

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5757973号  
(P5757973)

(45) 発行日 平成27年8月5日 (2015.8.5)

(24) 登録日 平成27年6月12日 (2015.6.12)

(51) Int.Cl.

F I

CO8G 73/14 (2006.01)

CO8L 79/08 (2006.01)

CO8G 73/14

CO8L 79/08

C

請求項の数 31 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2013-91346 (P2013-91346)	(73) 特許権者	510022808
(22) 出願日	平成25年4月24日 (2013.4.24)		エーエムエスーパテント アクチェンゲゼ
(65) 公開番号	特開2014-55278 (P2014-55278A)		ルシャフト
(43) 公開日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		スイス ツェーハー7013 ドマート／
審査請求日	平成25年4月24日 (2013.4.24)		エムス ヴィア イノヴァティヴァ 1
(31) 優先権主張番号	12183987.2	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成24年9月12日 (2012.9.12)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

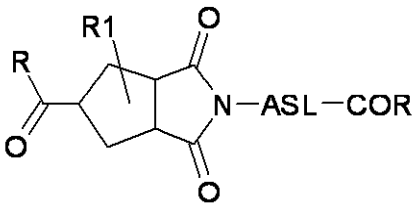
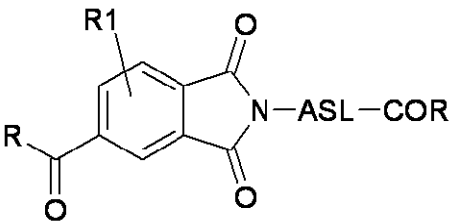
(54) 【発明の名称】 透明なポリアミド-イミド

(57) 【特許請求の範囲】

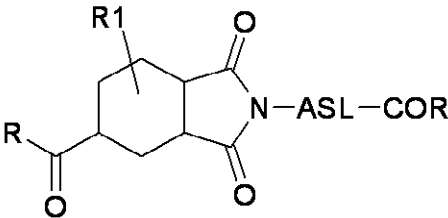
【請求項 1】

1種またはそれ以上の異なるイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体、および6～24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)に基づく透明なポリアミド-イミドであって、該イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体が、以下の構造式で表されるものから選択され：

【化 1】



10



20

ここで、ASLは、 $(CH_2)_{5-11}$ 、フェニレン、(イロメチル)フェニル、ビス(イロメチル)ベンゼン、シクロヘキサンジイル、(イロメチル)シクロヘキシル、ビス(イロメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイル、(イロメチル)シクロペンチル、ビス(イロメチル)シクロペンタンであり、

Rは、OH、O-アルキル、O-アリール、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-アルキル、O-(CO)-アリールであり、

R1は、H、メチル、エチル、プロピル基であり、但し該リングは1または2箇所で置換することができ、該リングを2箇所で置換する場合、該2つの置換基は前記基から選択し得るが、異なるものであってもよく、

但し、前記透明なポリアミド-イミドは、次の構成単位：環式脂肪族ジアミン(C)が、その少なくとも一つのアミノ基と共に、該イミド-ジカルボン酸(AB)に対応するイミド-アミノカルボン酸のイミド構成要素を形成しており、また該環式脂肪族ジアミン(C)は、その中の構造要素N-ASL-CORを置換している、を含まないことを条件とし、および

前記透明なポリアミド-イミドは、芳香族ジアミンを含む構成単位を含まないことを条件とする、

ことを特徴とする、前記透明なポリアミド-イミド。

#### 【請求項2】

専ら以下の成分に基づく、請求項1記載のポリアミド-イミド：

専ら以下の成分に基づく二酸部分：

20～100モル%なる範囲の量の、1種またはそれ以上の前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体；

0～80モル%なる範囲の量の、該イミド-ジカルボン酸(AB)とは異なる、少なくとも1種の更なる二酸(D)、

ここで、該二酸部分は全体で100モル%であり、および

専ら以下の成分に基づくジアミン部分：

20～100モル%なる範囲の量の、少なくとも1種の、6～24個の炭素原子を含む前記環式脂肪族ジアミン(C)、および

0～80モル%なる範囲の量の、該環式脂肪族ジアミン(C)とは異なる、少なくとも1種の更なる非芳香族ジアミン(E)、

ここで、該ジアミン部分は、全体で100モル%である。

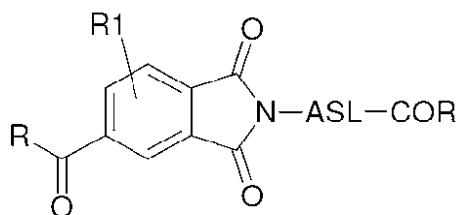
#### 【請求項3】

前記ポリアミド-イミドが、専ら1種またはそれ以上の前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体、および6～24個の炭素原子を含む前記環式脂肪族ジアミン(C)に基づくものである、請求項1記載のポリアミド-イミド。

#### 【請求項4】

前記ポリアミド-イミド中に存在する前記少なくとも1種のイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体が、以下の構造式：

#### 【化2】



で表される化合物に相当する、請求項1～3の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

#### 【請求項5】

前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を少なくとも部分的に構成する、環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体（前記誘導体は、酸クロリド、

エステルまたは酸無水物形状にあることができる)が、  
シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、

2-メチル-シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、

3-メチル-シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、

3,5-ジメチル-シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、

シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

2-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

3-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

4-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

5-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

1,2-ジメチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

3,5-ジメチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

2,4-ジメチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、

またはこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1~4の何れか1項に記載のポリ  
アミド-イミド。

【請求項6】

前記ポリアミド-イミド全体における下記トリカルボン酸(I)と下記アミノカルボン酸  
またはラクタム(II)のモル比が1:2.5~1:1なる範囲であり、

前記トリカルボン酸(I)は、前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を少なく  
とも部分的に構成する、環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体  
であるか、または、異なる該環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体  
の混合物の場合には、これらトリカルボン酸全体であり、

前記アミノカルボン酸またはラクタム(II)は、該イミド-ジカルボン酸(AB)またはその  
誘導体を少なくとも部分的に構成する、6~12個の炭素原子を含む脂肪族アミノカルボン  
酸または脂肪族ラクタム(B)として生成された、アミノカルボン酸またはラクタム(B)であ  
るか、または、異なるアミノカルボン酸またはラクタム混合物(B)の場合には、これら系  
全体である、請求項1~5の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

【請求項7】

前記ポリアミド-イミド全体における下記トリカルボン酸(I)と下記アミノカルボン酸  
またはラクタム(II)のモル比が1:1.5~1:1なる範囲であり、

前記トリカルボン酸(I)は、前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を少なく  
とも部分的に構成する、環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体  
であるか、または、異なる該環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体  
の混合物の場合には、これらトリカルボン酸全体であり、

前記アミノカルボン酸またはラクタム(II)は、該イミド-ジカルボン酸(AB)またはその  
誘導体を少なくとも部分的に構成する、6~12個の炭素原子を含む脂肪族アミノカルボン  
酸または脂肪族ラクタム(B)として生成された、アミノカルボン酸またはラクタム(B)であ  
るか、または、異なるアミノカルボン酸またはラクタム混合物(B)の場合には、これら系  
全体である、請求項1~6の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

【請求項8】

前記環式脂肪族ジアミン(C)が、  
ビス-(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン(MACM)、ビス-(4-アミノ-シクロヘキ  
シル)-メタン(PACM)、ビス-(4-アミノ-3-エチル-シクロヘキシル)-メタン(EACM)、ビス-(  
4-アミノ-3,5-ジメチル-シクロヘキシル)-メタン(TMDC)、2,6-ノルボルナンジアミンまた  
は2,6-ビス-(アミノメチル)-ノルボルナンまたは1,3-シクロヘキシルジアミン、1,4-シク  
ロヘキシルジアミン、ビス-(1,3-アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、  
シクロヘキサンジアミン、1,3-ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス-(アミノ  
メチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、2,2-(4,4'  
-ジアミノジシクロヘキシル)プロパン(PACP)またはこれら環式脂肪族ジアミンの混合物か  
らなる群から選択される、請求項1~7の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

## 【請求項 9】

前記少なくとも1種のイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体、または異なるイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体の混合物の場合には、これらジカルボン酸全体の、前記環式脂肪族ジアミン(C)、または、異なる環式脂肪族ジアミン(C)の混合物の場合にはこれらジアミン全体に対する、前記ポリアミド-イミドにおけるモル比が、1.5:1~1:1.5なる範囲にあり、および/または

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(AB)とは異なる、少なくとも1種の更なる二酸(D)に基いて生成されたものであり、ここで該ポリアミド-イミド全体において、該成分(AB)で構成される該二酸の割合が、少なくとも20モル%を占め、かつ100モル%とすべき残部が、該成分(D)により構成されており、該成分(D)は、脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸からなる群から選択され、また該成分(D)は、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、C36-ダイマー-脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、cis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸および/またはcis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1~8の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

10

## 【請求項 10】

前記少なくとも1種のイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体、または異なるイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体の混合物の場合には、これらジカルボン酸全体の、前記環式脂肪族ジアミン(C)、または異なる環式脂肪族ジアミン(C)の混合物の場合にはこれらジアミン全体に対する、前記ポリアミド-イミドにおけるモル比が、1:1であり、および/または

20

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(AB)とは異なる、少なくとも1種の更なる二酸(D)に基いて生成されたものであり、ここで該ポリアミド-イミド全体において、該成分(AB)で構成される該二酸の割合が、30モル%~70モル%なる範囲であり、かつ100モル%とすべき残部が、該成分(D)により構成されており、該成分(D)は、脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸からなる群から選択され、また該成分(D)は、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、C36-ダイマー-脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、cis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸および/またはcis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1~9の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

30

## 【請求項 11】

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(C)とは異なる、少なくとも1種の更なるジアミン(E)を基にして生成され、ここで該ポリアミド-イミド全体において、該成分(C)で構成される該ジアミンの割合が、少なくとも20モル%を占めかつ100モル%とすべき残部が該成分(E)により構成されており、該成分(E)は、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、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、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,15-ペンタデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,17-ヘプタデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、m-キシリレンジアミンおよびp-キシリレンジアミン、またはこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1~10の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

40

## 【請求項 12】

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(C)とは異なる、少なくとも1種の更なるジアミン(E)を基にして生成され、ここで該ポリアミド-イミド全体において、該成分(C)で構成され

50

る該ジアミンの割合が、30～70モル%なる範囲にあり、かつ100モル%とすべき残部が該成分(E)により構成されており、該成分(E)は、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、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、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,15-ペンタデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,17-ヘプタデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、m-キシリレンジアミンおよびp-キシリレンジアミン、またはこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1～11の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

10

**【請求項13】**

前記ポリアミド-イミド(AB)が、トリメリットイミド-カプロン酸、トリメリットイミド-ウンデカン酸、トリメリットイミド-ドデカン酸またはこれらの混合物からなる群から選択され、かつ前記環式脂肪族ジアミン(C)が、ビス-(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン(MACM)、ビス-(4-アミノ-シクロヘキシル)-メタン(PACM)、またはこれらの混合物からなる群から選択され、ここで該ポリアミド-イミド(AB)、または、異なるポリアミド-イミド(AB)の混合物の場合にはこれらジカルボン酸全体の、該環式脂肪族ジアミン(C)、または、異なる環式脂肪族ジアミンの混合物(C)の場合にはこれらジアミン全体に対する、該ポリアミド-イミドにおけるモル比が実質的に1:1にある、請求項1～12の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

20

**【請求項14】**

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(AB)とは異なる少なくとも1種の更なる二酸(D)を成分として構成され、かつこの更なる二酸(D)が、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、またはシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、またはこれらの混合物である、請求項1～13の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

**【請求項15】**

請求項1～14の何れか1項に記載のポリアミド-イミドに基づく成形用配合物であって、以下の組成を持ち：

(F1) 30～100質量%なる範囲の量の、少なくとも1種の請求項1～14の何れか1項に記載のポリアミド-イミド；

30

(F2) 0～70質量%なる範囲の量の、強化剤および/またはフィラー；および

(F3) 0～50質量%なる範囲の量の、添加剤および/または前記ポリアミド-イミドとは異なるポリマー、

ここで前記成分F1～F3は、全体で100%を占める、ことを特徴とする、前記成形用配合物。

**【請求項16】**

請求項1～14の何れか1項に記載のポリアミド-イミドに基づく成形用配合物であって、以下の組成を持ち：

(F1) 30～80質量%なる範囲の量の、少なくとも1種の請求項1～14の何れか1項に記載のポリアミド-イミド；

40

(F2) 20～60質量%なる範囲の量の、強化剤および/またはフィラー；および

(F3) 0～50質量%なる範囲の量の、添加剤および/または前記ポリアミド-イミドとは異なるポリマー、

ここで前記成分F1～F3は、全体で100%を占める、ことを特徴とする、前記成形用配合物。

**【請求項17】**

前記成分(F2)として、ガラス繊維、炭素繊維、金属またはプラスチック繊維の形態の、繊維状および/または粒状強化剤および/またはフィラーが添加され、これら強化剤および/またはフィラーが、丸型または平型断面を持ち、タルク、マイカ、珪酸塩、石英、二酸化チタン、ウォラストナイト、カオリン、アモルファス珪酸、炭酸マグネシウム、水酸化

50

マグネシウム、チョーク、石灰、長石、硫酸バリウム、中実または中空ガラスボールまたは粉碎ガラス、永久磁性または磁化性の金属化合物および/または合金に基づく粒状フィラーであり、該フィラーは表面処理されているかあるいは表面処理していない、請求項15または16記載の成形用配合物。

【請求項 18】

前記成分(F3)として、安定剤、核形成剤、加工助剤および/または衝撃靱性改良剤が含まれている、請求項15～17のいずれか1項に記載の成形用配合物。

【請求項 19】

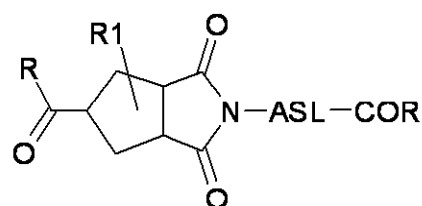
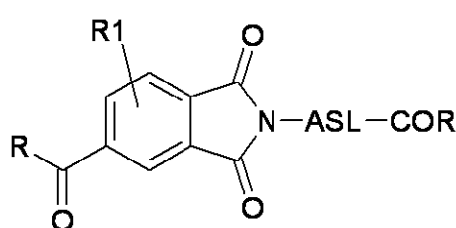
請求項15～18の何れか1項に記載の成形用配合物から作成した少なくとも一つの領域または層を含む物体であって、該物体が、フィルム、インサート部品、形材、チューブ、中空体、光学的可変フィルタ、光学レンズである、前記物体。

10

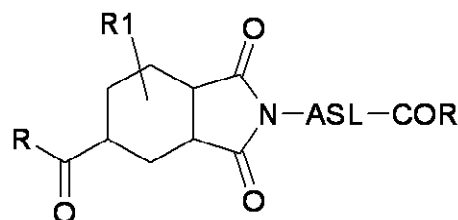
【請求項 20】

ポリアミド-イミドの製造方法であって、第一の反応段階において、以下の構造式：

【化 3】



20



ここで、ASLは、 $(CH_2)_{5-11}$ 、フェニレン、(イロメチル)フェニル、ビス(イロメチル)ベンゼン、シクロヘキサンジイル、(イロメチル)シクロヘキシル、ビス(イロメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイル、(イロメチル)シクロペンチル、ビス(イロメチル)シクロペンタンであり、

30

Rは、OH、O-アルキル、O-アリール、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-アルキル、O-(CO)-アリールであり、

R1は、H、メチル、エチル、プロピル基であり、但し該リングは1または2箇所で置換することができ、該リングを2箇所で置換する場合、該2つの置換基は前記基から選択し得るが、異なるものであってもよい、

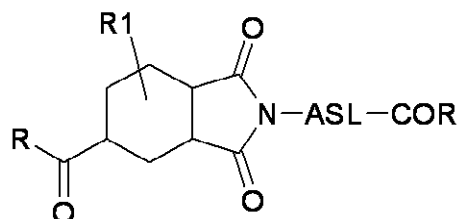
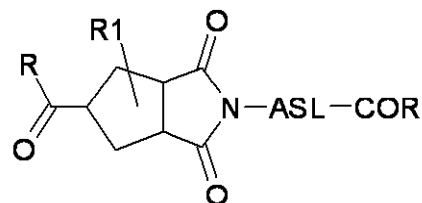
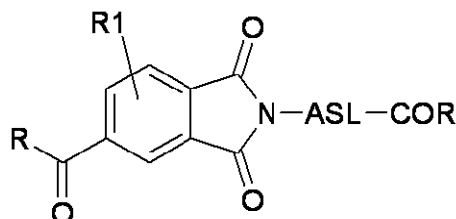
を持つイミド-ジカルボン酸(AB)からなる群から選択されるイミド-ジカルボン酸(AB)を、少なくとも2つのビシナルカルボキシル基を持つ対応する環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体およびアミノカルボン酸またはラクタム(B)から形成し；続く別の第二の反応段階において、これらのイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を、6～24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)、および/または更に、該成分(C)とは異なるジアミン(E)とを反応させて、前記ポリアミド-イミドを製造することを特徴とする、前記ポリアミド-イミドの製造方法。

40

【請求項 21】

ポリアミド-イミドの製造方法であって、第一の反応段階において、以下の構造式：

## 【化 4】



10

ここで、ASLは、 $(CH_2)_{5-11}$ 、フェニレン、(イロメチル)フェニル、ビス(イロメチル)ベンゼン、シクロヘキサンジイル、(イロメチル)シクロヘキシル、ビス(イロメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイル、(イロメチル)シクロペンチル、ビス(イロメチル)シクロペンタンであり、

Rは、OH、O-アルキル、O-アリール、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-アルキル、O-(CO)-アリールであり、

20

R1は、H、メチル、エチル、プロピル基であり、但し該リングは1または2箇所で置換することができ、該リングを2箇所で置換する場合、該2つの置換基は前記基から選択し得るが、異なるものであってもよい、

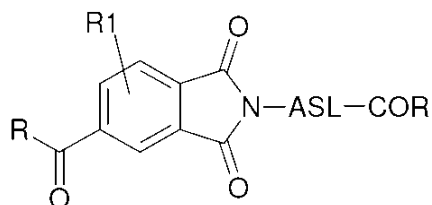
を持つイミド-ジカルボン酸(AB)からなる群から選択されるイミド-ジカルボン酸(AB)を、少なくとも2つのビシナルカルボキシル基を持つ対応する環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体およびアミノカルボン酸またはラクタム(B)から形成し；続く別の第二の反応段階において、これらのイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を、6~24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)、および更に前記成分(AB)とは異なる二酸(D)、および/または更に、該成分(C)とは異なるジアミン(E)とを反応させて、前記ポリアミド-イミドを製造することを特徴とする、前記ポリアミド-イミドの製造方法。

30

## 【請求項 2 2】

ポリアミドイミド中のイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体の全割合が、以下の構造式で表されるものである、請求項1~14のいずれか一項に記載のポリアミドイミド。

## 【化 5】

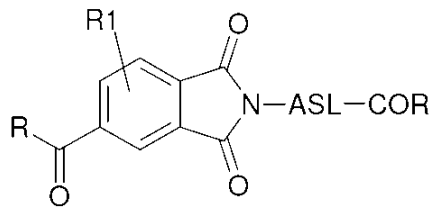


40

## 【請求項 2 3】

少なくとも1つのイミドジカルボン酸(AB)またはその誘導体が、以下の構造式で表されるポリアミドイミドである、請求項1~14のいずれか一項に記載のポリアミド。

## 【化 6】



ここで、R1はHであり、および/またはASLは $(\text{CH}_2)_{5-11}$ であり、および/またはRはOHまたはNH-ASL-COOHである。

10

## 【請求項 2 4】

イミドジカルボン酸(AB)またはその誘導体が、トリメリットイミド-カプロン酸、トリメリットイミド-ウンデカン酸、トリメリットイミド-ドデカン酸、またはこれらの誘導体からなる群から選択され、ここで、RはO-アルキル、O-アリール、Cl、Br、NH-ASL-COOH、O-(CO)-アルキル、O-(CO)-アリール、またはこれらの混合物である、請求項1~14の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

## 【請求項 2 5】

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(AB)とは異なる、少なくとも1種の更なる二酸(D)に基いて生成されたものであり、ここで該ポリアミド-イミド全体において、該成分(AB)で構成される該二酸の割合が、少なくとも20モル%を占める範囲であり、かつ100モル%とすべき残部が該成分(D)により構成されており、該成分(D)は、2~36個の炭素原子または6~18個の炭素原子を含む、脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸からなる群から選択され、または該成分(D)は、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、C36-ダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、cis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸および/またはcis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1~14の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

20

30

## 【請求項 2 6】

前記ポリアミド-イミドが、前記成分(AB)とは異なる、少なくとも1種の更なる二酸(D)に基いて生成されたものであり、ここで該ポリアミド-イミド全体において、該成分(AB)で構成される該二酸の割合が、30~70モル%を占める範囲であり、かつ100モル%とすべき残部が該成分(D)により構成されており、該成分(D)は、2~36個の炭素原子または6~18個の炭素原子を含む、脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸からなる群から選択され、または該成分(D)は、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、C36-ダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、cis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸および/またはcis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1~14の何れか1項に記載のポリアミド-イミド。

40

## 【請求項 2 7】

前記成分(F3)として、安定剤、核形成剤、加工助剤および/または衝撃靱性改良剤が含まれており、ここで1種またはそれ以上の該衝撃靱性改良剤は45質量%までの量で含まれる、請求項15~17のいずれか1項記載の成形用配合物。

## 【請求項 2 8】

前記成分(F3)として、安定剤、核形成剤、加工助剤および/または衝撃靱性改良剤が含まれており、ここで1種またはそれ以上の該衝撃靱性改良剤は5~30質量%なる範囲の量で

50



含まれる、請求項15～17のいずれか1項記載の成形用配合物。

【請求項29】

請求項15～18の何れか1項に記載の成形用配合物から作成した少なくとも一つの領域または層を含む物体であって、該物体が、光学的可変フィルタ、光学レンズ、または眼鏡レンズであり、かつ光の透過率が少なくとも80%である、前記物体。

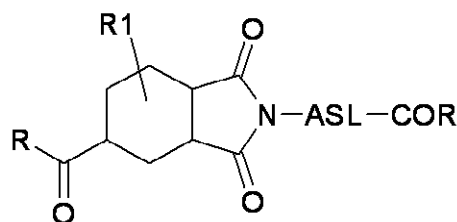
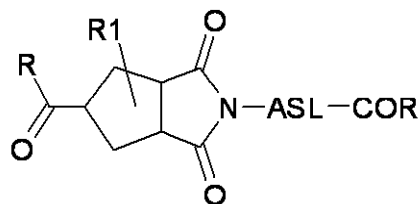
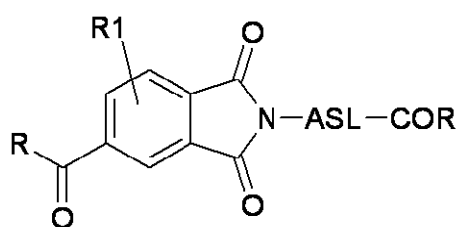
【請求項30】

請求項15～18の何れか1項に記載の成形用配合物から作成した少なくとも一つの領域または層を含む物体であって、該物体が、光学的可変フィルタ、光学レンズ、または眼鏡レンズであり、かつ光の透過率が少なくとも88%である、前記物体。

【請求項31】

請求項1～14の何れか1項に記載のポリアミド-イミドの製造方法であって、第一の反応段階において、以下の構造式：

【化7】



ここで、ASLは、 $(CH_2)_{5-11}$ 、フェニレン、(イロメチル)フェニル、ビス(イロメチル)ベンゼン、シクロヘキサンジイル、(イロメチル)シクロヘキシル、ビス(イロメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイル、(イロメチル)シクロペンチル、ビス(イロメチル)シクロペンタンであり、

Rは、OH、O-アルキル、O-アリアル、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-アルキル、O-(CO)-アリアルであり、

R1は、H、メチル、エチル、プロピル基であり、但し該リングは1または2箇所で置換することができ、該リングを2箇所で置換する場合、該2つの置換基は前記基から選択し得るが、異なるものであってもよい、

を持つイミド-ジカルボン酸(AB)からなる群から選択されるイミド-ジカルボン酸(AB)を、少なくとも2つのビシナルカルボキシル基を持つ対応する環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体およびアミノカルボン酸またはラクタム(B)から形成し；続く別の第二の反応段階において、これらのイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を、6～24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)、および/または更に、該成分(C)とは異なる非芳香族系ジアミン(E)とを反応させて、前記ポリアミド-イミドを製造することを特徴とする、前記ポリアミド-イミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明なポリアミド-イミドおよびこれと他のポリマー、特にポリアミドとのブレンドまたはアロイ、および更にこれらから製造することのできる、またはこれらから製造された成形部品に係り、該成形部品は、殊に高い靱性および良好な耐溶剤性を、同時に高い剛性および加熱撓み温度と共に持つことが立証されている。

## 【背景技術】

## 【0002】

FR 1427087は、ピロメリット酸無水物およびアミノ酸またはラクタムを主成分とするジカルボン酸を開示しており、またこれから作成された重縮合物をも記載している。これらビスイミドジカルボン酸の製造およびジアミンまたはジオールとの重縮合は、常に溶液中で行われる。様々なポリエステル-イミドおよびポリアミド-イミドの製造が、一連の実施例において記載されている。中でも特に、ピロメリット酸無水物およびカプロラクタムを主成分とする該ビスイミドジカルボン酸と、ポリエステルを製造するためのヘキサンジオールとの、またはポリアミド-イミドを製造するためのヘキサメチレンジアミンとの反応が述べられている。また、溶解性および融点の外には、分解温度のみが特定されている。ピロメリット酸またはその誘導体は、特にそのメルト中で、架橋へと導き、またその結果として最早熱可塑性に基づく加工が不可能な成形配合物の生成へと導き、このことが、これらが実施例において希薄溶液中においてのみ使用されている理由である。これら条件下での反応性を高めるために、該ピロメリット酸を主成分とするビスイミドジカルボン酸の酸クロリドが使用されている。これらの構造のために、該ピロメリット酸誘導体は、常に2つのイミド結合を形成するので、ピロメリット酸誘導体1モルにつき常に2モルのラクタムが反応し、そのため生成物のガラス転移点は、脂肪族構造単位の高い割合により、大幅に減じられる。

10

## 【0003】

また、US 4,161,477に従ってポリイミドを製造する方法は、ピロメリット酸またはベンゾフェノンテトラカルボン酸およびカプロラクタムを由来とする低分子量ビスイミドを、ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンとの重縮合における出発物質として使用している。300 以上の温度におけるポリイミド交換反応において、中間的に形成される該ポリアミド-イミドは、そのポリイミドに転化され、ここではカプロラクタムが、再度切離される。

20

US 2011/0160407 A1は、好ましくは性質上芳香族性の、3-官能性または4-官能性カルボン酸を主成分とする、半-芳香族性ポリアミド-イミド(PAIs)の、メルト内での製造方法を開示しており、ここで、該方法は、PA66の製造法と實際上同等である。ヘキサンジアミン、アジピン酸、テレフタル酸およびトリメリット酸(TMA)またはピロメリット酸といったモノマー由来の異なる構成を持つコポリマーが、実施例において使用されている。これらコポリマーは、透明ではなく、またラクタムまたはアミノカルボン酸を含んではいない。更に、PA66と該ポリアミド-イミド6TMAとの混合物が開示されている。該PAIの比較的高いガラス転移温度のために、90 において測定したその弾性率は、該ブレンドのPAI濃度の増大に伴って高くなる。

30

## 【0004】

置換フタル酸無水物とラクタムとの反応により、フタルイミド-N-カルボン酸を製造する方法が、DE1770416において提示されている。この反応は、電子求引性の置換基が、該フタル酸無水物に結合している場合には、困難無しに行われる。好ましい無水物は、トリメリット酸無水物(TMA)およびピロメリット酸無水物であり、また好ましいラクタムは、カプロラクタムおよびラウロラクタムである。この反応は溶液または物質内で、130~250

40

なる範囲の温度にて起る。TMAとカプロラクタムとからなる該イミド-ジカルボン酸は、例えばメルト内で200 にて製造され、また207~210 なる範囲の融点を持つ。該2-官能性イミド-カルボン酸と1-官能性のアルコールとの反応が、起り得る二次的な反応として述べられている。

## 【0005】

透明なポリエーテルエステルアミドイミドおよび医療用物品製造のためのその使用が、EP 0 470 464 A2において記載されている。その目的は、ポリウレタンのエラストマー性の挙動を持ち、しかも高い熱安定性をも持つ透明なポリマーを開発することにある。これらポリマーは、2モルのTMAと1モルの脂肪族または環式脂肪族ジアミンとの反応により得ることのできるビスイミド-ジカルボン酸、およびポリテトラヒドロフラン等のポリエー

50

テルジオール、およびブタンジオールの、エステル化触媒の存在下における重縮合によって製造される。

Macromolecules, 1991, 24: 2283-2290において、Staubli等は、加水分解によって完全に分解し得るポリ(無水物-co-イミド)を提示している。ここでも、更に長鎖ジカルボン酸アセト無水物と反応させる前に、酢酸の混合無水物に転化される、TMAとアミノカルボン酸とを主成分とするイミド-ジカルボン酸が、これらコポリマー合成の出発点をなしている。該コポリマーは、比較的低い機械的強度及び低いガラス転移温度を持つ。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

従って、本発明の目的は、特に新規な透明性ポリアミド-イミド(PAI)およびこれを主成分とする成形配合物を提供することであり、該配合物は、特に、従来技術と比較して、湿潤または湿った状態においてさえ、機械的諸特性の点で改善されており、また更には加熱撓み温度についても改善されている。更に、該成形配合物またはこれから製造した成形部品は、高い靱性および良好な耐溶剤性、更には同時に高い剛性および加熱撓み温度を持つことが明らかにされるはずである。その上、ポリアミド-イミドを主成分とする成形部品またはこれから作成した成形配合物および更にはこの型の該ポリアミド-イミドおよび成形配合物を製造するための方法を提供することも、本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

従って、本発明は、少なくとも以下のモノマーを主成分として製造した透明なポリアミド-イミド(PAI)に関するものである：

(A) 環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸、特に少なくとも2つのビシナルカルボキシ基、即ちオルト-カルボキシ基または1,2-カルボキシ基を含むかかるトリカルボン酸、またはその誘導体、例えば酸塩化物、エステルまたは無水物；

(B) アミノカルボン酸またはラクタム、特にまたは具体的には、6～12個の炭素原子を含むこれら化合物；

(C) 環式脂肪族ジアミン、特にまたは具体的には、6～24個の炭素原子を含むこれら化合物。

【0008】

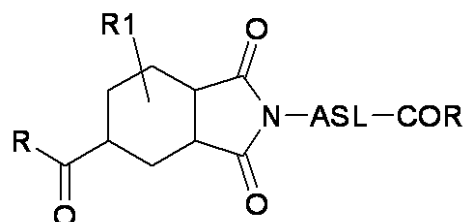
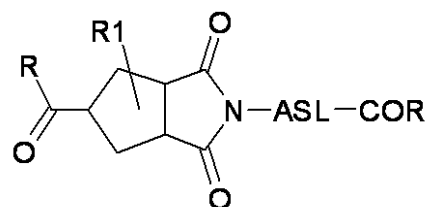
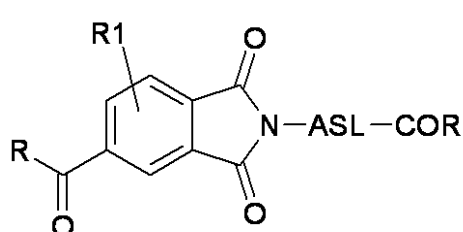
30

従って、前記の提案されたポリアミド-イミドは、また更なる構造単位、例えば前記成分(D)、(E)または(F)において以下に指定されるような構造単位を含むことができる。

具体的には、本発明は、請求項1記載の透明なポリアミド-イミド(PAI)、具体的には1種またはそれ以上の(即ち、異なる)イミド-ジカルボン酸またはその誘導体(成分(A)および(B)、以下においては特にジカルボン酸成分ABという)および6～24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)を主成分とする透明なポリアミド-イミドに係り、ここで該イミド-ジカルボン酸またはその誘導体は、以下の構造式を持つイミド-ジカルボン酸からなる群から選択される：

【0009】

## 【化1】



10

## 【0010】

ここでは、以下のような定義が当てはまる：

ASLは、 $(CH_2)_{5-11}$ 、フェニレン、(イロメチル(ylomethyl))フェニル、ビス(イロメチル)ベンゼン、シクロヘキサンジイル、(イロメチル)シクロヘキシル、ビス(イロメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイル、(イロメチル)シクロペンチル、またはビス(イロメチル)シクロペンタンであり、

20

Rは、OH、O-アルキル、O-アリール、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-アルキル、またはO-(CO)-アリールであり、

R1は、H、メチル、エチルまたはプロピル基であり、但し該リングは1または2箇所で置換することができ、該リングを2箇所において置換する場合、該2つの置換基は前記基から選択することができ、また同一または異なるものであってもよく、

これは、好ましくは、前記透明なポリアミド-イミドが、本質的にまたは完全に次の構成単位：前記環式脂肪族ジアミン(C)が、その少なくとも一つのアミノ基と共に、前記イミド-ジカルボン酸(AB)に対応するイミド-アミノカルボン酸のイミド-要素を形成しており、また該環式脂肪族ジアミン(C)は、その中の前記構造要素N-ASL-CORを置換している、を含まないことを条件としており；および/または

30

更に好ましくは、前記透明なポリアミド-イミドは、芳香族ジアミンを含まないことを条件とする。前記の如きおよび本明細書において特許請求の範囲において特許請求した如き本発明によれば、芳香族ジアミンとは、該分子の芳香族構造要素に直接結合している少なくとも一つのアミノ基を持つジアミンを意味する。この点に関連して、MXDまたはPXD等のジアミンは、芳香族ジアミンではない。というのは、これらの場合において、該アミノ基はその脂肪族メチレン基に結合しており、しかも直接その芳香族ベンゼンリングに結合してはいないからである。

## 【0011】

IUPACの命名法によれば、「イロ(Ylo)」とは、この語が接頭辞として指定された場合には、置換基の一部としてのラジカルを意味し、また水素原子の排除、除去を示すものである(例えば、G. Kruse, Nomenklatur der Organischen Chemie, VCH, Weinheim, 1997, p. 161を参照のこと)。

40

第一の好ましい態様によれば、前記ポリアミド-イミドは、一方では専ら二酸部分を主成分としており、これは専ら20～100モル%なる範囲の1種またはそれ以上の前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体、および0～80モル%なる範囲の、該イミド-ジカルボン酸(AB)とは異なる、好ましくは(前記した)イミド-ジカルボン酸ではない、少なくとも1種の更なる二酸(D)を主成分とするものであり、ここで該二酸部分は、二酸全体で100モル%なる条件を満たし、また

他方においては、専ら20～100モル%なる範囲の、6～24個の炭素原子を含む少なくとも1種の前記環式脂肪族ジアミン(C)、および0～80モル%なる範囲の、該環式脂肪族ジアミ

50

ン(C)とは異なる、少なくとも1種の更なる、好ましくは非芳香族性のジアミン(E)を主成分とするものであり、ここで該ジアミン部分は、ジアミン全体で100モル%なる条件を満たしている。

【0012】

更に好ましい一態様によれば、前記透明なポリアミド-イミドは、専ら1種またはそれ以上の前記イミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体、および前記6~24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)を主成分としている。

前記構造式において、そのC=O置換基において該リングの左側における1箇所、および該構造式において、その右側の連鎖-ASL-CORにおいて1箇所現れる前記置換基Rは、これら2つの位置において同一のものとして選択することができ、あるいは異なるものとして選択し得る。このことは、該構造式において、一般に真であるが、該基Rが指定されている、以下に特定する更なる好ましい態様に関しても真である。

10

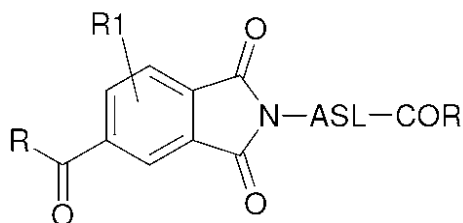
従って、前記イミド-ジカルボン酸またはその誘導体は、前記成分(A)、即ち環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸、好ましくは例えばトリメリット酸またはその誘導体(第一構造)、特にトリメリット酸無水物および更には6~12個の炭素原子を含むラクタムまたはアミノ酸(成分(B))から構成される。

少なくとも1種のイミド-ジカルボン酸またはその誘導体、好ましくは前記ポリアミド-イミド中のイミド-ジカルボン酸またはその誘導体の全割合は、好ましくは以下の構造式に相当するものである：

【0013】

20

【化2】



30

【0014】

ここで、好ましくは、R1はHであり、および/またはASLは(CH<sub>2</sub>)<sub>5-11</sub>であり、および/またはRはOHまたはNH-ASL-COOHである。

以下のような環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸またはその誘導体、例えば酸クロリド、エステルまたは無水物が、前記成分(A)として使用するのに好ましい：シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、2-メチル-シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、3-メチル-シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、3,5-ジメチル-シクロペンタン-1,2,4-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、2-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、3-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、4-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、5-メチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、1,2-ジメチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、3,5-ジメチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、2,4-ジメチル-シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、またはこれらの混合物。

40

トリメリット酸無水物(TMA)またはトリメリット酸(TMS)またはトリメリット酸の誘導体、例えばクロリド、エステルまたは混合無水物が、前記成分(A)として使用するのに特に好ましい。

【0015】

前記成分(B)としては、  
 ,  
 -アミノ酸またはラクタム、特に6~12個の炭素原子を含むこれら化合物が使用され、ここで好ましいこれら化合物は、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、p(アミノメチル)安息香酸、m-(アミノメチル)安息香酸、アミノフェニル酢

50

酸、(アミノメチル)フェニル酢酸、3-または4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-または4-(アミノメチル)シクロヘキサンカルボン酸、3-または4-アミノシクロヘキサン酢酸、3-または4-(アミノメチル)シクロヘキサン酢酸、3-アミノシクロペンタンカルボン酸、3-(アミノメチル)シクロペンタンカルボン酸、3-アミノシクロペンタン酢酸、3-(アミノメチル)シクロペンタン酢酸、カプロラクタム(CL)、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、 $\epsilon$ -アミノヘプタン酸、 $\epsilon$ -アミノオクタン酸、 $\epsilon$ -アミノノナン酸、 $\epsilon$ -アミノデカン酸、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸(AUA)、ラウロラクタム(LL)および $\epsilon$ -アミノドデカン酸(ADA)またはこれらの混合物からなる群から選択される。ここで、特に好ましいこれら化合物は、カプロラクタム、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、ラウロラクタム、 $\epsilon$ -アミノドデカン酸および $\epsilon$ -アミノウンデカン酸である。

10

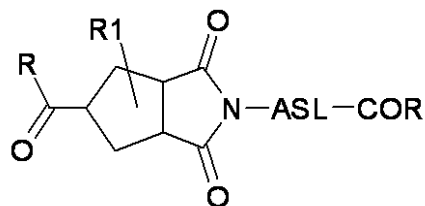
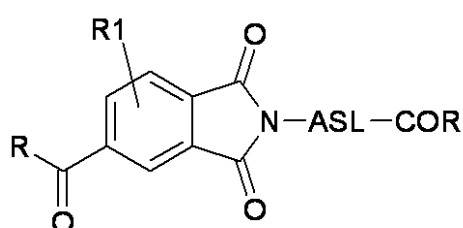
## 【0016】

前記成分(AB)として特に好ましいものは、イミド-ジカルボン酸、(無置換)トリメリットイミド-カプロン酸、(無置換)トリメリットイミド-ウンデカン酸または(無置換)トリメリットイミド-ラウリン酸またはこれらの混合物である。

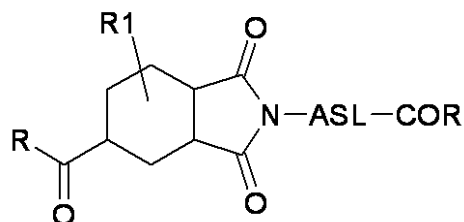
本発明は、更にポリアミド-イミド、特に上において略述した如きポリアミド-イミドの製造方法に関する。この方法は、好ましくは、第一の反応段階において、以下の構造式：

## 【0017】

## 【化3】



20



30

## 【0018】

該構造式においては、以下の定義が当てはまり：

ASLは、 $(CH_2)_{5-11}$ 、フェニレン、(イロメチル)フェニル、ビス(イロメチル)ベンゼン、シクロヘキサンジイル、(イロメチル)シクロヘキシル、ビス(イロメチル)シクロヘキサン、シクロペンタンジイル、(イロメチル)シクロペンチル、またはビス(イロメチル)シクロペンタンであり、

Rは、OH、O-アルキル、O-アリール、Cl、NH-ASL-COOH、Br、O-(CO)-アルキル、またはO-(CO)-アリールであり、

R1は、H、メチル、エチル、またはプロピル基であり、但し該リングは1または2箇所において置換することができ、該リングを2箇所において置換する場合、該2つの置換基は前記基から選択され、また同一または異なるものであり得る、

40

を持つイミド-ジカルボン酸からなる群から選択されるイミド-ジカルボン酸(AB)を、少なくとも2つのビシナルカルボキシル基を持つ対応する環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体、およびアミノカルボン酸またはラクタム(B)から形成し；かつ次のかつ別途の第二の反応段階において、これらのイミド-ジカルボン酸(AB)またはその誘導体を、6~24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミン(C)、および場合によっては更に前記成分(AB)とは異なる二酸(D)、および/または該成分(C)とは異なる更なる、好ましくは非芳香族系のジアミン(E)とを反応させて、前記ポリアミド-イミドを製造することを特徴とするものである。

50

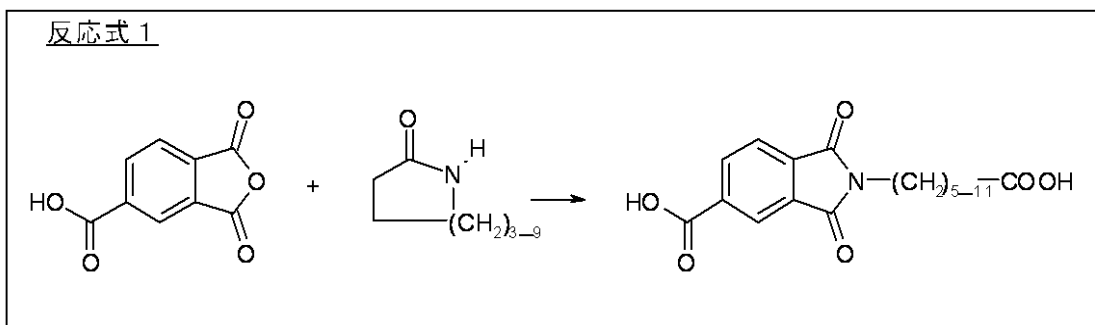
## 【0019】

前記ポリアミド-イミドおよびその誘導体を製造する場合、ジカルボン酸成分は、好ましくは前記方法の第一段階において、前記モノマーAおよびBから製造され、次いで該ジカルボン酸成分は、環式脂肪族ジアミンおよび場合によっては付随的に更なるジアミン、ジカルボン酸およびラクタムと重縮合されて、高分子量のポリアミド-イミドとされる。該モノマーAおよびBからなる該ジカルボン酸成分は、イミド-ジカルボン酸またはその誘導体によって構成されるが、これは、以下において特に前記の如くジカルボン酸成分ABと呼ばれる。以下の反応式1は、該環式トリカルボン酸に等価なトリメリット酸無水物の反応を示し、該トリメリット酸無水物は、対応するイミド-カルボン酸を製造するために、前記好ましいC6-C12ラクタムと共に使用することが好ましい。

10

## 【0020】

## 【化4】



20

## 【0021】

そのために、前記成分(A)および(B)は、1:2.5~1:1なる範囲のモル比において使用することが好ましい。1:2~1:1なる範囲のモル比(A):(B)を使用することが好ましく、特に好ましくは1:1でありまたは實際上1:1なるモル比である。このことは、該成分(A)および(B)が、相互に実際上等モル比で使用されることが特に好ましいことを意味する。特に、前記成分(AB)は、如何なる遊離のまたは未反応の環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体をも含まない。更に、該成分(AB)が、10質量%未満、特に好ましくは5質量%未満の、未反応ラクタムまたはアミノカルボン酸(B)を含むことが好ましい。この遊離または未反応の成分(A)の、該縮合反応からの排除は、環式脂肪族または芳香族トリカルボン酸(A)またはその誘導体と前記環式脂肪族ジアミン(C)との前記反応による、イミド構造(AC)の生成および特にビス-イミド構造(ACA)の生成を回避する。

30

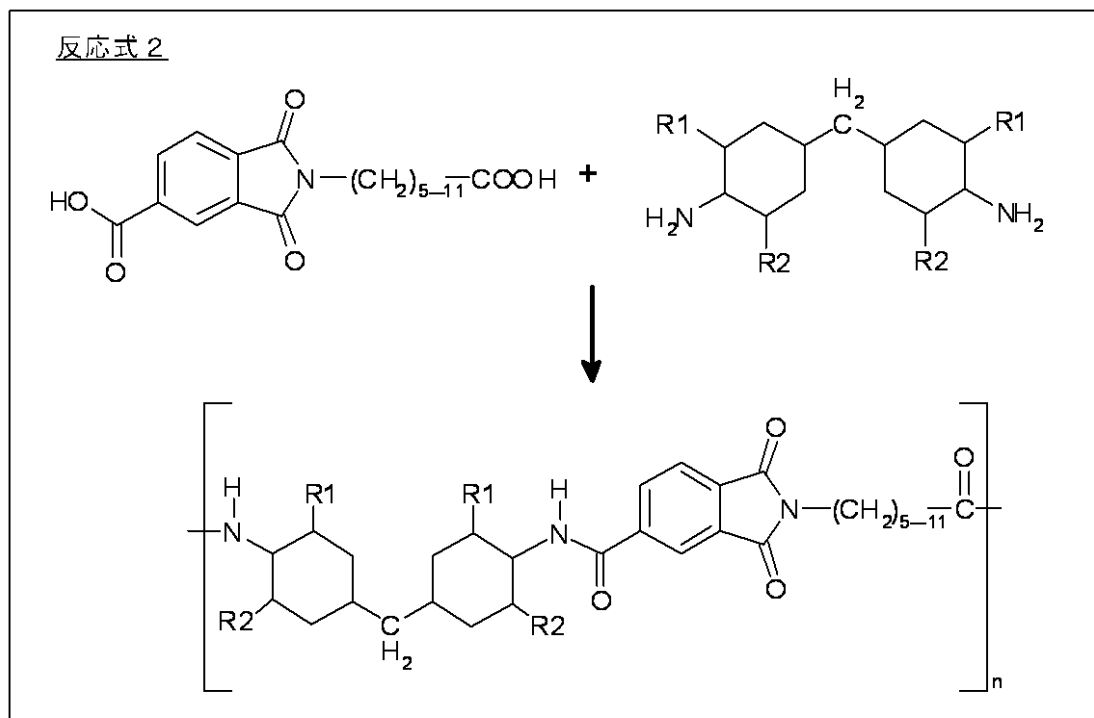
## 【0022】

好ましい製法の前記第二の段階においては、このようにして作成された前記ジカルボン酸成分ABを、少なくとも1種の環式脂肪族ジアミン、好ましくは6~24個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミンおよび特に好ましくは12~18個の炭素原子を含む環式脂肪族ジアミンと反応させて、ポリアミド-イミドを製造する。この合成段階は、例示の目的で以下の反応式2に示されており、ここでもトリメリット酸無水物を主成分とする該イミド-ジカルボン酸が、前記好ましいC6-C12ラクタムを用いて得られるが、該反応式は、また前記反応式1と同様に、また以下において更に示されるように、前記請求項1に従う他の出発物質系に

40

## 【0023】

## 【化5】



## 【0024】

環式脂肪族ジアミンを主成分とするポリアミド-イミドを、前記成分(C)として使用することが好ましく、また該ジアミンは、ビス-(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン(MACM)、ビス-(4-アミノ-シクロヘキシル)-メタン(PACM)、ビス-(4-アミノ-3-エチル-シクロヘキシル)-メタン(EACM)、ビス-(4-アミノ-3,5-ジメチル-シクロヘキシル)-メタン(TMDC)、2,6-ノルボルナジアンまたは2,6-ビス-(アミノメチル)-ノルボルナンまたは1,3-シクロヘキシルジアミン、1,4-シクロヘキシルジアミン、ビス-(1,3-アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、シクロヘキサジアン、1,3-ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナジメチルアミン、2,2-(4,4'-ジアミノジシクロヘキシル)プロパン(PACP)およびこれらの混合物からなる群から選択される。特に、アルキル-置換ビス-(アミノシクロヘキシル)メタンまたはビス-(アミノシクロヘキシル)プロパンが好ましい。ここで、該アルキル置換基としては、長鎖および/または分岐C1-C6、好ましくはC1-C4アルキル基が好ましく、従って特にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基またはブチル基が好ましく、またメチル基が特に好ましい。特に好ましい態様においては、ビス-(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)メタン(MACM)が、アルキル-置換ビス-(アミノシクロヘキシル)メタンとして使用される。本発明によれば、2または3種の異なる環式脂肪族ジアミンの混合物も使用することができる。

30

40

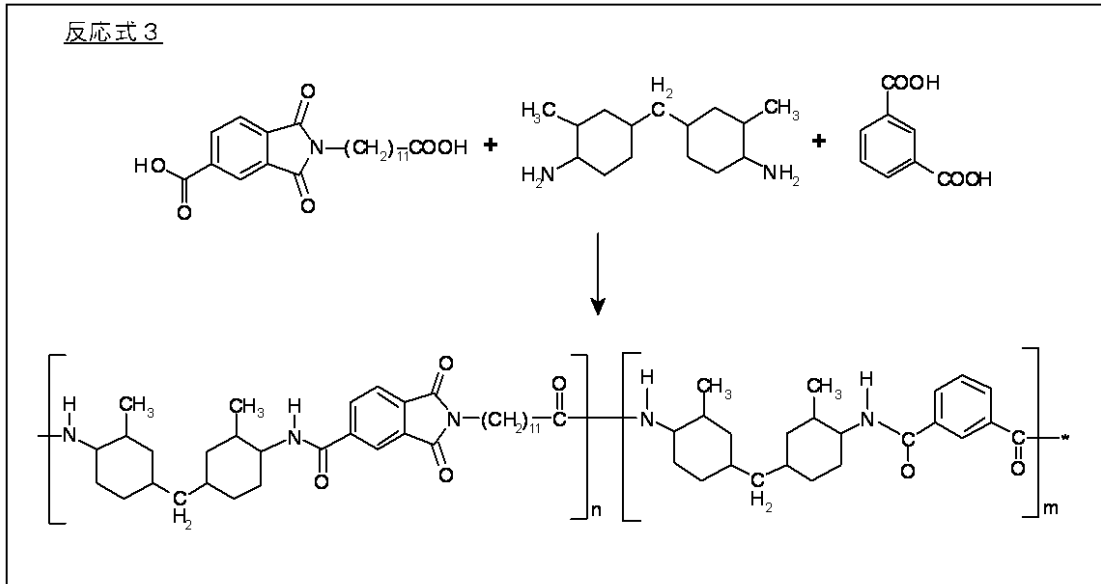
## 【0025】

更に好ましい態様において、本発明は、またコポリマーをも含み、これは、前記イミド-アミド系CABに加えて、少なくとも1種の更なるアミド系、即ち前記成分ABとは異なる少なくとも1種の更なる二酸(D)を、例えば系CDとして含み、ここで該成分(D)は、脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジカルボン酸である。トリメリット酸無水物、ラウロラクタムおよびMACMからなるアミド-イミド系および更にはMACMおよびイソフタル酸からなる追加のアミド系(成分Dとして)を主成分とする、このような好ましいコポリアミド-イミドを、例示の目的で以下の反応式3に示す。ここで、インデックスnおよびmは、20~80モル%なる範囲にあり、これら両者は100モル%を占める。

## 【0026】



## 【化 6】



10

## 【 0 0 2 7 】

好ましくは、ジカルボン酸成分AB、環式脂肪族ジアミン(C)および同様に更なるジカルボン酸(成分D)を主成分とするこの型のコポリアミド-イミドは、80～20モル%なる範囲の量の、特に70～30モル%なる範囲の量の、前記ポリアミド-イミド単位CAB、および20～80モル%なる範囲の量の、特に30～70モル%なる範囲の量の、前記ポリアミド単位CDにより構成されている。換言すれば、このようなコポリアミド-イミドにおける該ジカルボン酸成分ABは、80モル%までの量の、他のジカルボン酸で置換され、ここで該ジカルボン酸全体の総量は100モル%となる。

20

## 【 0 0 2 8 】

好ましくは2～36個の炭素原子、特に好ましくは6～18個の炭素原子を含む、二官能性の脂肪族、環式脂肪族または芳香族カルボン酸(ジカルボン酸)を、更なる二酸、即ち前記成分Dとして使用することが好ましい。該必須のイミド-ジカルボン酸(ジカルボン酸成分AB)との組合せで使用される、前記成分Dのジカルボン酸は、とりわけ、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、C36-ダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、cis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸および/またはcis-および/またはtrans-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸(CHDA)およびこれらの混合物である。

30

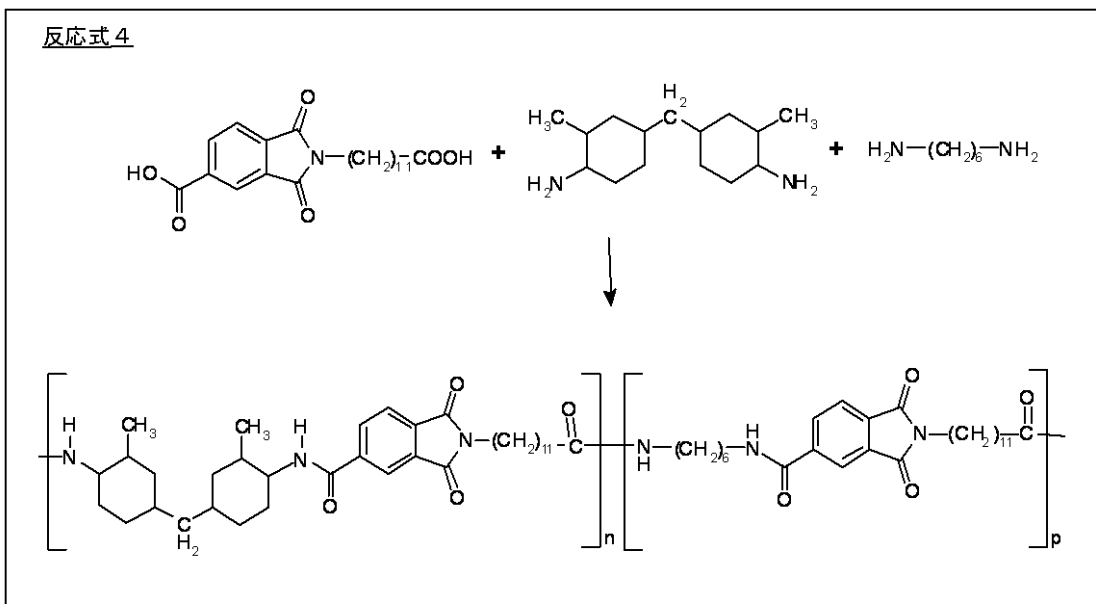
## 【 0 0 2 9 】

更なる態様は、コポリマーを含み、該コポリマーは、前記イミド-アミド系CAB以外に、少なくとも1種の更なるアミド-イミド系EABを含み、即ち前記成分(E)として前記成分(C)とは異なる更なるジアミンを主成分として構成され、ここで該成分(E)は、直鎖または分岐脂肪族ジアミンであることが好ましい。この様な好ましいコポリアミド-イミドは、トリメリット酸無水物とラウロラクタムとから製造した、ヘキサメチレンジアミン(前記成分E)および前記ジカルボン酸成分ABからなる追加のアミド-イミド系を含む。例示の目的で、このコポリアミド-イミドを、以下の反応式4に示す。

40

## 【 0 0 3 0 】

## 【化 7】



10

## 【 0 0 3 1 】

前記ジカルボン酸成分AB、環式脂肪族ジアミン(C)および更なるジアミン(前記成分E)をも主成分とする、この型のコポリアミド-イミドは、80～20モル%なる範囲の量、特に70～30モル%なる範囲の量の前記ポリアミド-イミド単位CABおよび20～80モル%なる範囲の量、特に30～70モル%なる範囲の量の、前記ポリアミド単位EABから構成されることが好ましい。

20

前記成分Eは、好ましくは4～18個の炭素原子を含む、特に好ましくは6～14個の炭素原子を含む、直鎖または分岐脂肪族ジアミンであることが好ましい。該成分Eのジアミンは、常に前記成分(C)の必須のジアミンとの組合せで使用され、該ジアミンは、特に1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、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、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,15-ペンタデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,17ヘプタデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、m-キシリレンジアミンおよびp-キシリレンジアミン、またはこれらの混合物である。

30

## 【 0 0 3 2 】

前記ポリアミド-イミドは、また前記アミノ酸/ラクタム(B)とは異なる更なるアミノ酸/ラクタムを主成分として構成することができる。しかし、該アミノ酸/ラクタム(B)とは異なる、このような更なるアミノ酸/ラクタムの割合は、好ましくは実質的にゼロである。従って、該アミド-イミド系CABに加えて、具体的な好ましい態様は、追加のアミド-イミド系またはアミド系を含み、これらは該アミド-イミド系CABを、EABまたはCDにより部分的に置換えることによって製造される。追加のアミド-イミド系は、更なるジアミンの添加によって、即ち該環式脂肪族ジアミン(前記成分C)を、前記成分Eのジアミンで置換えることにより生成され、一方追加のアミド系は、前記ジカルボン酸成分ABを、他のジカルボン酸(前記成分D)により部分的に置換えることにより製造される。該CAB基が、EABおよびCD型の基と共に存在する、混合形態も使用可能であり、また結果としてEDとの組合せも同様に可能である。

40

## 【 0 0 3 3 】

重縮合触媒として、前記モノマー混合物を、0.005～1.5質量%なる範囲の量のリン含有化合物、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィ

50

ン酸および/またはこれらの塩および/またはエステルと混合することができ、ここで該塩は、一価乃至三価のカチオン、例えばNa、K、Mg、Ga、ZnまたはAlを含み、また該エステルは、例えばトリフェニルホスフェート、トリフェニルホスフィットまたはトリス-(ノニルフェニル)-ホスフィットである。全モノマー質量を基準として100~500ppmなる範囲のリンの量での、ヒドロ亜リン酸およびナトリウム水素ヒドロ亜リン酸塩一水和物の使用が好ましい。

前記モル質量、相対粘度または流動性、またはMVRを調節するために、モノカルボン酸またはモノアミンの形状にある調節剤を、前記バッチに添加することができる。調節剤として適した脂肪族、環式脂肪族または芳香族モノカルボン酸またはモノアミンは、特に酢酸、プロパン酸、酪酸、バレリン酸、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサン酸、安息香酸、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、3-(シクロヘキシルアミノ)-プロピルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、2-フェニルエチルアミンである。該調節剤は、個々にまたは組合せとして使用することができる。アミノ基または酸基と反応し得る他の一官能性化合物、例えば無水物、イソシアネート、酸ハライドまたはエステルを、調節剤として使用することもできる。フタル酸は特別な調節剤であり、これは、アミノ末端基と共に、アミド結合を形成することができる。該調節剤の公知の使用量は、ポリマー1kg当たり10~200mMなる範囲にある。

#### 【0034】

好ましくは、前記ポリアミド-イミドの屈折率は、1.53よりも高いかあるいはこれに等しく、そのアッペ数は、25よりも高いかあるいはこれに等しく、またその密度は、 $1.3\text{g/cm}^3$ よりも低いあるいはこれに等しい。その溶液粘度または相対粘度 $\eta_{\text{rel}}$ (DIN EN ISO 1628-1に従う)は、好ましくは1.3~2.0なる範囲、特に1.40~1.9なる範囲にある。更に、該透明なPAIのガラス転移点Tgは、100 以上、好ましくは120 以上、特個140 以上であることが好ましい。

2mmなる厚みを持つ成形部品の光透過率は、少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、および特に好ましくは少なくとも88%である。この場合、その曇り度は、高くても5%、好ましくは高くても4%および特に好ましくは高くても3%である。これらの光学的な値は、ASTM D-1003(光の型C)に従って、60x60x2mmなるサイズを持つプレートについて、バイク-ガードナー(Byk-Gardener)社製のヘイズ-ガードプラス(Haze-Gard Plus)を用いて23 にて測定する。

#### 【0035】

本発明の好ましい態様は、更にまた前記透明なポリアミド-イミドを主成分とする成形配合物をも包含する。この場合においては、従って、以下に記載する組成を持つポリアミド成形配合物を、特別に提案する：

(F1) 30~100質量%なる範囲の量の、少なくとも1種の前に記載したポリアミド-イミドまたはコポリアミド-イミド；

(F2) 0~70質量%なる範囲の量の、強化剤および/またはフィラー；

(F3) 0~50質量%なる範囲の量の、添加剤および/または更なるポリマー。

ここで、該成分F1~F3の総量は100質量%を与える。

前記成分(F3)の更なるポリマーは、ホモポリマーおよび/またはコポリマーであり得、ポリアミドであり得、あるいはまた他のポリマー、例えばポリエステル、ポリカーボネート等あるいはこれらの混合物であり得る。ホモポリアミドおよび/またはコポリアミドが好ましい。

#### 【0036】

前記成形配合物は、70質量%までの量、好ましくは10~70質量%なる範囲の量、および特に好ましくは20~60質量%なる範囲の量のフィラーおよび強化剤(前記成分F2)で変性することが可能であり、ここでは当業者にとって公知のフィラーおよび強化剤を使用するこ

とが可能である。

ガラス繊維、炭素繊維(グラファイト繊維)、金属繊維またはプラスチック繊維が、強化剤として好ましい。強化は、短繊維、例えば2~12mmなる範囲の長さを持つカットガラス繊維、または無端繊維(ローピング)を用いて行うことができる。ガラス繊維が特に好ましく、ここで該ガラス繊維は、円形または非円形断面を持つことができる。この場合において、非円形断面および2を越える、好ましくは2~8なる範囲、特に2~5なる範囲の、主断面軸対第二断面軸の比を持つガラス繊維を使用することが好ましい。これら「平型繊維」は、卵型または楕円形断面、1またはそれ以上の狭窄部を備えた楕円形断面(コクーン繊維として知られている繊維)、多角形または矩形断面、または實際上矩形の断面を持つ。

【0037】

非円形断面を持つ、本発明による前記平型ガラス繊維は、好ましくは短いガラス繊維(0.2~20mmなる範囲、好ましくは2~12mmなる範囲の長さを持つカットガラス繊維)として使用される。使用する該平型ガラス繊維の更なる一特徴的な性状は、その主断面軸の長さが、好ましくは6~40 $\mu\text{m}$ なる範囲、特に15~30 $\mu\text{m}$ なる範囲の値であり、かつその第二断面軸の長さが、3~20 $\mu\text{m}$ なる範囲、特に4~10 $\mu\text{m}$ なる範囲の値であるという事実にある。

本発明による成形配合物(成形材料)を強化するために、円形断面および非円形断面を持つガラス繊維の混合物を使用することも可能であり、この場合、好ましくは上に定義した如き平型ガラス繊維の割合が支配的であり、即ち該繊維全質量の50%を越える割合を占める。円形断面を持つ丸形ガラス繊維は、6~20 $\mu\text{m}$ なる範囲、好ましくは6~13 $\mu\text{m}$ なる範囲、特に好ましくは6~10 $\mu\text{m}$ なる範囲の径を持つ。該ガラス繊維(円形および/または非円形断面を持つガラス繊維)と、炭素繊維および/または合成繊維、例えばアラミド繊維、および/またはタキライト繊維との組合せを、強化の目的で使用することも可能である。

【0038】

本発明に従って、ローピングとして使用される前記ガラス繊維(前記のフィラー成分B)は、10~20 $\mu\text{m}$ なる範囲、好ましくは12~18 $\mu\text{m}$ なる範囲の径を持ち、ここで該ガラス繊維の断面は、丸形、卵型、楕円形、1またはそれ以上の狭窄部を持つ楕円形、多角形、矩形または實際上矩形であり得る。2~5なる範囲の前記断面軸間の比を持つ「平型繊維」が、特に好ましい。

以上において述べられた全てのガラス繊維は、この場合には、E-ガラス繊維、A-ガラス繊維、C-ガラス繊維、D-ガラス繊維、M-ガラス繊維、S-ガラス繊維、および/またはR-ガラス繊維から選択することができ、中でもE-ガラス繊維が好ましい。更に、該ガラス繊維自体、即ち2を越える前記主断面軸対第二断面軸の比を持つ、丸形、平型または多角形断面を持つ繊維は、またアミノシラン被膜またはエポキシシラン被膜を備えていてもよい。

【0039】

カット繊維で強化された前記ポリアミド-イミド成形配合物は、公知の配合法により製造することができ、ここで該カット繊維、特にカットガラス繊維は、該成形配合物の他の成分と共に、供給デバイス内に秤取られる。あるいはまた、該カット繊維は、放出部により近い位置に配列されている、押出機のハウジング内の有効な搬送手段によって、ポリマーメルト内に別々に導入することも可能である。

無端繊維で強化された前記ポリアミド-イミド成形配合物は、長繊維-強化ロッド状粒質物を製造する上で公知の方法により、特に引抜成形法により製造することができ、該引抜成形法では、該無端繊維ストランド(ローピング)が、ポリマーメルトによって完全に飽和され、次いで冷却並びに細断される。

【0040】

好ましくは、3~25mmなる範囲、特に4~12mmなる範囲の粒質物長さを持つ、このようにして得られる上記長繊維-強化ロッド状粒質物を、更に公知の処理方法(例えば、射出成形法、プレス成形法)によって加工して、成形部品を生成することができる。該成形部品の特に良好な諸特性が、穏やかな加工法によって達成される。該引抜成形法と共に使用される該無端炭素繊維は、5~10 $\mu\text{m}$ なる範囲、好ましくは6~8 $\mu\text{m}$ なる範囲の径を持つ。該無端炭素繊維は、単独でまたは無端ガラス繊維(円形および/または非円形断面を持つもの)

10

20

30

40

50

との組合せで使用する事ができる。

更なる成分として、前記熱可塑性成形配合物は、好ましくは粒状フィラーまたは2またはそれ以上の異なるフィラーの混合物を、可能ならば強化剤との組合せで含むことができる。例えば、タルク、マイカ、珪酸塩、石英、二酸化チタン、ウォラストナイト、カオリン、アモルファス珪酸、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チョーク、石灰、長石、硫酸バリウム、中実または中空ガラスボールまたは粉碎ガラス、永久磁性または磁化性の金属化合物および/または合金を主成分とする粒状フィラーを考えることができる。該フィラーは、また表面処理されていてもよい。

#### 【0041】

更に、前記成形配合物は、安定剤、加工助剤および衝撃靱性改良剤、並びに更なる添加剤(前記成分F3)を、50質量%までの濃度にて含むことができる。更なる態様において、本発明による成形配合物は、1種またはそれ以上の衝撃靱性改良剤(ITM)を、45質量%までの量で含む。ITM濃度は、5~30質量%なる範囲にあることが好ましい。

#### 【0042】

前記随意の成分(前記成分F3)は、特に無機安定剤、有機安定剤、例えばUV安定剤、熱安定剤、ラジカル掃去剤、および/または加工助剤、核生成剤、可塑剤、潤滑剤、色素、金属顔料、金属微小片、金属-被覆粒子、ハロゲン-含有難燃材、ハロゲンを含まない難燃剤、衝撃靱性改良剤、帯電防止剤、導電性添加剤、離型剤、蛍光増白剤、天然層状ケイ酸塩、合成層状ケイ酸塩、または更なるポリマー、またはこれらの組合せまたは混合物であり得る。更に該成形配合物は、ナノスケールのフィラーおよび/または機能性物質、例えば層状無機物質または金属酸化物をも含むことができ、これらは屈折率を高める。例えば、カーボンブラックおよび/またはカーボンナノチューブ、グラファイトまたは金属粒子または金属繊維は、本発明による成形配合物における帯電防止剤として使用することができる。例えば、カオリン、蛇紋岩、タルク、マイカ、パーミキュライト、イライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、複水酸化物、またはこれらの混合物を、本発明による成形配合物における層状ケイ酸塩として使用することができる。該層状ケイ酸塩は、表面処理に付すことができ、あるいは表面処理に付さなくてもよい。例えば、酸化防止剤、オゾン分解防止剤、光安定剤、UV安定剤、UV吸収剤またはUV遮断剤は、本発明による成形配合物における安定剤または老化防止剤として使用することができる。

#### 【0043】

上において既に特定された如く、本発明は、更に本発明による前記ポリアミド-イミド成形配合物からなる少なくとも一つの領域または層を含む、低い曇り度を持つ物体にも関連する。ここで、該物体は、好ましくはフィルム、インサート部品、型材、チューブ、中空体または光学的可変フィルタまたは特に好ましくは光学レンズ、特に好ましくは眼鏡レンズである。ここで、本発明の範囲内における光透過率は、少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%および特に好ましくは少なくとも88%である。

ここでは、既に上で述べた如く、本明細書の範囲内における該光透過率の値は、常にASTM D-1003(光の型CIE-C)に従って測定されるものとして理解される。ここで、該光の透過率は、以下において記載される実施例においては、60x60x2mmなるサイズを持つプレートについて、バイク-ガードナー(Byk-Gardener (DE))社製のヘイズ-ガードプラス(Haze-Gard Plus)なる名称のデバイスを用いて測定された。該透過率の値は、CIE-Cによって規定される可視光波長範囲、即ち約400~770nmなる範囲の基本的な波長に対して特定される。60x60x2mmなるサイズを持つ該プレートは、この目的に対して、例えば艶出し仕上げされた金型内で、アルバーグ(Arburg)射出成型機を用いて製造される。ここで、シリンダ温度は、200~340 なる範囲にあり、また金型温度は、20~140 なる範囲にある。

特に、高性能の光学的用途、例えばレンズに対しては、前記ポリアミド-イミド成形配合物から作成した物体が、100 以上、好ましくは120 以上、特に好ましくは140 以上のガラス転移点を持つことが、有利であることが明らかにされている。

#### 【0044】

最後に、本発明は、結果として前に記載した成形配合物の、成形部品製造のための使用

10

20

30

40

50

にも係る。この場合、該成形部品は、好ましくは電気工学、エレクトロニクス、動力工学および駆動技術、機械工学、自動車工学、家具、スポーツ用品、保健、衛生、医療工学、輸送技術、電気通信工学、消費エレクトロニクス、家庭電化製品または電気器具等の分野における、射出成形、押出または他の成形技術によって作成された、注文仕様の部品、相互に関して可動性の部品、機能性要素、作動要素、トラッキング要素、調節要素、支持要素、フレーム要素、スイッチおよびケーシング、例えば自動車運転席における計器盤、ミシンのフレーム部材、携帯電話のケーシング、ラップトップ式またはノートブック型パソコンのケーシングまたはフレーム部品からなる群から選択される。ここにおいて提案されたポリアミド-イミド成形配合物は、また例えばスペクトルフィルタ効果を持つ部材または要素の被覆、例えば眼鏡レンズ、サングラスのレンズ、矯正レンズ、光学フィルタ等として、また光学的シグナル処理用のスイッチ装置、スキー用ゴーグル、バイザー、保護用ゴーグル、写真記録、ディスプレイ、光学的データ保存媒体、建築物および自動車の窓等として使用することも可能である。他方において、これらは、また装飾用要素または構造要素、例えば眼鏡フレーム、玩具、およびカバー、特に携帯電話ケーシング、電子デバイスの部品、被覆、特に包装、装飾用物品、スポーツ用具、衣服、および好ましくは自動車の分野との関連において使用することも可能である。

10

更なる態様は、前記特許請求の範囲の従属項に特定されている。

#### 【実施例】

#### 【0045】

具体的な実施例(B)は、以下において特定され、また比較例(VB)と比較され、かつ論じられる。これら実施例は、本発明の実施可能性を証拠づけ、また進歩性を立証するためのものであり、特許請求の範囲に系統立てて述べられた一般的な本発明を、何ら限定するものと理解すべきではない。

20

#### 【0046】

測定は、以下の標準物質および以下のテスト検体について行われた。

引張弾性率は、1mm/分なる歪速度を用いて、ISO 527に従って測定し、また降伏応力、引裂強さおよび引裂点伸びは、ISO 527に従って、50mm/分なる歪速度(強化されていない変形体)または5mm/分なる歪速度(強化された変形体)を用いて、温度23℃にて測定した。ここでは、ISO張力バーを、テスト検体の標準物：ISO/CD 3167、AI型、170x20/10x4mmとして使用した。

30

衝撃靱性およびノッチ靱性は、ISO 179に従って、ISOテストバー、即ち標準物：ISO/CD 3167、B1型、80x10x4mmについて、23℃にてシャルピー(Charpy)により測定した。

熱的な挙動(ガラス転移点(Tg))は、粒質物につき、ISO標準11357-11-2に基づいて測定した。示差走査式熱量法(DSC)を、加熱速度20℃/分にて実施した。中間段階または変向点に関する温度を、該ガラス転移温度(Tg)として特定した。

#### 【0047】

相対粘度( $\eta_{rel}$ )は、0.5質量%濃度のm-クレゾール溶液に基づいて、20℃にて、DIN EN ISO 307に従って測定した。粒質物をテスト用検体として使用した。

加熱撓み温度HDT A(1.8MPa)は、80x10x4mmなるサイズを持つISO衝撃バーについて、ISO 75に従って測定した。

40

濁り度および透過率は、ASTM D-1003(光の型C)に従って、23℃にて、60x60x2mmなるサイズを持つプレートについて、バイク-ガードナー(Byk-Gardener)社製のヘイズ-ガードプラス(Haze-Gard Plus)を用いて測定した。

屈折率およびアッペ(Abbe)数は、50x30x3mmなるサイズを持つ着色されたプレートにつき、ツァアイス(Zeiss)社製のアッペ(Abbe)屈折計を用いて、日光の下で測定した。屈折率は、 $n_D^{20}$ 値として理解される。該アッペ数は、平均の分散を測定するためのノモグラムおよびKにつき該アッペの屈折計を用いて測定された値および該屈折率 $n_D^{20}$ の助けを借りて決定した。

#### 【0048】

吸水性は、水中で95℃にて96時間に渡り保存した後に、張力バーについて測定した。

50

光沢の測定(光沢60°)は、ISO 2813に従って、角度60°にて、ミノルタ(Minolta)社製のマルチグロス(Multi Gloss) 268光沢度計を用いて行った。

応力亀裂抵抗は、DIN 53449, パート3「ベントストリップ法(bent strip method)」に従って、170x20/10x4mmなるサイズを持つISO張力バー、標準体: ISO/CD 3167, AI型に基づいて、23 °にて測定した。媒体中に60秒間浸漬した後に、亀裂が肉眼にて視認し得る外繊維伸び(%)は、測定すべき材料の引張弾性率(乾燥時、MPa)を乗ずることにより、表に指定されている応力に変換される。

【 0 0 4 9 】

実施例B1～B7:

ラクタムまたはアミノカルボン酸およびトリメリット酸無水物並びに安定剤および水を、201オートクレーブに導入し、290 °(アミノカルボン酸の場合においては260 °)なる製品温度まで加熱した。攪拌しつつ3.5時間の経過後、該加圧段階を、該オートクレーブ内の圧力を常圧に戻すことにより終了させた。次いで、該製品温度を260 °に下げ、該メルトを、窒素ガス雰囲気下で1.5時間に渡り攪拌した。次に、該ジアミン、および適用可能な場合には更なるジカルボン酸を添加した。この混合物を、予め定められたトルクに達するまで窒素ガス雰囲気下で攪拌した。次いで、該ポリマーメルトを、水浴内で冷却されたノズルを介して放出し、造粒した。該重縮合物は、80 °にて24時間に渡り約3kPa(30mbar)なる減圧下で乾燥した。

【 0 0 5 0 】

実施例B8～B10および比較例VB3およびVB4:

上で製造した実施例B1～B4のポリアミド-イミドおよび同様にグリラミド(Grilamid) TR 90を、予め定められたプロセスパラメータ(シリンダ温度: 100～280 °; スクリュー回転速度: 200rpm; 処理量: 10kg/時)の下で、スクリュー径25mmを持つウエルナー & フライドラー(Werner and Pfleiderer)社製の二軸スクリュー押出機内で、以下の表3において指定した成分と共に配合した。得られた生成物を、径3mmを持つダイを介して得たストランドとして取出し、また水冷後に造粒した。得られた粒質物は、80 °にて24時間に渡り約3kPa(30mbar)なる減圧下で乾燥した。

加工:

実施例B1～B7由来のポリアミド-イミドおよび比較例VB1およびVB2由来のポリアミド並びに実施例B8～B10および比較例VB3およびVB4由来の配合物を、240～280 °なる範囲(ゾーン1～4)のシリンダ温度および80 °なる金型温度にて、アルバーグオールラウンダ(Arburg Allrounder) 320-210-750射出成形機を用いて射出成形して、テスト用検体を製造した。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

【表 1】

表1：実施例B1～B5の製品の組成及び諸特性						
	単位	B1	B2	B3	B4	B5
モル比A:B:C	－	1:1:1	1:1:1	1:2:1	1:1:1	1:2:1
TMA	質量%	31.71	31.50	23.86	30.41	23.06
ラウロラクタム	質量%	32.57				
アミノドデカン酸	質量%					
アミノウンデカン酸	質量%		33.01	50.01	31.86	48.32
ステアリルアミン	質量%	1.00	1.00			
PACM	質量%	34.72	34.49	26.13		
MACM	質量%				37.73	28.62
諸特性						
溶液粘度( $\eta_{rel}$ )	－	1.58	1.57	1.63	1.53	1.74
引張弾性率	MPa	1950	2050	1770	2030	1840
降伏応力	MPa	68	71	59	77	64
引裂強さ	MPa	47	57	45	62	46
引裂点伸び	%	70	80	110	80	100
衝撃靱性 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
衝撃靱性 -30℃	kJ/m <sup>2</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
ノッチ靱性 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	13	12	12	11	11
ノッチ靱性 -30℃	kJ/m <sup>2</sup>	13	10	13	10	10
ガラス転移温度	℃	140	145	105	159	120
吸水度	%	2.4	2.6	2.7	2.3	2.7
透過率	%	88	90	90	90	90
曇り度	%	3.2	1.4	2.5	1.5	3.1
光沢60°		143	146	136	145	120
アッペ数		34	33	30	35	40
屈折率		1.5491	1.5551	1.5387	1.5523	1.5363
応力亀裂抵抗						
メタノール	MPa	58	59	n.d.	60	n.d.
エタノール	MPa	79	80	n.d.	80	n.d.

n.d.：測定せず。

n.b.：破壊せず。

【 0 0 5 2 】



【表 2】

表2：実施例B6およびB7および比較例VB1およびVB2の製品の組成及び諸特性					
	単位	B6	B7	VB1	VB2
モル比 A:B:C	—	A:B:D:C = 0.7:0.7: 0.3:1	A:B:C = 1:1:1		
TMA	質量%	23.98	29.29	グリラミ ド TR90	グリラミ ド TR55
ラウロラクタム	質量%	24.63	30.08		
アミノドデカン酸	質量%				
アミノウンデカン酸	質量%				
イソフタル酸	質量%	8.89			
TMDC	質量%		40.63		
MACM	質量%	42.51			
諸特性					
溶液粘度 ( $\eta_{rel}$ )	—	1.53	1.50	1.78	1.75
引張弾性率	MPa	2250	2130	1600	2200
降伏応力	MPa	72	58	60	75
引裂強さ	MPa	70	55	45	50
引裂点伸び	%	> 50	> 50	> 50	> 50
衝撃靱性 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
衝撃靱性 -30°C	kJ/m <sup>2</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
ノッチ靱性 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	11	12	13	8
ノッチ靱性 -30°C	kJ/m <sup>2</sup>	10	10	12	7
ガラス転移温度	°C	173	166	155	160
加熱撓み温度 HDT/A	°C	140	135	115	130
吸水率	%	2.6	2.4	2.6	2.2
透過率	%	90	90	93	90
曇り度	%	2.2	1.8	1	1
応力亀裂抵抗					
メタノール	MPa	n.d.	60	60	0
エタノール	MPa	n.d.	85	60	0

n.d.: 測定せず。

n.b.: 破壊せず。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

【表 3】

実施例B8～B10および比較例VB3およびVB4の製品の組成及び諸特性						
	単位	B8	VB3	B9	B10	VB4
PAI B1	質量%			30.5		
PAI B2	質量%	79.65			30.5	
グリラミド TR90	質量%		79.65			30.5
ガラス繊維 10 μm	質量%	20.0	20.0			
ガラス繊維 6 μm	質量%			53.0	53.0	53.0
グリラミド L20	質量%			12.5	12.5	12.5
イルガノックス(Irganox)1098	質量%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ホスタノックス(Hostanox)PAR24	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
白色顔料	質量%			3.65	3.65	3.65
諸特性						
引張弾性率	MPa	5900	5100	16100	16000	14300
降伏応力	MPa	119	106	179	183	169
引裂強さ	MPa	118	106	179	183	169
引裂点伸び	%	4.1	4.0	2.2	2.2	2.5
衝撃靱性 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	48	52	49	54	62
衝撃靱性 -30℃	kJ/m <sup>2</sup>	40	45	42	36	54
ノッチ靱性 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	11	12	12	12	14
ノッチ靱性 -30℃	kJ/m <sup>2</sup>	10	10	10	10	11
ガラス転移温度	℃	145	155	140	145	155
加熱撓み温度 HDT/A	℃	110	95	115	120	104
透過率	%	77	70	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: 測定せず。

n.b.: 破壊せず。

#### 【 0 0 5 4 】

グリラミド TR90: 透明ポリアミド PA MACM12 [EMS-ケミー (EMS-CHEMIE)]

グリラミド TR55: 透明ポリアミド PA MACMI/12 (EMS-ケミー)

グリラミド L20: 平均粘度を持つポリアミドPA 12 (EMS-ケミー)

ガラス繊維 10 μm: ベトロテックス(Vetrotex)995 EC10-4.5、径10 μmおよび平均長さ4.5 mmの、円形断面を持つガラス繊維(ベトロテックス(Vetrotex)社製)。

ガラス繊維 6 μm: OCミクロマックス(Micromax)771-6、径6 μmおよび平均長さ3mmで、円形断面のガラス繊維(オーエンスコーニング(Owens Corning)社製)。

白色顔料: 硫化亜鉛ザクトリス(Sachtolith) HDS(ザクトレーベン(Sachtleben)社製)。

イルガノックス(Irganox) 1098: フェノール系酸化防止剤(バスフ(BASF)社製)。

ホスタノックス(Hostanox) PAR24: ホスフィット含有酸化防止剤(クラリアント(Clariant)社製)。

#### 【 0 0 5 5 】

本発明によるポリアミド-イミドB1～B5は、より低いガラス転移温度を有しているにも拘らず、透明なポリアミド、例えば比較例VB1と比較して、匹敵する靱性(衝撃靱性、ノッチ靱性、引裂点伸び)と共に、より高い剛性をも有している。

前記ポリアミド-イミドB6およびB7と、同様に剛性の透明なポリアミドVB2とを比較した場合、本発明による該ポリアミド-イミドが、より高いノッチ靱性および一層改善された応力亀裂抵抗を有していることは、注目すべきことである。

ガラス繊維により強化された前記成形配合物、例えばB8、B9およびB10の場合、ここに提案したポリアミド-イミドを主成分とする成形配合物が、より低いガラス転移温度を有

10

20

30

40

50

しているにも拘らず、前記透明なポリアミドVB3およびVB4を主成分とする成形配合物に比して、より高い剛性、より高い強度およびより高い加熱撓み温度HDT/Aを有していることが分かった。ここでは、該透明なポリアミドの高い靱性が、同時に達成される。

【 0 0 5 6 】

前記強化されていないポリアミド-イミドB1～B7は、90%までの、厚み2mmのプレートについて測定された透過率を有し、従ってこれは、完全に前記透明なポリアミドVB1およびVB2の透過率レベルにある。実験室用装置を使用して作成された該ポリアミド-イミドの曇り度の値は、工業的規模で作成された透明なポリアミドの曇り度レベルを僅かに越えるものである。該製造方法の更なる最適化は、ここに提案するポリアミド-イミドの曇り度の値が、該透明なポリアミドと同等なレベルに達することを可能とする。

10

特に、低度においてのみ強化された前記成形配合物を使用した場合、前記ポリアミド-イミドを主成分とする前記成形配合物用の、前記ガラス繊維およびマトリックスの屈折率間のより小さな差のために、より高い透過率(B8とVB3との比較)がもたらされる。

## フロントページの続き

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ボート ホフマン

スイス 7013 ドマート/エムス ヴィア カルプザ 12

(72)発明者 ハイנטツ ホフ

スイス 7015 タミンズ ロスボーデンシュトラーセ 30

(72)発明者 リュック シェラー

スイス 7015 タミンズ ロスボーデンシュトラーセ 30

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特公昭48-035605(JP, B1)

特開昭48-085696(JP, A)

特開昭52-062337(JP, A)

特開平02-107621(JP, A)

米国特許第05093457(US, A)

米国特許第03658773(US, A)

特開昭63-280774(JP, A)

米国特許第04954577(US, A)

特開平07-018075(JP, A)

特開2008-291248(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00

C08L 79/00