

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3796479号
(P3796479)

(45) 発行日 平成18年7月12日(2006.7.12)

(24) 登録日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(51) Int.C1.

F 1

C08G 69/36	(2006.01)	C08G 69/36
C08K 3/00	(2006.01)	C08K 3/00
C08L 77/00	(2006.01)	C08L 77/00

請求項の数 16 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-518340 (P2002-518340)
(86) (22) 出願日	平成13年8月7日 (2001.8.7)
(65) 公表番号	特表2004-506080 (P2004-506080A)
(43) 公表日	平成16年2月26日 (2004.2.26)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/009111
(87) 國際公開番号	W02002/012373
(87) 國際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)
審査請求日	平成15年4月9日 (2003.4.9)
(31) 優先権主張番号	00 10483
(32) 優先日	平成12年8月9日 (2000.8.9)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	500013980 ロディア エンジニアリング プラスティックス ソシエテ ア レスピオンサビリティミテ
	イタリア国 イ20020 チェリアノ ラゲットー、ビア ブリモ マッジオ、8 O
(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(74) 代理人	100085774 弁理士 風間 弘志
(72) 発明者	フランコ スペロニ イタリア国 イ-20020 チェリアノ ラゲットー、ビア モンテ ローザ、1 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コポリアミド及びコポリアミドをベースとする組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次のモノマー：

(I) 略号 A_aB_bで表わされる少なくとも1種の二官能性モノマー；
 (II) 略号 A_aB_bで表わされる少なくとも1種の多官能性芳香族モノマー
 (ここで、Aはカルボン酸官能基を表わし、

Bはアミン官能基を表わし、

a及びbは次の関係：

- a 1
- b 1
- a + b 3

10

を満たす数である)；

(III) 略号 A_cB_dで表わされる少なくとも1種の多官能性モノマー

{ここで、Aはカルボン酸官能基を表わし、

Bはアミン官能基を表わし、

c及びdは次の関係：

- c 0
- d 0
- c + d 2

(ここで、(c, d)のペアは(1, 1)以外のペアである)

20

を満たす数である} :

から誘導される巨大分子単位を含むコポリアミドであって、

前記モノマー(II)及び(III)が、

もし $a > b$ ならば $d > c$ であり、

もし $a < b$ ならば $d < c$ である

ように選択され、

比 $(ax + cy) / (ax + cy + bx + dy)$ が $0.4 \sim 0.6$ の範囲であり、ここで、 x はモノマー(II)のモル数を表わし、 y はモノマー(III)のモル数を表わし、

比 $(ax + cy + bx + dy) / \{(a + c + b + d) * (x + y + 0.9 * z)\}$ が 0.05 より小さく、ここで、 z はモノマー(I)のモル数を表わす、

前記の巨大分子単位を含むコポリアミド。

10

【請求項2】

比 $(ax + cy + bx + dy) / \{(a + c + b + d) * (x + y + 0.9 * z)\}$ が 0.01 より小さい(ここで、 z はモノマー(I)のモル数を表わす)ことを特徴とする、請求項1に記載のコポリアミド。

【請求項3】

比 $(ax + cy + bx + dy) / \{(a + c + b + d) * (x + y + 0.9 * z)\}$ が 0.002 より小さいことを特徴とする、請求項2に記載のコポリアミド。

【請求項4】

比 $= (x + y) / (x + y + 0.9 * z)$ が 0.25% より小さいことを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のコポリアミド。

20

【請求項5】

整数 a 、 b 、 c 及び d が次の二連の関係 :

• $a > b$ 、 $c = 0$ 、 $d = 3$

• $a < b$ 、 $d = 0$ 、 $c = 3$

の内の一方向を満たすように選択されることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載のコポリアミド。

【請求項6】

$a = 1$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4$ 且つ $d = 0$ であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載のコポリアミド。

30

【請求項7】

5 kg の荷重下で 275において測定したメルトフローインデックスが $10 g / 10$ 分より低いことを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載のコポリアミド。

【請求項8】

モノマー(I)がラクタム、アミノ酸又はこれらの化合物の混合物であることを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載のコポリアミド。

【請求項9】

モノマー(I)がカプロラクタム及びアミノカプロン酸並びにそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載のコポリアミド。

【請求項10】

40

モノマー(II)が次式(b) :

$(X R_1) - R - (R_2 Y)_n \quad (b)$

{ここで、 n は 2 以上の整数であり、

R_1 及び R_2 は同一であっても異なるてもよく、共有結合又は脂肪族、アリール脂肪族、芳香族若しくはアルキル芳香族炭化水素基を表わし、

R は数個の芳香族核及び/又はヘテロケトンを含むことができる置換又は非置換芳香族基であり、

X はアミン若しくはアミン塩官能基、又は酸、エステル、酸ハロゲン化物若しくはアミド官能基を表わし、

Y は、 X が酸、エステル、酸ハロゲン化物又はアミド官能基を表わす場合にはアミン又

50

はアミン塩官能基を表わし、Xがアミン又はアミン塩官能基を表わす場合には酸、エステル、酸ハロゲン化物又はアミド官能基を表わす}

で表わされることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載のコポリアミド。

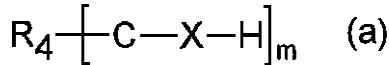
【請求項11】

R_1 及び R_2 が共有結合であることを特徴とする、請求項10に記載のコポリアミド。

【請求項12】

モノマー(III)が次式(a)：

【化1】

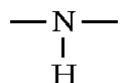


10

{ここで、Cは共有結合又は1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、この脂肪族炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよく、

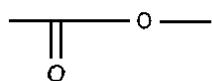
Xは次式：

【化2】



又は

【化3】



20

の基であり、

R_4 は少なくとも2個の炭素原子を有し且つ隨意にヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状若しくは環状の脂肪族又は芳香族炭化水素基であり、

mは3～8の範囲(境界を含む)の整数である}

で表わされることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載のコポリアミド。

【請求項13】

前記の多官能性化合物が2,2,6,6-テトラキス(-カルボキシエチル)シクロヘキサノン、トリメシン酸、2,4,6-トリス(アミノカプロン酸)-1,3,5-トリアジン及び4-アミノエチル-1,8-オクタンジアミンから選択されることを特徴とする、請求項12に記載のコポリアミド。

30

【請求項14】

押出成形装置中で少なくとも以下の3種の化合物：

・化合物(I)：次式(c)：



の繰返し単位を含有するポリアミド；

・化合物(II)：上で定義したモノマー(II)；

・化合物(III)：上で定義したモノマー(III)；

40

{ここで、比 $(ax + cy) / (ax + cy + bx + dy)$ (この比を比とする)は0

.4～0.6の範囲であり、

ここで、xは化合物(II)のモル数を表わし、

yは化合物(III)のモル数を表わし、

比 $(ax + cy + bx + dy) / \{ (a + c + b + d) * (x + y + z) \}$ (この比を比とする)は1%より小さく、

ここで、zは化合物(I)中の繰返し単位のモル数を表わし、

基 R_3 は隨意にヘテロ原子を含む炭化水素基である}

を混合することによって得られることを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載のコポリアミド。

50

【請求項 15】

コポリアミドマトリックス及び補強用充填剤を含む組成物であって、前記マトリックスが請求項1～14のいずれかに記載のコポリアミドから成ることを特徴とする、前記組成物。

【請求項 16】

請求項1～14のいずれかに記載のコポリアミド又は請求項15に記載の組成物を押出吹込成形することによって得られる物品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、多官能性モノマーを用いて得られるコポリアミドに関する。より特定的には、
10 本発明は、高粘度ポリアミドに関する。本発明はまた、これらのコポリアミドをベースとする組成物にも関する。

【0002】

成形された熱可塑性ポリアミドは、多くの用途に用いられている。その例としてはヤーン（糸）、ファイバー（繊維）及びフィラメント、フィルム並びに型成形、射出成形又は押出成形によって得られる物品を挙げることができる。ある種の用途又はある種の成形方法については、高い溶融粘度を有するポリアミドを用いることが好ましい場合がある。これは例えば抄紙機フェルトの製造に用いられるポリアミドファイバーの場合に言えることである。また、例えば押出吹込成形によって物品を成形する方法についてもこのことが言える。後者の方法を実施する際には、押出成形された部品がその自重下で変形しない又は非常に少ししか変形しないことが一般的に重要である。さらに、この材料の弾性モジュラスや衝撃強さのような機械的性質に影響が出てはいけない又は非常に少ししか影響が出てはいけない。
20

【0003】

高粘度ポリアミドを得るためにには、いくつかの解決策が知られている。第1の解決策は、線状ポリアミドに対して固相後縮合を行うことから成る。しかし、後縮合には時間が長くかかり、高い生産コストをもたらしてしまう。

【0004】

別の解決策は、国際出願公開WO 99/03909号パンフレットに記載されている。これには、酸及びアミンから選択されるアミド結合を形成する反応性官能基並びに前記の官能基とは性状が異なる補足用の少なくとも2個の反応性官能基（これらもまたアミド結合を形成する）を含む多官能性モノマーを用いることによって得られるコポリアミドが記載されている。これらのコポリアミドは、同じ溶融重縮合時間でも、線状ポリアミドより高い溶融粘度を有する。
30

【0005】

しかしながら、この文献に記載されたコポリアミドが有する粘度をさらに改善することが求められている。別の目的は、もっと短い重合サイクル時間及び／又は制御された重合サイクル時間で同等に粘度を達成することである。

【0006】

本発明の目的は、特にもっと高い溶融粘度を有する新規のコポリアミド、又は同等の粘度についてもっと短い重合サイクルで得ることができる新規のコポリアミドを提供することにある。
40

【0007】

この目的で、本発明は、次のモノマー：

(I) 略号A_aB_bで表わされる少なくとも1種の二官能性モノマー；

(II) 略号A_aB_bで表わされる少なくとも1種の多官能性芳香族モノマー

（ここで、Aはカルボン酸官能基を表わし、

Bはアミン官能基を表わし、

a及びbは次の関係：

- b 1
- a + b 3

を満たす数である) ;

(III) 略号 $A_c B_d$ で表わされる少なくとも 1 種の多官能性モノマー
{ ここで、 A はカルボン酸官能基を表わし、

B はアミン官能基を表わし、

c 及び d は次の関係 :

- c 0
- d 0
- c + d 2

(ここで、 (c , d) のペアは (1 , 1) 以外のペアである)

を満たす数である } :

から誘導される巨大分子単位を含むコポリアミドであって、

前記モノマー (II) 及び (III) が、

もし $a > b$ ならば $d > c$ であり、

もし $a < b$ ならば $d < c$ である

ように選択され、

比 $(a x + c y) / (a x + c y + b x + d y)$ (この比を比 とする) が 0 . 4 ~ 0 . 6 の範囲であり、 ここで、 x はモノマー (II) のモル数を表わし、 y はモノマー (III) のモル数を表わす、

前記の巨大分子単位を含むコポリアミドを提供する。

【 0 0 0 8 】

用語「多官能性モノマー」とは、反応性官能基を少なくとも 2 個含むモノマーを意味する。

【 0 0 0 9 】

本明細書において、 略号 ($A B$ 、 $A_a B_b$ 及び $A_c B_d$) はモノマーとしての働きをする有機分子又は有機金属分子を示すのに用いられる。これらのモノマーは、一緒にアミド結合を形成することができる酸タイプ A の反応性官能基を有する分子又はアミンタイプ B の反応性官能基を有する分子である。

【 0 0 1 0 】

酸タイプの官能基は、カルボン酸官能基、そのハライド官能基及びエステル官能基から選択されるのが有利である。アミンタイプの官能基は、アミン (好ましくは第 1 アミン) 及びアミン塩から選択されるのが有利である。

【 0 0 1 1 】

それぞれにタイプの官能基の数は、各モノマーについて文字 a 、 b 、 c 及び d によって表わされる。モノマー (I) はそれぞれのタイプの官能基を含む。

【 0 0 1 2 】

モノマー (II) 及び (III) はそれぞれ少なくとも 3 個の官能基又は 2 個の官能基を含み、この官能基は 10 個以下であるのが好ましい。それについての官能基の数 (それ a + b 又は c + d) は、 3 、 4 、 5 及び 6 個から選択されるのが好ましい。

【 0 0 1 3 】

モノマー (II) は、少なくとも 3 個の反応性官能基を含み、それぞれのタイプを少なくとも 1 つ含む。モノマー (III) は、少なくとも 2 個の反応性官能基を含み、これらはすべて同じタイプであっても異なるタイプであってもよい。すべての官能基が同一である場合は、 $c = 0$ (アミンタイプの反応性官能基のみを含むモノマー) の場合又は $d = 0$ (酸) タイプの反応性官能基のみを含むモノマー) の場合に相当する。モノマー (III) が異なるタイプの官能基を含む場合には、官能基の数は厳密に 2 より多い。これらの条件は、上に示した等式及び不等式によって表わされるものと同じである。

【 0 0 1 4 】

コポリアミドの原料となるモノマー (II) のモル数は、文字 x で表わされる。コポリアミ

10

20

30

40

50

ドの原料となるモノマー(II)のモル数は、文字yで表わされる。コポリアミドの原料となるモノマー(I)のモル数は、文字zで表わされる。

【0015】

比 = $(ax + cy) / (ax + cy + bx + dy)$ は、0.4~0.6の範囲、好ましくは0.45~0.55の範囲である。さらにより一層好ましくは、この比は実質的に0.5である。この条件は、ポリマーを得るために用いられるモノマー(II)及び(III)中のアミンタイプの官能基の数及び酸タイプの官能基の数が相対的に釣り合っているか、又は実質的に全体的にさえ釣り合っていると書いているのに等しい。

【0016】

本発明の1つの特徴に従えば、比 = $(ax + cy + bx + dy) / \{ (a + c + b + d) * (x + y + 0.9 * z) \}$ は 0.05 (5%) 未満である。これは、0.01 (1%) 未満であるのが好ましく、非常に有利な具体例に従えば、0.002 (0.2%) 未満である。モノマー(II)及び(III)を大量に使用すると、コポリマーの粘度が非常に高くなり、その結果、製造後にポリマーを回収できるようにするためには特別な装置を使用しなければならなくなることがある。指標として、そして本発明を限定するものではないが、ABタイプのモノマーのモル数zに適用される0.9のファクターは、モノマー(I)が一般的に完全には反応しないということを考慮している。かくして、上記の比は、ポリアミド中のモノマー(II)及び(III)のモル数と繰返し単位のモル数との間の比に近似する。

【0017】

本発明の別の特徴に従えば、比 = $(x + y) / (x + y + 0.9 * z)$ が 0.25% より小さいのが好ましい。

【0018】

モノマー(II)及びモノマー(III)はそれぞれ、複数のモノマー $A_{ai}B_{bi}$ 又は $A_{cj}B_{dj}$ の混合物から成ることもできる。ここで、 a_i 、 b_i 、 c_j 及び d_j は、少なくともそれらのうちの1つは、a、b、c 及び d について上で定義した条件を満たすものとし、但し、比、 α 及び β の計算には以下の式を適用するものとする。

【数1】

$$ax = \sum_i a_i x_i \quad \alpha \text{ 及び } \beta \text{ の計算用}$$

$$bx = \sum_i b_i x_i \quad \alpha \text{ 及び } \beta \text{ の計算用}$$

$$cy = \sum_j c_j y_j \quad \alpha \text{ 及び } \beta \text{ の計算用}$$

$$dy = \sum_j d_j y_j \quad \alpha \text{ 及び } \beta \text{ の計算用}$$

$$x = \sum_i x_i \quad \beta \text{ 及び } \chi \text{ の計算用}$$

$$y = \sum_j y_j \quad \beta \text{ 及び } \chi \text{ の計算用}$$

(ここで、 a_i は i のモノマー(II)中の酸タイプの官能基の数を表わし、 b_i は i のモノマー(II)中のアミンタイプの官能基の数を表わし、 c_j は j のモノマー(III)中の酸タイプの官能基の数を表わし、 d_j は j のモノマー(III)中のアミンタイプの官能基の数を表わし、 x_i は i のモノマー(II)のモル数を表わし、 y_j は j のモノマー(III)のモル数を表わす。)

10

20

30

40

50

【0019】

モノマー(Ⅰ)、(Ⅱ)及び(Ⅲ)(モノマー(Ⅲ)はモノマー混合物である)の系の例としては、モノマー(Ⅱ)及び(Ⅲ)が次の通りである系を挙げることができる：

- ・モノマー(Ⅱ)： $a > b$ である $A_a B_b$ において、；
- ・モノマー(Ⅲ)： $c > 0$ 且つ $d > 0$ であるモノマー混合物 $A_c B_d$ (多官能性酸)及び $A_d B_c$ (多官能性アミン)(比及びを考慮した量)。

【0020】

モノマー(Ⅰ)は、次のものから選択されるのが有利である：

- ・ - カプロラクタム及び対応するアミノ酸であるアミノカプロン酸、並びに/又は
- ・ p - 若しくはm - アミノ安息香酸、並びに/又は
- ・ 11 - アミノウンデカン酸、並びに/又は
- ・ ラウリルラクタム及び/若しくは対応するアミノ酸である12 - アミノドデカン酸。

10

【0021】

より一般的には、モノマー(Ⅰ)は、線状熱可塑性ポリアミドを製造するために用いられるモノマーであることができる。かくして、4~12個の炭素原子を有する炭化水素鎖を含む - アミノアルカン酸化合物、又はこれらのアミノ酸から誘導されるラクタム、例えば - カプロラクタムを挙げることができる。また、略号 A B に相当するモノマーの混合物、好ましくは上に挙げたモノマーから選択される混合物を用いることもできる。

【0022】

モノマー(Ⅱ)は、「樹枝状(arborescent)」モノマーという包括的な用語によって表わされる。これらは、本発明の実施のためには、次式(b)で表わされる分子から選択することができる：

20



{ここで、nは2以上の整数であり、2~10の範囲(境界を含む)の整数であるのが好ましく、2であるのが好ましく、

R_1 及び R_2 は同一であっても異なっていてもよく、共有結合又は脂肪族、アリール脂肪族、芳香族若しくはアルキル芳香族炭化水素基を表わし、

R は数個の芳香族核及び/又はヘテロケトンを含むことができる置換又は非置換芳香族基であり、

Xはアミン若しくはアミン塩官能基、又は酸、エステル、酸ハロゲン化物若しくはアミド官能基を表わし、

30

Yは、Xが酸、エステル、酸ハロゲン化物又はアミド官能基を表わす場合にはアミン又はアミン塩官能基を表わし、Xがアミン又はアミン塩官能基を表わす場合には酸、エステル、酸ハロゲン化物又はアミド官能基を表わす}。

【0023】

本発明に従って好適な好ましいモノマー(Ⅱ)は、特に、150以上の中の温度において熱的に安定なモノマーである。その例としては、上記の式に従うモノマー(Ⅱ)においてRが芳香族基を表わすもの(例えばアミノフタル酸)を挙げることができる。また、熱安定性が満足できるものであれば、天然アミノ酸をモノマー(Ⅱ)として用いることもできる。また、コポリアミドを合成するための条件も、モノマー(Ⅱ)の熱安定性の関数として適合させることができる。

40

【0024】

モノマー(Ⅱ)の例としては、次のものを挙げることができる：

- ・ 5 - アミノイソフタル酸、
- ・ 3 , 5 - ジアミノ安息香酸、
- ・ 3 , 4 - ジアミノ安息香酸、及び
- ・ それらの混合物。

【0025】

本発明の第1の具体例に従えば、モノマー(Ⅲ)の反応性官能基はすべて同一であって、酸タイプ又はアミンタイプの官能基から選択される。これらのモノマーは、「コアモノ

50

マー」という包括的な用語によって表わされる。

【0026】

コアモノマーの第1のカテゴリーは、樹枝状又は星状(dendritic)構造を持つ分子又は巨大分子(モノマーとして用いられる)から成る。その例としては、多数のアミン単位を含むポリアミンを挙げることができる。また、国際出願公開WO95/06081号パンフレットに記載された全体的に芳香族のデンドリマーを挙げることもできる。

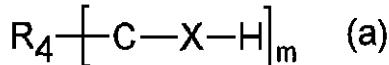
【0027】

コアモノマーの第2のカテゴリーは、以下に挙げる化合物から選択することができる化合物から成る。

【0028】

次式(a)の化合物から選択される多官能性化合物が挙げられる。

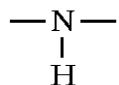
【化4】



{ここで、Cは共有結合又は1~20個、好ましくは1~6個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基であり、この脂肪族炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよく、

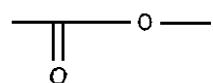
Xは次式:

【化5】



又は

【化6】



の基であり、

R_4 は少なくとも2個の炭素原子を有し且つ隨意にヘテロ原子を含んでいてもよい直鎖状若しくは環状の脂肪族又は芳香族炭化水素基であり、

mは3~8の範囲(境界を含む)の整数である。}

【0029】

さらに別の好ましい特徴に従えば、基 R_4 は、シクロ芳香族基、例えば四価シクロヘキサノイル基、又はプロパン-1,1,1-トリイル若しくはプロパン-1,2,3-トリイール基のいずれかである。

【0030】

本発明にとって好適な基 R_4 のその他の例としては、置換又は非置換三価フェニル及びシクロヘキサニル基、四価ジアミノポリメチレン基(メチレン基の数は2~12の範囲であるのが有利である)、例えばEDTA(エチレンジアミン四酢酸)から誘導される基、八価シクロヘキサノイル又はシクロヘキサジノイル基、並びにグリコール、ペンタエリトリトール、ソルビトール又はマンニトールのようなポリオールとアクリロニトリルとの反応から得られる化合物から誘導される基を挙げることができる。

【0031】

基Aは、メチレン又はポリメチレン基、例えばエチル、プロピル若しくはブチル基、又はポリオキシアルキレン基、例えばポリオキシエチレン基であるのが好ましい。

【0032】

本発明の1つの好ましい具体例に従えば、数mは3以上であり、3又は4であるのが有利である。

【0033】

記号X-Hで表わされる多官能性化合物の反応性官能基は、アミド官能基を形成すること

10

20

30

40

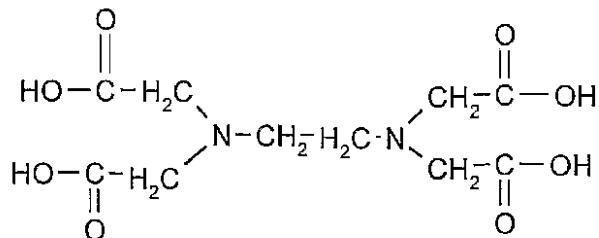
50

ができる官能基である。

【0034】

式(a)の多官能性化合物の例としては、2,2,6,6-テトラキス(-カルボキシエチル)シクロヘキサン、次式:

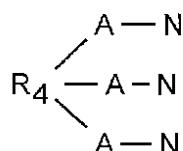
【化7】



10

のジアミノブロパンN,N,N',N'-四酢酸又はトリメチロールブロパン若しくはグリセロールとプロピレンオキシドとの反応及び末端ヒドロキシド基のアミノ化から誘導される化合物を挙げることができる。後者の化合物は、Huntsman社よりJeffamines T(登録商標)の名前で販売されており、次の一般式を有する:

【化8】



20

(ここで、R4はプロパン-1,1,1-トリイル又はプロパン-1,2,3-トリイル基を表わし、

Aはポリオキシエチレン基を表わす)。

【0035】

好適な多官能性化合物の例は、特に米国特許第5346984号明細書、米国特許第5959069号明細書、国際出願公開WO96/35739号パンフレット及びヨーロッパ特許公開672703号公報中に挙げられている。

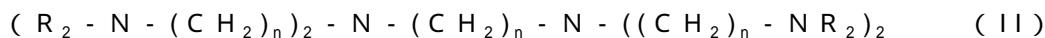
30

【0036】

より特定的には、次のものを挙げることができる:ニトリロトリアルキルアミン、特にニトリロトリエチルアミン、ジアルキレントリアミン、特にジエチレントリアミン、トリアルキレンテトラアミン及びテトラアルキレンペントアミン(このアルキレンはエチレンであるのが好ましい)、4-アミノエチル-1,8-オクタンジアミン。

【0037】

また、次式(I):



(ここで、Rは水素原子又は基-(CH2)n-NR12であり、

40

ここで、R1は水素原子又は基-(CH2)n-NR22であり、

ここで、R2は水素原子又は基-(CH2)n-NR32であり、

ここで、R3は水素原子又は基-(CH2)n-NH2であり、

nは2~6の範囲の整数であり、

xは2~14の範囲の整数である)

のデンドリマーを挙げることもできる。好ましくは、nは整数3又は4、特に3である。

好ましくは、xは2~6の範囲、好ましくは2~4の範囲(境界を含む)の整数、特に2である。各基Rは他のものとは独立的に選択することができる。好ましくは、基Rは水素原子又は基-(CH2)n-NH2である。

【0038】

50

また、3～10個、好ましくは3又は4個のカルボン酸基を含有する多官能性化合物を挙げることもできる。これらの中では、芳香環及び/又はヘテロ環を含有する化合物、例えばベンジル、ナフチル、アントラセニル、ビフェニル若しくはトリフェニル基、又はヘテロ環、例えばピリジン、ビピリジン、ピロール、インドール、フラン、チオフェン、プリン、キノリン、フェナントレン、ポルフィリン、フタロシアニン若しくはナフタロシアニンを含有する化合物が好ましい。3, 5, 3', 5' - ビフェニルテトラカルボン酸、フタロシアニン又はナフタロシアニンから誘導される酸、3, 5, 3', 5' - ビフェニルテトラカルボン酸、1, 3, 5, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 4, 6 - ピリジントリカルボン酸、3, 5, 3', 5' - ビピリジルテトラカルボン酸、3, 5, 3', 5' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸及び1, 3, 6, 8 - アクリジンテトラカルボン酸が特に好ましく、トリメシン酸及び1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸がさらにより一層好ましい。
10

【0039】

また、コアが対称点を含有するヘテロ環である多官能性化合物、例えば1, 3, 5 - トリアジン類、1, 4 - ジアジン類、メラミン、2, 3, 5, 6 - テトラエチルピペラジンから誘導される化合物、1, 4 - ピペラジン類及びテトラチアフルバレン類も挙げられる。より特定的には、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリアミノカプロン酸(TTA C)が挙げられる。

【0040】

別の具体例に従えば、モノマー(II)は、モノマー(I)として挙げたものから選択することができる樹枝状モノマーであり、但し、
20

- ・これらは異なる性状のものであり、
- ・官能基の数に関する条件を満たすものとする。

【0041】

より一般的には、モノマー(II)及び(III)の選択は、まず初めに、それぞれのタイプの官能基の数(文字a、b、c及びdによって表わされる)に関する条件を満たさなければならない。従って、上に挙げたモノマー(II)及び(III)のある組合せは、本発明に従うものではない。

【0042】

1つの特に有利な具体例に従えば、コポリアミドは、モノマー(II)及び(III)が次の系から選択されるモノマー(I)、(II)及び(III)の系から得られる：
30

- ・系1：モノマー(II)AB₂及びモノマー(III)A₃又はA₄
- ・系2：モノマー(II)A₂B及びモノマー(III)B₃又はB₄。

【0043】

1つの好ましい具体例に従えば、モノマー(I)、(II)又は(III)に加えて一官能性モノマーは何ら用いない。

【0044】

できるだけ最良の条件下で重合を実施するためには、モノマー(I)、(II)及び(III)について、充分な熱安定性を有するモノマーが特に好ましい。

【0045】

有利な特徴に従えば、5kgの加圧下で275において測定したコポリアミドのメルトフローインデックスは、10g/10分より低い。
40

【0046】

本発明はまた、上記のコポリアミドを含む組成物にも関する。この組成物は、本発明に従う少なくとも1種のポリアミド並びに随意として例えば型成形剤又は型剥離剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、着色料及び潤滑剤のようなその他の添加剤を含むことができる。この組成物はまた、衝撃強さ改善剤及び/又は增量若しくは補強用充填剤を含むこともできる。特にガラス纖維が挙げられる。

【0047】

本発明の組成物はまた、ポリマーマトリックスとして、上記のポリアミドに加えて、例え
50

ば直鎖状脂肪族ポリアミド(随意に相溶化されたもの)又は芳香族若しくは半芳香族ポリアミドのような他の熱可塑性材料をも含むことができる。

【0048】

本発明の1つの特徴に従えば、本発明の組成物は、本発明に従うポリアミドを各種添加剤と共に、一般的には一軸スクリュー又は二軸スクリュー押出機を用いて、ブレンドし(このブレンド操作は一般的にはポリアミド溶融物を用いて実施される)、次いでこのブレンドを押出成形して棒材の形にし、次いで細断してグラニュールにすることによって得られる。次いで上で得られたグラニュールを溶融させ、組成物溶融物を好適な型成形、射出成形又は押出成形装置に供給することによって、成形部品を作ることができる。

【0049】

本発明の主題はまた、本発明に従うコポリアミドの製造方法にもある。

10

【0050】

この製造方法の第1の具体例においては、各成分を所定の割合で用いてモノマーの混合物を調製する。この混合物を、用いる二官能性モノマー群に対応する線状ポリアミドの製造のために用いられるものに等しい条件下及び手順に従って、重合させる。かくして、-カプロラクタムを用いる場合には、このカプロラクタムの加水開環を開始させるためにモノマーの混合物に水を添加する。

【0051】

本発明の第2の具体例に従えば、モノマー(I)を重縮合して、約2000~3000程度の数平均分子量Mnを有する線状ポリアミドプレポリマーを製造する。

20

【0052】

この線状プレポリマーにモノマー(II)及び(III)を添加し、溶融媒体中又は固相中で重合を続ける。固相後縮合は溶融媒体中での重合のための温度より低い温度において実現されるので、固相製造法は、特に、例えば200以下での比較的低い温度において熱安定性を示す多官能性モノマーを用いてコポリアミドを得ることを可能にする。

【0053】

モノマー(II)及び(III)の添加は、押出成形機又は反応器中で実施することができ、固相後縮合は線状ポリアミドのものについて通常用いられる標準的な条件に従って実施される。

【0054】

30

本発明に従うコポリアミドを製造するための方法のこの具体例の別の態様に従うと、モノマー(II)及び(III)は触媒と共に添加され、これによって押出成形機中で直接反応を実施することができる。好適な触媒は、アミド化又はアミド官能基の重縮合反応用に通常用いられる触媒、例えばリンをベースとする化合物である。

【0055】

本発明はまた、押出成形によって新規のコポリアミド又は新規の組成物を製造する方法、及びその方法によって得られるコポリアミド又は組成物にも関する。この方法においては、上に記載したものと類似した条件下で多官能性化合物が用いられ、特徴が上に記載したコポリアミド及び組成物のものと同一ではなくても類似している巨大分子化合物又は組成物がもたらされる。

40

【0056】

かくして、コポリアミド又はコポリアミドを含む組成物を製造するための方法であって、押出成形装置中で少なくとも以下の3種の化合物：

- ・化合物(I)：次式(c)：

- [NH - R₃ - CO] - (c)

の繰返し単位を含有するポリアミド；

- ・化合物(II)：上で定義したモノマー(II)；

- ・化合物(III)：上で定義したモノマー(III)；

{ここで、比(ax + cy) / (ax + cy + bx + dy)(この比を比とする)は0

.4~0.6の範囲であり、

50

ここで、 x は化合物 (II) のモル数を表わし、
 y は化合物 (III) のモル数を表わし、
比 $(ax + cy + bx + dy) / \{ (a + c + b + d) * (x + y + z) \}$ (この比を
比とする) は 1 % より小さく、好ましくは 0.5 % より小さく、
ここで、 z は化合物 (I) 中の繰返し単位のモル数を表わし、
基 R_3 は随意にヘテロ原子を含む炭化水素基であり、
 z は次のように定義される：
 $z = m_D / M_D$
ここで、 m_D は用いられる化合物 (I) の質量であり、
 M_D は繰返し単位のモル質量である } 10

を混合することから成る、前記方法が提供される。

【0057】

比 $= (ax + cy) / (ax + cy + bx + dy)$ は、0.45 ~ 0.55 の範囲であるのが好ましい。これは実質的に 0.5 に等しいのがさらにより一層好ましい。

【0058】

比 $= (x + y) / (x + y + z)$ は、0.5 % 未満であるのが好ましい。

【0059】

化合物 (I) は、ポリアミド 6、ポリアミド 11、ポリアミド 12 並びにこれらのポリアミドをベースとするブレンド及びコポリマーから選択されるのが好ましい。

【0060】

この方法は、上に挙げたような充填剤又は添加剤を導入することを含むことができる。ガラス纖維が特に挙げられる。 20

【0061】

本発明に従うコポリアミド又は組成物は、型成形部品又は射出成形部品の製造のような多くの用途に用いることができる。

【0062】

これらは特に押出吹込成形技術によって部品を製造するのに好適である。特に、メルトフローインデックスが低いコポリアミドは、吹込成形工程の前のそれらの押出成形の間ににおけるパリソンの変形を制限することができる。

【0063】

また、本発明のコポリアミドを用いる射出成形方法によって物品を製造することもできる。これらの物品は、同じメルトフローインデックスを有する線状ポリアミドをベースとする組成物を射出成形することによって得られる物品のものより顕著に高い機械的性質を有する。 30

【0064】

本発明のその他の詳細又は利点は、以下に純粋に指標の目的で与えた実施例を読めばより一層明らかになるであろう。

【0065】

次のモノマーを用いる。

- C L : カプロラクタム
- A I A : 5 - アミノイソフタル酸
- D A B : 2 , 5 - ジアミノ安息香酸
- J 3 : Huntsman社より販売されてるJeffamine T 403 (トリアミンコアモノマー)
- T 4 : 2 , 2 , 6 , 6 - テトラキス(-カルボキシエチル)シクロヘキサン (四酸コアモノマー)。

【0066】

コポリアミドは、以下の二つのサイクルのうちの 1 つに従って合成される。

【0067】

サイクル 1 :

加熱及び攪拌手段を備えたオートクレーブ中で、11.3 kg のカプロラクタム、300 50

g の水及び様々な量の前記のモノマーを互いに混合する。この混合物を圧力が 3 ~ 6 バールに達するまで 4 時間加熱し、2 時間かけて圧力を 0 . 2 バールまで低下させ、内部真空で圧力を 2 時間かけて 400 mm / Hg に低下させ、この圧力を 30 ~ 60 分間維持する。得られたポリマーを窒素加圧 (4 ~ 6 バール) 下で押出成形する。

【0068】

サイクル 2 :

上記の各種モノマーを、窒素を循環させながらオートクレーブ中で大気圧で 275 において 10 時間重合させる。

【0069】

コポリアミドの特徴及び特性を以下のように評価する：

・メルトフローインデックス (MFI) : ISO 規格 1133 に従い、5 kg の加圧下で 275 において評価。

・相対粘度 (RV) : ISO 規格 307 に従い 96 % 硫酸溶液中で評価。

・NH₂ 及び COOH 末端基：電位差分析によって評価。ポリマー 1 kg 当たりの meq として表わされる。

・機械的特性：

・・衝撃：ノッチ付アイソッド衝撃強さ、ISO 規格 180 / 1A に従い、乾燥材料に対して、相対湿度 50 %、23 において測定。

・・モジュラス、伸び、降伏応力：ISO 規格 527 に従い、乾燥材料に対して、相対湿度 50 %、23 において測定。

【0070】

例 1 ~ 16

各種のコポリアミドを合成した。それらの特徴を表 I に与える。各コポリアミドについて、用いたモノマー (II) 及び (III) の性状、並びに量 (モル%) (それぞれの比 x / (x + y + 0 . 9 * z) 及び y / (x + y + 0 . 9 * z)) を明記する。モノマー (I) はカブロラクタムである。

【0071】

【表 1】

10

20

表 I

例	モノマー(II) (性状、mol%)	モノマー(III) (性状、mol%)	サイクル
1	DAB; 0.004	T4; 0.001	1
2	DAB; 0.008	T4; 0.002	1
3	DAB; 0.024	T4; 0.006	1
4	DAB; 0.04	T4; 0.01	1
5	DAB; 0.12	T4; 0.03	1
6	DAB; 0.16	T4; 0.04	1
7	AIA; 0.1125	J3; 0.0375	1
8	DAB; 0.075	AIA; 0.075	1
9(比較例)	-	-	1
10(比較例)	AIA; 0.15	-	1
11(比較例)	DAB; 0.15	-	1
12(比較例)	-	-	2
13(比較例)	AIA; 0.15	-	2
14	AIA; 0.1125	J3; 0.0375	2
15(比較例)	DAB; 0.15	-	2
16	DAB; 0.12	T4; 0.03	2

【0072】

特徴及び特性を表IIに与える。

【表2】

10

20

30

表 II

例	MFI (g/10分)	RV	NH ₂ (meq/kg)	COOH (meq/kg)
1	30	3.45	37.1	37.9
2	27	3.49	36.8	37.3
3	19	3.58	34.4	35.5
4	12	3.78	32.7	34.6
5	6	4.22	29.3	31.7
6	<3.5	>4.3*	27.2	29.9
7	8.5	3.87	33.1	29.5
8	10.5	3.97	30.8	32.4
9	34	3.21	42.4	41.4
10	22	3.41	22.7	45.5
11	18	3.5	51.3	24.2
12	15	3.89	30.9	31.9
13	4.5	4.55	27	54
14	2.1	5.46	25.5	21
15	5.2	4.72	34.8	19.7
16	1.7	5.73	22.5	20.6

【0073】

ポリマーの機械的特性を表IIIに与える。

【表3】

表 III

ポリマー	衝撃 (kJ/m ²)	モジュラス (N/mm ²)	伸び (%)	降伏応力 (N/mm ²)
例9	5.2	2610	70	46.2
PA 6 VR 4	5.7	2780	90	46.7
例10	4.9	2638	85	49.1
例1	5.5	2990	71	47
例5	5.7	2990	90	48

【0074】

例17

例1に従うコポリアミド及び例9に従う線状ポリアミド6のそれぞれに対して、窒素下で175において固相後縮合を実施する。これらのポリマーの相対粘度を2時間毎に測定する。その変化を表わす曲線を図1に与える。y軸が時間、x軸が相対粘度である。

【0075】

10

20

30

40

50

本発明に従うコポリアミドについては相対粘度が変化しないことが観察された。従って、本発明に従うコポリアミドの分子量は容易に制御される。

【0076】

例18

様々なポリアミド及びコポリアミドの流動学的特性を様々な剪断において評価する。これを行うために、GOETTFRERT WinRHEO V 3.22キャピラリーレオメーターを用いる。温度条件は250℃、圧力は65～1200バールとする。これらの測定はそれぞれ次のポリマーに対して行なった。

- ・例5に従うコポリアミド
- ・相対粘度4のポリアミド6(PA6 RV4)
- ・相対粘度5のポリアミド6(PA6 RV5)。

10

【0077】

剪断(s^{-1})の関数としての溶融粘度(Pa·s)を表わす曲線を図2に与える。

【0078】

本発明に従うコポリアミドと線状ポリアミドとの間の流動学的挙動の差は高剪断におけるよりも低剪断における方がより一層顕著であることが観察された。このことは、本発明に従うコポリアミドを特に押出成形プロセスについて特に有利なものとする。これらは押出成形機(高剪断)において良好な加工性を示し、押出後の吹込成形操作については低剪断において高粘度を示す。

【0079】

20

例20

Comec MS 1000装置を以下の条件で用いた押出吹込成形によってボトルを製造する。

- ・押出成形機中の温度勾配(℃)：220、230、235、235、240、240、
240、235
- ・圧力：200バール
- ・スクリュー速度：40 rpm
- ・吹込成形圧力：4バール
- ・吹込成形時間：8秒
- ・サイクル時間：16秒
- ・用いたポリマー：例5。

30

【0080】

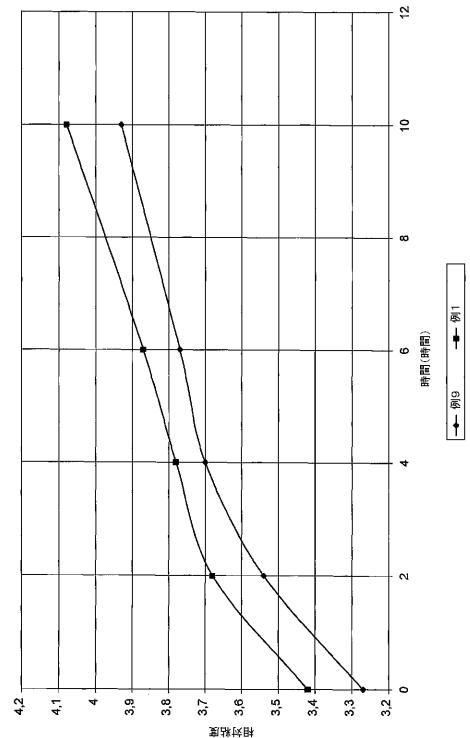
得られたボトルの重量は115±10gだった。その壁の厚さは一定且つ均一であり、優れた表面外観を有していた。

【図面の簡単な説明】

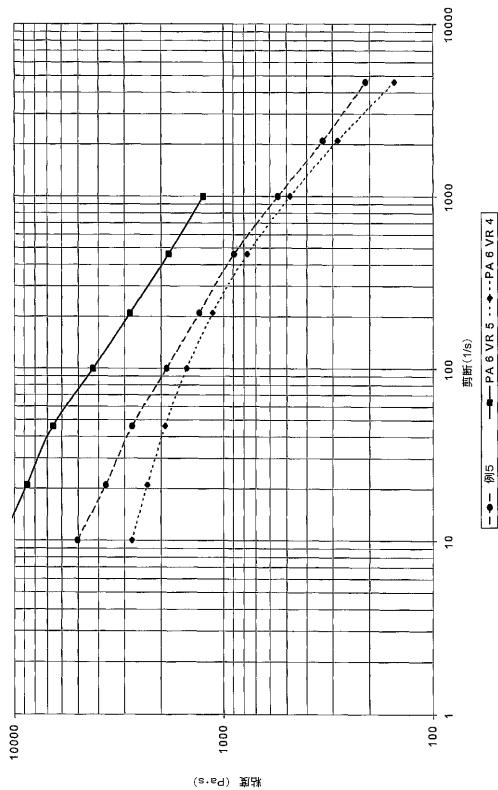
【図1】 固相後縮合に付したポリマーの相対粘度の経時変化を示すグラフである。

【図2】 各種ポリアミドの流動特性試験結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 クイミン ユーアン
イタリア国 イ-20126 ミラノ、ピア セスト エッセ、ジョヴァンニ エンネ、31/エ
フ
- (72)発明者 ハイチュン ジャーン
イタリア国 イ-21047 サロンノ、ピアレ リメンブランツェ エンネ、2
- (72)発明者 ディ シルヴェストロ
イタリア国 イ-20030 レンタテ スル セヴェソ、ピア サルヴァトーレ クワジモード
ー、2

審査官 吉宗 亜弓

(56)参考文献 特開平02-115225(JP,A)
国際公開第99/003909(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 69/00- 69/50
C08L 77/00- 77/12
C08K 3/00- 13/08