(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2012-509381
(P2012-509381A)
(43)公表日　平成24年4月19日(2012.4.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08L 77/06	(2006.01)	C08L	77/06		4F072
C08G 69/26	(2006.01)	C08G	69/26		4F073
C08J 5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CFG	4J001
C08J 7/00	(2006.01)	C08J	7/00		4J002
C08K 5/00	(2006.01)	C08K	5/00		

審査請求 有　予備審査請求 有　（全 26 頁）

(21)出願番号　特願2011-536934 (P2011-536934)
(86)(22)出願日　平成21年11月23日 (2009.11.23)
(85)翻訳文提出日　平成23年7月19日 (2011.7.19)
(86)国際出願番号　PCT/FR2009/052260
(87)国際公開番号　WO2010/058140
(87)国際公開日　平成22年5月27日 (2010.5.27)
(31)優先権主張番号　0857931
(32)優先日　平成20年11月21日 (2008.11.21)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(71)出願人　505005522
アルケマ　フランス
フランス国エフ９２７００コロンブ、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、４２０
(74)代理人　100092277
弁理士　越場　隆
(74)代理人　100155446
弁理士　越場　洋
(72)発明者　ブリュレ，ブノワ
フランス国　２７１７０　ボーモン－ル－ロジェ　リュ　サン－ニコラ　４４
(72)発明者　ブシ，フィリップ
フランス国　７８０００　ヴェルサイユ　リュ　ロワイヤル　７８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリアミドと、機械特性が改良した生物起源の強化組成物

(57)【要約】
少なくとも一つのＭＸＤ単位を有する少なくとも一つのポリアミド（ＭＸＤはメタ-キシレンジアミンまたはメタ-キシレンジアミンとパラ-キシレンジアミンとの混合物を表す）と、生物起源の強化材とを組み合わせた組成物と、この組成物の射出成形または押出成形による優れた機械特性を有する物品、例えば自動車工業、建設分野、スポーツ用品、電気・電子分野の物品等のテクニカル用途に対応する物品の成形方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一つのＭＸＤ単位を有する少なくとも一つのポリアミド（ＭＸＤはメタ-キシレンジアミンまたはメタ-キシレンジアミンとパラ-キシレンジアミンとの混合物を表す）と、ASTM規格 D6852が定義する意味、好ましくはASTM規格 D6866が定義する意味での生物起源の強化材とを組み合わせた組成物。
【請求項２】
ポリアミドが式ＭＸＤ．Ｚに対応する（ここで、Ｚ単位は脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸）請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
ポリアミドが式Ａ／ＭＸＤ．Ｚに対応するコポリアミドである（ここで、Ｚ単位は脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸、Ａ単位はラクタム、α、ω－アミノカルボン酸および脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸と脂肪族、脂環式、アリール脂肪族または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジアミンとの反応生成物の中から選択される）請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
Ｚ単位が少なくとも６個、好ましくは７～１０の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸である請求項２または３に記載の組成物。
【請求項５】
Ａ単位が少なくとも６個、好ましくは少なくとも１０個の炭素原子を有するラクタムまたはα、ω－アミノカルボン酸である請求項３または４に記載の組成物。
【請求項６】
Ａ単位がカプロラクタム、ラクタム１２、１１－アミノウンデカン酸および１２－アミノドデカン酸の中から選択される畝に記載の組成物。
【請求項７】
Ａ単位がジアミンとジカルボン酸との縮合生成物であり、ジアミンが芳香族ジアミン、好ましくはメター－キシレンジアミンまたはメター－キシレンジアミンとパラ－キシレンジアミンとの混合物である請求項３または４に記載の組成物。
【請求項８】
式Ａ／ＭＸＤ．ＺのコポリアミドのＭＸＤ．Ｚ単位のモル比が２５％以上、好ましくは５０％以上、より好ましくは６５％以上である請求項３～７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
生物起源の強化材が植物繊維、動物繊維、生物起源のポリマー、生物起源の炭素繊維、生物起源のカーボンナノチューブの中をから選択される少なくとも一つの要素を含む請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１０】
植物繊維が亜麻、大麻、サイザル、ケナフ、マニラ麻およびジュートの中から選択される請求項９に記載の組成物。
【請求項１１】
生物起源の強化材が粉砕材料、小麦粉、短繊維、長繊維、織成された連続繊維、不織布の連続繊維、織成繊維または不織布のマットの形をしている請求項１～１０のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１２】
少なくとも一つの生物起源ではない第２の強化材をさらに含み、この第２の強化材が炭素繊維、カーボンナノチューブまたはガラス繊維でもよい請求項１～１１のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１３】
（非生物起源の第２の強化材）に対する（生物起源の強化材）の質量比率が０．３以上、好ましくは１以上、特に３以上である請求項１２に記載の組成物。

【請求項１４】
生物起源の強化材の（第２の非生物起源の強化材が存在する場合にはさらにそれを加えた）重量比率が、組成物の総重量の５％～８０％、好ましくは１０％～７０％、さらに好ましくは１５％～５０％、より好ましくは１５％および４０％である請求項１～１３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１５】
少なくとも一種の第２のリアミドをさらに含む請求項１～１４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１６】
第２のポリアミドの重量比率がポリアミドの全体の５０％以下、好ましくは２５％以下、特に１５％以下である請求項１５に記載の組成物。
【請求項１７】
衝撃吸収剤、加工助剤、ＵＶ－安定剤、熱安定剤、難燃剤の中から選択される少なくとも一種の添加剤を組成物の総重量の５０％以下、好ましくは２０％以下の比率で含む請求項１～１６のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１８】
充填剤、例えばタルク、モンモリロナイト、チョーク、マイカおよびカオリンを組成物の総重量の３０％以下、特に好ましくは２０％以下の比率でさらに含む請求項１～１７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１９】
生物起源の強化材（第２の非生物起源の強化材が存在する場合には第２の非生物起源の強化材も）が、ポリアミドに対する接着を改良するための処理を行ったものであり、この処理が下記の中から選択される請求項１～１８のいずれか一項に記載の組成物：
化学処理、
ポリマーのカップリング剤による強化材の予備塗布、
プラズマ処理、
機械熱機械的処理、
レーザー処理、
γ線またはＵＶ照射。
【請求項２０】
下記の工程（Ａ）～（Ｃ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の短繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）クロスヘッド押出機を用いて１８０～２４０℃の温度で生物起源の強化材をポリアミド中に含浸させ、
（Ｂ）ロッドを押出し、
（Ｃ）ロッドを造粒する。
【請求項２１】
下記の工程（Ａ）～（Ｃ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の長い連続繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）クロスヘッド押出機を用いて１８０～２４０℃の温度で生物起源の強化材をポリアミド中に含浸させ、
（Ｂ）ロッドを押出し、
（Ｃ）ロッドを造粒する。
【請求項２２】
下記の工程（Ａ）と（Ｂ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の織布または不織布の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）生物起源の強化材とポリアミドのフィルムとを交互に積層するか、生物起源の強化材とポリアミドのフィルムとを交互に配置した多層物を巻き取り、
（Ｂ）１８０～２４０℃で熱間プレスする。
【請求項２３】

下記の工程（Ａ）～（Ｃ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の連続繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）ポリアミドの流動床中で静電的な方法で生物起源の強化材を含浸し、オーブン中で２００～２４０℃でポリアミドを加熱して溶融させ、
（Ｂ）フィラメントワインディングをし、
（Ｃ）オーブン中で１８０～２４０℃に加熱する。
【請求項２４】
下記の工程（Ａ）と（Ｂ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の織布または不織布の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）生物起源の強化材を予備含浸し、
（Ｂ）１８０～２４０℃で熱間プレスしてシートにする。
【請求項２５】
下記の工程（Ａ）と（Ｂ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の連続繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）生物起源の強化材を引抜加工し、ポリアミドの溶融状態または粉末流動床中でポリアミドを連続的に含浸し、
（Ｂ）１８０～２４０℃で加熱した工具を通過させて所定断面のプロフィルの形にする。
【請求項２６】
物品、特にリサイクル可能な物品を製造するための、請求項１～１９のいずれか一項に記載の組成物の使用。
【請求項２７】
請求項１～１９のいずれか一項に記載の組成物から得られる、特に、射出成形、押出成形、熱加工、カレンダー加工、フィラメントワインディングまたは上記組成物のプルトルージョン（pultrusion）で得られる物品。
【請求項２８】
請求項２７に記載の物品の、自動車分野、建設分野、電気・電子分野またはスポーツ用品分野での使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の対象は、少なくとも部分的に生物起源（バイオベースの、biobased）あるか、生物起源ではなくてもよいポリアミド、少なくとも一つのＭＸＤ単位を含むポリアミドをベースにした組成物に関するものである。この組成物は生物起源または天然起源の強化材を含む。
本発明はさらに、優れた機械特性を有し、自動車工業、建設、スポーツ用品の分野や電気、電子分野等で要求される技術的仕様を満たす物品に上記組成物を変換する方法にも関するものである。
【背景技術】
【０００２】
現在の熱可塑性マトリックスをベースにした原料の分野で、天然強化材と組み合わせて良好な剛性、良好な熱機的強度および良好な耐老化性を必要とする用途に充分な技術的特性を有するものは存在しない。しかも、天然強化材と組み合わせるのが要求されるマトリックスは、一般にこの種の熱敏感性（熱に敏感な、Thermosensitive）のある天然の強化材と両立可能な成形温度範囲を有しない。天然強化材の主要構成分、例えばリグニン、ヘミセルロースおよびペクチンは熱に対して特に敏感である。一方、例えばα－セルロースはそうではない。
【０００３】
「天然強化材」という用語は例えば木粉、長短の食物繊維（亜麻、大麻、ケナフ、マニラ麻、その他）、連続繊維、これら繊維から得られるマット等を意味する。
【０００４】

さらに、化石起源の出発原料の枯渇に起因する生物起源の出発原料から得られる原料の重要性が増加しており、それは同時に効果的な利用特性を保持している。さらに、生物起源または天然起源の強化材は一般に無機の強化材の濃度より低い濃度を有する原料であり、また、無機の強化材と比較して、成形装置を磨耗させることも少ない。さらに、天然強化材、例えばガラス繊維は安価で、その生産に必要なエネルギ消費量は少ない。

【０００５】

他方、生物起源または天然起源の強化材はポリアミドのようなポリマーのマトリックスに対する接着性が一般に悪い。場合によってはマトリックスとの接着性を改良するためにカップリング剤、添加剤またはプラズマ、コロナ、レーザー、γ線またはＵＶ照射、化学処理、機械処理、熱的処理等でその表面を処理する必要がある。

【０００６】

本発明の対象を形成するポリアミドは、部分的に生物起源のものにすることができ、特に式Ａ／ＭＸＤ．Ｚに対応するものにすることができる。ここで、Ｚは二酸から得られる単位を表し、Ａは（それが存在する場合には）アミノ酸からから得られる単位を表し、好ましくはラクタム、例えばラクタム－１２またはジアミンＸとジカルボン酸Ｙとの反応生成物Ｘ．Ｙからの１１－アミノ酸を表すのが好ましい。このＸ．Ｙ単位は生物起源のもので且つ例えば単位１０．１０、１０．１２または６．１０に対応するのが好ましい。ＭＸＤ単位はメタ－キシレンジアミンまたは混合物のメタ－キシレンジアミン（ＭＸＤ）とパラ－キシレンジアミン（ＰＸＤ）との混合物で、この混合物ではメタ－キシレンジアミンが主成分であるのが好ましい。

【０００７】

生物起源または天然起源の強化材の使用にはこれらの組成物を短い滞留時間（約２分間）でも温和な（一緒には２１５℃以下の）溶融状態でこれら組成物中で測定した温度で変形（成形）することを含む。すなわち、ポリアミドベースの熱可塑性のマトリックスは、劣化無しに繊維に良好な湿潤度を与えるために、熱に敏感な天然の強化材を取り込むことができる（両立する）変形温度範囲を有しなければならない。これはポリアミドベースのマトリックスのモノマーを適宜選択することで得られるが、特許文献１（米国特許第US 2004/0122133号明細書）に記載のようにステアリン酸またはリチウム塩のような化合物を添加する必要がある。

【０００８】

本発明は生物起源または天然起源の強化材だけに限定されるものではない。最終特性、特に、機械特性を調整するために天然の強化材に加えて繊維、無機繊維（ガラス、炭素等）または充填剤（タルク、モンモリロナイト等）を使用することもできる。

【０００９】

本発明組成物は、添加剤、カップリング剤（例えばポリマーでもよい）、衝撃緩衝剤、加工助剤、ＵＶ－および／または熱－安定剤、難燃剤、例えば$Mg(OH)_2$、$A1(OH)_3$およびホスフィン酸エステルを含むことができる。

本発明組成物のマトリックスは良好な剛性を示し、コンディショニング後に典型的には少なくとも２ＧＰａの引張りモジュラスを示す。

【００１０】

特許文献２（欧州特許第EP 0272503号公報）にはポリ（ｍ－キシレンセバカアミド）半結晶ポリアミドと組み合わせたＭＸＤ．１０タイプのマトリックスが記載されている。このマトリックスはガラス繊維を含むことができる。ＭＸＤ１０より２０～３０℃融点が高い第２のポリマーとの組合物は天然繊維と組合わせることはできない。天然繊維が劣化する恐れがある。さらに、使用される繊維は生物起源または天然のものではない。

【００１１】

特許文献３（国際特許第WO 2007/137378号公報）にはポリアミド（特にＰＡ６）と天然繊維（例えばクラウア（curaua）繊維）とをベースにした組成物が記載されている。この特許では生物起源のものは天然繊維だけで、マトリックスは化石起源の物質である。この特許は熱に敏感な天然繊維をＰＡ６に組み込む際の困難性に関する記載はない。ＰＡ６－

クラウア（curaua）繊維混合物（重量比80/20）の縦弾性係数の報告値（5100MPa）がポリアミドのコンディショニングの前に得られたのか、後に得られたのかは記載がない。

【００１２】

ＰＡ６メーカのテクニカル文書には、ＰＡ６の縦弾性係数は乾燥状態（すなわち射出サイクルの出口）とコンディショニング状態（すなわち23℃、50％関係湿度で15日間放置）とで大きく変化するということを示している。このテクニカル文書によると、乾燥状態のＰＡ６の縦弾性係数は3000～3400MPであるが、コンディショニング後には単に900～1200MPaということが記載されている。従って、ＰＡ６ベースの組成物の機械特性、性能を評価するためには、天然強化材の使用状態下で、予備コンディショニングしたサンプルをテストすることが重要である。

【００１３】

特許文献４（米国特許第US 6 270 883号明細書）にはＰＡ６と木材セルロース誘導体繊維（必要に応じてカップリング剤を含むことができる）とをベースにした機械特性、性能が改良した組成物が記載されている。ここでもマトリックス（ＰＡ６）は化石起源の物質である。このＰＡ６-木材セルロース誘導体繊維組成物（重量比70/30）は、２重量％のカップリング剤の存在下で、5350～5700MPaの引張りモジュラスを有し、ＰＡ６マトリックスがない場合の引張りモジュラスは5100～5200MPaで、カップリング剤の引張りモジュラスは2750MPaである。しかし、これらの性能レベルは乾燥状態で測定されている。さらに、これらの結果となる木材セルロース誘導体繊維はより熱安定度の高いα－セルロースを少なくとも95重量％含む。従って、熱に敏感な成分、例えばリグニンまたはヘミセルロースの量は５重量％以下である。

【００１４】

特許文献５（米国特許公開第US 2004/122133号明細書）にはＰＡ６と生物起源または天然起源の繊維とをベースにした組成物と、この組成物を得るための方法とが記載されている。この方法はＰＡ６マトリックス中に塩化リチウム（LiCl）塩を予め加えて融点を大幅に下げることに特徴があり、融点はLiClの重量（それぞれ3.0重量％および3.5重量％）に従って223℃から199℃または194℃まで下がる。従って、ポリマーがより低い温度で変形できるので、溶融状態のＰＡ６/LiClマトリックス中に劣化の危険なしに熱に敏感な天然繊維を導入することができる。しかし、選択した塩が親水性であるため、この方法では湿気を取り込むＰＡ６の傾向を再び促進されルという欠点がある。この特許の組成物はポリアミド・マトリックスの融点が下げらることを要求しない。

【００１５】

特許文献６（日本特許公開JP 2005-060556号公報）および特許文献７（米国特許公開第US 2006/0202391号明細書）には、ＰＬＡ（生物起源のポリ乳酸）とケナフ繊維とを組み合わせることが記載されている。ＰＬＡは脂肪族ポリエステルであるので、現在のところ水の存在下で変形させるのが難しい。さらに、ＰＬＡはポリアミドより水に対して敏感であり、完全に経年劣化挙動することを意味する。

【００１６】

特許文献８（国際特許第WO 2008/050568号公報）には、ＰＡｌｌと天然繊維、例えば亜麻、大麻、竹または絹とをベースにした組成物が記載されている。この組成物は生物起源ではあるが、ＰＡｌｌが存在するため充分な機械特性、特に縦弾性係数に関する機械特性を有するしていない。

【００１７】

特許文献９（欧州特許第EP 0 711 324号公報）には、天然繊維で補強した生体分解性を有するポリマー組成物が記載されている。生体分解性ポリマーは澱粉で、機械特性が制限され、水に対する感受性が高いためその使用には制限がある。

【００１８】

特許文献１０（欧州特許第EP 0 960 162号公報）の実施例９には、ＰＡｌｌと25容積％の亜麻繊維とを含む組成物の製造方法が記載されている。これはＰＡｌｌ濃度（1.03）と亜麻繊維濃度（1.50）から繊維重量33％に対応する。この組成物の特徴は縦弾性係数が40

50MPa（ドイツ工業標準規格53455）手ある点にある。ＰＡ６とは逆に、ＰＡｌｌの縦弾性係数はコンディショニングに敏感でない点に留意する必要がある。この特許に記載の組成物は生物起源ではあるが、縦弾性係数に関する機械特性の点で充分ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１９】

【特許文献１】米国特許第US 2004/0122133号明細書
【特許文献２】欧州特許第EP 0272503号公報
【特許文献３】国際特許第WO 2007/137378号公報
【特許文献４】米国特許第US 6 270 883号明細書
【特許文献５】米国特許公開第US 2004/122133号明細書
【特許文献６】日本特許公開JP 2005-060556号公報
【特許文献７】米国特許公開第US 2006/0202391号明細書
【特許文献８】国際特許第WO 2008/050568号公報
【特許文献９】欧州特許第EP 0 711 324号公報
【特許文献１０】欧州特許第EP 0 960 162号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００２０】

本発明者は、少なくとも一つのＭＸＤ単位を含む、部分的に生物起源である少なくとも一種のポリアミドと、生物起源または天然起源の強化材とを組み合わせることで優れた使用特性を有する原料を得ることができる、ということを見出した。さらに、ＭＸＤ単位を含む本発明のポリアミドは熱に敏感な天然繊維を取込むのを可能にする変形温度範囲を有する。

【課題を解決するための手段】

【００２１】

本発明は、少なくとも一つのＭＸＤ単位を有する少なくとも一つのポリアミド（ＭＸＤはメタ-キシレンジアミン（ＭＸＤ）またはメタ-キシレンジアミン（ＭＸＤ）とパラ-キシレンジアミン（ＰＸＤ）との混合物を表す）と、生物起源の強化材とを組み合わせた組成物にある。

「生物起源」という用語はASTM規格 D6852が定義する意味、好ましくはASTM規格 D6866が定義する意味を有する。ASTM規格 D6852は組成物中の天然起源の物質の比率を表し、ASTM規格 D6866は再生可能な有機炭素、すなわちバイオマスに由来する有機炭素の測定方法および条件を規定する。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

本発明組成物の強化材は生物起源とよばれ、バイオマスに由来し、ASTM規格 D6866に従って決定される有機炭素から成る。この場合、本発明組成物自体が部分的に生物起源のものとみなすことができ、これは非生物起源の組成物、例えば化石原料に由来する組成物をベースにものと比較して有利である。

【００２３】

本発明はさらに、上記組成物から複合材料（コンポジット材料）を製造する方法と、本発明組成物から物品を製造する方法と、本発明組成物および本発明物品の使用とにも関するものである。

【００２４】

天然繊維を含む生物起源のポリアミドを含む組成物は特許文献１１（国際特許第WO00／59989号公報）で公知であることは認められている。

【特許文献１１】国際特許第WO00／59989号公報

【００２５】

しかし、この従来技術を読んだとしても、ＭＸＤをベースにしたＰＡを選択し、それを

生物起源の強化材と組み合わせることで、優れた機械特性を有し、天然繊維の劣化を制限する温度で変形材料が得られることは当業者に自明なことではない。上記特許では本発明の対象であるＭＸＤではなく、脂肪族ジアミンが好ましいとされている。

【００２６】

本明細書で「～」は両端の限界値を含む表現である。

「ＭＸＤ」という用語はメタキシリレン－ジアミンまたはメタキシレンジアミン（ＭＸＤ）とパラキシレンジアミン（ＰＸＤ）との混合物を意味する。混合物ではＭＸＤジアミンが主成分であるのが好ましい。このＭＸＤおよび／またはＰＸＤジアミンは共に化石起源の資源から製造される。

「生物起源」という用語は上記ASTM規格 D68652、より好ましくはASTM規格 D6866での意味を表す。

「コンディショニング」という用語は２３℃、５０％相対湿度に材料を１５日間放置することを意味する。

「強化材」という用語は、ポリマーのマトリックスと組み合わせた時に引張りモジュラス（縦弾性係数）を増加させる、短繊維、長繊維、織布または不織布の連続繊維、織布または不織布のマット、その他の粉砕物質、粉末を意味する。

【００２７】

本発明組成物は、少なくとも一種のポリアミドを含み、この少なくとも一種のポリアミドはＭＸＤ単位を有する。

【００２８】

本発明の第１変形例では、ポリアミドは式ＭＸＤ.Ｚに対応するホモポリアミドである。ＭＸＤ単位は上記定義のもの、Ｚ単位は脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～０３６ジカルボン酸である。

【００２９】

本発明の第２変形例では、ポリアミドは式Ａ／ＭＸＤ.Ｚに対応するコポリアミドである。ここで、

ＭＸＤ単位は上記定義のもの、

Ｚ単位は脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸であり、

Ａ単位はラクタム、α、ω－アミノカルボン酸および脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸と脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族のＣ４～０３６ジアミンとの反応生成物の中から選択される。

【００３０】

式Ａ／ＭＸＤ.ＺのコポリアミドのＭＸＤ.Ｚ単位の重量比率は50％以上、好ましくは75％以上、より好ましくは85％以上であるのが好ましい。

換言すれば、式Ａ／ＭＸＤ. ＺのコポリアミドのＭＸＤ.Ｚ単位のモル比率は25％以上、好ましくは50％以上、より好ましくは65％以上であるのが好ましい。

【００３１】

本発明の第１または第２変形例でのＺ単位は少なくとも６個、好ましくは７個、より好ましくは10個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸であるのが好ましい。

【００３２】

従って、Ｚは式Ｈ０００－（CH_2）ｙ－ＣＯＯＨの脂肪族二酸にすることができる。ここで、（ｙ＋２）＝4、6、7、8、9、10、12、14、16、18）。

【００３３】

Ａおよび／またはＺは生物起源の単位に対応するのが好ましい。

Ａが存在する場合には、それはラクタム・モノマー（特にカプロラクタムまたはラウリルラクタム）、α、ω-アミノカルボンな酸（例えば6-アミノヘキサン酸、10-アミノデカン酸、11- アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸）またはジカルボン酸とジアミンと反応生成物から得ることができる。

【００３４】

特に、下記を挙げることができる：

（１）飽和または不飽和の、好ましくは直鎖の脂肪族ジアミン、例えばブタンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサンジアミン、ヘプタンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、トリデカンジアミン、テトラデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、オクタデカンジアミン、オクタデセンジアミン、アイコサンジアミン、ドコサジアミンおよび脂肪酸から得られるジアミン、
（２）芳香族またはアリール脂肪族ジアミン、例えばＭＸＤおよびＰＸＤ（パラキシレンジアミン）、
（３）脂環式ジアミン、例えば、イソホロンジアミン、ピペラジン、1,3-ビスアミノ－メチルシクロヘキサンまたはビス（メチルアミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）、
（４）飽和または不飽和の、好ましくは直鎖の脂肪族二酸、例えば琥珀酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンdioicな酸、ドデカン二酸、ブラシック（brassylic）二酸、テトラ－セバシン酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン酸、オクタデセン酸、アイコサン二酸、ドコサン二酸および36個の炭素を含む脂肪酸二量体の中から選択されるもの、
（５）芳香族または芳香脂肪族二酸、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸（NDCA）またはフランジカルボン酸、
（６）脂環式二酸、例えば1,4-シクロヘキサンジカルボン酸（CHDA）。

【００３５】

ポリアミドが式Ａ／ＭＸＤ．Ｚに対応する場合、Ａ単位は少なくとも６個、好ましくは少なくとも10個の炭素原子を有するラクタムまたはα、ω-アミノカルボン酸であるのが好ましい。

【００３６】

Ａ単位はカプロラクタム（ラクタム12）、11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸から選択するのが好ましい。

Ａ単位がジアミンとジカルボン酸との縮合生成物である場合のジアミンは芳香族ジアミン、好ましくはメター－キシレンジアミンまたはメター－キシレンジアミンとパラ－キシレンジアミンとの混合物であるのが好ましい。

【００３７】

ＡおよびＺは下記のように選択するのが好ましい：
（１）Ａおよび／またはＺが部分的または全体的に生物起源の物質である、
（２）（コ）ポリアミドの融点が215℃以下（ＩＳＯ規格11357-3(1999)に従ってDSCで20℃／分ランプで測定）
（３）（コ）ポリアミドの縦弾性係数が2000MPa以上（ＩＳＯ規格527 1BAに従って条件付きサンプルで測定）。

【００３８】

下記のポリアミドが好ましい：Ｚがセバシン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸またはテトラデカン二酸であるＭＸＤ．Ｚ。特に、Ｚはセバシン酸であるのが好ましい。このセバシン酸は一般にひまし油から得られ、この蓖麻子油は同じ名前の植物から得られる。

【００３９】

下記のコポリアミドが好ましい：
（１）Ａ／ＭＸＤ．Ｚ　Ａ存在を有する11- アミノウンデカン酸または10- アミノデカン酸、アジピン酸、セバシン酸またはドデカンジオン酸であるＺ。
好ましくは、Ｚが、アジピン酸である。そして、11- アミノウンデカン酸。
11- アミノウンデカン酸は、共通に蓖麻子油から得られる。そして、それは、同じ学名の植物から得られる、
（２）Ａ／ＭＸＤ.Ｚ、カプロラクタムまたはラクタム12であるＡを有する、アジピン酸、セバシン酸またはドデカンジオン酸であるＺ。
好ましくは、Ｚは、アジピン酸である、
（３）Ａ／ＭＸＤ．Ｚ　ジカルボン酸の凝結の生成物であるＡを有するそして、ジアミン

、アジピン酸であるＺ、セバシン酸またはドデカンジオン酸。
好ましくは、Ａのジカルボン酸は、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、イソフタル酸およびテレフタル酸から選択されている。
好ましくは、ジアミンはヘキサメチレンジアミンから選択される、デカンジアミン、ドデカンジアミンおよびＭＸＤ。デカンジアミンはセバシン酸のアミノ化と、その水素化で得られる。セバシン酸自体はひまし油から得られる。
【００４０】
必要な場合には、ＭＸＤ-ベースのポリアミドと他のポリアミドまたはコポリアミドとを混合することも問題ない。従って、本発明組成物では少なくとも一種の第２のポリアミドを含むことができ、第２のポリアミドはホモポリアミドまたはコポリアミドにすることができる。
【００４１】
他のポリアミドまたはコポリアミドの配合量は（組成物中に存在する全てのポリアミドに対して）50％以下、好ましくは25％以下、さらに好ましくは15％以下である。
【００４２】
本発明組成物中の第1および／または第２のポリアミドの全てまたは一部は生物起源のもの、すなわち、ASTM規格 D6866に従って決定される有機炭素から成るバイオマスに由来するものにすることができる。従って、本発明組成物の生物起源特性が全体としてさらに補強される。
【００４３】
本発明組成物の生物起源の強化材は植物繊維または粉末、動物繊維、生物起源のポリマー、生物起源の炭素繊維、カーボンナノチューブから選択される少なくとも一つの要素を含むことができる。「生物起源」という用語は常にASTM規格 D6852の意味、より好ましくはASTM規格 D6866の意味を有すると理解される。
【００４４】
本発明には二種以上の同じまたは異なる種類の混合物の強化材も含まれることは当然である。
【００４５】
本発明の生物起源の強化材は下記にすることができる：
（１）種子（綿、カポック）の毛から得られる繊維または粉末から成る植物の繊維または粉末、植物の茎（亜麻、大麻、ケナフ、ジュート、ラミー、その他）から抽出される靱皮繊維または粉末、外皮（マニラ大麻、一般に木材）からの繊維または粉末、果実（ココナッツ、その他）等、
（２）毛から得られる動物繊維、例えば動物の毛および分泌物（例えば絹）、
（３）生物起源の出発原料から得られる炭素繊維またはカーボンナノチューブ、
（４）生物起源の原料から得られるポリマー繊維、
（５）樹皮、外皮またはパイプからの粉砕物（ハシバミ、クルミ、その他）、動物（カニ、その他）からのシェル、穀（米、その他）等。
【００４６】
本発明では植物繊維、特に亜麻、大麻、サイザル、ケナフ、マニラ麻またはジュート繊維が好ましい。これらの要素から成る生物起源の強化材は、その種類に関係なく、組成物の総重量の5％～50％、好ましくは15％～40重量％であるのが好ましい。
【００４７】
本発明の一つの特定実施例では、生物起源の強化材が生物起源のナノチューブから成る。この強化材は本発明組成物の総重量の2％～20重量％にすることができる。
【００４８】
本発明の一つの有利な実施例では、生物起源の強化材は長繊維、短繊維、小麦粉、織布の連続繊維、不織布の連続繊維、織布または不織布のマットの粉砕物である。
【００４９】
本発明はさらに、織布または不織布の連続した生物起源の繊維、これらを使用して得ら

れる生物起源の組織（織布または不織布のマット）にも関するものである。

【００５０】

必要に応じて、生物起源の強化材に加えて、非生物起源の強化材、例えば炭素繊維またはカーボンナノチューブ、ガラス繊維、その他の化石原料起源の物質、さらには他に充填剤（例えばタルク、チョーク、マイカ、カオリンまたはモンモリロナイト）を加えても問題はない。

【００５１】

本発明組成物は、ASTM規格 D6852の意味、より好ましくはASTM規格 D6866の意味での生物起源の少なくとも一つの第２強化材を含むことができる。第２の強化材は炭素繊維、カーボンナノチューブまたはガラス繊維にすることができる。

【００５２】

全ての強化材の重量比率、すなわち生物起源の強化材と必要に応じて用いる非生物起源の強化材との重量比率は組成物の総重量の5％～80％、好ましくは10％～70％、さらに好ましくは15％～50％、さらに好ましくは15％～40％である。

【００５３】

（生物起源の強化材）／（非生物起源の強化材）の質量比は0.3以上、好ましくは1以上、特に３以上である。の他の非生物起源の強化材は本発明組成物の総重量の30％以下、特に20％以下であるのが好ましい。

【００５４】

本発明組成物の強化材、特に繊維を、適当な処理によってマトリックスに対する強化材の接着成を改良するために変成するのが必要な時もある。すなわち、ポリアミドとの接着成を改良するために、生物起源の強化材、必要な場合にはさらに非生物起源の第２の強化材を下記の中から選択される前記処理で処理することができる：

（１）化学的処理、

（２）ポリマーカップリング剤を用いた強化材の予備塗装、

（３）プラズマ処理、

（４）機械熱機械的処理、

（５）レーザー処理、

（６）γ線またはＵＶ照射。

【００５５】

従って、アミノ－シラン誘導体のような化学処理、ポリマーカップリング剤による繊維の予備塗装、プラズマ、レーザー、γ線またはUV-照射処理、その他の化学物質または機械的処理を使用した強化材、特に繊維の形をした強化材のマトリックスへの接着性を改良するための処理が考えられる。場合によっては塩基（水酸化ナトリウム）処理と、それに続く表面化合物を除去するための水洗を行うこともできる。

【００５６】

本発明組成物は、一種以上の添加剤、例えばカップリング剤（ポリマーでもよい）、衝撃改良剤、加工助剤、紫外線安定剤、熱安定剤、特に$Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$およびホスフィン酸エステルのような難燃剤を含むことができる。ここで使用するカップリング剤はポリアミドと強化材の接着を改良することを目的にしたものである。これらの添加剤は組成物の総重量の一般に50重量％以下、好ましくは30重量％以下にする。

【００５７】

カップリング剤、衝撃改良剤、加工助剤、紫外線安定剤および熱安定剤の含有量は組成物の総重量の特に20重量％以下、好ましくは10重量％以下にする。

【００５８】

最後に、本発明組成物は充填剤、例えばタルク、モンモリロナイト、チョーク、マイカおよびカオリンを組成物の総重量の30重量％以下、ましくは特に20重量％以下含むことができる。

【００５９】

ポリアミドと生物起源の強化材とをベースにした本発明組成物は条件付きサンプル（23

℃、50％相対湿度で15日間放置）でＩＳＯ規格527 1BAに従って条件付けられた状態下で測定した引張りモジュラス（縦弾性係数）が3500MPa以上、好ましくは5000MPa以上であることで特徴付けられる。

【００６０】

短繊維の形をした一種（または複数の）生物起源の強化材を含む本発明組成物は、下記工程から成る複合材料（コンポジット材料）の製造で使用できる：

（Ａ）クロスヘッド押出機を用いて１８０～２４０℃の温度で生物起源の強化材をポリアミド中に含浸させ、

（Ｂ）ロッドを押出し、

（Ｃ）ロッドを造粒する。

【００６１】

本発明の物品は下記方法で得られる：

（１）短繊維の形をした生物起源の強化材の場合には、短繊維のペレットを215℃で射出成形（または射出圧縮成形）する。ペレットは本発明組成物を180～240℃、特に200℃～240℃、例えば215℃で押出機または共混練機で作り、得られたロッドをペレットに切断して得られる。

（２）連続した長繊維の形をした生物起源の強化材の場合には、連続した長繊維のペレットを215℃で射出成形（または射出圧縮成形する。ペレットは本発明組成物を例えばクロスヘッド・押出機で180～240℃、特に200～240℃、例えば215℃で溶融したポリアミドで連続繊維の束を含浸させ、得られたロッドを切断してペレットを得る。ロービングの形をした長繊維も射出成形中に直接に入れることができる。

【００６２】

（３）織布または不織布のマットの形をした生物起源の強化材の場合には、
生物起源の強化材とポリアミドのフィルムとを交互に積層するか、織布または不織布のマットとポリアミドのフィルムとを交互に配置した多層物を巻き取り、180～240℃、特に200～240℃で熱間プレスする。

【００６３】

（４）線維の束または繊維（織布または不織布）のマットの形をした生物起源の強化材の場合には、180～240℃、特に200～240℃、例えば215℃の溶融したポリアミド浴中で繊維を含浸（コーティング）（線維の束の場合、クロスヘッド押出機で）するか、流動床で含浸（すなわち、ポリアミド粉末を静電粉体塗装）し、オーブン中で180～240℃、持に200～240℃、例えば215℃で加熱するか、粉末コーティングした後、180～240℃、特に200～240℃、例えば215℃で融解塗装し、フィラメントワインディング（マンドレル上に繊維の束をワインディング）で予備含浸した材料から複合材料を製造するか、例えば中空物品を製造するか、プレスし、予備含浸した繊維マットからシートを熱成形してケーシングを製造する。

【００６４】

（５）最後に、線維の束の形をした生物起源の強化材の場合には、プルトロージョン（pultrusion）でプロフィルの複合材料を製造する（線維束を引抜加工し、溶融した状態のポリアミド中で連続含浸するか、流動床と、プロフィル断面を固定するための200～240℃、特に180～240℃、例えば215℃の加熱具とを通す。

特にことわらない限り、上記の温度範囲は溶融状態の組成物で測定した値である。

【００６５】

本発明組成物から得られる物品は下記の製造で使用できる：

（１）自動車の任意セクター、シリンダーヘッドカバー、吸気マニホルド、ラジエータハウジング、

（２）建設セクターのための。

（３）電気・電子セクター、ハウジング、ケーシングまたはキャビネット

（４）スポーツ用品セクター、例えばシューズの要素

【実施例】

【００６６】
実施例１、２
未強化のＭＸＤ.10
メターキシレンジアミンとセバシン酸とから合成されたポリアミドＭＸＤ.10のＩＳＯ527 1BAダンベル型試験片（275℃、2.16kgでのメルトフローインデックス（MFI）＝20g/10分）を、60トンの射出成形機を210℃で射出成形で成形し、金型中に30℃または120℃で維持して作った。ポリアミドＭＸＤ.10のペレットはオーブン中で60℃で12時間、減圧下に予備乾燥した。融点はＩＳＯ規格11357に従ってDSCで測定した。
このＭＸＤ.10のダンベル型試験片の他に、ＰＡ６およびPA11の試験片も23℃、50％相対湿度下で15日間、コンディショニングした。
引張り特性はＩＳＯ規格527 1BAに記載のプロトコルで得た。［表１］は、210℃で射出成形したＭＸＤ.10と、60℃で射出成形したポリアミド－６（ＰＡ６、BASF社から市販のウルタミド（Ultramid、登録商標）82022と、240℃で射出成形したポリアミド-11（ＰＡ１１、Arkemal社から市販のリルサン（Rilsan、登録商標）BMNO TLDとの引張りモジュラスを比較したものである。
【００６７】
【表１】

	実施例		比較例	
	1	2	A(1)	B(2)
ポリアミド	ＭＸＤ.10	ＭＸＤ.10	ＰＡ６	ＰＡ１１
Ｔ射出（℃）	210	210	260	220-240
Ｔ金型（℃）	120-125	30-35	80	30-60
融点（℃）	193	193	220	187-191
未コンディション時の引張モジュラス(MPa)	3700	2700	2800	1260
コンディション後の引張モジュラス(MPa)	3600	2550	970	1070
密度（g/cm³）ＩＳＯ R1183 D	1.12	1.12	1.14	1.03

【００６８】
ＰＡ ＭＸＤ.10では引張りモジュラスが2％～6％だけ減少するが、ＰＡ６では引張りモジュラスが66％減るので、ＰＡ ＭＸＤ.10コンディショニングに対してＰＡ６よりはるかに敏感でない（水の吸収が少ない）という点に注意することが重要である。この利点は未処理のナチュラルな強化材（一般に化合物の水吸収が増加する）を導入した場合に特に重要である。
【００６９】
さらに、ＰＡ ＭＸＤ.10は210℃で射出成形可能手あるが、ポリアミド-６は240℃で射出成形するのが好ましく、ポリアミド-１１は260℃で射出成形するのが好ましい。
この比較から、コンディショニングしたサンプルで測定した特性、特に機械特性を考慮することが必要であることが理解できる。
【００７０】
実施例３、４と、比較例Ｃ～Ｆ
強化材を15重量％含むポリアミド
85重量％のポリアミドと15重量％の強化材とから成る各種組成物を下記化合物から製造した：
使用したポリアミド：
（１）ポリアミドＭＸＤ.10（Mp＝193℃）は実施例１、２と同じもの

（２）ポリアミド6（ＰＡ６、Mp＝220℃）はBASF社から市販のウルタミド（Ultramid、登録商標、Ｂ３６）に対応
（３）ポリアミド11（PA11、187℃）はArkema France社から市販のリルサン（Rilsan、登録商標）BMNOグレードに対応。
【００７１】
融点Mpは上記ＩＳＯ規格11357に従ったDSCで測定。
非生物起源の強化材はマトリックスとのカップリングするためにサイジングしたガラス繊維である。このガラス繊維を［表２］では「GF」で示す。
【００７２】
テストした生物起源の強化材は下記の通りである：
（１）セルロースミクロフィブリル（［表２］では「セルロース」で示す）はRettenmaier社からアルボセル（Arbocel）の商標で市販。実施例ではセルロースが99重量％以上のグレードのBWW40を選択した。
（２）亜麻繊維（［表２］では「亜麻」で示す）はDehondt社からリンテックス（Lintex）の商標で市販。この実施例ではグレードM10Fを選択した。
【００７３】
混合前に、これらの生物起源の強化材はオーブン中で100℃～110℃で12時間、減圧下に予備乾燥した。同様に、ＰＡ ＭＸＤ.10、ＰＡ６およびＰＡ１１のペレットもオーブン中で60℃および80℃で12時間、減圧下に予備乾燥した。
［表２］に詳細を示したポリアミドと生物起源の強化材との混合物をDSM社のExplore共回転二軸ミクロ押出機（microextruder）を用いて製造した。この押出機は２本の共回転スクリューを備えた熱管理された混合チャンバーを有する。材料は往復動ピストンで導入される。混合チャンバーは再循環チャネルを有し、閉ることができるダイを備え、それによって所定の原料を再循環できる。ダイを開き、熱管理されたチャンバー（ヒートガン）に原料は集める。このヒートガンは上記ミクロ押出機に接続され、射出成形機で一般に用いられるように、圧力および成形時間を変えたサイクルでＩＳＯ527 1BAダンベル型試験片が作られる。金型の温度管理され、金型の温度を変化させることができる。
【００７４】
以下に記載の実施例では混合物は下記温度で製造した：
（１）ＰＡ ＭＸＤ.10またはPA11と生物起源の強化材とから成る混合物の場合、溶融物で測定した温度が190℃～220℃、
（２）ＰＡ６と生物起源の強化材とから成る混合物の場合、溶融物で測定した温度が230℃。
【００７５】
生物起源の強化材およびポリアミドは往復動ストンを用いて温度管理された混合チャンバーに導入する。混合物はスクリュー回転数を100回転／分にセットして製造した。再循環時間は90秒を選択した。射出中、ヒートガンも混合温度と同じ温度に温度調節し、金型は40℃および80℃にした。サイクルの最大圧力は16バールである。金型中での滞留時間は6～20秒にした。
【００７６】
本発明の実施例３、４および比較例ＥおよびＦの各組成物から得たダンベル型試験片を23℃で50％相対湿度で、15日間コンディショニングした。コンディショニング後に各ダンベル型試験片の機械特性、特に、引張りモジュラス値をＩＳＯ規格527 1BAに記載のプロトコルで評価した。引張りモジュラス（縦弾性係数）値（MPa）、標準偏差値および密度を［表２］に示す。
［表２］には下記の引張りモジュラス値（ＩＳＯ規格527 1BAに従ったもの）および密度値が記載してある：
(1)比較例Ｃの場合、ウルトラミド(Ultramid、登録商標)B3EG3グレード（ＰＡ６＋ガラス繊維）(BASF社の技術シートによる)、
(2)比較例Ｄの場合、Arkema France社製造のＰＡ１１とガラス繊維との混合物(技術シー

トによる）
【００７７】
【表２】

	実施例		比較例			
	3	4	C	D	E	F
ポリアミド（85重量%）	MXD.10	MXD.10	PA６	PA11	PA11	PA６
強化材（15重量%）	セルロース	亜麻	GF	GF	亜麻	亜麻
引張りモジュラス(MPa)	4000	4000	3500	3000	2000	1900
+/-（標準偏差）	+/-500	+/-500	+/-500	-	-	+/-250
密度	1.16	1.20	1.29	1.12	1.08	1.16

【００７８】
実施例３、４の引張りモジュラスは低密度でＰＡ６とガラス繊維とから作られたコンディショニングしたダンベル型試験片（比較例Ｃ）の値に少なくとも等しいか、さらにはそれを越えるような値に達することが分かる。
さらに、実施例４（ＭＸＤ.10＋亜麻）の引張りモジュラス値は、比較例Ｅ（ＰＡｌｌ＋亜麻）の値よりはるかに大きく、比較例Ｄ（ＰＡｌｌ＋ガラス繊維）の値よりも大きい。
最後に、実施例４（ＭＸＤ.10＋亜麻）の引張りモジュラス値は比較例Ｆ（ＰＡ６＋亜麻）の値よりはるかに大きい。
【００７９】
実施例５と、比較例Ｇ～Ｋ
30重量％の強化材を含むポリアミド
70重量％のポリアミドと30重量％の強化材とから成る各種組成物を下記材料から調製した。
使用したポリアミドは以下の通り：
（１）ポリアミドＭＸＤ.10（Mp＝193℃）は実施例１～４と同じもの。
（２）ポリアミド６（ＰＡ６、Mp＝220℃）はBASF社から市販のウルタミド（Ultramid、登録商標、Ｂ３６）に対応。
（３）ポリアミド11（PA11、187℃）はArkema France社から市販のリルサン（Rilsan、登録商標）BMNOグレードに対応。
融点Mpは上記ＩＳＯ規格11357に従ったDSCで測定。
非生物起源の強化材は、比較例Ｃ、Ｄに記載のものと同じサイジングしたガラス繊維である。このガラス繊維を［表３］では「GF」で示す。
【００８０】
亜麻繊維（［表３］では「亜麻」で示す）は実施例４および比較例Ｅ、Ｆで使用したものと同じもの。
実施例３、４および比較例Ｅ、Ｆに記載の組成物およびダンベル型試験片の製造プロトコルは上記と同じであるが、ミクロ押出機に導入する前に30重量％の生物起源の強化材を乾燥混合し、ポリアミドおよび強化材のペレットは上記と同じ条件下に乾燥した。
本発明実施例５、６と比較例Ｋ～Ｈの各組成物と、得られるダンベル型試験片は23℃で50％相対湿度で15日間コンディショニングした。
【００８１】
コンディショニング後に各ダンベル型試験片の機械特性、特に、引張りモジュラス値をＩＳＯ規格527 1BAに記載のプロトコルで評価した。引張りモジュラス（縦弾性係数）値

（MPa）、標準偏差値および密度を［表３］に示す。
［表３］には下記の引張りモジュラス値（ＩＳＯ規格527 1BAに従ったもの）（比較例Ｇを除く）および密度値が記載してある：
（１）比較例Ｇの場合には欧州特許第EP 0 960 162号公報の実施例９に記載のもの（ドイツ工業標準規格53455に従って測定した引張りモジュラスを記載）
（２）比較例Ｉの場合には、Arkema France社から市販のリルサン（Rilsan、登録商標）ＢＺM30 0 TLグレード（ＰＡ１１＋ガラス繊維）
（３）比較例Ｊの場合には、BASF社からのウルタミド(Ultramid、登録商標) B3EG3で市販のグレード（ＰＡ６＋ガラス繊維）(技術シートによる)。

【００８２】
【表３】

	実施例	比較例				
	5	G	H	I	J	K
ポリアミド（70重量%）	MXD.10	PA11	PA11	PA11	PA6	PA6
強化材（30重量%）	亜麻	長い亜麻	亜麻	GF	GF	亜麻
引張りモジュラス(MPa)	6000	4050	3500	5300	6200	3300
+/-（標準偏差）	+/-500		+/-500			+/-500
密度	1.20	-	1.13	1.26	1.37	1.22

【００８３】
実施例５の引張りモジュラス値は低密度でＰＡ６およびモジュラスに関して満足であることが知られているガラス繊維（比較例Ｊ）から作られたコンディショニングしたダンベル型試験片の値に匹敵するような値に達することが分かる。
生物起源の繊維は、必要に応じて機械特性、特に引張りモジュラスおよび密度に応じて選択できることは当然である。
生物起源の強化材が同様な種類および量の場合、本発明組成物はＰＡ１１またはＰＡ６をベースにした原料よりも優れた機械特性を有する原料を得ることができる。特に実施例５と比較例Ｈ（ＰＡ１１の場合）および実施例５と比較例Ｋ（ＰＡ６の場合）を比較できる。
ＰＡ１１をベースにした組成物の場合でも、生物起源の亜麻繊維を同じ量のガラス繊維に代えることで上記の観察結果は有効である（実施例５と比較例Ｉを参照）。

【手続補正書】
【提出日】平成23年7月19日(2011.7.19)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一つのＭＸＤ単位を有する少なくとも一つのポリアミド（ここで、ＭＸＤはメターキシレンジアミンまたはメタ-キシレンジアミンとパラ－キシレンジアミンとの混合物を表す）と、生物起源の強化材とを組み合わせた組成物。
【請求項２】
ポリアミドが式ＭＸＤ．Ｚに対応する（ここで、Ｚ単位は脂肪族、脂環式または芳香族

のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸）請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
ポリアミドが式Ａ／ＭＸＤ．Ｚに対応するコポリアミドである（ここで、Ｚ単位は脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸、Ａ単位はラクタム、α、ω－アミノカルボン酸および脂肪族、脂環式または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジカルボン酸と脂肪族、脂環式、アリール脂肪族または芳香族のＣ４～Ｃ３６ジアミンとの反応生成物の中から選択される）請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
Ｚ単位が少なくとも６個、好ましくは７～１０の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸である請求項２または３に記載の組成物。
【請求項５】
Ａ単位が少なくとも６個、好ましくは少なくとも１０個の炭素原子を有するラクタムまたはα、ω－アミノカルボン酸である請求項３または４に記載の組成物。
【請求項６】
Ａ単位がカプロラクタム、ラクタム１２、１１－アミノウンデカン酸および１２－アミノドデカン酸の中から選択される畝に記載の組成物。
【請求項７】
Ａ単位がジアミンとジカルボン酸との縮合生成物であり、ジアミンが芳香族ジアミン、好ましくはメター－キシレンジアミンまたはメター－キシレンジアミンとパラ－キシレンジアミンとの混合物である請求項３または４に記載の組成物。
【請求項８】
式Ａ／ＭＸＤ．ＺのコポリアミドのＭＸＤ．Ｚ単位のモル比が２５％以上、好ましくは５０％以上、より好ましくは６５％以上である請求項３～７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
生物起源の強化材が植物繊維、動物繊維、生物起源のポリマー、生物起源の炭素繊維、生物起源のカーボンナノチューブの中をから選択される少なくとも一つの要素を含む請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１０】
植物繊維が亜麻、大麻、サイザル、ケナフ、マニラ麻およびジュートの中から選択される請求項９に記載の組成物。
【請求項１１】
生物起源の強化材が粉砕材料、小麦粉、短繊維、長繊維、織成された連続繊維、不織布の連続繊維、織成繊維または不織布のマットの形をしている請求項１～１０のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１２】
少なくとも一つの生物起源ではない第２の強化材をさらに含み、この第２の強化材が炭素繊維、カーボンナノチューブまたはガラス繊維でもよい請求項１～１１のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１３】
（非生物起源の第２の強化材）に対する（生物起源の強化材）の質量比率が０．３以上、好ましくは１以上、特に３以上である請求項１２に記載の組成物。
【請求項１４】
生物起源の強化材の（第２の非生物起源の強化材が存在する場合にはさらにそれを加えた）重量比率が、組成物の総重量の５％～８０％、好ましくは１０％～７０％、さらに好ましくは１５％～５０％、より好ましくは１５％および４０％である請求項１～１３のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１５】
少なくとも一種の第２のリアミドをさらに含む請求項１～１４のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項１６】
第２のポリアミドの重量比率がポリアミドの全体の５０％以下、好ましくは２５％以下、特に１５％以下である請求項１５に記載の組成物。
【請求項１７】
衝撃吸収剤、加工助剤、ＵＶ－安定剤、熱安定剤、難燃剤の中から選択される少なくとも一種の添加剤を組成物の総重量の５０％以下、好ましくは２０％以下の比率で含む請求項１～１６のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１８】
充填剤、例えばタルク、モンモリロナイト、チョーク、マイカおよびカオリンを組成物の総重量の３０％以下、特に好ましくは２０％以下の比率でさらに含む請求項１～１７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１９】
生物起源の強化材（第２の非生物起源の強化材が存在する場合には第２の非生物起源の強化材も）が、ポリアミドに対する接着を改良するための処理を行ったものであり、この処理が下記の中から選択される請求項１～１８のいずれか一項に記載の組成物：
化学処理、
ポリマーのカップリング剤による強化材の予備塗布、
プラズマ処理、
機械熱機械的処理、
レーザー処理、
γ線またはＵＶ照射。
【請求項２０】
下記の工程（Ａ）～（Ｃ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の短繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）クロスヘッド押出機を用いて１８０～２４０℃の温度で生物起源の強化材をポリアミド中に含浸させ、
（Ｂ）ロッドを押出し、
（Ｃ）ロッドを造粒する。
【請求項２１】
下記の工程（Ａ）～（Ｃ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の長い連続繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）クロスヘッド押出機を用いて１８０～２４０℃の温度で生物起源の強化材をポリアミド中に含浸させ、
（Ｂ）ロッドを押出し、
（Ｃ）ロッドを造粒する。
【請求項２２】
下記の工程（Ａ）と（Ｂ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の織布または不織布の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）生物起源の強化材とポリアミドのフィルムとを交互に積層するか、生物起源の強化材とポリアミドのフィルムとを交互に配置した多層物を巻き取り、
（Ｂ）１８０～２４０℃で熱間プレスする。
【請求項２３】
下記の工程（Ａ）～（Ｃ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の連続繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）ポリアミドの流動床中で静電的な方法で生物起源の強化材を含浸し、オーブン中で２００～２４０℃でポリアミドを加熱して溶融させ、
（Ｂ）フィラメントワインディングをし、
（Ｃ）オーブン中で１８０～２４０℃に加熱する。
【請求項２４】
下記の工程（Ａ）と（Ｂ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の織布また

は不織布の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）生物起源の強化材を予備含浸し、
（Ｂ）１８０～２４０℃で熱間プレスしてシートにする。
【請求項２５】
下記の工程（Ａ）と（Ｂ）を有する請求項１１～１９のいずれか一項に記載の連続繊維の形をした生物起源の強化材を含む複合材料の製造方法：
（Ａ）生物起源の強化材を引抜加工し、ポリアミドの溶融状態または粉末流動床中でポリアミドを連続的に含浸し、
（Ｂ）１８０～２４０℃で加熱した工具を通過させて所定断面のプロフィルの形にする。
【請求項２６】
物品、特にリサイクル可能な物品を製造するための、請求項１～１９のいずれか一項に記載の組成物の使用。
【請求項２７】
請求項１～１９のいずれか一項に記載の組成物から得られる、特に、射出成形、押出成形、熱加工、カレンダー加工、フィラメントワインディングまたは上記組成物のプルトルージョン（pultrusion）で得られる物品。
【請求項２８】
請求項２７に記載の物品の、自動車分野、建設分野、電気・電子分野またはスポーツ用品分野での使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J5/04 C08L77/06 C08L77/10 B29C70/06 B29C70/28
C08G69/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J B29C C08G

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 884 518 A (ARKEMA SA [FR]) 20 October 2006 (2006-10-20) claims 1-9	1-28
Y	WO 00/59989 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; PRIEBE CHRISTIAN [DE]; SKWIERCZ MICHAEL) 12 October 2000 (2000-10-12) cited in the application claims 1-12	1-28
Y	WO 2007/137378 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS SOUT [BR]; UNICAMP [BR]; DE PAOLI MARCO AURE) 6 December 2007 (2007-12-06) cited in the application claims 1-9	1-28

-/—

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 mars 2010	16/03/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Glanddier, Anne

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052260

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 781 492 A (RAVACHOL ANDRE [FR]) 28 January 2000 (2000-01-28) claims 1,4-9	1-28
Y	WO 00/50210 A (MOELLER PLAST GMBH [DE]; BECKMANN FRIEDHELM [DE]) 31 August 2000 (2000-08-31) page 7, line 22 - line 24; claims 1-4	1-28

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/052260

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2884518 A	20-10-2006	CA 2604553 A1	19-10-2006
		CN 101198653 A	11-06-2008
		EP 1869124 A1	26-12-2007
		WO 2006108721 A1	19-10-2006
		JP 2008535984 T	04-09-2008
		US 2008193691 A1	14-08-2008
WO 0059989 A	12-10-2000	AU 4107600 A	23-10-2000
		DE 19914925 A1	05-10-2000
WO 2007137378 A	06-12-2007	BR PI0602097 A	15-01-2008
		CN 101563403 A	21-10-2009
		EP 2021403 A2	11-02-2009
		JP 2009537671 T	29-10-2009
		KR 20090073056 A	02-07-2009
		US 2009234047 A1	17-09-2009
FR 2781492 A	28-01-2000	AU 4916199 A	14-02-2000
		WO 0005294 A1	03-02-2000
WO 0050210 A	31-08-2000	AU 3955700 A	14-09-2000
		DE 19908348 A1	31-08-2000
		EP 1163093 A1	19-12-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052260

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08J5/04 C08L77/06 C08L77/10 B29C70/06 B29C70/28
C08G69/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08J B29C C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 884 518 A (ARKEMA SA [FR]) 20 octobre 2006 (2006-10-20) revendications 1-9	1-28
Y	WO 00/59989 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; PRIEBE CHRISTIAN [DE]; SKWIERCZ MICHAEL) 12 octobre 2000 (2000-10-12) cité dans la demande revendications 1-12	1-28
Y	WO 2007/137378 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS SOUT [BR]; UNICAMP [BR]; DE PAOLI MARCO AURE) 6 décembre 2007 (2007-12-06) cité dans la demande revendications 1-9	1-28

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 mars 2010	16/03/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Glanddier, Anne

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/052260

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 781 492 A (RAVACHOL ANDRE [FR]) 28 janvier 2000 (2000-01-28) revendications 1,4-9	1-28
Y	WO 00/50210 A (MOELLER PLAST GMBH [DE]; BECKMANN FRIEDHELM [DE]) 31 août 2000 (2000-08-31) page 7, ligne 22 - ligne 24; revendications 1-4	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n° PCT/FR2009/052260

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2884518 A	20-10-2006	CA 2604553 A1	19-10-2006
		CN 101198653 A	11-06-2008
		EP 1869124 A1	26-12-2007
		WO 2006108721 A1	19-10-2006
		JP 2008535984 T	04-09-2008
		US 2008193691 A1	14-08-2008
WO 0059989 A	12-10-2000	AU 4107600 A	23-10-2000
		DE 19914925 A1	05-10-2000
WO 2007137378 A	06-12-2007	BR PI0602097 A	15-01-2008
		CN 101563403 A	21-10-2009
		EP 2021403 A2	11-02-2009
		JP 2009537671 T	29-10-2009
		KR 20090073056 A	02-07-2009
		US 2009234047 A1	17-09-2009
FR 2781492 A	28-01-2000	AU 4916199 A	14-02-2000
		WO 0005294 A1	03-02-2000
WO 0050210 A	31-08-2000	AU 3955700 A	14-09-2000
		DE 19908348 A1	31-08-2000
		EP 1163093 A1	19-12-2001

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,SK,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 ホッシュテッター, ジル
フランス国 ２７３００ ベルネ リュ ジャック ダヴィエル １３
(72)発明者 ル, ギヨーム
フランス国 １４４６０ コロンベル リュ ピエール エ マリ キュリー ２３
(72)発明者 ラムフェル, バルバラ
フランス国 ２７１７０ バルク リュ デュ プレシ マイエ １２

Ｆターム(参考) 4F072 AA02 AA04 AA08 AA09 AB03 AB09 AB10 AB28 AB29 AD44
AG16 AH05 AH16 AH23 AH24 AH49 AJ04 AJ36 AL02 AL04
AL11 AL16
4F073 AA01 BA29 BA47 CA01 CA41 CA45 CA46 EA77 GA01 GA05
4J001 DA01 DB01 DB02 EA06 EA08 EA16 EB09 EC47 EC48 HA01
HA02 JA01 JA07
4J002 AB012 AD002 CL013 CL031 CL033 CL051 DA016 DA017 DE238 DJ038
DJ048 DJ058 DL007 FA042 FA046 FA056 FA057 FD018 FD047 FD048
FD068 FD138 FD208 GC00 GL00 GN00 GQ00