポリマーであり、これらの官能基は、例として、例えば、スチレンコポリマー、ポリオレフィン又はポリオレフィンコポリマーと不飽和化合物のフリーラジカルグラフト化によって生成された。ここで「不飽和化合物」という表現は、例として、不飽和カルボン酸、例えばイタコン酸、又は不飽和カルボン酸無水物、例えば無水マレイン酸を意味する。従って、排除される化合物の例は、特にこのように修飾されたポリオレフィン又はポリオレフィンコポリマーである。

本発明によれば、これらのグラフト化ポリオレフィン又はグラフト化ポリオレフィンコポリマーの存在は、特に加工方向に垂直の機械的特性を改善しないどころか、反対に、一般的にそれらを悪くするので、これらの使用を排除する。

上述した従来技術の文書は、主張した構成を有するポリアミド成形組成物について記載していない。そしてまた、高融点を有する繊維強化半芳香族ポリアミド成形組成物の加工方向に垂直な機械的特性をどうやって改善できるか、或いは当該ポリアミド成形組成物が、繊維方向に垂直な高負荷に耐えなければならない成形品(該成形品は例としてフィレットを含むか又は内圧を受けやすい中空体であり、或いは高い衝撃負荷にさらされるので)の分野に特に適し得ることにに関して如何なる示唆もない。特に、従来技術の文書は、当該タイプの成形組成物が高い熱たわみ温度と高い耐衝撃性及びノッチ付き耐衝撃性と共に、該用途に必要な優れた縦及び横の特性を達成できると推定するように当業者を仕向けることができない。

従って、本発明の実質的要素は、とりわけ、予想外に、実際に提案した特定組成物が、高い熱たわみ温度を有するのみならず、第1に縦方向の高い極限引張強度及び破断点引張ひずみ、第2に従来技術に比べて、特に極限引張強度、破断点引張ひずみ及び破壊エネルギーが著しく改善された加工方向に垂直の機械的特性をも有することができ、かつ規定レベルの強化(成分(C)の割合)で良い加工性を保持するという発見にある。

【0008】

第1の好ましい実施形態によれば、ポリアミド成形組成物は、下記割合で下記成分を含むように構成される：

(M) 下記割合の(A)及び(B)から成る32~84.9質量%の混合物：

(A) 85~99質量%の、融点が270より高い半結晶性の半芳香族ポリアミド、又はこれらのポリアミドの混合物；

(B) 1~15質量%の、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと、少なくとも1つのオレフィン性二重結合を有する少なくとも1種の他のモノマーとのコポリマー、又はこれらのコポリマーの混合物

(AとBの全体が成分(M)の100%になる)；

(C) 15~65質量%の繊維強化材；

(D) 0.1~3.0質量%の熱安定剤；

(E) 0~25質量%の、成分(C)及び(D)と異なる補助剤及び/又は添加剤、並びに/或いは(A)及び(B)と異なるポリマー。

【0009】

ここでポリアミド成形組成物は、上記成分から成るのが好ましく、すなわち(M)、(C)、

(D)及び(E)の全体が100質量%になる。

(M)の割合は、好ましくは35～79.8質量%の範囲であり、40～74.75質量%又は45～69.8質量%の範囲が好ましい。

前記成分(M)内では、成分(A)と(B)の比は以下のとおりであるのが好ましい：いずれの場合も成分(M)の100%としての(A)と(B)の全体に基づいて、存在する成分(A)の割合は88～98質量%の範囲、又は85～97質量%の範囲、好ましくは89～97質量%の範囲、特に好ましくは90～97質量%の範囲又は92～97質量%の範囲であり、及び/又は存在する成分(B)の割合は、2～12質量%の範囲又は3～15質量%の範囲、好ましくは3～11質量%の範囲、特に好ましくは3～10質量%又は3～8質量%の範囲である。

本発明に従って使用する融点が270より高い半結晶性の半芳香族ポリアミド(成分A)はポリフタルアミド、特にいずれの場合も存在するジカルボン酸の全体に基づいて、テレフタル酸含量が少なくとも52モル%、好ましくは少なくとも54モル%、特に好ましくは少なくとも57モル%であり、かつ存在するジアミンの全体に基づいて、4～18個のC原子、好ましくは6～12個のC原子を有する脂肪族ジアミンの含量が少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも80モル%、特に好ましくは100モル%であるポリアミドであるのが好ましい。テレフタル酸の含量は好ましくは、存在するジカルボン酸の全体に基づいて、好ましくは52～100モル%の範囲、特に好ましくは54～82モル%又は57～74モル%の範囲である。

本発明の半芳香族ポリアミドには、テレフタル酸以外に、6～36個の炭素原子を有する他の芳香族、脂肪族又はシクロ脂肪族ジカルボン酸を使用することができる。適切な芳香族ジカルボン酸には、ナフタレンジカルボン酸(NDA)及びイソフタル酸(IPA)がある。適切な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、ブラッシル酸、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36個の炭素原子を有するダイマー酸である。適切なシクロ脂肪族ジカルボン酸はcis-及び/又はtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸並びに/或いはcis-及び/又はtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)である。

4～18個のC原子を有し、直鎖又は分岐であってよい適切な脂肪族ジアミンは、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(MPMD)、1,6-ヘキサジアンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン(OMDA)、1,9-ノナンジアミン(NMDA)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン(MODA)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン(TMMD)、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン(TMMD)、5-メチル-1,9-ノナン-ジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、及び1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、及び1,18-オクタデカンジアミン、並びにその混合物である。

【0010】

ポリアミド(A)は、4～12個の炭素原子を有する脂肪族ジアミンに加えて、下位量、好ましくは30モル%以下(ジアミンの全量に基づいて)、特に好ましくは20モル%以下のシクロ脂肪族ジアミン、例えば1,4-シクロヘキサジアンジアミン、1,3-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、ノルボルナンジメチルアミン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン(PACM)、2-(4,4'-ジアミノジシクロヘキシル)プロパン(PACP)及び3,3'-ジメチル-4,4'-ビス(アミノジシクロヘキシル)メタン(MACM)、並びに芳香脂肪族ジアミン、例えばパラ-及びメタ-キシレンジアミン(MXDA)を含むこともできる。

成分Aが30モル%以下(モノマー全体に基づいて)の任意にさらに存在してよいラクタム及びアミノ酸を含むことが好ましい。適切な化合物の例は、カプロラクタム(CL)、 ϵ -アミノカプロン酸、 ϵ -アミノノナン酸、 ϵ -アミノウンデカン酸(AUA)、ラウロラクタム(LL)及び ϵ -アミノドデカン酸(ADA)である。

成分(A)の好ましい代表は、下記ポリアミドである：6T/MPMDT、6T/MPMDT/6I、6T/6I/66、PA 4T/4I、PA 4T/6I、PA 5T/5I、PA 6T/6、PA 6T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/66、6T/610、6T/612、PA 6T/10T、PA 6T/10I、PA 9T、PA 10T、PA 12T、PA 10T/10I、PA10T/106、PA 10T/12、PA10T/11、PA 6T/9T、PA 6T/12T、PA 6T/10T/6I、PA 6T/6I/6、PA 6T/6I/12、及

10

20

30

40

50

びその混合物。特に成分(A)の半芳香族ポリアミドが下記群：PA 6T/6I、6T/MPMDT、PA 6T/10T、PA 6T/10T/6I、及びその混合物から選択されるのが好ましい。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明によれば、成分(A)の高融点ポリアミドとして下記半芳香族コポリアミドが特に好ましい：

- ・ 55～75モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド単位と25～45モル%のヘキサメチレンイソフタルアミド単位を有する半結晶性ナイロン-6,T/6,I；
- ・ 62～73モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド単位と25～38モル%のヘキサメチレンイソフタルアミド単位を有する半結晶性ナイロン-6,T/6,I；
- ・ 68～72モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド単位と28～32モル%のヘキサメチレンイソフタルアミド単位を有する半結晶性ナイロン-6,T/6,I；
- ・ 少なくとも52モル%のテレフタル酸と最大で48モル%のイソフタル酸、特に100モル%のテレフタル酸と、ヘキサメチレンジアミン、ノナンジアミン、メチルオクタンジアミン、デカンジアミン及びドデカンジアミンの群から選択される少なくとも2種のジアミンの混合物とから生成される半結晶性ポリアミド；
- ・ 70～100モル%のテレフタル酸及び0～30モル%のイソフタル酸と、ヘキサメチレンジアミン及びドデカンジアミンの混合物とから生成される半結晶性ポリアミド；
- ・ 少なくとも52モル%のテレフタル酸及び最大で48モル%のデカン二酸又はドデカン二酸と、ヘキサメチレンジアミン、ノナンジアミン、メチルオクタンジアミン、デカンジアミン、及びドデカンジアミンの群から選択される少なくとも1種のジアミンとから生成される半結晶性ポリアミド；
- ・ 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)単位及び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)単位を有する半結晶性ナイロン-6,T/10,T；
- ・ 52～90モル%、好ましくは52～72モル%のヘキサメチレンテレフタルアミド(6,T)単位及び5～43モル%、好ましくは10～30モル%のヘキサメチレンイソフタルアミド(6,I)単位及び5～43モル%、好ましくは18～38モル%のデカメチレンテレフタルアミド(10,T)単位を有する半結晶性ナイロン-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(6,T)単位及び15～40モル%のヘキサメチレンイソフタルアミド(6,I)単位を有し、5～15質量%のカプロラクタムをも含む半結晶性ナイロン-6,T/6,I/6。

【 0 0 1 2 】

成分(A)が、使用するジカルボン酸の全体に基づいて62～82モル%、又は66～78モル%、非常に好ましくは特に68～74質量%のテレフタル酸含量を有し、かつ270～340 の範囲、特に280～325 の範囲の融点を有する半芳香族ポリアミドPA6T/6Iであるのが好ましい。

さらに、成分Aが下記

- ・ 20～250mmol/kg、好ましくは30～150mmol/kgの範囲、特に好ましくは35～150mmol/kgの範囲の末端アミノ基濃度、及び/又は
- ・ 20～250mmol/kg、好ましくは20～200mmol/kgの範囲、特に好ましくは35～150mmol/kgの範囲の末端カルボキシ基濃度、及び/又は
- ・ 10～150mmol/kg、好ましくは20～90mmol/kgの範囲、特に好ましくは25～80mmol/kgの範囲の封止末端基濃度（特に末端アミノ基は、単官能性カルボン酸、好ましくは芳香族モノカルボン酸で封止されている）、及び/又は
- ・ 40～100ppm、好ましくは50～90ppmの範囲、特に60～85ppmの範囲のリン含量を有するのが好ましい。

【 0 0 1 3 】

ポリアミドPA 6T/6I(成分A)に関して、末端アミノ基含量とカルボキシ基含量との差の大きさが最大で140mmol/kg、特に最大で120mmol/kgであるのが好ましく、末端アミノ基と末端カルボキシ基との全体が好ましくは少なくとも180mmol/kg、特に好ましくは少なくとも200mmol/kgである。

ポリアミドAの全ての末端基の全体、すなわち、末端アミノ基、末端カルボキシ基及び封止末端基の全体はさらに好ましくは200~300mmol/kgの範囲、特に220~280mmol/kgの範囲である。

ポリアミドAの20~80%、好ましくは30~60%、特に好ましくは35~55%の末端アミノ基は、末端アミノ基が好ましくはモノカルボン酸、特に芳香族モノカルボン酸によって封止されている封止末端基の形をとっている。

【0014】

成形組成物の特性、及び成形組成物の加工に関して、ポリアミド(A)の溶液粘度(η_{rel})が1.4~1.8、特に好ましくは1.45~1.7であり、及び/又はポリアミド(A)のガラス転移温度 T_g が100 超え、好ましくは110 超え、特に好ましくは120 超えであると有利であると判明した。同様に半結晶性ポリアミド(A)の融点が270~340 の範囲、特に280~330 の範囲であり、半結晶性ポリアミド(A)の融解エンタルピーが30~70J/gの範囲、特に40~65J/gの範囲であると有利であると判明した。

一般に、成分(A)が、少なくとも52モル%、好ましくは少なくとも54モル%、特に好ましくは少なくとも57モル%のテレフタル酸含量のテレフタル酸に基づき、好ましくはさらなる二酸として少なくとも18モル%、好ましくは少なくとも26モル%の割合のイソフタル酸と組み合わせて(いずれの場合も使用するジカルボン酸の全体に基づいて)、かつ4~18個の範囲の炭素原子、好ましくは6~12個の範囲の炭素原子の鎖長を有する1種以上の直鎖脂肪族ジアミン(特に好ましくは1,6-ヘキサメチレンジアミン及び/又は1,10-デカンジアミンから選択される)に基づいた半芳香族ポリアミドであるのが好ましく、特に好ましくは成分(A)は、使用するジカルボン酸全体に基づいて62~82モル%のテレフタル酸含量を有する6T/6Iとして選択される。

【0015】

成分(B)は、ペンダント鎖にエポキシ基を有するポリマーである。エポキシ基を含有するモノマーと、少なくとも1種の他のモノマーとで構成され、両群のモノマーが少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含むコポリマーが好ましい。(B)の濃度は、成分(A)及び(B)の全体に基づいて、2~12質量%の範囲、特に3~11質量%又は3~10質量%の範囲であるのが好ましい。1質量%未満では、成分(B)の効果はわずかであり、成形組成物に成分(B)の利点をほとんど与えられず; 15質量%を超えると、剛性が急激に低下し、過剰の熔融粘度(過度に低いMVR値)のため成形組成物をもはや十分に加工できない。ここではターポリマーを含めることもできる。

エポキシ基を含有する好ましいモノマーはアクリル酸グリシジル及びメタクリル酸グリシジルである。C-C二重結合を有する他のモノマーは、好ましくはアルケン(非環式アルケン、シクロアルケン、ポリエチン)、アクリルモノマー及びビニルモノマーから選択され、ここでは特に2~10個の炭素原子を有する非環式アルケン、アクリル酸エステル及び酢酸ビニルが好ましい。

従って、成分(B)として、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと、少なくとも1つの非芳香族炭素-炭素二重結合を含む少なくとも1種の他の不飽和モノマー、すなわちオレフィン性不飽和モノマーとのコポリマーを使用するのが好ましい。成分(B)が、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと、少なくとも1種の他のオレフィン性不飽和モノマーとのコポリマーであり、アクリル酸グリシジル及びメタクリル酸グリシジルの濃度が、該コポリマーに基づいて5~15質量%の範囲、好ましくは6~14質量%の範囲、特に好ましくは7~13質量%の範囲であるのが好ましい。コポリマーが5質量%未満のアクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルを含む場合、成分Bの反応性は不十分であり、所望の機械的特性は得られない。成分B中のアクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルの濃度が15質量%を超えると、加工性、表面品質及び機械的特性の増加性低下が生じる。

さらに、他のオレフィン性不飽和モノマーが一不飽和オレフィン、好ましくは2~8個の炭素原子を有する オレフィン、又は(メタ)アクリル酸エステル又はビニルモノマーであるのが好ましい。特にコポリマー(B)は、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸

10

20

30

40

50

グリシジルと一緒に、下記：エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、アクリルアミド、アクリロニトリル及び酢酸ビニルから成る群より選択される少なくとも1種の他のオレフィン性不飽和モノマーを含む。成分(B)が、メタクリル酸グリシジルとエテンと、必要に応じて他のオレフィン性不飽和モノマーとのコポリマーであり、エテンの濃度が50~95質量%の範囲、好ましくは65~93質量%の範囲、特に好ましくは80~95質量%又は85~94質量%の範囲であるのが特に好ましい。

【0016】

具体例は、エチレン及びアクリル酸グリシジル；エチレン及びメタクリル酸グリシジル；エチレン、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸グリシジル；エチレン、アクリル酸メチル及びメタクリル酸グリシジル；エチレン、アクリル酸エチル及びメタクリル酸グリシジル；エチレン、アクリル酸ブチル及びメタクリル酸グリシジル；エチレン、酢酸ビニル及びメタクリル酸グリシジルのコポリマーである。

下記のコポリマーが特に好ましい：

- ・エチレン及びメタクリル酸グリシジル（コポリマーの全てのモノマー全体に基づいて、7~14質量%のメタクリル酸グリシジル含量）；
- ・コポリマーの全てのモノマー全体に基づいて、71~88質量%のエチレン、5~15質量%の酢酸ビニル及び7~14質量%のメタクリル酸グリシジル；
- ・コポリマーの全てのモノマー全体に基づいて、56~73質量%のエチレン、20~30質量%のアクリル酸メチル及び7~14質量%のメタクリル酸グリシジル；
- ・コポリマーの全てのモノマー全体に基づいて、51~78質量%のエチレン、15~35質量%のアクリル酸ブチル及び7~14質量%のメタクリル酸グリシジル。

従って、成分(B)は一般的に好ましくはアクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する少なくとも1種の他の不飽和モノマーとのコポリマーであり、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル又はその混合物の濃度は、コポリマーの全てのモノマー全体に基づいて、好ましくは5~15質量%の範囲、好ましくは7~14質量%の範囲である。ここで、他の不飽和モノマーは、2~8個の炭素原子を有する一不飽和オレフィン、好ましくはオレフィン、及び/又は4~12個の炭素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル及び/又は酢酸ビニルであり得る。

コポリマー(B)が、アクリル酸グリシジル及び/又はメタクリル酸グリシジルと一緒に、下記：エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル及びその組み合わせから成る群より選択される少なくとも1種の他の不飽和モノマーを含むのが好ましい。

【0017】

1つの非常に好ましい実施形態によれば、化合物(B)は、メタクリル酸グリシジル及びエテンと、必要に応じて他のオレフィン性不飽和モノマーとのコポリマーであり、エテンの含量は50~95質量%の範囲、好ましくは65~93質量%の範囲である。

ISO 1133に従って190 で2.16kgの適用量を用いて決定される成分(B)のメルトフローレート(MFR)が2~20g/10分の範囲、好ましくは3~15g/10分の範囲であるのが好ましい。

本発明により使用できる成分(B)の特に好ましい例は、Arkemaから製品名Lotader AXで得られる系、特にAX8840(92%のエテンと8%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー)又はAX8900(67%のエテン、25%のアクリル酸メチル及び8%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー)である。同様にDuPontのElvaloy製品、特にElvaloy PTW(67%のエテン、28%のアクリル酸ブチル及び5%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー)、及びSumitomoから得られるIgetabond製品、特にIgetabond E(88%のエテンと12%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー)も好ましい。

成形組成物はさらに繊維強化材(成分(C))を好ましくは15~65質量%の濃度で、繊維、例えばガラス繊維又は炭素繊維の形で含む。成形組成物が20~60質量%、特に25~55質量%又

10

20

30

40

50

は30～45質量%の繊維強化材を含むのが好ましい。

使用する成分(C)が例えば短繊維(例えば0.2～20mmの長さのチョップドガラス)又は連続フィラメント繊維(ロービング)として知られる形のガラス繊維の形をとるのが好ましい。ガラス繊維は種々の断面を有することができ、ここでは円形断面のガラス繊維(丸繊維)又は非円形断面のガラス繊維(平繊維)が好ましい。

本発明のポリアミド成形組成物の好ましい一実施形態の特徴は、成分(C)が排他的にガラス繊維から成ることであり、存在するガラス繊維の割合は、成形組成物に基づいて20～60質量%の範囲、好ましくは25～55質量%又は25～45質量%の範囲である。

円形断面を有するガラス繊維、すなわち丸ガラス繊維の直径は3～20 μm の範囲、好ましくは5～13 μm の範囲、特に好ましくは5～10 μm の範囲である。好ましくは短ガラス繊維(0.2～20mm、好ましくは2～12mmの長さのチョップドガラス)の形でそれらを使用する。

平ガラス繊維、すなわち非円形断面を有するガラス繊維の場合、一次断面軸と、それに垂直の二次断面軸との寸法比が2.5より大きく、好ましくは2.5～6の範囲、特に3～5の範囲であるガラス繊維を用いるのが好ましい。これらの(「平」)ガラス繊維の断面は、卵形、楕円形、狭窄部のある楕円形(「繭形」繊維)、多角形、矩形又はほぼ矩形である。使用する平ガラス繊維の別の特徴は、一次断面軸の長さが好ましくは5～35 μm の範囲、特に12～30 μm の範囲であり、かつ二次断面軸の長さが好ましくは3～17 μm の範囲、特に4～10 μm の範囲であることである。ここで、平ガラス繊維は可能な最高充填密度を有する。すなわち最大限の精密さでガラス繊維断面を囲い込む仮想の矩形をガラスの断面が満たす程度は少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%、特に好ましくは少なくとも85%である。

【0018】

円形及び非円形断面を有するガラス繊維の混合物を用いて本発明の成形組成物を強化することもでき、この場合、平ガラス繊維の割合が好ましくは優勢であり、すなわち平ガラス繊維が繊維全体の50質量%より多くを構成する。

成分(C)が、下記：Eガラス繊維(ASTM D578-00によれば、これらは52～62%の二酸化ケイ素、12～16%の酸化アルミニウム、16～25%の酸化カルシウム、0～10%のホウ砂、0～5%の酸化マグネシウム、0～2%のアルカリ金属酸化物、0～1.5%の二酸化チタン及び0～0.3%の酸化鉄から成り；それらの特性は、好ましくは密度 $2.58 \pm 0.04\text{g/cm}^3$ 、引張弾性係数70～75GPa、引張強度3000～3500MPa及び破断点引張ひずみ4.5～4.8%である)、Aガラス繊維(63～72%の二酸化ケイ素、6～10%の酸化カルシウム、14～16%の酸化ナトリウム及び酸化カリウム、0～6%の酸化アルミニウム、0～6%の酸化ホウ素、0～4%の酸化マグネシウム)、Cガラス繊維(64～68%の二酸化ケイ素、11～15%の酸化カルシウム、7～10%の酸化ナトリウム及び酸化カリウム、3～5%の酸化アルミニウム、4～6%の酸化ホウ素、2～4%の酸化マグネシウム)、Dガラス繊維(72～75%の二酸化ケイ素、0～1%の酸化カルシウム、0～4%の酸化ナトリウム及び酸化カリウム、0～1%の酸化アルミニウム、21～24%の酸化ホウ素)、玄武岩繊維(適切な組成を有する鉱物繊維：52%の SiO_2 、17%の Al_2O_3 、9%の CaO 、5%の MgO 、5%の Na_2O 、5%の酸化鉄、及びさらに他の金属酸化物)、ARガラス繊維(55～75%の二酸化ケイ素、1～10%の酸化カルシウム、11～21%の酸化ナトリウム及び酸化カリウム、0～5%の酸化アルミニウム、0～8%の酸化ホウ素、0～12%の二酸化チタン、1～18%の酸化ジルコニウム、0～5%の酸化鉄)、及びその混合物から成る群より選択されるのが好ましい。

【0019】

成分(C)の好ましい実施形態は、三成分系二酸化ケイ素-酸化アルミニウム-酸化マグネシウム又は四成分系二酸化ケイ素-酸化アルミニウム-酸化マグネシウム-酸化カルシウムに基づいた高強度ガラス繊維(二酸化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムの含量の合計は、ガラスの全組成に基づいて少なくとも78質量%、好ましくは少なくとも87質量%、特に好ましくは少なくとも92質量%である)によって提供される。

58～70質量%の二酸化ケイ素(SiO_2)、15～30質量%の酸化アルミニウム(Al_2O_3)、5～15質量%の酸化マグネシウム(MgO)、0～10質量%の酸化カルシウム(CaO)及び0～2質量%の他の酸化物、例えば二酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ホウ素(B_2O_3)、二酸化チタン(TiO_2)又は酸化リチウム(Li_2O)の組成を使用するのが特に好ましい。高強度ガラス繊維の組成の別の実

施形態は、60～67質量%の二酸化ケイ素(SiO_2)、20～28質量%の酸化アルミニウム(Al_2O_3)、7～12質量%の酸化マグネシウム(MgO)、0～9質量%の酸化カルシウム(CaO)及び0～1.5質量%の他の酸化物、例えば酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ホウ素(B_2O_3)、二酸化チタン(TiO_2)、酸化リチウム(Li_2O)である。

特に、高強度ガラス繊維の組成が以下のとおりであるのが好ましい：62～66質量%の二酸化ケイ素(SiO_2)、22～27質量%の酸化アルミニウム(Al_2O_3)、8～12質量%の酸化マグネシウム(MgO)、0～5質量%の酸化カルシウム(CaO)、0～1質量%の他の酸化物、例えば酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ホウ素(B_2O_3)、二酸化チタン(TiO_2)、酸化リチウム(Li_2O)。

高強度ガラス繊維の特性は、好ましくは3700MPa以上、好ましくは少なくとも3800又は4000MPaの引張強度、少なくとも4.8%、好ましくは少なくとも4.9又は5.0%の破断点引張ひずみ、及び75GPaより大きい、好ましくは78又は80GPaより大きい引張弾性係数であり、ガラスのこれらの特性は、直径10 μm 、長さ12.7mmの個々の繊維(元の状態の単一フィラメント)について23の温度及び相対湿度50%で測定される。成分(C)のこれらの高強度ガラス繊維の具体例は、Owens Corningからの995サイズのSガラス繊維、NittoboからのTガラス繊維、3BからのHiPertex、Sinoma Jinjing FiberglassからのHS4ガラス繊維、VetrotexからのRガラス繊維、及びAGYからのS-1及びS-2ガラス繊維である。

【0020】

例として本発明によりロービング(連続フィラメント繊維)として使用するガラス繊維は、8～20、好ましくは12～18 μm の直径(丸ガラス繊維の場合)又は二次断面軸(平ガラス繊維の場合)を有し、ガラス繊維の断面は、円形、卵形、楕円形、狭窄部のある楕円形、多角形、矩形又はほぼ矩形であり得る。平ガラス繊維として知られ、断面軸の比、すなわち一次断面軸対二次断面軸の比が2.5～5であるものが特に好ましい。連続フィラメント繊維は、上述したタイプのガラスから製造可能であり、ここではEガラス及び高強度タイプのガラスに基づいた連続フィラメント繊維が好ましい。これらの連続フィラメント繊維は、細長い長繊維強化ペレットの既知製造プロセス、特に、連続フィラメント繊維ストランド(ロービング)をポリマー融解物で完全に飽和させてから冷却及びチョップする引出しプロセスによって本発明のポリアミド成形組成物に組み入れられる。このようにして得られた、好ましくはペレット長が3～25mm、特に4～12mmの細長い長繊維強化ペレットを通常の加工方法(例えば射出成形、圧縮)によってさらに加工して成形品を得ることができる。

成分(C)として、非円形断面と少なくとも2.5の一次断面軸対二次断面軸の比を有するEガラス製のガラス繊維(平繊維)、及び/又はガラスの組成が本質的に成分二酸化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムに基づき、酸化マグネシウム(MgO)の割合が5～15質量%であり、酸化カルシウムの割合が0～10質量%である、円形若しくは非円形断面を有する高強度ガラス繊維が好ましい。

平Eガラス繊維の形の成分(C)のガラス繊維の特性は、好ましくは密度2.54～2.62g/cm³、引張弾性係数71～75GPa、引張強度3000～3500MPa及び破断点引張ひずみ4.5～4.8%であり、この場合、直径10 μm 、長さ12.7mmの個々の繊維について23及び相対湿度50%で機械的特性を測定した。

アミノ又はエポキシシラン化合物に基づいたカップリング試薬を含み、かつ熱可塑性プラスチック、特に特にポリアミドに適したサイズを本発明のガラス繊維に備えさせることができる。

従って、一般に、本発明の別の好ましい実施形態によれば、成形組成物中に存在する割合が好ましくは20～60質量%の範囲、特に好ましくは25～55質量%の範囲である成分(C)は、ガラス繊維、炭素繊維、又はこれらの繊維の混合物、好ましくはガラス繊維、特に好ましくは円形断面を有するガラス繊維、非円形断面を有するガラス繊維、又はこれらのガラス繊維の混合物であり、ここで、円形断面を有するガラス繊維の直径が3～12 μm の範囲、好ましくは5～13 μm の範囲、特に好ましくは5～12 μm の範囲であり、及び非円形断面を有するガラス繊維の一次断面軸とそれに垂直な二次断面軸の寸法比が2.5より大きい、好ましくは2.5～6又は3～5の範囲であり、一次断面軸の長さが好ましくは5～35 μm の範囲、好ましくは12～30 μm の範囲であり、かつ二次断面軸の長さが好ましくは3～17 μm の範囲、

10

20

30

40

50

好ましくは4~10 μ mの範囲であるのが特に好ましい。

【0021】

本発明の熱可塑性成形組成物は、成分(D)として、少なくとも1種の熱安定剤を、好ましくは0.1~3質量%、特に0.15~2質量%又は0.17~1.5質量%の濃度で含む。

好ましい一実施形態では、熱安定剤は下記：

- ・一価又は二価銅の化合物、例えば一価若しくは二価銅と無機若しくは有機酸又は一価若しくは二価フェノールの塩、一価若しくは二価銅の酸化物、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の複合体、好ましくはハロゲン化水素酸若しくはシアン化水素酸のCu(I)若しくはCu(II)塩、又は脂肪族カルボン酸の銅塩。特に好ましくは一価銅化合物CuCl、CuBr、CuI、CuCN及びCu₂O、また二価銅化合物CuCl₂、CuSO₄、CuO、酢酸銅(II)又はステアリン酸銅(II)である。銅化合物を使用する限りでは、銅の量は好ましくは、成分(A)~(E)の全体に基づいて、すなわち成形組成物に基づいて0.02~0.5質量%、特に0.03~0.35質量%、特に好ましくは0.05~0.25質量%である。

銅化合物は商業的に入手可能であるか又はその製造は当業者に知られている。銅化合物をそのまま又は濃縮物の形で使用することができる。ここで、濃縮物という用語は、高濃度で銅塩を含む、好ましくは成分(A1)又は(A2)と同じ化学的性質のポリマーを意味する。濃縮物を使用することは従来法であり、極少量の出発材料を計量すべきときに特によく利用される。銅化合物は、他の金属ハロゲン化物、特にアルカリ金属ハロゲン化物、例えばNaI、KI、NaBr、KBr等と組み合わせて(金属ハロゲン化物対ハロゲン化銅のモル比は0.5~20、好ましくは1~10、特に好ましくは3~7である)使用するのが有利である。

- ・二級芳香族アミンに基づいた安定剤(存在するこれらの安定剤の量は、好ましくは0.2~2質量%、好ましくは0.2~1.5質量%である)、
- ・立体障害フェノール(ヒンダードフェノール)に基づいた安定剤(存在するこれらの安定剤の量は、好ましくは0.1~1.5質量%、好ましくは0.2~1質量%である)、及び
- ・ホスファイト及びホスホナイト(phosphonite)、並びにさらに
- ・上記安定剤の混合物

から成る群より選択される。

【0022】

二級芳香族アミンに基づいた、本発明に従って使用できる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の2種以上の混合物である。

立体障害フェノールに基づいた、本発明に従って使用できる安定剤の好ましい例は、N,N'-ヘキサメチレン-ビス-3-(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、グリコールビス(3,3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタノアト、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)プロピオナート、4-4'-ブチリデンビス(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)プロピオナート及びこれらの安定剤の2種以上の混合物である。

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-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-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(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'-ピフェニレン-ジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-tert

-ブチル-12H-ジベンゾ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン(dioxaphosphocine)、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチルジベンゾ[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。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)ホスファイトが特に好ましい。

排他的にCuI及びKIに基づいた熱安定化系が特に好ましい。それは、銅又は銅化合物を添加できるのみならず、他の遷移金属化合物、特に元素周期表のVB、VIB、VIIB又はVIIIB族の金属塩又は金属酸化物を使用することもできる。本発明の成形組成物に、元素周期表のVB、VIB、VIIB又はVIIIB族の遷移金属、例えば鉄粉又は銅粉を添加するのがさらに好ましい。

10

従って、一般的に、別の好ましい実施形態によれば、成形組成物中に存在する割合が好ましくは0.2~2質量%の範囲、好ましくは0.25~1.5質量%の範囲である成分(D)は、下記群：一価又は二価銅の化合物、二級芳香族アミンに基づいた安定剤、立体障害フェノールに基づいた安定剤、ホスファイト、ホスホナイト、及びその混合物から選択される。

【0023】

成分(E)は好ましくは、成分(C)及び(D)と異なる添加剤及び/又は補助剤並びに/或いは(A)及び(B)と異なるポリマー、(C)と異なる他のフィラー(E1)、(A)及び(B)と異なる他のポリマー(E2)、追加物質(E3)、並びに難燃剤(E4)をも含む。

任意に、成分(B)の繊維強化材と異なる成分(E1)として、成形組成物に基づいて0~25質量%の量の他のフィラーを成形組成物に添加することができる。成分(E1)は、下記群：タルク、マイカ、ケイ酸塩、石英、二酸化チタン、珪灰石、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チョーク、石灰、長石、硫酸バリウム、ソリッド若しくは中空ガラスビーズ又は粉末ガラス繊維、特に粉末ガラス繊維、永久磁性若しくは磁化可能な金属化合物及び/又は合金、並びにこの群の要素の混合物から選択される、必要に応じて表面処理した形のフィラーを含むことができる。5~100µmの範囲の平均径を有するガラスマイクロビーズは等方性の傾向がある成形特性を与え、それによって低そり成形品の製造を可能にするので、フィラーとして特に好ましい。

20

成形組成物は、(A)及び(B)と異なる他のポリマー(E2)を含むことができ、ここでは非修飾耐衝撃性改質剤、脂肪族ポリアミド、特にPA6、及び非晶質の半芳香族ポリアミド、特にPA 6I/6Tが好ましい。

30

成形組成物はさらに、上記アクリル酸グリシジル含有コポリマー及び/又はメタクリル酸グリシジル含有コポリマー(成分B)と非修飾、すなわち非グラフト化耐衝撃性改質剤(E2)の混合物を含むこともでき、B対E2の比は好ましくは5:1~1:1の範囲である。

好ましい非修飾耐衝撃性改質剤は、オレフィン、特にエチレン、プロピレン及び/又はブチレンに基づいたポリオレフィン、スチレンコポリマー、特にSEBS、SEPブロックコポリマー、及びさらにポリオレフィン-(メタ)アクリル酸アルキルコポリマーである。エチレンとアクリル酸メチル、エチレンとメタクリル酸メチル及びエチレンとアクリル酸ブチルのコポリマーが特に好ましい。

しかしながら、特に、(B)と組み合わせて、成分(B)の定義に相当しないいづれの他の耐衝撃性改質剤成分をも使用しない、すなわち成分E2さえ使用しないのが好ましい。

40

【0024】

本発明の成形組成物は、例えば光安定剤、UV安定剤、UV吸収剤又はUV遮断剤、潤滑剤、染料、核形成剤、金属顔料、帯電防止剤、伝導度添加剤、離型剤、光学的光沢剤、及び上記添加物質の混合物の群から選択される他の添加物質(E3)を含むことができる。本発明の成形組成物は、例としてカーボンブラック及び/又はカーボンナノチューブを帯電防止剤として使用することができる。しかしながら、カーボンブラックを用いて成形組成物の黒色を改善することもできる。

本発明の成形組成物は、任意に成分(E4)として難燃剤、特にハロゲンフリーのリン含有難燃剤を含んでもよく、その結果、成形組成物はUL 94 V-0防火等級を達成する。成形組

50

成物に基づいて8~18質量%、好ましくは9~16質量%、特に好ましくは10~15質量%の濃度で難燃剤(E4)を使用するのが好ましい。

ホスファゼン、ホスフィン酸及び/又はジホスフィン酸塩の難燃剤が好ましく、かつ任意に窒素含有共力剤を使用してもよく、窒素含有共力剤は好ましくはメラミン又はメラミン濃縮物、特にメレム、メラム、メロン、又はメラミンとポリリン酸の反応生成物、若しくはメラミン濃縮物とポリリン酸の反応生成物、及びその混合物、特にメラミンポリホスファートから選択される。

ホスフィン酸及び/又はジホスフィン酸及び/又はそのポリマーの金属塩の形の成分(E4)の難燃剤が好ましく、その金属イオンは、元素周期表の第2族若しくは第3族の典型元素又は遷移元素由来であり、有機部分は好ましくは直鎖又は分岐 C_1-C_{10} -アルキル、及び/又はアリール、アルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン又はアリールアルキレンである。金属イオンとしてアルミニウム、カルシウム、バリウム及び亜鉛が特に好ましい。

成形組成物の好ましい一実施形態によれば、難燃剤を含まず、特にリン含有難燃剤を含まない。

従って、一般的に、別の好ましい実施形態によれば、成形組成物中に存在する割合が好ましくは0~15質量%の範囲、特に好ましくは2~10質量%の範囲である成分(E)は、下記群：タルク、マイカ、ケイ酸塩、石英、二酸化チタン、珪灰石、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チョーク、石灰、長石、硫酸バリウム、ソリッド若しくは中空ガラスビーズ又は粉末ガラス、特に粉末平ガラス繊維、永久磁性若しくは磁化可能な金属化合物及び/又は合金、難燃剤、特にハロゲンフリー難燃剤、脂肪族ポリアミド、特にナイロン-6及び/又は非晶質の半芳香族ポリアミド、特にPA 6I/6T、光安定剤、UV安定剤、UV吸収剤若しくはUV遮断剤、潤滑剤、染料、核形成剤、金属顔料、帯電防止剤、伝導度添加剤、離型剤、光学的光沢剤、並びにその混合物から選択される、必要に応じて表面処理した形のフィラーである。

【0025】

本発明の熱可塑性成形組成物は、良い耐熱性、加工方向に縦方向及び垂直方向の良い機械的特性、並びに高い耐衝撃性及びノッチ付き耐衝撃性を特徴とする。従ってこれらの成形組成物は、特に後述する用途のためのいずれのタイプの成形品の製造にも適している。本発明の成形組成物は、成形品又は成分が繊維(これは強化繊維(C)を意味する)方向に垂直の高い負荷、特に衝撃応力にさらされるか、又は高い破壊エネルギーを持たなければならない用途に特に適している。これは例として、高度に応力を加えられる自動車部品、例えばベルトシステム、ドア及びハッチバックロック、マニュアル若しくはオートマチックギアシフトシステム及びブレーキシステムの部品等、締結要素、例えば釘及びねじ等、圧力弁、水圧部品、弁ブロック、取付け部品、住宅機器、エンジン軸受、又はコーヒーマーカーの部品に当てはまる。

本発明はさらに、成形品、特に下記部門で使用するための部品の製造のための上記ポリアミド成形組成物の使用を提供する。

従って、本発明はさらに、好ましくは下記部門：

電気機器、スポーツアイテム、光学機器、公衆衛生及び衛生アイテム、住宅機器、通信技術、自動車技術、エネルギー及び駆動技術、機械工学、医療機器、特に好ましくはこれらの全ての場合にハウジング又はハウジング部品、機能的要素、特に中空体の形の媒体の輸送、又は貯蔵用デバイス、耐荷重要素、フレーム要素、輪郭、及びにその組み合わせの形の1つで使用するための上記ポリアミド成形組成物製の成形品を提供する。

本発明は、これらの成形品の製造プロセスをも提供し、好ましくは射出成形プロセス、ブロー成形プロセス又は押し出しプロセスで成形品を製造することを特徴とする。

本発明は、下記部門：

電気機器、スポーツアイテム、光学機器、公衆衛生及び衛生アイテム、住宅機器、通信技術、自動車技術、エネルギー及び駆動技術、機械工学、医療機器、特に好ましくはこれらの全ての場合にハウジング又はハウジング部品、機能的要素、特に中空体の形の媒体の輸送、又は貯蔵用デバイス、耐荷重要素、フレーム要素、輪郭、及びその組み合わせの形で

、特に電子機器、特に好ましくは携帯用機器の部品又はハウジング全体としてのいずれかにおけるこれらの成形品の使用をも提供する。

【 0 0 2 6 】

従って本発明は、成形品、特に下記部門で使用するための部品の製造のための上記ポリアミド成形組成物の使用を提供する：

電気機器部門

- ・統合電氣的機能(回路成形部品(moulded interconnect devices)、MID)がある場合とない場合の電動手工具用の停止要素及び/又は調整要素

- ・均質形、すなわち1種の材料製又は材料の組み合わせでできたハイブリッド部品としてのハンマドリル用の接続ロッド及び/又はピストン

10

- ・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としてのアングルグラインダー、ボール盤、電気平削り盤又は研削盤用のハウジング又はギアボックスハウジング(特定の機能的部分(例えば力伝達部、滑り部、装飾的可視部、グリップ部)は、適合性又は不適合性の別の材料で作ることができる(例えば剥離又は変形の制御、破損部位の明確化、力制限又はトルク制限のため))

- ・レシービングツール、例えばチャック及び/又は固定システム用デバイス

- ・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合のミシンのハウジング又は滑りテーブル

公衆衛生及び衛生部門

- ・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としての口洗浄器、歯ブラシ、快適トイレ、シャワー室、衛生センター用のハウジング又は機能的要素(例えばポンプ、ギアシステム、弁用)、

20

- ・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としてのポンプハウジング、弁ハウジング又は水道メーターハウジング

住宅機器部門

- ・下記

- ・冷蔵庫、大型箱型冷凍庫

- ・オープン、調理器具、食物蒸し器

- ・食器洗い機

のための統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の機械的、電氣的又は電気機械的ロッキングシステム、ボルト締めシステム、又はセンサー用のハウジング及び/又は機能的要素

30

自動車部門

- ・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としてのハウジング及び/又はホルダー

- ・制御要素/スイッチ(例えば外部ミラー調整、座席位置調整、照明、方向指示器用)

- ・内部センサー、例えば座席利用について

- ・外部センサー(例えば超音波を用いるか又はレーダーを用いるパーキング補助、距離測定デバイスのため)

- ・エンジンルーム内のセンサー(例えば振動センサー又はロックセンサー)

- ・内部及び外部照明

40

- ・内部又は外部部門のモーター及び/又は駆動要素(例えば座席快適機能、外部後部ミラー調整、主ヘッドランプ調整及び/又は再調整、ステアリング角適応照明)

- ・車両駆動制御システム(例えば流体を輸送するため及び/又は例えば燃料、空気、冷却剤、潤滑剤を調節するため)

- ・下記

- ・ロッキングシステム、ボルト締めシステム、閉鎖システム(例えば車両のヒンジ式ドア、スライド式ドア、ボンネット又はエンジンルームカバー、ハッチバック、車両窓用)のための統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の機械的機能要素及び/又はセンサーハウジング

- ・マニュアル及びオートマチックギアボックス内のギア選択用の機械的、空気圧式又は水

50

圧式機能的要素及びブレーキシステム内の同タイプの要素
機械工学

- ・規格寸法の又は設計特有な又は均質形のISO規格部品及び/又は機械要素(例えばねじ、ナット、ボルト、くさび、シャフト、ギアホイール)
- ・規格寸法の又は用途特有の設計を有するか又はハイブリッド部品としてのISO規格部品及び/又は機械要素(例えばねじ、ナット、ボルト、くさび、シャフト、ギアホイール)(特定の機能的部分(例えば力伝達部、滑り部、装飾的可視部)は、適合性又は不適合性の別の材料で作ることができる(例えば剥離又は変形の制御、破損部位の明確化、力制限又はトルク制限のため))

・機械的マシン、例えば金属加工及び/又は木工用のスタンドに取り付けたボール盤、テーブルに取り付けたボール盤、フライス盤又はコンピマシン用のスタンド、スタンド脚、土台

・挿入部品、例えばねじ込みブッシュ

・セルフタッピングねじ

パワー工学及び駆動技術部門：

・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としての太陽電池用フレーム、ハウジング、支持部品(基板)及び/又は締結要素

・コレクター用の調整及び/又は再調整要素(例えば軸受、ヒンジ、継ぎ手、引張り棒、停止棒用)

・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としてのポンプハウジング及び/又は弁ハウジング

医療機器部門

・モニタリング機器及び/又は生命機能を支えるための機器用の統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の均質形又はハイブリッド部品としてのフレーム、ハウジング、支持部品

・均質形又はハイブリッド部品としての使い捨て器具、例えばハサミ、クランプ、鉗子、ナイフの柄

・均質形又はハイブリッド部品としての骨折の一時的又は緊急固定用構造

・統合電氣的機能(MID)がある場合又はない場合の歩行補助具及び/又は均質形又はハイブリッド部品としての、荷重をモニターするためのセンサー。

添付の特許請求の範囲にさらなる実施形態を提供する。

【0027】

好ましい実施形態の説明

単に例証のためだけに役立つ、限定と解釈すべきでない以下の発明例を参照して本発明の好ましい実施形態について以下に述べる。

表1の例は、以下に特定する材料を使用した：

PAタイプA：ポリアミドPA 6T/6I(6T単位対6I単位の比70:30、 $r_{el}=1.58$ 、末端アミノ基：60mmol/kg、末端カルボキシ基：160mmol/kg、融点325)

GMAコポリマー1：Lotader AX8840、92%のエテンと8%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー、MFR=5g/10分(ISO 1133、190 /2.16kg)、Arkema

GMAコポリマー2：Lotader AX8900、67%のエテン、25%のアクリル酸メチル及び8%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー、MFR=6g/10分(ISO 1133、190 /2.16kg)、Arkema

GMAコポリマー3：Elvaloy PTW、67%のエテン、28%のアクリル酸ブチル及び5%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー、MFR=12g/10分(ISO 1133、190 /2.16kg)、DuPont

GMAコポリマー4：Igetabond E、88%のエテンと12%のメタクリル酸グリシジルのコポリマー、MFR=3g/10分(ISO 1133、190 /2.16kg)、Sumitomo

IM-1：Tafmer MH7010、無水マレイン酸でグラフトしたエテンとブテンのコポリマー、Mitsui

IM-2：Fusabond N MN493D、無水マレイン酸でグラフトしたエテンとオクテンのコポリマー、DuPont

IM-3 : Kraton EG1901GT、無水マレイン酸でグラフトしたエテン、ブテン及びスチレンのブロックコポリマー、KRATON Polymers Group

IM-4 : Paraloid BTA753、ブタジエン、メタクリル酸メチル及びスチレンのコポリマー、Rohm&Haas

IM-5 : Lotader 4700、無水マレイン酸でグラフトしたエテンとアクリル酸エチルのコポリマー、Arkema

IM-6 : Lotryl 29MA03、エテンとアクリル酸メチルのコポリマー、Arkema

IM-7 : Lucofin 1494 H、無水マレイン酸でグラフトしたエテンとアクリル酸ブチルのコポリマー、Lucobit Thermoplastic Polyolefins

ガラス繊維タイプA : Owens Corning Fiberglasからの長さ4.5mm及び直径10 μ m(円形断面)のEガラスのVetrotex 995チョップドガラス繊維

添加剤 : カオリン、ヨウ化カリウム(成形組成物に基づいて0.18%)、ヨウ化銅(成形組成物に基づいて0.06%)の混合物。

【 0 0 2 8 】

表1、2及び3中の組成を有する成形組成物をWerner and Pfleiderer ZSK 25二軸押出機で作製した。成分A及びC~Eを供給ゾーンに量り入れた。ダイの上流のスライドフィーダー-3バレルユニット経由でポリマー溶融物にガラス繊維(B)を量り入れた。

バレル温度を350 までの上昇プロファイルとして設定した。150~200rpmで10kgの処理量を達成した。配合材料をストランドとして直径3mmのダイから排出し、水冷後にペレット化した。ペレット化及び110 での24時間の乾燥後、ペレットの特性を測定し、試験サンプルを作製した。

Arburg Allrounder射出成形機で、250 ~350 に設定したシリンダー温度及び15m/分のスクリー周速度を用いて試験サンプルを作製した。選択した型温度は80~130 であった。

下記試験サンプルについて下記規格に従って測定を行なった。

引張弾性係数は、ISO 527に従って引張速度1mm/分で測定し、降伏応力、極限引張強度、破断点引張ひずみ及び破壊エネルギーは、ISO 527に従って引張試験速度50mm/分(非強化異形)又は引張試験速度5mm/分(強化異形)で23 の温度にて、試験サンプルとしてISO引張試験片、規格 : ISO/CD 3167、タイプA1、170 \times 20/10 \times 4mmを用いて測定した。加工方向に垂直の引張弾性係数、極限引張強度、破断点引張ひずみ及び破壊エネルギーは、特有のBI AX試験サンプル(Noss' Oвра Staff Magazine, December 2006, No. 12, Volume 29, EMS-CHEMIE AGに公開されている)で上記引張試験を行なうことによって決定した。

シャルピー耐衝撃性及びノッチ付き耐衝撃性は、ISO 179に従ってISO試験片、規格 : ISO/CD 3167、タイプB1、80 \times 10 \times 4mmについて温度23 で測定した。

熱的特性(融点(T_m))、融解エンタルピー(H_m)、ガラス転移温度(T_g)はISO規格11357-11-2に基づいてペレットについて測定した。示差走査熱量測定(DSC)のために用いた加熱速度は20 /分であった。

0.5質量%のm-クレゾール溶液を用いて相対粘度(η_{rel})をDIN EN ISO 307に従って20 で測定した。使用したサンプルはペレットを構成した。

MVR(メルトボリュームフローレート)は、ペレットについてISO 1133に従って340 で10kgの荷重を用いて測定した。

熱たわみ温度は、HDT A(1.8MPa)及びHDT C(8MPa)の形でISO 75に従って80 \times 10 \times 4mmの寸法のISO衝撃試験片について測定した。

【 0 0 2 9 】

表1 : 発明例IE1~IE6の組成と特性

10

20

30

40

成分	単位	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6
PA タイプA	質量%	53.6	56.6	53.6	53.6	53.6	53.6
GMAポリマー1	質量%	6	3	3			
GMAポリマー2	質量%				6		
GMAポリマー3	質量%					6	
GMAポリマー4	質量%						6
IM-6	質量%			3			
ガラス繊維 タイプA	質量%	40	40	40	40	40	40
添加剤	質量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10分	23	48	43	18	56	15
ISO引張弾性係数	MPa	12 000	12 900	12 400	12 100	11 900	12 400
ISO極限引張強度	MPa	206	210	211	190	183	214
ISO破断点引張ひずみ	%	2.8	2.5	2.7	2.5	2.3	2.9
ISO破壊エネルギー	J	10.5	9.7	11	8.5	7.7	10.9
横引張弾性係数	MPa	7400	8300	7300	6500	6800	7500
横極限引張強度	MPa	97	81	101	83	84	102
横破断点引張ひずみ	%	1.7	1.2	1.8	1.5	1.5	1.9
横破壊エネルギー	J	0.4	0.2	0.5	0.3	0.3	0.5
耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	90	78	91	78	68	92
ノッチ付き耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	14	12	13	12	10	15
HDT A (1.8MPa)	℃	260	265	257	254	250	260
HDT C (8MPa)	℃	146	142	144	143	142	145

10

20

【 0 0 3 0 】

表2：発明例IE7～IE9及び比較例CE1～CE3の組成と特性

成分	単位	IE7	IE8	IE9	CE1	CE2	CE3
PA タイプA	質量%	62.6	59.6	76.1	59.6	53.6	53.6
GMAポリマー1	質量%	7	10	8.5			
IM-4	質量%						6
IM-5	質量%					6	
ガラス繊維 タイプA	質量%	30	30	15	40	40	40
添加剤	質量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10分	22	6	23	62	50	82
ISO引張弾性係数	MPa	9300	8600	5500	13 800	12 300	12 900
ISO極限引張強度	MPa	177	148	125	237	147	215
ISO破断点引張ひずみ	%	3.1	2.7	3.9	2.3	1.5	2.3
ISO破壊エネルギー	J	10.2	7.4	10.5	9.6	3.6	8.8
横引張弾性係数	MPa	5600	5900	5000	9400	6800	9000
横極限引張強度	MPa	106	103	116	74	62	58
横破断点引張ひずみ	%	2.6	2.9	4.4	0.8	1.0	0.6
横破壊エネルギー	J	0.7	0.8	1.5	0.1	0.2	0.1
耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	78	83	73	69	46	64
ノッチ付き耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	13	14	11	10	9	9
HDT A (1.8MPa)	℃	—	—	—	280	263	276
HDT C (8MPa)	℃	—	—	—	145	145	145

10

20

【 0 0 3 1 】

表3：比較例CE4～CE9の組成と特性

成分	単位	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9
PA タイプA	質量%	53.6	53.6	53.6	53.6	69.6	84.6
IM-1	質量%			6			
IM-2	質量%		6				
IM-3	質量%	6					
IM-7	質量%				6		
ガラス繊維 タイプA	質量%	40	40	40	40	30	15
添加剤	質量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10分	55	52	53	68	74	68
ISO引張弾性係数	MPa	11 800	12 000	11 700	12 500	10 700	6700
ISO極限引張強度	MPa	145	127	113	148	198	123
ISO破断点引張ひずみ	%	1.9	1.6	1.5	1.6	2.3	2.0
ISO破壊エネルギー	J	5.3	3.7	3.2	4.0	7.4	3.7
横引張弾性係数	MPa	5900	5800	4900	7100	7700	6300
横極限引張強度	MPa	70	66	59	74	74	76
横破断点引張ひずみ	%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.0	1.3
横破壊エネルギー	J	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	45	40	33	39	53	28
ノッチ付き耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	9	9	8	8	9	5.4
HDT A (1.8MPa)	℃	245	253	237	256	—	—
HDT C (8MPa)	℃	138	143	139	140	—	—

10

20

20

【 0 0 3 2 】

40質量%のガラス繊維で強化した本発明の成形組成物の熱たわみ温度(HDT A及びHDT C)は、非耐衝撃性改質成形組成物(CE1)に比べて15~35 低減するが、従来のIMを備えた成形組成物(CE2~CE7)のレベルである。これらのうち、CE3だけが異常に高い値を示し、こ

30

こでは耐衝撃性改質剤は、278 のHDT Aを有するコアシェル系である。250~265 の範囲のHDT A及び135~46 の範囲のHDT Cが良い。

同様に極限引張強度は非改質成形組成物CE1より低い、値は従来のIMに関するよりは良い：113~148MPaに比べて183~210MPa。この場合もやはり、IM-4を有する成形組成物は例外であり、215MPaの極限引張強度を達成している。

本発明により改質した成形組成物は、2.3~2.9%という高い破断点引張ひずみ値を達成するが、従来のIMで改質した成形組成物は、1.5~1.9%の範囲の引張ひずみ値を達成するだけである。コアシェル材料IM-4で改質した成形組成物CE3は、2.3%の破断点引張ひずみを達成し、これは非改質成形組成物の値と同一である。

加工方向に平行の破壊エネルギーは、この場合もやはり従来技術の成形組成物より発明例が高い。IM-4を用いて作製した成形組成物CE3は、この場合もやはり例外である。本発明の成分Bの使用によってのみ、非改質異形CE1に比べて破壊エネルギーの改善を達成することができる。

40

加工方向に垂直の極限引張強度、破断点引張ひずみ及び破壊エネルギーの値は、本発明の成形組成物が常に良い。コアシェル材料IM-4で改質した製品はこれらの「横特性」(加工方向に垂直に測定)については劣ることかなり明らかである。本発明の成形組成物は、耐衝撃性及びノッチ付き耐衝撃性に関しても比較例より相当優れている。この場合もやはり、コアシェル系IM-4は機能しない。

【 0 0 3 3 】

従って、同時に下記基準に適合するのは本発明の成形組成物のみである：

50

- ・良い熱たわみ温度(少なくとも245、好ましくは少なくとも250であるHDT A、及び少なくとも130、好ましくは少なくとも140であるHDT C)
- ・加工方向の高い極限引張強度($UTS_{long.}$)及び破断点引張ひずみ($TSB_{long.}$)($UTS_{long.}$ (40%GF) 160MPa、好ましくは180MPa; $TSB_{long.}$ 2.3%、好ましくは2.5%)
- ・加工方向の高い縦破壊エネルギー($FE_{long.}$)($FE_{long.}$ 7、好ましくは9)
- ・加工方向に垂直の高い極限引張強度($UTS_{trans.}$)及び破断点引張ひずみ($TSB_{trans.}$)($UTS_{trans.}$ (40%GF) 75MPa、好ましくは80MPa; $TSB_{trans.}$ 1.0%、好ましくは1.5%)
- ・加工方向に垂直の高い破壊エネルギー($FE_{trans.}$)($FE_{trans.}$ 0.2、好ましくは0.3)
- ・及び室温での高い耐衝撃性(IR)及びノッチ付き耐衝撃性(NIR)(IR 65kJ/m²、好ましくは70kJ/m²; NIR 9kJ/m²、好ましくは11kJ/m²)。

10

上記全ての例は繊維強化材を含み、実にこの成分(C)は本発明のポリアミド成形組成物の必須成分である。驚くべきことに、ポリアミド成形組成物が実際に繊維強化を含むときだけ、成分(B)の存在がポリアミド成形組成物の特性に有利な効果を及ぼすことが分かった。このことは、成形組成物中にガラス繊維が存在しない下記比較例CE10~CE12により明らかである。

【0034】

成分	単位	CE10	CE11	CE12
PA タイプA	質量%	89.3	89.3	99.2
IM 1	質量%	10		
GMAポリマー1	質量%		10	
ガラス繊維 タイプA	質量%	0	0	0
添加剤	質量%	0.7	0.7	0.8
縦引張弾性係数	MPa	3800	3500	4200
縦極限引張強度	MPa	115	117	128
縦破断点引張ひずみ	%	11	12	3.4
縦破壊エネルギー	J	5.2	5.4	1.1
横引張弾性係数	MPa	3300	3200	4100
横極限引張強度	MPa	119	116	123
横破断点引張ひずみ	%	12	13	3.2
横破壊エネルギー	J	5.5	5.5	1.0
耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	NF	NF	50
ノッチ付き耐衝撃性, 23℃	kJ/m ²	22	21	4.5

20

30

【0035】

比較例CE10~CE12の非強化成形組成物に関して、加工方向及び加工方向に垂直の機械的特性について一つでも差異があるとしても、それらは最小限のみであると述べることができる。ポリマーPAタイプA(PA 6T/6I、上記参照)の耐衝撃性及びノッチ付き耐衝撃性値は、添加した耐衝撃性改質剤のタイプに関係なく、かなり良くなる。破断点引張ひずみ及び破壊エネルギーは、射出成形方向のみならず射出成形方向に垂直方向でも比較例CE12に比べてさらに顕著に改善される。横と縦の極限引張強度の差もほとんど識別できない。従って、非強化ポリマー、例えばPAタイプAに限定して考えると、特に加工方向に垂直の機械的特性を改善するであろう耐衝撃性改質剤を検索する動機づけがない。

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100170944
弁理士 岩澤 朋之
- (72)発明者 アンドレアス バイヤー
スイス 7013 ドマート/エムス ズーア リーヴェン 1
- (72)発明者 ポート ホフマン
スイス 7013 ドマート/エムス ヴィア カルプザ 12
- (72)発明者 ニコライ ランベルツ
スイス 7402 ボナドゥウ ヴィア サレンス 32
- (72)発明者 フィリップ ハルデル
スイス 7000 クール ザルーファーシュトラッセ 11
- (72)発明者 マンフレッド ヘーヴェル
スイス 7013 ドマート/エムス ヴィア トゥアルガ 6

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開2002-038005(JP,A)
特開2009-132908(JP,A)
特開平07-252357(JP,A)
特開2002-363403(JP,A)
特開平02-229855(JP,A)
特開2009-209227(JP,A)
特表2010-516852(JP,A)
特開2013-241628(JP,A)
特表2011-503307(JP,A)
特開2010-132914(JP,A)
特開2011-148997(JP,A)
特開平08-048874(JP,A)
国際公開第2013/015111(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L
C08K
CAplus/REGISTRY(STN)