

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241318号
(P5241318)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 77/00	(2006.01)	C08L 77/00
C08K 5/07	(2006.01)	C08K 5/07
C08K 5/10	(2006.01)	C08K 5/10
C08J 5/00	(2006.01)	C08J 5/00 C F G

請求項の数 17 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-128547 (P2008-128547)
(22) 出願日	平成20年5月15日 (2008.5.15)
(65) 公開番号	特開2008-303391 (P2008-303391A)
(43) 公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)
審査請求日	平成23年3月31日 (2011.3.31)
(31) 優先権主張番号	07108313.3
(32) 優先日	平成19年5月16日 (2007.5.16)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	505343930 エムス-パテント アクチエンゲゼルシャフト スイス7013ドーマット／エムス、ヴィア・イノヴァティヴア1番
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恒生
(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
(72) 発明者	フリードリッヒ・ゼヴェリン・ビューラースイス7430トゥージス、シュツツェンヴェーク14番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明なポリアミド成形品の製造におけるUV吸収剤の用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

UV吸収剤を使用して透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品を製造する方法であつて、1-(4-メトキシフェニル)-3-(4-t-ブチルフェニル)プロパン-1,3-ジオンおよび2-(4'-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸-n-ヘキシリエステルからなるグループから選択される少なくとも1種のUV吸収剤をポリアミド成形材料へ添加することにより、該少なくとも1種のUV吸収剤を含有するポリアミド成形材料の溶融物が、透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品の製造中又は加工中に該溶融物と接触する表面上に視認可能なブルーミングをもたらさないことを特徴とする該方法。

10

【請求項2】

少なくとも1種のUV吸収剤が、1-(4-メトキシフェニル)-3-(4-t-ブチルフェニル)プロパン-1,3-ジオンと2-(4'-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸-n-ヘキシリエステルとの混合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】

少なくとも1種の該UV吸収剤へ、非塩素化ヒドロキシフェニルベンズトリアゾール、アミノヒドロキシベンゾイル安息香酸エステル及びジベンゾイルメタンから成る群から選択される少なくとも1種の別のUV吸収剤を添加する請求項1記載の方法。

【請求項4】

少なくとも1種のUV吸収剤を含有するポリアミド成形材料の溶融物を用いる加工サイ

20

クルに250回付した後においても、成形用具の内壁の表面上に視認可能なブルーミングがもたらされない請求項1記載の方法。

【請求項5】

該表面が可塑化装置ユニットの表面、成形型の表面、及びフィルム押出システムの冷却ローラーの表面から成る群から選択される表面である請求項4記載の方法。

【請求項6】

透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品が下記の群から選択される請求項1記載の方法：サングラスレンズ、矯正用レンズ、非矯正用レンズ、眼鏡用レンズ、眼鏡用部品、保護めがね、観測窓、保護窓、照準器、ディスプレイ、時計皿、機器のケーシング、ランプのカバー、光学装置／光学システム用レンズ、フィルター及びフィルム。 10

【請求項7】

請求項1記載の方法に従って製造され、1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (4 - t - プチルフェニル) プロパン - 1 , 3 - ジオンおよび2 - (4' - ジエチルアミノ - 2 ' - ヒドロキシベンゾイル) 安息香酸 - n - ヘキシリエステルからなるグループから選択される少なくとも1種のUV吸収剤を含有するポリアミド成形材料であって、少なくとも1種の透明ポリアミド、該透明ポリアミドの混合物、又は該透明ポリアミドと少なくとも1種の部分結晶性ポリアミドとの混合物から形成され、少なくとも1種の該透明ポリアミドが、下記の(a)～(c)から成る少なくとも1つの群から形成され、該少なくとも1種のUV吸収剤を含有するポリアミド成形材料の溶融物が、透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品の製造中又は加工中に該溶融物と接触する表面上に視認可能なブルーミングをもたらさないことを特徴とする該ポリアミド成形材料： 20

(a) エチレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、メチルペニタンジアミン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン及びそのアルキル誘導体、ビス(アミノシクロヘキシル)プロパン及びそのアルキル誘導体、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、キシリレンジアミン、並びにビス(アミノメチル)シクロヘキサン及びそのアルキル誘導体から成る群から選択される少なくとも1種のジアミン、

(b) コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、プラシリ酸、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、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、日本酸、シクロヘキサンジカルボン酸、36個又は44個の炭素原子を有するダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びナフタリンジカルボン酸から成る群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸、及び所望による 30

(c) 4～15個の炭素原子を有するラクタム及び／又は4～15個の炭素原子を有する、-アミノ酸。

【請求項8】

該少なくとも1種の部分結晶性ポリアミドが下記の群から選択される請求項7記載のポリアミド成形材料：PA6、PA46、PA49、PA410、PA411、PA412、PA413、PA414、PA415、PA416、PA418、PA436、PA66、PA69、PA610、PA611、PA612、PA613、PA614、PA615、PA616、PA617、PA618、PA66/6、PA6/66/12、PA6/12、PA11、PA12、PA912、PA1212、6T/6I、MXD6、MXD6/MXD1、MXD9、MXD10、MXD11、MXD12、MXD13、MXD14、MXD15、MXD16、MXD17、MXD18、MXD36、PACM9、PACM10、PACM11、PACM12、PACM13、PACM14、PACM15、PACM16、PACM17、PACM18、PACM36、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド及びポリエステルアミド、又はこれらの混合物若しくはコポリマー。 40

【請求項9】

ジアミンが下記の群から選択される請求項7記載のポリアミド成形材料：ヘキサメチレ

ンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジアミン、ビス (4 - アミノ - 3 - メチル - シクロヘキシル) メタン、ビス (4 - アミノ - シクロヘキシル) メタン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、m - キシリレンジアミン及び 1 , 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン。

【請求項 10】

ジカルボン酸が下記の群から選択される請求項7記載のポリアミド成形材料：アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1 , 12 - ドデカン二酸、ラシル酸、1 , 14 - テトラデカン二酸、1 , 15 - ペンタデカン二酸、1 , 16 - ヘキサデカン二酸、1 , 18 - オクタデカン二酸、1 , 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、36 個又は 44 個の炭素原子を有するダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸及び 2 , 6 - ナフタリンジカルボン酸。 10

【請求項 11】

ラクタム又は - - アミノ酸が 4 個、6 個、7 個、8 個、11 個又は 12 個の炭素原子を有する請求項7記載のポリアミド成形材料。

【請求項 12】

透明ポリアミドが下記の群から選択される請求項7記載のポリアミド成形材料：PA6I / 6T / 6NDC / MACMI / MACMT / MACMND C、PA6I / 6T / 6NDC、PA MXDI / 6I、PA MXDI / MXDT / 6I / 6T、PA6I、PA 6I / 6T、PA MXDI / 12I、PA MXDI、PA MACM9、PA MACM10、PA MACM11、PA MACM12、PA MACM13、PA MACM14、PA MACM15、PA MACM16、PA MACM17、PA MACM18、PA 6 - 3 - T、PA MACMI / 12、PA MACM6 / 12、PA MACMT / 12、PA MACMI / MACMND C、PA MACMT / MACMND C、PA MACMI / MACM36、PA MACMT / MACM36、PA MACMI / MACMT / 12、PA 6I / MACMI / 12、PA 6I / 6T / MACMI / MACMT、PA 6I / 6T / MACMI / MACMT / 12 及び PA 6I / 6T / MACMI / MACMT / MACM12 / 612 (この場合、MACM は所望により、PACM によって完全に又は部分的に置換されていてもよく、及び / 又は - ラウロラクタムは所望により - カプロラクタム及び / 又は - - アミノウンデカン酸によって完全に又は部分的に置換されていてもよい)。 30

【請求項 13】

1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (4 - t - プチルフェニル) プロパン - 1 , 3 - ジオンおよび2 - (4' - ジエチルアミノ - 2' - ヒドロキシベンゾイル) 安息香酸 - n - ヘキシルエステルからなるグループから選択される該少なくとも 1 種の UV 吸収剤と共に、アントラキノン染料群の染料がポリアミド成形材料中へ添加された請求項7記載のポリアミド成形材料。

【請求項 14】

請求項7記載のポリアミド成形材料を用いて製造されるプラスチック製品又はプラスチック成形品であって、400 nm の波長を有する光に対して 20 % 未満の透過率を示す該製品又は成形品。 40

【請求項 15】

請求項 14 記載のプラスチック製品又はプラスチック成形品であって、400 nm の波長を有する光に対して 10 % 未満の透過率を示す該製品又は成形品。

【請求項 16】

請求項 14 記載のプラスチック製品又はプラスチック成形品であって、400 nm の波長を有する光に対して 5 % 未満の透過率を示す該製品又は成形品。

【請求項 17】

請求項 14 記載のプラスチック製品又はプラスチック成形品であって、400 nm の波長を有する光に対して 1 % 未満の透過率を示す該製品又は成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】**【0001】**

本発明は、透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品の製造におけるUV吸収剤の用法に関する。

【背景技術】**【0002】**

400nmまでの波長を有する光に対して低い透過率を示す透明なプラスチック製品の製造においてUV吸収剤を使用することは知られている。この従来技術に関しては、例えば、ホヤ社（東京、日本）による下記の特許文献1～4を参照されたい。これらの特許文献に開示されている発明は、約400nmまでの波長を有する全てのUV輻射線を実質上吸収するUV防護法を提供するためになされたものである。10

【0003】

同時に、黄色度指数はできる限り低くなければならない。この点に関連して、光学的レンズを製造するために種々のモノマー、例えば、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、（チオ）ウレタン、チイレン又はエピスルフィド等が使用されている。ジベンゾイルメタン化合物がUV吸収剤として使用されている。このUV吸収剤はこれらのモノマーのうちの1種のモノマーへ添加され、この混合物はレンズの注型用モールド内へ注入され、該モールド内で重合される。

【特許文献1】日本国特許公報第3824455号（B2）

【特許文献2】米国特許公報第6441119号（B1）20

【特許文献3】米国特許公報第6673888号（B2）

【特許文献4】米国特許公報第7009025号（B2）

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明の目的は、一方では、熱可塑的に加工可能な別のポリアミド成形材料であって、400nmまでの波長を有する光に対して引低い透過率を示す透明なプラスチック製品又はプラスチック成形品を製造するためのUV吸収剤含有ポリアミド成形材料を提供することである。この種のポリアミド成形材料を用いて製造される成形品は低い黄色度指数を有する。さらに、好ましいことには、透過率のかなりの低下によって、高いUV防護効果がもたらされる。30

【課題を解決するための手段】**【0005】**

上記の目的は、本願の請求項1記載の特徴を有する発明によって達成された。この場合、透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品の製造におけるUV吸収剤の用法であって、少なくとも1個の置換ベンゾイル基を有する少なくとも1種のUV吸収剤がポリアミド成形材料へ添加されることによって特徴付けられる該用法が提案される。

【発明を実施するための最良の形態】**【0006】**

本発明において、「透明なプラスチック製品」という用語は、透明なポリアミド、透明なポリアミドの混合物又は透明なポリアミドと1種又は2種以上の部分結晶性ポリアミドとのブレンドから製造される透明な成形品又は透明なフィルムを意味する。この場合の光透過度（ASTM 1003に従って測定された値）は少なくとも75%、好ましくは少なくとも85%、特に好ましくは少なくとも90%、就中、少なくとも91%である。測定した成形品の層厚は2mmであり、測定したフィルムの層厚は800μmである。一般に、本発明においては、フィルムは成形品と見なすことができる。何故ならば、フィルムはデバイス又は成形用具（例えば、広幅スロット付ノズル、冷却ローラー、エアナイフ及び/又は電気ピン等）を用いてこれらの形態に成形することができるからである。40

【0007】

本発明において好ましい部分結晶性ポリアミドは下記の群から選択される：

10

20

30

40

50

P A 6、P A 4 6、P A 4 9、P A 4 1 0、P A 4 1 1、P A 4 1 2、P A 4 1 3、P A 4 1 4、P A 4 1 5、P A 4 1 6、P A 4 1 8、P A 4 3 6、P A 6 6、P A 6 9、P A 6 1 0、P A 6 1 1、P A 6 1 2、P A 6 1 3、P A 6 1 4、P A 6 1 5、P A 6 1 6、P A 6 1 7、P A 6 1 8、P A 6 6 / 6、P A 6 / 6 6 / 1 2、P A 6 / 1 2、P A 1 1、P A 1 2、P A 9 1 2、P A 1 2 1 2、6 T / 6 I、M X D 6、M X D 6 / M X D I、M X D 9、M X D 1 0、M X D 1 1、M X D 1 2、M X D 1 3、M X D 1 4、M X D 1 5、M X D 1 6、M X D 1 7、M X D 1 8、M X D 3 6、P A C M 9、P A C M 1 0、P A C M 1 1、P A C M 1 2、P A C M 1 3、P A C M 1 4、P A C M 1 5、P A C M 1 6、P A C M 1 7、P A C M 1 8、P A C M 3 6、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエスティルアミド、及びポリエステルアミド、又はこれらの混合物若しくはコポリマー。 10

【0008】

特に好ましい部分結晶性ポリアミドはP A 6、P A 6 1 2、P A 6 1 4、P A 6 / 6 6 / 1 2、P A 6 / 1 2、P A 1 1、P A 1 2、ポリエーテルアミド及びポリエーテルエスティルアミドから成る群から選択されるものである。

【0009】

透明な成形品、プラスチック製品又はポリアミド製品の種類は特に限定されない。透明なポリアミド製品又は成形品は下記の群から選択される：

サングラスレンズ、矯正用レンズ、非矯正用レンズ、眼鏡用レンズ、光学装置／光学システム用レンズ、眼鏡用部品、保護めがね、観測窓、保護窓、照準器、ディスプレイ、時計盤、機器のケーシング、ランプのカバー、フィルター及びフィルム。 20

【0010】

透明な成形部品、プラスチック製品又はポリアミド製品は少なくとも50重量%のポリアミドを含有するが、その他のプラスチック又は物質の混合物又は層を、例えば、機能コーティング又は装飾コーティング等として含んでいてもよい。

【0011】

しかしながら、市販の吸収剤を用いて透明なポリアミドを試験する場合には、現在のところ広範囲に利用されているハロゲン化ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールは強い黄色色調をもたらすことが判明した。黄色度指数（黄色色調）は、例えば、射出成形によってレンズを製造する場合には、UV安定剤の添加に起因して、強く増大する。ポリアミドの高い加工温度及びこの種のポリマーの酸性末端基とアルカリ性末端基は僅かな黄変色の調整を困難にする。従って、加工中に変色の傾向のあるポリアミドは、通常はそれ自体がリン化合物、例えば、H₃PO₂、H₃PO₃、H₃PO₄又は使用するUV安定剤に作用しないこれらの塩等のリン含有酸によって保護される。リン化合物の使用量は、ポリアミドに対して0.001～0.5重量%、好ましくは0.01～0.1重量%である。 30

【0012】

ポリアミド成形材料にUV保護能を付与するためには、安定剤は、加工工程に先行する配合工程中又は加工工程中において、熱負荷に対して耐性を示さなければならない。ポリアミドの場合、この目的のために要求される温度は350よりも高温である。市販のUV吸収剤を用いて透明なポリアミドを試験する場合、ハロゲン化ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールを含有するポリアミド成形材料の加工においては、可塑化装置ユニットの内部又は成形型の表面上に沈着物の形成がもたらされることが判明した。この種の沈着物はポリアミド成形品の表面品質を著しく損なわせるので、手作業によって定期的に除去されなければならず、このため、製造工程はその都度中断を余儀なくさせられる。 40

【0013】

驚くべきことには、次のことが見出された。即ち、少なくとも1個の置換ベンゾイル基を有する化合物形態のUV吸収剤は、該吸収剤を含有するポリアミド成形材料の溶融物が製造中又は加工中に接触する表面上に視認されるブルーミング又は沈着物をもたらさないということが判明した。従って、成形型の内部又はその表面上におけるポリアミド成形材料又はポリアミド成形材料の溶融物の加工性に関する問題は同時に解決される。

【0014】

10

20

30

40

50

このような理由により、透明なポリアミド製品又はポリアミド成形品の製造におけるUV吸収剤の用法は、少なくとも1個の置換ベンゾイル基を有する少なくとも1種のUV吸収剤をポリアミド成形材料へ添加することにより、該UV吸収剤を含有するポリアミド成形材料の溶融物が、ポリアミド製品又はポリアミド成形品の製造中又は加工中に該溶融物と接触する表面上に視認可能なブルーミングをもたらさないことによって特徴付けられる。

【0015】

本発明によって製造される透明なポリアミド製品又は成形品は、400nm又は380nmの波長を有する光に対して著しく低い透過度を示し、この結果、有害な紫外線から人間、動物、植物及びあらゆる種類の物品を保護するために適した高いUV保護性がもたらされる。

10

【0016】

本発明による用法の別の好ましい態様及び本発明によるその他の特徴は、本願の別の請求項の記載内容から得られる。

【0017】

透明なポリアミドは、自体既知の方法により、既知の捕集容器と反応容器を具備する攪拌型加圧オートクレーブ内において製造される。

【0018】

捕集容器内へ脱イオン水を導入し、次いでモノマーと添加剤を添加する。窒素ガスを用いる不活性ガス置換処理を複数回行う。均一溶液を得るために、混合物を、所定の圧力下において攪拌しながら180～230に加熱する。この均一溶液を、篩を通して反応容器内へポンプ輸送し、この反応容器内において該溶液を所望の反応温度(270～350)まで加熱する(最大圧力:30bar)。このバッチを、加圧段階中の温度条件下で2～4時間保持した。次の圧力開放段階において、1～2時間以内に系内の圧力を大気圧まで減圧させる。この場合、温度は幾分低下する。

20

【0019】

次の脱気段階において、バッチを、大気圧下において270～350で0.5時間～1時間保持する。ポリマー溶融物をストランド形態で抜き出し、15～80の水浴中で冷却した後、顆粒状に粗碎する。顆粒物を、窒素ガス雰囲気下において、80～120で12時間の乾燥処理に付すことによって、含水量を0.1重量%未満にする。

30

【0020】

キシリレンジアミンをモノマーとして使用する場合、捕集容器内の圧力と反応容器内の圧力は、最大圧が10bar、好ましくは6barになるように調整される。相対粘度(従って、モル質量)は、自体既知の方法、例えば、連鎖調整剤として単官能性のジアミン若しくはジカルボン酸又は二官能性のジアミン若しくはジカルボン酸を用いる方法によって調整することができる。

【0021】

透明ポリアミドの相対粘度(m-クレゾールを溶媒とする0.5重量%溶液として20で測定した値)は1.35～2.15、好ましくは1.40～1.90、特に好ましくは1.45～1.85である。

40

【0022】

透明ポリアミドのガラス転移温度(20/分の加熱速度でのDSCによる測定値)は100～230、好ましくは100～200、特に好ましくは130～195である。

【0023】

透明ポリアミドの屈折率(n_D^{20})は1.49～1.75、好ましくは1.49～1.67、特に好ましくは1.50～1.65、就中、1.51～1.64である。

【0024】

密閉容器内において含水量が0.1重量%未満のポリアミド顆粒を粉末状のUV吸収剤、 H_3PO_2 水溶液及び所望による染色顔料と共に、所謂「タンブルミキサー」を用いて

50

約30分間混合させる。この場合、UV吸収剤はマスターバッチ、好ましくは、透明ポリアミドをキャリヤー材料とするマスターバッチの状態で添加することもできる。

【0025】

ポリアミド顆粒とUV吸収剤、H₃PO₂水溶液及び所望による染色顔料の混合は、脱ガス装置を具備する一軸押出機又は二軸押出機内において、シリンダーの温度を220～350に設定する条件下での配合によっておこなうこともできる。溶融物はストラップ形態で取り出し、15～80の水浴中で冷却させた後、顆粒状に粗碎される。顆粒状物は、窒素ガス雰囲気下において、含水量が0.1重量%未満になるまで80～120で12時間乾燥させる。この場合、高濃度の添加剤を用いてマスターバッチを調製することができる。

10

【0026】

含水量が0.1重量%未満の混合物又は配合顆粒物は、射出成形法、射出圧縮成形法、閉鎖型押法、膨張型押法、又は押出法によって加工することにより、透明な成形品又はフィルムを製造することができる。この場合、設定されるシリンダーの温度は220～350であり、また、成形型の温度は20～140である。押出中のノズルの温度は160～330、好ましくは240～310である。フィルムの押出中の冷却ローラーの温度は20から被加工ポリアミド成形材料のガラス転移温度(Tg)の範囲内の温度である。

【0027】

使用したポリアミド材料を以下の表1に示す。これらの材料はEMS社(ドルマット/エムス；スイス国)の製品である。

20

【0028】

【表1】

表1

ポリアミド材料	相対粘度	屈折率 n _D ²⁰	ガラス転移温度	組成(モル%)
MACM12	1.73	1.51	155	—
MACMI/MACMT/12	1.53	1.54	194	38/38/24
6I/6T/MACMI/MACMT / PACMI/PACMT/12	1.72	1.59	159	19.25/19.25/3.75/3.75/1.35/1.35/2.7
6I/MXDI	1.48	1.61	150	53.6/46.3

30

【0029】

使用した市販のUV吸収剤を以下の表2に示す。この場合、UV吸収剤の分類と各々の類に属する代表例を示す。

【0030】

【表2】

表2

UV 吸收剤	化合物群	製造業者
A	塩素化 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール	チバ・スペツアリテー・テンヘミー社 (イス国)
B	非塩素化 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール	チバ・スペツアリテー・テンヘミー社 (イス国)
C	(2-ヒドロキシフェニル)-s-トリアシン	チバ・スペツアリテー・テンヘミー社 (イス国)
D	シベンゾイルメタン	DSM 社(オランダ国)
E	アミノヒドロキシベンゾイル安息香酸エステル	BASF 社(独国)

10

UV 吸收剤	代表例	商品名	融点[°C]
A	2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1,1-ジメチルエチル)フェノール	Tinuvin 326	138
B	2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール	Tinuvin 234	139
C	2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-s-トリアシン	Tinuvin 1577	149
D	1-(4-メタキシフェニル)-3-(4-t-ブチルフェニル)プロパン-1,3-ジオン	Parsol 1789	82
E	2-(4'-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸-n-ヘキシルエステル	Uvinul A Plus	54

20

【0031】

使用したマスター・バッチを以下の表3に示す。

【0032】

【表3】

表3

マスター・バッチ	組成				製造業者
	キャリヤー材料	Wt. %	UV 吸收剤	Wt. %	
F	PA MACM12	92	A	8	EMS-ヘミー社(イス国)
G	PA MACM12	92	D	8	EMS-ヘミー社(イス国)
H	PA MACM12	92	D B	7 1	EMS-ヘミー社(イス国)

30

【0033】

ポリアミド成形材料中のUV吸収剤について試験をするために、試験体を調製した。円形プレート状の試験体を、クラウス・マフェイ社製のKM100-380CX型射出成形機を用いて調製した。この目的のためには、含水量が0.1重量%未満の混合物又は配合顆粒物を射出成形機の供給ホッパー内へ供給した後、2個のキャビティを具有する磨き鋼製成形型内で圧縮させることによって、円形プレート(75×2mm)を調製した。この場合、シリンダーの温度は220～350に設定し、また、成形型の温度は80に設定した。射出時間は、射出量に応じて0.5～10秒間の間で変化させた。全サイクル時間は20～400秒間とした。円形プレートは、射出成形後、乾燥条件下(即ち、シリカゲル上での乾燥条件下)において室温下で少なくとも48時間保存した後の乾燥状態で使用した。

40

【0034】

円形プレート状の試験体は、以下の基準に従う試験と測定に供した。

50

(1) 相対粘度

ISO 307

0.5重量% m - クレゾール溶液

温度：20

基準の11節に基づく相対粘度（RV）の計算： $RV = t / t_0$

【0035】

(2) ガラス転移温度（Tg）

ISO 基準 11357-1/-2

顆粒

示差走査熱分析（DSC）を行い、立ち上がりの温度で示す（加熱速度：20 / 分） 10

。

【0036】

(3) 光透過度と曇り度

ASTM D 1003

円形プレート（厚み：2mm、半径：37.5mm）

温度：23

CIEリヒトアルトCを備えたハイズ・ガード（Haze Gard）/測定装置（バイク・ガードナー社製）を使用した。光透過度と曇り度の値は照射光量の百分率（%）で示す。

【0037】

(4) 所定波長での透過度

20

円形プレート（厚み：2mm；半径：37.5mm）

温度：23

所定波長（380nm、385nm又は400nm）での透過度は、「ラムダ35」UV-VISスペクトロメーター（パーキン・エルマー社製）による測定値に基づき、次式によって決定した： $T = (I / I_0) \times 100$ （式中、 I_0 は照射光の強度を示し、Iは透過光の強度を示す）

「ラムダ35」は0.5nmの波長分解能と190nm～1100nmの波長範囲を有する二重ビーム装置を具備する。

【0038】

(5) 黄色度指数

30

ASTM D 1925

円形プレート（厚み：2mm；半径：37.5mm）

温度：23

【0039】

(6) 屈折率

DIN 53491

円形プレート（厚み：2mm；半径：37.5mm）

温度：20

屈折率 n_D^{20} ：標準波長（ナトリウムの黄色D線）における20での測定値

【0040】

40

本願明細書の最初の部分において明確に説明した問題点に関連して、本発明によって製造されるポリアミド成形材料によって満足されるべき多くの条件が満たされた：

1) 400nm、385nm又は380nmよりも小さな波長のUV放射線を吸収することによって、400nmの波長を有する光に対する成形品（厚さ：2mm）の透過率が20%未満、好ましくは10%未満、特に好ましくは5%未満、就中1%未満になるようUV保護が行われなくてはならない。

2) 2mm厚のプレートについての黄色度指数（YI）（ASTM D 1925による測定値）は最初の状態においては低くなければならず、5を超えてはならず、好ましくは2を超えてならない。

3) 加工中においては、付着物の形成は可能な限り少なくすべきであり、また、ブルーミ

50

ングの発生は可能な限り少なくすべきである。射出成型用金型内のブルーミングを試験として選択し、調製物を原則的には冷却ローラーへ移動させてフィルムを製造する。

【0041】

被験ポリアミドPA 6I/MXD1に関して得られた試験結果を以下の表4に示し、これについて説明する。

【0042】

【表4】

表4

成分:	単位	比較例				実施例	
		1	2	3	4	5	6
PA 6I/MXD1	Wt.%	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
UV 吸収剤 A	Wt.%	-	0.1	-	-	-	-
UV 吸収剤 B	Wt.%	-	-	0.1	-	-	-
UV 吸収剤 C	Wt.%	-	-	-	0.1	-	-
UV 吸収剤 D	Wt.%	-	-	-	-	0.1	-
UV 吸収剤 E	Wt.%	-	-	-	-	-	0.1
試験:							
曇り度	%	0.4	0.6	0.7	0.7	0.5	0.6
光透過度	%	92.1	91.6	91.4	91.6	91.8	91.4
YI ASTM D 1925	オリジナル	2.3	3.1	7.2	2.9	4.9	4.9
	日光試験	26.0	7.5	10.1	8.0	13.3	11.4
透過度	380 nm, %	63.0	0.0	0.0	6.5	0.0	0.0
透過度	385 nm, %	67.3	0.3	0.3	18.3	0.2	0.2
透過度	400 nm, %	74.9	9.9	10.6	57.5	3.7	7.4

【0043】

未処理被験ポリアミドPA 6I/MXD1(比較例1)に比べて、被験ポリアミド中へUV吸収剤を0.1重量%添加することによって、いずれの試験体においても、380nm、385nm及び400nmの波長を有する光の透過率は低下した。この場合、2種のUV吸収剤D(実施例5)及びE(実施例6)は最良の結果をもたらし、評価できる程度の光透過による劣化はみられず、いずれの場合も、透過率は91%よりも高い。UV吸収剤A(比較例2)とB(比較例3)を用いた場合には、380nm、385nm及び400nmの波長を有する光に対して非常に良好な透過率低下がもたらされた。さらに、試験体を日光に曝す試験(直射日光試験)に付したときには、黄色度指数が低下することが判明した。しかしながら、未処理の被験ポリアミドPA 6I/MXD1に対しては、黄色度指数(即ち、黄変度)は日光に曝すことによって増加した。曇り度は全ての場合において適当な値であった。

【0044】

被験ポリアミドPA MACM12に関して得られた試験結果を以下の表5に示し、これについて説明する。

【0045】

10

20

30

40

【表5】

表5

		比較例				実施例		
成分:	単位	7	8	9	10	11	12	13
PA MACM12	Wt.%	100.0	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
UV 吸収剤 A	Wt.%	-	0.2	-	0.1	-	-	-
UV 吸収剤 B	Wt.%	-	-	0.2	0.1	-	0.05	0.1
UV 吸収剤 D	Wt.%	-	-	-	-	0.2	0.15	0.1
試験:								
曇り度	%	0.4	0.5	0.6	0.5	0.6	0.3	0.4
光透過度	%	92.3	91.7	91.7	91.7	92.0	92.0	92.0
YI ASTM D 1925	オリジナル	-2.4	5.9	5.2	5.2	0.8	-0.7	-0.7
	日光試験	-1.4	3.9	3.0	3.0	6.1	3.4	0.7
透過度	380 nm, %	82.7	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1
透過度	385 nm, %	83.8	0.2	0.7	0.3	0.3	0.2	0.3
透過度	400 nm, %	86.2	3.1	50.3	22.4	4.0	8.4	16.8

【0046】

未処理被験ポリアミド PA MACM12 (比較例 7) に比べて、被験ポリアミド中へ 1 種又は 2 種の UV 吸収剤を全体で 0.2 重量 % 添加することによって、いずれの試験体においても、380 nm, 385 nm 及び 400 nm の波長を有する光の透過率は低下した。この場合、UV 吸収剤 D (実施例 11) は良好な結果をもたらし、評価できる程度の光透過による劣化はみられなかった。いずれの場合も、光透過率は 91 % よりも高かった。UV 吸収剤 A (比較例 8) を用いた場合には、380 nm, 385 nm 及び 400 nm の波長を有する光に対して非常に良好な光透過率の低下がもたらされた。さらに、試験体を日光に曝す試験 (直射日光試験) に付したときには、黄色度指数が低下することが判明した。しかしながら、未処理の被験ポリアミド PA MACM12 に対しては、黄色度指数 (即ち、黄変度) は日光に曝すことによって幾分増加した。UV 吸収剤 B と D を組み合わせた場合には (実施例 12 及び 13) 、1種類の UV 吸収剤 D を使用する場合 (実施例 11) に比べて曇り度と直射日光試験の結果が改良された。しかしながら、400 nm の波長を有する光に対しては幾分高い (即ち、劣る) 透過率が必然的に観測された。この被験ポリアミド PA MACM12 を用いた場合、UV 吸収剤 B は、前述の被験ポリアミド PA 6I / MXDI の場合に比べて実質上劣る結果をもたらした。

【0047】

被験ポリアミド PA MACM1 / MACMT / 12 に関して得られた試験結果を以下の表 6 に示し、これについて説明する。

【0048】

【表6】

表6

		比較例		実施例		
成分:	単位	14	15	16	17	18
PA MACMI/MACMT/12	Wt.%	100.0	99.8	99.8	99.8	99.8
UV 吸収剤 A	Wt.%	-	0.2	-	-	-
UV 吸収剤 D	Wt.%	-	-	0.2	-	0.1
UV 吸収剤 E	Wt.%	-	-	-	0.2	0.1
試験:						
曇り度	%	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4
光透過度	%	93.5	93.1	92.9	93.0	93.0
YI ASTM D 1925	オリジナル	0.0	6.1	4.9	5.0	4.9
	日光試験	2.0	4.3	3.0	3.2	3.1
透過度	380 nm, %	66.9	0.0	0.0	0.0	0.0
透過度	385 nm, %	69.3	0.3	0.2	0.2	0.2
透過度	400 nm, %	76.2	6.4	2.6	4.7	3.0

【0049】

未処理被験ポリアミド PA MACMI / MACMT / 12 (比較例 14) に比べて、被験ポリアミド中へ UV 吸収剤を 0.2 重量 % 添加することによって、いずれの試験体においても、380 nm, 385 nm 及び 400 nm の波長を有する光の透過率は低下した。この場合、UV 吸収剤 D (実施例 16) 及び E (実施例 17) は良好な結果をもたらし、評価できる程度の光透過による劣化はみられなかった。同様に、UV 吸収剤 D と E の混合物 (実施例 18) をポリアミド成形材料中へ添加することによっても良好な結果が得られた。いずれの場合も、測定された光透過率は 92 % よりも高かった。UV 吸収剤 A (比較例 15) を用いた場合には、380 nm, 385 nm 及び 400 nm の波長を有する光に対して非常に良好な光透過率の低下がもたらされた。さらに、試験体を日光に曝す試験 (直射日光試験) に付したときには、未処理被験ポリアミド PA MACMI / MACMT / 12 を用いたときにのみ黄色度指数が低下することが判明した。UV 吸収剤 A (比較例 15) 、 D (実施例 16) 、 E (実施例 17) 又は UV 吸収剤 D と E の混合物 (実施例 18) を添加する場合には、日光に曝した後の黄色化度は小さかった。いずれの場合にも、曇り度の値は適切であった。

【0050】

被験ポリアミド PA 6I / 6T / MACMI / MACMT / PACMI / PACMT / 12 に関して得られた試験結果を以下の表 7 に示し、これについて以下に説明する。

【0051】

【表7】

表7

		比較例		実施例		
成分:	単位	19	20	21	22	23
PA 6I/6T/MACMI/ MACMT/ PACMI/PACMT/12	Wt.%	100.0	99.8	99.8	99.8	99.8
UV 吸収剤 A	Wt.%	-	0.2	-	-	-
UV 吸収剤 D	Wt.%	-	-	0.2	-	0.1
UV 吸収剤 E	Wt.%	-	-	-	0.2	0.1
試験:						
曇り度	%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
光透過度	%	92.5	92.0	92.0	92.1	92.0
YI ASTM D 1925	オリジナル	0.0	7.2	5.1	5.6	5.3
	日光試験	5.0	9.7	7.8	8.9	8.4
透過度	380 nm, %	67.8	0.0	0.0	0.0	0.0
透過度	385 nm, %	70.9	0.3	0.2	0.2	0.2
透過度	400 nm, %	77.7	6.3	2.8	4.8	3.4

【0052】

未処理被験ポリアミド PA 6I / 6T / MACMI / MACMT / PACMI / PACMT / 12 (比較例 19) に比べて、被験ポリアミド中へ UV 吸収剤を 0.2 重量 % 添加することによって、いずれの試験体においても、380 nm, 385 nm 及び 400 nm の波長を有する光の透過率は低下した。この場合、UV 吸収剤 D (実施例 21) 及び E (実施例 22) は良好な結果をもたらし、評価できる程度の光透過による劣化はみられなかった。いずれの場合も、測定された光透過率は 92 % よりも高かった。2 種の UV 吸収剤 D と E との混合物 (実施例 23) 又は UV 吸収剤 A (比較例 20) を用いた場合には、380 nm, 385 nm 及び 400 nm の波長を有する光に対して非常に良好な光透過率の低下がもたらされた。さらに、試験体を日光に曝す試験 (直射日光試験) に付したときには、黄色度指数が低下することが判明した。しかしながら、未処理被験ポリアミド PA 6I / 6T / MACMI / MACMT / PACMI / PACMT / 12 を用いたときには、黄色度指数 (即ち、黄色化度) は、日光に曝したことにより幾分高くなった。いずれの場合にも、曇り度の値は適切であった。

【0053】

上記の試験結果から、4 種の被験ポリアミド中へ UV 吸収剤 A, D 又は E を添加することによって許容される測定値が得られるということができる。また、射出成型用金型のキャビティの表面上への沈着物の原因からは、ポリアミドと UV 吸収剤との組み合わせが、例えば、ポリアミド製の射出成形レンズの連続的生産に適切であるかどうかについての情報が提供される。視認可能な沈着物がこれらの表面上で検出されるまでの射出成形サイクル数を尺度として用いた。

【0054】

経済的な理由から、視認可能な沈着物が発生しなかった場合には、これらの試験は射出成形サイクルを 250 回おこなった後は停止したが、得られた成形品の質は完全であった。

【0055】

被験ポリアミド PA MACM12 及び PA MACMI / 12 に関して得られた試験結果を以下の表 8 に示し、これについて以下に説明する。

【0056】

【表8】

表8

		比較例				実施例		
成分:	単位	24	25	26	27	28	29	30
PA MACM12	Wt.%	99.6	99.6	99.6	-	99.6	99.6	99.6
PA MACM1/12	Wt.%	-	-	-	99.6	-	-	-
UV 吸収剤 A	Wt.%	0.4	0.2		0.4	-	-	-
UV 吸収剤 B	Wt.%	-	0.2	0.4	-	-	-	-
UV 吸収剤 D	Wt.%	-	-	-	-	0.4	-	0.2
UV 吸収剤 E	Wt.%	-	-	-	-	-	0.4	0.2
試験:								
沈着物が可視状態になるまでの射出成形のサイクル数		60	90	> 250	58	> 250	> 250	> 250
曇り度	%	0.9	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
光透過度	%	91.4	91.5	91.6	91.9	91.8	91.9	91.9
YI ASTM D 1925	オリジナル	12.0	7.1	6.0	11.3	1.7	1.9	1.7
	日光試験	-	-	-	-	-	-	-
透過度	380 nm, %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
透過度	385 nm, %	-	-	-	-	0.0	0.0	0.0
透過度	400 nm, %	0.6	3.2	28.0	0.6	0.3	0.9	0.6

【0057】

ポリアミド成形材料に配合するための最も有望なUV吸収剤であるUV吸収剤A、D及びE並びにUV吸収剤DとEとの混合物は、成形型の表面上での沈着物の形成に関しては非常に異なる傾向を示した。

【0058】

共に好ましいとされたUV吸収剤Aと被験ポリアミドPA MACM12(比較例24)及びPA MACM1/12(比較例27)は、射出成形サイクルをそれぞれ60回及び58回行った後には視認可能な沈着物を発生させたので、これらは評価から除外した。

【0059】

UV吸収剤Bは、射出成形サイクルを250回行った後でも視認可能な沈着物を発生させなかつたが、被験ポリアミドPA MACM12の場合には、400nmの波長を有する光に対して実質的に高い(より劣る)透過率をもたらすので、必要な要求を満たすことはできない(表5参照)。

【0060】

UV吸収剤Cは射出成形サイクル試験には付さなかつた。この理由は、該UV吸収剤が、被験ポリアミドPA 6I/MXD1の場合において、全ての測定波長(380nm、385nm及び400nm)の光に対して実質的に高い(より劣る)透過率をもたらすからである(表4参照)。

【0061】

UV吸収剤Dは、ポリアミド成形材料中に配合したときに、信頼性のある物理的測定値を示した。このUV吸収剤は全ての被験ポリアミド、即ち、PA 6I/MXD1(表4の実施例5参照)、PA MACM12(表5の実施例11参照)、PA MACM1/MACMT/PACMI/PACMT/12(表6の実施例16参照)及びPA 6I/6T/MACM1/MACMT/PACMI/PACMT/12(表7の実施例21参照)に対して適用した。このUV吸収剤Dは、被験ポリアミドPA MACM12(表8の実施例28参照)と併用した場合、射出成形サイクルを250回行った後でも視認可能な沈着物を発生させなかつた。従つて、UV吸収剤Dは全ての必要な要求を満たすので、ポリアミド成形材料に対して好ましいUV吸収剤である。

【0062】

10

20

30

40

50

UV 吸収剤 E は、ポリアミド成形材料中に配合したときに、信頼性のある物理的測定値を示した。この UV 吸収剤は全ての被験ポリアミド、即ち、PA 6 I / MXDI (表 4 の実施例 6 参照)、PA MACMI / MACMT / 12 (表 6 の実施例 17 参照) 及び PA 6 I / 6 T / MACMI / MACMT / PACMI / PACMT / 12 (表 7 の実施例 22 参照) に対して適用した。この UV 吸収剤 E は、被験ポリアミド PA MACM 12 (表 8 の実施例 29 参照) と併用した場合、射出成形サイクルを 250 回行った後でも視認可能な沈着物を発生させなかった。従って、UV 吸収剤 D は全ての必要な要求を満たすので、ポリアミド成形材料に対して好ましい UV 吸収剤である。

【0063】

ポリアミド成形材料 (実施例 23 及び 30 参照) 及び被験ポリアミド PA MACM 12 (表 8 の実施例 30) に配合したときに信頼性のある物理的測定値を示した UV 吸収剤 D と E との混合物も、射出成形サイクルを 250 回行った後でも視認可能な沈着物を発生させなかった。従って、UV 吸収剤 D と E との混合物は全ての必要な要求を満たすので、ポリアミド成形材料に対して好ましい UV 吸収剤の混合物である。

【0064】

成形型の表面上に沈着物を発生させる異なる傾向に関する規準は重要である。何故ならば、このようなブルーミング (blooming) は、これらの UV 吸収剤を用いて製造される射出成形品の表面の性質を明らかに損なうからである。これらの UV 吸収剤を配合しない同一のポリアミド成形材料はこのような望ましくないブルーミングをもたらさず、このことは、使用する UV 吸収剤に特有の起因がなければならないことを示す。

【0065】

表 8 に記載された透過率の値によって示されるように、UV 吸収剤 A、D、E 又は D と E との混合物を 0.4 重量% 使用することによって、透過率を 1% 未満まで低下させることが可能である。

【0066】

しかしながら、UV 吸収剤 A をこの量で使用する場合には、黄色度指数は著しく高くなり、その値は 12 である (比較例 24)。UV 吸収剤 D、E 又はこれらの混合物を使用する場合、黄色度指数の増加率はかなり小さくなり、その値は 2 未満である (実施例 28、29 及び 30 参照)。

【0067】

マスター パッチを使用する一連の第 2 試験によって、上述のサイクル試験の結果を確認した。被験ポリアミド PA MACM 12 に関して得られた試験結果を以下の表 9 に示し、これについて以下に説明する。

【0068】

【表 9】

表9

		比較例	実施例	
成分:	単位	31	32	33
PA MACM12	Wt.%	95	95	95
UV マスター パッチ F	Wt.%	5	-	-
UV マスター パッチ G	Wt.%	-	5	-
UV マスター パッチ H	Wt.%	-	-	5
試験:				
沈着物が可視状態になるまでの射出成形のサイクル数		58	>250	>250

【0069】

UV 吸収剤 A (表 3 参照) を 8% 含有する UV マスター パッチ F (比較例 31) を 5 重量% の割合で被験ポリアミド PA MACM 12 へ添加した。従って、被験ポリアミドに

10

20

30

40

50

に対するUV吸収剤Aの割合は0.4重量%である。同様に、表8に示すように(比較例24参照)、被験ポリアミドPA MACM12にUV吸収剤Aを配合した場合には、射出成形サイクルを58回行った後において、視認可能な沈着物がもたらされた。

【0070】

UV吸収剤D(表3参照)を8%含有するUVマスターbatch G(実施例32)を5重量%の割合で被験ポリアミドPA MACM12へ添加した。従って、被験ポリアミドに対するUV吸収剤Dの割合は0.4重量%である。表8に詳細に示すように(比較例28参照)、被験ポリアミドPA MACM12にUV吸収剤Dを配合した場合(表9の実施例32参照)には、射出成形サイクルを250回行った後においても視認可能な沈着物はもたらされなかった。

10

【0071】

UV吸収剤Dを7%含有すると共にUV吸収剤B(表3参照)を1%含有するUVマスターbatch H(実施例33)を5重量%の割合で被験ポリアミドPA MACM12へ添加した。従って、被験ポリアミドに対するUV吸収剤混合物D/Bの割合は0.4重量%である。被験ポリアミドPA MACM12中にUV吸収剤D/Bを存在させた場合にも、射出成形サイクルを250回行った後においても視認可能な沈着物はもたらされなかった。この結果も重要である。何故ならば、0.05重量%のUV吸収剤Bと0.15重量%のUV吸収剤Dの併用(表5の実施例12参照)によって、改良された曇り度と黄色度指数がもたらされたからである。この場合、400nmの波長を有する光に対して幾分劣る1つの透過率が得られたが、この値は、UV吸収剤Dのみを使用する場合に比較すれば許容されるべき値である。

20

【0072】

上記の試験結果に基づけば、2種のUV吸収剤DとEは、400nmまでの波長を有する光に対して低い透過率を示す透明なプラスチック製品を製造するためのポリアミド成形材料へ添加することが好ましい。UV吸収剤の添加量は、ポリアミド成形材料の重量に対して、好ましくは0.01~1.0重量%、特に好ましくは、0.05~0.4重量%である。

【0073】

両方のUV吸収剤は、該吸収剤を含有するポリアミド成形材料の溶融物が、該溶融物が接觸する表面上に視認可能なブルーミングをもたらされないようにすることを可能にする。

30

【0074】

UV吸収剤Dはジベンゾイルメタンの代表例である。1-(4-メトキシフェニル)-3-(4-t-ブチルフェニル)プロパン-1,3-ジオンを使用することが特に好ましい。

【0075】

UV吸収剤Eはアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸エステルの代表例である。2-(4'-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸-n-ヘキシリエステルを使用することが特に好ましい。

【0076】

40

2種の好ましいUV吸収剤D及びEは、共通の化学的特徴として、少なくとも1個の置換ベンゾイル基を有する。

【0077】

アボベンゾン(命名法によればジベンゾイルメタンとして知られており、また、商品名「パルソル(Parsol)1789」としても知られている; UV吸収剤D)は、日光に曝されると分解することが知られている。この点に関しては、例えば、次の文献を参照されたい:L.ワービック、M.D.モリソン、「光増感度」、ザ・ニュー・イングランド・ジャーナル・オブ・メディスン; ボストン、2004年3月11日、第350巻、第11月号、第1111頁~第1117頁。この分解性は、UV吸収剤Bを添加することによって明らかに低減する(表5の実施例12及び13参照)。

50

【0078】

さらに、UV吸収剤Dの可能な安定性は次の実施例から理解される。被験ポリアミドPA MACM12に関して得られた試験結果を以下の表10に示し、これについて以下に説明する。

【0079】

【表10】

表10

		実施例	
成分:	単位	34	35
PA MACM12	Wt.%	99.85	99.85
UV吸収剤D	Wt.%	0.15	0.15
マクロレックス・ブルー RR	ppm	-	1.4
試験:			
曇り度	%	0.5	0.3
光透過度	%	92.0	90.8
YI ASTM D 1925	オリジナル	0.8	-3.7
	日光試験	6.1	4.4
透過度	380 nm, %	0.1	0.0
透過度	385 nm, %	0.3	0.24
透過度	400 nm, %	4.9	4.4

10

20

30

【0080】

被験ポリアミドPA MACM12へ添加するUV吸収剤の量を0.2重量%（表5の実施例11参照）から0.15重量%（実施例34）へ低減させることによって、曇り度の値は僅かに低い値を示し、400nmにおける透過率は幾分高くなった。しかしながら、染料「マクロレックス・ブルー（Macrolex blue）RR」（ランクセス・ドイチュラント社（レバークーセン）の製品）を僅かに1.4ppm添加すると、曇り度の値は低下した。しかしながら、光の透過率は幾分低下したが、90%よりも高い値が維持された。特に、400nmの波長を有する光に対する透過率と黄色度指数の値は著しく低下した。

【0081】

驚くべきことには、次のことが判明した。即ち、UV吸収剤としてジベンゾイルメタン化合物又はアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸エステルを配合したポリアミド成形材料は、該成形材料の溶融物が接触する表面上に視認可能なブルーミングを発生させない。

【0082】

また、驚くべきことには次のことが判明した。即ち、UV吸収剤は、透明ポリアミドにおいて望ましい特性が達成されることを可能とし、また、成形材料の加工中又は配合中の高温及びポリアミドの酸性又はアルカリ性の末端基に対して耐性を示す。低い融点に起因する予想に反して、ジベンゾイルメタン型のUV吸収剤は、ポリアミドに配合したとき又はジベンゾイルメタンを含有するポリアミド成形材料の加工中において、可塑化装置のスクリュー、ノズルリップ、成形型の表面又は冷却ローラーに視認可能な沈着物を形成する傾向はない。この利点は、ジベンゾイルメタンを非塩素化ヒドロキシフェニルベンズトリアゾールと併用したときにも保持される。

40

【0083】

ジベンゾイルメタンへ非塩素化ヒドロキシフェニルベンズトリアゾールを添加すると、暴露後の黄色度指数の増大は、実施例12及び13によって示されるように、驚くほど低減する。

【0084】

さらに、このような理由により、本発明によって製造される態様のポリアミド成形材料であって、少なくとも1種のUV吸収剤へ添加された別のUV吸収剤を含有することによ

50

って特徴付けられるポリアミド成形材料は好ましい成形材料である。この場合、別のUV吸収剤は非塩素化ヒドロキシフェニルベンズトリアゾール、アミノヒドロキシベンゾイル安息香酸エステル及びジベンゾイルメタンから成る群から選択される。特に、2(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノールの形態の非塩素化ヒドロキシフェニルベンズトリアゾールである。また、特に、2-(4'-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸-n-ヘキシリエステルの形態のアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸エステルが好ましい。

【0085】

黄色度指数の増大を低減させる別 の方法は、ジベンゾイルメタンを併用する方法又は少なくとも1個の置換ベンゾイル基を有する化合物をアントラキノン系染料、例えば、「マクロレックス・ブルーRR」又は「マクロレックス・レッド5B」等(実施例35参照)と混合する方法である。この場合、アントラキノン系染料の使用量は0.1~1000ppmであり、好ましくは0.5~500ppmである。光学的増白剤、例えば、「チノバル(Tinopal)AMS GX」又は「チノバル DMS」を用いることによっても、黄色度指数の低減化を達成することができる。

【0086】

下記のジアミン成分とジカルボン酸成分から調製される透明ポリアミドが好ましい：
(a)エチレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、メチルペニタンジアミン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン及びそのアルキル誘導体、ビス(アミノシクロヘキシル)プロパン及びそのアルキル誘導体、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、キシリレンジアミン、並びにビス(アミノメチル)シクロヘキサン及びそのアルキル誘導体から成る群から選択される少なくとも1種のジアミン、及び

(b)コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、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、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、日本酸、シクロヘキサンジカルボン酸、36個又は44個の炭素原子を有するダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びナフタリンジカルボン酸から成る群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸。

【0087】

上記のジアミンとジカルボン酸及び4~15個の炭素原子を有するラクタム及び/又は4~15個の炭素原子を有する、-アミノ酸から調製される透明ポリアミドも好ましいポリアミドである。

【0088】

特に好ましいジアミンはヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペニタンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)メタン(略称:MACM)、ビス(4-アミノ-シクロヘキシル)メタン(略称:PACM)、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、m-キシリレンジアミン及び1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン。

【0089】

特に好ましいジカルボン酸はアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、ブラシル酸、1,14-テトラデカン二酸、1,15-ペンタデカン二酸、1,16-ヘキサデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、36個又は44個の炭素原子を有するダイマー脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸及び2,6-ナフタリンジカルボン酸である。

【0090】

特に好ましいラクタムは、4個、6個、7個、8個、11個又は12個の炭素原子を有する、-アミノ酸又はラクタムである。この種の化合物は、ラクタムピロリジン-2-オン(炭素原子数:4)、-カプロラクタム(炭素原子数:6)、エナントラクタム

10

20

30

40

50

(炭素原子数：7)、カブリルラクタム(炭素原子数：8)、ラウリンラクタム(炭素原子数：12)、¹、²-アミノ酸、1,4-アミノブタン酸、1,6-アミノヘキサン酸、1,7-アミノヘプタン酸、1,8-アミノオクタン酸、1,11-アミノウンデカン酸及び1,12-アミノドデカン酸である。

【0091】

高い屈折率を有する特に好ましい透明ポリアミドはPA6I、PA6I/6T、PA6I/6T/6NDC、PA MXDI/6I、PA MXDI/MXD T/6I/6T、PA MXDI/12I及びPA MXDIであり、また、中程度の屈折率及び低い屈折率を有する特に好ましい透明ポリアミドはPA MACM12、PA MACM13、PA MACM14、PA MACM15、PA MACM16、PA MACM17、PA MACM18、PA 6-3-T、PA MACMI/12、PA MACM6/12、PA MACMT/12、PA MACMI/MACMNDC、PA MACMT/MACMNDC、PA MACMI/MACM36、PA MACMT/MACM36、PA MACMI/MACMT/12、PA 6I/MACMI/12、PA 6I/6T/MACMI/MACMT、PA 6I/6T/MACMI/MACMT/12/612及びPA 6I/6T/6NDC/MACMI/MACMT/MACMNDCである(この場合、MACMはPACMによって完全に又は部分的に置換されていてもよく、及び/又は¹-ラウロラクタムは所望により²-カブロラクタム及び/又は¹、²-アミノウンデカン酸によって完全に又は部分的に置換されていてもよい)。 20

【0092】

透明ポリアミドは次の群から選択される1種又は複数種の添加剤を含有していてよい：縮合触媒、連鎖調整剤、脱泡剤、安定剤、潤滑剤、染料、難燃剤、光互変性(photochromic)添加剤、帯電防止剤、離型剤、光学的増白剤、天然層状シリケート及び合成層状シリケート。

フロントページの続き

(72)発明者 ロベルト・マイヤー・ツー・ヴェストラム
イス 7074マリクス、カルチンスヴェーク9番

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開2003-192798(JP,A)
特開平09-263694(JP,A)
国際公開第2006/087882(WO,A1)
特開平06-287297(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L 77
C 08 J 5
C 08 K 5