

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5656865号
(P5656865)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 77/00	(2006.01)	C08L 77/00
C08L 79/02	(2006.01)	C08L 79/02
C08K 3/08	(2006.01)	C08K 3/08

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541343 (P2011-541343)
(86) (22) 出願日	平成21年12月10日 (2009.12.10)
(65) 公表番号	特表2012-512301 (P2012-512301A)
(43) 公表日	平成24年5月31日 (2012.5.31)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2009/066807
(87) 國際公開番号	W02010/076145
(87) 國際公開日	平成22年7月8日 (2010.7.8)
審査請求日	平成24年12月7日 (2012.12.7)
(31) 優先権主張番号	08171803.3
(32) 優先日	平成20年12月16日 (2008.12.16)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100112793 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱老化抵抗性ポリアミド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) ポリアミド 1 0 ~ 9 9 . 9 4 質量 %、
 B) 第 1 級、第 2 級、第 3 級のアミノ基の比 1 / 0 . 8 / 0 . 5 ~ 1 / 1 . 2 / 0 . 8
 を有するポリエチレンイミンホモポリマー又は - コポリマー 0 . 0 5 ~ 5 質量 %、
 C) 鉄粉末 0 . 0 1 ~ 2 0 質量 %、
 D) 更なる添加剤 0 ~ 7 0 質量 %

を含み、

この A ~ D の質量 % の合計が 1 0 0 % である、

熱可塑性成形材料。

10

【請求項 2】

成分 D 1) として、纖維形状又は粒子形状の添加剤 1 ~ 4 5 質量 % を含む、請求項 1 記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 3】

成分 D 2) として、潤滑剤 0 . 0 5 ~ 3 質量 % を含む、請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 4】

成分 D 3) として、銅含有安定剤又は立体障害フェノール又はその混合物 0 . 0 5 ~ 3 質量 % を含む、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 5】

20

成分D 4)として、ニグロシン0 . 0 5 ~ 1 0 質量%を含む、請求項1から4のいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項6】

成分A)が、ポリアミド6 6又はポリアミド6 6と他のポリアミドとの混合物から構成されている、請求項1から5のいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項7】

(ASTM D 1 9 2 1 - 8 9、方法Aにより)成分C)の平均粒径d₅₀が最大4 5 0 μmである、請求項1から6のいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項8】

全ての種類の繊維、シート及び成形体の製造のための請求項1から7のいずれか1項記載の熱可塑性成形材料の使用。 10

【請求項9】

請求項1から7のいずれか1項記載の熱可塑性成形材料から得られる、全ての種類の繊維、シート及び成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の詳細な説明

本発明は、

A)ポリアミド1 0 ~ 9 9 . 9 4 質量%、

B)ポリエチレンイミンホモ-又は-コポリマー0 . 0 5 ~ 5 質量%、

C)鉄粉末0 . 0 1 ~ 2 0 質量%、

D)更なる添加剤0 ~ 7 0 質量%

を含み、

このA ~ Dの質量%の合計が1 0 0 %である、

熱可塑性成形材料に関する。

【0 0 0 2】

さらに、本発明は、全ての種類の繊維、シート及び成形体を製造するための本発明による成形材料の使用並びにその際に得られる成形体に関する。

【0 0 0 3】

熱可塑性ポリアミド、例えばPA 6及びPA 6 6はしばしば、ガラスファイバー強化された成形材料の形で、その寿命の間高められた温度に曝されている建材のための建築原材料として使用され、その際、熱酸化による損傷が生じる。知られている熱安定剤の添加により、この熱酸化による損傷の発生は、確かに延期されることがあるが、しかし持続的に妨げられることはできず、このことは例えば機械的な特性値の低下の形で現れる。ポリアミドの熱老化抵抗性(WAB)の改善は極めて所望されており、というのもこれにより、熱負荷された建材にとってより長期の寿命が達成されることがあるか、又はその破損リスクが低下されることができるからである。又は、改善されたWABは、より高温での建材の使用をも可能にすることができる。 30

【0 0 0 4】

Kunststoff Handbuch 3. Technische Thermoplaste, 4. Polyamide, 1998 Carl Hanser Verlag Muenchen Wien, Herausgeber L. Bottenbruch, R. Binsackからは、ポリアミドでの様々な熱安定剤の使用が知られている。熱可塑性ポリマー中の超分枝したポリエチレンイミンの使用は、例えばドイツ連邦共和国特許第1 0 0 3 0 5 5 3号及びドイツ連邦共和国特許第1 0 2 0 0 5 0 0 5 8 4 7号から知られている。 40

【0 0 0 5】

欧洲特許第1 0 6 5 2 3 6号からは、強化されていないポリアミドが知られており、このポリアミドではポリエチレンイミン及びオリゴカルボン酸が重合の間に使用される。この記載の成形材料は改善された溶剤抵抗性を示し、しかし、このWABは改善に値する。

【0 0 0 6】

50

ポリアミド中の元素状鉄粉末の使用は、国際公開第2006/074912号及び国際公開第WO2005/007727号から知られている。

【0007】

この熱老化抵抗性は、知られている成形材料中で、特により長期の熱負荷期間にわたり、いまだに不十分である。

【0008】

従って、本発明は、改善されたWAB及び良好な流動能並びに機械的性質(Mechanik)を有する熱可塑性ポリアミド成形材料を提供するという課題に基づく。

【0009】

これに応じて、冒頭に定義された成形材料が見出された。好ましい実施態様は、従属請求項から取り出すことができる。10

【0010】

成分A)として、本発明による成形材料は、少なくとも1種のポリアミド10~99.94質量%、好ましくは20~95質量%、特に20~80質量%を含む。

【0011】

本発明による成形材料のポリアミドは一般に、ISO307により25で96質量%硫酸中の0.5質量%溶液中で測定して、90~350ml/g、好ましくは110~240ml/gの粘度数を有する。

【0012】

少なくとも5000の分子量(質量平均値)を有する半結晶性又はアモルファスの樹脂(例えば米国特許公報第2071250号、第2071251号、第2130523号、第2130948号、第2241322号、第2312966号、第2512606号及び第3393210号に記載される)が好ましい。20

【0013】

これらの例は、7~13の環員を有するラクタムから誘導されるポリアミド、例えばポリカプロラクタム、ポリカブリルラクタム及びポリラウリンラクタム並びにジカルボン酸とジアミンとの反応によって得られるポリアミドである。

【0014】

ジカルボン酸として、炭素原子6~12個、とりわけ6~10個を有するアルカンジカルボン酸、及び芳香族ジカルボン酸が使用可能である。ここでは、単に、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及びテレフタル酸及び/又はイソフタル酸を酸として挙げることができる。30

【0015】

ジアミンとしては、特に、6~12個の、特に6~8個の炭素原子を有するアルカンジアミン並びにm-キシリレンジアミン、ジ-(4-アミノフェニル)メタン、ジ-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ-(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ジ-(4-アミノシクロヘキシル)プロパン又は1,5-ジアミノ-2-メチルpentanが適している。

【0016】

好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジピン酸アミド、ポリヘキサメチレンセバシン酸アミド及びポリカプロラクタム並びにコポリアミド6/66であり、これは特にカプロラクタム単位5~95質量%の割合を有する。40

【0017】

さらに、適当なポリアミドは、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第10313681号、欧州特許出願公開第1198491号及び欧州特許第922065号に記載されているように、-アミノアルキルニトリル、例えばアミノカプロニトリル(PA-6)及びアジポジニトリルとヘキサメチレンジアミン(PA-66)とから、いわゆる直接重合によって水の存在で得ることができる。

【0018】

さらにまた、例えば1,4-ジアミノブタンとアジピン酸とを高められた温度下で縮合50

させることによって得られるポリアミド(ポリアミド4, 6)も挙げられる。この構造のポリアミドのための製造方法は、例えば欧州特許出願公開第38094号、欧州特許出願公開第38582号及び欧州特許出願公開第39524号に記載されている。

【0019】

さらに、前記のモノマーの2つ又はそれ以上の共重合によって得ることができるポリアミド、又は複数のポリアミドの混合物も適しており、その際に混合比は任意である。特に好ましくは、ポリアミド66と他のポリアミド、特にコポリアミド6/66との混合物である。

【0020】

さらに、そのような部分芳香族コポリアミド、例えばPA 6/6T及びPA 66/6Tが特に有利であることが判明しており、それらのトリアミン含量は0.5質量%未満、好ましくは0.3質量%未満である(欧州特許出願公開(EP-A)第299444号参照)。

【0021】

低いトリアミン含量を有する好ましい部分芳香族コポリアミドの製造は、欧州特許出願公開第129195号及び欧州特許出願公開第129196号に記載の方法により行なうことができる。

【0022】

次のリストは、総括的なものではないが、本発明の範囲内で記載されたポリアミドA)及び他のポリアミドA)並びに存在するモノマーを含む。

A B - ポリマー :

PA 4 ピロリドン

PA 6 - カプロラクタム

PA 7 エタノラクタム

PA 8 カブリルラクタム

PA 9 9 - アミノペラルゴン酸

PA 11 11 - アミノウンデカン酸

PA 12 ラウリンラクタム、

AA / BB - ポリマー

PA 46 テトラメチレンジアミン、アジピン酸

PA 66 ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸

PA 69 ヘキサメチレンジアミン、アゼライン酸

PA 610 ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸

PA 612 ヘキサメチレンジアミン、デカンジカルボン酸

PA 613 ヘキサメチレンジアミン、ウンデカンジカルボン酸

PA 1212 1, 12 - ドデカンジアミン、デカンジカルボン酸、

PA 1313 1, 13 - ジアミノトリデカン、ウンデカンジカルボン酸、

PA 6T ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸

PA MXD6 m - キシリレンジアミン、アジピン酸

AA / BB - ポリマー

PA 6I ヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸

PA 6 - 3 - T トリメチルヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸

PA 6 / 6T (PA 6 及び PA 6T を参照)

PA 6 / 66 (PA 6 及び PA 66 を参照)

PA 6 / 12 (PA 6 及び PA 12 を参照)

PA 66 / 6 / 610 (PA 66, PA 6 及び PA 610 を参照)

PA 6I / 6T (PA 6I 及び PA 6T を参照)

PA PACM12 ジアミノジシクロヘキシルメタン、ラウリンラクタム

PA 6I / 6T / PACM PA 6I / 6T と同様 + ジアミノジシクロヘキシルメタン

PA 12 / MACMI ラウリンラクタム、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、

10

20

30

40

50

イソフタル酸

P A 1 2 / M A C M T ラウリンラクタム、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、テレフタル酸

P A P D A - T フェニレンジアミン、テレフタル酸。

【 0 0 2 3 】

熱可塑性成形材料は、成分B)として、本発明により、少なくとも1種のポリエチレンイミン・ホモポリマー又は-コポリマー0.05~5質量%を含む。好ましくは、B)の割合は、A)~D)に対して、0.1~3質量%、特に0.1~1質量%である。

【 0 0 2 4 】

ポリエチレンイミンとは、本発明の範囲においては、単独重合体も共重合体も意味すべきであり、それらは、例えばUllmann Electronic Releaseにおける見出語"Aziridine"での方法に従って又は国際公開第94/12560号に従って得られる。

【 0 0 2 5 】

単独重合体は、一般に、エチレンイミン(アジリジン)を、水性又は有機の溶液中で、酸を開裂する化合物、酸又はルイス酸の存在下で重合することによって得られる。かかる単独重合体は、分岐ポリマーであって、通常は、第1級、第2級及び第3級のアミノ基を、約30%対40%対30%の比で含むポリマーである。それらのアミノ基の分布は、一般に、¹³C-NMR分光分析法によって測定できる。これは、好ましくは1/0.8/0.5~1/1.3/0.8、特に1/1.1/0.8~1/1.2/0.8である。

【 0 0 2 6 】

コモノマーとしては、好ましくは、少なくとも2個のアミノ官能を有する化合物が使用される。好適なコモノマーとしては、例えばアルキレン基中に2~10個のC原子を有するアルキレンジアミンが挙げられ、その際、エチレンジアミン及びプロピレンジアミンが好ましい。更に適したコモノマーは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ジヘキサメチレントリアミン、アミノプロピルエチレンジアミン及びビスマミノプロピルエチレンジアミンである。

【 0 0 2 7 】

ポリエチレンイミンは、通常は、100~3000000の、好ましくは800~200000の平均分子量(質量平均)を有する(光散乱によって測定される)。この好ましいM_wは、900~50000、特に1100~25000である。

【 0 0 2 8 】

さらに、架橋されたポリエチレンイミンであって、ポリエチレンイミンと、官能基として少なくとも1個のハロゲンヒドリン単位、グリシジル単位、アジリジン単位、イソシアネート単位又はハロゲン原子を有する二官能性又は多官能性の架橋剤との反応によって得られるポリエチレンイミンが適している。例としては、2~100個のエチレンオキシド単位及び/又はプロピレンオキシド単位を有するポリアルキレングリコールのエピクロロヒドリンもしくはビスクロロヒドリンエーテル並びにドイツ連邦共和国特許出願公開第19931720号及び米国特許第4144123号に挙げられる化合物が挙げられる。架橋されたポリエチレンイミンの製造方法は、とりわけ上述の刊行物並びに欧州特許出願公開第895521号及び欧州特許出願公開第25515号から公知である。

【 0 0 2 9 】

さらに、グラフトされたポリエチレンイミンが適しており、その際、グラフト剤として、ポリエチレンイミンのアミノ基又はイミノ基と反応しうる全化合物を使用できる。好適なグラフト剤及びグラフトされたポリエチレンイミンの製造方法は、例えば欧州特許出願公開第675914号から取り出すことができる。

【 0 0 3 0 】

同様に適したポリエチレンイミンは、本発明の意味合いにおいて、アミド化された重合体であって、通常はポリエチレンイミンと、カルボン酸、そのエステルもしくは無水物、カルボン酸アミド又はカルボン酸ハロゲン化物との反応によって得られる重合体である。

10

20

30

40

50

ポリエチレンイミン鎖中のアミド化された窒素原子の割合に応じて、アミド化された重合体は、後に上述の架橋剤と架橋させることができる。好ましくは、その場合に、30%までのアミノ官能がアミド化され、それにより引き続いての架橋反応のためになおも十分な第1級及び/又は第2級の窒素原子が提供される。

【0031】

さらに、アルコキシ化されたポリエチレンイミンであって、例えばポリエチレンイミンとエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドとの反応によって得られるポリエチレンイミンが適している。また、かかるアルコキシ化された重合体は、引き続き架橋可能である。

【0032】

更なる好適な本発明によるポリエチレンイミンとしては、ヒドロキシル基を有するポリエチレンイミン及び両性のポリエチレンイミン(アニオン性基の導入)並びに通常は長鎖の炭化水素基をポリマー鎖中に導入することによって得られる親油性のポリエチレンイミンが挙げられる。かかるポリエチレンイミンの製造方法は、当業者に知られているので、これについての更なる詳細は必要とされない。

【0033】

成分C)として、本発明による成形材料は、鉄粉末0.01~20質量%、好ましくは0.05~10質量%、特に0.1~5質量%を含む。

【0034】

鉄は、複数の同素体変態において存在する：

1. -Fe(フェライト)は、体心立方の立方体格子を形成し、磁化可能であり、炭素をあまり溶解せず、928までの純鉄中に存在する。770(キュリー温度)では、これはその強磁特性を失い、常磁性になる；鉄は770~928の温度範囲においては-Feとも呼ばれる。普通の温度及び少なくとも13000MPaの圧力では、約0.20cm³/molのVOL減少下で-Feはいわゆる-Feに移行し、その際、密度は7.85から9.1(20000MPa)に高められる。
2. -Fe(参照、オーステナイト)は、面心立方の立方体格子を形成し、磁化しておらず、多くの炭素を溶解し、928~1398の温度範囲においてしか観察できない。
3. -Feは、体心立方であり、1398及び融点1539の間で存在する。

【0035】

金属性鉄は一般的に銀白色であり、密度7.874(重金属)、融点1539、沸点2880；比熱(18~100で)約0.5g⁻¹K、引張強さ220~280N/m²である。この値は、化学的に純粋な鉄に当てはある。

【0036】

鉄は、水素を用いた酸化鉄の還元により化学的に純粋な粉末に比較してより低温で、鉄ペントカルボニルの熱分解により、Fe(CO)₅ Fe + 5COに応じて150~250で、極めて純粋な粉末-カルボニル鉄-として、又は塩化鉄(II)溶液又は硫酸鉄(II)溶液の、不溶性グラファイト又は鉄片又は鉄から構成される溶解性アノードを用いた電解により得られる。水銀カソードに対する硫酸性の、硫酸鉄(II)溶液からの析出、及び引き続くラフィネーションにより、99.99%の鉄が獲得される。大工業的には、鉄は、鉄鉱石、鉄スラグ、焙焼黄鉄鉱、炉口ダスト(Gichtstaub)の製錬により、及び、金属屑及び合金の鋳直し(Umschmelzen)により製造される。

【0037】

好ましい鉄粉末C)は、最大450μm、特に20~250μm、特にとりわけ好ましくは30~100μmの平均粒径d₅₀を有する(ASTM D1921-89、方法Aにより)。

【0038】

この種の製品は、例えば、SCM Metal ProductsのSCM IronPowder A 131として入手できる。

【0039】

10

20

30

40

50

特に良好な鉄粒子分布を達成するために、ポリマーを有するバッチを使用することができます。ポリマー、例えばポリオレフィン、ポリエステル又はポリアミドはこのために適しており、その際、好ましくはこのバッチポリマーは成分A)と同じである。この鉄の質量割合はポリマー中で通常は15~40質量%、好ましくは20~30質量%である。

【0040】

適したバッチ組成物は、例えば、Ciba Spezialitaetenchemie GmbHのShelfplus 02 2400として入手できる(ポリエチレンを有する20%のバッチ、 $d_{50} = 30 \mu\text{m}$)。

【0041】

成分D)として、本発明による成形材料は、70質量%まで、好ましくは50質量%まで更なる添加剤を含むことができる。

10

【0042】

纖維形状又は粒子形状の充填剤D1)として、炭素纖維、ガラス纖維、ガラス球、アモルファスケイ酸、ケイ酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリソ、白亜、粉末状石英、雲母、硫酸バリウム及び長石が挙げられ、これらは1~50質量%、特に1~40質量%、好ましくは10~40質量%の量で使用される。

【0043】

好ましい纖維形状充填剤としては、炭素纖維、アラミド纖維及びチタン酸カリウム纖維が挙げられ、この場合E-ガラスであるガラス纖維は特に好ましい。このガラス纖維は、ロービング又は切断ガラス(Schnittglas)として市販の形で使用されてよい。

【0044】

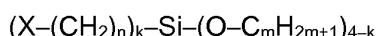
纖維形状充填剤は、熱可塑性樹脂とのより良好な相容性のためのシラン化合物で表面前処理されていてよい。

20

【0045】

適當なシラン化合物は、次の一般式

【化1】

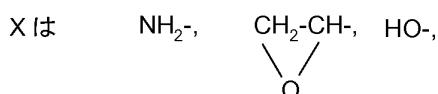


で示されるようなシラン化合物であり、

30

前記式中、置換基は、次の意味を有する:

【化2】



nは、2~10、好ましくは3~4の整数であり、

mは、1~5、好ましくは1~2の整数であり、

kは、1~3、好ましくは1の整数である。

【0046】

好ましいシラン化合物は、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノブチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシラン並びに置換基Xとしてグリシジル基を含有する相応するシランである。

40

【0047】

シラン化合物は、一般に表面被覆のために((E)に対して)0.01~2質量%、有利に0.025~1.0質量%、特に0.05~0.5質量%の量で使用される。

【0048】

針形状の鉱物質の充填剤も適當である。

【0049】

針形状の鉱物質充填剤とは、本発明の範囲では、著しく顯著な針形状の特性を有する鉱

50

物質充填剤を表す。例として、針形状の珪灰石が挙げられる。好ましくは、この鉱物は、8 : 1 ~ 35 : 1、好ましくは8 : 1 ~ 11 : 1のL / D(長さ直径)比を有する。鉱物質の充填剤は、場合によっては前記のシラン化合物で前処理されていてよいが；しかし前処理は、必ずしも必要ではない。

【0050】

他の充填剤として、カオリン、焼成カオリン、珪灰石、タルク及び白亜、並びに、付加的に、好ましくは0.1~10%の量の小片形状又は針形状のナノ充填剤が挙げられる。好ましくは、これに関して、ベーマイト、ベントナイト、モンモリロナイト、バーミキュライト、ヘクトライト及びラボナイトが使用される。平板形状のナノ充填剤と有機バインダーとの良好な相容性を得るために、該平板形状のナノ充填剤は従来技術により有機変性される。小片形状又は針形状のナノ充填剤を本発明によるナノコンポジットに添加することにより、機械的強度の更なる向上がもたらされる。10

【0051】

成分D2)として、本発明による成形材料は、潤滑剤0.05~3質量%、好ましくは0.1~1.5質量%、特に0.1~1質量%を含むことができる。

【0052】

好ましくは、10~44個のC原子、好ましくは12~44個のC原子を有する脂肪酸のA1塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はエステルもしくはアミドである。

【0053】

該金属イオンは、好ましくはアルカリ土類金属及びA1であり、その際、CaもしくはMgが特に好ましい。20

【0054】

好ましい金属塩は、ステアリン酸カルシウム及びモンantan酸カルシウム並びにステアリン酸アルミニウムである。

【0055】

また、種々の塩の混合物も使用してよく、その際、その混合比は任意である。

【0056】

カルボン酸は、一価又は二価であってよい。例としては、ペラルゴン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、マルガリン酸、ドデカン二酸、ベヘン酸、特に好ましくはステアリン酸、カプリン酸並びにモンantan酸(30~40個のC原子を有する脂肪酸の混合物)が挙げられる。30

【0057】

脂肪族アルコールは、一~四価であってよい。アルコールの例は、n-ブタノール、n-オクタノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペントエリトリットであり、この場合には、グリセリン及びペントエリトリットが好ましい。

【0058】

脂肪族アミンは、一~三価であってよい。このための例は、ステアリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ(6-アミノヘキシル)アミンであり、その際、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンが特に好ましい。好ましいエステル又はアミドは、相応してグリセリンジステアラート、グリセリントリステアラート、エチレンジアミンジステアラート、グリセリンモノパルミタート、グリセリントリラウラート、グリセリンモノベヘナート及びペントエリトリットテトラステアラートである。40

【0059】

様々なエステル又はアミドの混合物又はエステルとアミドを組合せて使用してよく、この場合混合比は、任意である。

【0060】

成分D3)として、本発明による成形材料は、0.05~3質量%、好ましくは0.1~1.5質量%、特に0.1~1質量%のCu安定剤、好ましくはCu-(I)-ハロゲ50

ン化物を、特にハロゲン化アルカリ金属、好ましくはK Iとの、特に1:4の比での混合物において、又は立体障害フェノール又はその混合物を含むことができる。

【0061】

一価の銅の塩としては、好ましくは酢酸銅(I)、塩化銅(I)、臭化銅及びヨウ化銅が該当する。それらの塩は、ポリアミドに対して、5~500 ppmの銅の量で、好ましくは10~250 ppmの銅の量で含まれている。

【0062】

好ましい特性は、特に、銅がポリアミド中に分子的分布で存在している場合に得られる。それは、該成形材料に、ポリアミド、一価の銅の塩及びアルカリ金属ハロゲン化物を均質な固溶体の形で含有する濃縮物を添加した場合に達成される。典型的な濃縮物は、例えば79~95質量%のポリアミド及び21~5質量%のヨウ化銅又は臭化銅とヨウ化カリウムとからの混合物からなる。均質な固溶体中の銅の濃度は、該溶液の全質量に対して、0.3~3質量%、特に0.5~2質量%であり、かつヨウ化銅(I)対ヨウ化カリウムのモル比は、1~11.5、好ましくは1~5である。

【0063】

前記濃縮物のために適したポリアミドは、ホモポリアミド及びコポリアミド、特にポリアミド6及びポリアミド6.6である。

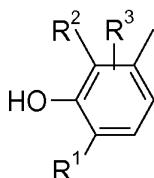
【0064】

立体障害フェノールD3)としては、原則的に、フェノール構造を有し、フェノール環に少なくとも1つの立体的に要求の高い基を有するあらゆる化合物が適している。

【0065】

好ましくは、例えば式

【化3】



の化合物が考慮され、

式中、以下を意味する：

R¹及びR²は、アルキル基、置換したアルキル基又は置換したトリアゾール基、その際、基R¹及びR²は同じか又は異なっていることができ、かつR³はアルキル基、置換したアルキル基、アルコキシ基、又は置換したアミノ基である。

【0066】

前述の種類の酸化防止剤は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第2702661号(米国特許出願公開第4360617号)に記載されている。

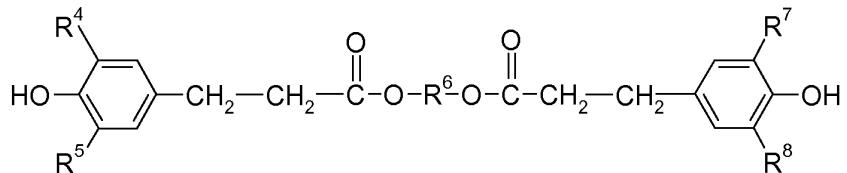
【0067】

好ましい立体障害フェノールの更なる一群は、置換されたベンゼンカルボン酸から、特に置換されたベンゼンプロピオン酸から誘導される。

【0068】

これらのクラスからの特に好ましい化合物は、式

【化4】



[式中、R⁴、R⁵、R⁷及びR⁸は、互いに無関係に、C₁~C₈-アルキル基を表し、前記

10

20

30

40

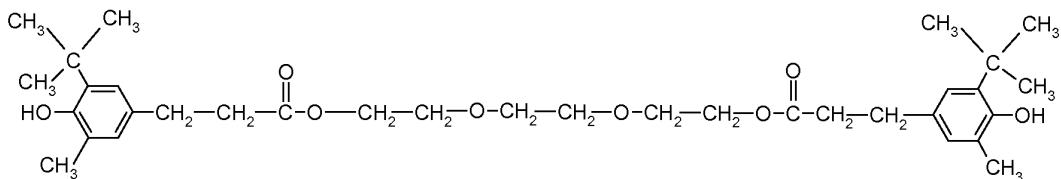
50

基はそれ自体置換されていてよい(その内の少なくとも1個は、立体的に要求の高い基である)、そしてR⁶は、1~10個のC原子を有する二価の脂肪族基であって、主鎖中にC-O結合を有してもよい基を意味する]の化合物である。

【0069】

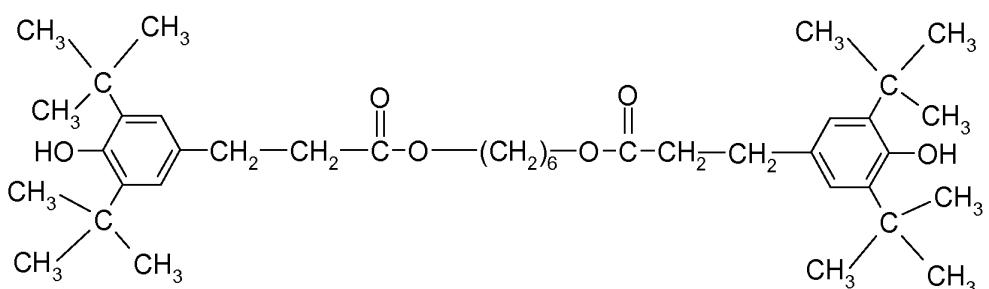
前記の式に相当する好ましい化合物は、

【化5】



(Ciba-Geigy社のIrganox(登録商標)245)

【化6】



(Ciba-Geigy社のIrganox(登録商標)259)

である。

【0070】

全体として立体障害フェノールとして次のものが例示的に挙げられる：

2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ-[2.2.2]オクタ-4-イル-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-3,5-ジステアリル-チオトリアジルアミン、2-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリシアゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン、4,4-メチレン-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ジメチルアミン。

【0071】

特に有効であること判明し、従って使用が好ましいのは、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオール-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート(Irganox(登録商標)259)、ペンタエリトリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]並びにN,N-ヘキサメチレン-ビス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド(Irganox(登録商標)1098)並びに特に良好に適しているCiba-Gei

10

20

40

50

gy 社の前記の Irganoxy (登録商標) 245 である。

【0072】

単独で又は混合物として使用できる酸化防止剤 D) は、成形材料 A) ~ D) の全質量に對して、0.05 から 3 質量 %までの量で、好ましくは 0.1 ~ 1.5 質量 %の量で、0.1 ~ 1 質量 %の量で含まれている。

【0073】

多くの場合に、1つ以下の立体障害基をフェノール性ヒドロキシ基に対してオルト位で有する立体障害フェノールが、特により長期にわたる拡散光中での貯蔵に際しての色安定性の評価に際して、特に好ましいとが判明した。

【0074】

成分 D 4) として、本発明による成形材料は、ニグロシン 0.05 ~ 5 質量 %、好ましくは 0.1 ~ 2 質量 %、特に 0.25 ~ 1 質量 % を含むことができる。

【0075】

ニグロシンとは、様々な実施態様（水溶性、脂肪溶解性、ガソリン（Sprit）溶解性）にある、一般的に、黒色又は緑色の、インジュリンと一緒に使用されるフェナジン染料（アジン染料）の群が理解され、これはウール染色及び - 印刷の際に、絹の黒着色の際に、皮革、靴クリーム、ニス、プラスチック、焼き付け塗料（Einbrennlack）、インキ、及び類似物の着色のために、並びに顕微鏡染料として使用される。

【0076】

ニグロシンを、ニトロベンゼン、アニリン及び塩酸性アニリンを金属と一緒にでの加熱により工業的に獲得する。鉄及び FeCl₃（ラテン語の niger の名 = 黒色）。

【0077】

成分 D 4) は、遊離塩基として、又は塩（例えば塩酸塩）としても使用されることがある。

【0078】

ニグロシンの更なる詳細は、例えば、電子事典 Roempp Online, Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, 見出し "Nigrosin" から取り出すことができる。

【0079】

更なる通常の添加剤 D) は、例えば 25 質量 %まで、好ましくは 20 質量 %までの量でのゴム弾性ポリマーである（しばしば、衝撃強さ改質剤、エラストマー又はゴムとも称される）。

【0080】

この場合には、これは極めて一般的に、好ましくは次のモノマー少なくとも 2 つから形成されているコポリマーである：エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソブレン、クロロブレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリルニトリル及びアクリル - 又はメタクリル酸エステルであってこのアルコール成分中に 1 ~ 18 個の C 原子を有するもの。

【0081】

この種のポリマーは、例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 14/1 卷 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961) 第 392 ~ 406 頁及び CB. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) によるモノグラフィに記載される。

【0082】

以下、このようなエラストマーの若干的好ましい種類を挙げる。

【0083】

このようなエラストマーの好ましい種類は、いわゆるエチレン - プロピレン (EPM) 又はエチレン - プロピレン - ジエン (EPDM) ゴムである。

【0084】

EPM ゴムは一般的に、実質的に二重結合をもはや有しないのに対して、EPDM ゴムは二重結合 1 ~ 20 個 / 炭素原子 100 個を有していてよい。

【0085】

10

20

30

40

50

E P D M ゴム用のジエンモノマーとして、例えば、共役ジエン、例えばイソプレン及びブタジエン、炭素原子5～25個を有する非共役ジエン、例えばペント-1,4-ジエン、ヘキサ-1,4-ジエン、ヘキサ-1,5-ジエン、2,5-ジメチルヘキサ-1,5-ジエン及びオクタ-1,4-ジエン、環状ジエン、例えばシクロpentadiエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン及びジシクロpentadiエン並びにアルケニルノルボルネン、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネン、2-イソプロペニル-5-ノルボルネン及びトリシクロジエン、例えば3-メチル-トリシクロ(5.2.1.0.2.6)-3,8-デカジエン又はそれらの混合物を挙げることができる。好ましいのは、ヘキサ-1,5-ジエン、5-エチリデン-ノルボルネン及びジシクロpentadiエンである。E P D M ゴムのジエン含量は、ゴムの全質量を基準として、好ましくは0.5～50質量%、特に1～8質量%である。
10

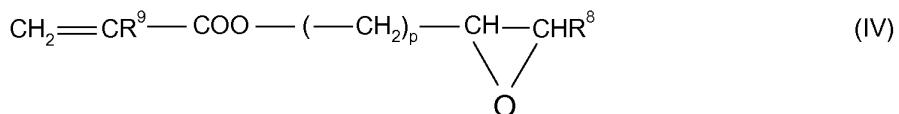
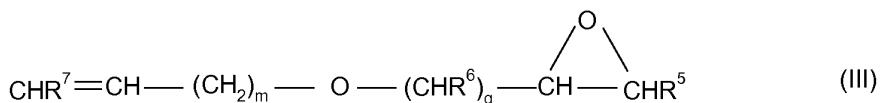
【0086】

E P M ゴム又はE P D M ゴムは、好ましくは反応性カルボン酸又はこの誘導体でグラフトされていてもよい。この場合には、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びこの誘導体、例えばグリシジル(メタ)アクリラート、並びに無水マレイン酸が挙げられる。

【0087】

好ましいゴムの更なる一群は、エチレンと、アクリル酸及び/又はメタクリル酸及び/又はこれらの酸のエステルとのコポリマーである。付加的に、ゴムは、まだなおジカルボン酸、例えばマレイン酸及びフマル酸又はこれらの酸の誘導体、例えばエステル及び無水物、及び/又はエポキシ基含有モノマーを含有していてよい。前記のジカルボン酸誘導体又はエポキシ基含有モノマーは、好ましくは一般式I又はII又はIII又はIVのジカルボン酸基含有モノマー又はエポキシ基含有モノマーをモノマー混合物に添加することによってゴム中に組み入れられる
20

【化7】



[式中、R¹～R⁹は、水素又は1～6個のC原子を有するアルキル基を表わし、mは、0～20の整数であり、gは、0～10の整数であり、pは、0～5の整数である]。

【0088】

好ましくは、基R¹～R⁹は水素を表し、その際にmは0又は1を表し、かつgは1を表す。相応する化合物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、アリルグリシジルエーテル及びビニルグリシジルエーテルである。

【0089】

10

20

30

40

50

式 I、II 及び IV の好ましい化合物は、マレイン酸、無水マレイン酸及びアクリル酸及び / 又はメタクリル酸のエポキシ基含有エステル、例えばグリシジルアクリラート、グリシジルメタクリラート及び第三級アルコールとのエステル、例えば第三級ブチルアクリラートである。後者は確かに遊離カルボキシル基を有しないが、しかしそれらの挙動において遊離酸に近く、故に潜在性カルボキシル基を有するモノマーと称される。

【0090】

好ましくは、コポリマーは、エチレン 50 ~ 98 質量%、エポキシ基含有モノマー及び / 又はメタクリル酸及び / 又は酸無水物基含有モノマー 0.1 ~ 20 質量% 並びに (メタ) アクリル酸エステルの残りの量からなる。

【0091】

特に好ましくは、コポリマーは次のものから構成される

50 ~ 98 質量%、特に 55 ~ 95 質量% のエチレン、

0.1 ~ 40 質量%、特に 0.3 ~ 30 質量% のグリシジルアクリラート及び / 又はグリシジルメタクリラート、(メタ) アクリル酸及び / 又は無水マレイン酸、及び 1 ~ 45 質量%、特に 5 ~ 40 質量% の n - ブチルアクリラート及び / 又は 2 - エチルヘキシルアクリラート。

【0092】

アクリル酸及び / 又はメタクリル酸の更なる好ましいエステルは、メチル - 、エチル - 、プロピル - 及び i - 又は t - ブチルエステルである。

【0093】

この他に、ビニルエステル及びビニルエーテルもコモノマーとして使用可能である。

【0094】

前記エチレンコポリマーは、それ自体として知られた方法によって、好ましくは高圧及び高められた温度下でのランダム共重合によって、製造されることができる。相応する方法は一般的に知られている。

【0095】

また、好ましいエラストマーは、乳化重合体であり、この乳化重合体の製造は、例えば Blackley のモノグラフィ "Emulsion Polymerization" 中に記載されている。使用可能な乳化剤及び触媒はそれ自体として知られている。

【0096】

原則的に、均質に形成されたエラストマーが使用されてもよいし、シェル構造を有するエラストマーが使用されてもよい。シェル状の構造は、個々のモノマーの添加順序によって定められ、このポリマーの形態もこの添加順序によって影響を及ぼされる。

【0097】

この場合、エラストマーのゴム部分を製造するためのモノマーとしての代替物としてだけ、アクリラート、例えば n - ブチルアクリラート及び 2 - エチルヘキシルアクリラート、相応するメタクリラート、ブタジエン及びイソブレン並びにこれらの混合物が挙げられる。前記モノマーは、更なるモノマー、例えばスチレン、アクリルニトリル、ビニルエーテル及び更なるアクリラート又はメタクリラート、例えばメチルメタクリラート、メチルアクリラート、エチルアクリラート及びプロピルアクリラートと共に重合されてよい。

【0098】

エラストマーの軟質相又はゴム相 (0 未満のガラス転移温度を有する) は、コア、外側被覆又は中間のシェル (2 つより多いシェル構造を有するエラストマーの場合) であることができ ; 多シェルエラストマーの場合には、複数のシェルがゴム相からなっていてよい。

【0099】

ゴム相の他に、まだなお 1 つ以上の硬質成分 (20 を上回るガラス転移温度を有する) がエラストマーの構造に関与する場合には、このエラストマーは一般的には、主要モノマーとしてのスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、 - メチルスチレン、 p - メチルスチレン、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えばメチルアク

10

20

30

40

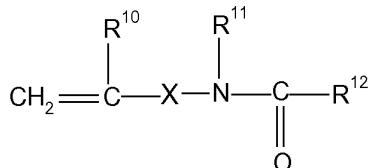
50

リラート、エチルアクリラート及びメチルメタクリラートを重合させることによって製造される。それと共に、この場合には、より少ない含量の他のコモノマーが使用されてもよい。

【0100】

幾つかの場合に、表面上に反応性基を有するエマルションポリマーを使用することが好ましいことが分かっている。この種の基は、例えばエポキシ基、カルボキシル基、潜在性カルボキシル基、アミノ基又はアミド基並びに一般式

【化8】



10

で示されるモノマーを共用することによって導入されてよい官能基であり、式中、置換基は、次の意味を有することができる：

R^{10} は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基を表し、

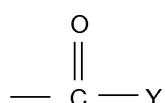
R^{11} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル基又はアリール基、特にフェニルを表し、

R^{12} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル-、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリール基、又は $-\text{OR}^{13}$ 、

R^{13} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル-又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリール基を表し、前記基は場合によつては、O-又はN-含有基により置換されていてよい、

Xは、化学結合、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキレン基又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリーレン基又は

【化9】



20

Yは、O-Z又はNH-Zを表し、そして

Zは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキレン-又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ -アリーレン基を表す。

【0101】

30

また、欧州特許出願公開第208187号に記載されているグラフトモノマーは、表面への反応基の導入に適している。

【0102】

他の例としては、更にアクリルアミド、メタクリルアミド及びアクリル酸又はメタクリル酸の置換されたエステル、例えば(N-t-ブチルアミノ)-エチルメタクリレート、(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート、(N,N-ジメチルアミノ)-メチルアクリレート及び(N,N-ジエチルアミノ)エチルアクリレートが挙げられる。

【0103】

さらに、ゴム相の粒子は、架橋されていてもよい。架橋剤として作用するモノマーは、例えば、ブタ-1,3-ジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタラート及びジヒドロジシクロペンタジエニルアクリラート並びに欧州特許出願公開(EP-A)第50265号に記載された化合物である。

【0104】

さらに、いわゆるグラフト架橋性モノマー(graft-linking monomers)、即ち重合の際に異なる速度で反応する、2つ以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが使用されてもよい。好ましくは、少なくとも1つの反応基が残りのモノマーとほぼ同じ速度で重合し、一方で、他の反応基(又は複数の反応基)が例えば明らかによりいっそうゆっくりと重合する化合物が使用される。異なる重合速度は、ゴム中に特定割合の不飽和二重結合を必然的に伴う。引き続き、このようなゴム上に更なる相がグラフトされる場合には、ゴム中に存在する二重結合は、少なくとも部分的にグラフトモノマーと、化学結合の形成下に反

40

50

応し、即ちグラフトされた相は、少なくとも部分的に化学結合を介してグラフト主鎖と結合している。

【0105】

そのようなグラフト架橋性モノマーの例は、アリル基含有モノマー、特にエチレン系不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアクリラート、アリルメタクリラート、ジアリルマレート、ジアリルフマラート、ジアリルイタコナート又はこれらのジカルボン酸の相応するモノアリル化合物である。この他に、多数の更なる適したグラフト架橋性モノマーが存在し；この場合、詳細については、例えば米国特許(US-PS)第4148846号を参照されたい。

【0106】

一般的に、耐衝撃性改良性ポリマー中のこれらの架橋性モノマーの割合は、耐衝撃性改良性ポリマーを基準として、5質量%まで、好ましくは3質量%以下である。

【0107】

以下に、好ましい幾つかのエマルションポリマーを挙げることができる。この場合には、最初に1つのコア及び少なくとも1つの外側シェルを有するグラフトポリマーを挙げることができ、このグラフトポリマーは、次の構造を有する：

【表1】

タイプ	コアのためのモノマー	被覆のためのモノマー
I	ブタ-1,3-ジエン、イソブレン、n-ブチルアクリラート、エチルヘキシルアクリラート又はその混合物	スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリラート
II	Iと同様、しかし架橋剤の併用下	Iと同様
III	I又はIIと同様	n-ブチルアクリラート、エチルアクリラート、メチルアクリラート、ブタ-1,3-ジエン、イソブレン、エチルヘキシルアクリラート
IV	I又はIIと同様	I又はIIIと同様、しかしここで記載のと同様の反応基を有するモノマーの併用下
V	スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリラート又はその混合物	I及びIIでコアのために記載のと同様のモノマーから構成される第1被覆 I又はIVでシェルのために記載のと同様の第2被覆

10

20

30

40

【0108】

多シェル状構造を有するグラフトポリマーの代わりに、ブタ-1,3-ジエン、イソブレン及びn-ブチルアクリラート又はこれらのコポリマーからなる均質な、即ち1つのシェルを有するエラストマーが使用されてもよい。また、前記生成物は、架橋性モノマー又は反応基を有するモノマーを併用することによって製造されてよい。

【0109】

好ましい乳化重合体の例は、n-ブチルアクリラート/(メタ)アクリル酸コポリマー、n-ブチルアクリラート/グリシジルアクリラートコポリマー又はn-ブチルアクリラート/グリシジルメタクリラートコポリマー、n-ブチルアクリラートからなるか又はブタジエンをベースとする内側のコアと、前記コポリマー及びエチレンと反応基を供給するコモノマーとのコポリマーからなる外側被覆とを有するグラフトポリマーである。

【0110】

この記載されたエラストマーは、別の常用の方法により、例えば懸濁重合によって製造されてもよい。

【0111】

50

ドイツ連邦共和国特許出願公開第3725576号、欧洲特許出願公開第235690号、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3800603号及び欧洲特許出願公開第319290号に記載されているようなシリコーンゴムは、同様に好ましい。

【0112】

もちろん、前記のゴムタイプの混合物も使用されることがある。

【0113】

本発明による熱可塑性成形材料は、成分D)として常用の加工助剤、例えば安定剤、酸化遅延剤、熱分解に抗する剤、紫外光による分解に抗する剤、滑剤及び離型剤、着色剤、例えば染料及び顔料、核形成剤、可塑剤、難燃剤等を含有してよい。

【0114】

酸化遅延剤及び熱安定剤のための例としては、熱可塑性成形材料の質量に対して1質量%までの濃度での立体障害フェノール及び/又はホスフィット及びアミン(例えばTAD)、ヒドロキノン、芳香族2級アミン、例えばジフェニルアミン、前記グループの種々の置換された代表例及びこれらの混合物が挙げられる。

【0115】

一般に成形材料に対して2質量%までの量で使用されるUV安定剤としては、種々の置換されたレゾルシン、サリチレート、ベンゾトリニアゾール及びベンゾフェノンが挙げられる。

【0116】

無機顔料、例えば二酸化チタン、ウルトラマリンブルー、酸化鉄及びカーボンブラック、さらに有機顔料、例えばフタロシアニン、キナクリドン、ペリレン並びに染料、例えばアントラキノンは、着色剤として添加されてよい。

【0117】

核形成剤としては、ナトリウムフェニルホスフィナート、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素並びに好ましくはタルクが使用されてよい。

【0118】

本発明による熱可塑性成形材料は、自体公知の方法により製造されてよく、前記方法においては、出発成分は通常の混合装置、例えばスクリュー押出機、プラベンドーミル又はバンパリーミル中で混合され、引き続き押出される。この押出後、この押出物は冷却され、かつ破碎されてよい。また、個々の成分は前混合されてもよく、次に残りの出発材料は、個々に及び/又は同様に混合されて添加されてよい。混合温度は、通常は、230~320である。

【0119】

更なる好ましい作業形式により、成分B)~C)並びに場合によってはD)はプレポリマーと混合され、調製(konfektionieren)され、かつ造粒されてよい。得られた顆粒は、引き続き、固相で不活性ガス下で連続的又は非連続的に成分A)の融点未満の温度で所望の粘度になるまで縮合される。

【0120】

本発明による熱可塑性成形材料は、同時の良好な機械的性質での良好な加工性、並びに、著しく改善された結合接合部強度及び熱安定性により優れている。

【0121】

本発明による熱可塑性成形材料は、全ての種類の繊維、シート及び成形体の製造に適している。以下に、幾つかの例を挙げる：シリンドヘッドカバー、オートバイカバー、吸気管、給気冷却器キャップ、プラグコネクタ、ギヤーホイール、冷却ファンホイール、冷却水タンク。

【0122】

E/E領域において、流動性が改善されたポリアミドを用いて、コネクタ、コネクタ部材、プラグコネクタ、ワイヤハーネスコンポーネント、スイッチ支持部、スイッチ支持部コンポーネント、三次元射出成形スイッチ支持部、電気接続エレメント、メカトロニクスコンポーネントを製造できる。

10

20

30

40

50

【0123】

自動車室内では、ダッシュボード、ステアリングコラムスイッチ、シート部、ヘッドレスト、センタコンソール、ギヤコンポーネント及びドアモジュールのために使用することができます、自動車室外では、ドアノブ、外部ミラーコンポーネント、ワイパー・コンポーネント、ワイパー保護ケーシング、装飾グリル (Ziergitter)、ルーフレール、サンルーフフレーム (Schiebendachrahmen)、エンジンカバー、シリンドヘッドカバー、吸気管（特に吸気マニホールド）、ワイパー並びにボディ外側部のために使用することができる。

【0124】

台所領域及び家庭領域のために、流動性が改善されたポリアミドは、台所用品のコンポーネント、例えばフライ器 (Frituse)、アイロン、ボタンの製造のため、並びに園芸 - 余暇領域では、例えば灌漑システム又は園芸用品のためのコンポーネント及びドアノブの製造のために使用することができる。

10

【0125】

実施例

以下の成分を使用する：

成分 A / 1

9.6 質量 % の硫酸中の 0.5 質量 % の溶液中で 25 ℃ で ISO 307 に従った測定した粘度数 VZ 148 ml / g を有するポリアミド 6 (ポリカプロラクタム) (BASF SE の Ultramid (登録商標) A27 が使用された)。

成分 A / 2

20

VZ 176 ml / g を有する PA 6 / 66 (80 : 20) (Ultramid (登録商標) C31-01)

【0126】

成分 B) ポリエチレンイミン

【表 2】

Lupasol®	G20
M _w	1 300
第1／第2／第3級アミン	1/0,91/0,64

30

Lupasol (登録商標) = BASF SE の登録商標

第 1 級 / 第 2 級 / 第 3 級アミンの比を、¹³C-NMR 分光学を用いて測定した。

【0127】

成分 C)

Ciba Spezialitaetenchemie GmbH の Shelfplus 02 2400 (ポリエチレン中 20 % の Fe - 粉末 - バッヂ、d₅₀ = 30 μm)。

【0128】

成分 D / 1

ガラス繊維

成分 D / 2

40

モンタン酸カルシウム

成分 D / 3

比 1 : 4 での CuI / KI (PA 6 中 20 % のバッヂ)

成分 D / 4

ニグロシンを有する、40 % の PA 6 マスター・バッヂ

成分 D / 5

0.75 質量 %、MSA でグラフトされた、エチレン - プロピレン - コポリマー (MF R : (2.16 kg / 230)、3 g / 10 分 ASTM D 1238)。

【0129】

この成形材料を ZSK 30 で 10 kg / h の流量及び約 260 °C の表面温度プロファイ

50

ルで製造した。

【 0 1 3 0 】

以下の測定を実施した：

I S O 5 2 7 に応じた引張試験、機械的な特性値、強制循環空気炉 (Umluftofen) 中での 160 ~ 210 での熱貯蔵前及び後

V Z : c = 5 g / l 、 96 % の硫酸中、I S O 3 0 7 による。

M V R : 2 7 5 、 5 k g 、 4 分間、I S O 1 1 3 3

流れスパイラル (Fliessspiral) : 2 8 0 / 7 0 、 1 0 0 0 b a r 、 2 分間。

【 0 1 3 1 】

この衝撃強さ a_k (ノッチ無し) を、23 で I S O 1 7 9 - 2 / 1 e U に応じて測定 10 した。

【 0 1 3 2 】

この成形材料の組成及び測定結果は、第1表～第4表から取り出すことができる。

【 0 1 3 3 】

【表3】

第1表

実施例	A/1 [質量%]	A/2	B	C	D/1	D/2	D/3	D/4	D/5	VZ [ml/g]	MVR [ml/10']
1	43.9	20.0	0.5	2.0	30	0.2	1.5	1.9	-	123	52.8
2	40.9	20.0	0.5	5.0	30	0.2	1.5	1.9	-	136	53.9
3	39.2	20.0	0.5	5.0	30	0.2	1.5	1.9	1.7	129	51.9
1V	46.4	20.0	-	-	30	0.2	1.5	1.9	-	194	13.3
2V	41.4	20.0	-	5.0	30	0.2	1.5	1.9	-	164	18.6
3V	39.7	20.0	-	5.0	30	0.2	1.5	1.9	1.7	155	19.7
4V	45.9	20.0	0.5	-	30	0.2	1.5	1.9	-	149	40.9

【 0 1 3 4 】

【表4】

第2表

160°Cでの熱貯蔵後の機械的特性

実施例	a_k [kJ/m ²]	
	0 h	1000 h
1	80	51
2	75	45.7
3	89	55.7
1V	92	33.4
2V	92	39.4
3V	92	46.6
4V	77	48

【 0 1 3 5 】

20

30

40

【表5】

200°Cでの熱貯蔵後の機械的性質

第3表

実施例	E-モジュラス [MPa]	降伏応力(Streckspannung) [MPa]						破断点伸び [%]						α_k [kJ/m ²]		
		0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h			
1	10148	10614	10881	10832	190	200	199	187	3.1	2.8	2.9	2.8	80	-	43.1	37.4
2	10051	10581	10602	10808	184	198	192	187	3.0	3.0	2.8	2.6	75	-	46.6	40.3
3	9552	10160	10005	10408	172	189	183	182	3.2	3.4	3.0	3.0	89	-	64.2	46.0
1V	9913	10669	10775	10784	179	166	154	151	3.5	2.1	1.8	1.8	92	-	26.6	27.1
2V	10028	10599	10782	10826	177	195	188	179	3.2	3.1	2.8	2.6	92	-	49.9	32.2
3V	9704	10379	10300	10506	169	185	181	179	3.2	3.3	3.2	3.0	92	-	70.8	39.8
4V	9922	10613	10279	10700	188	183	177	178	3.2	2.4	2.2	2.3	77	-	37.7	37.3

【0 1 3 6】

10

20

30

40

【表6】

210°Cでの熱貯蔵後の機械的性質

第4表

実施例	E-モジュラス [MPa]				降伏応力 [MPa]				破断点伸び [%]			
	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h
1	10148	10699	10905	10921	190	200	190	180	3.1	2.8	2.5	2.9
2	10051	10651	10592	11066	184	192	178	157	3.0	2.8	2.4	1.9
3	9552	10428	10425	10494	172	187	176	164	3.2	3.2	2.6	2.2
1V	9913	10787	10823	10667	179	165	166	134	3.5	2.0	2.1	1.5
2V	10028	10868	10648	10871	177	191	176	144	3.2	3.0	2.4	1.6
3V	9704	10521	10121	10709	169	183	172	152	3.2	3.2	2.6	1.9
4V	9922	10549	10705	10709	188	188	191	166	3.2	2.5	2.6	2.0

フロントページの続き

(74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(72)発明者 マノランヤン プルスティ
ドイツ連邦共和国 マンハイム カール・マティ・シュトラーセ 5
(72)発明者 フィリップ デボワ
ドイツ連邦共和国 エディンゲン - ネッカーハウゼン エディシュトラーセ 22
(72)発明者 マティアス シャイビツ
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヴィンターガッセ 35(1)
(72)発明者 マーティン バウマート
ドイツ連邦共和国 ドッセンハイム ヤーンシュトラーセ 35

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特表2008-530290(JP,A)
特表2008-527127(JP,A)
特表2006-528260(JP,A)
国際公開第2008/110327(WO,A1)
特表2010-521335(JP,A)
特表2008-527129(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16