

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5916762号  
(P5916762)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C O 8 L 77/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 77/00
<b>C O 8 L 23/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 23/26
<b>C O 8 K 5/435</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 K 5/435
<b>C O 8 K 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 K 3/00

請求項の数 2 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2013-551427 (P2013-551427)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成24年1月31日 (2012.1.31)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2014-503675 (P2014-503675A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成26年2月13日 (2014.2.13)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/023276		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02012/106309		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成24年8月9日 (2012.8.9)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成26年11月11日 (2014.11.11)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/437, 840		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成23年1月31日 (2011.1.31)	(74) 代理人	110001243
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	シャイレシュ ドーシ
			カナダ ケー7ピー 1エス5 オンタリ
			オ キングストン オールド コロニー
			ロード 866

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) a) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 55 ~ 90 重量パーセントの融点を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

a - 1) 15 ~ 50 モルパーセントの、

i) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンから誘導される芳香族繰り返し単位と、

a - 2) 50 ~ 85 モルパーセントの、

i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

i i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される脂肪族繰り返し単位と

を含んでなり、0.23 以上の DMA タンジェントデルタピーク値、および DSC の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 20 J / g の融解熱を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

前記半結晶半芳香族コポリアミドが、PA612/6T(85/15) ~ (55/45)、PA610/6T(85/15) ~ (55/45)、PA612/6I(90/10) ~ (70/30)、および 15 ~ 45 モルパーセントの 6T + 6I のモルパーセントを有し、T 対 I の比率が 4 : 1 ~ 1 : 1 である PA612/6T/6I からなる群から選択

10

20

される半結晶半芳香族コポリアミド、

b) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 10 ~ 45 重量パーセントの融点を有する脂肪族ホモポリアミドであって、

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される繰り返し単位を含んでなり、0.21 以下の DMA タンジェントデルタピーク値、および DSC の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 30 J/g の融解熱を有する脂肪族ホモポリアミド

を含んでなり、そして前記第 1 および第 2 の脂肪族ジアミンが同一であることも、もしくは異なることも可能であるポリアミド組成物、

10

B) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントのポリマー強硬化剤、

C) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 20 重量パーセントの可塑剤、ならびに

D) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントの強化剤

を含んでなる、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物であって、

ガラス転移を有し、前記ガラス転移において 0.21 以下のタンジェントデルタピーク ( $E''/E'$ ) 値を有する、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

20

#### 【請求項 2】

A) a) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 55 ~ 90 重量パーセントの融点を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

a - 1) 15 ~ 50 モルパーセントの、

i) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンから誘導される芳香族繰り返し単位と、

a - 2) 50 ~ 85 モルパーセントの、

i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

30

i i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される脂肪族繰り返し単位と

を含んでなる半結晶半芳香族コポリアミドであって、

前記半結晶半芳香族コポリアミドが、PA612/6T(85/15) ~ (55/45)、PA610/6T(85/15) ~ (55/45)、PA612/6I(90/10) ~ (70/30)、および 15 ~ 45 モルパーセントの 6T + 6I のモルパーセントを有し、T 対 I の比率が 4 : 1 ~ 1 : 1 である PA612/6T/6I からなる群から選択される半結晶半芳香族コポリアミド、

b) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 10 ~ 45 重量パーセントの融点を有する脂肪族ホモポリアミドであって、

40

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される繰り返し単位を含んでなる脂肪族ホモポリアミド

を含んでなり、そして前記第 1 および第 2 の脂肪族ジアミンは同一であることも、もしくは異なることも可能であるポリアミド組成物、

B) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントのポリマー強硬化剤、

C) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 20 重量パーセントの可塑剤、ならびに

50

D) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで0～45重量パーセントの強化剤

を溶融ブレンドする工程を含んでなる、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供する方法であって、

前記溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供するための溶融ブレンドが、前記半結晶半芳香族コポリアミドおよび前記脂肪族ホモポリアミドの融点より高く、かつ290以下の溶融温度で実行され、そして前記溶融ブレンドされた組成物がガラス転移を有し、そして前記ガラス転移において0.21以下のタンジェントデルタピーク( $E''/E'$ )値を有する方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温で改善された特性を有するポリアミド組成物の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリマー材料は、自動車車両に、および他の目的のために広範囲に使用されている。それらは軽量であり、また複雑な部品を作成することが比較的容易であり、したがって、多くの実例において金属の代替として好まれる。しかしながら、いくつかの金属合金およびいくつかのポリマーに関する課題は、応力下および無機塩との接触時に、応力下の部品が促進腐食を受ける塩応力(誘導)腐食割れ(SSCC)である。これによって、部品の割れおよび早期破壊がしばしばもたらされる。

20

【0003】

「Salt Resistant Polyamide Compositions」と題された米国特許出願公開第2010/0233402号明細書には、相当する脂肪族ホモポリアミドと比較して、特に金属ハロゲン化物および塩に対して改善された化学的耐性を示す特定の半芳香族コポリアミドが開示される。これらのコポリアミドにおいては、繰り返し単位の少なくとも15モルパーセントが、芳香族構造を含んでなるモノマーから誘導される。したがって、20～30モルパーセントの6T単位を含んでなる半芳香族コポリアミド612/6Tは、相当するホモポリアミドPA612より改善された塩耐性を示す。

30

【0004】

しかしながら、コポリアミド中に2種以上の繰り返し単位があることはマイナスの結果をもたらす。これらのコポリアミドでは結晶化度が低下する。その結果、それらは相当するホモポリアミドと比較して、低い高温特性を示す。これらの特性には、それらの最終用途の多くにおいて重要である高温における剛性、強度およびクリープ耐性などの機械的特性が含まれる。芳香族繰り返し単位含有量が増加して50モルパーセントに接近すると、ポリマーは次第に非晶質となり、それに応じて、高温特性におけるより高い損失が示される。

【0005】

ポリフタルアミドの場合、芳香族繰り返し単位のモル含有量が55パーセントを超えると、コポリアミドの結晶化度が増加し、改善された高温特性を示すことが可能である。しかしながら、これらのコポリアミドは、しばしば300を超える非常に高い融点を有する。それらは、ホースおよびチューブ、ケーブルカバーおよび単繊維などの押出成形加工を必要とする用途には望ましくない。これらの用途のために、約290未満で融点を示すポリアミドを有することが望ましい。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、塩耐性および高温機械的特性は、半芳香族コポリアミドの芳香族繰り返し単位含有量によって影響される2つの矛盾する態様である。良好な耐塩性および高温特性

50

を同時に示し、300 未満の温度で加工可能である半芳香族コポリアミド調合物を開発することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書には、

A) a) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 55 ~ 90 重量パーセントの融点を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

a - 1) 約 15 ~ 50 モルパーセントの、

i) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミン  
から誘導される芳香族繰り返し単位と、

a - 2) 50 ~ 85 モルパーセントの、

i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

i i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される脂肪族繰り返し単位と  
を含んでなり、0.23 以上の DMA タンジェントデルタピーク値、および DSC の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 20 J / g の融解熱を有する半結晶半芳香族コポリアミド、

b) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 10 ~ 45 重量パーセントの融点を有する脂肪族ホモポリアミドであって、

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される繰り返し単位を含んでなり、0.21 以下の DMA タンジェントデルタピーク値、および DSC の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 30 J / g の融解熱を有する脂肪族ホモポリアミド

を含んでなり、そして前記第 1 および第 2 の脂肪族ジアミンが同一であることも、もしくは異なることも可能であるポリアミド組成物、

B) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントのポリマー強硬化剤、

C) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 20 重量パーセント、好ましくは 0 ~ 12 重量パーセントの可塑剤、ならびに

D) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントの強化剤

を含んでなる、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物であって、

前記溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供するための溶融ブレンドが、前記半結晶半芳香族コポリアミドおよび前記脂肪族ホモポリアミドの融点より高く、かつ約 290 以下、好ましくは 280 以下の溶融温度で実行され、そして上記溶融ブレンドされた組成物がガラス転移を有し、そして前記ガラス転移において 0.21 以下のタンジェントデルタピーク ( $E''/E'$ ) 値を有する、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物が開示される。

【0008】

本明細書には、さらに、上記成分 A) ~ D) を溶融ブレンドする工程を含んでなり、B)、C) および D) の重量パーセントは、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づき、前記溶融ブレンドされた組成物がガラス転移を有し、そして前記ガラス転移において 0.21 以下のタンジェントデルタピーク ( $E''/E'$ ) 値を有する、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供するための方法が開示される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

10

20

30

40

50

【図 1】半結晶コポリマーの動的機械分析を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書中、融点は、第 1 の加熱スキャンにおいて 10 / 分のスキャン速度での示差走査熱量測定 (DSC) によって決定される。融点は吸熱ピークの最大で測定され、そしてジュール/グラム (J/g) の融解熱は吸熱ピーク内の面積である。

【0011】

動的機械分析 (DMA) は、本明細書中、温度の関数として、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失弾性率 ( $E''$ ) の測定、ならびにガラス転移の決定のために使用される。タンジェントデルタは、温度の関数として、貯蔵弾性率によって割られた損失弾性率 ( $E''/E'$ ) から生じる曲線である。

10

【0012】

動的機械分析は、「Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction」, Menard K. P., CRC Press (2008) ISBN is 978-1-4200-5312-8 に詳細に検討されている。貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ ) 曲線は、温度の増加に応じてポリマー材料に生じる分子遷移に応じる特定の変化を示す。重要な遷移はガラス転移と呼ばれる。これは、ポリマーの非晶質相が、ガラス質からゴム状態に移行し、そして大規模な分子運動を示す温度範囲を特徴づける。したがって、ガラス転移温度は、ポリマー材料の具体的な特性およびその形態的な構造である。本明細書に開示される溶融ブレンドされたポリアミド組成物に関しては、ガラス転移は約 10 ~ 約 90 の温度範囲で生じる。タンジェントデルタ曲線は、この温度範囲の突出したピークを示す。このピークタンジェントデルタ温度は、当該技術において、タンジェントデルタガラス転移温度として定義され、そしてピークの高さはポリマー材料の結晶化度の尺度である。結晶化度が低い、または結晶化度のないポリマー試料は、非晶質相分子運動の大きな寄与のため、高いタンジェントデルタピークを示すが、結晶化度の高い試料は、結晶相の分子がそのような大規模なゴム様運動を示すことが不可能であるため、より小さいピークを示す。したがって、本明細書中、タンジェントデルタガラス転移ピークの値は、溶融ブレンドされた熱可塑性ポリアミド組成物の結晶化度を比較するための指標として使用される。

20

【0013】

図 1 は、貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ ) 曲線および計算されたタンジェントデルタ曲線 ( $E''/E'$ ) を示す結晶コポリマーの動的機械分析を示す。「Thermal Analysis of Polymers」, Sepe M. P., Rapra Review Reports, Vol. 8, No. 11 (1977) に検討されるように、より高いタンジェントデルタピークは、より低い結晶化度に相当し、そして反対により低いタンジェントデルタピークは、より高い結晶化度に相当する。

30

【0014】

本明細書に開示されるポリアミドは、ホモポリマーまたはコポリマーであり、用語コポリマーは、2 個以上のアミドおよび/またはジアミド分子繰り返し単位を有するポリアミドを指す。ホモポリマーおよびコポリマーは、それらのそれぞれの繰り返し単位によって特定される。本明細書に開示されるコポリマーに関しては、繰り返し単位は、コポリマーに存在する繰り返し単位のマolar%の順に記載される。以下のリストに、ホモポリマーおよびコポリマーポリアミド (PA) のモノマーおよび繰り返し単位を識別するために使用される略語を例示する。

40

HMD ヘキサメチレンジアミン (または二価酸と組み合わせて使用される場合は 6)

T テレフタル酸

AA アジピン酸

DMD デカメチレンジアミン

6 - カプロラクタム

DDA デカン二酸

50

D D D A ドデカン二酸

I イソフタル酸

M X D メタキシリレンジアミン

T M D 1, 4 - テトラメチレンジアミン

4 T T M D および T から形成されるポリマー繰返し単位

6 T H M D および T から形成されるポリマー繰返し単位

D T 2 - M P M D および T から形成されるポリマー繰返し単位

M X D 6 M X D および A A から形成されるポリマー繰返し単位

6 6 H M D および A A から形成されるポリマー繰返し単位

1 0 T D M D および T から形成されるポリマー繰返し単位

10

4 1 0 T M D および D D A から形成されるポリマー繰返し単位

5 1 0 1, 5 - ペンタレンジアミンおよび D D A から形成されるポリマー繰返し単位

6 1 0 H M D および D D A から形成されるポリマー繰返し単位

6 1 2 H M D および D D D A から形成されるポリマー繰返し単位

6 - カプロラクタムから形成されるポリマー繰返し単位

1 1 1 1 - アミノウンデカン酸から形成されるポリマー繰返し単位

1 2 1 2 - アミノドデカン酸から形成されるポリマー繰返し単位

#### 【 0 0 1 5 】

当該技術において、用語「 6 」が単独で使用される場合、 - カプロラクタムから形成されるポリマー繰返し単位を示すことに注意すべきである。あるいは、「 6 」が、T、例えば 6 T などの二価酸と組み合わせて使用される場合、「 6 」は H M D を指す。ジアミンおよび二価酸を含んでなる繰返し単位において、ジアミンが最初に示される。さらに、「 6 」がジアミンと組み合わせて使用される、例えば 6 6 の場合、最初の「 6 」はジアミン H M D を指し、そして 2 番目の「 6 」はアジピン酸を指す。同様に、他のアミノ酸またはラクタムから誘導される繰返し単位は、炭素原子数を示す単一の数として示される。

20

#### 【 0 0 1 6 】

コポリマー繰返し単位は、スラッシュ（すなわち / ）で区切られる。例えば、ポリ（デカメチレンジカンジアミド / デカメチレンテレフタルアミド）は、P A 1 0 1 0 / 1 0 T（7 5 / 2 5）と省略され、そしてカッコ内の値は、コポリマー中の各繰返し単位の繰返し単位のモル % である。

30

#### 【 0 0 1 7 】

熔融ブレンドされた熱可塑性組成物で有用な半結晶半芳香族コポリアミドは、

a - 1) 約 1 5 ~ 5 0 モルパーセント、好ましくは 1 5 ~ 4 0 モルパーセントの、

i) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 2 0 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンから誘導される芳香族繰返し単位と、

a - 2) 5 0 ~ 8 5 モルパーセント、好ましくは 6 0 ~ 8 5 モルパーセントの、

i i) 8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 2 0 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

40

i i i) 8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される脂肪族繰返し単位と、

を含んでなり、半芳香族コポリアミドは、0 . 2 3 以上の D M A タンジェントデルタピーク値、および D S C の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 2 0 J / g の融解熱を有する。

#### 【 0 0 1 8 】

8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸には、テレフタル酸、イソフタル酸および 2, 6 - ナフタレン二酸が含まれる。テレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

50

8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジカルボン酸には、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、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸が含まれてよい。ドデカン二酸およびデカン二酸が好ましい脂肪族ジカルボン酸である。

【0020】

4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンは、4 ~ 12 個の炭素原子を有してもよく、そしてより好ましくは、ヘキサメチレンジアミン (HMD)、1, 10 - デカンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、および 2 - メチル - 1, 5 - ペンタメチレンジアミンからなる群から選択される。

【0021】

8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸またはラクタムは、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸またはそれらのそれぞれのラクタムであってもよい。

10

【0022】

溶融ブレンドされた熱可塑性組成物で有用な半結晶半芳香族コポリアミドには、PA 612 / 6 T (85 / 15) ~ (55 / 45)、好ましくは PA 612 / 6 T (75 / 25)、PA 612 / 6 T (70 / 30) および PA 612 / 6 T (60 / 40) ; PA 610 / 6 T (85 / 15) ~ (55 / 45)、好ましくは PA 610 / 6 T (80 / 20)、PA 610 / 6 T (75 / 25) および PA 610 / 6 T (60 / 40) ; PA 1010 / 10 (85 / 15) ~ (55 / 45)、好ましくは PA 1010 / 10 T (80 / 20) ; PA 612 / 6 I (90 / 10) ~ (70 / 30)、好ましくは PA 612 / 6 I (85 / 15) ; ならびに 15 ~ 45 モルパーセントの 6 T + 6 I のモルパーセントを有し、T 対 I の比率が約 4 : 1 ~ 1 : 1 である PA 612 / 6 T / 6 I、好ましくは PA 612 / 6 T / 6 I 80 / 10 / 10 および (75 / 20 / 5) からなる群から選択されるものが含まれる。

20

【0023】

溶融ブレンドされた熱可塑性組成物で有用な脂肪族ホモポリアミドは、

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される繰り返し単位を含んでなり、脂肪族ホモポリアミドは、0.21 以下の DMA タンジェントデルタピーク値、および DSC の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 30 J / g の融解熱を有する。

30

【0024】

8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジカルボン酸は、第 1 の脂肪族ジカルボン酸に関して上記で開示されたものと同一でもよい。6 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミンは、第 1 の脂肪族ジアミンに関して上記で開示されたものと同一でもよい。8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムは、第 1 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムに関して上記で開示されたものと同一でもよい。好ましい第 2 の脂肪族ジアミンは、HMD、デカンジアミンおよびドデカンジアミンである。

【0025】

好ましくは、脂肪族ホモポリアミドに存在する第 2 の脂肪族ジカルボン酸、第 2 の脂肪族ジアミン、および / または第 2 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムは、半結晶半芳香族コポリアミドに存在する第 1 の脂肪族ジカルボン酸、第 1 の脂肪族ジアミンおよび第 1 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムと同一である。

40

【0026】

溶融ブレンドされた熱可塑性組成物で有用な脂肪族ホモポリアミドには、PA 612、PA 610、PA 1010 および PA 614 が含まれる。

【0027】

溶融ブレンドされた熱可塑性組成物は、A) ポリアミド組成物が表 1 に記載されるものからなる群から選択されるものであってよい。

【0028】

50

【表 1】

表 1 半芳香族ポリアミドと脂肪族ホモポリアミドとの好ましい組み合わせ

半芳香族ポリアミド	脂肪族ホモポリアミド <sup>a</sup>
PA 612/6T (85/15)～(55/45)  含まれる組成物: 60～80 重量% PA 612/6T (75/25) 70 重量% PA 612/6T (75/25) 60～80 重量% PA 612/6T (70/30) 65 重量% PA 612/6T (70/30)	PA 612
PA 610/6T (85/15)～(55/45)  含まれる組成物: 60～80 重量% PA 610/6T (80/20) 75 重量% PA 610/6T (80/20)	PA 610
PA 610/6T (85/15)～(55/45)  含まれる組成物: 60～80 重量% PA 610/6T (80/20) 75 重量% PA 610/6T (80/20) 60～75 重量% PA 610/6T (60/40) 75 重量% PA 610/6T (60/40)	PA 1010
<sup>a</sup> 脂肪族ホモポリアミドの重量%は、100%から記載された半芳香族ポリアミドの重量%を引いたものである	

## 【0029】

ポリマー強靱化剤は、ポリマー、典型的に、25 未満の融点および/またはガラス転移温度を有するエラストマーであるか、あるいはゴム状である、すなわち、(ASTM法D3418-82で測定される)約10J/g未満、より好ましくは約5J/g未満の融解熱を有し、そして/または80 未満、より好ましくは約60 未満の融点を有する。好ましくは、ポリマー強靱化剤は、ポリエチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィーで測定した場合、約5,000以上、より好ましくは約10,000以上の重量平均分子量を有する。

## 【0030】

ポリマー強靱化剤は、官能化強靱化剤、非官能化強靱化剤または2種のブレンドであることができる。

## 【0031】

10

20

30

40

50



官能化強靱化剤は、ポリアミドと反応可能な反応性の官能基が結合している。そのような官能基は、通常、既存のポリマー上に小分子をグラフト化することによって、またはポリマー強靱化分子が共重合によって製造される場合、所望の官能基を含有するモノマーを共重合することによって、ポリマー強靱化剤に「結合する」。グラフト化の例としては、無水マレイン酸を、フリーラジカルグラフト化技術を使用して、（ $\alpha$ -オレフィンが、プロピレンまたは1-オクテンなどの末端二重結合を有する直鎖オレフィンであるエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーなどの）炭化水素ゴム上へグラフト化してもよい。得られたグラフト化ポリマーは、それに結合したカルボン酸無水物および/またはカルボキシル基を有する。

#### 【0032】

エチレンコポリマーは、官能基がポリマーに共重合されるポリマー強靱化剤の一例であり、例えば、エチレンと、適切な官能基を含有する（メタ）アクリレートモノマーとのコポリマーである。本明細書において、用語（メタ）アクリレートは、化合物がアクリレート、メタクリレートまたは2つの混合物であってもよいことを意味する。有用な（メタ）アクリレート官能性化合物には、（メタ）アクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートおよび2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートが含まれる。エチレンおよび官能化（メタ）アクリレートモノマーに加えて、酢酸ビニル、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレートおよびシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの非官能性（メタ）アクリレートエステルなどの他のモノマーがそのようなポリマーに共重合されてもよい。ポリマー強靱化剤には、参照によって本明細書に援用される米国特許第4,174,358号明細書に記載されるものが含まれる。

#### 【0033】

もう1つの官能化強靱化剤は、カルボン酸金属塩を有するポリマーである。そのようなポリマーは、カルボキシルまたはカルボン酸無水物含有化合物をポリマーに結合するためのグラフト化または共重合によって製造されてもよい。この種類の有用な材料には、E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, DE 19898 USAから入手可能なSurllyn（登録商標）イオノマー、および金属中和無水マレイン酸グラフト化された上記のエチレン/ $\alpha$ -オレフィンポリマーが含まれる。これらのカルボキシル塩のための好ましい金属カチオンには、Zn、Li、MgおよびMnが含まれる。

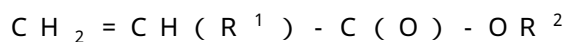
#### 【0034】

本発明で有用なポリマー強靱化剤には、本明細書に定義されるような、不飽和カルボン酸無水物でグラフト化された直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）または直鎖低密度ポリエチレン、エチレンコポリマー；不飽和カルボン酸無水物でグラフト化されたエチレン/ $\alpha$ -オレフィンまたはエチレン/ $\alpha$ -オレフィン/ジエンコポリマー；コア-シェルポリマーおよび非官能化強靱化剤からなる群から選択されるものが含まれる。

#### 【0035】

本明細書中、用語エチレンコポリマーには、エチレンターポリマーおよびエチレンマルチポリマーが含まれ、すなわち、3つを超える異なる繰返し単位を有する。本発明のポリマー強靱化剤として有用なエチレンコポリマーには、

Eがエチレンから形成されるラジカルであり、  
Xが、



（式中、 $\text{R}^1$ はH、 $\text{CH}_3$ または $\text{C}_2\text{H}_5$ であり、そして $\text{R}^2$ は1～8個の炭素原子を有するアルキル基である）、酢酸ビニルおよびそれらの混合物から形成されるラジカルからなる群から選択され、XはE/X/Yコポリマーの0～50重量%を構成し、

Yが、一酸化炭素、二酸化硫黄、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステルならびに前記酸のカリウム、ナトリウムおよび亜鉛塩、グリ

10

20

30

40

50

シジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジルビニルエーテルからなる群から選択されるモノマーから形成される1種またはそれ以上のラジカルであり、Yは、E/X/Yコポリマーの0.5~35重量%、そして好ましくはE/X/Yコポリマーの0.5~20重量パーセントであり、そしてEは残りの重量パーセントであり、そして好ましくは、E/X/Yコポリマーの40~90重量パーセントを構成する、式E/X/Yのエチレンコポリマーからなる群から選択されるものが含まれる。

#### 【0036】

官能化強靱化剤が、最小約0.5、より好ましくは1.0、非常に好ましくは約2.5重量パーセントの官能基またはカルボン酸塩(金属を含む)を含有する繰り返し単位および/またはグラフト化分子、ならびに最高約15、より好ましくは約13、そして非常に好ましくは約10重量パーセントの官能基またはカルボン酸塩(金属を含む)を含有するモノマーを含有することが好ましい。好ましい範囲を形成するために、あらゆる好ましい最小量が、あらゆる好ましい最大量と組み合わせられてもよいことは理解されるべきである。ポリマー強靱化剤に2種以上の官能性モノマーが存在してもよく、そして/または2種以上のポリマー強靱化剤が存在してもよい。一実施形態において、ポリマー強靱化剤は、約2.5~約10重量パーセントの官能基またはカルボン酸塩(金属を含む)を含有する繰り返し単位および/またはグラフト化分子を含んでなる。

#### 【0037】

官能化強靱化剤の量ならびに/あるいは官能基および/または金属カルボン酸基の量を増加することによって、しばしば組成物の強靱性が増加することが見出された。しかしながら、これらの量は、好ましくは、特に最終部品形状が達成される前に、組成物が架橋(熱硬化)し得る点および/または最初に強靱化剤を溶融して互いに架橋し得る点まで増加しないべきである。これらの量を増加させることによって溶融粘度も増加し得、そして、溶融粘度は、好ましくは、成形が困難になるほど増加しないべきである。

#### 【0038】

官能化強靱化剤に加えて、非官能化強靱化剤が存在してもよい。非官能化強靱化剤には、エチレン/ -オレフィン/ジエン(E P D M)ゴム、ポリエチレン(P E)およびポリプロピレンを含むポリオレフィン、ならびにエチレン/1-オクテンコポリマーなどのエチレン/ -オレフィン(E P)ゴムなどのポリマー、ならびにD o w C h e m i c a l, M i d l a n d M i c h i g a nからE N G A G E(登録商標)の商標で市販されるコポリマーなどが含まれる。他の非官能性強靱化剤には、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-水素化イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-水素化ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン系ブロックコポリマー、(上記ポリマーはブロックまたはランダムポリマーではない)ポリスチレンを含むスチレン含有ポリマーが含まれる。例えば、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、またはA B Sは、ポリブタジエンの存在下でスチレンおよびアクリロニトリルを重合させることによって製造されるターポリマーである。割合は、15~35%のアクリロニトリル、5~30%のブタジエンおよび40~60%のスチレンで変動可能である。結果として、より短鎖のポリ(スチレンアクリロニトリル)が十字交差するポリブタジエンの長鎖が生じる。

#### 【0039】

本発明で有用な他のポリマー強靱化剤は、上記で開示されるエチレンコポリマーを含んでなり、任意選択的に架橋され、そして任意選択的にビニル芳香族モノマー、例えばスチレンを含有する(ビニル芳香族モノマー)コアと、ポリメチルメタクリレートを含んでもよく、任意にエポキシまたはアミンを含む官能性基を含有してもよいもう1つのポリマーを含んでなるシェルとを有する。コア-シェルポリマーは、米国特許第4180529号明細書に記載される種類の多段階連続重合技術によって調製される複数の層から構成されてもよい。各連続段階は、あらかじめ重合された段階の存在下で重合される。したが

10

20

30

40

50

って、各層は、すぐ前段階の上部の層として重合される。

【0040】

使用される場合、ポリマー強靱化剤の最小量は、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の0.5、好ましくは6、そしてより好ましくは約8重量パーセントであるが、ポリマー強靱化剤の最大量は、約45重量パーセント、好ましくは約40重量パーセントである。好ましい重量範囲を形成するために、任意の最小量が、任意の最大量と組み合わせられてもよいことは理解されるべきである。

【0041】

有用なポリマー強靱化剤には、以下が含まれる。

(a) エチレン、グリシジル(メタ)アクリレートおよび任意選択的に1種またはそれ以上の(メタ)アクリレートエステルのコポリマー。

(b) 無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸無水物でグラフト化されたエチレン/オレフィンまたはエチレン/オレフィン/ジエン(E P D M)コポリマー。

(c) エチレン、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートおよび任意に1種またはそれ以上の(メタ)アクリレートエステルのコポリマー。

(d) 相当するイオノマーを形成するために、Zn、Li、MgまたはMn化合物と反応させた、エチレンおよびアクリル酸のコポリマー。

【0042】

本発明で使用されるポリアミド組成物は、単独でコポリアミドを含んでなくてもよいが、または添加剤を任意に含んでなくてもよい。好ましい添加剤は、少なくとも1種の可塑剤である。可塑剤は、好ましくはポリアミドと混和性である。適切な可塑剤の例には、スルホンアミド、好ましくは、ベンゼンスルホンアミドとトルエンスルホンアミドなどの芳香族スルホンアミドが含まれる。適切なスルホンアミドの例には、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドなどのN-アルキルベンゼンスルホンアミドおよびトルエンスルホンアミドが含まれる。N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミドおよびN-エチル-p-トルエンスルホンアミドが好ましい。

【0043】

可塑剤および任意選択的に他の成分とポリマーを溶融ブレンドすることによって、または重合の間、可塑剤が組成物に組み込まれてもよい。可塑剤が重合の間に組み込まれる場合、重合サイクルを開始する前に、ポリアミドモノマーを1種またはそれ以上の可塑剤とブレンドし、そしてブレンドを重合反応器に導入する。あるいは、可塑剤を重合サイクルの間に反応器に添加することができる。

【0044】

使用される場合、可塑剤は、組成物の全重量に基づく重量パーセントで約1~約20重量パーセント、またはより好ましくは約6~約18重量パーセント、またはさらにより好ましくは約8~約15重量パーセントで組成物中に存在する。

【0045】

強化剤は、任意の充填材であってよいが、好ましくは、炭酸カルシウム、円形および非円形断面を有するガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、タルク、マイカ、ウォラストナイト、焼成粘土、カオリン、珪藻土、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、ナトリウムアルミニウムカルボネート、バリウムフェライト、チタン酸カリウムおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0046】

非円形断面を有するガラス繊維は、ガラス繊維の縦方向に垂直に位置し、そして断面において最長直線距離に相当する長軸を有する断面を有するガラス繊維を指す。非円形断面は、長軸に対して垂直方向の断面で最長直線距離に相当する短軸を有する。繊維の非円形断面は、繭型(8の字)形、長方形、楕円形、概略的三角形、多角形、および長方形を含

10

20

30

40

50

む様々な形状を有してもよい。当業者によって理解されるように、断面は他の形状を有してもよい。長軸の長さ対短軸の比率は、好ましくは約 1.5 : 1 ~ 約 6 : 1 である。比率は、より好ましくは約 2 : 1 ~ 5 : 1、なおより好ましくは約 3 : 1 ~ 約 4 : 1 である。適切なガラス繊維は、欧州特許第 0 1 9 0 0 0 1 号明細書および同第 0 1 9 6 1 9 4 号明細書に開示される。

#### 【 0 0 4 7 】

好ましい強化剤には、ガラス繊維、ならびに鉱物カオリン、粘土、マイカおよびタルクが含まれる。ガラス繊維が好ましい強化剤である。

#### 【 0 0 4 8 】

本発明で使用されるポリアミド組成物は、衝撃改質剤、熱、酸化および/または光安定剤、着色剤、潤滑油、離型剤などのような追加的な添加剤を任意選択的に含んでなってもよい。そのような添加剤は、得られる材料の所望の特性次第で、従来の量で添加可能であり、そして所望の特性に対するこれらの量の制御は、当業者の知識の範囲内である。

#### 【 0 0 4 9 】

存在する場合、添加剤は、任意の既知の方法を使用して、熔融ブレンドによって、本発明で使用されるポリアミド組成物に組み込まれてもよい。ポリアミド組成物を得るために、成分材料を、一軸または二軸押出機、ブレンダー、ニーダー、バンブリー攪拌器などの熔融攪拌器を使用して、均質になるまで混合してよい。あるいは材料の一部を熔融攪拌器で混合してもよく、そして残りの材料を添加して、均質になるまでさらに熔融混合してもよい。

#### 【 0 0 5 0 】

さらに、

A) a) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 55 ~ 90 重量パーセントの融点を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

a - 1) 約 15 ~ 50 モルパーセント、好ましくは 15 ~ 40 モルパーセントの、

i) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンから誘導される芳香族繰り返し単位と、

a - 2) 50 ~ 85 モルパーセント、好ましくは 60 ~ 85 モルパーセントの、

i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

i i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタム

から誘導される脂肪族繰り返し単位と

を含んでなる半結晶半芳香族コポリアミド、

b) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 10 ~ 45 重量パーセントの融点を有する脂肪族ホモポリアミドであって、

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタム

から誘導される繰り返し単位を含んでなる脂肪族ホモポリアミド

を含んでなり、そして前記第 1 および第 2 の脂肪族ジアミンは同一であることも、もしくは異なることも可能であるポリアミド組成物、

B) 熔融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセント、好ましくは 10 ~ 40 重量パーセントのポリマー強硬化剤、

C) 熔融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 20 重量パーセント、好ましくは 0 ~ 12 重量パーセントの可塑剤、ならびに

D) 熔融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントの強化剤

を熔融ブレンドする工程を含んでなる、熔融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供する方法であって、

10

20

30

40

50

前記溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供するための溶融ブレンドが、前記半結晶半芳香族コポリアミドおよび前記脂肪族ホモポリアミドの融点より高く、かつ約290以下、好ましくは280以下の溶融温度で実行され、そして前記溶融ブレンドされた組成物がガラス転移を有し、そして前記ガラス転移において0.21以下のタンジェントデルタピーク( $E''/E'$ )値を有する方法が開示される。溶融ブレンドされた熱可塑性組成物に関して本明細書に開示される全ての優先および特質が、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供する方法にも適用される。

#### 【0051】

溶融温度は、溶融ブレンド工程の間、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の最も高い温度を意味し、溶融ブレンド工程の終了時に決定される。好ましくは、溶融温度は290以下、そして好ましくは280以下である。

#### 【0052】

もう1つの態様において、本発明は、溶融混合された組成物を成形することによって物品を製造する方法に関する。物品の例は、上記の組成物から形成される1層またはそれ以上の層を有する膜、ラミネート、単繊維、繊維、単層チューブ、ホース、パイプ、多層チューブ、ホースおよびパイプ、ならびにエンジン部品を含む自動車部品である。「成形する」とは、例えば、押出成形、射出成形、熱成形、圧縮成形、吹込み成形、単繊維紡糸、シートキャストイングまたはインフレーションフィルムなどのあらゆる成形技術を意味する。好ましくは、物品は押出成形または射出成形によって成形される。

#### 【0053】

本明細書に開示される成形されたか押出成形された熱可塑性物品は、以下の必要条件の1つ以上を満たす多くの車両、産業、消費者向け製品部品の用途を有し得る：道路用塩、水およびグリコール溶液、燃料、アルコール、油、塩素処理された水などの冷却剤による加水分解に対する耐性；特に冷環境下での高い衝撃耐性；自動車ボンネット下の温度などの高温での機械特性の改善された保持；有意な重量低下（例えば従来の金属以上に）；そしてよりコンパクトで完全なデザインを可能にする雑音低減。具体的な成形または押出成形された熱可塑性物品は、自動車冷却剤ライン、燃料ライン、オイルライン、トラックエアブレーキチューブ、ラジエーターエンドタンク、エンジンマウント、トルクロッド、ブラシおよび抄紙機ベルトに使用されるものなどの産業および消費者向け用途のために使用される単繊維、ならびにスキーおよびスキー靴用のラミネーション層などのスポーツ用品からなる群から選択される。

#### 【0054】

本発明は、以下の実施例によってさらに説明される。以下の実施例が例示的な目的のためのためであり、本発明をそれらに限定するために使用されないことを理解すべきである。

#### 【0055】

##### 方法

##### 溶融ブレンド

溶融ブレンドは、9つのバレルセグメントを有する25mm W & P二軸押出機で実行した。押出機には、上流の溶融領域と下流の溶融ブレンド領域で、混練および混合要素を組み込んだ2つのスクリュウが提供された。全てのポリマーペレットおよび添加剤粉末をあらかじめブレンドし、そして公称250g/分の速度で、押出機のメイン供給ポートに供給した。バレルを、供給ポートで200からフロントエンドで240~250の範囲の温度までの所望の温度プロファイルに加熱した。スクリュウrpmは、一般に300であった。溶融物を2つのホールダイを通して押出成形し、顆粒にペレット化した。

#### 【0056】

##### 成形方法

溶融ブレンドされた組成物のペレットを、180トンNissei射出成型装置を使用して、ASTM D 638の詳述に従って試験片へと成形した。モールドキャビティには、ASTM D 638タイプIVの厚さ3.2mmの引張バーおよびタイプVの厚さ3.2mmの引張バーが含まれた。バレル温度プロファイルは、供給ポートで220 ~

ノズルで240℃であった。モールド温度は70℃であった。成形のために適切である0.05%未満の水分レベルを提供するため、溶融ブレンドされた組成物を、除湿乾燥器で一晩、65℃で予備乾燥した。成形されたバーをキャビティから取り出し、そして試験の準備ができるまで、真空封着されたアルミニウムホイルバッグで、成形されて乾燥された条件で貯蔵した。

#### 【0057】

##### 引張試験方法

23℃での引張特性を、Instron引張テスターモデル4469を使用して、タイプIVバーを用いて、ASTM D 638の詳述に従って測定した。クロスヘッド速度は50mm/分であった。125℃での引張特性を、オープン中にグリップが位置する試験機に設置された加熱オープンを使用して測定した。オープン内でのより高い伸長に対応するために、より短いASTM D 638タイプVバーを使用した。クロスヘッド速度は250mm/分であった。5つの試料の平均を表中に記載する。

#### 【0058】

##### DSC試験方法

本明細書では、融点は、第1の加熱スキャンにおいて10℃/分のスキャン速度で示差走査熱量測定(DSC)によって決定した。融点を吸熱ピークの最大で測定し、そしてジュール/グラム(J/g)の融解熱は吸熱ピーク内の面積である。

#### 【0059】

##### DMA試験方法

動的機械分析(DMA)試験は、TA instruments DMA Q800装置を使用して実行した。公称18mm×12.5mm×3.2mmを測定する射出成形試験バーを、それらの一端を固定することによって、シングルカンチレバーモードで使用した。バーを3~5分間、-140℃で平衡させ、その後、以下の条件でDMA試験を実行した：2℃/分の速度で-140℃から+160℃までの温度上昇、20マイクロメートルの振幅ならびに100、50、20、10、5、3および1Hzの多重周波数で生じる正弦波機械振動、1Hzにおける反応が、温度の関数としての貯蔵弾性率( $E'$ )および損失弾性率( $E''$ )の決定のために選択される。タンジェントデルタは、貯蔵弾性率( $E'$ )によって損失弾性率( $E''$ )を割ることによって計算された。

#### 【0060】

##### チューブ押出成形および破裂圧力試験方法

ポリマー強化剤を含んでなる衝撃改質溶融ブレンドされた組成物を、65℃の除湿乾燥器中で一晩乾燥した。Davis Standardチューブ押出成形システムを使用して、それらをOD8.3mm×ID6.3mmを測定するチューブに押出成形した。このシステムは、チューピングダイ、プレートスタイル口径測定器付きの真空サイジングタンク、引具およびカッターを備えた50mmの一軸押出機からなった。15.2mm(0.600インチ)のプッシングと8.9mm(0.350インチ)のチップを有するダイを使用した。口径測定器は、8.3mm(0.327インチ)であった。押出機バレル温度プロファイルは、供給ポートで210℃であり、ダイでは約230℃まで増加した。ライン速度は、典型的に4.6m/分(15フィート/分)であった。安定したプロセスが確立した後、チューピングを長さ30cmの断片に切断し、破裂圧力測定のために使用した。

#### 【0061】

チューブの破裂圧力は、圧力計を備えた手動式油圧ポンプを使用して測定した。Swagelok取付け部品を使用して、チューブの一端をポンプに接続し、チューブの他の端部は栓をしなかった。破裂圧力は、破損するまで流体圧力を手動で上げることによって測定した。熱風循環オープン中にチューブを配置し、試験前に数時間、温度に平衡させることで、125℃での破裂圧力を同様に測定した。3つの試料の平均を表に記載する。

#### 【0062】

##### 塩化亜鉛耐性試験

ASTM D 1693、条件Aは、石鹼、油、洗剤などの表面活性剤の存在下で、エチレンプラスチックの環境応力割れの決定のための試験方法を提供する。この手順を、以下の通りに、 $ZnCl_2$ の50重量%水溶液に対するポリアミド組成物の応力割れ耐性を決定するために適応した。

【0063】

37.5 mm × 12 mm × 3.2 mmを測定する長方形の試験断片を成形した。標準手順に従って、それぞれの成形されたバーの表面に制御された刻み目を切断し、バーを、刻み目が外側に向くようにU形に曲げて、そして標準手順に従って真鍮の試験片ホルダーに配置した。各組成物に対して、少なくとも5つのバーを使用した。ホルダーを大型試験管に配置した。

10

【0064】

使用した試験流体は、50 : 50の重量比で無水塩化亜鉛を水に溶解することによって調製された50重量%塩化亜鉛溶液であった。試験片ホルダーを含有する試験管に、新たに調製した塩溶液を充填し、少なくとも12 mmの流体が試験断片上部の上にあるように試験断片を完全に浸漬する。試験管を、50 に保持された循環空気オープンに直立させて配置した。下記の表に示されるように、試験断片を、24時間の浸漬、それに続いて、拭き取りを行わない周囲条件での24時間の乾燥、または200時間までの浸漬の継続のいずれかの期間にわたって、割れ目の発現に関して周期的に調査した。試験断片の破損が最初に観察されるまでの時間を記録した。

【0065】

20

材料

PA610は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能である、224の融点を有する、1,6-ジアミノヘキサンおよび1,10-デカン二酸から製造されたZytel (登録商標) RS3090ポリアミド610を指す。

【0066】

PA612は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能である、約218の融点を有するZytel (登録商標) 158NC010樹脂を指す。

【0067】

30

PA1010は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能である、約203の融点を有する、1,10-デカンジアミンおよび1,10-デカン二酸から製造されるポリアミド樹脂を指す。

【0068】

コポリアミドの調製

15、20、25および30モル%のPA6T繰り返し単位を有するPA612/6Tコポリアミドを、以下の通りにオートクレーブ中で調製した。2つの径のオートクレーブを使用した。小型オートクレーブは、公称5 kgのポリマー容量を有し、そして大型オートクレーブは、公称1200 kgのポリマー容量を有した。PA612/6T 85/15および80/20は小型オートクレーブで調製し、そしてPA612/6T 75/25および70/30は大型オートクレーブで製造した。

40

【0069】

小型オートクレーブでのPA612/6T 85/15コポリアミドを製造するための手順は、以下の通りであった。

【0070】

塩調製：オートクレーブに、ドデカン二酸(2266 g)、テレフタル酸(288 g)、78重量パーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する水溶液(1751 g)、1重量パーセントの次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液(35 g)、28重量パーセントの酢酸を含有する水溶液(34 g)、1重量パーセントのCarbowax 8000を

50

含有する水溶液 ( 1 0 g )、および水 ( 2 1 9 0 g ) を装填した。

【 0 0 7 1 】

プロセス条件：オートクレーブ撹拌器を 5 r p m に設定し、そして内容物に 1 0 分間 6 9 k P a ( 1 0 p s i ) で窒素を通気した。撹拌器を 5 0 r p m に設定し、圧力制御弁を 1 . 7 2 M P a ( 2 5 0 p s i ) に設定して、オートクレーブを加熱した。圧力が 1 . 7 2 M P a に達した時点で、蒸気を排気し、圧力を 1 . 7 2 M P a に保持した。内容物の温度を 2 5 0 まで上昇させた。次いで、圧力を、約 6 0 分かけて 0 p s i g まで低下させた。この時、クラベスの温度は 2 7 0 まで上昇した。真空を適用することによって、オートクレーブ圧力を 3 4 . 5 k P a ( 絶対 ) ( 5 p s i a ) まで低下させ、そして 1 5 分間保持した。次いで、オートクレーブに 4 8 0 k P a ( 7 0 p s i ) 窒素で圧力を加え、そして溶融ポリマーをオートクレーブからキャストした。得られたポリマースtrandを冷水で急冷して、ペレット化した。

10

【 0 0 7 2 】

得られたコポリアミドは 1 . 1 6 d l / g の固有粘度 ( I V ) を有した。この場合、I V は、2 5 で m - クレゾール中 0 . 5 % 溶液において測定された。

【 0 0 7 3 】

他の P A 6 1 2 / 6 T 8 0 / 2 0 組成物を製造するために、ドデカン二酸およびテレフタル酸の量を、所望のモル比を達成するために調節した。

【 0 0 7 4 】

大型オートクレーブで P A 6 1 2 / 6 T 7 5 / 2 5 を製造するための手順は以下の通りだった。

20

【 0 0 7 5 】

水中のヘキサメチレンジアミンおよびドデカン二酸から約 4 5 重量パーセント濃度のポリアミド 6 1 2 塩溶液を調製し、そして 7 . 6 ± 0 . 1 の p H に調節した。水中のヘキサメチレンジアミンおよびテレフタル酸から約 2 5 重量パーセントのポリアミド 6 T 塩溶液を調製し、そして 8 . 7 ± 0 . 1 の p H に調節した。4 5 重量 % のポリアミド 6 1 2 塩溶液 ( 1 9 2 7 k g )、2 5 重量 % のポリアミド 6 T 塩溶液 ( 9 3 7 k g )、8 0 重量パーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する水溶液 8 3 0 0 g、1 0 重量 % の C a r b o w a x 8 0 0 0 を含有する水溶液 2 4 8 g、および 3 1 0 6 g の氷酢酸を蒸発器に装填した。次いで、塩溶液を約 7 0 重量 % まで濃縮し、次いでオートクレーブに装填した。3 リットルの水に溶解された次亜リン酸ナトリウム ( 3 4 g ) も、添加ポットを介してオートクレーブに添加した。次いで、オートクレーブ中の塩溶液を加熱し、圧力を 1 . 7 2 M P a ( 2 5 0 p s i ) まで上昇させ、この時点で蒸気を排気し、圧力を 1 . 7 2 M P a に保持した。そしてバッチの温度が 2 5 0 に達するまで加熱を継続した。次いで、5 5 ~ 6 9 k P a ( 絶対 ) ( 8 ~ 1 0 p s i a ) の範囲に達するように圧力をゆっくり低下させ、一方、バッチ温度は 2 6 5 ~ 2 7 5 までさらに上昇させた。次いで、約 2 0 分間、圧力を約 6 9 k P a ( 絶対 ) ( 1 0 p s i a ) に保持し、そして温度を 2 6 5 ~ 2 7 5 に保持した。最後に、ポリマー溶融物をストランドに押出成形し、冷却して、ペレットに切断した。このコポリアミドは、1 . 2 ~ 1 . 4 の範囲の I V を有した。

30

【 0 0 7 6 】

他の P A 6 1 2 / 6 T 7 0 / 3 0 組成物を製造するために、所望の酸モル比を達成するためにポリアミド 6 1 2 およびポリアミド 6 T 塩溶液の量を調節した。

40

【 0 0 7 7 】

2 0 モルパーセントおよび 4 0 モルパーセントの P A 6 T 繰り返し単位を有する P A 6 1 0 / 6 T コポリアミドを、以下の通り、1 0 L 径のオートクレーブで調製した。

【 0 0 7 8 】

P A 6 1 0 / 6 T 8 0 / 2 0

塩調製：1 0 L オートクレーブに、セバシン酸 ( 2 0 2 8 g )、テレフタル酸 ( 4 1 6 g )、7 8 重量パーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する水溶液 ( 1 8 8 0 g )、1 重量パーセントの次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 ( 3 5 g )、2 8 重量パーセ

50



ントの酢酸を含有する水溶液 ( 3 0 g )、1 重量パーセントの Carbowax 8000 を含有する水溶液 ( 1 0 g )、および水 ( 2 1 8 0 g ) を装填した。

【 0 0 7 9 】

プロセス条件：オートクレーブ撹拌器を 5 r p m に設定し、そして内容物に 1 0 分間 6 9 k P a ( 1 0 p s i ) で窒素を通気した。撹拌器を 5 0 r p m に設定し、圧力制御弁を 1 . 7 2 M P a ( 2 5 0 p s i ) に設定して、オートクレーブを加熱した。圧力が 1 . 7 2 M P a に達した時点で、蒸気を排気し、圧力を 1 . 7 2 M P a に保持した。内容物の温度を 2 5 0 まで上昇させた。次いで、圧力を、約 6 0 分かけて 0 p s i g まで低下させた。この時、クラベスの温度は 2 7 0 まで上昇した。真空を適用することによって、オートクレーブ圧力を 3 4 . 5 k P a ( 絶対 ) ( 5 p s i a ) まで低下させ、そして 1 5 分間保持した。次いで、オートクレーブに 4 8 0 k P a ( 7 0 p s i ) 窒素で圧力を加え、そして溶融ポリマーをオートクレーブからキャストした。得られたポリマーstrandを冷水で急冷して、ペレット化した。

10

【 0 0 8 0 】

得られたコポリアミドは 1 . 1 7 d l / g の固有粘度 ( I V ) を有した。この場合、I V は、2 5 で m - クレゾール中 0 . 5 % 溶液において測定された。D S C で測定したところ、ポリマーは 2 0 4 の融点を有した。

【 0 0 8 1 】

P A 6 1 0 / 6 T 6 0 / 4 0

塩調製：1 0 L オートクレーブに、セバシン酸 ( 1 5 5 7 g )、テレフタル酸 ( 8 5 2 g )、7 8 . 4 重量パーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する水溶液 ( 1 9 1 4 g )、1 重量パーセントの次亜リン酸ナトリウムを含有する水溶液 ( 3 5 g )、2 8 重量パーセントの酢酸を含有する水溶液 ( 3 0 g )、1 重量パーセントの Carbowax 8000 を含有する水溶液 ( 1 0 g )、および水 ( 2 1 6 5 g ) を装填した。

20

【 0 0 8 2 】

プロセス条件：オートクレーブ撹拌器を 5 r p m に設定し、そして内容物に 1 0 分間 6 9 k P a ( 1 0 p s i ) で窒素を通気した。撹拌器を 5 0 r p m に設定し、圧力制御弁を 2 . 0 7 M P a ( 3 0 0 p s i ) に設定して、オートクレーブを加熱した。圧力が 2 . 0 7 M P a に達した時点で、蒸気を排気し、圧力を 2 . 0 7 M P a に保持した。内容物の温度を 2 6 0 まで上昇させた。次いで、圧力を、約 4 5 分かけて 0 p s i g まで低下させた。この時、クラベスの温度は 2 8 5 まで上昇した。真空を適用することによって、オートクレーブ圧力を 3 4 . 5 k P a ( 絶対 ) ( 5 p s i a ) まで低下させ、そして 3 0 分間保持した。次いで、オートクレーブに 4 8 0 k P a ( 7 0 p s i ) 窒素で圧力を加え、そして溶融ポリマーをオートクレーブからキャストした。得られたポリマーstrandを冷水で急冷して、ペレット化した。

30

【 0 0 8 3 】

得られたコポリアミドは 1 . 1 8 d l / g の固有粘度 ( I V ) を有した。この場合、I V は、2 5 で m - クレゾール中 0 . 5 % 溶液において測定された。D S C で測定したところ、ポリマーは 2 4 3 の融点を有した。

【 0 0 8 4 】

ポリマー強硬化剤

P T - 1 は、E x x o n L L D P E 1 0 0 2 . 0 9 として商業的に入手可能である、0 . 9 1 8 の比重および 1 9 0 で 2 グラム / 1 0 分のメルトインデックスを有する直線低密度ポリエチレン ( L L D P E ) を指す。

40

【 0 0 8 5 】

P T - 2 は、E . I . D u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y , W i l m i n g t o n , D e l a w a r e , U S A から F u s a b o n d ( 登録商標 ) M B 2 2 6 D 樹脂として入手可能である、無水マレイン酸グラフト化 L L D P E を指す。

【 0 0 8 6 】

P T - 3 は、D o w C h e m i c a l s から E n g a g e 8 1 8 0 として商業的に

50

入手可能である、72重量パーセントのエチレンおよび28重量パーセントの1-オクテンからなるエチレン-オクテンコポリマーを指す。

【0087】

PT-4は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAからFusabond(登録商標)N493として入手可能である、無水マレイン酸グラフト化エチレン-オクテンコポリマーを指す。

【0088】

PT-5は、Nordel 3745Pとして商業的に入手可能である、0.9重量%の無水マレイン酸でグラフト化された、エチレン、プロピレンおよびノルボルネン(重量比70:29.5:0.5)からなるエチレン-プロピレン-ノルボルネンを指す。

10

【0089】

添加剤

Akrochem 383SWPは、Akron Chemicalsからのヒンダードフェノール酸化防止剤を指す。

【0090】

Naugard 445安定剤は、Chemtura Chemical Company, Middlebury, Connから商業的に入手可能である、4,4'-ジ(2,6-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンを指す。

【0091】

20

Irgafos 168安定剤は、BASFからのホスファイト酸化防止剤である。

【0092】

HS7:1:1は、7:1:1重量部のKI:CuI:ジステアリン酸Alを有する、銅をベースとする熱安定剤を指す。

【0093】

C-Blackは、Ampacet Corporation, Tarrytown, NYから入手可能である、エチレン/メタクリル酸コポリマー中45重量パーセントカーボンブラックからなるブラックマスターバッチを指す。

【0094】

n-BBSAは、n-ブチルベンゼンスルホンアミド可塑剤である。

30

【実施例】

【0095】

表2および3に、実施例で使用された脂肪族ホモポリアミドおよび半芳香族コポリアミドの特性を記載する。

【0096】

【表 2】

表 2 脂肪族ホモポリアミドの特性

実施例	C1	C2	C3	C4
脂肪族ホモポリアミド	PA 612	PA 1010	PA 610	PA 12
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	52.8	53.1	48.4	47.3
タンジェントデルタピーク値	0.11	0.16	0.13	0.14
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1988	1408	1887	1251
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	362	215	329	168
引張係数、23°C (Mpa)	2000	1600	1904	1386
引張係数、125°C (Mpa)	286	161	329	145
降伏応力、23°C (Mpa)	58.5	51	63	44
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	3	174	試験せず	174 時間まで 破損せず
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	217	203	224	180
DSC 第 1 の溶融の 融解熱 (J/g)	65	58	62	59

10

20

【 0 0 9 7 】

【表 3】

表 3 半芳香族コポリアミドの特性

実施例	C5	C6	C7	C8
PA 612/6T (85/15)	100			
PA 612/6T (80/20)		100		
PA 612/6T (75/25)			98.5	
PA 612/6T (70/30)				98.5
AO 添加剤*			1.5	1.5
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	64	56	59	57
タンジェントデルタピーク値	0.23	0.28	0.25	0.26
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1751	1674	1851	1716
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	201	170	189	185
引張係数、23°C (Mpa)	1723	1622	2075	2234
引張係数、125°C (Mpa)	試験せず	試験せず	150	200
降伏応力、23°C (Mpa)	64	61	67	75
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	試験せず	試験せず	24 時間浸漬 および 24 時間 乾燥で破損せず	162 時間浸漬 で破損せず
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	202	199	198	197
DSC 第 1 の溶融の 融解熱 (J/g)	51	47	39	35
* 等しい割合の Naugard 445, Akrochem 383SWP および Irgafos 168				

【 0 0 9 8 】

## 【表 4】

表 4 PA 612/6T 75/25、および PA 612 との溶融ブレンド組成物

実施例	C7	E1	E2	E3
PA 612/6T (75/25) (重量%)	98.5	78.5	68.5	59
PA 612 (重量%)		20	30	39.5
AO 添加剤* (重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	59	64	64	62
タンジェントデルタピーク値	0.25	0.21	0.19	0.18
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1851	1751	1819	1951
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	189	184	202	228
引張係数、23°C (Mpa)	2075	1910	2186	1965
引張係数、125°C (Mpa)	150	180	189	201
降伏応力、23°C (Mpa)	67	70	72	72
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	24 時間で 破損せず	21	27	21
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	198	208	213	215
DSC 第 1 の溶融の 融解熱 (J/g)	39	48	49	47
* 等しい割合の Naugard 445, Akrochem 383SWP および Irgafos 168				

## 【0099】

溶融ブレンドされた組成物 E 1 ~ E 3 は、比較例 C 7 に対して、0.21 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびブレンドにおけるより高い結晶化度を示す。

## 【0100】

10

20

30

【表 5】

表 5 PA 612/6T 70/30、および PA 612 との溶融ブレンド組成物

実施例	C8	E4	E5	E6
PA 612/6T (70/30) (重量%)	98.5	73.5	64	49.5
PA 612 (重量%)		25	34.5	49
AO 添加剤*	1.5	1.5	1.5	1.5
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	57	62	63.32	61.25
タンジェントデルタピーク値	0.26	0.20	0.20	0.17
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1716	1595	1825	1810
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	185	227	207	239
引張係数、23°C (Mpa)	2234	1998	2013	2020
引張係数、125°C (Mpa)	200	238	254	255
降伏応力、23°C (Mpa)	75	77	76	76
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	162 時間で 破損せず	45	21	21
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	197	213	215	217
DSC 第 1 の溶融の 融解熱 (J/g)	35	42	42	49
* 等しい割合の Naugard 445, Akrochem 383SWP および Irgafos 168				

## 【 0 1 0 1 】

溶融ブレンドされた組成物 E 4 ~ E 6 は、比較例 C 8 に対して、0.21 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびブレンドにおけるより高い結晶化度を示す。

## 【 0 1 0 2 】

実施例 E 7 ~ E 12

実施例 E 7 ~ E 12 は、上記の 25 mm の二軸押出機で調製されたが、210 ~ 230 または 260 ~ 285 のいずれかのバレル温度プロファイルが供給ホッパーからダイまで使用されて、260 未満または 280 より高い溶融ブレンド温度が得られる組成物を示す。得られたブレンドを、表 6 で示すように動的機械分析によって分析した。

## 【 0 1 0 3 】

## 【表 6】

表 6 溶融ブレンド温度の影響

実施例	E7	E8	E9	E10	E11	E12
PA 612/6T (75/25) (重量%)	68.9	68.9	59.1	59.1		
PA 12/6T (70/30) (重量%)					64	64
PA 612 (重量%)	29.6	29.6	39.4	39.4	34.5	34.5
AO 添加剤* (重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
押出機出口での 溶解温度 (°C)	247	282	249	286	255	287
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	61	66	62	65	62	64
タンジェントデルタ ピーク値	0.17	0.20	0.16	0.20	0.17	0.19
貯蔵弾性率、 23°C (Mpa)	1380	1333	1527	1529	1401	1637
貯蔵弾性率、 125°C (Mpa)	206	186	220.6	208	212.9	207
* 等しい割合の Naugard 445, Akrochem 383SWP および Irgafos 168						

## 【0104】

260 未満の溶融温度で製造された組成物 E7、E9 および E11 は、それぞれ 280 より高い溶融温度で製造された組成物 E8、E10 および E12 と比較して、125 でより低いタンジェントデルタ値およびより高い貯蔵弾性率を示す。

## 【0105】

10

20

30

## 【表 7】

表 7 ポリマー強硬化剤を含む PA 612/6T (75/25)組成物

実施例	C9	E13	E14
PA 612/6T (75/25) (重量%)	71.1	49.8	42.7
PA 612 (重量%)		21.3	28.4
PT-1 (重量%)	12.5	12.5	12.5
PT-2 (重量%)	10	10	10
PT-5 (重量%)	2.5	2.5	2.5
添加剤* (重量%)	3.9	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	59.6	61.0	60.7
タンジェントデルタピーク値	0.24	0.19	0.18
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1127	1166	1180
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	75.6	89	99.3
引張係数、23°C (Mpa)	1231	1333	1353
引張係数、125°C (Mpa)	51	76	89
降伏応力、23°C (Mpa)	41	42	43
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず
8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ			
破裂圧力、23°C (バール)	114	115	109
破裂圧力、125°C (バール)	15	18	18
*0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black			

## 【0106】

溶融ブレンドされた組成物 E 1 3 および E 1 4 は、C 9 と比較して、0.21 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

## 【0107】

10

20

30



## 【表 8】

表 8 ポリマー強硬化剤を含む PA 612/6T (70/30)組成物

実施例	C10	E15
PA 612/6T (70/30) (重量%)	71.1	46.2
PA 612 (重量%)		24.9
PT-1 (重量%)	12.5	12.5
PT-2 (重量%)	10	10
PT-5 (重量%)	2.5	2.5
添加剤* (重量%)	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	63.0	63.4
タンジェントデルタピーク値	0.25	0.20
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1173	1211
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	74	88
引張係数、23°C (Mpa)	1266	1248
引張係数、125°C (Mpa)	53	74
降伏応力、23°C (Mpa)	40	41
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	192 時間で破損せず	192 時間で破損せず
8.3 mm OD X 6.3 mm ID チューブ		
破裂圧力、23°C (バール)	110	115
破裂圧力、125°C (バール)	15	17
*0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black		

10

20

30

## 【0108】

熔融ブレンドされた組成物 E 1 5 は、C 1 0 と比較して、0 . 2 1 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

## 【0109】

【表 9】

表 9 ポリマー強靱化剤を含む PA 612/6T (75/25)組成物

実施例	C11	E16	E17
PA 612/6T (75/25) (重量%)	57.1	49.8	42.7
PA 612		21.3	28.4
PT-3 (重量%)	19	19	19
PT-4 (重量%)	20	20	20
添加剤* (重量%)	3.9	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	56	56	53
タンジェントデルタピーク値	0.27	0.21	0.20
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	651	682	645
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	46	58.6	55.4
引張係数、23°C (Mpa)	748	803	736
引張係数、125°C (Mpa)	40.5	52.6	60.3
降伏応力、23°C (Mpa)	38	34	34
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず
8.3 mm OD X 6.3 mm ID チューブ			
破裂圧力、23°C (バール)	54	59	56
破裂圧力、125°C (バール)	9	10	10
*0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black			

## 【 0 1 1 0 】

溶融ブレンドされた組成物 E 1 6 および E 1 7 は、C 1 1 と比較して、0 . 2 1 以下のタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

## 【 0 1 1 1 】

10

20

30

## 【表 10】

表 10 ポリマー強靱化剤を含む PA 612/6T (70/30)組成物

実施例	C12	E18
PA 612/6T (70/30)	57.1	37.1
PA 612 (重量%)		20
PT-3 (重量%)	19	19 %
PT-4 (重量%)	20	20
添加剤*	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	53.8	56.9
タンジェントデルタピーク値	0.30	0.21
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	588	639
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	42.3	55.1
引張係数、23°C (Mpa)	758	767
引張係数、125°C (Mpa)	36	50
降伏応力、23°C (Mpa)	38	31
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	192 時間で破損せず	192 時間で破損せず
8.3 mm OD X 6.3 mm ID チューブ		
破裂圧力、23°C (バール)	52.4	61.2
破裂圧力、125°C (バール)	8.5	10.5
*0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black		

## 【0112】

溶融ブレンドされた組成物 E 18 は、C 12 と比較して、0.21 のタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

## 【0113】

10

20

30

## 【表 1 1】

表 11 ポリマー強靱化剤を含む PA 612/6T (75/25) 組成物

実施例	C13	E19	E20
PA 612/6T (75/25) (重量%)	57.1	40	34.3
PA 612 (重量%)		17.1	22.8
PT-1 (重量%)	22.5	22.5	22.5
PT-2 (重量%)	16.5	16.5	16.5
添加剤*	3.9	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	56	58	55
タンジェントデルタピーク値	0.23	0.20	0.20
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	946	965	952
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	41	53	56
引張係数、23°C (Mpa)	1042	1122	1120
引張係数、125°C (Mpa)	47	66	64
降伏応力、23°C (Mpa)	34	36	35
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間) 8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず
破裂圧力、23°C (バール)	77	94	92
破裂圧力、125°C (バール)	8	11	11
*0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black			

## 【0 1 1 4】

溶融ブレンドされた組成物 E 1 9 および E 2 0 は、C 1 3 と比較して、0 . 2 1 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

## 【0 1 1 5】

10

20

30

## 【表 1 2】

表 12 ポリマー強靱化剤を含む PA 612/6T (70/30)組成物

実施例	C14	E21
PA 612/6T (70/30)	57.1	37.1
PA 612 (重量%)		20
PT-1 (重量%)	22.5	22.5
PT-2 (重量%)	16.5	16.5
添加剤*	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	56	60
タンジェントデルタピーク値	0.25	0.20
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	919	912
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	39	50
引張係数、23°C (Mpa)	1055	1076
引張係数、125°C (Mpa)	50	57
降伏応力、23°C (Mpa)	34	35
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	192 時間で 破損せず	192 時間で 破損せず
8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ		
破裂圧力、23 C (バール)	86	100
破裂圧力、125 C (バール)	9	11
*0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black		

## 【 0 1 1 6 】

溶融ブレンドされた組成物 E 2 1 は、C 1 4 と比較して、0 . 2 1 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

## 【 0 1 1 7 】

表 1 3 に、様々なモル比の半芳香族コポリアミド P A 6 1 0 / 6 T の特性を記載する。

## 【 0 1 1 8 】

## 【表 1 3】

表 13 PA 610/6T 半芳香族コポリアミドの特性

実施例	C15	C16	C17
PA 610/6T (80/20)	96.1		
PA 610/6T (60/40)		100	
PA 610/6T (85/15)			100
AO 添加剤* (重量%)	3.9		
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	63	63.4	63.2
タンジェントデルタピーク値	0.25	0.25	0.26
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1766	1481	1755
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	195	201	221
引張係数、23°C (Mpa)	1784	2194	1754
引張係数、125°C (Mpa)	161	試験せず	試験せず
降伏応力、23°C (Mpa)	62.9	85.2	64.8
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	30 時間	216 時間	試験せず
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	199.7	243.5	207
DSC 第 1 の溶融の融解熱 (J/g)	43.4	34	50

\* 0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black

## 【 0 1 1 9 】

## 【表 1 4】

表 14 PA 610/6T (80/20)、および PA 1010 との溶融ブレンド組成物

実施例	C15	E22
PA 610/6T (80/20)(重量%)	96.1	72.1
PA 1010 (重量%)		24
AO 添加剤* (重量%)	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	63	63.3
タンジェントデルタピーク値	0.25	0.20
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1766	1577
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	195	198
引張係数、23°C (Mpa)	1784	1876
引張係数、125°C (Mpa)	161	184
降伏応力、23°C (Mpa)	62.9	64.9
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	30 時間	30 時間
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	199.7	200
DSC 第 1 の溶融の融解熱 (J/g)	43.4	48.6
* 0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black		

10

20

## 【 0 1 2 0 】

溶融ブレンドされた組成物 E 2 2 は、比較例 C 1 5 に対して、0 . 2 1 より低いタンジェントデルタピーク値、改善された高温弾性率、およびブレンドにおけるより高い結晶化度を示す。

30

## 【 0 1 2 1 】

## 【表 15】

表 15 PA 610/6T (60/40)、ならびに PA 610, PA 1010 および PA 612 との溶融ブレンド組成物

実施例	C16	E23	E24	E25
PA 610/6T (60/40) (重量%)	100	73.5	68.5	68.5
PA 610 (重量%)		25		
PA 1010 (重量%)			30	
PA 612 (wr %)				30
AO 添加剤* (重量%)		1.5	1.5	1.5
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	63.4	64.1	62.2	64.5
タンジェントデルタピーク値	0.25	0.19	0.19	0.17
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	1481	1690	1802	1660
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	201	251	254	231
引張係数、23°C (Mpa)	2194	2227	2191	2144
引張係数、125°C (Mpa)	試験せず	279	283	270
降伏応力、23°C (Mpa)	85.2	83.8	79.9	80.7
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	216 時間	17 時間	>186 時間	49 時間
DSC 第 1 の溶融の 溶融ピーク温度(°C)	243.5	試験せず	試験せず	試験せず
DSC 第 1 の溶融の 融解熱 (J/g)	34	試験せず	試験せず	試験せず
* 0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168				

## 【0122】

溶融ブレンドされた組成物 E 2 3、E 2 4 および E 2 5 は、比較例 C 1 6 に対して、0.21 より低いタンジェントデルタピーク値、および改善された高温弾性率を示す。

## 【0123】



## 【表 16】

表 16 ポリマー強靱化剤を含む PA 610/6T (80/20)組成物

実施例	C18	E26
PA 610/6T (80/20) (重量%)	71.1	53.3
PA 1010 (重量%)		17.8
PT-3 (重量%)	12.5	12.5
PT-4 (重量%)	12.5	12.5
添加剤* (重量%)	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	59.2	57.9
タンジェントデルタピーク値	0.26	0.21
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	956	965
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	96	99
引張係数、23°C (Mpa)	1076	1044
引張係数、125°C (Mpa)	66	79
降伏応力、23°C (Mpa)	33	32
ZnCl <sub>2</sub> 耐性、50°C (最初の破損までの時間)	54 時間	77 時間
破裂圧力、23°C (バール) 8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ	78	81
* 0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black		

10

20

## 【0124】

30

溶融ブレンドされた組成物 E 26 は、0.21 のタンジェントデルタピーク値、および改善された高温弾性率を示す。

## 【0125】

【表 17】

表 17 ポリマー強化剤および可塑剤を含む PA 612/6T (75/25)の組成物

実施例	C19	E27	C20	E28
PA 612/6T (75/25) (重量%)	65.1	45.6	74.9	52.6
PA 612 (重量%)		19.5		22.5
n-BBSA	6	6	6	6
PT-3 (重量%)	12.5	12.5	7.5	7.5
PT-4 (重量%)	12.5	12.5	7.5	7.5
添加剤* (重量%)	3.9	3.9	3.9	3.9
Nucleant (タルク) (重量%)	0.2		0.2	
タンジェントデルタ ピーク温度 (°C)	試験せず	44	試験せず	45
タンジェントデルタピーク値	試験せず	0.15	試験せず	0.16
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	試験せず	729	試験せず	991
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	試験せず	83	試験せず	114
引張係数、23°C (Mpa)	725	706	1010	988
引張係数、125°C (Mpa)	50	60	55	86
降伏応力、23°C (Mpa)	25	25	29.	31
破裂圧力、23°C (バール) 8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ	84	81	79	96
破裂圧力、125°C (バール) 8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ	11	13	14	17
* 0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black				

【0126】

溶融ブレンドされた組成物 E 27 および E 28 は、それぞれ、比較例 C 19 および C 20 と比較して、改善された高温弾性率、およびより良好な高温チューブ圧力を示す。

【0127】

## 【表 18】

表 18 ポリマー強化剤および可塑剤を含む PA 610/6T (80/20)の組成物

実施例	C21	E29
PA 610/6T (80/20) (重量%)	62.1	46.6
PA 1010 (重量%)		15.5
n-BBSA	9	9
PT-3 (重量%)	12.5	12.5
PT-4 (重量%)	12.5	12.5
添加剤* (重量%)	3.9	3.9
タンジェントデルタピーク温度 (°C)	29	25.1
タンジェントデルタピーク値	0.18	0.17
貯蔵弾性率、23°C (Mpa)	427	423
貯蔵弾性率、125°C (Mpa)	61	66
引張係数、23°C (Mpa)	372	385
引張係数、125°C (Mpa)	44	49
降伏応力、23°C (Mpa)	19	20
破裂圧力、23°C (バール) 8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ	60	62
破裂圧力、125°C (バール) 8.3 mm OD × 6.3 mm ID チューブ	8	12
* 0.5% Akrochem 383 SWP, 0.5% Naugard 445, 0.5% Irgafos 168, 0.4% HS 7:1:1, および 2% C-Black		

## 【0128】

可塑剤が存在する場合、組成物 C 2 1 および E 2 9 は両方とも 0 . 2 1 より低いタンジェントデルタピーク値を示すが、溶融ブレンドされた組成物 E 2 9 は、C 2 1 と比較して、改善された高温弾性率およびより良好な高温チューブ破裂圧力を示す。

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

1 . A ) a ) a ) および b ) の全重量に基づく重量パーセントで 5 5 ~ 9 0 重量パーセントの融点を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

a - 1 ) 約 1 5 ~ 5 0 モルパーセントの、

i ) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 2 0 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンから誘導される芳香族繰り返し単位と、

a - 2 ) 5 0 ~ 8 5 モルパーセントの、

i i ) 8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 2 0 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

i i i ) 8 ~ 2 0 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される脂肪族繰り返し単位と

を含んでなり、0 . 2 3 以上の DMA タンジェントデルタピーク値、および D S C の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 2 0 J / g の融解熱を有する半結晶半芳

10

20

30

40

50

香族コポリアミド、

b) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 10 ~ 45 重量パーセントの融点を有する脂肪族ホモポリアミドであって、

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される繰り返し単位を含んでなり、0.21 以下の DMA タンジェントデルタピーク値、および DSC の第 1 の熱サイクルにおいて測定した場合に少なくとも 30 J/g の融解熱を有する脂肪族ホモポリアミド

を含んでなり、そして前記第 1 および第 2 の脂肪族ジアミンが同一であることも、もしくは異なることも可能であるポリアミド組成物、

10

B) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントのポリマー強硬化剤、

C) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 20 重量パーセント、好ましくは 0 ~ 12 重量パーセントの可塑剤、ならびに

D) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントの強化剤

を含んでなる、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物であって、

ガラス転移を有し、前記ガラス転移において 0.21 以下のタンジェントデルタピーク ( $E''/E'$ ) 値を有する、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

20

2. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが、PA612/6T(85/15) ~ (55/45)、PA610/6T(85/15) ~ (55/45)、PA1010/10T(85/15) ~ (55/45)、PA612/6I(90/10) ~ (70/30)、および 15 ~ 45 モルパーセントの 6T + 6I のモルパーセントを有し、T 対 I の比率が約 4 : 1 ~ 1 : 1 である PA612/6T/6I からなる群から選択される、1 に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

3. 前記脂肪族ホモポリアミドが、PA612、PA610、PA1010 および PA614 からなる群から選択される、1 または 2 のいずれか一項に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

4. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが PA612/6T(85/15) ~ (55/45) であり、そして前記脂肪族ホモポリアミドが PA612 である、1 ~ 3 のいずれか一項に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

30

5. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが PA610/6T(85/15) ~ (55/45) であり、そして前記脂肪族ホモポリアミドが PA610 である、1 ~ 3 のいずれか一項に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

6. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが PA610/6T(85/15) ~ (55/45) であり、そして前記脂肪族ホモポリアミドが PA1010 である、1 ~ 3 のいずれか一項に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

7. A) a) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 55 ~ 90 重量パーセントの融点を有する半結晶半芳香族コポリアミドであって、

40

a - 1) 約 15 ~ 50 モルパーセント、好ましくは 15 ~ 40 モルパーセントの、

i) 1 種またはそれ以上の 8 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 1 の脂肪族ジアミンから誘導される芳香族繰り返し単位と、

a - 2) 50 ~ 85 モルパーセント、好ましくは 60 ~ 85 モルパーセントの、

i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する前記第 1 の脂肪族ジアミン、または

i i i) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される脂肪族繰り返し単位と

を含んでなる半結晶半芳香族コポリアミド、

50

b) a) および b) の全重量に基づく重量パーセントで 10 ~ 45 重量パーセントの融点を有する脂肪族ホモポリアミドであって、

i v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する第 2 の脂肪族ジアミン、または

v) 8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族アミノ酸もしくはラクタムから誘導される繰り返し単位を含んでなる脂肪族ホモポリアミドを含んでなり、そして前記第 1 および第 2 の脂肪族ジアミンは同一であることも、もしくは異なることも可能であるポリアミド組成物、

B) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントのポリマー強硬化剤、

C) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 20 重量パーセント、好ましくは 0 ~ 12 重量パーセントの可塑剤、ならびに

D) 溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の全重量に基づく重量パーセントで 0 ~ 45 重量パーセントの強化剤を溶融ブレンドする工程を含んでなる、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供する方法であって、

前記溶融ブレンドされた熱可塑性組成物を提供するための溶融ブレンドが、前記半結晶半芳香族コポリアミドおよび前記脂肪族ホモポリアミドの融点より高く、かつ約 290 以下の溶融温度で実行され、そして前記溶融ブレンドされた組成物がガラス転移を有し、そして前記ガラス転移において 0.21 以下のタンジェントデルタピーク ( $E''/E'$ ) 値を有する方法。

8. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが、PA612/6T(85/15) ~ (55/45)、PA610/6T(85/15) ~ (55/45)、PA1010/10T(85/15) ~ (55/45)、PA612/6I(90/10) ~ (70/30)、および 15 ~ 45 モルパーセントの 6T + 6I のモルパーセントを有し、T 対 I の比率が約 4 : 1 ~ 1 : 1 である PA612/6T/6I からなる群から選択される、7 に記載の方法。

9. 前記脂肪族ホモポリアミドが、PA612、PA610、PA1010 および PA614 からなる群から選択される、7 または 8 に記載の方法。

10. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが PA612/6T(85/15) ~ (55/45) であり、そして前記脂肪族ホモポリアミドが PA612 である、7 または 8 に記載の方法。

11. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが PA610/6T(85/15) ~ (55/45) であり、そして前記脂肪族ホモポリアミドが PA610 である、7 または 8 に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

12. 前記半結晶半芳香族コポリアミドが PA610/6T(85/15) ~ (55/45) であり、そして前記脂肪族ホモポリアミドが PA1010 である、7 または 8 に記載の溶融ブレンドされた熱可塑性組成物。

10

20

30

【図 1】

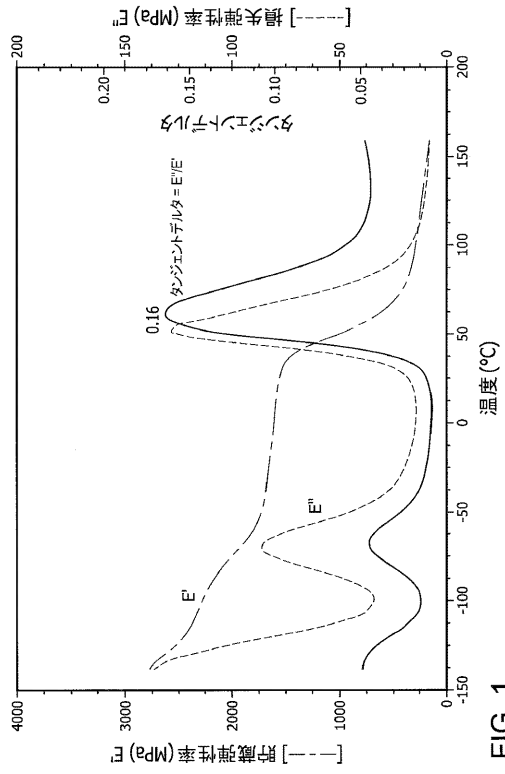


FIG. 1

---

フロントページの続き

(72)発明者 アンナクッティ マシュー

カナダ ケー7ピー 2ケー4 オンタリオ キングストン リンウッド ドライブ 940

審査官 杉江 渉

(56)参考文献 特開2003-041117(JP, A)

特表2012-520380(JP, A)

国際公開第2010/104925(WO, A1)

米国特許出願公開第2010/0233402(US, A1)

特開2000-313803(JP, A)

特開平10-292111(JP, A)

特開2005-054191(JP, A)

特開2001-247673(JP, A)

国際公開第2011/074536(WO, A1)

特表2009-511675(JP, A)

特開2011-111624(JP, A)

米国特許第03843611(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08

C08G 69/00 - 69/50