(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7550793号
(P7550793)

(45)発行日　令和6年9月13日(2024.9.13)

(24)登録日　令和6年9月5日(2024.9.5)

(51)国際特許分類

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Ｃ０８Ｇ* | *69/26* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｇ | 69/26 |
| *Ｃ０８Ｌ* | *77/06* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｌ | 77/06 |

ＦＩ

請求項の数　15　（全20頁）

(21)出願番号　特願2021-566957(P2021-566957)
(86)(22)出願日　令和2年5月7日(2020.5.7)
(65)公表番号　特表2022-532708(P2022-532708A)
(43)公表日　令和4年7月19日(2022.7.19)
(86)国際出願番号　PCT/EP2020/062781
(87)国際公開番号　WO2020/229318
(87)国際公開日　令和2年11月19日(2020.11.19)
審査請求日　令和5年4月6日(2023.4.6)
(31)優先権主張番号　62/847,409
(32)優先日　令和1年5月14日(2019.5.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　19198924.3
(32)優先日　令和1年9月23日(2019.9.23)
最終頁に続く

(73)特許権者　512323929
ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ ユーエスエー， エルエルシー
アメリカ合衆国 ジョージア ３０００５－３９１４， アルファレッタ， マクジニス フェリー ロード ４５００
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　フロレス， ジョエル
アメリカ合衆国 ３０００４ ジョージア， アルファレッタ， ドウ ドライブ １２７８５
(72)発明者　ジェオル， ステファン
フランス国 ６９２３０ サン－ジュニ－ラヴァル， リュ デ コローニュ ５３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリアミド並びに対応するポリマー組成物及び物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

－　ジアミン成分（Ａ）であって、

－　３５モル％～９５モル％のＣ$_4$～Ｃ$_{12}$脂肪族ジアミンと、

－　５モル％～６５モル％のビス（アミノアルキル）シクロヘキサンと、

を含有し、これらのモル％が前記ジアミン成分中の全ジアミンの総モル数に対するものであるジアミン成分（Ａ）；並びに

－　ジカルボン酸成分（Ｂ）であって、

－　３０モル％～９９モル％のテレフタル酸と、

－　１モル％～７０モル％の１，４－シクロヘキサンジカルボン酸と、

を含有し、これらのモル％が前記ジカルボン酸成分中の全ジカルボン酸の総モル数に対するものであるジカルボン酸成分（Ｂ）；

を含有する反応混合物中のモノマーの重縮合により誘導されるポリアミド（ＰＡ）。

【請求項２】

前記Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$脂肪族ジアミンが、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、２－メチル－１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、３－メチルヘキサメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘキサメチレンジアミン、２，２，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、２，４，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、２，２，７，７－テトラメチルオクタメチレンジアミン、１，９－ジアミノノナン、２－メチル－１，８－ジアミノオクタ

ン、５－メチル－１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン、及び１，１２－ジアミノドデカンからなる群から選択される、請求項１に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項３】

前記Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$脂肪族ジアミンが、１，６－ジアミノヘキサンである、請求項１に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項４】

前記ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンが、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン又は１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンである、請求項１～３のいずれか一項に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項５】

前記ジカルボン酸成分が、Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$の脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び脂環式ジカルボン酸からなる群から選択される追加のジカルボン酸を更に含む、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項６】

－　Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$脂肪族ジカルボン酸が、コハク酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_2$－ＣＯＯＨ］、グルタル酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_3$－ＣＯＯＨ］、２，２－ジメチル－グルタル酸［ＨＯＯＣ－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－（ＣＨ$_2$）$_2$－ＣＯＯＨ］、アジピン酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_4$－ＣＯＯＨ］、２，４，４－トリメチル－アジピン酸［ＨＯＯＣ－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＯＯＨ］、ピメリン酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_5$－ＣＯＯＨ］、スベリン酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_6$－ＣＯＯＨ］、アゼライン酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_7$－ＣＯＯＨ］、セバシン酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_8$－ＣＯＯＨ］、１，１２－ドデカン二酸［ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_{10}$－ＣＯＯＨ］からなる群から選択され；

－　前記芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸（ＩＡ）、ナフタレンジカルボン酸、４，４’ビ安息香酸、２，５－ピリジンジカルボン酸、２，４－ピリジンジカルボン酸、３，５－ピリジンジカルボン酸、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ケトン、４，４’－ビス（４－カルボキシフェニル）スルホン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）ケトン、ビス（３－カルボキシフェノキシ）ベンゼンからなる群から選択され；

－　前記脂環式ジカルボン酸が、シクロプロパン－１，２－ジカルボン酸、１－メチルシクロプロパン－１，２－ジカルボン酸、シクロブタン－１，２－ジカルボン酸、１，３－アダマンタンジカルボン酸からなる群から選択される；

請求項５に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項７】

２０℃／分の加熱速度を使用してＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される、少なくとも３０Ｊ／ｇの融解熱（「ΔＨ$_f$」）を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項８】

ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される少なくとも１４５℃のガラス転移温度（「Ｔｇ」）を有する、請求項１～７のいずれか一項に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項９】

ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される少なくとも２９５℃の溶融温度（「Ｔｍ」）を有する、請求項１～８のいずれか一項に記載のポリアミド（ＰＡ）。

【請求項１０】

請求項１～９のいずれか１項に記載のポリマーの製造方法であって、前記反応混合物中で、少なくとも前記Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$の脂肪族ジアミンと、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンと、テレフタル酸と、シクロヘキサンジカルボン酸とを反応させてポリアミド（ＰＡ）を形成することを含む、方法。

【請求項１１】
－　請求項１～９のいずれか一項に記載のポリアミド（ＰＡ）と、
－　補強剤、強化剤、可塑剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、染料、潤滑剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、核形成剤、及び酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも１種の成分と、
を含む、ポリマー組成物（Ｃ）。
【請求項１２】
前記ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として１０重量％～６０重量％のガラス繊維又は炭素繊維を含む、請求項１１に記載のポリマー組成物（Ｃ）。
【請求項１３】
４０重量％～７０重量％の前記ポリアミド（ＰＡ）を含む、請求項１１又は１２に記載のポリマー組成物（Ｃ）。
【請求項１４】
携帯用電子デバイス物品又は構成部品、電気部品、電子部品、自動車部品、食品に接触する構成要素、配管構成要素、オイル及びガス関係の構成要素、繊維強化熱可塑性複合材料又は３Ｄ印刷物品である、請求項１１～１３のいずれか一項に記載のポリマー組成物（Ｃ）を含む物品。
【請求項１５】
携帯電話、携帯情報端末、ラップトップコンピュータ、タブレットコンピュータ、ウェアラブルコンピューティングデバイス、カメラ、携帯オーディオプレーヤー、携帯ラジオ、全地球位置測定システム受信機、及び携帯ゲームコンソールからなる群から選択される携帯用電子デバイスの物品又は構成部品である、請求項１４に記載の物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０２０年５月７日に出願された国際特許出願第ＰＣＴ／ＥＰ２０２０／０６２７８１号の、米国特許法に基づく米国国内段階への移行である。本出願は、２０１９年５月１４日に出願された米国仮出願第６２／８４７４０９号及び２０１９年９月２３日に出願された欧州特許出願第１９１９８９２４．３号に基づく優先権を主張するものであり、これらの出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本発明は、高い熱性能を有するポリアミドに関する。本発明は、更に、ポリアミドを含むポリマー組成物、及びポリアミド又はポリマー組成物を含む物品に関する。
【背景技術】
【０００３】
熱性能（ガラス転移温度（「Ｔｇ」）、溶融温度（「Ｔｍ」）、及び結晶化度（「ΔＨｆ」））は、ポリアミドを望ましく使用できる用途状況を決定する重要な要素である。半芳香族ポリアミドは、その比較的高い溶融温度（「Ｔｍ」）及び結晶化度（「ΔＨｆ」）のため、多くの関心を集めている。従来のポリアミドのＴｇは一般的には１５０℃未満であり、これは従来の用途状況には十分である。しかしながら、新規な用途や市場では、ポリアミドは更に厳しい熱条件にさらされ、１５０℃以上のＴｇを要する。脂環式の繰り返し単位を半芳香族ポリアミドへ導入することにより、得られるポリアミドのＴｇを上げることに成功したものの、これはＴｍとΔＨｆを望ましくないほど低下させるか、場合によっては、ポリアミドのＴｍを３７０℃まで増加させるという代償を伴う。前者の場合、ポリアミドは低温用途に限定され、アモルファスポリアミドに近い特性を有する。後者の場合、少なくとも一部には溶融加工温度及び保持時間におけるポリマーの分解に起因して、ポリアミドに対して適切な溶融加工を行うことができない。したがって、幅広い用途状況において使用するために十分高いＴｇ及びＴｍ、望ましくは溶融加工するために十分低いＴｍ、並びに射出成形サイクル時間を短縮するために及び高温機械特性、耐薬品性、熱た

わみ温度などを改善するために望ましい十分に高いΔＨｆを有するポリアミドを開発することが必要とされている。

【発明の概要】

【０００４】

第１の態様では、本発明は、（１）２０モル％～９５モル％のＣ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンと５モル％～８０モル％のビス（アミノアルキル）シクロヘキサンとを含有し、これらのモル％がジアミン成分中の全ジアミンの総モル数に対するものであるジアミン成分（Ａ）；並びに（２）３０モル％～９９モル％のテレフタル酸と１モル％～７０モル％のシクロヘキサンジカルボン酸とを含有し、これらのモル％がジカルボン酸成分中の全ジカルボン酸の総モル数に対するものであるジカルボン酸成分（Ｂ）；を含有する反応混合物中のモノマーの重縮合により誘導されるポリアミド（ＰＡ）に関する。

【０００５】

いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、２０℃／分の加熱速度を使用してＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される、少なくとも３０Ｊ／ｇの融解熱（「ΔＨｆ」）を有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される少なくとも１４５℃のガラス転移温度（「Ｔｇ」）を有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される少なくとも２９５℃の溶融温度（「Ｔｍ」）を有する。

【０００６】

第２の態様では、本発明は、ポリアミド（ＰＡ）の製造方法に関し、この方法は、ポリアミド（ＰＡ）を形成するために、反応混合物中で、少なくともＣ４～Ｃ１２の脂肪族ジアミンと、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンと、テレフタル酸と、シクロヘキサンジカルボン酸とを反応させることを含む。

【０００７】

第３の態様では、本発明は、ポリアミド（ＰＡ）と、補強剤、強化剤、可塑剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、染料、潤滑剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、核形成剤、及び酸化防止剤からなる群から選択される少なくとも１種の成分とを含有するポリマー組成物（Ｃ）に関する。

【０００８】

第４の態様では、本発明は、ポリマー組成物（Ｃ）を含む物品に関し、この物品は、携帯用電子デバイス物品又は構成部品、電気部品、電子部品、自動車部品、食品に接触する構成要素、配管構成要素、並びにオイル及びガス関係の構成要素、連続繊維強化熱可塑性複合材料、又は３Ｄ印刷物品である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本明細書では、（１）２０モル％～９５モル％のＣ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンと５モル％～８０モル％のビス（アミノアルキル）シクロヘキサンとを含有し、これらのモル％がジアミン成分中の全ジアミンモノマーの総モル数に対するものであるジアミン成分（Ａ）；並びに３０モル％～９９モル％のテレフタル酸と１モル％～７０モル％のシクロヘキサンジカルボン酸とを含有し、これらのモル％がジカルボン酸成分中の全ジカルボン酸モノマーの総モル数に対するものであるジカルボン酸成分（Ｂ）；を含有する反応混合物中のモノマーの重縮合により誘導されるポリアミド（ＰＡ）について記述される。驚くべきことに、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンとシクロヘキサンジカルボン酸との特定の組み合わせにより、ポリアミド（ＰＡ）が、シクロヘキサンジカルボン酸が芳香族ジカルボン酸に置き換えられた類似のポリアミドに対して、全体として改善された熱性能を有することが発見された。本明細書に記載のポリアミドは、少なくとも１４５℃のガラス転移温度（「Ｔｇ」）、少なくとも２９５℃の溶融温度（「Ｔｍ」）、及び少なくとも３０Ｊ／ｇの溶融熱（「ΔＨｆ」）を有する。

【００１０】

本出願において、任意の説明は、特定の実施形態に関連して記載されているとしても、

本開示の他の実施形態に適用可能であり、またそれらと交換可能である。要素又は成分が、列挙された要素又は成分のリストに含まれ、且つ／又はそのリストから選択されるとされる場合、本出願で明確に企図される関連実施形態では、要素又は成分は、個別の列挙された要素若しくは成分のいずれか１つでもあり得るか、又は明確に列挙された要素若しくは成分の任意の２つ以上からなる群からも選択され得；要素又は成分のリストに列挙されたいかなる要素又は成分も、そのようなリストから省略され得；終点による数値範囲の本明細書におけるあらゆる列挙は、列挙された範囲内に含まれる全ての数値、並びに範囲の終点及び同等のものが含まれることが理解されるべきである。

【００１１】

特に具体的に限定しない限り、用語「アルキル」並びに「アルコキシ」、「アシル」及び「アルキルチオ」などの派生用語は、本明細書で用いる場合、それらの範囲内に直鎖、分岐鎖、及び環状部分を含む。アルキル基の例は、メチル、エチル、１－メチルエチル、プロピル、１，１－ジメチルエチル、及びシクロプロピルである。特に具体的に記述しない限り、各アルキル及びアリール基は、無置換であるか、又はハロゲン、ヒドロキシ、スルホ、$C_1$～$C_6$アルコキシ、$C_1$～$C_6$アルキルチオ、$C_1$～$C_6$アシル、ホルミル、シアノ、$C_6$～$C_{15}$アリールオキシ若しくは$C_6$～$C_{15}$アリールから選択されるが、それらに限定されない１つ以上の置換基で置換され得、ただし、置換基が立体的に適合性であり、化学結合及び歪みエネルギーの規則が満たされていることを条件とする。用語「ハロゲン」又は「ハロ」には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が含まれ、フッ素が好ましい。

【００１２】

用語「アリール」は、フェニル、インダニル、又はナフチル基を意味する。アリール基は、１つ以上のアルキル基を含み得、この場合、「アルキルアリール」と呼ばれることもあり、例えばシクロ芳香族基及び２つの$C_1$～$C_6$基（例えば、メチル又はエチル）から構成され得る。アリール基は、１つ以上のヘテロ原子、例えばＮ、Ｏ又はＳも含み得、この場合、「ヘテロアリール」と呼ばれることもあり；これらのヘテロ芳香環は、他の芳香族系に縮合され得る。そのようなヘテロ芳香環には、フラニル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピリジル、ピリダジル、ピリミジル、ピラジニル及びトリアジニル環構造が含まれるが、それらに限定されない。アリール又はヘテロアリール置換基は、無置換であるか、又はハロゲン、ヒドロキシ、$C_1$～$C_6$アルコキシ、スルホ、$C_1$～$C_6$アルキルチオ、$C_1$～$C_6$アシル、ホルミル、シアノ、$C_6$～$C_{15}$アリールオキシ若しくは$C_6$～$C_{15}$アリールから選択されるが、それらに限定されない１つ以上の置換基で置換され得、ただし、置換基が立体的に適合性を有し、化学結合及び歪みエネルギーの規則が満たされていることを条件とする。

【００１３】

ジアミン成分（Ａ）

ジアミン成分（Ａ）成分は、２０モル％～９５モル％の$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミン及び５モル％～８０モル％のビス（アミノアルキル）シクロヘキサンを含む、反応混合物中の全てのジアミンを含む。ジアミン成分（Ａ）中のモノマーの濃度に言及する場合、濃度は、別段の明記がない限り、ジアミン成分（Ａ）中の全てのジアミンの総モル数に対するものであることが理解される。

【００１４】

いくつかの実施形態では、$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミンは、下記式で表される：

$H_2N-R_1-NH_2$，（１）

（式中、$R_1$は、$C_4$～$C_{12}$アルキル基、好ましくは$C_6$～$C_{10}$アルキル基である）。いくつかの実施形態では、$R_1$は－（$CH_2$）－$_m$であり、式中のｍは４～１２、好ましくは５～１１、最も好ましくは６である。いくつかの実施形態では、$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミンは、１，４－ジアミノブタン（プトレシン）、１，５－ジアミノペンタン（カダベリン）、２－メチル－１，５－ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン（又は１，６－ジアミノヘキサン）、３－メチルヘキサメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘキサメチ

レンジアミン、２，２，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、２，４，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、２，２，７，７－テトラメチルオクタメチレンジアミン、１，９－ジアミノノナン、２－メチル－１，８－ジアミノオクタン、５－メチル－１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン、及び１，１２－ジアミノドデカンからなる群から選択される。好ましくは、Ｃ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンは、１，６－ジアミノヘキサン、３－メチルヘキサメチレンジアミン、２，２，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、２，４，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、１，９－ジアミノノナン、２－メチル－１，８－ジアミノオクタン、５－メチル－１，９－ジアミノノナン、及び１，１０－ジアミノデカンからなる群から選択される。好ましくは、Ｃ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンは、Ｃ６～Ｃ１０脂肪族ジアミン又はＣ５～Ｃ９脂肪族ジアミンである。最も好ましくは、Ｃ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンは１，６－ジアミノヘキサンである。

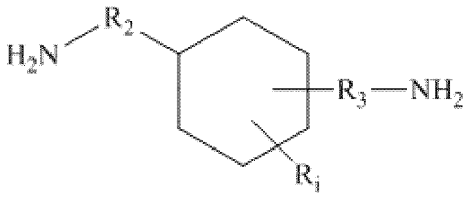
【００１５】

いくつかの実施形態では、Ｃ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンの濃度は、２５モル％～９５モル％、３０モル％～９５モル％、３５モル％～９５モル％、４０モル％～９５モル％、４５モル％～９５モル％、又は５０モル％～９５モル％である。いくつかの実施形態では、Ｃ４～Ｃ１２脂肪族ジアミンの濃度は、２０モル％～９０モル％、２５モル％～９０モル％、３０モル％～９０モル％、３５モル％～９０モル％、４０モル％～９０モル％、４５モル％～９０モル％、又は５０モル％～９０モル％である。

【００１６】

ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンは、下記式で表される：

【化１】



(2)

（式中、$R_2$及び$R_3$はＣ１～Ｃ１０アルキルから独立して選択され；$R_i$は、各位置において、アルキル、アリール、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、及び四級アンモニウムからなる群から選択され；ｉは０～１０の整数である）。アミノアルキル基は、メタ位（１，３－）又はパラ位（１，４－）に相対的に配置される。好ましくは、ｉは０であり、$R_2$及び$R_3$は共に－ＣＨ２－である。最も好ましくは、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンは、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（「１，３－ＢＡＣ」）及び１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（「１，４－ＢＡＣ」）から選択される。当然、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンはシス配座であってもトランス配座であってもよい。したがって、ジアミン成分（Ａ）は、シス－ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンのみ、トランス－ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンのみ、又はシス－とトランス－のビス（アミノアルキル）シクロヘキサンの混合物を含むことができる。

【００１７】

いくつかの実施形態では、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンの濃度は、５モル％～７５モル％、５モル％～７０モル％、５モル％～６５モル％、５モル％～６０モル％、５モル％～５５モル％、又は５モル％～５０モル％である。いくつかの実施形態では、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンの濃度は、１０モル％～７５モル％、１０モル％～７０モル％、１０モル％～６５モル％、１０モル％～６０モル％、１０モル％～５５モル％、又は１０モル％～５０モル％である。

【００１８】

上で述べたように、いくつかの実施形態において、ジアミン成分（Ａ）は、１種以上の

追加のジアミンを含む。追加のジアミンは、$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミンとは異なり、且つビス（アミノアルキル）シクロヘキサンとは異なる。いくつかの実施形態では、１種、複数種、又は全ての追加のジアミンは、式（１）によって表され、それぞれ互いに異なり、且つ$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミンとは異なる。いくつかの実施形態では、それぞれの追加のジアミンは、１，２ジアミノエタン、１，２－ジアミノプロパン、プロピレン－１，３－ジアミン、１，３ジアミノブタン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、２－メチル－１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、３－メチルヘキサメチレンジアミン、２，５ジメチルヘキサメチレンジアミン、２，２，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、２，４，４－トリメチル－ヘキサメチレンジアミン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、２，２，７，７テトラメチルオクタメチレンジアミン、１，９－ジアミノノナン、２－メチル－１，８－ジアミノオクタン、５－メチル－１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン、１，１２－ジアミノドデカン、１，１３－ジアミノトリデカン、２，５－ビス（アミノメチル）テトラヒドロフラン、及びＮ，Ｎ－ビス（３－アミノプロピル）メチルアミンからなる群から選択される。このカテゴリーには、イソホロンジアミン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、ビス－ｐ－アミノシクロヘキシルメタンなどの脂環式ジアミンも含まれる。いくつかの実施形態では、ジアミン成分は、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサン以外の脂環式ジアミンを含まない。本明細書において、モノマー（例えばビス（アミノアルキル）シクロヘキサン）を含まないということは、対応する成分（例えばジアミン成分（Ａ））中のモノマーの濃度が１モル％未満、好ましくは０．５モル％未満、より好ましくは０．１モル％未満、更に好ましくは０．０５モル％未満、最も好ましくは０．０１モル％未満であることを意味する。

【００１９】

ジカルボン酸成分（Ｂ）

ジカルボン酸成分（Ｂ）には、３０モル％～９９モル％のテレフタル酸と１モル％～７０モル％のシクロヘキサンジカルボン酸とを含む、反応混合物中の全てのジカルボン酸が含まれる。ジカルボン酸成分（Ｂ）中のモノマーの濃度に言及される場合、濃度は、別段の明記がない限り、ジカルボン酸成分（Ａ）中の全てのジカルボン酸のモル数に対するものであることが理解されるであろう。

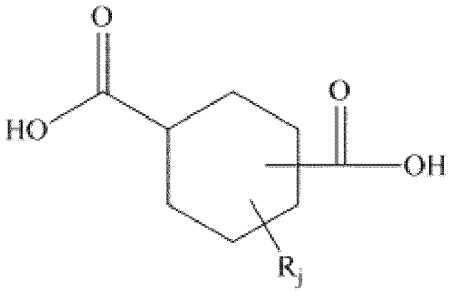
【００２０】

いくつかの実施形態では、テレフタル酸の濃度は、３０モル％～９９モル％、４０モル％～９９モル％、４５モル％～９９モル％、５０モル％～９９モル％である。いくつかの実施形態では、テレフタル酸の濃度は、３５モル％～９７モル％、４０モル％～９７モル％、４５モル％～９７モル％、５０モル％～９７モル％である。

【００２１】

シクロヘキサンジカルボン酸は、下記式で表される：

【化２】




(3)

（式中、$R_j$は、アルキル、アリール、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、及び四級アンモニウムからなる群から選択され；ｊは０～１０の整数である）。明示的な－ＣＯＯＨ基は、メタ位（１，３－）又はパラ位（１，４－）、好ましくはパラ位に相対的に配置される。好ましくは、シクロヘキサンジカルボン酸は、１

，４－シクロヘキサンジカルボン酸（「ＣＨＤＡ」）（ｊは０である）である。当然、シクロヘキサンジカルボン酸は、シス配座であってもトランス配座であってもよい。したがって、ジカルボン酸成分（Ｂ）は、シス－シクロヘキサンジカルボン酸のみ、トランス－シクロヘキサンジカルボン酸のみ、又はシス－とトランス－のシクロヘキサンジカルボン酸の混合物を含むことができる。

【００２２】

シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は１モル％～７０モル％である。いくつかの実施形態では、シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、１モル％～６５モル％、１モル％～６０モル％、１モル％～５５モル％、又は１モル％～５０モル％である。

【００２３】

上で述べたように、いくつかの実施形態において、ジカルボン酸成分（Ｂ）は、１種以上の追加のジカルボン酸を含む。それぞれの追加のジカルボン酸は互いに異なり、テレフタル酸及びシクロヘキサンジカルボン酸とは異なる。いくつかの実施形態では、１種、複数種、又は全ての追加のジカルボン酸が式（３）で表され、それぞれ互いに異なり、シクロヘキサンジカルボン酸とは異なる。

【００２４】

いくつかの実施形態では、１以上の追加のジカルボン酸は、$C_4$～$C_{12}$の脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び脂環式ジカルボン酸からなる群から独立して選択される。望ましい$C_4$～$C_{10}$脂肪族ジカルボン酸の例としては、限定するものではないが、コハク酸［$HOOC-(CH_2)_2-COOH$］、グルタル酸［$HOOC-(CH_2)_3-COOH$］、２，２－ジメチル－グルタル酸［$HOOC-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-COOH$］、アジピン酸［$HOOC-(CH_2)_4-COOH$］、２，４，４－トリメチル－アジピン酸［$HOOC-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-COOH$］、ピメリン酸［$HOOC-(CH_2)_5-COOH$］、スベリン酸［$HOOC-(CH_2)_6-COOH$］、アゼライン酸［$HOOC-(CH_2)_7-COOH$］、セバシン酸［$HOOC-(CH_2)_8-COOH$］、１，１２－ドデカン二酸［$HOOC-(CH_2)_{10}-COOH$］が挙げられる。

【００２５】

望ましい芳香族ジカルボン酸の例としては、限定するものではないが、イソフタル酸（ＩＡ）などのフタル酸、ナフタレンジカルボン酸（例えばナフタレン－２，６－ジカルボン酸）、４，４’ビ安息香酸、２，５－ピリジンジカルボン酸、２，４－ピリジンジカルボン酸、３，５－ピリジンジカルボン酸、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ケトン、４，４’－ビス（４－カルボキシフェニル）スルホン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－カルボキシフェニル）ケトン、ビス（３－カルボキシフェノキシ）ベンゼンが挙げられる。

【００２６】

望ましい脂環式ジカルボン酸の例としては、限定するものではないが、シクロプロパン－１，２－ジカルボン酸、１－メチルシクロプロパン－１，２－ジカルボン酸、シクロブタン－１，２－ジカルボン酸、テトラヒドロフラン－２，５－ジカルボン酸、１，３－アダマンタンジカルボン酸が挙げられる。

【００２７】

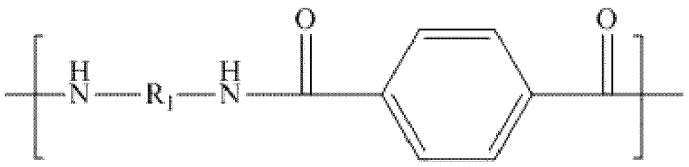
ポリアミド（ＰＡ）が１種以上の追加のジカルボン酸を含むいくつかの実施形態では、１種以上の追加のジカルボン酸の総濃度は２０モル％以下である。

【００２８】

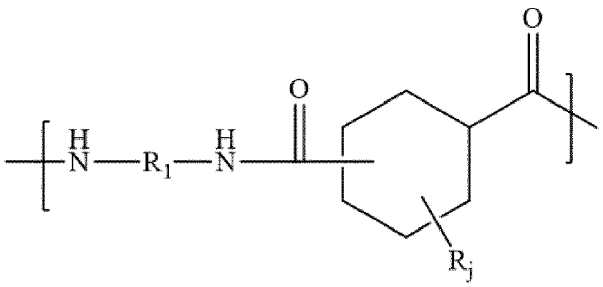
ポリアミド（ＰＡ）

上述したジアミン成分及びジカルボン酸成分の中のモノマーの重縮合から形成されるポリアミド（ＰＡ）は、それぞれ以下の式で表される繰り返し単位$R_{PA1}$～$R_{PA4}$を含む：

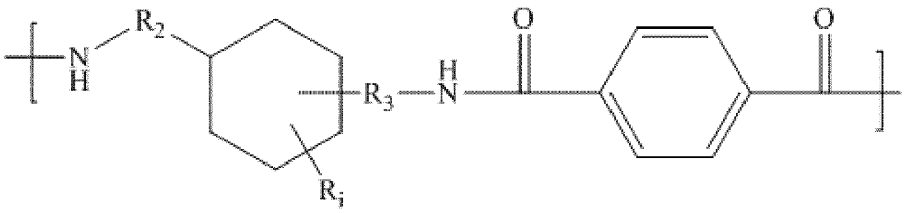
【化３】



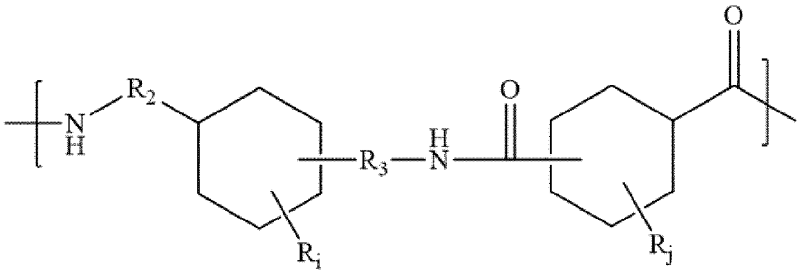
, (4)



, (5)



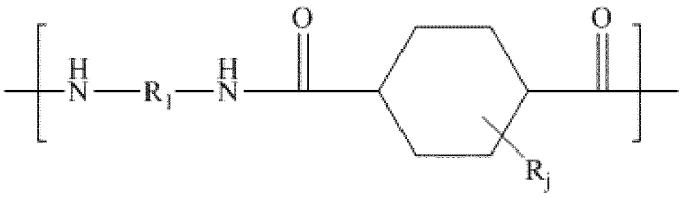
, 及び(6)



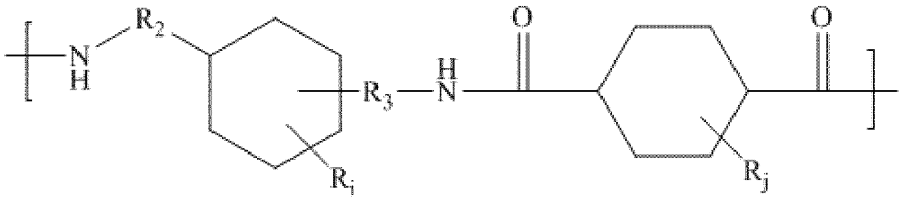
(7)

（式中、$R_1$～$R_3$、$R_i$、$R_j$、ｉ及びｊは、上記で定義した通りである）の化合物から選択される。当業者であれば、繰り返し単位$R_{PA1}$が$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミンとテレフタル酸との重縮合から形成され、繰り返し単位$R_{PA2}$が$C_4$～$C_{12}$脂肪族ジアミンとシクロヘキサンジカルボン酸との重縮合から形成され、繰り返し単位$R_{PA3}$がビス（アミノアルキル）シクロヘキサンとテレフタル酸との重縮合から形成され、繰り返し単位$R_{PA4}$がビス（アミノアルキル）シクロヘキサンとシクロヘキサンジカルボン酸との重縮合から形成されることを認識するであろう。好ましくは、$R_{PA2}$及び$R_{PA4}$は、それぞれ、以下の式で表される（式中、$R_1$～$R_3$、$R_i$、$R_j$、ｉ及びｊは、上記で定義した通りである）：

【化４】



及び(8)



(9)

【００２９】

いくつかの実施形態では、$R_1$は－（$CH_2$）－mであり、式中のmは４～１２、好ましくは５～１１、最も好ましくは６である。加えて、又は代わりに、いくつかの実施形態では、$R_2$及び$R_3$は共に－$CH_2$－であり、ｉ及びｊは共にゼロである。好ましくは、式（４）～（９）の全てにおいて、$R_1$は－（$CH_2$）$_6$－であり、$R_2$及び$R_3$は共に－$CH_2$－であり、ｉ及びｊは共にゼロである。

【００３０】

いくつかの実施形態において、ポリアミド（ＰＡ）中の繰り返し単位$R_{PA1}$～$R_{PA4}$の合計濃度は、少なくとも５０モル％、少なくとも６０モル％、少なくとも７０モル％、少なくとも８０モル％、少なくとも９０モル％、少なくとも９５モル％、少なくとも９７モル％、少なくとも９８モル％、少なくとも９９モル％、又は少なくとも９９．５モル％である。繰り返し単位のモル％に言及される場合、濃度は、別段の明記がない限り、示されたポリマー中の繰り返し単位の総数に対するものであることが理解されるであろう。

【００３１】

ポリアミド（ＰＡ）は半結晶性のポリアミドである。本明細書において、半結晶性ポリアミドは、少なくとも５ジュール毎グラム（「Ｊ／ｇ」）の融解熱（「$\Delta H_f$」）を有するポリアミドである。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリアミド（ＰＡ）は、少なくとも３０Ｊ／ｇ、又は少なくとも３５Ｊ／ｇの$\Delta H_f$を有する。追加的又は代わりに、いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、６０Ｊ／ｇ以下又は５５Ｊ／ｇ以下の$\Delta H_f$を有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、３０Ｊ／ｇ～６０Ｊ／ｇ又は３５Ｊ／ｇ～６０Ｊ／ｇ、３０Ｊ／ｇ～５５Ｊ／ｇ、又は３５Ｊ／ｇ～５５Ｊ／ｇの$\Delta H_f$を有する。$\Delta H_f$は、２０℃／分の加熱速度を使用してＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定することができる。

【００３２】

ポリアミド（ＰＡ）は、少なくとも１４５℃、好ましくは少なくとも１５０℃のＴｇを有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、１９０℃以下、１８０℃以下、又は１７０℃以下のＴｇを有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、１４５℃～１９０℃、１４５℃～１８０℃、１４５℃～１７０℃、１５０℃～１９０℃、１５０℃～１８０℃、又は１５０℃～１７０℃のＴｇを有する。Ｔｇは、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定することができる。

【００３３】

ポリアミド（ＰＡ）は、少なくとも２９５℃、好ましくは少なくとも３００℃のＴｍを有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、３６０℃以下、３５０℃以下、又は３４０℃以下のＴｍを有する。いくつかの実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、２９５℃～３６０℃、２９５℃～３５０℃、２９５℃～３４０℃、３００℃～３６０℃、３００℃～３５０℃、又は３００℃～３４０℃のＴｍを有する。Ｔｍは、ＡＳＴＭ　Ｄ３

４１８に従って測定することができる。
【００３４】
本発明のポリアミド（ＰＡ）は、１，０００ｇ／モル～４０，０００ｇ／モル、例えば２，０００ｇ／モル～３５，０００ｇ／モル、４，０００～３０，０００ｇ／モル、又は５，０００ｇ／モル～２０，０００ｇ／モルの範囲の数平均分子量（「Ｍｎ」）を有し得る。数平均分子量Ｍｎは、ポリスチレン標準物質を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ５２９６を使用してゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定することができる。
【００３５】
本明細書で説明されるポリアミド（ＰＡ）は、ポリアミド及びポリフタルアミドの合成に合わせられた任意の従来の方法によって調製することができる。好ましくは、本発明のポリアミド（ＰＡ）は、６０重量％未満、好ましくは５０重量％未満の水の存在下で、少なくともＴｍ＋１０℃の温度（Ｔｍはポリアミド（ＰＡ）の融解温度である）までモノマーを反応させることによって（加熱することによって）調製され、ここでの重量％は反応混合物の総重量に対するものである。
【００３６】
本明細書で説明されるポリアミド（ＰＡ）は、例えばモノマー及びコモノマーの水溶液の熱重縮合（重縮合又は縮合とも呼ばれる）によって調製することができる。一実施形態では、ポリアミド（ＰＡ）は、反応混合物中で、少なくともＣ$_4$～Ｃ$_{12}$脂肪族ジアミンと、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンと、テレフタル酸と、シクロヘキサンジカルボン酸とを反応させることによって形成される。いくつかの実施形態では、反応混合物中のジアミンの総モル数は、反応混合物中のジカルボン酸の総モル数と実質的に等モルである。本明細書において、実質的に等モルとは、示されたモル数の±１５％である値を意味する。例えば、反応混合物中のジアミン及びジカルボン酸の濃度との関係において、反応混合物中のジアミンの総モル数は、反応混合物中のジカルボン酸の総モル数の±１５％である。反応混合物は、鎖制限剤を含んでいてもよく、これはアミン部位又はカルボン酸部位と反応することができる一官能性分子であり、ポリアミド（ＰＡ）の分子量を制御するために使用される。例えば、鎖制限剤は、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、及び／又はベンジルアミンであってもよい。触媒も使用することができる。触媒の例は、亜リン酸、オルト－リン酸、メタ－リン酸、次亜リン酸ナトリウムなどのアルカリ金属次亜リン酸塩、及びフェニルホスフィン酸である。ホスファイトなどの、安定剤も使用され得る。
【００３７】
ポリマー組成物（Ｃ）
ポリマー組成物（Ｃ）は、上述した本発明のポリアミド（ＰＡ）を含む。
【００３８】
ポリアミド（ＰＡ）は、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として、３０重量％超、３５重量％超、４０重量％超、又は４５重量％超の総量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。
【００３９】
ポリアミド（ＰＡ）は、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として、９９．９５重量％未満、９９重量％未満、９５重量％未満、９０重量％未満、８０重量％未満、７０重量％未満、又は６０重量％未満の総量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。
【００４０】
ポリアミド（ＰＡ）は、例えば、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として３５～７０重量％、例えば４０～５５重量％の範囲の量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。
【００４１】
組成物（Ｃ）は、補強剤、強化剤、可塑剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、染料、潤滑剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、核形成剤、酸化防止剤、及び他の加工助剤からなる群から選択される１種の成分も含み得る。
【００４２】
幅広い選択肢の補強剤（補強繊維又は充填剤とも呼ばれる）が本発明による組成物に添加され得る。それらは、繊維状及び粒子状の補強剤から選択することができる。繊維補強

充填剤は、本明細書では、平均長さが幅及び厚さの両方よりも著しく大きい長さ、幅及び厚さを有する材料であると考えられる。一般に、そのような材料は、少なくとも５、少なくとも１０、少なくとも２０、又は少なくとも５０の、長さと、最大の幅及び厚さとの間の平均比として定義されるアスペクト比を有する。いくつかの実施形態では、補強繊維（例えばガラス繊維又は炭素繊維）は３ｍｍ～５０ｍｍの平均長さを有する。いくつかのそのような実施形態では、補強繊維は、３ｍｍ～１０ｍｍ、３ｍｍ～８ｍｍ、３ｍｍ～６ｍｍ、又は３ｍｍ～５ｍｍの平均長さを有する。代替の実施形態では、補強繊維は、１０ｍｍ～５０ｍｍ、１０ｍｍ～４５ｍｍ、１０ｍｍ～３５ｍｍ、１０ｍｍ～３０ｍｍ、１０ｍｍ～２５ｍｍ、又は１５ｍｍ～２５ｍｍの平均長さを有する。補強繊維の平均長さは、ポリマー組成物（Ｃ）に組み込まれる前の補強繊維の平均長さとして理解することができ、或いはポリマー組成物（Ｃ）中の補強繊維の平均長さとして理解することができる。

【００４３】

補強充填剤は、鉱物充填剤（タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）、ガラス繊維、炭素繊維、合成ポリマー繊維、アラミド繊維、アルミニウム繊維、チタン繊維、マグネシウム繊維、炭化ホウ素繊維、ロックウール繊維、スチール繊維及びウォラストナイトから選択され得る。

【００４４】

繊維充填剤の中でも、ガラス繊維が好ましく；これらには、Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ ｆｏｒ Ｐｌａｓｔｉｃｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，２ｎｄ ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｊｏｈｎ Ｍｕｒｐｈｙのチャプター５．２．３，ｐ．４３～４８に記載されているようなチョップドストランドであるＡ－、Ｅ－、Ｃ－、Ｄ－、Ｓ－及びＲ－ガラス繊維が含まれる。好ましくは、充填剤は、繊維充填剤から選択される。充填剤は、より好ましくは、高温の用途に耐えられる補強繊維である。

【００４５】

補強剤は、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として１５重量％超、２０重量％超、２５重量％超又は３０重量％超の総量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。補強剤は、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として６５重量％未満、６０重量％未満、５５重量％未満又は５０重量％未満の総量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。

【００４６】

補強充填剤は、例えば、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として２０～６０重量％、例えば３０～５０重量％の範囲の量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。

【００４７】

本発明の組成物（Ｃ）は、強化剤も含み得る。強化剤は、一般に低Ｔｇのポリマーであり、例えば室温未満、０℃未満又は更に－２５℃未満のＴｇを有する。その低いＴｇの結果として、強化剤は、典型的には、室温でエラストマー性である。強化剤は、官能化されたポリマー主鎖であり得る。

【００４８】

強化剤のポリマー主鎖は、ポリエチレン及びそれらのコポリマー、例えばエチレン－ブテン；エチレン－オクテン；ポリプロピレン及びそれらのコポリマー；ポリブテン；ポリイソプレン；エチレン－プロピレン－ゴム（ＥＰＲ）；エチレン－プロピレン－ジエンモノマーゴム（ＥＰＤＭ）；エチレン－アクリレートゴム；ブタジエン－アクリロニトリルゴム、エチレン－アクリル酸（ＥＡＡ）、エチレン－酢酸ビニル（ＥＶＡ）；アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンゴム（ＡＢＳ）、ブロックコポリマースチレンエチレンブタジエンスチレン（ＳＥＢＳ）；ブロックコポリマースチレンブタジエンスチレン（ＳＢＳ）；メタクリレート－ブタジエン－スチレン（ＭＢＳ）タイプのコア－シェルエラストマー、又は上記の１つ以上の混合物を含むエラストマー主鎖から選択することができる。

【００４９】

強化剤が官能化されている場合、主鎖の官能化は、官能基を含むモノマーの共重合又は更なる成分を用いたポリマー主鎖のグラフト化に由来することができる。

【００５０】

官能化された強化剤の具体的な例は、とりわけ、エチレンと、アクリル酸エステルとグリシジルメタクリレートとのターポリマー、エチレンとブチルエステルアクリレートとのコポリマー；エチレンと、ブチルエステルアクリレートとグリシジルメタクリレートとのコポリマー；エチレン－無水マレイン酸コポリマー；無水マレイン酸でグラフトされたＥＰＲ；無水マレイン酸でグラフトされたスチレンコポリマー；無水マレイン酸でグラフトされたＳＥＢＳコポリマー；無水マレイン酸でグラフトされたスチレン－アクリロニトリルコポリマー；無水マレイン酸でグラフトされたＡＢＳコポリマーである。

【００５１】

強化剤は、組成物（Ｃ）の総重量を基準として１重量％超、２重量％超又は３重量％超の総量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。強化剤は、ポリマー組成物（Ｃ）の総重量を基準として３０重量％未満、２０重量％未満、１５重量％未満又は１０重量％未満の総量で組成物（Ｃ）中に存在し得る。

【００５２】

ポリマー組成物（Ｃ）は、可塑剤、着色剤、顔料（例えば、カーボンブラック及びニグロシンなどの黒色顔料）、帯電防止剤、染料、潤滑剤（例えば、直鎖低密度ポリエチレン、ステアリン酸カルシウム若しくはマグネシウム又はモンタン酸ナトリウム）、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、核形成剤及び酸化防止剤など、当技術分野で一般に使用されている他の従来の添加剤も含み得る。

【００５３】

ポリマー組成物（Ｃ）は、１種以上の他のポリマー、好ましくは本発明のポリアミド（ＰＡ）と異なるポリアミドも含み得る。とりわけ、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、より一般的には芳香族若しくは脂肪族飽和二酸と、脂肪族飽和若しくは芳香族第一級ジアミン、ラクタム、アミノ酸又はこれらの異なるモノマーの混合物の間の重縮合によって得られるポリアミドなど、半結晶性又はアモルファスのポリアミドを挙げることができる。

【００５４】

ポリマー組成物（Ｃ）の調製

本発明は、更に、上で詳述されたような組成物（Ｃ）の製造方法であって、前記方法が、ポリアミド（ＰＡ）と、特定の成分、例えば充填剤、強化剤、安定化剤、及び任意の他の任意選択の添加剤とを溶融ブレンドする工程を含む方法に関する。

【００５５】

任意の溶融ブレンディング方法が、本発明との関連でポリマー成分と非ポリマー成分とを混合するために用いられ得る。例えば、ポリマー成分及び非ポリマー成分は、一軸スクリュー押出機若しくは二軸スクリュー押出機、撹拌機、一軸スクリュー若しくは二軸スクリューニーダー、又はバンバリーミキサー等の溶融ミキサーに供給することができ、添加するステップは、全ての成分の同時添加又はバッチ式の段階的添加であり得る。ポリマー成分及び非ポリマー成分がバッチ式で徐々に添加される場合、ポリマー成分及び／又は非ポリマー成分の一部がまず添加され、次いで十分に混合された組成物が得られるまで、その後に添加される残りのポリマー成分及び非ポリマー成分と溶融混合される。補強剤が長い物理的形状（例えば、長いガラス繊維及び連続繊維）を示す場合、補強された組成物を調製するために延伸押出成形又は引抜成形が用いられ得る。

【００５６】

物品及び用途

本発明は、また、本発明のポリアミド（ＰＡ）を含む物品、及び上記のコポリマー組成物（Ｃ）を含む物品にも関する。

【００５７】

物品は、特に、携帯用電子デバイス、ＬＥＤパッケージング、オイル及びガス関係の構成要素、食品に接触する構成要素（食品フィルム及びケーシングを含むが、これらに限定されない）、電気部品及び電子部品（コンピュータ用電源装置の構成要素、データシステム及びオフィス機器、並びに表面実装技術と互換性のあるコネクタ及び接点を含むが、こ

れらに限定されない）、医療機器の構成要素、建設関係の構成要素（冷却及び加熱システム用のパイプ、コネクタ、マニホールド、及びバルブ；ボイラー及びメーターの構成要素；ガスシステムのパイプ及び付属品；並びにミニサーキットブレーカー用の電気保護装置、コンタクタ、スイッチ、及びソケットを含むが、これらに限定されない）、産業用構成部品、配管構成部品（パイプ、バルブ、付属品、マニホールド、シャワータップ、及びシャワーバルブを含むが、これらに限定されない）、自動車部品、及び航空宇宙用構成部品（船内キャビン構成要素を含むが、これらに限定されない）において使用することができる。

【００５８】

本物品は、例えば、携帯用電子デバイス構成部品であり得る。本明細書で用いる場合、「携帯用電子デバイス」は、様々な場所で便利に運ばれ且つ使用されることを意図される電子デバイスを意味する。携帯用電子デバイスとしては、携帯電話、携帯情報端末（「ＰＤＡ」）、ラップトップコンピュータ、タブレットコンピュータ、ウェアラブルコンピューティングデバイス（例えば、スマートウォッチ、スマートグラス等）、カメラ、携帯オーディオプレーヤー、携帯ラジオ、全地球位置測定システム受信機、及び携帯ゲームコンソールを挙げることができるが、それらに限定されない。

【００５９】

携帯用電子デバイス構成部品は、例えば、無線アンテナ及び本組成物（Ｃ）を含み得る。この場合、無線アンテナは、ＷｉＦｉアンテナ又はＲＦＩＤアンテナであることができる。携帯用電子デバイス構成部品は、また、アンテナハウジングであり得る。携帯用電子デバイス構成部品の更なる例としては、限定するものではないが、マイクロスピーカー、マイクロスイッチ、マイクロレシーバー、コネクタ、カメラモジュール、バックハウジング、バッテリーカバー、シャーシ、及びフレームが挙げられる。

【００６０】

いくつかの実施形態では、携帯用電子デバイス構成部品は、アンテナハウジングである。いくつかのそのような実施形態では、無線アンテナの少なくとも一部分は、ポリマー組成物（Ｃ）上に配置される。それに加えて又はその代わりに、無線アンテナの少なくとも一部をポリマー組成物（Ｃ）からずらす（例えば接触させない）ことができる。いくつかの実施形態では、デバイス構成部品は、取付け穴又は他の締結デバイス（それ自体と、回路基板、マイクロホン、スピーカー、ディスプレイ、バッテリー、カバー、ハウジング、電気若しくは電子コネクタ、ヒンジ、無線アンテナ、スイッチ、又はスイッチパッドを含むが、それらに限定されない、携帯用電子デバイスの別の構成部品との間のスナップフィットコネクタを含むが、それらに限定されない）を持った取付け構成部品のものであることができる。いくつかの実施形態では、携帯用電子デバイスは、入力デバイスの少なくとも一部であることができる。

【００６１】

オイル及びガス関係の構成要素の例としては、限定するものではないが、コンプレッサーリング、ポペット、バックアップシールリング、電気コネクタ、ラビリンスシール、モーターエンドプレート、ベアリング、ブッシング、サックロッドガイド、及びダウンホールチューブが挙げられる。

【００６２】

自動車部品の例としては、限定するものではないが、熱管理システムの構成要素（限定するものではないが、サーモスタットハウジング、水入口／出口バルブ、水ポンプ、水ポンプインペラ、並びにヒーターコア及びエンドキャップなど）、空気管理システム構成要素（限定するものではないが、ターボチャージャーアクチュエータ、ターボチャージャーバイパスバルブ、ターボチャージャーホース、ＥＧＲバルブ、ＣＡＣハウジング、排気ガス再循環システム、電子制御スロットルバルブ、及び熱風ダクトなど）、トランスミッション構成要素及びローンチ装置構成要素（限定するものではないが、デュアルクラッチトランスミッション、自動マニュアルトランスミッション、連続可変トランスミッション、自動トランスミッション、トルクコンバーター、デュアルマスフライホイール、パワーテ

イクオフ、クラッチシリンダー、シールリング、スラストワッシャー、スラストベアリング、ニードルベアリング、及びチェックボールなど）、自動車用電子部品、自動車用照明部品（限定するものではないが、モーターエンドキャップ、センサー、ＥＣＵハウジング、ボビン及びソレノイド、コネクタ、回路保護／リレー、アクチュエータハウジング、Ｌｉイオンバッテリーシステム、並びにヒューズボックスなど）、トラクションモーターとパワーエレクトロニクス構成要素（限定するものではないが、バッテリーパックなど）、燃料及び選択的触媒還元（「ＳＣＲ」）システム（限定するものではないが、ＳＣＲモジュールのハウジング及びコネクタ、ＳＣＲモジュールのハウジング及びコネクタ、燃料フランジ、ロールオーバーバルブ、クイックコネクト、フィルターハウジング、燃料レール、燃料供給モジュール、燃料ホース、燃料ポンプ、燃料インジェクターＯリング、及び燃料ホースなど）、流体システム構成要素（例えば燃料システム構成要素）（限定するものではないが、入口及び出口バルブ、並びに流体ポンプ構成要素など）、内部構成要素（例えばダッシュボード構成要素、ディスプレイ構成要素、及びシート構成要素など）、並びに構造及び軽量化構成要素（例えばギア及びベアリング、サンルーフ、ブラケット及びマウント、電気式バッテリーハウジング、熱管理構成要素、ブレーキシステム要素、並びにポンプ及びＥＧＲシステム）が挙げられる。

【００６３】

ポリアミド（ＰＡ）、ポリマー組成物（Ｃ）及びそれらから調製された物品は、単層又は多層物品において、包装用途向けのガスバリア材料としても使用され得る。

【００６４】

ポリアミド（ＰＡ）、ポリマー組成物（Ｃ）、及びそれらから製造された物品は、自動車用途、例えば空気導入系、冷却及び加熱系、駆動系及び燃料系、ビーム及び構造支持体、パン及びカバーにおいて使用することもできる。

【００６５】

物品は、本発明のポリアミド（ＰＡ）又はポリマー組成物（Ｃ）から、熱可塑性樹脂に適応した任意のプロセス、例えば押出、射出成形、ブロー成形、回転成形又は圧縮成形によって成形することができる。ポリアミド（ＰＡ）及びポリマー組成物（Ｃ）は、ハイブリッド構造を構築するために予め形成された形状をオーバーモールドする際にも使用することができる。

【００６６】

物品は、本発明のポリアミド（ＰＡ）又はポリマー組成物（Ｃ）から、例えばフィラメントの形態にある材料の押出の工程を含むプロセスによって、又は材料のレーザー焼結の工程を含むプロセス（この場合は材料は粉末形態である）によって、印刷することができる。

【００６７】

本発明は、付加製造システムにより３次元（３Ｄ）物体を製造する方法であって、

－　本発明のポリアミド（ＰＡ）又はポリマー組成物（Ｃ）を含む部品材料を提供する工程と、

－　この部品材料から３次元物体の層を印刷する工程と

を含む方法にも関する。

【００６８】

ポリアミド（ＰＡ）又はポリマー組成物（Ｃ）は、それ故、３Ｄ印刷のプロセス、例えば、熱溶解積層法（ＦＤＭ）としても知られる、溶融フィラメント製造法に使用されるスレッド又はフィラメントの形態にあることもできる。

【００６９】

ポリアミド（ＰＡ）又はポリマー組成物（Ｃ）は、また、３Ｄ印刷のプロセス、例えば選択的レーザー焼結法（ＳＬＳ）に使用される、粉末、例えば実質的に球形の粉末の形態にあることができる。

【００７０】

ポリアミド（ＰＡ）、組成物（Ｃ）及び物品の使用

本発明は、上で記載されたような、携帯用電子デバイス構成部品を製造するための上記のポリアミド（ＰＡ）、組成物（Ｃ）又は物品の使用に関する。

【００７１】

本発明は、また、物体を３Ｄ印刷するための上記のポリアミド（ＰＡ）又は組成物（Ｃ）の使用に関する。

【００７２】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、それが用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【実施例】

【００７３】

本実施例は、ポリアミドの合成、熱性能を実証する。

【００７４】

サンプルを形成するために使用した原材料は以下に示す通りである：

－ ヘキサメチレンジアミン（７０重量％、Ａｓｃｅｎｄ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓより）

－ １，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（Ｍｉｔｓｕｂｉｓｈｉ Ｇａｓ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙより）

－ テレフタル酸（Ｆｌｉｎｔ Ｈｉｌｌｓ Ｒｅｓｏｕｒｃｅｓより）

－ １，４－シクロヘキサンジカルボン酸（Ｅａｓｔｍａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙより）

－ イソフタル酸（Ｆｌｉｎｔ Ｈｉｌｌｓ Ｒｅｓｏｕｒｃｅｓより）

－ アジピン酸（Ｉｎｖｉｓｔａより）

－ ２，６－ナフタレンジカルボン酸（Ｉｎｄｏｒａｍａより）

－ ビ安息香酸（Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈより）

－ ５－ヒドロキシイソフタル酸（Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈより）

－ 酢酸（Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈより）

－ リン酸（Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈより）

【００７５】

ポリアミドの合成

この実施例は、ポリアミドの合成を示す。

【００７６】

全てのポリアミドは、圧力調整弁を装着した留出物ラインを備えたオートクレーブ反応器において類似の方法に従って調製した。一例として、ポリアミドＥ１の調製において、反応器に、１７９．３ｇの７０％ヘキサメチレンジアミン、１０２．４ｇの１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、２６６．４ｇのテレフタル酸、３０．７ｇの１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２０６ｇの脱イオン水、２．２ｇの氷酢酸、及び０．２ｇのリン酸を入れた。反応器を密閉し、窒素でパージし、２６０℃に加熱した。内圧を１２０ｐｓｉｇに維持するために、発生した蒸気をゆっくりと放出した。温度を３２０℃に上げた。反応混合物を３２０℃に保持し、反応圧力を大気圧まで低下させた。更に２０分間保持した後、ポリマーを反応器から取り出した。

【００７７】

以下のプロセスを使用して、大量のポリアミドを調製した（一例として、ここではポリアミドＣＥ９の調製である）。撹拌されているバッチ式容器に、１２．２５ｋｇの脱イオン水、２８．７ｋｇの７０％ヘキサメチレンジアミンからなるジアミン成分、及び１９．３ｋｇのテレフタル酸と８．３ｋｇのイソフタル酸とからなるジカルボン酸成分を入れた。反応器に、１３．１ｇのリン酸及び２５２ｇの氷酢酸も入れた。上記混合物を１５０℃で加熱することによって塩溶液を得た。内容物を、約１８０ｐｓｉｇ及び２２０℃に維持されている反応器ゾーンに連続的にポンプ移送し、次いで３００℃に維持されている高圧ゾーンに、その後３５０℃に加熱されている１００ｐｓｉｇの管状反応器を通してポンプ

輸送した。溶融物は、前方真空ベントを備えた二軸スクリュー押出機に供給した。完成したポリマーをストランドダイを通して水浴に押し出し、細かく刻んでペレットにした。

【００７８】

サンプルパラメータを表１に示す。表１において、ＨＭＤＡはヘキサメチレンジアミンを指し、ＴＡはテレフタル酸を指し、ＩＡはイソフタル酸を指し、ＡＡはアジピン酸を指し、ＮＤＡは２，６－ナフタレンジカルボン酸を指し、ＢＢＡは４，４’－ビフェニルジカルボン酸を指し、ＨＩＡは５－ヒドロキシイソフタル酸を指す。

【００７９】

【表１】

表 1

| サンプル No. | モノマー | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ジアミン (mol%) | | ジカルボン酸 (mol%) | | | | | | |
| | HMDA | 1,3-BAC | TA | CHDA | IA | AA | NDA | BBA | HIA |
| CE1 | 25 | 75 | 25 | 75 | | | | | |
| CE2 | 50 | 50 | 25 | 75 | | | | | |
| E1 | 60 | 40 | 90 | 10 | | | | | |
| E2 | 60 | 40 | 80 | 20 | | | | | |
| CE3 | 60 | 40 | 90 | | | | 10 | | |
| CE4 | 60 | 40 | 90 | | | | | 10 | |
| E3 | 70 | 30 | 97 | 3 | | | | | |
| E4 | 70 | 30 | 93 | 1 | | 6 | | | |
| E5 | 70 | 30 | 90 | 10 | | | | | |
| CE5 | 70 | 30 | 90 | | | | 10 | | |
| CE6 | 70 | 30 | 90 | | | | | | 10 |
| E6 | 70 | 30 | 70 | 30 | | | | | |
| E7 | 70 | 30 | 50 | 50 | | | | | |
| CE7 | 80 | 20 | 5 | 95 | | | | | |
| CE8 | | 100 | 100 | | | | | | |
| CE9 | 100 | | 70 | | 30 | | | | |
| CE10 | 100 | | 50 | | 50 | | | | |
| CE11 | 100 | | 65 | | | 35 | | | |

【００８０】

熱性能

熱性能を実証するために、Ｔｍ、Ｔｇ、及びΔＨｆを上記の通りに測定した。熱試験の結果を表２に示す。

【００８１】

【表２】

表２

| サンプル No. | 特性 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Tg (℃) | Tm (℃) | $\Delta H_f$ (J/g) | Tc (℃) |
| CE1 | 187 | 327 | 10 | 183 |
| CE2 | 142 | 302 | 30 | 248 |
| E1 | 166 | 304 | 31 | 225 |
| E2 | 167 | 305 | 33 | 225 |
| CE3 | 167 | 290 | 30 | 208 |
| CE4 | 165 | 272 | 40 | |
| E3 | 162 | 326 | 46 | 279 |
| E4 | 159 | 320 | 43 | 270 |
| E5 | 167 | 320 | 35 | 249 |
| CE5 | 134 | 273 | 33 | 220 |
| CE6 | 177 | 301 | 9 | |
| E6 | 157 | 322 | 38 | 267 |
| E7 | 159 | 313 | 31 | 275 |
| CE7 | 156 | 383 | 45 | >330 |
| CE8 | 145 | 267 | 25 | |
| CE9 | 133 | 319 | 53 | 271 |
| CE10 | 130 | 269 | 24 | 186 |
| CE11 | 105 | 325 | 68 | 287 |

【００８２】

表２を参照すると、脂環式ジカルボン酸が組み込まれたサンプルは、芳香族ジカルボン酸を含むサンプルと比較して、全体として大幅に改善された熱性能を有していた。特に、本発明による各サンプルであるＥ１～Ｅ７は、少なくとも１４５℃のＴｇ、少なくとも２９５℃のＴｍ、及び少なくとも３０Ｊ／ｇのΔＨｆを有する。他方で、ＣＥ７以外の各比較例（ＣＥ）は、Ｔｇ、Ｔｍ、及びΔＨｆのうちの少なくとも１つがそれぞれ１４５℃、２９５℃、及び３０Ｊ／ｇ未満である。ＣＥ７に関しては、Ｔｍは３６０℃を大幅に上回っており、劣化させずに溶融加工（例えば射出成形）することはできない。

【００８３】

更に、Ｅ１をＣＥ３及びＣＥ４と比較すると、予想外にも、１，４－ＣＨＤＡが組み込まれたポリアミドが、１，４－ＣＨＤＡを芳香族ジカルボン酸に置き換えた対応するポリアミドと比較して、全体として改善された熱性能を有することを示している。例えば、Ｅ１（１，４－ＣＨＤＡを含む）は、１４５℃を超えるＴｇ、２９５℃を超えるＴｍ、及び３０Ｊ／ｇを超えるΔＨｆを有していた。他方で、ＣＥ３（ＮＤＡを含む）及びＣＥ４（ＢＢＡを含む）は共に２９５℃未満のＴｍを有していた。別の例として、Ｅ１と同様に、Ｅ５（１，４－ＣＨＤＡを含む）は、１４５℃を超えるＴｇ、２９５℃を超えるＴｍ、及び３０Ｊ／ｇを超えるΔＨｆを有していた。他方で、ＣＥ５（ＮＤＡを含む）は、１４５℃未満のＴｇ及び２９５℃未満のＴｍを有しており、ＣＥ６（ＨＩＡを含む）は３０Ｊ／ｇ未満のΔＨｆを有していた。これらの実施例は、ビス（アミノアルキル）シクロヘキサンを使用すると、驚くべきことに、得られるポリアミドが、ＣＨＤＡを芳香族ジカルボン酸に置き換えた対応するポリアミドと比較して、全体として改善された熱性能を有することを示している。

【００８４】

上記の実施形態は、例示的であり、限定的でないことが意図される。更なる実施形態は、本発明の概念内である。加えて、本発明は特定の実施形態に関連して記載されているが

、当業者は、変更が本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく形式上及び詳細になされ得ることを認める。上記の文書の参照によるいかなる援用も、本明細書での明確な開示に反している主題はまったく援用されないように限定される。

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
審査官　藤井 明子
(56)参考文献　国際公開第２０１８／１７２７１７（WO，Ａ１）
特開２００４－２７７４４５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－１０５３１５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２８５５５３（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第０２７２７９５１（ＥＰ，Ａ１）
国際公開第２０１７／０５６６９２（WO，Ａ１）
特開２０１８－１７８１１７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０２８４２３（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　６９／００－６９／５０
Ｃ０８Ｌ　１／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ　３／００－１３／０８