

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-529987  
(P2011-529987A)

(43) 公表日 平成23年12月15日(2011.12.15)

(51) Int.Cl.

**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/053** (2006.01)

F 1

C08L 77/00  
C08J 5/00 C F G  
C08K 5/053

テーマコード(参考)

4 F O 7 1  
4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2011-521311 (P2011-521311)  
(86) (22) 出願日 平成21年7月30日 (2009.7.30)  
(85) 翻訳文提出日 平成23年1月31日 (2011.1.31)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2009/052217  
(87) 國際公開番号 WO2010/014790  
(87) 國際公開日 平成22年2月4日 (2010.2.4)  
(31) 優先権主張番号 61/137,345  
(32) 優先日 平成20年7月30日 (2008.7.30)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674  
イー・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、デラウエア州、ウイルミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7  
(74) 代理人 110001243  
特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
(72) 発明者 ロバート ジェイ. パルマー  
イギリス エフ-74520 ジョンジエ  
エパニー モン シオン (番地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱性熱可塑性物品

## (57) 【要約】

(a) ポリアミド樹脂；(b) 1種または複数種の多価アルコール0.1～10重量%；(c) 第2級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定剤、およびその混合物からなる群から選択される補助安定剤0～3重量%；(d) 1種または複数種の補強剤0～10重量%未満；(e) 反応性官能基および/またはカルボン酸の金属塩を含むポリマー強化剤0～50重量%；を含む、ポリアミド組成物を含む成形または押出し成形熱可塑性物品であって、そのポリアミド組成物から作製され、試験期間約1000時間の間、試験温度150で暴露された4mm試験片が、前記試験温度で72時間暴露された対照と比較して、平均で80%を超える破断ひずみ保持率を有する、成形または押出し成形熱可塑性物品が開示される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) 融点および／またはガラス転移を有するポリアミド樹脂；  
 (b) 2 個を超えるヒドロキシル基を有し、かつ 2000 未満の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有する 1 種または複数種の多価アルコール 0.1 ~ 10 重量%；  
 (c) 前記融点が存在する場合には、前記ポリアミドの前記融点を 30 超えて下回る、または前記融点が存在しない場合には少なくとも 250 の、熱重量分析によって決定される 10 % 減量温度を有する補助安定剤であって、第 2 級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定剤、およびその混合物からなる群から選択される補助安定剤 0 ~ 3 重量%；  
 (d) 1 種または複数種の補強剤 0 ~ 10 重量% 未満；  
 (e) 反応性官能基および／またはカルボン酸の金属塩を含むポリマー強化剤 0 ~ 50 重量%；

を含む、ポリアミド組成物を含む成形または押出し成形熱可塑性物品であって、

前記ポリアミド組成物から作製され、試験期間約 1000 時間の間、大気中で試験温度 150 で暴露され、ISO 527-2 / 1A に従って試験された 4 mm 試験片が、前記試験温度で 72 時間暴露された対照と比較して、平均で 80 % を超える破断ひずみ保持率を有し；

但し、前記ポリアミド組成物が可塑剤を 5 重量% 以下含有することを条件とし；かつ独立して、さらに、前記ポリアミド樹脂が、炭素原子 8 ~ 20 個を有する 1 種または複数種の芳香族ジカルボン酸、炭素原子 4 ~ 20 個を有する 1 種または複数種の脂肪族ジアミンからなる群から選択されるモノマーから誘導される 95 モル% を超える半芳香族反復単位を含む、少なくとも 260 の前記融点を有するただ 1 つのポリアミドから選択される場合に、前記脂肪族ジアミンが、2-メチル-1,5-ペンタンジアミンを 50 モル% 未満含むことを条件とする、成形または押出し成形熱可塑性物品。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品であって、前記ポリアミド組成物が、

210 未満の前記融点を有し、かつポリ(ペントメチレンデカンジアミド) (PA 510)、ポリ(ペントメチレンデカンジアミド) (PA 512)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 6/66)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンデカンジアミド) (PA 6/610)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンデカンジアミド) (PA 6/612)、ポリ(ヘキサメチレントリデカンジアミド) (PA 613)、ポリ(ヘキサメチレンペントデカンジアミド) (PA 615)、ポリ(-カブロラクタム/テトラメチレンレフタルアミド) (PA 6/4T)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンレフタルアミド) (PA 6/6T)、ポリ(-カブロラクタム/デカメチレンレフタルアミド) (PA 6/10T)、ポリ(-カブロラクタム/ドデカメチレンレフタルアミド) (PA 6/12T)、ポリ(ヘキサメチレンデカンジアミド/ヘキサメチレンレフタルアミド) (PA 610/6T)、ポリ(ヘキサメチレンデカンジアミド/ヘキサメチレンレフタルアミド) (PA 612/6T)、ポリ(ヘキサメチレンテトラデカンジアミド/ヘキサメチレンレフタルアミド) (PA 614/6T)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンイソフタルアミド/ヘキサメチレンレフタルアミド) (PA 6/6I/6T)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド) (PA 6/66/610)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 6/66/612)、ポリ(-カブロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド) (PA 6/66/610/612)、ポリ(2-メチルペントメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンテレフタミド) (PAD 6/66//6T)、ポリ(2-メチルペントメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/) (PAD 6/66)、ポリ(デカメチレンデカンジアミド)

10

20

30

40

50

(P A 1 0 1 0)、ポリ(デカメチレンデカンジアミド)(P A 1 0 1 2)、ポリ(デカメチレンデカンジアミド/デカメチレンテレフタルアミド)(P A 1 0 1 0 / 1 0 T)ポリ(デカメチレンデカンジアミド/ドデカメチレンデカンジアミド/デカメチレンテレフタルアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド(P A 1 0 1 0 / 1 2 1 0 / 1 0 T / 1 2 T)、ポリ(1 1 - アミノウンデカンアミド)(P A 1 1)、ポリ(1 1 - アミノウンデカンアミド/テトラメチレンテレフタルアミド)(P A 1 1 / 4 T)、ポリ(1 1 - アミノウンデカンアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(P A 1 1 / 6 T)、ポリ(1 1 - アミノウンデカンアミド/デカメチレンテレフタルアミド)(P A 1 1 / 1 0 T)、ポリ(1 1 - アミノウンデカンアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(P A 1 1 / 1 2 T)、ポリ(1 2 - アミノドデカンアミド)(P A 1 2)、ポリ(1 2 - アミノドデカンアミド/テトラメチレンテレフタルアミド)(P A 1 2 / 4 T)、ポリ(1 2 - アミノドデカンアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(P A 1 2 / 6 T)、ポリ(1 2 - アミノドデカンアミド/デカメチレンテレフタルアミド)(P A 1 2 / 1 0 T)ポリ(ドデカメチレンデカンジアミド)(P A 1 2 1 2)、およびポリ(ドデカメチレンデカンジアミド/ドデカメチレンデカンジアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(P A 1 2 1 2 / 1 2 T)の群から選択される脂肪族または半芳香族ポリアミドを含む、(I)群ポリアミド；

少なくとも2 1 0 の前記融点を有し、かつポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド)(P A 4 6)、ポリ(-カプロラクタム)(P A 6)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/(-カプロラクタム/))(P A 6 6 / 6)ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(P A 6 6)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド)(P A 6 6 / 6 1 0)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド)(P A 6 6 / 6 1 2)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/デカメチレンデカンジアミド)(P A 6 6 / 1 0 1 0)、ポリ(ヘキサメチレンデカンジアミド)(P A 6 1 0)、ポリ(ヘキサメチレンデカンジアミド)(P A 6 1 2)、ポリ(ヘキサメチレンテトラデカンジアミド)(P A 6 1 4)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサデカンジアミド)(P A 6 1 6)、およびポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド/2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド)(P A 4 6 / D 6)からなる群から選択される脂肪族ポリアミドを含む、(II)群ポリアミド；

少なくとも2 1 0 の前記融点を有し、かつ

(a a) i . 炭素原子8 ~ 2 0 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子4 ~ 2 0 個を有する脂肪族ジアミン；

からなる群のうちの1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される半芳香族反復単位約2 0 ~ 約3 5 モル%；

(b b) i i . 炭素原子6 ~ 2 0 個を有する脂肪族ジカルボン酸および炭素原子4 ~ 2 0 個を有する前記脂肪族ジアミン；

i i i . 炭素原子4 ~ 2 0 個を有するラクタムおよび/またはアミノカルボン酸；からなる群のうちの1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される脂肪族反復単位約6 5 ~ 約8 0 モル%；

を含む、(III)群ポリアミド；

(c c) (i) 炭素原子8 ~ 2 0 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子4 ~ 2 0 個を有する脂肪族ジアミン；

からなる群のうちの1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される半芳香族反復単位約5 0 ~ 約9 5 モル%；

(d d) (i i ) 炭素原子6 ~ 2 0 個を有する脂肪族ジカルボン酸および炭素原子4 ~ 2 0 個を有する前記脂肪族ジアミン；

(i i i ) 炭素原子4 ~ 2 0 個を有するラクタムおよび/またはアミノカルボン酸；からなる群のうちの1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される脂肪族反復単位約5 ~ 約5 0 モル%；

を含む、(IV)群ポリアミド；

10

20

30

40

50

少なくとも 260 の前記融点を有し、かつ

(e e) i . 炭素原子 8 ~ 20 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する脂肪族ジアミン；

からなる群のうちの 1 種または複数種から選択されるモノマーから誘導される 95 モル % を超える半芳香族反復単位；

(f f) i i . 炭素原子 6 ~ 20 個を有する脂肪族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する前記脂肪族ジアミン；

i i i . 炭素原子 4 ~ 20 個を有するラクタムおよび / またはアミノカルボン酸；からなる群のうちの 1 種または複数種から選択されるモノマーから誘導される脂肪族反復単位 5 モル % 未満；

を含む、(V) 群ポリアミド；

融点を持たず、かつポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) (6 I / 6 T) およびポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (6 I / 6 T / 6 6) からなる群から選択される、(VI) 群ポリアミド；

からなる群から独立して選択される 1 種または複数種のポリアミドを含む、成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 3】

前記ポリアミド樹脂が、(I) 群ポリアミドから選択される、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 4】

前記ポリアミド樹脂が、(II) 群ポリアミドから選択される、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 5】

前記ポリアミド樹脂が、(III) 群ポリアミドから選択される、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 6】

前記ポリアミド樹脂が、(IV) 群ポリアミドから選択される、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 7】

前記ポリアミド樹脂が、(V) 群ポリアミドから選択される、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 8】

前記ポリアミド樹脂が、(VI) 群ポリアミドから選択される、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 9】

前記補助安定剤が、0.1 ~ 3 重量 % で存在する、請求項 1 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

#### 【請求項 10】

前記ポリアミド樹脂が、

(I) 群と (II) 群のポリアミド；

(I) 群と (III) 群のポリアミド、

(I) 群と (VI) 群のポリアミド、

(II) 群と (III) 群のポリアミド、

(II) 群と (VI) 群のポリアミド、

(III) 群と (VI) 群のポリアミド、

(II) 群と (VI) 群のポリアミド、および

(IV) 群と (V) 群のポリアミドからなる群から選択される 2 種類以上のポリアミドのブレンドを含む、請求項 2 に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

10

20

30

40

50

**【請求項 1 1】**

前記ポリアミド樹脂が、(II)群と(V)群のポリアミドのブレンドを含む、請求項10に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

**【請求項 1 2】**

前記ポリアミド樹脂が、(II)群と(III)群のポリアミドのブレンドを含む、請求項10に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

**【請求項 1 3】**

前記多価アルコールが、ペントエリトリトール、ジペントエリトリトール、トリペントエリトリトール、ジ-トリメチロプロパン、D-マンニトール、D-ソルビトールおよびキシリトールからなる群から選択される、請求項1に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

10

**【請求項 1 4】**

前記ポリアミド組成物が、原子吸光分光法で決定された25 ppm未満の銅を含む、請求項1に記載の成形熱可塑性物品。

**【請求項 1 5】**

液体および気体を輸送するパイプ、パイプ用の内張り、燃料ライン、空気遮断チューブ、冷却剤パイプ、エアダクト、気送管、水圧ホース、ケーブルカバー、ケーブルタイ、コネクター、キャニスター、およびブッシュプルケーブルからなる群から選択される、請求項1に記載の成形または押出し成形熱可塑性物品。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、向上した長期間の熱老化特性を有する成形および押出し成形熱可塑性物品の分野に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ポリアミドをベースとする高温樹脂は、望ましい耐薬品性、加工性および耐熱性を有する。このため、高性能自動車および電機/電子用途を含む要求の厳しい用途に特によく適している。自転車のボンネット下の領域では150を超える、200さえ超える温度に達することが多いため、自動車分野において耐熱性構造を有することが現在、かつ一般的に望まれている。自動車ボンネット下用途および電気/電子用途などにおいて、プラスチック部品が長期間かかる高温にさらされた場合、ポリマーの熱酸化が原因で機械的性質が一般に低下する傾向がある。この現象は熱老化と呼ばれる。

30

**【0003】**

熱老化特性を向上させる試みでは、ポリアミド樹脂を含む熱可塑性組成物に熱安定剤(酸化防止剤とも呼ばれる)を添加することが従来の慣例であった。かかる熱安定剤の例としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤が挙げられる。ポリアミド組成物については、高温にさらした場合に組成物の機械的性質を維持するために、3種類の熱安定剤が従来から使用されている。1つは、上述のようにリン系協力剤と任意に組み合わされたフェノール系酸化防止剤の使用、リン系協力剤と任意に組み合わされた芳香族アミンの使用、3つ目は、銅塩および誘導体の使用である。フェノール系酸化防止剤は、老化温度120まで、熱可塑性組成物の機械的/物理的性質を向上させることができることが知られている。

40

**【0004】**

既存の技術では、長期耐熱老化性の向上が不十分となるだけでなく、その向上した熱老化特性は、例えば自動車ボンネット下用途および電気/電子用途などにおいて高温にさらされることを伴う、さらに要求の厳しい用途には不十分である。

**【0005】**

欧州特許第1041109号明細書に、優れた流動性および機械的強度を有し、射出溶接技術において有用な、融点150~280を有する、ポリアミド樹脂、多価アルコー

50

ルを含むポリアミド組成物が開示されている。

【0006】

他の問題は、一般に低レベルの補強剤を含む、または全く含まない、ポリアミド組成物の熱老化性能である。非強化組成物は、いくらかの可撓性を必要とする用途で一般に使用されることから、非強化熱可塑性材料の重要な特質は、熱老化された場合の破断ひずみの保持である。

【0007】

残念なことに、既存の技術では、低レベルの補強剤を含む、または全く含まない可撓性ポリアミド組成物をベースとする成形物品は、長期の高温暴露でその機械的性質の許容できない劣化を受けるか、あるいは高コストの熱安定剤を使用するため、非常に高価となる。

10

【0008】

物品を製造するのに適しており、かつ長期の高温暴露に対して優れた機械的性質を示す、低コストのポリアミド組成物が依然として必要とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

(a) 融点および／またはガラス転移を有するポリアミド樹脂；  
 (b) 2個を超えるヒドロキシリル基を有し、かつ2000未満の数平均分子量( $M_n$ )を有する1種または複数種の多価アルコール0.1～10重量%；

20

(c) 前記融点が存在する場合には、前記ポリアミドの前記融点を30超えて下回る、または前記融点が存在しない場合には少なくとも250の、熱重量分析(TGA)によって決定される10%減量温度を有する補助安定剤であって、第2級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定剤、およびその混合物から選択される、補助安定剤0～3重量%；

(d) 1種または複数種の補強剤0～10重量%未満；  
 (e) 反応性官能基および／またはカルボン酸の金属塩を含むポリマー強化剤0～50重量%；

を含む、ポリアミド組成物を含む成形または押出し成形熱可塑性物品であって、

前記ポリアミド組成物から作製され、試験期間約1000時間の間、大気中で試験温度150で暴露され、ISO527-2/1Aに従って試験された4mm試験片が、前記試験温度で72時間暴露された対照と比較して、平均で80%を超える破断ひずみの保持率を有し；但し、ポリアミド組成物が可塑剤を5重量%以下含有することを条件とし；かつ独立して、さらに、前記ポリアミド樹脂が、炭素原子8～20個を有する1種または複数種の芳香族ジカルボン酸、炭素原子4～20個を有する1種または複数種の脂肪族ジアミンからなる群から選択されるモノマーから誘導される95モル%を超える半芳香族反復単位を含む、少なくとも260の前記融点を有するただ1つのポリアミドから選択される場合に、前記脂肪族ジアミンが、2-メチル-1,5-ペンタンジアミンを50モル%未満含むことを条件とする、成形または押出し成形熱可塑性物品が開示される。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

説明のために、別段の指定がない限り、「高温」とは、150の温度を意味する。

【0011】

本発明において、別段の指定がない限り、「長期」とは、1000時間(h)以上の老化期間を意味する。

【0012】

ポリアミド組成物、またはそれから製造された成形または押出し成形物品は、試験期間1000時間の間、大気中で試験温度150にてオープン内で老化され、ISO527-2/1Aに従って試験した場合に、本明細書に開示される4mm試験片が、前記試験温度で72時間暴露された対照と比較して、平均で80%を超える破断ひずみ保持率を有す

40

50

る場合に、「高い熱安定性」を有すると考えられる。本明細書における対照は、2 mm試験片と組成および形状が同じである。

【0013】

「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレートエステルおよびメタクリレートエステルを包含することを意味する。

【0014】

本発明で使用されるポリアミド樹脂は、融点および/またはガラス転移を有する。本明細書において、融点およびガラス転移は、示差走査熱量測定(DSC)を用いて走査速度10 /分にて最初の加熱走査において決定され、融点は、吸熱ピークの最大で得られ、ガラス転移は、明らかな場合にはエンタルピーにおける変化の中点と見なされる。

10

【0015】

ポリアミドは、1種または複数種のジカルボン酸および1種または複数種のジアミン、および/または1種または複数種のアミノカルボン酸の縮合生成物、かつ/または1種または複数種の環状ラクタムの開環重合生成物である。適切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。ポリアミドは完全に脂肪族または半芳香族であり得る。

20

【0016】

本発明の樹脂組成物において使用される完全に脂肪族のポリアミドは、脂肪族および脂環式モノマー、例えばジアミン、ジカルボン酸、ラクタム、アミノカルボン酸、およびその反応性等価物から形成される。適切なアミノカルボン酸は11-アミノドデカン酸である。適切な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。本発明の文脈において、「完全に脂肪族のポリアミド」という表現は、2種類以上のかかるモノマーから誘導されるコポリマー、および2種類以上の完全に脂肪族ポリアミドのブレンドも意味する。直鎖状、分岐状、および環状モノマーが使用される。

20

【0017】

完全に脂肪族のポリアミドに含まれるカルボン酸モノマーとしては、限定されないが、例えばアジピン酸(C6)、ピメリン酸(C7)、スペリン酸(C8)、アゼライン酸(C9)、デカンニ酸(C10)、ドデカンニ酸(C12)、トリデカンニ酸(C13)、テトラデカンニ酸(C14)、およびペントデカンニ酸(C15)などの脂肪族カルボン酸が挙げられる。ジアミンは、限定されないが、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、2-エチルテトラメチレンジアミン、2-メチルオクタメチレンジアミン；トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタ-キシレンジアミン、および/またはその混合物などの、炭素原子4個以上を有するジアミンの中から選択することができる。

30

【0018】

半芳香族ポリアミドは、芳香族基を含有するモノマーから形成される、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーまたは四元以上のポリマーである。1種または複数種の芳香族カルボン酸は、テレフタレート、またはテレフタレートとイソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸およびナフタル酸などの1種または複数種の他のカルボン酸との混合物であることができる。さらに、その1種または複数種の芳香族カルボン酸を、上述のように1種または複数種の脂肪族ジカルボン酸と混合することができる。その代わりとして、m-キシレンジアミン(MXD)などの芳香族ジアミンを用いて、半芳香族ポリアミドを提供することができ、その例は、MXD6、MXDおよびアジピン酸を含むホモポリマーである。

40

【0019】

本明細書に開示される好ましいポリアミドはホモポリマーまたはコポリマーであり、そのコポリマーという用語は、2種類以上のアミドおよび/またはジアミド分子反復単位を有するポリアミドを意味する。ホモポリマーとコポリマーは、それらそれぞれの反復単位によって識別される。本明細書に開示されるコポリマーについては、反復単位は、コポリマー中に存在する反復単位(モル%)の多い順に列挙されている。以下のリストには、ホ

50

モポリマーおよびコポリマーポリアミド( P A )におけるモノマーおよび反復単位を識別するために使用される略語を示す:

## 【0020】

【表1】

HMD	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場合には6)	
T	テレフタル酸	
AA	アジピン酸	
DMD	デカメチレンジアミン	
6	$\epsilon$ -カプロラクタム	10
DDA	デカンニ酸	
DDDA	ドデカンニ酸	
I	イソフタル酸	
MXD	m-キシレンジアミン	
TMD	1,4-テトラメチレンジアミン	
4T	TMDとTから形成されるポリマー反復単位	
6T	HMDとTから形成されるポリマー反復単位	
DT	2-MPMDとTから形成されるポリマー反復単位	20
MXD6	MXDとAAから形成されるポリマー反復単位	
66	HMDとAAから形成されるポリマー反復単位	
10T	DMDとTから形成されるポリマー反復単位	
410	TMDとDDAから形成されるポリマー反復単位	
510	1,5-ペンタンジアミンとDDAから形成されるポリマー反復単位	
610	HMDとDDAから形成されるポリマー反復単位	
612	HMDとDDDAから形成されるポリマー反復単位	
6	$\epsilon$ -カプロラクタムから形成されるポリマー反復単位	
11	11-アミノウンデカン酸から形成されるポリマー反復単位	30
12	12-アミノドデカン酸から形成されるポリマー反復単位	

## 【0021】

当技術分野において、単独で使用された場合に「6」という用語は、 $\epsilon$ -カプロラクタムから形成されるポリマー反復単位を意味する。その代わりに、T、例えば6Tなどの二酸と組み合わせて使用される場合の「6」は、HMDを意味する。ジアミンおよび二酸を含む反復単位において、ジアミンは最初に示される。さらに、「6」がジアミンと組み合わせて使用される場合、例えば66は、最初の「6」はジアミンHMD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から誘導される反復単位は、炭素原子の数を表す1つの数字として示される。

## 【0022】

一実施形態において、ポリアミド組成物は、前記融点210未満を有し、ポリ(ペントメチレンデカンジアミド)(PA510)、ポリ(ペントメチレンデカンジアミド)(PA512)、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(PA6/66)、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクタム/ヘキサメチレンデカンジアミド)(PA6/610)、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクタム/ヘキサメチレンデカンジアミド)(PA6/612)、ポリ(ヘキサメチレントリデカンジアミド)(PA613)、ポリ(ヘキサメチレンペントデカンジアミド)(PA615)、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクタム/テトラメチレンテレフタルアミド)(PA6/4T)、ポリ

( - カプロラクタム / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 / 6 T ) 、ポリ ( - カプロラクタム / デカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 / 1 0 T ) 、ポリ ( - カプロラクタム / ドデカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 / 1 2 T ) 、ポリ ( ヘキサメチレンデカンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 1 0 / 6 T ) 、ポリ ( ヘキサメチレンドデカンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 1 2 / 6 T ) 、ポリ ( ヘキサメチレンテトラデカンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 1 4 / 6 T ) 、ポリ ( - カプロラクタム / ヘキサメチレンイソフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 6 / 6 I / 6 T ) 、ポリ ( - カプロラクタム / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンデカンジアミド ) ( P A 6 / 6 6 / 6 1 0 ) 、ポリ ( - カプロラクタム / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド ) ( P A 6 / 6 6 / 6 1 2 ) 、ポリ ( - カプロラクタム / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンデカンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド ) ( P A 6 / 6 6 / 6 1 0 / 6 1 2 ) 、ポリ ( 2 - メチルペントメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド ) ( P A D 6 / 6 6 / / 6 T ) 、ポリ ( 2 - メチルペントメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ) ( P A D 6 / 6 6 ) 、ポリ ( デカメチレンデカンジアミド ) ( P A 1 0 1 0 ) 、ポリ ( デカメチレンドデカンジアミド ) ( P A 1 0 1 2 ) 、ポリ ( デカメチレンデカンジアミド / デカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 0 1 0 / 1 0 T ) 、ポリ ( デカメチレンデカンジアミド / ドデカメチレンデカンジアミド / デカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 0 1 0 / 1 2 1 0 / 1 0 T / 1 2 T ) 、ポリ ( 1 1 - アミノウンデカンアミド ) ( P A 1 1 ) 、ポリ ( 1 1 - アミノウンデカンアミド / テトラメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 1 / 4 T ) 、ポリ ( 1 1 - アミノウンデカンアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 1 / 6 T ) 、ポリ ( 1 1 - アミノウンデカンアミド / デカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 1 / 1 0 T ) 、ポリ ( 1 1 - アミノウンデカンアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 1 / 1 2 T ) 、ポリ ( 1 2 - アミノドデカンアミド ) ( P A 1 2 ) 、ポリ ( 1 2 - アミノドデカンアミド / テトラメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 2 / 4 T ) 、ポリ ( 1 2 - アミノドデカンアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 2 / 6 T ) 、ポリ ( 1 2 - アミノドデカンアミド / デカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 2 / 1 0 T ) 、ポリ ( ドデカメチレンドデカンジアミド ) ( P A 1 2 1 2 ) 、およびポリ ( ドデカメチレンデカンジアミド / ドデカメチレンドデカンジアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド ) ( P A 1 2 1 2 / 1 2 T ) の群から選択される脂肪族または半芳香族ポリアミドを含む、( I ) 群ポリアミド；

少なくとも 2 1 0 の前記融点を有し、かつポリ ( テトラメチレンヘキサンジアミド ) ( P A 4 6 ) 、ポリ ( - カプロラクタム ) ( P A 6 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ( - カプロラクタム / ) ( P A 6 6 / 6 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンヘキサンジアミド ) ( P A 6 6 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンデカンジアミド ) ( P A 6 6 / 6 1 0 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド ) ( P A 6 6 / 6 1 2 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンヘキサンジアミド / デカメチレンデカンジアミド ) ( P A 6 6 / 1 0 1 0 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンデカンジアミド ) ( P A 6 1 0 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンドデカンジアミド ) ( P A 6 1 2 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンテトラデカンジアミド ) ( P A 6 1 4 ) 、ポリ ( ヘキサメチレンヘキサデカンジアミド ) ( P A 6 1 6 ) 、およびポリ ( テトラメチレンヘキサンジアミド / 2 - メチルペントメチレンヘキサンジアミド ) ( P A 4 6 / D 6 ) からなる群から選択される脂肪族ポリアミドを含む、( II ) 群ポリアミド；

少なくとも 2 1 0 の前記融点を有し、かつ

( a a ) ( i ) 炭素原子 8 ~ 2 0 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 2 0 個を有する脂肪族ジアミン；  
からなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される半芳香族反復単位約 2 0 ~ 約 3 5 モル % ；

10

20

30

40

50

( b b ) ( i i ) 炭素原子 6 ~ 20 個を有する脂肪族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する前記脂肪族ジアミン；

( i i i ) 炭素原子 4 ~ 20 個を有するラクタムおよび / またはアミノカルボン酸；からなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される脂肪族反復単位約 65 ~ 約 80 モル % ；

を含む、( I I I ) 群ポリアミド；

( c c ) ( i ) 炭素原子 8 ~ 20 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する脂肪族ジアミン；

からなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される半芳香族反復単位約 50 ~ 約 95 モル % ；

( d d ) ( i i ) 炭素原子 6 ~ 20 個を有する脂肪族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する前記脂肪族ジアミン；

( i i i ) 炭素原子 4 ~ 20 個を有するラクタムおよび / またはアミノカルボン酸；からなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される脂肪族反復単位約 5 ~ 約 50 モル % ；

を含む、( I V ) 群ポリアミド；

少なくとも 260 の前記融点を有し、かつ

( e e ) ( i ) 炭素原子 8 ~ 20 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する脂肪族ジアミン；

からなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される、95 モル % を超える半芳香族反復単位；

( f f ) ( i i ) 炭素原子 6 ~ 20 個を有する脂肪族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する前記脂肪族ジアミン；

( i i i ) 炭素原子 4 ~ 20 個を有するラクタムおよび / またはアミノカルボン酸；からなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される脂肪族反復単位 5 モル % 未満；

を含む、( V ) 群ポリアミド；

融点を持たず、かつポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) (6 I / 6 T) およびポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (6 I / 6 T / 6 6) からなる群から選択される、( V I ) 群ポリアミド；

からなる群から選択される 1 種または複数種のポリアミドを含む。

#### 【 0023 】

群( I )ポリアミドは、その融点が 210 未満である程度まで半芳香族反復単位を有し、一般に、その群の半芳香族ポリアミドは半芳香族反復単位を 40 モル % 未満有する。半芳香族反復単位は、炭素原子 8 ~ 20 個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子 4 ~ 20 個を有する脂肪族ジアミンからなる群のうちの 1 つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される単位として定義される。

#### 【 0024 】

一実施形態は、前記ポリアミド樹脂が( I )群ポリアミドから選択され、かつ前記試験温度が、少なくとも 1000 時間の試験期間、少なくとも 150 であり、かつ前記ひずみ保持率が 80 % を超える、成形または押出し成形熱可塑性物品である。

#### 【 0025 】

一実施形態は、前記ポリアミド樹脂が( I I )群ポリアミドから選択され、かつ前記試験温度が、少なくとも 1000 時間の試験期間、少なくとも 150 であり、かつ前記ひずみ保持率が 80 % を超える、成形または押出し成形熱可塑性物品である。

#### 【 0026 】

他の実施形態は、前記ポリアミド樹脂が、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド / テトラメチレンテレフタルアミド) (P A 46 / 4 T)、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) (P A 46 / 6 T)、ポリ(テトラメチレン

10

20

30

40

50

ヘキサンジアミド / 2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド / デカメチレンテレフタルアミド) PA 46 / D6 / 10T)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) (PA 66 / 6T)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンイソフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド PA 66 / 6I / 6T、およびポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド / 2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド (PA 66 / D6 / 6T) からなる群から選択される (I I I ) 群ポリアミドから選択され、最も好ましい (I I I ) 群ポリアミドは PA 66 / 6T である成形または押出し成形熱可塑性物品である。

### 【0027】

他の実施形態は、前記ポリアミド樹脂が、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 4T / 66)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / - カプロラクタム) (PA 4T / 6)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンドデカンジアミド) (PA 4T / 612)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 4T / D6 / 66)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 6T / D T / 66)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) PA 6T / 66、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンデカンジアミド) (PA 6T / 610)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテトラデカンジアミド) (PA 6T / 614)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / ノナメチレンデカンジアミド) (PA 9T / 910)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / ノナメチレンドデカンジアミド) (PA 9T / 912)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / 11 - アミノウンデカンアミド) (PA 9T / 11)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / 12 - アミノドデカンアミド) (PA 9T / 12)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 11 - アミノウンデカンアミド) (PA 10T / 11)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 12 - アミノドデカンアミド) (PA 10T / 12)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 1010)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 1012)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / テトラメチレンヘキサンジアミド) (PA 10T / 46)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / - カプロラクタム) (PA 10T / 6)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 10T / 66)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンドデカンジアミド) (PA 12T / 1212)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド / - カプロラクタム) (PA 12T / 6)、およびポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 12T / 66) からなる群から選択される (IV) 群ポリアミドから選択され；最も好ましい (IV) 群ポリアミドが PA 6T / 66 である、成形または押出し成形熱可塑性物品である。

### 【0028】

他の実施形態は、前記ポリアミド樹脂が、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) PA 4T / DT、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) PA 4T / 6T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / デカメチレンテレフタルアミド) PA 4T / 10T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) PA 4T / 12T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) (PA 4T / DT / 6T)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA 4T / 6T / DT)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA 6T / DT)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンイソフタルアミド) (PA 6T / 6I)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / デカメチレンテレフタルアミド) PA 6T / 10T、ポリ(ヘキサ

10

20

30

40

50

メチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA 6 T / 12 T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / ポリ(デカメチレンテレフタルアミド) (PA 6 T / DT / 10 T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / デカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA 6 T / 10 T / 12 T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド) (PA 10 T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / テトラメチレンテレフタルアミド) (PA 10 T / 4 T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA 10 T / DT)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA 10 T / 12 T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / (デカメチレンテレフタルアミド) (PA 10 T / DT / 12 T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA 12 T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド) / テトラメチレンテレフタルアミド) (PA 12 T / 4 T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド) / ヘキサメチレンテレフタルアミド) PA 12 T / 6 T、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド) / デカメチレンテレフタルアミド) (PA 12 T / 10 T)、およびポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド) / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA 12 T / DT) からなる群から選択される(V)群ポリアミドから選択される成形または押出し成形熱可塑性物品であるが；但し、前記(V)群ポリアミドが、少なくとも260 の前記融点を有し、かつ炭素原子8~20個を有する芳香族ジカルボン酸および炭素原子4~20個を有する脂肪族ジアミンからなる群のうちの1つまたは複数から選択されるモノマーから誘導される、95モル%を超える半芳香族反復単位を含む、ただ1つのポリアミドから選択される場合に、前記脂肪族ジアミンが2 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジアミンを50モル%未満含むことを条件とする

10

20

20

30

## 【0029】

様々な実施形態において、ポリアミドはそれぞれ、(I II)群ポリアミド、(I V)群ポリアミド、(V)群ポリアミドまたは(V I)群ポリアミドである。

## 【0030】

そのポリアミドは、2種類以上のポリアミドのブレンドであってもよい。好ましいブレンドとしては、(I)群と(I I)群ポリアミド；(I)群と(I II)群ポリアミド、(I)群と(V I)群ポリアミド、(I I)群と(I II)群ポリアミド、(I I)群と(I V)群ポリアミド、(I I)群と(V)群ポリアミド、(I I)群と(V I)群ポリアミド、(I III)群と(V I)群ポリアミド、および(I V)群と(V)群ポリアミドからなる群から選択されるブレンドが挙げられる。

30

## 【0031】

好ましいブレンドとしては、(I I)と(V)群ポリアミドが挙げられ、具体的な好ましいブレンドとしては、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA 66)とポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA 6 T / DT) が挙げられる。

40

## 【0032】

他の好ましいブレンドとしては、(I I)群と(I III)群ポリアミドが挙げられ、具体的な好ましいブレンドとしては、ポリ(-カプロラクタム) (PA 6)とポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド (PA 66 / 6 T) が挙げられる。

## 【0033】

成形または押出し成形熱可塑性物品は、2個を超えるヒドロキシル基を有し、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決定される2000未満の数平均分子量( $M_n$ )を有する、1種または複数種の多価アルコール0.1~10重量%を含む。

## 【0034】

多価アルコールは、2個を超えるヒドロキシル基を含有する脂肪族ヒドロキシル化合物

50

、2個を超えるヒドロキシル基を含有する脂肪族・脂環式化合物、2個を超える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る。

#### 【0035】

多価アルコールにおける脂肪族鎖は、炭素原子のみならず、例えば窒素、酸素および硫黄原子から選択される1種または複数種のヘテロ原子も含み得る。多価アルコールに存在する脂環式環は、単環式であるか、または二環式もしくは多環式環構造の一部であることができ、炭素環式または複素環式であってもよい。多価アルコールに存在する複素環式環は、単環式であるか、または二環式もしくは多環式環構造の一部であることができ、例えば窒素、酸素および硫黄原子から選択される1種または複数種のヘテロ原子を含み得る。1種または複数種の多価アルコールは、エーテル、カルボン酸、カルボン酸アミドまたはカルボン酸エステル基などの1種または複数種の置換基を含有し得る。

10

#### 【0036】

2個を超えるヒドロキシル基を含有する多価アルコールの例としては、限定されないが、トリオール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、2,3-ジ-(2'-ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン-1-オール、ヘキサン-1,2,6-トリオール、1,1,1-トリス-(ヒドロキシメチル)エタン、3-(2'-ヒドロキシエトキシ)-プロパン-1,2-ジオール、3-(2'-ヒドロキシプロポキシ)-ヘキサン-1,2-ジオール、6-(2'-ヒドロキシプロポキシ)-ヘキサン-1,2-ジオール、1,1,1-トリス-[ (2'-ヒドロキシエトキシ)-メチル]-エタン、1,1,1-トリス-[ (2'-ヒドロキシプロポキシ)-メチル]-プロパン、1,1,1-トリス-(ヒドロキシフェニル)-エタン、1,1,1-トリス-(ヒドロキシフェニル)-プロパン、1,1,3-トリス-(ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)-プロパン、1,1,4-トリス-(ジヒドロキシフェニル)-ブタン、1,1,5-トリス-(ヒドロキシフェニル)-3-メチルペンタン、ジ-トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンエトキシレート、またはトリメチロールプロパンプロポキシレート；ポリオール、例えばペントエリトリトール、ジペントエリトリトール、およびトリペントエリトリトール；サッカリド、例えばシクロデキストリン、D-マンノース、グルコース、ガラクトース、スクロース、フルクトース、キシロース、アラビノース、D-マンニトール、D-ソルビトール、D-またはL-アラビトール、キシリトール、イジトール、タリトール、アリトール、アルトリトール、ギルトール(guilitol)、エリトリトール、トレイトール、およびD-グロン-y-ラクトン等が挙げられる。

20

#### 【0037】

好ましい多価アルコールとしては、少なくとも1個の原子によって互いに分かれている、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アルコールが挙げられる。特に好ましい多価アルコールは、一対のヒドロキシル基が、1つの炭素原子によって互いに分かれている、それぞれの炭素原子に結合している、アルコールである。

30

#### 【0038】

好ましくは、熱可塑性組成物で使用される多価アルコールは、ペントエリトリトール、ジペントエリトリトール、トリペントエリトリトール、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。さらに好ましくは、使用される多価アルコールは、ジペントエリトリトールおよび/またはトリペントエリトリトールである。最も好ましい多価アルコールはジペントエリトリトールである。

40

#### 【0039】

様々な実施形態において、熱可塑性組成物における前記多価アルコールの含有率は、前記熱可塑性組成物の全重量に対して、0.1~10重量%未満、好ましくは0.25~8重量%、さらに好ましくは0.25~5重量%、最も好ましくは1~4重量%である。

#### 【0040】

成形または押出し成形熱可塑性物品は、1種または複数種の補強剤を10重量%未満、好ましくは5重量%以下を含有する。好ましい実施形態において、成形または押出し成形

50

熱可塑性物品は、補強剤を含まない。補強剤が存在する場合には、いずれかの充填剤であってもよいが、好ましくは炭酸カルシウム、円形および非円形断面を有するガラス纖維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、炭素纖維、タルク、マイカ、珪灰石、か焼クレー、カオリン、珪藻土、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、炭酸ナトリウムアルミニウム、バリウムフェライト、チタン酸カリウムおよびその混合物からなる群から選択される。

#### 【0041】

成形または押出し成形熱可塑性物品はさらに、反応性官能基および／またはカルボン酸の金属塩を含むポリマー強化剤0～50重量%を含み得る。一実施形態において、成形または押出し成形熱可塑性物品は、エチレン、グリシジル（メタ）アクリレート、任意に1種または複数種の（メタ）アクリレートエステルのコポリマー；不飽和カルボン酸無水物でグラフト化されたエチレン／-オレフィンまたはエチレン／-オレフィン／ジエンコポリマー；エチレン、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、任意に1種または複数種の（メタ）アクリレートエステルのコポリマー；相当するイオノマーを形成するためにZn、Li、MgまたはMn化合物と反応させたエチレンとアクリル酸のコポリマー；からなる群から選択されるポリマー強化剤2～20重量%を含む。10

#### 【0042】

成形または押出し成形熱可塑性物品は、物品の長期熱安定性に影響を及ぼすことにおいて、多価アルコールと組み合わせて有用である補助安定剤を0～3重量%含む。好ましい補助安定剤は、前記融点が存在する場合には、前記ポリアミドの前記融点を30超えて下回る、または前記融点が存在しない場合には少なくとも250の、TGAによって決定される10%減量温度を有し；前記補助安定剤は、第2級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定剤、およびその混合物から選択される。20

#### 【0043】

本発明の目的のために、TGAの減量は、加熱速度10/m分を用いて空気バージストリーム中で、適切な流量0.8mL/秒にてASTM D3850-94に従って決定される。その補助安定剤は好ましくは、少なくとも270、さらに好ましくは290、320、および340、最も好ましくは少なくとも350の、TGAにより決定される10%減量温度を有する。1種または複数種の補助安定剤は好ましくは、ポリアミド組成物の全重量に対して、0.1～3重量%または約0.1～3重量%、さらに好ましくは0.1または約0.1～1または約1重量%、さらに好ましくは0.1または約0.1～0.7または約0.7重量%で存在する。30

#### 【0044】

本発明において有用な第2級アリールアミンは、低揮発性を有する高分子量有機化合物である。好ましくは、その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TGAにより決定される10%減量温度と共に、少なくとも260g/mol、好ましくは少なくとも350g/molの分子量を有することをさらに特徴とする第2級アリールアミンからなる群から選択される。

#### 【0045】

第2級アリールアミンとは、窒素原子に化学結合した炭素ラジカル2個を含有するアミン化合物であって、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、アミン化合物を意味する。好ましくは、例えば、フェニル、ナフチルまたはヘテロ芳香族基などの芳香族置換基の少なくとも1つは、好ましくは炭素原子1～約20個を含有する少なくとも1つの置換基で置換されている。40

#### 【0046】

適切な第2級アリールアミンの例としては、Uniroyal Chemical Company, Middlebury, Conn. からNaugard 445として市販されている4,4'-ジ(-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン；Uniroyal Chemical CompanyからAminoxとして市販されているジフェニ

10

20

30

40

50

ルアミンとアセトンの反応の第2級アリールアミン縮合生成物；Uniroyal Chemical Company からNaugard SA として市販されているパラ-(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。他の適切な第2級アリールアミンとしては、ICI Rubber Chemicals, 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。他の適切な第2級アリールアミンとしては、4,4'-ビス(,-t-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0509282B1号明細書からの他のアミンなどが挙げられる。

## 【0047】

10

成形または押出し成形熱可塑性物品は、1種または複数種の第2級アリールアミンから選択される少なくとも1種類の補助安定剤を有し得る。好ましくは、その1種または複数種の第2級アリールアミンは、ポリアミド組成物の全重量に対して約0.25~1.0重量%、さらに好ましくは0.25~約0.9重量%で存在する。

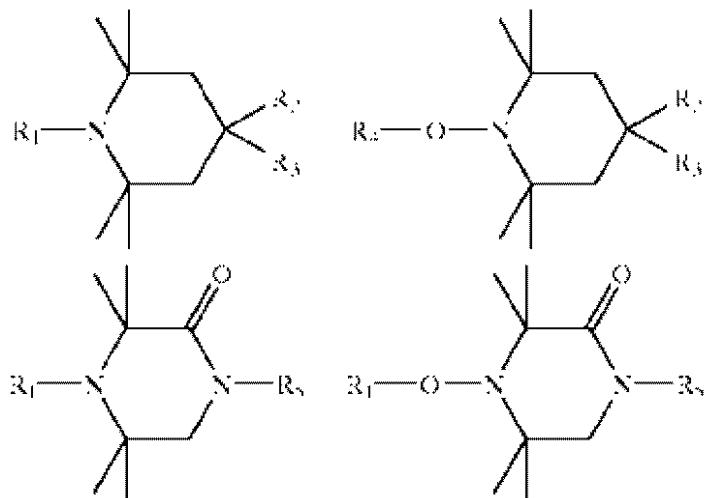
## 【0048】

ヒンダードアミン光安定剤(HALS)は、1種または複数種のヒンダードアミン型光安定剤(HALS)である。HALSは、以下の一般式の化合物およびその組み合わせである：

## 【0049】

## 【化1】

20



30

## 【0050】

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。適切な置換基の例は、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、次にその置換基は官能基を含有し得る；官能基の例は、アルコール、ケトン、無水物、イミン、シロキサン、エーテル、カルボキシリル基、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、ウレタンおよびそのいずれかの組み合わせである。ヒンダードアミン光安定剤は、ポリマーまたはオリゴマーの一部も形成し得る。

40

## 【0051】

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化合物である。かかる化合物の例は：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-t-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-

50

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のオリゴマー ; ビス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) 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) X T 850 ; テトラキス - (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) T5) ; 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 - S - トリアジン - 2, 4 - ディル) (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) UV3346) ; 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) (Hostavin (登録商標) N20) ; 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) ; 8 - アセチル - 3 - ドデシル - 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 ; - 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のコポリマー ; 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、 , , , ' - 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、 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニルエステルとのポリマー (Mark (登録商標) LA63) ; 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、 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニルエステルとの , , , ' - テトラメチル - ポリマー (Mark (登録商標) LA68) ; 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 - ピペリジニルイデン) - (HALS7) ; 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 (Hostavin 登録商標) N30) ; 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) PR31) ; 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) (Chimassorb (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]] (Chimassorb (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(10

10

20

30

40

50

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 ; HALS PB - 41 ( Clariant Huningue S . A . ) ; Nylostab (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 ) ( Good - rite (登録商標) 3034 ) ; 1 , 1 ' 1 ' - ( 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリルトリス ( シクロヘキシリミノ ) - 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 ) ( Good - rite (登録商標) 3150 ) および ; 1 , 1 ' , 1 ' - ( 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリルトリス ( シクロヘキシリミノ ) - 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 ) ( Good - rite (登録商標) 3159 ) ; である。 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 ; Cyasorb (登録商標) 材料は、 Cytec 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、 BASE 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 ; Good - rite (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、 Asahi Denka Co . から入手可能である。

## 【 0052 】

好ましい HALS としては、約 1000 を超える、好ましくは約 2000 を超える分子量を有する、高分子量オリゴマーまたはポリマー HALS が挙げられる。

## 【 0053 】

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 , MW481 ) 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 MW2286 ) ; 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 MW2000 ~ 3000 ) からなる群から選択される。

## 【 0054 】

成形または押出し成形熱可塑性物品は、 1 種または複数種の HALS から選択される少なくとも 1 種類の補助安定剤を有し得る。好ましくは、その 1 種または複数種の HALS

10

20

30

40

50

は、ポリアミド組成物の全重量に対して約0.25～1.0重量%、さらに好ましくは0.25～約0.9重量%で存在する。

#### 【0055】

第2級アリールアミンとHALSとの混合物を使用することができる。好ましい実施形態は、上記で開示されるように、少なくとも1つが第2級アリールアミンから選択され、少なくとも1つがHALSの群から選択される、少なくとも2種類の補助安定剤を含み、補助安定剤混合物の全重量%は、少なくとも0.5重量%、好ましくは少なくとも0.9重量%である。

#### 【0056】

本発明において、ポリアミド組成物は、他の熱安定剤または酸化防止剤、帯電防止剤、発泡剤、潤滑剤、可塑剤、および着色剤および顔料など当技術分野で一般に使用されている他の添加剤も含み得る。

10

#### 【0057】

他の熱安定剤としては、銅安定剤、ヒンダードフェノール、およびその混合物が挙げられる。

#### 【0058】

本発明の成形または押出し成形熱可塑性物品の著しい利点は、従来の銅熱安定剤を使用することなく、本明細書に記載のAOA条件下に測定される場合、高い熱安定性が提供されることである。銅熱安定剤は、高温で長期間にわたって腐食剤として作用する傾向があり；環境によっては、実際に半芳香族ポリマーの劣化を引き起こす。したがって、他の実施形態は、前記ポリアミド組成物が、原子吸光分光法で決定される25ppm未満の銅を含む、成形または押出し成形熱可塑性物品である。

20

#### 【0059】

ポリアミド組成物は、可塑剤を含み得る。可塑剤は好ましくは、ポリアミドと混和性である。適切な可塑剤の例としては、スルホンアミド、好ましくは芳香族スルホンアミド、例えばベンゼンスルホンアミドおよびトルエンスルホンアミドが挙げられる。適切なスルホンアミドの例としては、N-アルキルベンゼンスルホンアミドおよびトルエンスルホンアミド、例えばN-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、およびN-エチル-p-トルエンスルホンアミドが好ましい。

30

#### 【0060】

可塑剤は、ポリマーを可塑剤、任意に他の成分と溶融ブレンドすることによって、または重合中に、組成物に組み込まれる。可塑剤が重合中に組み込まれる場合、ポリアミドモノマーは、重合サイクルの開始前に1種または複数種の可塑剤とブレンドされ、そのブレンドは重合反応器に導入される。代替方法としては、重合サイクル中に可塑剤を反応器に添加することができる。

30

#### 【0061】

可塑剤がポリアミド組成物中に存在する場合、ポリアミド組成物は、可塑剤5重量%以下を含有する。

40

#### 【0062】

本明細書において、熱可塑性組成物は、すべてのポリマー成分が適切に混合され、すべての非ポリマー成分がポリマーマトリックス中に適切に分散されている、溶融ブレンドによる混合物である。本発明のポリマー成分および非ポリマー成分の混合に、あらゆる溶融ブレンド法を用いることができる。例えば、ポリマー成分および非ポリマー成分は、一軸スクリュー押出機もしくは二軸スクリュー押出機、攪拌機、一軸スクリューまたは二軸スクリューニーダー、またはバンパリーミキサーなどの溶融混合機に供給され、添加工程は、1度にすべての成分の添加または処理単位での逐次的な添加であることができる。ポリマー成分および非ポリマー成分が処理単位で逐次添加される場合、ポリマー成分および/

50

または非ポリマー成分の一部を最初に添加し、次いで、適切な混合組成物が得られるまで、続いて添加される残りのポリマー成分および非ポリマー成分と溶融混合される。強化用充填剤が長い物理的形状を示す（例えば、長いガラス纖維である）場合、延伸押出し成形を用いて、強化組成物を調製することができる。

#### 【0063】

上記で開示される2個以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールを有する熱可塑性組成物は、それから製造された成形または押出し成形物品の高温での長期熱安定性を高めるのに有用である。物品の長期熱安定性は、様々な試験温度で様々な試験期間、厚さ4mmの試験試料をエアオーブン老化（AOA）することによって評価することができる。本明細書に開示される組成物の試験温度は、150度であり、試験期間約1000時間である。「150度」という表現は、実際の温度が公称試験温度から+/-2異なり得るということを理解した上で、試験片が暴露される環境の公称温度を意味する。

10

#### 【0064】

エアオーブン老化後の試験試料は、ISO527-2/1A試験法に従って引張り強さおよび破断ひずみに関して試験され；前記試験温度で72時間老化された対照と比較される。その試験温度で72時間対照を老化することによって、成形試験片において結晶化が起こり、平衡に達し、このようにしてAOA性能のより確かな測定が可能となる。対照との比較によって、破断ひずみの保持率が得られ、このようにして、長期高温老化性能に関して様々な組成物を評価することができる。

20

#### 【0065】

様々な実施形態において、本明細書で開示されるポリアミド組成物の4mm成形試験片は、前記試験温度で72時間暴露された対照との比較に基づいて、150度で1000時間のAOA後に少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%の破断ひずみ保持率を有する。

#### 【0066】

他の実施形態において、本明細書で開示されるポリアミド組成物の4mm成形試験片は、前記試験温度で72時間暴露された対照との比較に基づいて、150度で2000時間のAOA後に少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%の破断ひずみ保持率を有する。

30

#### 【0067】

他の態様において、本発明は、高温用途での上記に開示される熱可塑性組成物の使用に関する。

#### 【0068】

他の態様において、本発明は、本発明の熱可塑性組成物を造形することによって、物品を製造する方法に関する。物品の例は、フィルム、ラミネート、自動車部品、エンジン部品または電気/電子部品である。「造形」とは、例えば、押出し成形、射出成形、熱成形、圧縮成形または吹込み成形などのあらゆる造形技術を意味する。好ましくは、物品は射出成形または吹込み成形によって造形される。

#### 【0069】

本明細書で開示される成形または押出し成形熱可塑性物品は、以下の基準：塩化亜鉛および塩化カルシウムなどの極性化学物質に対する高い耐薬品性、耐衝撃性基準；耐熱性；油および燃料環境に対する耐性；冷却剤などの化学剤に対する耐性；燃料およびガス、例えば二酸化炭素に対する低い透過性；のうちの1つまたは複数を満たす自動車および他の構成要素における用途を有する。具体的な押出し成形または成形熱可塑性物品は、液体および気体を輸送するパイプ、パイプ用の内張り、燃料ライン、空気遮断チューブ、冷却剤パイプ、エアダクト、気送管、水圧ホース、ケーブルカバー、ケーブルタイ、コネクター、キャニスター、およびプッシュプルケーブルからなる群から選択される。

40

#### 【0070】

本発明はさらに、以下の実施例によって説明される。以下の実施例は、説明のためにのみ記載されており、本発明をそれに制限するために使用されるものではないことを理解さ

50

れたい。

#### 【実施例】

##### 【0071】

方法

配合方法

スクリュー回転数約180r.p.m、押出量100kg／時を用いて、PA1010組成物については約230、PA612組成物については250で操作して、Buss 55mm押出機において、表に示す成分を溶融ブレンドすることによって、実施例1～3および比較例C-1～C-3を調製した。表に示す成分量は、熱可塑性組成物の全重量に対する重量%で表される。

10

##### 【0072】

配合混合物をレースまたはストランド状で押し出し、水浴で冷却し、顆粒に細断し、水分の吸収を防ぐために、密閉されたアルミニウム裏張りバッグに入れた。冷却および切断条件は、材料の水分レベルが0.15重量%未満に確実に維持されるように調節した。

##### 【0073】

物理的性質の測定

機械的引張り特性、すなわち弾性率、破断応力（引張り強さ）および破断ひずみ（破断点伸び）をISO527-2/1Aに従って測定した。射出成形ISO引張り試験片で測定を行った。金型温度は70であり、溶融温度は、PA1010については230、PA612組成物については250であった。

20

##### 【0074】

試験速度50mm／分（引張り強さおよび伸び）にてISO527/1Aに従って、試験片の厚さは4mmであり、幅は10mmであった。引張弾性率は50mm／分で測定した。

##### 【0075】

エアオーブン老化（AOA）

ISO2578に詳述される手順に従って、再循環エアオーブン（Heraeus型UT6060）において試験片を熱老化した。様々な試験時間で、試験片をオーブンから取り出し、室温に冷却し、試験の準備ができるまで、アルミニウム裏張りバッグ内に密閉した。次いで、Zwick引張り装置を使用してISO527に従って、機械的引張り特性を測定した。5つの試験片から得られた平均値を表に示す。

30

##### 【0076】

破断ひずみの保持率は、100%とみなされる72時間熱老化した後の試験片の値と比較して、1008時間および2328時間の熱老化での破断ひずみのパーセンテージに相当する。

##### 【0077】

材料

PA612は、E.I.duPont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手可能な、融点約218を有するZytel（登録商標）158NC010樹脂である。

40

##### 【0078】

PA1010は、E.I.duPont de Nemours and Company, Wilmington, DEから入手可能なHerox（登録商標）ポリアミド樹脂である。

##### 【0079】

Surlyn（登録商標）9320コポリマーは、E.I.DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能な、亜鉛中和されたエチレン／メタクリル酸コポリマーを意味する。

##### 【0080】

Evaloy EP4934-4は、E.I.DuPont de Nemours

50

and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能な、エチレン／グリシルメタクリレートコポリマーを意味する。

【0081】

Colloids PE48/93は、Colloids Limitedから入手可能な、ポリエチレン中に分散されたカーボンブラックを意味する。

【0082】

DPEは、Di-Penta93としてPerstorp Speciality Chemicals AB, Perstorp, Swedenから市販されているジペンタエリトリトールを意味する。

【0083】

銅熱安定剤は、ステアレートワックスバインダー0.5部中のヨウ化カリウム7部とヨウ化銅1部との混合物を意味する。

【0084】

Irgafos(登録商標)168安定剤は、Ciba Specialty Chemicals Inc, Switzerlandから入手可能な熱安定剤である。

【0085】

Irganox(登録商標)1098安定剤は、Ciba Specialty Chemicals Inc, Switzerlandから入手可能である。

【0086】

Chimassorb(登録商標)944は、Ciba Specialty Chemicalsから供給される(ポリ[[(1,1,3,3-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]])を意味する。

【0087】

Tinuvin(登録商標)234は、Ciba Specialty Chemicalsから入手可能なHALSを意味する。

【0088】

実施例1-2および比較例C-1およびC-2

DPEを含有する実施例1および2の非強化PA1010組成物およびDPEを含有しない比較例C-1およびC-2を表1に示す。150で72時間、1008時間および2328時間のAOA後の引張り特性および破断ひずみ保持率%を表1に示す。実施例は、72時間AOAの対照と比較して、150で1008時間AOA後に80%を超える破断ひずみ保持率を示した。これらの結果は、DPEを含まない比較例よりも著しく良い。

【0089】

実施例3および比較例C-3

DPEを含有する実施例3の非強化PA612組成物およびDPEを含有しない比較例C-3を表1に示す。150で72時間、1008時間および2328時間のAOA後の引張り特性および破断ひずみ保持率%を表1に示す。実施例は、72時間AOAの対照と比較して、150で1008時間AOA後に80%を超える破断ひずみ保持率を示した。これらの結果は、DPEを含まない比較例よりも著しく良い。

【0090】

10

20

30

40

【表2】

表1

実施例	C-1	1	C-2	2	C-3	3
PA612					76.4	73.4
PA1010	96.4	93.4	76.4	73.4		
Surlyn® 9320			16	16	16	16
Elvaloy® EP4934-4			4	4	4	4
Colloids PE 48/93	2	2	2	2	2	2
Irganox® 1098	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Irgafos® 168	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Tinuvin® 234	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Chimassorb® 944	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
銅熱安定剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
DPE		3		3		3
<b>AOA 150 °C, 72 時間</b>						
引張弾性率	2070	2110	1420	1380	1561	1552
破断応力	43	44	39	37	37	36
破断ひずみ	51	45	133	122	118	91
<b>AOA 150 °C, 1008 時間</b>						
引張弾性率	2240	2275	1471	1469	1703	1759
破断応力	43	46	39	35	41	45
破断ひずみ	41	40	76	102	75	75
破断ひずみ保持率 (%)	80	89	57	83	64	83
<b>AOA 150 °C, 2328 時間</b>						
引張弾性率	2243	2216	1492	1446	1679	1699
破断応力	58	56	43	46	42	51
破断ひずみ	15	35	56	63	4	41
破断ひずみ保持率 (%)	30	79	42	51	3	45

10

20

30

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2009/052217
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08L77/02 C08K5/053 C08L77/00 C08K5/00 C08K5/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 839 862 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 6 May 1998 (1998-05-06) page 3, line 17 - line 29; claim 1; example 5; table 2	1-15
X	WO 2004/092274 A (DU PONT [US]; TOPOULOS GEORGIOS [CH]) 28 October 2004 (2004-10-28) page 13, lines 3,14,17,26,29; claims 1,3,5-8; examples 1-4,7; table 2	1
A	EP 1 041 109 A (UBE INDUSTRIES [JP]) 4 October 2000 (2000-10-04) paragraphs [0013] - [0015], [0019]; claim 1	1-15
A	US 2002/151625 A1 (YAKABE SADAYUKI [JP] ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) claim 1	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the International search  7 October 2009		Date of mailing of the International search report  15/10/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer  Glanddier, Anne

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No PCT/US2009/052217
---

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0839862	A 06-05-1998	CA DE DE JP NO US	2219551 A1 69706500 D1 69706500 T2 10130497 A 974996 A 5929178 A	01-05-1998 11-10-2001 23-05-2002 19-05-1998 04-05-1998 27-07-1999
WO 2004092274	A 28-10-2004	BR CN EP JP KR	PI0409758 A 1802416 A 1613697 A1 2006523763 T 20050113277 A	09-05-2006 12-07-2006 11-01-2006 19-10-2006 01-12-2005
EP 1041109	A 04-10-2000	JP JP	4284808 B2 2000345031 A	24-06-2009 12-12-2000
US 2002151625	A1 17-10-2002	NONE		

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 小林 俊一

アメリカ合衆国 19317 ペンシルベニア州 チャップス フォード ミルブルック ドライブ  
116

(72)発明者 ゲオルギオス トポウロス

イスス シーエイチ - 1217 メイラン アベニュー ヴォダーニュ 7エー

F ターム(参考) 4F071 AA55 AC05 AF15Y AF45Y AH11 BA01 BB05 BC05

4J002 CL031 CL051 EC056 GN00