

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7656408号
(P7656408)

(45)発行日 令和7年4月3日(2025.4.3)

(24)登録日 令和7年3月26日(2025.3.26)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 L 77/06 (2006.01) C 0 8 L 77/06
 C 0 8 K 3/013(2018.01) C 0 8 K 3/013
 C 0 8 G 69/26 (2006.01) C 0 8 G 69/26

請求項の数 14 外国語出願 (全22頁)

(21)出願番号	特願2020-132931(P2020-132931)	(73)特許権者	518071372
(22)出願日	令和2年8月5日(2020.8.5)		エムス - パテント アクツィエンゲゼル
(65)公開番号	特開2021-42354(P2021-42354A)		シャフト
(43)公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)		スイス連邦共和国 ツェーハー - 7 0 1 3
審査請求日	令和5年6月20日(2023.6.20)		ドマート/エムス ヴィア イノヴァティ
(31)優先権主張番号	19191017		ヴァ 1
(32)優先日	令和1年8月9日(2019.8.9)	(74)代理人	100103894
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 家入 健
		(72)発明者	ハーダー フィリップ
			スイス連邦共和国 ツェーハー - 7 0 0 0
		(72)発明者	クール, サルファーシュトラッセ 1 1
			シューベルト クリスティアン
		(72)発明者	スイス連邦共和国 ツェーハー - 7 0 1 3
			ドマート/エムス, シュール リーベン 1
		(72)発明者	エブリング ロニー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド成形材料およびその使用、ならびに該成形材料から製造される成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分(A)～(C)を含む、またはこれらの成分からなるポリアミド成形材料:

(A)モノマー(a1)～(a5)から形成される半結晶性コポリアミド 22～70重量%:

(a1)1,6-ヘキサンジアミン 20～37.5モル%;

(a2)1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン 12.5～25モル%;

(a3)モノマー(a1)および(a2)とは異なる、2～35個の炭素原子を有する少なくとも1つのジアミン 0～5モル%;

(a4)1,6-ヘキサン二酸 45～50モル%; ならびに

(a5)モノマー(a4)とは異なる、2～44個の炭素原子を有する少なくとも1つのジカルボン酸、 0～5モル%;

ただし、モノマー(a1)、(a2)および(a3)の割合は、使用するジアミンの合計に相当し、合計で50モル%となり; ならびに

モノマー(a4)および(a5)の割合は、使用するジカルボン酸の合計に相当し、合計で50モル%となり; ならびに

モノマー(a1)～(a5)の割合は、合計で100%となり;

(B)少なくとも1つの充填剤 30～70重量%; ならびに

(C)少なくとも1つの添加剤 0～8重量%、

ただし、成分(C)は、成分(B)と異なり、成分(A)～(C)の割合は、合計で1

00重量%となる。

【請求項2】

前記ポリアミド成形材料中の成分(A)の割合が、前記ポリアミド成形材料の全重量に対して、29～64.9重量%の範囲内であり；および/または

前記ポリアミド成形材料中の成分(B)の割合が、前記ポリアミド成形材料の全重量に対して、35～65重量%の範囲内であり；および/または

前記ポリアミド成形材料中の成分(C)の割合が、前記ポリアミド成形材料の全重量に対して、0.1～6重量%の範囲内である、

ことを特徴とする請求項1に記載のポリアミド成形材料。

【請求項3】

・前記半結晶性コポリアミド中のモノマー(a1)の割合が、20～35モル%の範囲内であり；および/または

・前記コポリアミド中のモノマー(a2)の割合が、15～25モル%の範囲内であり；

・前記コポリアミド中のモノマー(a3)の割合が、0～2.5モル%の範囲内であり、

ただし、モノマー(a1)、(a2)および(a3)の割合は、使用するジアミンの合計に相当し、合計で50モル%となる、

ことを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミド成形材料。

【請求項4】

・前記コポリアミド中のモノマー(a4)の割合が、47.5～50モル%の範囲内であり；および/または

・前記コポリアミド中のモノマー(a5)の割合が、0～2.5モル%の範囲内であり、

ただし、モノマー(a4)および(a5)の割合は、使用するジカルボン酸の合計に相当し、合計で50モル%となる、

ことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料。

【請求項5】

少なくとも1つのモノマー(a3)が、エチレンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、メチルペンタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、メチルオクタンジアミン、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、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサジアミン、1,3-シクロヘキサジアミン、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、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンビス(アミノシクロヘキシル)プロパンおよびそのアルキル誘導体、ノルボルナンジアミンおよびビス(アミノメチル)ノルボルナンからなる群から選択され；ならびに/あるいは

少なくとも1つのモノマー(a5)が、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,9-ノナン二酸、1,10-デカン二酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸、1,13-トリデカン二酸、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、1,17-ヘプタデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、アラキジン酸、日本酸、ベヘン酸、シクロヘキサン二酸、フェニルインダンジカルボン酸、フェニレンジオキシ二酢酸、および35または44個の炭素原子を有する二量体脂肪酸からなる群から選択される、

ことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料。

【請求項6】

少なくとも1つの充填剤(B)が、任意にコーティングまたは表面処理される、繊維状または針状充填剤、粒子状充填剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される、ことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料。

【請求項7】

前記繊維状または針状充填剤が、ガラス繊維、炭素繊維、玄武岩繊維、スラグ繊維、金属繊維、ウイスキー、鉱物繊維、ウォラストナイト、すりガラス繊維、すり炭素繊維、す

10

20

30

40

50

り鉱物繊維およびそれらの混合物からなる群から選択される、
ことを特徴とする請求項 6 に記載のポリアミド成形材料。

【請求項 8】

前記粒子状充填剤が、ドロマイト、ケイ酸塩、石英、タルカン、マイカ、カオリン、パーライト、シリカ、沈降性または焼成二酸化ケイ素、珪藻土、二酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、粉碎または沈降炭酸カルシウム、チヨーク、カルシウム、石灰石ダスト、スレート粉、長石、炭酸バリウム、硫酸バリウム、合成ケイ酸シート、天然ケイ酸シート、永久磁性もしくは磁化可能な金属または合金、ガラスフレーク、ガラス球、中空ガラス球、中空球状ケイ酸塩充填剤、およびそれらの混合物からなる群から選択される、

10

ことを特徴とする請求項 6 に記載のポリアミド成形材料。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの添加剤が、無機および有機安定剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、UV 安定剤、UV 吸収剤、または UV 遮断剤、鑄型潤滑剤、染料、マーキング剤、顔料、ブラックカーボン、グラファイト、グラフェン、ポリアミドオリゴマー、カーボンナノチューブ、フォトクロミック剤、静電防止剤、離型剤、抗ブロッキング剤、鎖延長添加剤、鎖短縮添加剤、光増白剤、IR 吸収剤、NIR 吸収剤、非ハロゲン防炎剤、金属顔料、金属フレーク、金属被覆粒子およびそれらの混合物からなる群から選択される、

20

ことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料。

【請求項 10】

前記ポリアミド成形材料が、以下の特性のうちの少なくとも 1 つを有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料：

- ・ガラス転移温度が、50 ~ 200 の範囲内であり；および/または
- ・融点が、100 ~ 260 の範囲内であり；および/または
- ・結晶化温度が、60 ~ 190 の範囲内であり；および/または
- ・結晶化速度が、13 ~ 50 J / g 分の範囲内である。

【請求項 11】

前記ポリアミド成形材料から製造された成形体が、以下の特性のうちの少なくとも 1 つを有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料：

30

- ・ポリアミド成形材料から製造される成形体は、ISO 527 に従って測定された弾性率が、少なくとも 5000 MPa であり；および/または
- ・DIN EN 2813 (2015) に従って測定された、60° の乾燥状態における光沢値が、70 ~ 100 GU であり；および/または
- ・DIN EN 2813 (2015) に従って測定された、60° のコンディショニング状態における光沢値が、60 ~ 100 GU である。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料から製造された成形体。

【請求項 13】

前記成形体が、自動車の客室またはトランクにおいて、家庭用、機械工学において、電気機器、電子機器、家庭用電化製品、家具、ファンブレード、ギアスティック、ロッカースイッチ、ボタン、回転制御装置、ストラップ、シート調節用操作要素、ステアリングコラム上の操作要素、操作レバー、操作要素、引き出し、アクセサリ用ホルダー、飲料ホルダー、ラゲッジフック、カバー、ライトスイッチ、カミソリヘッド、シザー部品、ねじ付きロッド、インスリンポンプ、ハウジング、装飾要素用の、機能を有するまたは有さないラッカー塗装されていない可視部品からなる群から選択される、
ことを特徴とする請求項 12 に記載の成形体。

40

【請求項 14】

自動車の客室またはトランクにおいて、家庭用、機械工学において、電気機器、電子機器、家庭用電化製品、家具、ファンブレード、ギアスティック、ロッカースイッチ、ボタ

50

ン、回転制御装置、ストラップ、シート調節用操作要素、ステアリングコラム上の操作要素、操作レバー、操作要素、引き出し、アクセサリ用ホルダー、飲料ホルダー、ラゲッジフック、カバー、ライトスイッチ、カミソリヘッド、シザー部品、ねじ付きロッド、インスリンポンプ、ハウジング、および装飾要素用の、機能を有するまたは有さないラッカー塗装されていない可視部品を製造するための、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリアミド成形材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半結晶性 (semi-crystalline) コポリアミドと、少なくとも1つの充填剤(フィラー)と、任意選択で添加剤を含むポリアミド成形化合物 (moulding compound) に関する。本発明は、同様に、これらの成形化合物から製造される成形体 (moulding) 、および成形体を製造するための成形化合物 (成形材料) の使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

複数のポリアミド成形化合物が従来技術から知られており、成形化合物の組成は、それらの所望の特性プロファイルに適合される。特に強化ポリアミド成形化合物では、有利な機械的特性に加えて、それから製造される成形体における光沢および平滑な表面が可能にされるべきである。成形化合物の技術的加工特性は、このプロセスにおいて損なわれるべきではない。しかし、ガラス繊維強化射出成形品 (molded product) では、成形部品 (molded part) の表面は、凹凸やガラス繊維効果により、くすんでざらつくことが多い。しかしながら、ボディの設計に関連することが多い可視成形部品では、この効果は通常望ましくない。

20

【0003】

射出成形部品の表面品質は、特にコポリアミドの結晶化挙動に影響される。ここで、射出成形ツール (工具) (tool) の高温は、表面品質を明らかに改善することができるが、離型 (demoulding) 温度に達するまで冷却時間を延長することもできる。

【0004】

透明ポリアミドはGB 1 433 144から知られており、そこから良好な機械的特性を失うことなく、比較的高温で成形体を製造することができる。ここで、それらは、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサンおよび脂肪族ジアミンの混合物と、芳香族および脂肪族ジカルボン酸の混合物とから形成される非晶質 (amorphous) ポリアミドである。これらの成形化合物から製造される成形体の表面特性については、本明細書では取り扱わない。

30

【0005】

ホモポリアミド (PA6またはPA66) と、80重量%を超えるホモポリアミドのモノマー、20重量%未満の1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサンおよび1, 6 - ヘキサジアンから形成されるコポリアミドとのブレンドから構成される繊維は、GB 2 351 898から知られている。カルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸の両方が用いられる。これらの繊維は、繊維材料の製造に特に適している。

【0006】

40

ポリアミド樹脂組成物は、EP 1 182 228 A1から知られており、結晶化時間が短縮されているため、良好な製造サイクルを有する。そこから製造された成形体は、100以上の温度で良好な機械的特性を示す。この目的のために、ジアミン成分である1, 4 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサンと、更なるジアミン成分であるp - キシリレンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンとが使用され、アジピン酸がジカルボン酸成分として使用される、コポリアミド樹脂が用いられる。成形化合物は、さらに核形成剤を含む。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、高い剛性に加えて、非常に良好な視覚特性を有する成形体の製造を可

50

能にするポリアミド成形化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は、請求項1に記載の特徴を有するポリアミド成形化合物と、請求項12に記載の特徴を有する成形体とによって達成される。本発明による使用は、請求項14に記載されている。

【0009】

本発明によれば、以下の成分(A)~(C)を含む、またはこれらからなるポリアミド成形化合物が提供される：

(A)モノマー(a1)~(a5)から形成される半結晶性コポリアミド 22~70重量%；

(a1)1,6-ヘキサンジアミン 20~37.5モル%；

(a2)1,3,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン 12.5~25モル%；

(a3)モノマー(a1)および(a2)とは異なる、2~35個の炭素原子を有する少なくとも1つのジアミン 0~5モル%；

(a4)1,6-ヘキサン二酸(hexanedioic acid) 45~50モル%

(a5)モノマー(a4)とは異なる、2~44個の炭素原子を有する少なくとも1つのジカルボン酸 0~5モル%；

ここで、モノマー(a1)、(a2)および(a3)の割合は、使用するジアミンの合計に対して、合計で50モル%となり(add up to 50 mol%)；ならびに

ここで、モノマー(a4)および(a5)の割合は、使用されるジカルボン酸の合計に対して、合計で50モル%となり；ならびに

ここで、モノマー(a1)~(a5)の割合は、合計で100モル%となる。

(B)少なくとも1つの充填剤 30~70重量%；ならびに

(C)少なくとも1つの添加剤 0~8重量%、

ここで、成分(C)は成分(B)と異なり、成分(A)~(C)の割合は、合計で100重量%となる。

【0010】

用語の定義

・ポリアミドおよびそのモノマーの表記法および略語

本発明の意味において、用語「ポリアミド」(略語PA)は、総称として理解される；それは、ホモポリアミドおよびコポリアミドを含む。ポリアミドおよびそのモノマーについて選択した表記法と略語は、ISO規格16396-1(2015、(D))に記載されているものに対応する。ここで使用される略語は、モノマーのIUPAC名の同義語として以下で使用される。特に、以下の略語が、本願におけるモノマーに対して使用される

：1,3-BACは、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1,3-シクロヘキサンジメタンアミンとも呼ばれる、CAS番号2579-20-6)を表す；1,4-BACは、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(1,4-シクロヘキサンジメタンアミンとも呼ばれる、CAS番号2549-93-1)を表す；IDPは、イソフロ

ンジアミン(isophronediamine)(3-(アミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンまたはシクロヘキサンメタンアミン、5-アミノ-1,3,5,5-トリメチルとも呼ばれる、CAS番号2855-13-2)を表す；MACMは、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン(3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとも呼ばれる、CAS番号6864-37-5)を表す；PACMは、ビス(4-アミノ-シクロヘキシル)メタン(4,4'-ジアミノ-シクロヘキシル)メタンとも呼ばれる、CAS番号1761-71-3)を表す；6は、1,6-ヘキサンジアミン(CAS番号124-09-4)を表す；Tは、テレフタル酸(CAS番号100-21-0)を表す；Iは、イソフタル酸(CAS番号121-95-5)を表す、6は、1,

10

20

30

40

50

6 - ヘキサン二酸 (CAS 番号 124 - 04 - 9) を表す。

【0011】

・化合物に関する総論

本特許請求の範囲及び明細書における「含む (containing) 」および「含む (comprising) 」という用語は、さらなる成分 (構成要素) が除外されないことを意味する。本発明の枠組み内で、「からなる (consist of) 」という用語は、「含む (containing) 」または「含む (comprising) 」という用語の好ましい実施形態として理解されるべきである。グループ (群) が、少なくとも特定の数の成分を「含む (contain) 」または「含む (comprise) 」と定義される場合、これはまた、好ましくはこれらの成分「からなる (consist of) 」グループが開示されるように理解されるべきである。

10

【0012】

・量の表示に関する総論

本発明に係るポリアミド成形化合物は、成分 (A)、(B)、および任意選択で (C) を含むか、またはこれらからなる;ここで、成分 (A); (B) および (C) を合計すると 100 重量%になるという規定が適用される。成分 (A)、(B)、および (C) の各成分に対する量の表示の一定範囲は、成分 (A) ~ (C) の全成分を合計して 100 重量%とする厳しい規定を満たせば、各成分のそれぞれに対する任意の量を所定の範囲内で選択できると理解されるべきである。

【0013】

・半結晶性ポリアミド

本発明の意味において、半結晶性コポリアミドとは、融点を有するコポリアミド、および/または ISO 11357 - 3 (2013) に準拠した示差走査熱量測定 (DSC) における加熱速度 20 K / 分での融解熱が 4 J / g を超えることが好ましいコポリアミドである。

20

【0014】

ポリアミド成形化合物

本発明に係るポリアミド成形化合物は、成分 (A) および (B)、ならびに任意に (C) を含有するか、またはそれらからなる。

【0015】

ポリアミド成形化合物中の成分 (A) の割合は、ポリアミド成形化合物の全重量に対して、29 ~ 64.9 重量%の範囲内であることが好ましく、36 ~ 59.8 重量%の範囲内であることが特に好ましい。

30

【0016】

ポリアミド成形化合物中の成分 (B) の割合は、ポリアミド成形化合物の全重量に対して、35 ~ 65 重量%の範囲内であることが好ましく、40 ~ 60 重量%の範囲内であることが特に好ましい。

【0017】

成形化合物中の成分 (C) の割合は、ポリアミド成形化合物の全重量に対して、0.1 ~ 6 重量%の範囲内であることが好ましく、0.2 ~ 4 重量%の範囲内であることが特に好ましい。

40

【0018】

射出成形または押出成形による成形部品への熱可塑性加工におけるポリアミド成形化合物の挙動は、成形化合物の一連の熱特性に影響される。

【0019】

サイクルタイムは射出成形プロセスの経済性に大きな影響を及ぼす。成形部品が変形またはエジェクタマークなしで離型できるほど十分に安定するまで、ツール内の成形化合物の冷却時間は制限される。理想的には、成形化合物も、ツールにおける冷却時間内に完全に結晶化されるべきである。離型後の結晶化の遅延は、収縮と変形をもたらす。高速結晶化成形化合物は、結晶化速度が速く、サイクルタイムが短いという特徴がある。

【0020】

50

融点が低いと、質量温度が低くなる可能性があるため、エネルギーを節約できる。同時に、それに関連する成形化合物の熱劣化および変色を防止する。

【0021】

しかしながら、同時に、結晶化の温度および速度はそれほど高くなくてもよく、成形化合物は、コールドツールの表面に接触すると直ちに凝固する(solidify)。成形化合物の早期凝固を伴わない有効な保持圧力が、表面の正確な離型に必要である。本発明に係る成形化合物は、通常の壁厚を有するポリアミド成形化合物の熱伝導率によって規定される最小冷却時間内に、良好な結晶化度を有する非常に良好な表面を達成する。

【0022】

少なくとも、高い弾性率で表される高剛性の成形体が望まれる。

10

【0023】

高光沢表面の場合、通常、ツール温度はガラス転移温度よりも高くなければならない。ただし、ツールの温度が高すぎると、冷却時間が不必要に長くなり、成形部品表面に固着(sticking)や除去マークが発生する可能性がある。

【0024】

また、ツール温度が190~200の場合には、水を熱媒体としての熱伝達オイルで置き換えなければならないことに留意しなければならない。その場合、高価な建設措置がさらに必要となる。ツール温度制御のための追加コストおよび長いサイクルタイムの両方は、成形化合物から製造される部品のコストを増加させるため、成形化合物にとって不利となる。

20

【0025】

本発明に係るポリアミド成形化合物は、ガラス転移温度が50~200の範囲内であることが好ましく、60~190の範囲内であることが特に好ましく、65~90の範囲内であることがより特に好ましい。

【0026】

本発明に係るポリアミド成形化合物は、融点が100~260の範囲内であることが好ましく、205~245の範囲内であることが特に好ましく、210~235の範囲内であることがより特に好ましい。

【0027】

本発明に係るポリアミド成形化合物は、結晶化温度が130~200の範囲内であることが好ましく、140~200の範囲内であることがより好ましい。

30

【0028】

本発明に係るポリアミド成形化合物は、結晶化速度が12~50 J/g minの範囲内であることが好ましく、15~47 J/g minの範囲内であることが特に好ましく、23~45 J/g minの範囲内であることがより特に好ましい。

【0029】

ポリアミド成形化合物から製造される成形体は、好ましくは、ISO 527に準拠して決定される弾性率が少なくとも5000 Mpa、好ましくは少なくとも8000 Mpa、特に好ましくは少なくとも12000 Mpaである。

【0030】

ポリアミド成形化合物から製造される成形体は、60°の乾燥状態において、DIN EN 2813(2015)に準拠して測定される光沢値が70~100 GUであることが好ましい。

40

【0031】

ポリアミド成形化合物から製造される成形体は、60°のコンディショニング状態(conditioned state)において、DIN EN 2813(2015)に準拠して測定される光沢値が60~100 GUであることが好ましい。

【0032】

本発明に係るポリアミド成形化合物またはそれから製造される成形体は、好ましくは、先に命名された特性(ガラス転移温度、融点、結晶化温度、結晶化速度、弾性率および光

50

沢値)の1つ以上、特に好ましくは全てを有することができる。

【0033】

成分(A)

半結晶性コポリアミド(成分(A))中のモノマー(a1)の割合は、20~35モル%の範囲内が好ましく、22.5~32.5モル%の範囲内が特に好ましく、25~32.5モル%の範囲内がより特に好ましい。半結晶性コポリアミド中のモノマー(a2)の割合は、15~25モル%の範囲内が好ましく、17.5~22.5モル%の範囲内が特に好ましい。半結晶性コポリアミド中のモノマー(a3)の割合は、0~2.5モル%の範囲内であることが好ましい。モノマー(a1)、(a2)および(a3)の割合は、使用するジアミンの合計に対して、合計で50モル%となる。

10

【0034】

半結晶性コポリアミド中のモノマー(a4)の割合は、47.5~50モル%の範囲内であることが好ましい。半結晶性コポリアミド中のモノマー(a5)の割合は、0~2.5モル%の範囲内であることが好ましい。モノマー(a1)、(a4)および(a5)の割合は、使用するジカルボン酸の合計に対して、合計で50モル%となる。

【0035】

少なくとも1つのモノマー(a3)は、エチレンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、メチルペンタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、メチルオクタンジアミン、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、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサジアミン、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、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンビス(アミノシクロヘキシル)プロパンおよびそのアルキル誘導体、ノルボルナンジアミンおよびビス(アミノメチル)ノルボルナンからなる群から選択されることが好ましい。

20

【0036】

少なくとも1つのモノマー(a3)が選択されるさらに好ましい群は、ペンタンジアミン、メチルペンタンジアミン、メチルオクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、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、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-キシリレンジアミンおよびp-キシリレンジアミンからなる。

30

【0037】

少なくとも1つのモノマー(a3)は、ペンタンジアミン、メチルペンタンジアミン、メチルオクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、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)メタンおよびイソホロンジアミンからなる群より選択されることが特に好ましい。

【0038】

モノマー(a3)としては、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)メタンおよび/またはイソホロンジアミンを用いることがより特に好ましい。

40

【0039】

少なくとも1つのモノマー(a5)は、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,9-ノナン二酸、1,10-デカン二酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸、1,13-トリデカン二酸、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、1,17-ヘプタデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、アラキジン酸、日本酸、ペヘン酸、シクロヘキサン二酸、フェニルインダンジカルボン酸(phenylindanedicarboxylic acid)、フェニレンジオキシ二酢酸(phenylenedioxydiacetic acid)および35または44個の炭素原子を

50

有する二量体脂肪酸からなる群から選択されることが好ましい。

【0040】

少なくとも1つのモノマー(a5)が選択されるさらに好ましい群は、イソフタル酸、テレフタル酸、1,10-デカン二酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,16-ヘキサデカン二酸からなる。

【0041】

少なくとも1つのモノマー(a5)は、イソフタル酸、テレフタル酸、1,10-デカン二酸および1,12-ドデカン二酸からなる群から選択されることが特に好ましい。

【0042】

モノマー(a5)としては、イソフタル酸および/またはテレフタル酸を用いることがより特に好ましい。

10

【0043】

半結晶性コポリアミド(成分(A))は、好ましくは、ラクタムおよびアミノ酸のいずれも含有しない。

【0044】

成分(B)

充填剤(成分(B))という用語は、繊維状または針状の充填剤、粒子状の充填剤、およびそれらの混合物を含む。

【0045】

充填剤は、好ましくは、コーティングまたは表面処理することができ、すなわち、それらは、適切な仕上げ剤または結合剤システム(system)を備えることができ、あるいは他の方法で(otherwise)表面活性化することができる。ウレタン、シラン、エポキシド、ポリアミド、ポリヒドロキシエーテル、アクリレート、それらのそれぞれの組合せまたはそれらの混合物に基づくシステムを、例えば、この目的のために使用することができる。平滑化剤または結合剤システムは、静電防止剤または鋳型潤滑剤(離型剤)などの他の補助剤を含むこともできる。

20

【0046】

繊維状または針状充填剤は、好ましくは、ガラス繊維、炭素繊維、玄武岩繊維、スラグ繊維、金属繊維、ウイスキー、鉱物繊維、ウォラストナイト、すりガラス繊維、すり炭素繊維(ground carbon fiber)、すり鉱物繊維(ground mineral fiber)およびそれらの混合物からなる群から選択される。繊維状または針状充填剤は、特に好ましくは、ガラス繊維、炭素繊維、玄武岩繊維、およびそれらの混合物からなる群から選択される。繊維状または針状充填剤としては、ガラス繊維のみを用いることがより特に好ましい。

30

【0047】

ガラス繊維または炭素繊維には、安定繊維(stable fiber)(ステーブル繊維)または連続繊維(ロービング)を用いることができる。

【0048】

ガラス繊維または炭素繊維は、円形(round)、卵形(oval)、楕円形(elliptical)、角形(angular)または矩形(rectangular)の断面を有する。非円形断面を有する繊維(「扁平繊維(flat fiber)」)、特に、卵形、楕円形、角形または矩形を有する繊維も使用することができる。

40

【0049】

ガラス繊維の外観は、延伸または螺旋状とすることができる。

【0050】

A-、C-、D-、E-、E-CR-、L-、LD-、M-、NE-、S-、R-、Ar-ガラスまたはそれらの任意の所望の混合物などの全てのガラスタイプからのガラス繊維を使用することができる。E-ガラスからのガラス繊維またはE-ガラスとの混合物からのガラス繊維またはE-ガラス繊維との混合物が好ましい。

【0051】

短ガラス繊維(ステーブルガラス繊維)の繊維長は、好ましくは1~25mm、より好

50

ましくは1.5～20mm、特に好ましくは2～12mm、より特に好ましくは2～8mmである。

【0052】

ガラス繊維の直径は、好ましくは5～20μm、より好ましくは5～15μm、特に好ましくは6～12μmである。

【0053】

ガラス繊維を引抜成形プロセスで連続繊維（ロービング）として用いる場合には、直径が20μm以下であることが好ましく、18μm以下であることがより好ましく、10～17μmであることが特に好ましい。

【0054】

炭素繊維の直径は、3～12μmであることが好ましく、4～10μmであることがより好ましく、4～9μmであることが特に好ましい。

【0055】

扁平繊維の場合、アスペクト比、すなわち、副（secondary）断面軸に対する主（main）断面軸の比は、1.5～8、好ましくは2～6、特に好ましくは3～5である。

【0056】

扁平繊維からは、扁平ガラス繊維が特に好ましい。

【0057】

扁平ガラス繊維の断面軸の長さは、3～40μmである。副断面軸の長さは、好ましくは3～20μm、特に好ましくは4～10μmであり、主断面軸の長さは、6～40μm、特に好ましくは12～30μmである。

【0058】

粒子状充填剤は、ドロマイト、ケイ酸塩、石英、タルカン、マイカ、カオリン、パーライト、シリカ、沈降性または発熱性の二酸化ケイ素、珪藻土、二酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、粉碎（ground）または沈降炭酸カルシウム、チョーク、カルシウム、石灰石ダスト、スレート粉、長石、炭酸バリウム、硫酸バリウム、合成ケイ酸シート（sheet silicate）、天然ケイ酸シート、永久磁性もしくは磁化可能な金属または合金、ガラスフレーク、ガラス球、中空ガラス球、中空球状ケイ酸塩充填剤、およびそれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。粒子状充填剤は、ケイ酸塩、石英、タルカン、マイカ、カオリン、パーライト、シリカ、沈降性または発熱性の二酸化ケイ素、珪藻土、二酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、粉碎または沈降炭酸カルシウム、チョーク、カルシウム、石灰石ダスト、スレート粉、長石、炭酸バリウム、硫酸バリウム、合成ケイ酸シート、天然ケイ酸シート、ガラスフレーク、ガラス球、中空ガラス球、中空球状ケイ酸塩充填剤、およびそれらの混合物からなる群から選択されることが特に好ましい。粒子状充填剤は、ケイ酸塩、タルカン、マイカ、カオリン、二酸化チタン、粉碎または沈降炭酸カルシウム、チョーク、石灰石ダスト、スレート粉、合成ケイ酸シート、天然ケイ酸シート、ガラスフレーク、ガラス球、中空ガラス球、およびそれらの混合物からなる群から選択されることがより特に好ましい。

【0059】

本発明に係るポリアミド成形化合物中の充填剤（成分（B））としては、少なくとも1つの繊維状もしくは針状充填剤、または、少なくとも1つの繊維状もしくは針状充填剤と少なくとも1つの粒子状充填剤との混合物を用いることが好ましい。

【0060】

少なくとも1つの繊維状または針状充填剤と少なくとも1つの粒子状充填剤との混合物を使用する場合、粒子状充填剤の割合は、充填剤の総量の半分以下（最大半分）、好ましくは3分の1以下、特に好ましくは4分の1以下を占める。

【0061】

本発明に係るポリアミド成形化合物中の充填剤としては、繊維状または針状充填剤のみを使用することが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

成分 (C)

本発明の好ましい実施形態によれば、少なくとも1つの添加剤(成分(C))は、無機および有機安定剤、特に酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、特にUV安定剤、UV吸収剤、またはUV遮断剤、鋳型潤滑剤、染料、マーキング剤、顔料、ブラックカーボン、グラファイト、グラフェン、ポリアミドオリゴマー、カーボンナノチューブ、フォトクロミック剤、静電防止剤、離型手段、抗ブロッキング剤、鎖延長添加剤、鎖短縮添加剤、光増白剤、IR吸収剤、NIR吸収剤、非ハロゲン防炎剤、金属顔料、金属フレーク、金属被覆粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【 0 0 6 3 】

ポリアミドオリゴマーの数平均分子量は、好ましくは1000~6000g/mol、特に好ましくは2500~4500g/molであり、トリプル検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される。

【 0 0 6 4 】

少なくとも1つの添加剤は、マスターバッチ形式で添加することもできる。マスターバッチのベースポリマーとして、ポリアミドを用いることが好ましい。このポリアミドは、好ましくは、PA6、PA66、PA12、PA1012、PA1212、PA6/12、PA6/66、PA6/69およびそれらの混合物からなる群から選択されるか、またはコポリアミド(A)自体からなる。

【 0 0 6 5 】

成形体

本発明によれば、上述した成形化合物から製造することができる成形体が同様に提供される。本発明に係る成形体は、本発明に係るポリアミド成形化合物から、射出成形法等の通常の加工技術により製造することができる。

【 0 0 6 6 】

好ましい実施形態は、成形体が、自動車の客室またはトランクにおいて、家庭用、機械工学において、電気機器(device)、電子機器、家庭用電化製品、家具、特にファンブレード、ギアスティック、ロッカースイッチ、ボタン、回転制御装置(rotary control)、ストラップ、シート調節用操作要素、ステアリングコラム上の操作要素、操作レバー、操作要素、引き出し、アクセサリ用ホルダー、飲料ホルダー、ラゲッジフック、カバー、ライトスイッチ、カミソリヘッド、シザー部品、ねじ付きロッド(threaded rod)、特にインスリンポンプ、ハウジング、および装飾要素用の、機能を有するまたは有さないラッカー塗装されていない可視部品(non-lacquered visible part)からなる群から選択されることを提供する。

【 0 0 6 7 】

使用

本発明はさらに、自動車の客室またはトランクにおいて、家庭用、機械工学において、電気機器、電子機器、家庭用電化製品、家具、特にファンブレード、ギアスティック、ロッカースイッチ、ボタン、回転制御装置、ストラップ、シート調節用操作要素、ステアリングコラム上の操作要素、操作レバー、操作要素、引き出し、アクセサリ用ホルダー、飲料ホルダー、ラゲッジフック、カバー、ライトスイッチ、カミソリヘッド、シザー部品、ねじ付きロッド、特にインスリンポンプ、ハウジング、装飾要素用の、機能を有するまたは有さないラッカー塗装されていない可視部品を製造するための、本発明に係る上記ポリアミド成形化合物の使用に関する。

【 0 0 6 8 】

本発明に係る主題は、本明細書に示される特定の実施形態に限定されることなく、以下の実施例を参照してより詳細に説明される。

【 0 0 6 9 】

実施例と比較例

測定方法

10

20

30

40

50

【0070】

相対粘度

ISO 307 (2007) に従って 20 で相対粘度を測定した。この目的のために、0.5 g のポリマーペレットを 100 ml の m-クレゾールに量り入れた (weigh into) ; $RV = t / t_0$ に従った相対粘度 (RV) の計算は、規格のセクション 11 に基づいて行われた。

【0071】

ガラス転移温度 (T_g)、結晶化熱、融解熱、および融点

測定は、ISO 11357-3 (2013) に従ってペレットで行われた。示差走査熱量測定 (DSC) を 20 K / 分の加熱速度で 3 つの加熱ステップの各々で行った。冷却は最初の加熱後 20 K / 分で行った。試料は第 2 の加熱後にドライアイス中で急冷した (quench)。ガラス転移温度 (T_g) は、第 3 の加熱で、融点は第 2 の加熱で測定された。結晶化温度および結晶化速度は最初の加熱後の冷却で測定された。ピーク最大温度は融点で規定される。ここではガラス転移温度 (T_g) として規定される、ガラス転移範囲の中心を「ハーフハイト (half height)」法を用いて測定した。

10

【0072】

60°での光沢値

測定角度 60°での光沢値は、DIN EN ISO 2813 (2015) に従って、23 で、寸法 60 x 60 x 2 mm のプレートで、光沢計 (ATP Messtechnik GmbH, ドイツ) により測定した。表示はグロスユニット (GU) である。

20

【0073】

弾性率

弾性率の測定は、ISO 527 (2012) に従い、23、引張速度 1 mm / 分で、規格: ISO / CD 3167 (2003) に従って製造された ISO 引張ロッド (タイプ A1、質量 170 x 20 / 10 x 4) を用いて行った。

【0074】

モル質量測定

モル質量の測定は、屈折率、粘度ならびに光散乱 (7°および 90°) のトリプル検出器を備えた、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて行われた。試料を、測定のためにヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) (1 ml 中に約 5 mg のポリマー) で溶解し、充填前に使い捨て (disposable) シリンジフィルターによってバイアルで濾過する。

30

ユニット: Malvern OMNISEC GPC システム

ソフトウェア: Malvern OMNISEC バージョン 10.41

カラム: Malvern HFIP 3000 + HFIP 6000 M

300 x 7.8 mm、粒径 10 μm

溶離液: 0.1 M トリフルオロ酢酸カリウムを含む HFIP

カラム温度: 40

検出器温度: 40

流量 1.0 ml / 分

40

【0075】

分子量 (数平均 M_n および重量平均 M_w) は、トリプル検出法を用いて測定する。GPC システムのキャリブレーションは、単分散 PMMA 標準を用いて行われる。それぞれ 3 回の測定を行う。分子量の算術平均を示す。

【0076】

溶媒 HFIP は、ドイツの Fluorochem から HPLC 品質で入手し、トリフルオロ酢酸カリウムは、スイスの Sigma-Aldrich から入手した。

【0077】

使い捨てフィルターは、スイスの Chemie Brunschwig から SFPTFE 0250022 NBC (PTFE メンブレン、孔径 0.45 μm、フィルター直径 25

50

mm) という名称で入手できる。

処理 (disposal) フィルターは、ドイツの VWR International GmbH から入手できる。

【0078】

試験片の製造

含水率が 0.1 重量% 未満のペレットを用いて試験片を製造した。

【0079】

試験片は、Arburg の射出成形機、モデル Allrounder 420 C 1000 - 250 で製造した。このプロセスでは、フィード (feed) からノズルまでのシリンダー温度の上昇と下降を用いた。

【0080】

ISO 引張ロッド

シリンダー温度：260 / 265 / 270 / 275 / 280 / 275

ツール温度：110

【0081】

プレート 60 × 60 × 2 mm

シリンダー温度：270 / 275 / 280 / 285 / 290 / 285

ツール温度：110

【0082】

プレートの製造には、研磨ツールを用いた。

【0083】

特記のない限り、試験片は乾燥状態で使用した。この目的のために、それらを、乾燥環境、すなわちシリカゲル上で、室温で射出成形後少なくとも 48 時間保管した。

【0084】

コンディショニング状態における表面光沢測定のための 60 × 60 × 2 mm のプレートを、ISO 1110 に従って 7 日間、70 および 62 % 相対湿度で保管した。

【0085】

出発原料

実施例および比較例で用いた材料を表 1 ~ 表 3 に示す。

【0086】

【表 1 - 1】

表 1 実施例で使用したポリアミド (A) (次のページに続く)

成分	説明 (description)	メーカー
ポリアミド (A1)	1, 6-ヘキサンジアミン (25.0 モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (25.0 モル%) および 1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0 モル%) からの半結晶性コポリアミド 6 / 1, 3-BAC6、RV1.80 (20°C で 100 ml の m-クレゾール中に 0.5 g 用いて測定した) ガラス転移温度 80°C 融点 202°C	スイスの EMS-CH EMIE AG

【0087】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

成分	説明	メーカー
ポリアミド (A2)	1, 6ヘキサンジアミン (27.5モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (22.5モル%) および1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、 RV1.75 (20°Cで100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度76°C 融点207°C	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A3)	1, 6ヘキサンジアミン (30.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (20.0モル%) および1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、 RV1.74 (20°Cで100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度73°C 融点215°C	スイスの EMS-C HEMIE AG
成分	説明	メーカー
ポリアミド (A4)	1, 6ヘキサンジアミン (32.50モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (17.5モル%) および1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、 RV1.79 (20°Cで100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度70°C 融点222°C	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A5)	1, 6ヘキサンジアミン (35.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (15.0モル%) および1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、 RV1.81 (20°Cで100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度68°C 融点230°C	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A6)	1, 6ヘキサンジアミン (37.5モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (12.5モル%) および1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、 RV1.85 (20°Cで100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度67°C 融点236°C	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A7)	1, 6ヘキサンジアミン (35.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (10.0モル%)、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン (5.0モル%)、および1, 6-ヘキサジカルボン酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6/MACM6、 RV1.79 (20°Cで100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度73°C 融点228°C	スイスの EMS-C HEMIE AG

10

20

30

40

【0088】

50

【表 1 - 3】

成分	説明	メーカー
ポリアミド (A8)	1, 6ヘキサンジアミン (32.5モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (15.0モル%)、ビス- (4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル) メタン (2.5モル%) および1, 6-ヘキサン二酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6/MACM6、 RV1. 79 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度72℃ 融点224℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A9)	1, 6ヘキサンジアミン (35.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (10.0モル%)、ビス- (4-アミノシクロヘキシル) メタン (5.0モル%)、および1, 6-ヘキサン二酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6/PACM6、 RV1. 84 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度71℃ 融点231℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A10)	1, 6ヘキサンジアミン (32.5モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (15.0モル%)、ビス- (4-アミノ-シクロヘキシル) メタン (2.5モル%) および1, 6-ヘキサン二酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6/PACM6、 RV1. 83 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度72℃ 融点224℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A11)	1, 6ヘキサンジアミン (35.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (10.0モル%)、イソフロンジアミン (5.0モル%)、および1, 6-ヘキサン二酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6/IPD6、 RV1. 61 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度75℃ 融点221℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (A12)	1, 6ヘキサンジアミン (35.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (15.0モル%)、(5.0モル%)、イソフタル酸 (5.0モル%) および1, 6-ヘキサン二酸 (45.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/6I/1, 3-BAC6/1, 3-BACI RV1. 80 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度78℃ 融点223℃	スイスの EMS-C HEMIE AG

10

20

30

40

【0089】

50

【表 1 - 4】

成分	説明	メーカー
ポリアミド (A13)	1, 6ヘキサンジアミン (35.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (15.0モル%)、テレフタル酸 (5.0モル%) および1, 6-ヘキサン二酸 (45.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/6T/ (1, 3-BAC6/1, 3-BACT、RV1. 83 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度78℃ 融点225℃	スイスの EMS-C HEMIE AG

10

【0090】

【表 2】

表 2 比較例で使用したポリアミド (V)

成分	説明	メーカー
ポリアミド (V1)	1, 6-ヘキサンジアミン (45.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (5.0モル%) および1, 6-ヘキサン二酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、RV1. 84 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度59℃ 融点250℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (V2)	1, 6ヘキサンジアミン (40.0モル%)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (10.0モル%) および1, 6-ヘキサン二酸 (50.0モル%) からの半結晶性コポリアミド66/1, 3-BAC6、RV1. 90 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度61℃ 融点240℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (V3)	1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンおよび1, 6-ヘキサン二酸からの半結晶性ポリアミド1, 3-BAC6 RV1. 60 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度110℃ 融点229℃	スイスの EMS-C HEMIE AG
ポリアミド (V4)	1, 6ヘキサンジアミンおよび1, 6-ヘキサン二酸からの半結晶性ポリアミド66 RV1. 79 (20℃で100mlのm-クレゾール中に0.5g用いて測定した) ガラス転移温度55℃ 融点261℃ 商品名: Radipol A45	イタリアの Radici Chimica SpA

20

30

40

【0091】

50

【表 3】

表 3 実施例および比較例に使用したガラス繊維 (B) および添加剤 (C)

成分	説明	商品名	メーカー
ガラス繊維 (B1)	円形ガラス繊維、長さ4.5mm 直径10μm	OCV 995 EC10-4. 5	Owens Corning Vetrotex, フランス
ガラス繊維 (B2)	扁平ガラス繊維、長さ3mm、主断面軸 28μm、副断面軸7μm	日東紡CSG3 PA-820	日東紡績株式会社, 日本
カオリン (B3)	CAS No. 1332-58-7	Translink445	BASF SE, ドイツ
マイカ (B4)	CAS No. 12001-26-2	MicaHLM100	
酸化防止剤 (C1)	エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート] CAS No. : 36443-68-2	Irganox 245	BASF SE, ドイツ
ブラックマスターバッチ (C2)	イタリアのRadici Chimica SpAのRadipol A45 (PA66) 中の25重量%のブラックカーボン	-	EMS-CHEMIE AG, スイス
添加剤混合物 (CM)	重量比 (C1) : (C2) = 1 : 5	-	-

10

20

【0092】

コポリアミド (A) の一般的な製造規則

本発明に係るコポリアミドの製造は、提示容器 (presentation vessel) および反応容器を有する公知の撹拌可能な圧力式オートクレーブにおいて、それ自体が公知の方法で行われる。

30

【0093】

提示容器に脱イオン水を提示し、モノマーおよび可能な添加剤を添加する。不活性化 (inertization) を、窒素ガスを用いて複数行う。均一な溶液を得るために、採用された圧力で撹拌しながら、180~230 に加熱する。この溶液を、スクリーンを通して反応容器内にポンプで注入し、最大30バールの圧力で250~300 の所望の反応温度まで加熱する。この調製物を、圧力相 (phase) で、2~4時間反応温度に維持する。次の膨張相では、1~2時間以内に圧力を大気圧まで減圧し、温度を少し下げることができる。次の脱気相では、調製物を温度250~300、大気圧で0.5~6時間維持する。溶融ポリマーはストランド状に排出され、水浴中で10~80 に冷却され、ペレット化される。ペレットを60~120 で窒素下または真空中 (in vacuum) で含水率0.1重量%未満に乾燥する。

40

【0094】

重縮合反応を促進するのに適した触媒は、 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 などのリンを含む酸、それらの塩または有機誘導体である。触媒は、ポリアミドに対して、好ましくは0.01~0.5重量%の範囲内、特に好ましくは0.03~0.1重量%の範囲内で混合される。

【0095】

脱気中の泡形成を回避するのに適した消泡剤は、シリコーンまたはシリコーン誘導体を含み、ポリアミドに対して、好ましくは0.01~1.0重量%、特に好ましくは0.01~0.10重量%の量で使用される水性10%エマルジョンである。

50

【0096】

相対粘度、したがってモル質量の設定は、それ自体公知の方法、例えば、鎖調節剤としての単官能アミンもしくはカルボン酸、および/または二官能ジアミンもしくはジカルボン酸を介して行うことができる。単官能性鎖調節剤の典型的な使用量は、コポリアミド1 kg 当たり10 ~ 200 mmol である。

【0097】

本発明に係るポリアミド成形化合物の一般的な製造規則

本発明に係るポリアミド成形化合物を製造するために、成分(A)、(B)、および任意に(C)を、一軸もしくは二軸押出機またはスクリー混練機などの従来の配合機で混合する。ここで、これらの成分は、個別に重量測定もしくは体積測定トレイを介してフィードに、またはサイドフィーダにそれぞれ計量されるか、あるいは乾燥ブレンドの形で供給される。

10

【0098】

添加剤(成分(C))を使用する場合は、直接またはマスターバッチの形で導入できる。マスターバッチの担体材料は、ポリアミドまたはポリオレフィンであることが好ましい。これに対しては、ポリアミドの中でも、コポリアミド(A)が特に適している。

【0099】

成分(A)の乾燥ペレットと、任意で添加剤(C)とを、乾燥ブレンド調製のために、密閉容器中で混合する。この混合物を、ウォブルミキサー、タンブルミキサーまたはタンブラー乾燥機を用いて10 ~ 40分間均質化する。均質化は、吸湿を避けるために、乾燥した保護ガスで行うことができる。

20

【0100】

調合(compounding)は、シリンダー温度を250 ~ 310 に設定して行い、第1シリンダーの温度を90 未満に設定できる。脱気はノズルの前で行うことができる。これは、真空または大気によって行うことができる。溶融物(melt)をストランド状に排出し、水浴中で10 ~ 80 に冷却した後、ペレット化する。あるいは、溶融物は、切断装置を有する多孔板(perforated plate)を介して水浴に圧入することもでき、切断されたペレットを後処理経路(水中ペレット化)中で分離することができる。ペレットを60 ~ 120 で窒素下または真空中で含水率0.1重量%未満に乾燥する。

【0101】

実施例3によるポリアミド成形化合物の製造

コポリアミドPA66/1.3-BAC6(A)および添加剤(CM1)の乾燥ペレットを混合して、乾燥ブレンドを形成し、実際には、表4の実施例3に示す比率であった。この混合物を、タンブルミキサーを用いて約20分間均質化した。

30

【0102】

ポリアミド成形化合物は、Werner & PfleidererタイプZSK25の二軸押出機で製造した。ここで、乾燥ブレンドを、計量スケールを介してフィードに計量した。ガラス繊維(B1)は、ノズルの前に、計量スケールおよびサイドフィーダの6つのハウジングゾーン(side feeder 6 housing zones)によって溶融物中に搬送された。

【0103】

第1ハウジングの温度は50 に設定した;残りのハウジングの温度は260 ~ 280 に設定した。速度は250 r.p.m、スループットは15 kg/hとした。脱気は行わなかった。溶融ストランドを水浴中で冷却し、切断し、得られたペレットを、真空(30 mbar)中で、100 で24時間乾燥させ、含水率を0.1重量%未満にした。

40

【0104】

実験結果

本発明に係る成形化合物を、表面光沢および弾性率に関して調べた。これらの試験の結果を表4および表5に示す。

【0105】

本発明に従わない成形化合物を、同じ測定条件下で、表面光沢および弾性率に関して等

50

しく試験した。比較例の結果を表6にまとめる。

【0106】

【表4】

成分	単位	実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリアミド(A) PA 66/1,3-BAC6	モル%	(A1) 50/50	(A2) 55/45	(A3) 60/40	(A4) 65/35	(A5) 70/30	(A6) 75/25	(A3) 60/40	(A3) 60/40	(A3) 60/40	(A3) 60/40
ポリアミド(A)	重量%	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	49.6	57.6	47.6
ガラス繊維(B1), 円形	重量%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	-	50.0	-	25.0
ガラス繊維(B2), 円形	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カオリン(B3)	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	40.0	-
マイカ(B4)	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.0
添加剤混合物(CM)	重量%	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	-	2.4	2.4
酸化防止剤(C1)	重量%	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-
測定値											
ガラス転移温度*	°C	78	74	72	69	68	67	73	73	73	72
融点**	°C	207	214	220	227	230	235	219	218	222	221
結晶化温度***	°C	154	161	175	180	188	197	175	175	185	183
結晶化速度***	J/g分	16	22	35	39	45	41	33	27	21	30
光沢値, 60°, 乾燥	GU	80	83	88	86	78	81	90	90	93	91
光沢値, 60°, コンデンションダ	GU	74	76	78	75	78	79	84	80	91	90
弾性率	MPa	16000	16300	16500	16600	16800	16900	16800	16600	6400	16700

*第3の加熱における値
 **第2の加熱における値
 ***第1の加熱後の冷却における値

【0107】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5 本発明に係る実施例 1 1 ~ 1 7

成分	単位	実施例									
		11	12	13	14	15	16	17			
ポリアミド (A) PA 66/1, 3-BAC6/ MACM6	モル%	(A7) 70/20/10	(A8) 65/30/5								
ポリアミド (A) PA 66/1, 3-BAC6/ PACM6	モル%			(A9) 70/20/10	(A10) 65/30/5						
ポリアミド (A 1 1) PA 66/1, 3-BAC6/IPD6	モル%					(A11) 70/20/10					
ポリアミド (A 1 2) PA 66/6I//1, 3-BAC6/ 1, 3-BACT63/7/27/3	モル%						(A12)				
ポリアミド (A 1 3) PA 66/6T/1, 3-BAC6/ 1, 3-BACT63/7/27/3	モル%										(A13)
ポリアミド (A)	重量%	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6	47.6
ガラス繊維 (B)	重量%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
添加剤混合物 (CM)	重量%	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
測定値											
ガラス転移温度*	℃	73	72	71	72	75	78	78	78	78	78
融点*	℃	228	224	231	224	221	223	223	223	223	225
結晶化温度*	℃	182	179	186	181	171	158	158	158	158	163
結晶化速度***	J/g分	31	33	41	37	18	16	16	16	16	21
光沢値, 60°, 乾燥	GU	79	80	78	80	83	77	77	77	77	74
光沢値, 60°, コンデイションング	GU	79	80	75	80	78	74	74	74	74	72
弾性率	MP a	16400	16500	16600	16600	16500	16600	16600	16600	16600	17000

*第3の加熱における値 **第2の加熱における値 ***第1の加熱後の冷却における値

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6 本発明に係る比較例 18～22

成分	単位	比較例				
		18	19	20	21	22
ポリアミド (V) PA 66/1,3-BAC6	モル%	(V1) 90/10	(V2) 80/20	(V3) 0/100	(V4) 100/0	-
ポリアミド (A3) PA 66/1,3-BAC 6	モル%	-	-	-	-	(A3) 60/40
ポリアミド (V) または (A3)	重量%	47.6	47.6	47.6	47.6	97.6
ガラス繊維 (B)	重量%	50.0	50.0	50.0	50.0	-
添加剤混合物 (CM)	重量%	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
測定値						
ガラス転移温度*	℃	59	61	110	55	73
融点*	℃	250	240	229	261	215
結晶化温度*	℃	216	205	c	229	164
結晶化速度***	J/g分	48	37	c	32	27
光沢値, 60°, 乾燥	GU	57	57	65	48	93
光沢値, 60°, コンディショニング	GU	49	57	2	43	89
弾性率	MPa	16700	17000	15600	16800	2600

*第3の加熱における値

**第2の加熱における値

***第1の加熱後の冷却における値

c 第1の加熱後の冷却では結晶化しない

【0109】

結果の考察

ガラス繊維を充填した実施例 1～8 および 11～17 の本発明に係るポリアミド成形化合物のプレートは、一貫して、実際に乾燥およびコンディショニング状態の両方で、比較例 18～21 のポリアミド成形化合物の比較材料のプレートよりも良好な光沢値を示す。

【0110】

鋳物のみ、またはガラス繊維と鋳物との混合物のみを充填した、実施例 9 および 10 のポリアミド成形化合物からのプレートは、最良の結果を示す。

【0111】

ガラス繊維を充填した比較例 21 の PA66 からのプレートは、表面品質が十分ではないため、可視部品に適していないことを示している。

【0112】

第1の加熱後のガラス繊維を充填した比較例 20 の PA1,3-BAC6 の DSC 測定では、結晶化が見られなくなった。したがって、50モル%での1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの含有量は高すぎる。これは、このプロセスでは後結晶化(post-crystallization)が発生するため、コンディショニングによって大幅に低下する光沢値にも影響を及ぼす。

【0113】

少なくとも5000MPaの弾性率を達成することができるために、本発明に係るポリアミド成形化合物は、比較例 22 のポリアミド成形化合物から分かるように、充填剤を含まなければならない。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

スイス連邦共和国 ツェーハー - 7 0 1 3 ドマート/エムス, ヴィア カルプーサ 7

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開2018-062651(JP,A)
特開昭49-055796(JP,A)
特開2018-178117(JP,A)
特開2001-115017(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G69/00
C08L77/00