

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-503003

(P2014-503003A)

(43) 公表日 平成26年2月6日 (2014. 2. 6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00	4F070
CO8L 23/00 (2006.01)	CO8L 23/00	4J002
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 CESZ	
	CO8J 3/20 CFG	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-525973 (P2013-525973)
 (86) (22) 出願日 平成23年8月16日 (2011. 8. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年4月18日 (2013. 4. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/047872
 (87) 国際公開番号 W02012/024268
 (87) 国際公開日 平成24年2月23日 (2012. 2. 23)
 (31) 優先権主張番号 61/374, 817
 (32) 優先日 平成22年8月18日 (2010. 8. 18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/485, 826
 (32) 優先日 平成23年5月13日 (2011. 5. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/493, 058
 (32) 優先日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

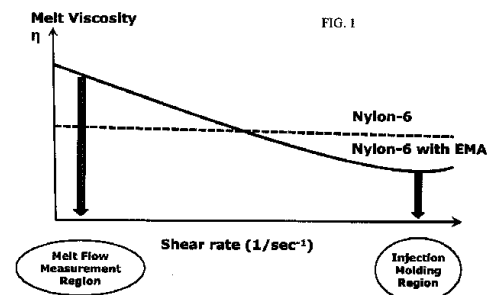
(71) 出願人 398005087
 ヴァーテラス・スペシャリティーズ・イン
 コーポレーテッド
 Reilly Industries, I
 nc.
 アメリカ合衆国インディアナ州46204
 , インディアナポリス, ノース・メリディ
 アン・ストリート 300, スイート 1
 500
 300 N. Meridian Str
 eet, Suite 1500, Indi
 anapolis, Indiana 46
 204, United States o
 f America

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物、方法、ポリアミドをオレフィン無水マレイン酸ポリマーと配合することで製造される物品

(57) 【要約】

本出願の開示は、ポリアミドをオレフィン無水マレイン酸コポリマーとともに含むポリアミド混合物を形成する工程と、このポリアミド混合物を、その処理温度で配合することを含む、ポリアミドを配合する組成物および方法を提供するものである。リサイクルナイロンなどのリサイクルポリアミドから誘導される配合ポリアミドならびに、これらの配合ポリアミドを調製する方法が、記載される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリアミドと、

(b) 無水マレイン酸およびオレフィンから重合されるポリマーと、を含み、前記ポリアミドと前記ポリマーとが配合される、ペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、ナイロンー9、ナイロンー10、ナイロンー11、ナイロンー12、ナイロン6ー10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

10

【請求項 3】

前記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、これらの混合物からなる群から選択される、請求項2に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【請求項 4】

前記オレフィンは、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテンー1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、ドデセン、ドデセンー1、テトラデセンからなる群から選択される、請求項1に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【請求項 5】

前記オレフィンはエチレンである、請求項1に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

20

【請求項 6】

(a) ポリアミドと、

(b) 無水マレイン酸およびオレフィンから重合されるポリマーと、を含み、前記ポリアミドと前記ポリマーとが、架橋を促進するのに十分な、ある処理温度で配合される、架橋ポリマー組成物。

【請求項 7】

前記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、ナイロンー9、ナイロンー10、ナイロンー11、ナイロンー12、ナイロン6ー10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、請求項6に記載の架橋ポリマー組成物。

30

【請求項 8】

前記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、ナイロンー11、これらの混合物からなる群から選択される、請求項6に記載の架橋ポリマー組成物。

【請求項 9】

前記オレフィンは、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテンー1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、ドデセン、ドデセンー1、テトラデセンからなる群から選択される、請求項6に記載の架橋ポリマー組成物。

【請求項 10】

前記オレフィンはエチレンである、請求項6に記載の架橋ポリマー組成物。

40

【請求項 11】

ポリアミドとオレフィンー無水マレイン酸コポリマーとを含むポリアミド混合物を、ある処理温度で配合することを含む、配合ポリアミドの調製方法。

【請求項 12】

前記オレフィンは、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテンー1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、ドデセン、ドデセンー1、テトラデセンからなる群から選択される、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

前記オレフィンはエチレンである、請求項11に記載の方法。

50

【請求項 14】

前記ポリアミドはナイロンである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン 6-6、ナイロン-6 とナイロン 6-6 とのコポリマー、ナイロン-9、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン 6-10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン 6-6、ナイロン-6 とナイロン 6-6 とのコポリマー、これらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

10

【請求項 17】

前記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーのエチレンと無水マレイン酸との比が 1 : 1 である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

前記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーの分子量が約 300 ~ 1,000,000 である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーの濃度が、約 0.01% ~ 約 0.5%、約 0.5% ~ 約 1.0%、約 1.0% ~ 約 1.5% または 1.5% ~ 約 3.0% w/w である、請求項 17 に記載の方法。

20

【請求項 20】

前記処理温度は約 230℃ ~ 約 300℃ である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 21】

前記ポリアミド混合物は、ガラス繊維をさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 22】

前記ガラス繊維の濃度が約 0.1% ~ 約 30% である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記ポリアミド混合物は、1 種類または 2 種類以上の安定化剤をさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 24】

30

前記 1 種類または 2 種類以上の安定化剤は各々、ヨウ化第一銅、ヨウ化カリウム、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド)からなる群から独立に選択される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記 1 種類または 2 種類以上の安定化剤は各々独立に、濃度が約 0.01 ~ 約 1.0% w/w である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

オレフィン-無水マレイン酸コポリマーと、ガラス繊維と、1 種類または 2 種類以上の安定化剤と、を含むポリアミド混合物を、約 230℃ と約 300℃ の間の、ある温度で配合することを含む、配合ポリアミドの製造方法。

40

【請求項 27】

ポリアミドと、オレフィン-無水マレイン酸コポリマーとを含むポリアミド混合物を、ある処理温度で配合することを含むプロセスによって製造される、配合ポリアミド。

【請求項 28】

前記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーは、エチレン-無水マレイン酸ポリマーである、請求項 27 に記載の配合ポリアミド。

【請求項 29】

前記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン 6-6、ナイロン-6 とナイロン 6-6 とのコポリマー、ナイロン-9、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイ

50

ロン6-10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項30】

前記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン6-6、ナイロン-6とナイロン6-6とのコポリマー、これらの混合物からなる群から選択される、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項31】

前記ポリアミドは、ナイロン-6およびナイロン6-6からなる群から選択される、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項32】

前記エチレン無水マレイン酸コポリマーのエチレンと無水マレイン酸との比が1:1である、請求項28に記載の配合ポリアミド。

【請求項33】

前記エチレン-無水マレイン酸コポリマーの分子量が約300~1,000,000である、請求項28に記載の配合ポリアミド。

【請求項34】

前記エチレン-無水マレイン酸コポリマーの濃度が、約0.01%~約0.5%、約0.5%~約1.0%、約1.0%~約1.5%または1.5%~約3.0%w/wである、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項35】

前記処理温度は約230℃~約300℃である、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項36】

前記ポリアミド混合物は、ガラス繊維をさらに含む、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項37】

前記ガラス繊維の濃度が約0.1%~約30%である、請求項36に記載の配合ポリアミド。

【請求項38】

前記ポリアミド混合物は、1種類または2種類以上の安定化剤をさらに含む、請求項27に記載の配合ポリアミド。

【請求項39】

前記1種類または2種類以上の安定化剤は各々独立に、ヨウ化第一銅、ヨウ化カリウム、トリス(2,4-ジ-tertブチルフェニル)ホスファイト、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス(3-(3,5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド))からなる群から選択される、請求項38に記載の配合ポリアミド。

【請求項40】

前記1種類または2種類以上の安定化剤の濃度は各々独立に、約0.01%w/w~約1.0%w/wである、請求項39に記載の配合ポリアミド。

【請求項41】

前記エチレン無水マレイン酸コポリマーの分子量が約60,000~約400,000である、請求項33に記載の配合ポリアミド。

【請求項42】

前記エチレン無水マレイン酸コポリマーは、分子量が約60,000~約400,000である、請求項13に記載の配合ポリアミド。

【請求項43】

前記ポリアミドはリサイクルナイロンである、上記請求項のいずれか1項に記載の配合ポリアミドまたはポリマー複合体。

【請求項44】

請求項1~42のいずれか1項に記載の前記配合ポリアミドまたは前記ポリマー複合体を含む物品であって、カーペット繊維、衣服、エアバッグ、タイヤ、ロープ、コンベアベ

10

20

30

40

50

ルト、ホース、鞆、成形自動車部品、成形した銃の筐体、成形電気部品、成形した工具の持ち手、歯ブラシ、櫛、ヘアブラシ、食品包装用フィルム、耐油性ガスケット、防弾材料からなる群から選択される、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

＝＝関連出願へのクロスリファレンス＝＝

本出願は、米国特許法第119条(e)に基づき、2010年8月18日にファイルされた米国仮特許出願第61/374,817号ならびに、2011年5月13日にファイルされた同第61/485,826号、2011年6月3日にファイルされた同第61/493,058号（これらの出願各々の開示内容全体を本明細書に援用する）の優先権の利益を主張するものである。

10

【背景技術】

【0002】

ポリアミドは、アミドの繰り返し単位を含むポリマーである。これらのポリマーには、天然に生じるものもあれば逐次重合で人工的に製造可能なものもあり、前者の例がウールや絹などのタンパク質、後者の例がナイロン、アラミド、ポリ（アスパラギン酸）ナトリウムである。ポリアミドは、耐久性と強度が非常に高いため、現在は、繊維製品、自動車、カーペット、運動着に普通に用いられている。

【0003】

20

ポリアミドの一種であるナイロンは、合成ポリマーのうち最も普通に製造される種類のひとつである。ナイロンは一般に、ジカルボン酸とジアミンとの反応またはラクタムの開環によって形成される縮合コポリマーである。炭素数を調節することで、さまざまなナイロンポリマーを製造可能である。従来の命名法では、これらのさまざまなナイロンおよびポリアミドで、ジアミンを前に、二酸を後ろにしている。よって、最も商業的に知られたナイロンの一形態であるナイロン6-6は、ジアミンによる炭素6個と二酸からの炭素6個とを有し、ナイロン6-12は、ジアミンによる炭素6個と二酸からの炭素12個を持つことになろう。ナイロン6-6とは異なり、ナイロン-6は、開環重合によって形成されるホモポリマーである。その一例が、カプロラクタムを重合して製造されるナイロン-6である。それぞれの形態の化学構造が異なるため、耐衝撃性、引張強さ、弾性、引裂強さ、熔融温度、色彩堅牢度などの特性の点で、各ナイロンの物性も異なる。

30

【0004】

オレフィン-無水マレイン酸ポリマー（OMAP）は、無水マレイン酸とオレフィンモノマーとを共重合して形成される。このようなオレフィンの例として、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、長鎖アルケン（ドデセン、ドデセン-1、テトラデセンなど）などがあげられる。これらのオレフィンには、天然ガスおよび／または原油由来のものもあるが、天然物質由来のものや生合成によって得られるものもある。このようなコポリマーの例として、エチレン-無水マレイン酸、プロピレン-無水マレイン酸、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマーおよびターポリマー（エチレン-プロピレン-無水マレイン酸ターポリマーなど）があげられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0005】

ポリアミドから作られる製品は、製造や加工処理の際に相当なストレスにさらされること、耐久性を高めればナイロンなどのポリアミドを製造するための方法が当分野で評価されるであろうこと、そして耐久性を高めた特定のナイロン調製物が当分野で高く評価されるであろうことが、わかるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】ナイロン（ナイロン-6など）とEMAとを配合した結果としての高剪断時の粘度の低下を示す。

50

【発明を実施するための形態】

【0007】

本出願の開示は、このようなオレフィン-無水マレイン酸ポリマー（OMAP）を有するポリアミドを含む組成物を提供するものである。

【0008】

また、本出願の開示は、ポリアミドとエチレン無水マレイン酸コポリマー（EMA）とのコンパウンドを製造するためのさまざまな方法を提供するものでもある。具体的には、本開示の少なくとも1つの実施形態は、ナイロン様材料をエチレン無水マレイン酸コポリマーと反応させるための方法に関する。本開示の少なくとも1つの実施形態は、当業者に知られた装置を用いる押出配合などの処理方法に関する。プラスチック業界では、配合とは、1または2以上の工程でプラスチックのコンパウンドを製造するために、1種類または2種類以上のポリマーと1種類または2種類以上の添加剤とを混合するプロセスである。供給物は、ペレット、粉末および／または液体であればよいが、生成物は通常、押出または射出成形などの他のプラスチック形成プロセスで用いられるペレットの形態である。機械の大きさは、実験室用の小さな機械から、1時間あたり20トンもの量を処理する業界最大の押出機まで、様々である。二軸スクリー押出機では、それ以外の機械より低い溶融温度で混合状態が良くなるため、通常は二軸スクリー押出機が好ましい。大半の二軸スクリー押出機はスクリーとバレルとを有し、調製物中の添加順序と設計を変更して製造上の需要や製品の需要を満たすことができるように、それがさらに小さな部品（混合、搬送、バント、添加剤供給）で構成されている。一軸スクリー押出機、振動スクリー押出、連続ミキサー、バンバリーミキサー、遊星形押出機などの他の装置も同様に、配合目的で使用可能である。混合および／または配合対象となる追加の成分（粘度調整剤、添加剤キャリアーなど）ならびに、各ゾーンの温度、供給速度、滞留時間、スクリー速度などの処理パラメータについては、用途に応じて、当業者が微調整可能である。本出願の少なくとも1つの実施形態によるポリアミドのコンパウンドを製造する方法を用いると、ポリアミドとオレフィン-無水マレイン酸ポリマーとを反応させることで形成されるコンパウンドの、延伸性能、衝撃強さ、クリープ抵抗、不凍液による加水分解に対する耐性などの特性および性能が改善された配合ポリマーが、形成される。

【0009】

本開示の配合ポリアミドを製造する方法の少なくとも1つの実施形態によれば、この方法は、二軸スクリー押出機または先の段落で列挙した他の処理方法でポリアミドとエチレン無水マレイン酸コポリマーとを配合する工程を含む。その後、このようなペレットを、射出成形、インフレーションフィルムまたはキャストフィルム、シート押出、熱成形またはブロー成形などのプラスチック処理方法で処理し、ボトル、成形部品、フィルム、シート、布帛、フィラメント、繊維などの仕上がり品にする。

【0010】

もうひとつの実施形態は、このような反応混合物を直接押し出して、フィラメント、繊維、フィルム、シート、成形部品などの仕上がり品にすることを含む。

【0011】

本開示のコンパウンドを製造するにあたり、ポリアミドは、適切なものであれば本明細書に記載したようななどのようなポリアミドであってもよい。たとえば、例示としての実施形態では、ポリアミドは、ナイロン-6またはナイロン6-6などのナイロンであってもよい。また、コンパウンドポリアミドを製造する方法の少なくとも1つの実施形態で用いるポリアミドは、ナイロン6-12、ナイロン4-6、ナイロン9、ナイロン10、ナイロン6-9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン5-10、ナイロン-メタキシレンジアミン（ナイロン-MXD6）、Kevlar（登録商標）（DuPont）、Nomex（登録商標）

（DuPont）、Ixef（登録商標）（Solvay Advanced Polymers）、Trogamid（登録商標）（Evonik Degussa）、Amodel（登録商標）（Solvay Advanced Polymers）のうちの1つまたは2つ以上などの脂肪族ポリアミド、脂環式ポリアミド、芳香族ポリアミドであってもよい。さらに、配合ポリアミドを製造する方法の少なくとも1つの例示としての実施形態に

よれば、この処理方法で、エチレン無水マレイン酸交互コポリマー（E M A）のようなオレフィン-無水マレイン酸を、エチレンと無水マレイン酸とのモル比約1：1で使用してもよい。別の実施形態では、処理方法で、エチレンと無水マレイン酸とのモル比約1：99から約99：1で用いるエチレン無水マレイン酸交互コポリマー（E M A）のようなオレフィン-無水マレイン酸を、利用してもよい。さらに別の実施形態では、エチレンと無水マレイン酸とのモル比の範囲が約1：50～約50：1、約1：20～約20：1、約1：10～約10：1、約1：5～約5：1、約1：2～約2：1の非交互コポリマーまたはランダムコポリマーを用いる。さらにもうひとつの実施形態では、非交互コポリマーまたはランダムコポリマーを利用してもよい。

【0012】

また、少なくとも1つの例示としての実施形態によれば、ポリアミドとの反应用に選択されるオレフィン-無水マレイン酸の重量平均分子量が、約300～約1000万、約10,000～約100万、約20,000～約800,000、約40,000～約600,000、約50,000～約500,000または約60,000～約400,000の範囲である。たとえば、少なくとも1つの例示としての実施形態によれば、選択されるE M Aは、商標名ZeMac（登録商標）E-60（E60）で販売されているものなど、分子量が約60,000であってもよいし、選択されるE M Aは、商標名ZeMac（登録商標）E-400（Vertellus Specialties Inc.）（E400）で販売されているものなど、分子量が約400,000であってもよい。さらに、E M Aを、約0.01%から約20.0%w/wの間、約0.02%から約0.5%の間、約0.05%から約7.0%w/wの間、約0.1%から約5.0%w/wの間または約0.5%から約3.0%w/wの間の濃度で、配合ポリアミドを製造する方法の例示としての実施形態において使用してもよい。

【0013】

少なくとも1つの任意の実施形態によれば、互いに個別にまたは組み合わせで用いられる添加剤を含む安定化剤パッケージを、調製物に加える。このような一実施形態によれば、添加剤は、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト、ヨウ化第一銅（CuI）、ヨウ化カリウム（KI）および／または他の安定化剤含むものであってもよい。任意に、安定化剤パッケージは、反応混合物全体の約0.01%～約5.0%w/w、約0.1%～約2.0%w/wまたは約0.5%～1.0%w/wをなすものであってもよい。

【0014】

本発明の例としてのいくつかの実施形態が、以下に列挙する項に記載される。

【0015】

1. (a) ポリアミドと、

(b) 無水マレイン酸およびオレフィンから重合されるポリマーと、を含み、上記ポリアミドと上記ポリマーとが配合される、ペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【0016】

2. 上記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン6-6、ナイロン-6とナイロン6-6とのコポリマー、ナイロン-9、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン6-10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、第1項に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【0017】

3. 上記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン6-6、ナイロン-6とナイロン6-6とのコポリマー、これらの混合物からなる群から選択される、第2項に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【0018】

4. 上記オレフィンは、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、ドデセン、ドデセン-1、テトラデセンからなる群から選択される、第1項に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【0019】

5. 上記オレフィンとはエチレンである、第1項に記載のペレット化可能な熱可塑性ポリマー組成物。

【0020】

6. (a) ポリアミドと、

(b) 無水マレイン酸およびオレフィンから重合されるポリマーと、を含み、上記ポリアミドと上記ポリマーとが、架橋を促進するのに十分な、ある処理温度で配合される、架橋ポリマー組成物。

【0021】

7. 上記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、ナイロンー9、ナイロンー10、ナイロンー11、ナイロンー12、ナイロン6ー10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、第6項に記載の架橋ポリマー組成物。

10

【0022】

8. 上記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、ナイロンー11、これらの混合物からなる群から選択される、第6項に記載の架橋ポリマー組成物。

【0023】

9. 上記オレフィンとは、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテンー1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、ドデセン、ドデセンー1、テトラデセンからなる群から選択される、第6項に記載の架橋ポリマー組成物。

20

【0024】

10. 上記オレフィンとはエチレンである、第6項に記載の架橋ポリマー組成物。

【0025】

11. ポリアミドとオレフィンー無水マレイン酸コポリマーとを接触させることで、ポリアミド反応混合物を形成する工程と、

上記ポリアミド反応混合物を、ある処理温度で配合する工程と、を含む、配合ポリアミドの調製方法。

【0026】

11a. ポリアミドとオレフィンー無水マレイン酸コポリマーとを含むポリアミド混合物を、ある処理温度で配合することを含む、配合ポリアミドの調製方法。

30

【0027】

12. 上記オレフィンとは、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテンー1、オクテン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、ヘキセン、ドデセン、ドデセンー1、テトラデセンからなる群から選択される、第11項または第11a項に記載の方法。

【0028】

13. 上記オレフィンとはエチレンである、第11項に記載の方法。

【0029】

14. 上記ポリアミドはナイロンである、第11項または第11a項に記載の方法。

【0030】

15. 上記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、ナイロンー9、ナイロンー10、ナイロンー11、ナイロンー12、ナイロン6ー10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、第11項または第11a項に記載の方法。

40

【0031】

16. 上記ポリアミドは、ナイロンー6、ナイロン6ー6、ナイロンー6とナイロン6ー6とのコポリマー、これらの混合物からなる群から選択される、第11項または第11a項に記載の方法。

【0032】

17. 上記オレフィンー無水マレイン酸コポリマーのエチレンと無水マレイン酸との比が1:1である、第13項に記載の方法。

50

【0033】

18. 上記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーの分子量が約300~1,000,000である、第17項に記載の方法。

【0034】

19. 上記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーの濃度が、約0.01%~約0.5%、約0.5%~約1.0%、約1.0%~約1.5%または1.5%~約3.0%w/wである、第17項に記載の方法。

【0035】

20. 上記処理温度は約230℃~約300℃である、第11項または第11a項に記載の方法。

10

【0036】

21. 上記ポリアミド反応混合物を形成する工程が、ポリアミドとガラス繊維とを配合する工程をさらに含む、第11項または第11a項に記載の方法。

【0037】

22. 上記ガラス繊維の濃度が約0.1%~約30%である、第21項に記載の方法。

【0038】

23. ポリアミド反応混合物を形成する工程が、ポリアミドを1種類または2種類以上の安定化剤と接触させる工程をさらに含む、第11項または第11a項に記載の方法。

【0039】

24. 上記1種類または2種類以上の安定化剤は各々、ヨウ化第一銅、ヨウ化カリウム、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド))からなる群から独立に選択される、第23項に記載の方法。

20

【0040】

25. 上記1種類または2種類以上の安定化剤は各々独立に、濃度が約0.01~約1.0%w/wである、第23項に記載の方法。

【0041】

26. オレフィン-無水マレイン酸コポリマーと、ガラス繊維と、1種類または2種類以上の安定化剤と、を含むポリアミド混合物を準備する工程と、

上記ポリアミド反応混合物を、約230℃と約300℃の間の、ある温度で配合する工程と、を含む、配合ポリアミドの製造方法。

30

【0042】

26a. オレフィン-無水マレイン酸コポリマーと、ガラス繊維と、1種類または2種類以上の安定化剤と、を含むポリアミド混合物を、約230℃と約300℃の間の、ある温度で配合することを含む、配合ポリアミドの製造方法。

【0043】

27. ポリアミドとオレフィン-無水マレイン酸コポリマーとを含むポリアミド反応混合物を形成する工程と、

上記ポリアミド反応混合物を、ある処理温度で配合する工程と、を含むプロセスによって製造される、配合ポリアミド。

40

【0044】

27a. ポリアミドと、オレフィン-無水マレイン酸コポリマーとを含むポリアミド混合物を、ある処理温度で配合することを含むプロセスによって製造される、配合ポリアミド。

【0045】

28. 上記オレフィン-無水マレイン酸コポリマーは、エチレン-無水マレイン酸ポリマーである、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0046】

29. 上記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン6-6、ナイロン-6とナイロン6-6とのコポリマー、ナイロン-9、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12

50

、ナイロン6-10、芳香族ポリアミド、弾性ポリアミド、これらの混合物からなる群から選択される、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0047】

30. 上記ポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン6-6、ナイロン-6とナイロン6-6とのコポリマー、これらの混合物からなる群から選択される、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0048】

31. 上記ポリアミドは、ナイロン-6およびナイロン6-6からなる群から選択される、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0049】

32. 上記エチレン無水マレイン酸コポリマーのエチレンと無水マレイン酸との比が1:1である、第28項に記載の配合ポリアミド。

【0050】

33. 上記エチレン-無水マレイン酸コポリマーの分子量が約300~1,000,000である、第28項に記載の配合ポリアミド。

【0051】

34. 上記エチレン-無水マレイン酸コポリマーの濃度が、約0.01%~約0.5%、約0.5%~約1.0%、約1.0%~約1.5%または1.5%~約3.0%w/wである、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0052】

35. 上記処理温度は約230℃~約300℃である、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0053】

36. 上記ポリアミド反応混合物は、ガラス繊維をさらに含む、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0054】

37. 上記ガラス繊維の濃度が約0.1%~約30%である、第36項に記載の配合ポリアミド。

【0055】

38. 上記ポリアミド反応混合物は、1種類または2種類以上の安定化剤をさらに含む、第27項または第27a項に記載の配合ポリアミド。

【0056】

39. 前記1種類または2種類以上の安定化剤は各々独立に、ヨウ化第一銅、ヨウ化カリウム、トリス(2,4-ジ-tertブチルフェニル)ホスファイト、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス(3-(3,5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド))からなる群から選択される、第38項に記載の配合ポリアミド。

【0057】

40. 前記1種類または2種類以上の安定化剤の濃度は各々独立に、約0.01%w/w~約1.0%w/wである、第39項に記載の配合ポリアミド。

【0058】

41. 上記エチレン無水マレイン酸コポリマーの分子量が約60,000~約400,000である、第33項に記載の配合ポリアミド。

【0059】

42. 上記エチレン無水マレイン酸コポリマーは、分子量が約60,000~約400,000である、第13項に記載の配合ポリアミド。

【0060】

43. 上記ポリアミドはリサイクルナイロンである、上記のいずれか1項に記載の配合ポリアミドまたはポリマー複合体。

【0061】

10

20

30

40

50

44. 第1項から第42項のいずれか1項に記載の上記配合ポリアミドまたは上記ポリマー複合体を含む物品であって、カーペット繊維、衣服、エアバッグ、タイヤ、ロープ、コンベアベルト、ホース、鞆、成形自動車部品、成形した銃の筐体、成形電気部品、成形した工具の持ち手、歯ブラシ、櫛、ヘアブラシ、食品包装用フィルム、耐油性ガスケット、防弾材料からなる群から選択される、物品。

【0062】

さらに、例示としての追加の実施形態によれば、UV安定化剤および吸収剤、ハロゲン化または非ハロゲン化難燃添加剤；鉱物または繊維などの強化材、布帛、ロービングフィラメント、管および糸（ガラス、炭素、グラファイト、セルロースなどの天然材料から作られたもの）および／または芳香族高融点ポリマー（アラミドと呼ばれることもある）が反応混合物に含まれる。また、用途ごと要件に応じて、任意に、可塑剤、潤滑剤、レオロジー調整剤、摩擦調整剤、当業者に知られた他の添加剤を混合物に添加してもよい。

10

【0063】

ポリアミド反応混合物を形成する少なくとも1つの工程によれば、成分それぞれを組み合わせるには、一軸スクリュウ押出機または二軸スクリュウ押出機などの任意のタイプの適用可能な押出機を使用してもよいし、あるいは、適用可能な押出機をミキサーと併用してもよい。

【0064】

本開示の配合ポリアミドを製造する方法の実施形態で配合工程を実施する際、第1の温度は、ポリアミドを溶融してポリアミドとEMAとの配合を促進できるだけの温度であれば、どのような温度であってもよい。ナイロン6を用いる、例示としての実施形態では、押出機での温度の設定と処理温度は、約230℃～約300℃であればよい。他の実施形態では、温度の設定と配合温度は、約230℃から約260℃または約220℃から260℃であればよい。ナイロン6-6の場合、このような温度は、250℃から310℃または240℃から280℃の範囲であればよい。しかしながら、Nomex（登録商標）ポリマーなど、さらに高融点のポリアミドの場合には、このような処理温度は、280℃～380℃の範囲であることが多い。ナイロン9、ナイロン10、ナイロン6,10、ナイロン11およびナイロン12などの弾性ポリアミドでは、この範囲は、150℃～250℃の範囲と、かなり低くなることがある。これよりも大きな配合温度の値は、配合されるナイロンの分解がかなりのものになる温度によって制限される場合があり、小さいほうの値は、ナイロンの融点または軟化点によって制限される場合があると考えられる。

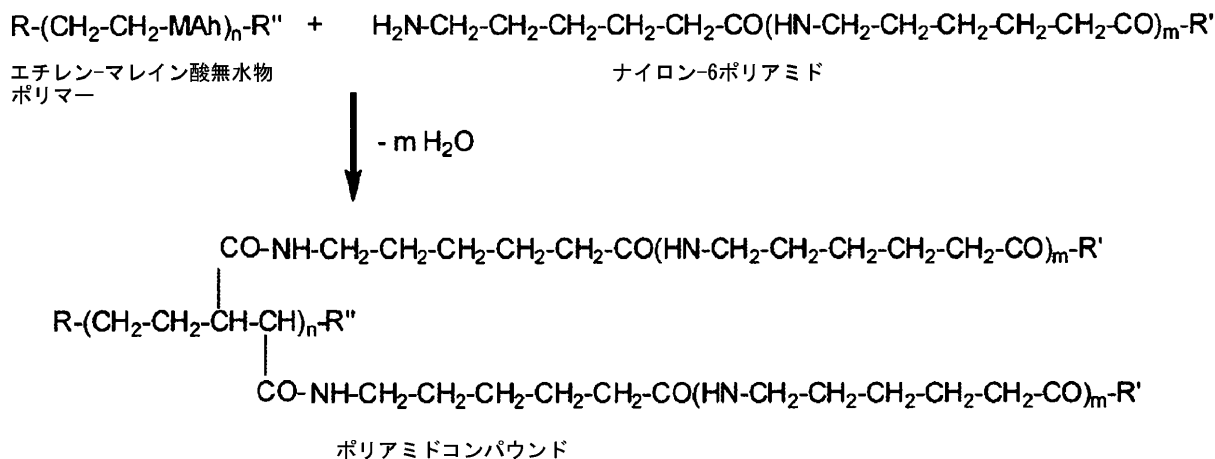
20

30

【0065】

理論に拘泥することなく、ナイロン（ポリアミドとも呼ばれる）は、オレフィン-無水マレイン酸コポリマーの無水物基（以下の式を参照のこと）と反応するのに、遊離アミン基の存在を必要とすると思われる。例として、遊離アミン基を有し、エンドキャップされていないUltramid B3Sのグレードであれば反応するのに対し、エンドキャップされたUltramid B27には、反応に利用できる遊離アミン基がない。

【0066】



10

【0067】

ポリアミドを配合する方法の少なくとも1つの実施形態では、ポリアミド反応混合物を形成する工程が、ポリアミドをガラス繊維と接触させる工程をさらに含むものであってもよい。ガラス繊維の導入は、ポリアミドとEMAとの配合前に実施してもよいし、配合後に実施してもよい。ガラス繊維の濃度は、約0.1%～約60%であってもよいし、約10%～約50%であってもよい。さらに、本開示の例示としての実施形態では、ガラス繊維は、ナイロンの配合に適用可能なグレードと大きさを有するものであってもよい。

【0068】

20

他の例示としての実施形態によれば、カーボンナノチューブ、雲母、タルク、炭酸カルシウム、珪灰石、炭素繊維、Kevlar（登録商標）繊維、クレーから作られたナノ粒子などの材料をはじめとする他の強化材を、ポリアミドに配合してもよい。他の実施形態は、布帛、ロービングフィラメント、管および糸（ガラス、セルロースなどの天然材料から作られたもの）、炭素、グラファイト、芳香族高融点ポリマー（アラミドと呼ばれることもある）、セラミックを含む。具体例には、直径12ミクロン、繊維長0.5インチのKevlar（登録商標）繊維がある。別の例には、VECTORPLY（商標）E-LTM 3610などの二軸延伸したガラス繊維布帛がある。

【0069】

また、配合ポリアミドを製造する方法の例示としての実施形態は、ポリアミドを射出成形する工程を含むものであってもよい。任意に、射出成形の際、ポリアミドをEMAと直接組み合わせてもよい。

30

【0070】

本開示による方法の実施形態で配合ポリアミドを製造した結果、処理したポリアミド（すなわち配合ポリアミド）は、配合していないポリアミドと比較して、衝撃強さの増加および／または引張強さの増加が認められることがわかった。衝撃強さの増大は、配合していないポリアミドよりも、少なくとも約5%、少なくとも約10%、少なくとも約15%、少なくとも約20%、少なくとも約25%、少なくとも約28%、少なくとも約30%、少なくとも約33%、少なくとも約35%、少なくとも約40%または少なくとも約50%大きくなり得る。

40

【0071】

本開示の配合ポリアミドの少なくとも1つの実施形態によれば、ポリアミドをEMAと配合するプロセスによって形成される配合ポリアミドが開示される。さらに任意に、このポリアミドは、ナイロンー6またはナイロンー66であってもよいが、EMAの重量分子量は、約60,000～約400,000である。また、このポリアミドは、ナイロンー9、ナイロンー12、ナイロンー11、ナイロン4ー6または本明細書に列挙した任意のポリアミドであってもよい。もうひとつの例としての実施形態では、本明細書に記載のいずれかの実施形態でEMAと配合されるポリアミドは、リサイクルナイロンであってもよい。

【0072】

50

リサイクルナイロン／ポリアミドは、さまざまな産業からのさまざまな品質の多くの異なるタイプの材料を含み得る。リサイクルポリアミドは、一般消費者の廃棄物から得られるものであっても、工業廃棄物から得られるものであってもよいし、両方の組み合わせであってもよい。高品質のリサイクルナイロンの一例に、射出成形に十分な分子量を有する、無色のナイロンがある。もうひとつの例としてのリサイクルナイロンが、意図した用途での仕様を満たさない「規格外」または「最上級ではない」ポリアミド／ナイロンあるいは、あるグレードのナイロンの製造と別のグレードのナイロンの製造の間の切り替え時に生成される遷移材料である。このタイプのリサイクルナイロン材料製品は、市況に応じて、最上級のナイロンの価格より約2～5%低い価格から、最上級のナイロンの価格より約25%低い価格に設定されている。現在入手可能な品質の低いリサイクルナイロンの多くは、ゴミとして埋め立てられる。品質の低いリサイクルナイロンの供給源の例には、繊維産業またはメリヤス産業がある。もうひとつの供給源が、リサイクルされる漁網である。こうした品質の低い材料の多くは低粘度ナイロンであり、本明細書に記載するように手を加えないかぎり、通常は射出成形の用途には使用できない。自動車業界から出るリサイクルナイロンは一般に、黒色で、黒以外の用途には使用できない。また、リサイクルナイロンは、1種類または2種類以上の非ポリアミドポリマーを含有するものであってもよい。一実施例では、カーペット廃棄物が通常、80～85%のポリアミドを含有し、残りの材料は、ポリエステル、ポリプロピレン、何らかのポリウレタンである。機械性能に乏しいため、このようなカーペット廃棄物は一般に、再利用されず、結局はゴミ処理場で埋め立てられる。材料の性能と品質に応じて、ポリアミドの価格は変動する。これらのタイプのリサイクルポリアミドを、本明細書に記載したようなEMAコポリマーと配合することで、これらの材料を一層付加価値のある用途に使用できるようになる。

【0073】

本開示に記載の配合ポリアミドの少なくとも1つの別の実施形態によれば、反応させたポリアミドまたは配合ポリアミドを、配合していないポリアミドより性能を高めることが望ましい、どのような製品に取り入れてもよい。例示としての実施形態では、配合ポリアミドを、カーペット繊維、衣服、エアバッグ、タイヤ、ロープ、コンベアベルト、ホース、靴、成形製品（自動車部品、銃の筐体、電気部品、工具の持ち手など）、個人用衛生製品（歯ブラシなど）、医療装置および手術用製品、食品包装用フィルム、耐油性ガスケット、防衛および航空宇宙製品、防弾材料のうちのどれに取り入れてもよい。

【0074】

少なくとも1つの実施形態によれば、ポリアミドマトリックスに比較的高いレベルのオレフィン－無水マレイン酸ポリマー（OMAP）を用いて調製される、本開示に記載の架橋した組成物は、流延または熱ラミネートしたナイロンに応用される。このような目的を達成するために、OMAPの割合を、約10%～約50%w/wまたは約10%～約20%とする。この種の架橋した組成物の用途は、任意に、熱硬化ポリマーに通常用いられる方法によって、処理されてもよい。その方法のいくつかには、ガラス繊維の布帛による強化が利用されている。このようなポリマーは、金属の代用（たとえば、機械部品、医療装置など）から輸送時の使用にまでわたる用途で、有用となり得るものである。他の使用方法として、防衛および航空宇宙での用途があげられる。これらの架橋した組成物の他の実施形態では、オレフィン－無水マレイン酸ポリマーは、1：1のエチレン－無水マレイン酸交互ポリマーである。

【0075】

本明細書で使用する場合、「配合する」という表現は主に、1または2以上の工程でプラスチックのコンパウンドを製造するために、1種類または2種類以上のポリマーと1種類または2種類以上の添加剤とを混合するプロセスをいう。混合対象となる材料は、ペレット、粉末および／または液体の形態であってもよい。一般に、製品は、押出または射出成形などの他のプラスチック形成プロセスで用いられるペレットの形態である。

【実施例】

【0076】

方法および実施例

材料

BASFから入手した、ともに最上級の品質であるポリアミド6 (Ultramid (商標) B3Sのグレード) およびポリアミド6, 6 (Ultramid (商標) A34のグレード) を、リサイクルポリアミド6と同様に、受領時のまま使用した。すべてのグレードが乾燥した状態のまま保てるよう、注意を払った。Vertellus Specialties Inc.から入手した、重量平均分子量 (Mw) 60,000の1:1のエチレン-無水マレイン酸交互コポリマーのZeMac (商標) E60 (E60) のグレードを、これらの実施例で使用した。Vertellus Specialties Inc.から入手した、重量平均分子量 (Mw) 400,000の1:1エチレン-無水マレイン酸交互コポリマーのZeMac (商標) E400 (E400) のグレードも、実施例で使用した。0.09%ヨウ化カリウム (KI)、0.01%ヨウ化第一銅 (CuI)、0.4%Irgafos (商標) 168 (ホスファイト安定化剤)、0.5%Irganox (商標) 1098 (ヒンダードフェノール酸化防止剤) からなる安定化剤パッケージを、すべての配合試料と併用した。

【0077】

配合ポリアミドの基本調製

異方向回転かみあいの二軸スクリュウ押出機 (Bertstroff、25mm、32D) で、配合ポリアミドとE60またはE400との複合ペレットを調製した。ポリアミド-6試料とリサイクルポリアミド-6試料を、温度設定235℃、245℃、255℃、245℃、240℃、240℃、240℃、240℃で押し出し、ポリアミド-6, 6試料については、温度設定250℃、265℃、275℃、270℃、270℃、270℃、270℃、280℃で配合した。GFで強化する押出しに対しては、サイドフィーダーで、下流に、装入量の30%の量のガラス繊維を供給した。

【0078】

基本試験方法

それぞれ標準的なASTMの方法D-638、D-790、D-256、D-1238を23℃で使用して、引張、曲げ、ノッチ付アイゾッド衝撃強さ、メルトフローインデックスを測定した。また、ISO-179-2/2の方法を使用して、室温温度 (23℃) および-30℃でシャルピー衝撃強さを測定した。ASTMの方法D-648を用いて、加熱撓み/変形温度を測定した。これらの機械的試験および熱的試験については、それ以上乾燥させずに行い、ASTMプロトコールにより試験片を調整した後、試料を成形対象として使用した。平衡まで乾燥させた後、吸収された水分が完全に除去され、すべての試料が乾燥していることを確認するために、吸水試験を行った。24時間後、48時間後、72時間後に、吸収された水分量の増加率を求めた。

【0079】

最上級のポリアミド-6

ポリアミド-6を、30%のガラス繊維を使用してまたは使用せずに、1%エチレン-無水マレイン酸コポリマーと配合した。得られた配合材料の引張強さ、伸び、ノッチ付アイゾッド衝撃強さを、以下の表1に示す。

【0080】

表 1

調製物	ナイロン -6+添加 剤なし	ナイロン -6+1% E60	ナイロン-6+ 30%ガラス繊維+添加剤なし	ナイロン-6+ 30%ガラス繊維+1% E60
ひずみ時引張強さ(MPa)	50	70.5	69	79
引張破壊伸び(%)	5.9	8.0	4.9	9.2
引張降伏伸び(%)	5.2	7.9	4.9	8.8
引張弾性率(MPa)	1150	1200	2250	2400
ノッチ付アイゾッド(ft-lb./in.)	1.30	1.55	1.50	2.00
ノッチ付アイゾッド(J/m.)	69	83	80	107

【 0 0 8 1 】

表 1 に示す引張強さ、伸び、ノッチ付アイゾッド衝撃強さでの結果から、交互コポリマーが、30%のファイバーガラスを使用してもしなくても、3種類の特性すべてを増すことが証明される。一般に、何らかの改質をほどこした大半のプラスチックでは、引張強さが大きくなると、伸びが低下し、逆もまたそうである。ポリアミドをE M Aと配合すると、引張強さと伸びの両方が同時に増すことが見出されている。これらの観察結果は、ポリアミドのうちの少なくともいくつかの基本構造が、極めて分子量の大きい高度に分枝した構造に改質されており、それがゆえに、一層強力で丈夫な配合ポリアミドが得られることを示していると思われる。

【 0 0 8 2 】

配合時、粘度とトルクの両方の増加が観察される。末端基を持たないグレードのポリアミドを使用した場合、粘度または機械的特性の増大は認められなかった。これは、ポリアミドにアミン末端基が存在しないと、アミド化反応が起こり得ないことを示していると思われる。また、E M Aの装入量が多いと(>10%)架橋が起こり得るため、得られる配合材料は流動しないことも観察された。1つの反応基すなわち1つの無水物を含む(たとえば、無水マレイン酸とグラフト重合したポリエチレン)か、それぞれの末端に1つの反応基を持つ改質剤を含む他の材料を用いると、本明細書に開示のE M Aコポリマー(それぞれの分子鎖に数千の反応基を持つ特有の構造)を用いる場合と比較して、粘度にわずかな増加が認められるのみであり、機械的特性にはほとんど増加が認められない。この粘度の増加は、表 2 に示すように、ポリアミド-6のメルトフローレートの低下にもつながる。

【 0 0 8 3 】

表 2

添加剤	メルトフローレート @ 235°C & 1kg (g/10分)
配合せず	9.7
0.1% E60	4.3
0.3% E60	1.7
0.5% E60	1.0

【 0 0 8 4 】

最上級のポリアミド-6, 6

配合時、ポリアミド 6, 6 で、同じ装入量の E M A で一層高い粘度の増加とトルクが生じることが観察された。これは、ある程度はポリアミド 6, 6 を処理する温度がポリアミド 6 の場合よりも高いことに起因し得るが、ポリアミド 6, 6 は一般に、アミン末端基を両端に有することがわかっていることにもよる。ポリアミド 6 での結果と同様に、メルトフローレートが低下するとポリアミド 6, 6 の機械的特性も改善される。また、本発明者らは、以下の表 3 に示すように、加熱撓み温度の上昇を観察した。

【0085】

表 3

添加剤	メルトフローレート @ 275°C & 5kg (g/10分)	1.82 Mpa (264 psi) での加熱撓み温度 (°C)
配合せず	142.05	59.6
添加剤なし	29.06	70.5
0.1% E60	21.12	74.1
0.3% E60	8.98	71.0
0.5% E60	2.27	71.3

10

【0086】

リサイクルナイロン 6

20

本研究で用いたリサイクルポリアミドは、主に、工業原料から得たナイロン 6 であった。このリサイクルポリアミドにはいくらかのナイロン 6, 6 が存在するため、メルトフローレートが、ポリアミド 6 だけのリサイクル流で一般に想定されるであろうよりも低くなる。配合時、対応する最上級のナイロン 6 よりも生成されるトルクが小さかった。理論に拘泥することなく、トルクが低下するのは、最上級のナイロン 6 と比較して、リサイクルナイロン 6 では余分な熱履歴が加わることで生じる、予想された分解によるものと思われる。表 4 は、E60 と配合されたりサイクルポリアミドにおけるメルトフローレートの低下を示す。このメルトフローレートの低下は、鎖伸長と、その結果として生じる分枝によるものと思われる。得られた剪断減粘性は、A S T M 試験片を成形したときに得られる 1 未満のメルトフローレート (fractional melt flow rate) から想定されるで

30

【0087】

表 4

添加剤	メルトフローレート (ASTM D-1238) 235°C w/1kg (g/10分)
E60なし	13
添加剤なし	6.2
0.1% E60	1.17
0.3% E60	0.80
0.5% E60	0.44
1% E60	0.5
3% E60	1.6
最上級のナイロン-6	9.65

40

【0088】

A S T M D 6 3 8 のプロトコールに記載されているようにして、射出成形した試験片の引張強さを測定した。結果を表 5 に示す。さまざまな商業グレードの最上級のグレードのポリアミド 6 は、供給元から提供される仕様データシートに示された引張強さの値が

50

わずかに異なる。

【 0 0 8 9 】

表 5 のデータが示すように、配合リサイクルポリアミドを生成するためにリサイクルポリアミドとエチレンー無水マレイン酸交互コポリマーとを反応混練した後、引張強さの値は、最上級のグレードのポリアミドにおける値の範囲（75～85MPa）と一致するか、その範囲に近くなる。配合リサイクルポリアミドの他の特性も改善される。リサイクルポリアミドの曲げ弾性率の特性を、エチレンと無水マレイン酸の同じ交互コポリマーを低装入量での添加量の相関として、表 6 に示す。

【 0 0 9 0 】

この配合リサイクルポリアミドでの曲げ弾性率の増加は、異なる供給元から入手可能なさまざまなグレードの最上級のポリアミドー 6 の曲げ弾性率の同様の範囲と一致するか、あるいはこれを上回る。表 6 に示すように、配合リサイクルポリアミドでは、曲げ破壊強さの増加も観察される。曲げ弾性率と曲げ破壊強さの両方の値から、添加する交互コポリマーの量が 0.1% から 0.5% になると、それに伴って値が大きくなることがわかる。これらの値は、添加する E60 の割合がさらに高くなっても、それ以上大きくなるようには見えない。

【 0 0 9 1 】

表 5 E60 の反応によるリサイクルポリアミドの引張強さの増加

配合リサイクルポリアミド	引張特性 (ASTM D638)	
	引張降伏強さ (MPa)	破壊伸び(%)
E60なし	61.1	19.47
添加剤なし	78.2	18.24
0.1% E60	78.5	12.66
0.3% E60	80.2	17.58
0.5% E60	79.5	12.79
1% E60	82.0	29.17
3% E60	80.4	15.91
最上級のナイロン-6	83.6	12.41

【 0 0 9 2 】

表 6 E60 の反応によるリサイクルポリアミドの曲げ弾性率と強度の増加

添加剤	FLEX ASTM D790	
	曲げ弾性率 (Mpa)	曲げ破壊強さ (Mpa)
E60なし	2385	77.2
添加剤なし	2632	102.5
0.1% E60	2689	105.7
0.3% E60	2749	114.0
0.5% E60	3016	121.1
1% E60	2867	110.8
3% E60	2866	113.3
最上級のナイロン-6	2796	113.8

【 0 0 9 3 】

配合リサイクルポリアミドのアイゾッド衝撃強さを、ASTM D256のプロトコールに従って測定した。室温（23℃）で測定した結果と-30℃で測定した結果を表7に示す。これらの結果から、室温と-30℃の両方で、交互コポリマーの添加濃度の相関として、値が増加するのがわかる。しかしながら、驚かされるのは、低温で測定した値が、室温で測定した値よりも予想外に高く、最上級のナイロン-6で測定した値よりも高いということである。

【0094】

23℃と-30℃で測定したシャルピー衝撃強さを、表8に示す。交互コポリマーを添加しない場合と比較して、シャルピー衝撃強さの増大が観察される。しかしながら、装入量0.5%で23℃の場合には、それ以上は大きくならない。最上級のポリアミドでの値と比較すると、23℃では3通りの装入例すべてについて超えるが、-30℃で超えるのは0.5%のみである。

【0095】

表7 E60と配合したリサイクルポリアミドのアイゾッド衝撃強さの増大(23℃と-30℃で測定)

添加剤	アイゾッド衝撃 (ft-lb/in) ASTM D256	
	@ 23℃	@ -30℃
E60 なし	0.52	0.42 (CB)
添加剤なし	0.87	0.45 (CB)
0.1% E60	0.96	1.01 (CB)
0.3% E60	1.05	1.30 (CB)
0.5% E60	1.32	1.39 (CB)
最上級のナイロン-6	1.33 (CB)	0.46 (CB)

【0096】

表8 E60と配合したリサイクルポリアミドのシャルピー衝撃強さの増大(室温(23℃)と-30℃で測定)

添加剤	シャルピー衝撃 ISO-179-2/2 (KJ/m ²)	
	@ 23℃	@ -30℃
E60なし	33.8	24.7
添加剤なし	46.9	19.9
0.1% E60	40.3	23.7
0.3% E60	48.4	29.2
0.5% E60	40.1	39.4
最上級のナイロン-6	32.2	22.3

【0097】

極性E60を添加剤として加えると、配合ポリアミド試料の吸水増大につながり得ることは、自明である。試料が乾燥状態になるように平衡まで乾燥させた後、吸水の測定を実施した。24時間後、48時間後、72時間後に、吸収される水分の量を求めた。表9に示すように、E60コポリマーと配合したポリアミドの試料で観察される吸水は、わずかし

増加していない。

【0098】

表 9

添加剤	吸水率(%)		
	24時間	48時間	72時間
E60なし	1.03	1.48	1.79
添加剤なし	1.02	1.42	1.77
0.1% E60	1.28	1.69	2.24
0.3% E60	0.88	1.32	1.56
0.5% E60	0.69	1.10	1.97
1% E60	1.09	1.50	1.8
3% E60	0.87	1.38	1.82

10

【0099】

実施例

エチレン無水マレイン酸コポリマー（E M A）がナイロンー6およびナイロン6ー6に対しておよぼす影響を調べるにあたり、両方のタイプのナイロンを、30%ガラス繊維、1.4% E M Aならびに、表2に開示したコンパウンドの組み合わせを含む安定化剤パッケージと配合した。次に、この配合ナイロンのペレットをA S T M試験片に成形し、以下の特性すなわち、ノッチ付アイゾッド衝撃強さ、ノッチなしアイゾッド衝撃強さのみならず、引張特性、破壊ひずみ、降伏ひずみを試験した。ナイロン、ガラス繊維、E M A、安定化剤パッケージの配合は、すべての成分をホッパーに投入して、二軸スクリュウ押出機で行った。例示としての実施形態によれば、ナイロン混合物の処理溶融温度は、ナイロンー6，6コンパウンドの場合で260℃、ナイロンー6コンパウンドでは240℃であった。配合していないナイロンと比較した、配合ナイロンの特性分析の結果の例を表10に示す。混合物で用いたグレードのファイバーガラスは、ポリアミド樹脂系との押出配合で一般に用いられる直径10μ、長さ4.5mmの高性能Eーガラスのチョップトストランドであった。

20

30

【0100】

表 10

ナイロンコンパウンドの物性の比較

調製物 (すべて30% E-ガラス繊維*を使用)	ナイロン-6 EMAなし	ナイロン-6 E400あり	ナイロン-6 E60あり
引張強さ(MPa)	176.3	162.1	160.9
引張伸び(%)	3.70	4.86	5.50
ノッチ付アイゾッド(ft-lb./in.)	1.80	1.62	2.30
ノッチなしアイゾッド(ft-lb./in.)	20.5	17.5	23.1

40

【0101】

表 11

コンパウンド総重量の相対値としての安定化剤組成物

コンパウンド	総重量 100%に対する% w/w
ヨウ化第一銅	0.01%
ヨウ化カリウム	0.09%
Irgafos 168 (ホスファイト)	0.40%
Irganox 1098 (ヒンダードフェノール)	0.50%

10

【0102】

以下の表 12～15 の各々において、1 列目を除いて、それぞれのポリマーを表 1 1 に示す安定化剤組成物と配合した。

【0103】

表 12 - リサイクルナイロン-6 のメルトフローレート@ 235°C & 1kg (g/10 分間)

配合せず	添加剤 なし	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60
13.0	6.2	1.2	0.8	0.4	0.5	1.6

20

【0104】

表 13 - リサイクルナイロン-6 の引張強さ(MPa)*

配合せず	添加剤 なし	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60
61.1	78.2	78.5	80.2	79.5	82.0	80.4

*最上級のナイロンの値は、約 65～71MPa の範囲である

【0105】

表 14 - リサイクルナイロン-6 の曲げ弾性率(MPa)*

30

配合せず	添加剤 なし	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60	1% E400
2385	2632	2689	2749	3016	2867	2866	3000

*最上級のナイロンの値は、約 2600～2800MPa の範囲である

【0106】

表 15 - リサイクルナイロン-6 の曲げ破壊強さ(MPa)*

配合せず	添加剤 なし	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60	1% E400
77.24	102.52	105.70	113.95	121.09	110.78	113.3	119.15

*最上級のナイロンの値は、約 100～108MPa の範囲である

40

【0107】

表 16

最上級のナイロン 6-6(BASF 社の Ultramid A34)中 0.1% ZeMac E-60 で、配合ポリアミドに、7 種類の特性の改善が認められる

	引張特性				曲げ		アイゾッド衝撃		シャルピー衝撃		HDT	MFI	比重
	ASTM D638				ASTM D790		ASTM D256		ISO-179-2/2		ASTM D648	ASTM D1238	ASTM D792
添加剤	弾性率 (MPa)	降伏応力 (MPa)	破壊応力 (MPa)	破壊ひずみ (%)	弾性率 (MPa)	破壊応力 (MPa)	室温 (ft-lb/in)	-30°C (ft-lb/in)	室温 (KJ/m ²)	-30°C (KJ/m ²)	264 psi (°C)	275°C & 5Kg (g/10min)	(g/ml)
配合せず	2653	75.4	56.9	33.6	2787	100.8	0.54 (CB)	0.48 (CB)	36.00 (NB)	33.6 (NB)	59.6	142.1	1.14
0.1% E60	2719	84.8	66.1	13.1	2781	112.3	1.07 (CB)	0.42 (CB)	35.0 (NB)	35.8 (NB)	74.1	21.1	1.14

MFI—メルトフローインデックス, HDT—加熱撓み温度, NB—破壊なし, CB—完全破壊 HB—半壊

【 0 1 0 8 】

表 17

E60 を配合した最上級のナイロン-6(BASF 社の Ultramid B3S)に、以下の特性の改善が認められる

	引張特性			曲げ		アイゾッド衝撃		シャルピー衝撃		HDT	MFI
	ASTM D638			ASTM D790		ASTM D256		ISO-179-2/2		ASTM D648	ASTM D1238
添加剤	降伏応力 (MPa)	破壊ひずみ (%)	弾性率 (MPa)	破壊応力 (MPa)	-30°C (ft-lb/in)	23°C (KJ/m ²)	-30°C (KJ/m ²)	264 psi (°C)	235°C w/ 1kg (g/10 分)		
配合せず	83.6	12.4	2796.1	113.8	0.46 (CB)	32.2 (NB)	22.3 (CB)	62.1	9.65		
0.1% E60	78.4	11.4	2680.2	105.4	0.38 (CB)	42.9 (NB)	24.4 (CB)	59.1	4.34		
0.3% E60	78.8	14.5	2747.6	106.9	0.46 (CB)	44.6 (NB)	23.9 (CB)	55.3	1.73		
0.5% E60	85.4	15.0	2992.0	121.3	0.61 (CB)	49.7 (NB)	27.0 (CB)	56.5	0.97		

【 0 1 0 9 】

表 18

30%ガラス繊維と E60 を配合した最上級のナイロン-6(BASF 社の Ultramid B3S)の特性

	引張特性				曲げ			アイゾッド衝撃		シャルピー衝撃		HDT
	ASTM D638				ASTM D790			ASTM D256		ISO-179-2/2		ASTM D648
添加剤	弾性率 (MPa)	降伏応力 (MPa)	破壊応力 (MPa)	破壊ひずみ (%)	弾性率 (MPa)	破壊応力 (MPa)	降伏応力 (MPa)	室温 (ft-lb/in)	-30°C (ft-lb/in)	室温 (KJ/m ²)	-30°C (KJ/m ²)	264 psi (°C)
0.3% E60	5586	78.8	78.6	3.17	7263	112.6	24.6	1.13 (CB)	0.77 (CB)	6.24 (CB)	5.80 (CB)	198.8
0.5% E60	5547	82.9	82.5	3.34	6744	122.9	130.9	1.13 (CB)	0.73 (CB)	7.09 (CB)	7.62 (CB)	192.3

【 0 1 1 0 】

10

20

30

表 19

30%ガラス繊維を含む最上級のナイロン-6,6(BASF 社の Ultramid A-34)の特性

ナイロン 6-6 中 30% GF (Ultramid A34)	引張特性				アイゾッド衝撃		シャルピー衝撃 t		シャルピー	
	ASTM D638				ASTM D790		ASTM D256		ISO-179-2/2	
添加剤	引張弾 性率	引張降 伏強さ	引張破 壊応力	引張破壊ひ ずみ(伸び)	弾性率	曲げ破 壊強さ	23°C	-30°C	23°C	-30°C
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(ft-lb/in)	(ft-lb/in)	(KJ/m ²)	(KJ/m ²)
0.3% E60	6548	97.1	97.7	2.86	7471	140.6	0.94 (CB)	0.71 (CB)	5.50 (CB)	5.68 (CB)
0.5% E60	5723	102.8	102.5	3.36	6873.	144.6	0.93 (CB)	0.67 (CB)	6.79 (CB)	6.82 (CB)

【 0 1 1 1 】

実施例

本実施例によれば、リサイクルナイロンをさまざまなエチレン無水マレイン酸コポリマー（E M A）と反応させることの効果を評価した。少なくとも1つの例示としての実施形態によれば、詳細については後述するようにしてリサイクルナイロンをE M Aで処理し、反応生成物の不凍液による加水分解に対する耐性と、衝撃強さを、反応していないリサイクルナイロンとの比較で評価した。これらの結果から、ナイロンおよび他のポリアミドをE M Aとともに処理すると、組成物の不凍液による加水分解に対する耐性という特性と衝撃強さの両方を、配合していないポリアミドよりも改善できることがわかる。

【 0 1 1 2 】

配合ナイロン-6では、ノッチ付アイゾッド衝撃強さが、配合していないナイロン-6の3 f t - l b / i n から、3 . 7 8 f t - l b / i n と 4 . 7 2 f t - l b / i n との間まで増加した。不凍液による加水分解に対する耐性および衝撃強さが増すことに加えて、配合ナイロンは、引裂強さが増加し、クリープが低減し、線熱膨張率が低下すると期待される。

【 0 1 1 3 】

実施例

E M Aでのナイロン-6の処理が、ナイロン-6の物理的な性質に対しておよぼす効果を判断するために、エチレン-無水マレイン酸コポリマー（E M A）を使用しているいは使用せずに、さまざまなナイロン-6（P A 6）ブレンドの特性（表20に示す）を試験した。ナイロン-6の処理を実施するにあたり、ナイロン-6 / E M A混合物を同時回転式の二軸スクリュウ押出機（Leistritz、ZSE、27HP、D = 40mm）でブレンドした後、射出成形装置（Cincinnati Milacron-Fanuc、Roboshot、55USTON、1 . 9 5 o z）で射出成形して、標準的な引張試験片と衝撃試験片にした。ナイロン-6を混合する対応する条件を、表21に示す。また、射出成形条件を表22に示す。さらに、混合前に、すべてのナイロン-6を85°Cで一晩、予備乾燥させた。E M Aとのいくつかのナイロン-6ブレンドの特性を表12～15に示す。

【 0 1 1 4 】

表 20

ナイロンブレンド成分

ブレンド	ポリマー含有量[phr]	フィラー含有量[phr]	EMA 含有量[phr]
ナイロン-6	100	0	0
ナイロン-6+EMA**	100	0	10
ナイロン-6+EMA	100	0	1
ナイロン-6+GF	67	33	0
ナイロン-6+GF+EMA**	70	30	10
ナイロン-6+GF+EMA*	70	30	1

10

20

【 0 1 1 5 】

表 21－PA6 配合条件

	温度[℃]	RPM	トルク[%]	圧力[psi]	供給[%]
ナイロン-6+GF	200-230-240	50	60	80	20
ナイロン-6+GF+EMA	200-230-240	65	30	310	20
ナイロン-6+EMA	200-230-240	65	30	350	25
ナイロン-6	200-220-230	50	40	30	25

30

【 0 1 1 6 】

表 22

射出成形条件

	バレル温度[°F]	金型温度[°F]	冷却時間[秒]
ナイロン-6+GF	440-465	150	30
ナイロン-6+GF+EMA	440-465	150	30
ナイロン-6+EMA	440-465	150	30
ナイロン-6	440-465	150	30

10

GF—ガラス繊維

【0117】

すべての試料の衝撃特性を、ASTM D256に従って、21b-ftのペンジュラムを用いて試験し、引張特性についてはASTM D638に従って50mm/分のクロスヘッド速度で試験した。これらの特性を判断するにあたり、引張弾性率（表1に示す）とは、曲げるための力を示す。結果が大きくなるにつれて試料の剛性も増すのに対し、結果が小さくなると可撓性が高くなることが、明らかになるであろう。表1に示すように、破壊ひずみをパーセンテージで計算したが、この数字が大きいと、破損する前の試料に伸縮性があることになる。表1に示す降伏ひずみについては、試料ごとに計算した。これは、下降する前の頂点における力を示している。換言すると、材料が伸びる際、「反曲」点に達するまでは伸びるのに一層大きな力が必要となり、その点を過ぎると、試料が十分に薄くなって伸びるのにそれほど力は必要なくなる。総じて、脆弱な材料は反曲しないことが明らかになるであろう。さらに、表1に示すように、長さの変化率を表す降伏ひずみを示し、この場合、値が大きいほど、最終的に破損してしまうまでに試料が長く伸びるに違いないことになる。最後に、試料の衝撃強さ（試料を破損させるのに必要な力）を試験した。これは、高速衝撃試験であり、数字が大きいほど衝撃強さも強くなる。これらの試験を4～5回ずつ実施して、平均を示した。

20

30

【0118】

実施例

40gのナイロン-6ペレットと4gのZeMac（登録商標）E-60（E60）とを、245℃まで予熱したBrabender社の実験室サイズの混合ボウルで熔融混合し、すべてのペレットが熔融して混合物が十分に可塑化するまで混合した。10%またはそれを上回る割合で、エチレン—無水マレイン酸コポリマーは流動せず、ポリアミドを架橋させるように見えた。

40

【0119】

実施例

成形した引張試験片を、125℃で最大3000時間（500時間の間隔）、ラジエター液（市販のPrestone（登録商標）Ready to Use Premixed Anti-freeze）に含浸する。調製物ごとに試料5つ1組を500時間の間隔で試験流体から取り出し、水で洗浄し、水分を拭き取り、引張特性を試験する。引張試験片と未処理の試験片の引張特性を比較して、加水分解耐性を示す。

【0120】

組成物を製造する方法ならびに、これらの組成物を使用する方法のさまざまな実施形態

50

について本明細書でかなり詳細に説明してきたが、実施形態は、本明細書に記載の本発明を示す非限定的な例として提示したものにはすぎない。本開示を考慮すると、本明細書に記載の実施形態に対する多くの変更および改変が自明になるであろう。したがって、本発明の範囲を逸脱することなく、さまざまに変更および改変をほどこしてもよく、その要素に対して等価物と置き換えることもできる旨も理解されたい。特に、この開示は、網羅的であることや、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。本発明の範囲は、添付の特許請求の版にならびにその等価物によって規定されるものである。

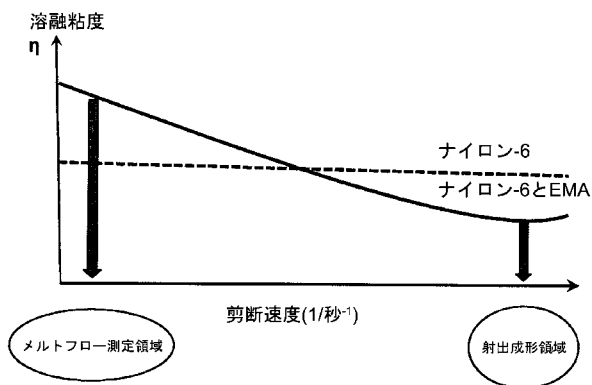
【0121】

さらに、代表的な実施形態について説明するにあたり、この開示が、工程の特定の並びとしての方法および／またはプロセスを提示してきている場合もある。しかしながら、こうした方法またはプロセスが本明細書に記載の工程の特定の順序に依存するものでないかぎり、当該方法またはプロセスは、そこに記載の工程の一連の並びに限定されるものではない。これらの工程を他の並びにできる場合もある。したがって、本明細書に開示した工程の特定の順序は、特許請求の範囲に対する限定と解釈されるべきものではない。また、方法および／またはプロセスに関する特許請求の範囲は、そこに記載の順序でのそれらの工程の性能に限定されるべきものではなく、その並びを変更してもよいことならびに、それでもなお本発明の主旨および範囲内にとどまることは、容易に明らかになるであろう。

【0122】

したがって、本発明は本開示に基づいて明らかなすべての改変および変更を含み、本明細書と添付の特許請求の範囲は、これらの改変および変更を包含することを意図している。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 11/47872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C08G 69/00 (2011.01)

USPC - 524/538; 525/66, 92B, 432

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

USPC: 524/538; 525/66, 92B, 432

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Electronic Database Searched: PUBWEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Google. Search Terms Used Ethylene, propylene, olefin, maleic anhydride, polyamide, nylon, cross-link\$, crosslink\$, cross link\$, cuprous iodide, copper, stabilizer, pellet\$, cross-link\$, temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X - Y	US 5,889,112 A (Shih et al.) 30 March 1999 (30.03.1999) entire document especially abstract; col 3, ln 66 to col 4, ln 32; col 3, ln 9-19; col 5, ln 47-56; col 5, ln 47-56; col 1, ln 21-31; col 2, ln	1-4, 6-9, 11, 12, 14-16, 20, 27, 29-31, 35, 43/(1-4, 6-9, 11-12, 14-16, 20, 27, 29-31, 35) 44/(1-4, 6-9, 11-12, 14-16, 20, 27, 29-31, 35)
		5, 10, 13, 17-19, 21-26, 28, 32-34, 36-42, 43/(5, 10, 13, 17-19, 21-26, 28, 32-34, 36-42), 44/(5, 10, 13, 17-19, 21-26, 28, 32-34, 36-42)
Y	US 5,112,908 A (Epstein) 12 May 1992 (12.05.1992) especially col 6, ln 46-48; col 7, ln 15; col 8, ln 10; col 12, ln 52-56	5, 10, 13, 17-19, 21-26, 28, 32-34, 36-42, 43/(5, 10, 13, 17-19, 21-26, 28, 32-34, 36-42, 44/(5, 10, 13, 17-19, 21-26, 28, 32-34, 36-42)

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2011 (18.12.2011)

Date of mailing of the international search report

05 JAN 2012

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT QSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM

(74)代理人 110000176

一色国際特許業務法人

(72)発明者 タービット, ブライアン

イギリス・ノースアンバーランド エヌ イー 639 ジェー ティー・アシントン・ミルバ
ーン パーク・ミッチェルドライブ 15

(72)発明者 アドゥール, アショク, エム.

アメリカ合衆国・オハイオ州 44145・ウェストレイク・ヒルリアード ブールバード 31
230

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA54 AC18 AC28 AC37 AC55 AD02 AE01 AE03 FA03

FA17

4J002 BB10X CL01W CL03W CL08W DD087 DL006 EP017 EW067 FA046 FD016

FD037 GC00 GG00 GK00 GM00 GN00 GN01 GQ00