

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6416756号
(P6416756)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I
CO 8 L 77/00 (2006. 01)	CO 8 L 77/00
CO 8 L 63/00 (2006. 01)	CO 8 L 63/00 A
CO 8 K 5/16 (2006. 01)	CO 8 K 5/16
CO 8 J 3/20 (2006. 01)	CO 8 J 3/20 C F G Z

請求項の数 3 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2015-517334 (P2015-517334)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成25年6月10日 (2013. 6. 10)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2015-524016 (P2015-524016A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成27年8月20日 (2015. 8. 20)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/044998		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02013/188302		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成25年12月19日 (2013. 12. 19)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成28年5月24日 (2016. 5. 24)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/658, 953		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成24年6月13日 (2012. 6. 13)	(74) 代理人	110001243
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	カーティス アール. センター
			アメリカ合衆国 19713 デラウェア
			州 ニューアーク マーティン ドライブ
			5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノ酸熱安定剤を含む熱可塑性溶融混合組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも 230 の融点を有するグループ (I I I) ポリアミド、グループ (I V) ポリアミド、及びこれらのブレンドからなる群から選択される 15 から 89.5 重量パーセントのポリアミド樹脂であって；

前記グループ (I I I) ポリアミドが、

(a a) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 20 から 35 モルパーセントの半芳香族繰返し単位；

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(b b) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 65 から 80 モルパーセントの脂肪族繰返し単位；

(i i) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(i i i) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸；

を含み、

前記グループ (I V) ポリアミドが、

(c c) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 50 から 95 モルパーセントの半芳香族繰返し単位；

10

20

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(d d) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 5 から 5 0 モルパーセントの脂肪族繰り返し単位；

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸を含む
ポリアミド樹脂と；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0 . 5 0 から 4 . 0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、前記アミノ酸は、ヒドロキシル基を全く有さず、わずか 1 つのカルボン酸を有し、6 - アミノヘキサン酸、1 1 - アミノウンデカン酸、アミノシクロヘキサンプロピオン酸、2 - アミノイソ酪酸、2 - アミノ酪酸、D L - t e r t - ロイシン、D L - ノルバリン、D L - イソロイシン、D L - ノルロイシン、D L - 2 - アミノカプリル酸、D L - 3 - アミノイソ酪酸、D L - 3 - アミノ酪酸、4 - アミノ酪酸、5 - アミノ吉草酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノカプリル酸、1 2 - アミノドデカン酸、1 - アミノ - 1 - シクロプロパンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロペンタンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロヘキサンカルボン酸、t r a n s - 4 - (アミノメチル) - シクロヘキサンカルボン酸、2 - アミノ - 2 - ノルボルナンカルボン酸、D l - ジペカノリン酸 (dipecanolic acid)、ニペコチン酸、4 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、2 - アミノ安息香酸、及びこれらのアミノ酸の塩からなる群から選択されるアミノ酸と；

c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0 から 5 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 A S T M D 1 6 5 2 - 1 1 法を利用する滴定により決定して、4 3 から 4 0 0 0 g / 当量のエポキシド当量を有し、8 0 0 0 未満の数平均分子量 (M_n) を有するポリエポキシ化合物と；

d) 1 0 から 6 0 重量パーセントの補強剤と；

e) 0 から 3 0 重量パーセントのポリマー強化剤と；

を含む、多価アルコールを含まない熱可塑性溶融混合組成物であり、

成分 a)、b)、c)、d)、及び e) の重量パーセントが、前記熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいており、前記溶融混合組成物から調製され、空気雰囲気中で 2 3 0 の試験温度で 1 0 0 0 時間の試験時間曝露され、I S O 5 2 7 - 2 / 1 B A に従って試験された厚さ 2 m m のテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものと比べて、平均で、少なくとも 4 0 パーセントの引張強度保持率を有する、多価アルコールを含まない熱可塑性溶融混合組成物。

【請求項 2】

多価アルコールを含まない熱可塑性溶融混合組成物を提供する方法であって、

A)

a) 1 5 から 8 9 重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0 . 5 0 から 5 . 0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、前記アミノ酸は、ヒドロキシル基を全く有さず、わずか 1 つのカルボン酸を有し、6 - アミノヘキサン酸、1 1 - アミノウンデカン酸、アミノシクロヘキサンプロピオン酸、2 - アミノイソ酪酸、2 - アミノ酪酸、D L - t e r t - ロイシン、D L - ノルバリン、D L - イソロイシン、D L - ノルロイシン、D L - 2 - アミノカプリル酸、D L - 3 - アミノイソ酪酸、D L - 3 - アミノ酪酸、4 - アミノ酪酸、5 - アミノ吉草酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノカプリル酸、1 2 - アミノドデカン酸、1 - アミノ - 1 - シクロプロパンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロペンタンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロヘキサンカルボン酸、t r a n s - 4 - (アミノメチル) - シクロヘキサンカルボン酸、2 - アミノ - 2 - ノルボルナンカルボ

ン酸、D 1 - ジペカノリン酸 (dipecanolic acid)、ニペコチン酸、4 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、2 - アミノ安息香酸、及びこれらのアミノ酸の塩からなる群から選択されるアミノ酸；

d) 10 から 60 重量パーセントの補強剤；及び

e) 0 から 30 重量パーセントのポリマー強化剤；

を溶融ブレンドしてポリアミド - ポリ (アミノ酸) ブレンドを提供すること；並びに

B) 前記ポリアミド - ポリ (アミノ酸) ブレンドを

c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0.5 から 5.0 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又は前記ポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 ASTM D 1652 - 11 法を利用する滴定により決定して、43 から 4000 g / 当量のエポキシ当量を有し、8000 未満の数平均分子量を有するポリエポキシ化合物；

と溶融ブレンドすること、を含み、

前記半結晶性ポリアミド樹脂は、少なくとも 230 の融点を有するグループ (III) ポリアミド、グループ (IV) ポリアミド、及びこれらのブレンドからなる群から選択されるものであり、

前記グループ (III) ポリアミドは、

(aa) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 20 から 35 モルパーセントの半芳香族繰り返し単位；

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(bb) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 65 から 80 モルパーセントの脂肪族繰り返し単位；

(ii) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸；を含み、

前記グループ (IV) ポリアミドは、

(cc) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 50 から 95 モルパーセントの半芳香族繰り返し単位；

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(dd) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 5 から 50 モルパーセントの脂肪族繰り返し単位；

(ii) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸；を含み、

成分 a)、b)、c)、d)、及び e) の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいている方法。

【請求項 3】

多価アルコールを含まない熱可塑性溶融混合組成物を提供する方法であって、

A) 下記を溶融ブレンドすること；

a) 15 から 99 重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50 から 5.0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さず、わずかに 1 つのカルボン酸を有し、6 - アミノヘキサン酸、11 - アミノウンデカン酸、アミノシクロヘキサプロピオン酸、2 - アミノイソ酪酸、2 - アミノ酪酸、DL - tert - ロイシン、DL - ノルバリン、DL - イソロイシン、DL - ノルロイシン、DL - 2 - アミノカプリル酸、DL - 3 - アミノイソ酪酸、DL - 3 - アミノ酪酸、4 - アミノ酪酸、5

10

20

30

40

50

- アミノ吉草酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノカプリル酸、12 - アミノドデカン酸、1 - アミノ - 1 - シクロプロパンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロペンタンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロヘキサンカルボン酸、trans - 4 - (アミノメチル) - シクロヘキサンカルボン酸、2 - アミノ - 2 - ノルボルナンカルボン酸、D11 - ジペカノリン酸 (dipecanolic acid)、ニペコチン酸、4 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、2 - アミノ安息香酸、及びこれらのアミノ酸の塩からなる群から選択されるアミノ酸；

c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0.5から5.0重量パーセントの1種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又は前記ポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合ASTM D1652 - 11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシド当量を有し、8000未満の数平均分子量 (M_n) を有するポリエポキシ化合物；

d) 0から60重量パーセントの補強剤；並びに

e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；

を含み、

前記半結晶性ポリアミド樹脂は、少なくとも230の融点を有するグループ(IIII)ポリアミド、グループ(IV)ポリアミド、及びこれらのブレンドからなる群から選択されるものであり；グループ(IIII)ポリアミドは、

(aa) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された20から35モルパーセントの半芳香族繰返し単位；

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(bb) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された65から80モルパーセントの脂肪族繰返し単位；

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；を含み、

前記グループ(IV)ポリアミドは、

(cc) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された50から95モルパーセントの半芳香族繰返し単位；

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(dd) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された5から50モルパーセントの脂肪族繰返し単位；

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；を含み、

成分b) アミノ酸及びc) ポリエポキシ化合物が、前記溶融ブレンドの間に同時に加えられる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、向上した長期の高温老化特性を有するポリアミド組成物の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミドに基づく高温樹脂は、望ましい耐薬品性、加工性、及び耐熱性を有する。そのため、ポリアミドは、要求の厳しい高性能自動車及び電気/電子工学用途に特に適している。自動車のアンダーフード部分は150より高温、さらには200より高温に達

10

20

30

40

50

することが多いので、自動車分野では耐高温構造を有することが現在一般に望まれている。自動車アンダーフード用途又は電気／電子用途などにおいてプラスチック部品がそのような高温に長時間曝されると、機械的性質はポリマーの熱酸化により一般的に低下する傾向がある。この現象は熱老化と呼ばれる。

【0003】

熱老化特性を向上させるようとして、米国特許出願公開第2010-0029819A 1号明細書(Palmer et al)に開示される通り、多価アルコールが著しく向上した熱老化特性を与えることが見出されてきた。しかし、多価アルコールを含むポリアミド組成物から誘導された成形品は、高湿度での老化時に表面白化を受ける傾向があり、これは多くの用途にとって望ましくない特徴である。

10

【0004】

長期の高温曝露の後で良好な機械的性質を示し望ましい視覚上の性質を有する、すなわち高湿度での老化時に白化を全く示さないか低レベルの白化を示す物品を製造するのに好適な熱可塑性組成物が必要である。

【0005】

欧州特許第1041109号明細書は、ポリアミド樹脂、融点が150から280 である多価アルコールを含み、良好な流動性及び機械的強度を有し、射出溶接技術において有用なポリアミド組成物を開示している。

【0006】

米国特許出願公開第2012-0196962-A 1号明細書は、2つ以上のカルボン酸を有するアミノ酸熱安定剤を含む熱可塑性成形組成物を開示している。

20

【0007】

米国特許出願公開第2012-0196961-A 1号明細書は、1つ以上のヒドロキシル基を有するヒドロキシルアミノ酸熱安定剤を含む熱可塑性成形組成物を開示している。

【0008】

KR20020010356A号明細書は、ポリアミド樹脂、ラクタム系可塑剤を含む可塑剤からなる群から選択される可塑剤、及びエポキシ樹脂を含むポリアミド組成物を開示している。

【0009】

米国特許第5,605,945号明細書は、ポリアミド樹脂及びジエポキシドを含み、増加した粘度、高い熱安定性、及び有利な機械的性質を有するポリアミド成形組成物を開示している。

30

【0010】

米国特許第4,315,086号明細書は、ポリ(フェニルオキシド)/ポリアミド並びにA)液体ジエンポリマー、B)エポキシ化合物、及びC)分子中にエチレン炭素-炭素二重結合と炭素-炭素三重結合のいずれかとカルボン酸基を含む基の両方を有する化合物からなる群から選択される要素を含む樹脂組成物を開示している。

【0011】

米国特許出願公開第2005/0228109号明細書は、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリアミド、不飽和カルボン酸コポリマー、及び/又はペンダントエポキシ基を有するポリマーを含む熱可塑性組成物を開示している。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0012】

熱可塑性溶融混合組成物であり、

a)ポリアミドのブレンドからなる群から選択される15から89.5重量パーセントのポリアミド樹脂であって；前記ポリアミドが、少なくとも230 の融点を有し、下記を含むグループ(III)ポリアミド

(aa)下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約20から約

50

35モルパーセントの半芳香族繰返し単位：

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(bb) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約65から約80モルパーセントの脂肪族繰返し単位：

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；並びに

下記を含むグループ(IV)ポリアミド

10

(cc) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約50から約95モルパーセントの半芳香族繰返し単位：

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(dd) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約5から約50モルパーセントの脂肪族繰返し単位：

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50から約5.0重量パーセントの1種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか1つのカルボン酸を有するアミノ酸であるポリアミド樹脂；

20

c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0から5重量パーセントの1種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合ASTM D1652-11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシド当量(epoxide equivalent weight)を有し、8000未満の数平均分子量(Mn)を有するポリエポキシ化合物；

d) 10から60重量パーセントの補強剤；並びに

e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；

を含み、

30

但し、成分a)、b)、c)、d)、及びe)の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいている熱可塑性溶融混合組成物が開示される。

【0013】

別の実施形態は、熱可塑性溶融混合組成物を提供する方法であって

A) 下記を溶融ブレンドして：

a) 15から89重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50から約5.0重量パーセントの1種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか1つのカルボン酸を有するアミノ酸；

d) 10から60重量パーセントの補強剤；及び

40

e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；

ポリアミド-ポリ(アミノ酸)ブレンドを提供すること；並びに

B) 前記ポリアミド-ポリ(アミノ酸)ブレンドを

c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0.5から5.0重量パーセントの1種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合ASTM D1652-11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシド当量を有し、8000未満の数平均分子量(Mn)を有するポリエポキシ化合物；

と溶融ブレンドすることを含み、

但し、前記半結晶性ポリアミド樹脂が、

50

少なくとも 230 の融点を有し、下記を含むグループ (III) ポリアミド

(aa) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 20 から約 35 モルパーセントの半芳香族繰返し単位：

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(bb) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 65 から約 80 モルパーセントの脂肪族繰返し単位：

(ii) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸；

下記を含むグループ (IV) ポリアミド

(cc) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 50 から約 95 モルパーセントの半芳香族繰返し単位：

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(dd) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 から約 50 モルパーセントの脂肪族繰返し単位：

(ii) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸；

からなる群から選択され、

但し、成分 a)、b)、c)、d)、及び e) の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいているプロセスである。

【0014】

別の実施形態は、熱可塑性溶融混合組成物を提供する方法であって、

A) 下記を溶融ブレンドすること：

a) 15 から 89 重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50 から約 5.0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシ基を全く有さずわずか 1 つのカルボン酸を有するアミノ酸；

c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0.5 から 5.0 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 ASTM D1652 - 11 法を利用する滴定により決定して、43 から 4000 g / 当量のエポキシド当量を有し、8000 未満の数平均分子量 (Mn) を有するポリエポキシ化合物；

d) 10 から 60 重量パーセントの補強剤；並びに

e) 0 から 30 重量パーセントのポリマー強化剤；

を含み、

但し、前記半結晶性ポリアミド樹脂が、

少なくとも 230 の融点を有し、下記を含むグループ (III) ポリアミド

(aa) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 20 から約 35 モルパーセントの半芳香族繰返し単位：

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(bb) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 65 から約 80 モルパーセントの脂肪族繰返し単位：

(ii) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸；

下記を含むグループ (IV) ポリアミド

10

20

30

40

50

(c c) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 0 から約 9 5 モルパーセントの半芳香族繰返し単位 :

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン ; 及び

(d d) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 から約 5 0 モルパーセントの脂肪族繰返し単位 :

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン ; 及び

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸 ;
からなる群から選択され、

成分 b) アミノ酸及び c) ポリエポキシ化合物が、溶融ブレンドの間に同時に加えられる方法である。

【 0 0 1 5 】

別の実施形態は、空気加熱老化試験 (A O A) 条件下で熱可塑性溶融混合組成物の引張強度保持率を向上させる方法であって、

下記を溶融ブレンドすること

a) 1 5 から 8 9 重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂 ;

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、 0 . 5 0 から約 5 . 0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか 1 つのカルボン酸を有するアミノ酸 ;

c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0 . 5 から 5 . 0 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 A S T M D 1 6 5 2 - 1 1 法を利用する滴定により決定して、 4 3 から 4 0 0 0 g / 当量のエポキシド当量を有し、 8 0 0 0 未満の数平均分子量 (M n) を有するポリエポキシ化合物 ;

d) 1 0 から 6 0 重量パーセントの補強剤 ; 並びに

e) 0 から 3 0 重量パーセントのポリマー強化剤 ;

を含み、

但し、ポリエポキシ化合物とアミノ酸化合物が反応して前記熱可塑性溶融混合組成物を与え ; 前記溶融混合組成物から調製され、 I S O 5 2 7 - 2 / 1 B A に従って試験され、
空気雰囲気中で 2 3 0 の試験温度で 1 0 0 0 時間の試験時間曝露された厚さ 2 m m のテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものと比べて、平均で、少なくとも 4 0 パーセントの引張強度保持率を有し ; 且つ

前記半結晶性ポリアミド樹脂が

少なくとも 2 3 0 の融点を有し、下記を含むグループ (I I I) ポリアミド

(a a) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 2 0 から約 3 5 モルパーセントの半芳香族繰返し単位 :

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン ; 及び

(b b) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 6 5 から約 8 0 モルパーセントの脂肪族繰返し単位 :

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン ; 及び

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸 ;

下記を含むグループ (I V) ポリアミド

(c c) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 0 から約 9 5 モルパーセントの半芳香族繰返し単位 :

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン ; 及び

(e e) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 から約 5

10

20

30

40

50

0 モルパーセントの脂肪族繰り返し単位：

(i i) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(i i i) 4 から 20 個の炭素原子を有するラクタム及び / 又はアミノカルボン酸からなる群から選択される方法である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書では、融点及びガラス転移は、第一加熱走査において 10 / 分の走査速度での示差走査熱量測定 (D S C) により決定され、融点は吸熱ピークの極大とされ、ガラス転移は、明確な場合、エンタルピー変化の midpoint であると考えられる。

10

【0017】

本明細書では、特記されない限り、「高温」は、210 以上、最も好ましくは 230 以上の温度を意味する。

【0018】

本発明では、特記されない限り、「長期」は、500 時間以上の老化期間を意味する。

【0019】

本明細書では、本明細書に開示されるポリアミド組成物又はその組成物から製造された物品に適用される「高い熱安定性」という用語は、空気雰囲気中で、試験温度 230 で少なくとも 500 時間の試験期間で、空気加熱老化試験 (A O A) 条件に曝露され、次いで I S O 527 - 2 / 1 B A 法により試験される、ポリアミド組成物からなる厚さ 2 m m の成形されたテストバーの物性 (例えば、引張強度) の保持を意味する。テストバーの物性は、同一組成及び形状の曝露されていない対照と比較され、「保持 %」で表される。好ましい実施形態において、試験温度は 230 であり、試験期間は 1000 時間であり、曝露されたテストバーは、少なくとも 40 % の引張強度保持率 % を有する。本明細書において、「高い熱安定性」は、前記の成形されたテストバーが、試験温度 230 で少なくとも 1000 時間の試験期間曝露される場合、平均で、40 % の引張強度保持率を満たすか、超えることを意味する。所定の曝露温度及び期間で、より高い物性の保持率を示す組成物は、より良好な熱安定性を有する。

20

【0020】

用語「170 で」、「210 で」、及び「230 で」は、実際の温度が公称試験温度から ± 2 変動し得ることの理解と共に、テストバーが曝露される環境の公称温度を意味する。

30

【0021】

用語「から基本的になる」は、実施形態が列記された成分を必ず含み、本発明の基本的な性質及び新規な性質に著しく影響しない列記されていない成分に対して開放されていることを意味する。本明細書において、例えば、熱可塑性組成物に適用されるその用語は、熱可塑性組成物が列記された成分を含み、追加の成分が本発明の基本的性質及び新規な性質に著しく影響しない限り、少量の他の成分を含み得ることを意味する。

【0022】

本発明の一実施形態は、熱可塑性溶融混合組成物であって

40

a) 15 から 89 . 5 重量パーセントのポリアミド樹脂、好ましくは融点を有する半結晶性ポリアミド；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0 . 50 から約 5 . 0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか 1 つのカルボン酸を有するアミノ酸；

c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0 から 5 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 A S T M D 1652 - 11 法を利用する滴定により決定して、43 から 4000 g / 当量のエポキシ当量を有し、8000 未満の数平均分子量 (M n) を有するポリエポキシ化合物；

50

- d) 0 から 60 重量パーセントの補強剤；
e) 0 から 30 重量パーセントのポリマー強化剤；並びに
f) 0 ～ 10 重量パーセントのさらなる添加剤；
を含み、

但し、成分 a)、b)、c)、d)、e)、及び f) の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいている熱可塑性溶融混合組成物である。

【0023】

ポリアミド樹脂

本発明の種々の実施形態の熱可塑性ポリアミド組成物はポリアミド樹脂を含む。ポリアミド樹脂は、1 種以上のジカルボン酸と 1 種以上のジアミン、及び / 若しくは 1 種以上のアミノカルボン酸の縮合生成物、並びに / 又は 1 種以上の環状ラクタムの開環重合生成物である。好適な環状ラクタムはカプロラクタム及びラウロラクタムである。ポリアミドは全脂肪族でも半芳香族でもよい。

【0024】

全脂肪族ポリアミドは、ジアミン、ジカルボン酸、ラクタム、アミノカルボン酸、及びそれらの反応性等価物など、脂肪族及び脂環式モノマーから形成される。好適なアミノカルボン酸は 11 - アミノドデカン酸である。好適なラクタムはカプロラクタム及びラウロラクタムである。本発明の状況において、用語「全脂肪族ポリアミド」は、2 種以上のそのようなモノマーから誘導されたコポリマー及び 2 種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドも意味する。直鎖状、分岐状、及び環状のモノマーを使用できる。

【0025】

全脂肪族ポリアミドに含まれるカルボン酸モノマーには、脂肪族カルボン酸、例えばアジピン酸 (C6)、ピメリン酸 (C7)、スベリン酸 (C8)、アゼライン酸 (C9)、デカン二酸 (C10)、ドデカン二酸 (C12)、トリデカン二酸 (C13)、テトラデカン二酸 (C14)、ペンタデカン二酸 (C15)、ヘキサデカン二酸 (C16)、及びオクタデカン二酸 (C18) があるが、これらに限定されない。ジアミンは、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、2 - エチルテトラメチレンジアミン、2 - メチルオクタメチレンジアミン；トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタ - キシレンジアミン、及び / 又はこれらの混合物があるが、これらに限定されない 4 つ以上の炭素原子を有するジアミンから選択できる。

【0026】

半芳香族ポリアミドは、芳香族基を含むモノマーから形成されたホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、又はより高度なポリマーである。1 種以上の芳香族カルボン酸は、テレフタレートでも、テレフタレートと、イソフタル酸、フタル酸、2 - メチルテレフタル酸、及びナフタル酸などの 1 種以上の他のカルボン酸との混合物でもよい。さらに、1 種以上の芳香族カルボン酸は、先に開示された 1 種以上の脂肪族ジカルボン酸と混合してよい。或いは、メタ - キシレンジアミン (MXD) などの芳香族ジアミンを使用して、半芳香族ポリアミドを与えることができ、その例は、MXD6、MXD 及びアジピン酸を含むホモポリマーである。

【0027】

本明細書に開示される好ましいポリアミドはホモポリマー又はコポリマーであり、用語コポリマーは 2 種以上のアミド及び / 又はジアミド分子繰り返し単位を有するポリアミドを意味する。ホモポリマー及びコポリマーは、それぞれの繰り返し単位により特定される。本明細書に開示されるコポリマーでは、繰り返し単位は、コポリマー中に存在するモル % 繰り返し単位が減る順番で列記される。以下のリストは、ホモポリマー及びコポリマーポリアミド (PA) 中のモノマー及び繰り返し単位を特定するために使用される略語を例示する。

HMD ヘキサメチレンジアミン (又は、二酸と組み合わせて使用される場合 6)

T テレフタル酸

10

20

30

40

50

AA	アジピン酸	
DMD	デカメチレンジアミン	
6	- カプロラクタム	
DDA	デカン二酸	
DDDA	ドデカン二酸	
TDDA	テトラデカン二酸	
HDDA	ヘキサデカン二酸	
ODDA	オクタデカン二酸	
I	イソフタル酸	
MXD	メタ - キシレンジアミン	10
TMD	1, 4 - テトラメチレンジアミン	
4T	TMDとTから形成されたポリマー繰り返し単位	
6T	HMDとTから形成されたポリマー繰り返し単位	
DT	2 - MPMDとTから形成されたポリマー繰り返し単位	
MXD6	MXDとAAから形成されたポリマー繰り返し単位	
66	HMDとAAから形成されたポリマー繰り返し単位	
10T	DMDとTから形成されたポリマー繰り返し単位	
410	TMDとDDAから形成されたポリマー繰り返し単位	
510	1, 5 - ペンタンジアミンとDDAから形成されたポリマー繰り返し単位	
610	HMDとDDAから形成されたポリマー繰り返し単位	20
612	HMDとDDDAから形成されたポリマー繰り返し単位	
614	HMDとTDDAから形成されたポリマー繰り返し単位	
616	HMDとHDDAから形成されたポリマー繰り返し単位	
618	HMDとODDAから形成されたポリマー繰り返し単位	
6	- カプロラクタムから形成されたポリマー繰り返し単位	
11	11 - アミノウンデカン酸から形成されたポリマー繰り返し単位	
12	12 - アミノドデカン酸から形成されたポリマー繰り返し単位	
【0028】		
<p>当分野において、用語「6」が、単独で使用される場合、- カプロラクタムから形成されたポリマー繰り返し単位を示すことに留意されたい。或いは、Tなどの二酸と組み合わせて使用される場合の「6」、例えば6Tは、「6」はHMDのことである。ジアミン及び二酸を含む繰り返し単位において、ジアミンが最初に示される。さらに、「6」がジアミンと組み合わせて使用される場合、例えば66では、最初の「6」はジアミンHMDを意味し、二番目の「6」はアジピン酸を意味する。同様に、他のアミノ酸又はラクタムから誘導された繰り返し単位は、炭素原子の数を示す1つの数字で示される。</p>		30
【0029】		
<p>一実施形態において、ポリアミド組成物は、下記からなる群から選択される1種以上のポリアミドを含む：</p>		
210	未満の融点を有し、下記からなる群から選択される脂肪族又は半芳香族ポリアミドを含むグループ(I)ポリアミド；ポリ(ペンタメチレンジカンジアミド)(PA510)、ポリ(ペンタメチレンドデカンジアミド)(PA512)、ポリ(- カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(PA6/66)、ポリ(- カプロラクタム/ヘキサメチレンジカンジアミド)(PA6/610)、ポリ(- カプロラクタム/ヘキサメチレンドデカンジアミド)(PA6/612)、ポリ(ヘキサメチレントリデカンジアミド)(PA613)、ポリ(ヘキサメチレンペンタデカンジアミド)(PA615)、ポリ(- カプロラクタム/テトラメチレンテレフタルアミド)(PA6/4T)、ポリ(- カプロラクタム/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA6/6T)、ポリ(- カプロラクタム/デカメチレンテレフタルアミド)(PA6/10T)、ポリ(- カプロラクタム/ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA6/12T)、ポリ(ヘキサメチレンジカンジアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA610/6T)、	40
		50

ポリ(ヘキサメチレンドデカンジアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA612/6T)、ポリ(ヘキサメチレンテトラデカンジアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA614/6T)、ポリ(-カプロラクタム/ヘキサメチレンイソフタルアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA6/6I/6T)、ポリ(-カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド)(PA6/66/610)、ポリ(-カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンドデカンジアミド)(PA6/66/612)、ポリ(-カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド/ヘキサメチレンドデカンジアミド)(PA6/66/610/612)、ポリ(2-メチルペンタメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンテレフタミド(terephthamide))(PAD6/66/6T)、ポリ(2-メチルペンタメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンヘキサンジアミド/)(PAD6/66)、ポリ(デカメチレンデカンジアミド)(PA1010)、ポリ(デカメチレンドデカンジアミド)(PA1012)、ポリ(デカメチレンデカンジアミド/デカメチレンテレフタルアミド)(PA1010/10T)ポリ(デカメチレンデカンジアミド/ドデカメチレンデカンジアミド/デカメチレンテレフタルアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド(PA1010/1210/10T/12T)、ポリ(11-アミノウンデカンアミド)(PA11)、ポリ(11-アミノウンデカンアミド/テトラメチレンテレフタルアミド)(PA11/4T)、ポリ(11-アミノウンデカンアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA11/6T)、ポリ(11-アミノウンデカンアミド/デカメチレンテレフタルアミド)(PA11/10T)、ポリ(11-アミノウンデカンアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA11/12T)、ポリ(12-アミノドデカンアミド)(PA12)、ポリ(12-アミノドデカンアミド/テトラメチレンテレフタルアミド)(PA12/4T)、ポリ(12-アミノドデカンアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA12/6T)、ポリ(12-アミノドデカンアミド/デカメチレンテレフタルアミド)(PA12/10T)ポリ(ドデカメチレンドデカンジアミド)(PA1212)、ポリ(ドデカメチレンドデカンジアミド/ドデカメチレンドデカンジアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA1212/12T)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサデカンジアミド)(PA616)、及びポリ(ヘキサメチレンオクタデカンジアミド)(PA618)；少なくとも210の融点を有し、下記からなる群から選択される脂肪族ポリアミドを含むグループ(II)ポリアミド：ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド)(PA46)、ポリ(-カプロラクタム)(PA6)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/(-カプロラクタム/)(PA66/6)ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(PA66)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンデカンジアミド)(PA66/610)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンドデカンジアミド)(PA66/612)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/デカメチレンデカンジアミド)(PA66/1010)、ポリ(ヘキサメチレンデカンジアミド)(PA610)、ポリ(ヘキサメチレンドデカンジアミド)(PA612)、ポリ(ヘキサメチレンテトラデカンジアミド)(PA614)、及びポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド/2-メチルペンタメチレンヘキサンジアミド)(PA46/D6)；グループ(II)ポリアミド内に、少なくとも210で230未満の融点を有するグループ(IIA)ポリアミド及び230以上の融点を有するグループ(II B)ポリアミドがあり；

少なくとも230の融点を有し、下記を含むグループ(III)ポリアミド：

(aa) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約20から約35モルパーセントの半芳香族繰り返し単位：

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(bb) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約65から約80モルパーセントの脂肪族繰り返し単位：

10

20

30

40

50

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；並びに

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び／又はアミノカルボン酸；

下記を含むグループ (I V) ポリアミド

(c c) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 0 から約 9 5 モルパーセントの半芳香族繰返し単位；

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(d d) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 から約 5 0 モルパーセントの脂肪族繰返し単位；

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；並びに

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び／又はアミノカルボン酸；

下記を含む、少なくとも 2 6 0 の融点を有するグループ (V) ポリアミド

(e e) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 9 5 モルパーセントを超える半芳香族繰返し単位；

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；並びに

(f f) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された 5 モルパーセント未満の脂肪族繰返し単位；

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び／又はアミノカルボン酸；並びに

融点を持たない、下記からなる群から選択されるグループ (V I) ポリアミド：ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド)(6 I / 6 T) 及びポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(6 I / 6 T / 6 6)。

【 0 0 3 0 】

グループ (I) ポリアミドは、融点が 2 1 0 未満である限り、半芳香族繰返し単位を有してよく、一般的に、そのグループの半芳香族ポリアミドは 4 0 モルパーセント未満の半芳香族繰返し単位を有する。半芳香族繰返し単位は、8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミンからなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導されたものであると定義される。

【 0 0 3 1 】

別の実施形態は、前記ポリアミド樹脂が、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド／テトラメチレンテレフタルアミド)(P A 4 6 / 4 T)、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド)(P A 4 6 / 6 T)、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド／2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド／デカメチレンテレフタルアミド) _ P A 4 6 / D 6 / 1 0 T)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド)(P A 6 6 / 6 T)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド P A 6 6 / 6 I / 6 T 、及びポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド／2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド(P A 6 6 / D 6 / 6 T) からなる群から選択されるグループ (I I I) ポリアミドから選択され；最も好ましいグループ (I I I) ポリアミドが P A 6 6 / 6 T である、成形された又は押し出された熱可塑性物品である。

【 0 0 3 2 】

別の実施形態は、前記ポリアミド樹脂が、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(P A 4 T / 6 6)、ポリ(テトラメチレンテレフタル

10

20

30

40

50

アミド / - カプロラクタム) (PA4T/6)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンドデカンジアミド) (PA4T/612)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA4T/D6/66)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA6T/D6/66)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA6T/66)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンドデカンジアミド) (PA6T/610)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンドデカンジアミド) (PA6T/614)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / ノナメチレンドデカンジアミド) (PA9T/910)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / ノナメチレンドデカンジアミド) (PA9T/912)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / 11 - アミノウンデカンアミド) (PA9T/11)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド / 12 - アミノドデカンアミド) (PA9T/12)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 11 - アミノウンデカンアミド) (PA10T/11)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 12 - アミノドデカンアミド) (PA10T/12)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / デカメチレンドデカンジアミド) (PA10T/1010)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / デカメチレンドデカンジアミド) (PA10T/1012)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / テトラメチレンヘキサンジアミド) (PA10T/46)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / - カプロラクタム) (PA10T/6)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA10T/66)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンドデカンジアミド) (PA12T/1212)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド / - カプロラクタム) (PA12T/6)、及びポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサンジアミド) (PA12T/66) からなる群から選択されるグループ (IV) ポリアミドから選択され; 最も好ましいグループ (IV) ポリアミドが PA6T/66 である、成形された又は押し出された熱可塑性物品である。

【0033】

別の実施形態は、前記ポリアミド樹脂が、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) PA4T/D6、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) PA4T/6T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / デカメチレンテレフタルアミド) PA4T/10T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) PA4T/12T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) (PA4T/D6T/6T)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA4T/6T/D6T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA6T/D6T)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド / ヘキサメチレンイソフタルアミド) (PA6T/6I)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / デカメチレンテレフタルアミド) PA6T/10T、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA6T/12T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / ポリ(デカメチレンテレフタルアミド) (PA6T/D6T/10T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / デカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA6T/10T/12T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド) (PA10T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / テトラメチレンテレフタルアミド) (PA10T/4T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド) (PA10T/D6T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA10T/12T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペンタメチレンテレフタルアミド / (デカメチレンテレフタルアミド) (PA10T/D6T/12T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド) (PA12T)

、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/テトラメチレンテレフタルアミド(PA12T/4T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/ヘキサメチレンテレフタルアミドPA12T/6T、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/デカメチレンテレフタルアミド(PA12T/10T)、及びポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド(PA12T/DT)からなる群から選択されるグループ(V)ポリアミドから選択され；最も好ましいグループ(V)ポリアミドがPA6T/DTである、成形された又は押し出された熱可塑性物品である。

【0034】

種々の実施形態において、ポリアミドは、それぞれグループ(I)ポリアミド、グループ(II)ポリアミド、グループ(III)ポリアミド、グループ(IV)ポリアミド、又はグループ(V)ポリアミドである。

10

【0035】

ポリアミドは2種以上のポリアミドのブレンドでもよい。好ましいブレンドには、グループ(I)及びグループ(II)ポリアミド；グループ(I)及びグループ(III)ポリアミド、グループ(II)及びグループ(III)ポリアミド、グループ(II)及びグループ(IV)ポリアミド、グループ(II)及びグループ(V)ポリアミド、並びにグループ(IV)及びグループ(V)ポリアミドからなる群から選択されるものがある。

【0036】

好ましいブレンドには、グループ(II)及び(V)ポリアミドがあり、具体的な好ましいブレンドには、ポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)及びポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)(PA6T/DT)がある。

20

【0037】

別の好ましいブレンドにはグループ(II)及びグループ(III)ポリアミドがあり、具体的な好ましいブレンドには、ポリ(-カプロラクタム)(PA6)及びポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA66/6T)がある。

【0038】

別の好ましいポリアミドのブレンドには、グループ(II)ポリアミドの2種以上のポリアミドがある。具体的な好ましいブレンドには、PA66及びPA6；並びにPA66、PA6、及びPA66/6Tがある。好ましいブレンドは、好ましくは、熱可塑性熔融混合組成物の総重量に対して、1から15、1から10、及び1から5重量パーセントのPA6を有する。

30

【0039】

種々の実施形態において、29から89.5、49から89.5、又は55から89.5重量パーセントのポリアミド樹脂が熱可塑性ポリアミド組成物中に存在する。好ましくは、ポリアミド樹脂は、融点を有する半結晶性ポリアミドであり、好ましくは、先に開示されたグループ(I)からグループ(V)ポリアミドから選択される。一実施形態において、5重量パーセント未満のポリフェニレンオキシドが熱可塑性組成物に存在し、別の実施形態において、ポリフェニレンオキシドは全く存在しない。好ましくは、ポリアミド樹脂は、ヘキサフルオロイソプロパノール中でサイズ排除クロマトグラフィーにより決定される、少なくとも5000、好ましくは少なくとも10000の数平均分子量を有する。

40

【0040】

アミノ酸

成分b)は、0.50から約5.0重量パーセント、好ましくは0.5から4.0、1.0から4.0、及び1.0から3.0重量パーセントの、第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択され、ヒドロキシルを全く有さずわずか1つのカルボン酸を有する1種以上のアミノ酸である。好ましくは、アミノ酸は、アミノ酸熱安定剤の分子量の計算により、又はアミノ酸がオリゴマー性物質である場合、サイズ排除クロマトグラフィーにより決定される約1000以下、好ましくは500又は300以下の数平均分子量を

50

有する。本発明において有用なアミノ酸には、脂肪族アミノ酸及び芳香族アミノ酸がある。一実施形態において、アミノ酸は、第一級アミノ酸である。

【0041】

用語「アミノ酸」は、塩酸塩、酢酸塩、リン酸塩、一水和物、並びにナトリウム及びカリウム塩を含む、アミノ酸の塩及び水和物を含む。

【0042】

脂肪族アミノ酸は、N - メチルグリシン、DL - アラニン、アミノシクロヘキサンプロピオン酸、2 - アミノイソ酪酸、2 - アミノ酪酸、DL - バリン、DL - tert - ロイシン、DL - ノルバリン、DL - イソロイシン、DL - ロイシン、DL - ノルロイシン、DL - 2 - アミノカプリル酸、 - アラニン、DL - 3 - アミノイソ酪酸、DL - 3 - アミノ酪酸、4 - アミノ酪酸、5 - アミノ吉草酸、6 - アミノカプロン酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノカプリル酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸、1 - アミノ - 1 - シクロプロパンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロペンタンカルボン酸、1 - アミノ - 1 - シクロヘキサンカルボン酸、trans - 4 - (アミノメチル) - シクロヘキサンカルボン酸、2 - アミノ - 2 - ノルボルナンカルボン酸、DL - プロリン、DL - ジペカノリン酸 (dipecanolic acid)、ニペコチン酸、及びDL - リジンからなる群から選択されるものを含む。

【0043】

芳香族アミノ酸は、 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、2 - アミノ安息香酸、2 - フェニルグリシン、2, 2 - ジフェニルグリシン、N - フェニルグリシン、DL - フェニルアラニン、 - メチル - DL - フェニルアラニン、DL - ホモフェニルアラニン、DL - 2 - フルオロフェニルグリシン、DL - 2 - フルオロフェニルアラニン、4 - アミノ - DL - フェニルアラニン水和物、及びN - トリチルグリシンからなる群から選択されるものを含む。

【0044】

一実施形態において、アミノ酸は、6 - アミノヘキサン酸、リジン、11 - アミノウンデカン酸、4 - アミノ安息香酸；及びこれらの化合物の塩からなる群から選択される。

【0045】

ポリエポキシ化合物

任意選択の成分c) は、0 から 5 . 0、好ましくは 0 . 5 から 4 . 0、1 . 0 から 4 . 0、及び 1 . 0 から 3 . 0 重量パーセントの、少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 ASTM D 1652 - 11 法を利用する滴定により決定して、43 から 4000 g / 当量、好ましくは 43 から 1000、70 から 1000、70 から 500、及び 70 から 200 g / 当量のエポキシ当量を有し、8000 未満の数平均分子量 (M_n) を有する。種々の実施形態において、数平均分子量 (M_n) は、2000 未満、1000 未満、及び 400 未満である。好ましくは、ポリエポキシ化合物は 1000 未満の M_n を有する。

【0046】

本発明に有用なポリエポキシ化合物の例には、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル (BDE)、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (BADE)、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル (BFDE)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (TTE)、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、及びグリシジルアミン型エポキシ樹脂がある。本発明に使用できるポリエポキシドのさらなる例には、1, 3 - ブタジエンジエポキシド (MW 86 . 09、エポキシ当量 = 43 . 05) などのポリエンのエポキシ化により製造されたポリエポキシド、1, 2, 7, 8 - ジエポキシオクタン、1, 2, 5, 6 - ジエポキシシクロオクタン、4 - ビニル - 1 - シクロヘキサンジエポキシド、並びに Shell Chemical Company から市販の樹脂、例えば、EKP 206 及び EKP 207 (MW 6, 000、エポキシ当量 670) などのエポキシ化ポリイソブレンコポリマーがある。他の有用なポリエ

10

20

30

40

50

ポキシドは、Momentive, Inc., Columbus, OHから市販の、液体エポキシ樹脂及びビスフェノール-Aから誘導されたEPON(商標)樹脂である。エポキシ樹脂はこれらに限定されず、これらは、単独でも、2種以上の組み合わせでも使用できる。好ましい実施形態において、ポリエポキシ化合物はトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(TTE)である。

【0047】

ポリアミド樹脂メルトの存在下でポリエポキシ化合物とアミノ酸を熔融ブレンドすると、1つ以上のカルボン酸官能基又はアミノ官能基が、ポリエポキシ化合物の1つ以上のエポキシ基と反応して、エポキシ官能基の開環によりエステル(C-O-C(O)-C)結合及び/又はアミノ結合(C-N-C)を形成するように、ポリエポキシ化合物及びアミノ酸化合物が反応する条件を与える。開環反応は、形成される各ポリエステル結合及び/又はアミノ結合に、等量のヒドロキシル基も与える。本明細書において、反応生成物は「アミノ酸-ポリオール化合物」と称される。反応は、ポリアミド樹脂がない状態でも、ポリエポキシとアミノ酸の組み合わせを混合してある反応温度にある反応期間の間加熱して、ポリエポキシのある転化パーセントを与えることにより達成できる。ポリエポキシ化合物のエポキシ転化パーセントは、ポリアミド樹脂のない状態で、エポキシ環水素ジアステレオマーの1つの¹H NMRシグナルに対して、反応の間で変化しない第二の内部標準シグナルを測定することにより決定できる。そのため、ポリアミド樹脂のない状態での、選択されたポリエポキシとアミノ酸の反応を利用すると、選択されたポリエポキシ/アミノ酸組成物がゲル化する傾向を経験的に決定することができる。ゲル化、すなわち、架橋は、組成物の粘度が急激に増加して組成物が加工可能でない点に至るので望ましくない。

【0048】

好ましい実施形態において、熱可塑性熔融混合組成物は、他の成分がない状態で、c)とb)が反応して、成分b)とc)のゲル化点を含まずゲル化点まで、成分(c)のエポキシ当量の少なくとも10パーセントの転化を与えるようなc)とb)の比を有する。

【0049】

ポリアミド樹脂がない状態での好適な反応温度は、23 から250 の範囲を含む。好適な反応期間は、1分から約24時間の範囲を含む。当業者により望まれるとおり、反応は、例えば2気圧から約0.01 mmHgの圧力範囲で；触媒作用、例えば、酸触媒作用又は塩基触媒作用が存在しても存在しなくても；溶媒が存在しても存在しなくても；可塑剤、又は熱可塑性熔融混合組成物において最終的には望ましいと思われる他の添加剤が存在しても存在しなくても実施できる。一実施形態において、反応は触媒の非存在下で実施される。

【0050】

ポリエポキシ化合物(c)とアミノ酸化合物(b)の組み合わせを反応させると、成分(c)のエポキシ当量の少なくとも10パーセントの転化から成分b)とc)のゲル化点を含まずゲル化点までの範囲を有する反応生成物を与える。種々の実施形態において、反応生成物は、成分(c)のエポキシ当量の少なくとも25パーセントの転化、40パーセントの転化、50パーセントの転化、80パーセントの転化、及び85パーセントの転化から成分b)及びc)のゲル化点を含まずゲル化点までの好ましい範囲を有する。

【0051】

種々の実施形態は、ゲル化点に達することなく、100%のエポキシ転化に至ることが可能な反応生成物を与える、ポリエポキシ化合物(c)とアミノ酸化合物(b)の多くの組み合わせを含む。

【0052】

有用な反応生成物を与える、ポリエポキシ化合物(c)とカルボン酸化合物(d)との反応の程度の上限は、ゲル化点のわずかに下である。ゲル化点は、物質が架橋し、もはや流動できず、熔融ブレンドにより均一なブレンドを与えられない点である。ゲル化点は、改変されたCarothers式(G. Odian, Principles of Polymerization, 1981, ISBN 0-471-05146-2, Joh

10

20

30

40

50

n Wiley & Sons, Inc., p. 117 - 119) を利用して計算できるが、それは、分子あたり少なくとも2つの反応性基 A 及び B を有し、少なくとも一方が分子あたり2を超える基を有する2つの試薬の不等な(不定比の(nonstoichiometric)) 反応混合物の統計式である:

$$p_c = 1 / \{ r [1 + (f_A - 2)] [1 + (f_B - 2)] \} \exp 1 / 2 \quad \text{式 (I)}$$

式中:

p_c = 基 A のゲル化点での転化、基 B の転化は $r \times p_c$ である

$r = 1$ 又は < 1 、A 基と B 基の比

$f > 2$ は、2 を超える官能性を有する試薬の官能性である。

【0053】

試薬の官能性の種々の組み合わせに対して式 (I) を利用して計算したゲル化点 (G - 1 ~ G - 6) の例を、表 A に列記する。

【0054】

【表 1】

表A

ゲル化点の例	G1	G2	G3	G4	G5	G6
試薬A (ポリエポキシ)官能性(fA)	4	4	6	6	4	6
試薬B (アミノ酸)官能性(fB)	2	2	2	2	4	6
A試薬とB試薬のモル比	0.5	0.25	0.33	0.083	1	0.5
Aの基とBの基のモル(又は当量)比(r)	1	0.5	1	0.5	1	0.5
ゲル化点(式Iからの基Aの転化の p_c)	0.577	0.816	0.447	0.894	0.333	0.283

【0055】

好ましい実施形態において、b) アミノ酸と c) ポリエポキシ化合物の比は、エポキシ基に対するカルボン酸及びアミノ基の比が 0.1 から 200 の範囲、より好ましくは 1.1 から 200 (過剰なアミン及びカルボン酸) であるようなものである。比は、使用される各試薬の量を、ポリエポキシ化合物及びアミノ酸の当量によりそれぞれ割ることにより決定される。

【0056】

補強剤

様々な実施形態において、熱可塑性熔融混合組成物は、0 から 60 重量パーセント、好ましくは 10 から 60、12.5 から 55、及び 15 から 50 重量パーセントの1種以上の補強剤を含む。補強剤は任意の充填剤でよいが、好ましくは、炭酸カルシウム、円形及び非円形の断面を有するガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボンファイバー、タルク、マイカ、珪灰石、焼成粘土、カオリン、珪藻土、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、炭酸ナトリウムアルミニウム、バリウムフェライト、チタン酸カリウム、並びにこれらの混合物からなる群から選択される。好ましい実施形態において、補強剤は、円形断面を有するガラス繊維及び非円形断面を有するガラス繊維からなる群から選択される。ガラス繊維は、集束剤又はカップリング剤、ガラスとポリアミド樹脂の結合を改善する有機又は無機の物質を有し得る。

【0057】

非円形断面を有するガラス繊維は、ガラス繊維の長手方向に垂直であり断面の最長の直線距離に相当する長軸を有する断面を有するガラス繊維をいう。非円形断面は、長軸に垂直な方向で断面中の最長直線距離に相当する短軸を有する。繊維の非円形断面は、繭型(数字の8)形状、長方形の形状; 楕円形の形状; ほぼ三角形の形状; 多角形の形状; 及び

10

20

30

40

50

長円の形状を含む種々の形状を有しうる。当業者に理解されるとおり、断面は他の形状でもよい。長軸の長さとし短いアクセス (access) の長さの比は、好ましくは約 1.5 : 1 から約 6 : 1 である。その比は、より好ましくは約 2 : 1 から 5 : 1、さらにより好ましくは約 3 : 1 から約 4 : 1 である。好適なガラス繊維は、欧州特許第 0 1 9 0 0 0 1 号明細書及び欧州特許第 0 1 9 6 1 9 4 号明細書に開示されている。

【0058】

熱可塑性溶融混合組成物は、任意選択で、0 から 30 重量パーセントの、反応性官能基及び/又はカルボン酸の金属塩を含むポリマー強化剤を含む。一実施形態において、組成物は、2 から 20 重量パーセントの下記からなる群から選択されるポリマー強化剤を含む：エチレンと、グリシジル(メタ)アクリラートと、任意選択で1種以上の(メタ)アクリラートエステルとのコポリマー；不飽和カルボン酸無水物によりグラフトされたエチレン/ - オレフィン又はエチレン/ - オレフィン/ジエンコポリマー；エチレンと、2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリラートと、任意選択で1種以上の(メタ)アクリラートエステルとのコポリマー；Zn、Li、Mg、又はMn化合物と反応して対応するイオノマーを形成する、エチレンとアクリル酸のコポリマー。

【0059】

本発明の熱可塑性組成物は、「補助安定剤」と称される、ポリエポキシ化合物及び/又はアミノ酸以外の当該技術分野で一般に使用されるさらなる熱安定剤又は酸化防止剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、潤滑剤、並びに着色剤及び顔料などの、0 から 10 重量パーセントのさらなる添加剤を含んでもよい。一実施形態において、0.02 から 0.5 重量パーセントの1種以上の潤滑剤が存在する。別の実施形態において、0.1 から 3.0 重量パーセントの1種以上の着色剤が存在するが、重量パーセント着色剤は、着色剤に伴う担体の重量を含む。一実施形態において、着色剤は、カーボンブラック及びニグロシン黒色顔料の群から選択される。

【0060】

補助安定剤には、引用により本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 2 9 8 1 9 号明細書、Palmer et al に開示される銅安定剤、第二級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定剤 (HALS)、ヒンダードフェノール、及びこれらの混合物がある。

【0061】

一実施形態において、さらなる添加剤は、金属酸化物及び金属水酸化物から選択される無機塩基を含むべきではない。例えば、ポリエポキシ化合物及びアミノ酸を有する熱可塑性溶融混合組成物中の水酸化マグネシウムの存在は、AOA引張強度保持率に対して、著しい負の効果を有することが見出された。

【0062】

溶融ブレンド

本明細書では、熱可塑性組成物は溶融ブレンドによる混合物であり、この場合、全てのポリマー性成分は十分に混合され、全ての非ポリマー性成分はポリマーマトリックスに十分に分散される。どのような溶融ブレンド法も、本発明のポリマー性成分と非ポリマー性成分を混合するのに利用できる。例えば、ポリマー性成分と非ポリマー性成分は、一軸押出機若しくは二軸押出機、攪拌機、一軸若しくは二軸ニーダー、又はバンバリーミキサーなどのメルトミキサーに供給され、添加工程は、全成分の一度の添加でも、数バッチの段階的な添加でもよい。ポリマー性成分及び非ポリマー性成分が数バッチで段階的に加えられる場合、ポリマー性成分及び/又は非ポリマー性成分の一部が最初に加えられ、次いで、次に加えられる残りのポリマー性成分及び非ポリマー性成分と、十分に混合した組成物が得られるまで溶融混合される。補強充填剤が長い物理的形状を呈する場合(例えば、長いガラス繊維)、延伸押出成形を利用して、補強された組成物を調製できる。

【0063】

好ましい実施形態において、本明細書に開示される熱可塑性溶融混合組成物は、ASTM D 3 8 3 5 に従い 1 0 0 0 秒⁻¹ のせん断速度で、キャピラリーレオメーター中で、

ポリアミド樹脂の融点の10 から30 超の温度で測定された、保持時間5分での溶融粘度の600%未満、好ましくは300、200未満、最も好ましくは130%未満の保持時間25分での溶融粘度を有する。

【0064】

溶融ブレンド

別の実施形態は、熱可塑性溶融混合組成物を与える連続的なプロセスであって

A) 下記を溶融ブレンドして

- a) 15から99重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；
- b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50から約5.0重量パーセントのアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか1つのカルボン酸を有するアミノ酸；
- d) 0から60重量パーセントの補強剤；
- e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；並びに
- f) 0から10重量パーセントのさらなる添加剤；

ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドを与えること；並びに

B) 前記ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドを

- c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0.5から5.0重量パーセントのポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合ASTM D1652 - 11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシ当量を有し、8000未満の数平均分子量(M_n)を有するポリエポキシ化合物；

と溶融ブレンドすることを含み、

但し、成分a)、b)、c)、d)、e)、及びf)の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいている、連続的なプロセスである。

【0065】

連続プロセスの一実施形態において、成分d)、e)、及びf)の1つ以上は、工程B)において、前記ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドと溶融ブレンドされる。

【0066】

連続プロセスの別の実施形態は、前記ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドを成分b)と溶融ブレンドすることが、前記1種以上のポリエポキシ化合物をポンプにより前記ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドに計量して供給することにより与えられるものである。

【0067】

別の実施形態は熱可塑性溶融混合組成物を与えるプロセスであって

A) 下記を溶融ブレンドすること；

- a) 15から99重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；
- b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50から約5.0重量パーセントの1種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか1つのカルボン酸を有するアミノ酸；
- c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0.5から5.0重量パーセントの1種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合ASTM D1652 - 11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシ当量を有し、8000未満の数平均分子量(M_n)を有するポリエポキシ化合物；
- d) 0から60重量パーセントの補強剤；
- e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；
- f) 0から10重量パーセントのさらなる添加剤；

を含み、

但し、成分b)アミノ酸及びc)ポリエポキシ化合物が、溶融ブレンドの間に同時に加えられるプロセスである。

【 0 0 6 8 】

他の実施形態は、熱可塑性溶融混合組成物が、ASTM D 3835 に従い 1000 秒⁻¹ のせん断速度で、キャピラリーレオメーター中で、ポリアミド樹脂の融点の 10 から 30 超の温度で測定された、保持時間 5 分での溶融粘度の 600 % 未満の保持時間 25 分での溶融粘度を有する、先に開示された連続又は同時プロセスである。

【 0 0 6 9 】

プロセスの他の実施形態は、10 から 60 重量パーセントの成分 d) 補強剤を、ポリアミドの量を 15 から 89 重量パーセントにする必要な低減と共に含む。

【 0 0 7 0 】

熱可塑性溶融混合組成物に関して先に開示された好ましい実施形態は全て、本明細書に開示される熱可塑性溶融混合組成物を調製するためのプロセス及び方法に適用できる。

【 0 0 7 1 】

先に開示された溶融混合組成物は、それから製造された成形品又は押出品の高温での長期の熱安定性を増大させるのに有用である。物品の長期の熱安定性は、厚さ 2 mm の試験試料をオープン中で種々の試験温度で種々の試験期間曝露させて（空気加熱老化試験）評価できる。本明細書に開示される組成物のオープン試験温度は、170 で 500、1000、又は 2000 時間の試験期間；210 で 500 又は 1000 時間の試験期間；及び 230 で 500、1000、又は 1500 時間の試験期間でよい。試験試料は、空気加熱老化試験の後、引張強度及び破断点伸び（elongation to break）に関して ISO 527-2 / 1BA 試験法に従って試験され、同一組成及び形状を有する成形時乾燥（dry as molded）（DAM）である曝露されていない対照と比較される。DAM 対照との比較により、引張強度保持率及び / 又は破断点伸び保持率が与えられ、そのようにして、種々の組成物を長期の熱安定性性能に関して評価できる。

【 0 0 7 2 】

別の実施形態は、熱可塑性溶融混合組成物の空気加熱老化試験（AOA）条件下での引張強度保持率を向上させる方法であって

下記を溶融ブレンドすること：

- a) 15 から 99 重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；
- b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50 から約 5.0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか 1 つのカルボン酸を有するアミノ酸；
- c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0.5 から 5.0 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 ASTM D 1652 - 11 法を利用する滴定により決定して、43 から 4000 g / 当量のエポキシ当量を有し、8000 未満の数平均分子量（ M_n ）を有するポリエポキシ化合物；
- d) 0 から 60 重量パーセントの補強剤；
- e) 0 から 30 重量パーセントのポリマー強化剤；並びに
- f) 0 から 10 重量パーセントのさらなる添加剤；

を含み、

但し、ポリエポキシ化合物とアミノ酸化合物が反応して前記熱可塑性溶融混合組成物を与え；前記溶融混合組成物から調製され、ISO 527-2 / 1BA に従って試験され、空気雰囲気中で 230 の試験温度で、1000 時間の試験期間曝露された厚さ 2 mm のテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものと比べて、平均で、少なくとも 40 パーセントの引張強度保持率を有し；ポリアミド樹脂が、本明細書で定義されるグループ（IIB）ポリアミド、グループ（III）ポリアミド、グループ（IV）ポリアミド、グループ（V）ポリアミドからなる群から選択される 1 種以上のポリアミドを含む、引張強度保持率を向上させる方法である。

【 0 0 7 3 】

一実施形態は、先に開示された熱可塑性溶融混合組成物を含む成形又は押出された熱可

10

20

30

40

50

塑性物品であって、ポリアミド樹脂が１種以上のグループ（Ⅰ）ポリアミドを含み、前記溶融混合組成物から調製され、ISO 527-2/1BAに従って試験され、空気雰囲気中で、試験温度１７０ で試験期間５００時間の間曝露された厚さ２mmのテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものとは比べて、平均で、少なくとも４０パーセント、好ましくは少なくとも５０、６０、７０、８０、及び９０％の引張強度保持率を有する成形又は押出された熱可塑性物品である。

【００７４】

一実施形態は、上記実施形態に開示された熱可塑性溶融混合組成物を含む成形又は押出された熱可塑性物品であって、ポリアミド樹脂が１種以上のグループ（ⅠⅠ）ポリアミドを含み、前記溶融混合組成物から調製され、ISO 527-2/1BAに従って試験され、空気雰囲気中で、試験温度２１０ で試験期間５００時間の間曝露された厚さ２mmのテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものとは比べて、平均で、少なくとも４０パーセント、好ましくは少なくとも５０、６０、７０、８０、及び９０％の引張強度保持率を有する成形又は押出された熱可塑性物品である。

10

【００７５】

一実施形態は、上記実施形態に開示された熱可塑性溶融混合組成物を含む成形又は押出された熱可塑性物品であって、ポリアミド樹脂が、グループ（ⅠⅠＢ）ポリアミド、グループ（ⅠⅠⅠ）ポリアミド、グループ（ⅠⅤ）ポリアミド、グループ（Ⅴ）ポリアミド、及びグループ（ⅤⅠ）ポリアミドからなる群から選択される１種以上のポリアミドを含み、前記溶融混合組成物から調製され、ISO 527-2/1BAに従って試験され、空気雰囲気中で、試験温度２３０ で試験期間１０００時間の間曝露された厚さ２mmのテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものとは比べて、平均で、少なくとも４０パーセント、好ましくは少なくとも５０、６０、７０、８０、及び９０％の引張強度保持率を有する成形又は押出された熱可塑性物品である。

20

【００７６】

別の態様において、本発明は、本明細書に開示される熱可塑性ポリアミド組成物を付形することによる、物品の製造方法に関する。物品の例は、フィルム又はラミネート、自動車部品又はエンジン部品又は電気／電子部品である。「付形」とは、例えば押出、射出成形、熱成形（thermoforming molding）、圧縮成形、又はブロー成形などの任意の付形技法を意味する。好ましくは、物品は射出成形又はブロー成形により付形される。

30

【００７７】

本明細書に開示される成形又は押出された熱可塑性物品は、以下の要件の１つ以上を満たす多くの車両用構成部品において用途を有しうる：高い衝撃の要件；大幅な重量削減（例えば従来の金属に対して）；高温に対する抵抗性；油環境に対する抵抗性；冷却液などの化学薬剤に対する抵抗性；よりコンパクトで一体化した設計を可能にする騒音低減。具体的な成形又は押出された熱可塑性物品は、給気冷却器（CAC）；シリンダーヘッドカバー（CHC）；オイルパン；サーモスタット及びヒーターハウジング及び冷却液ポンプを含むエンジン冷却装置；マフラー及び触媒コンバーターのハウジングを含む排気装置；給気マニホールド（AIM）；並びにタイミングチェーンベルトフロントカバーからなる群から選択される。長期の高温曝露に対する望まれる機械的抵抗性の代表的な例として、給気冷却器を挙げることができる。給気冷却器は、エンジンの燃焼効率を高める車両のラジエーターの一部である。給気冷却器は、給気温度を下げ、ターボチャージャー中での圧縮の後空気の密度を上げ、それにより、より多くの空気がシリンダーに入るようにしてエンジンの効率を高める。空気が給気冷却器に入る時、その温度は２００ を超えることがあるので、この部品は、高温で長期間良好な機械的性質を維持する組成物からできていることが要求される。また、老化時に白化を全く又はほとんど示さない付形された物品を有することが非常に望ましい。

40

【００７８】

本発明は以下の実施例によりさらに説明される。以下の実施例が説明目的のみのもので

50

あり、本発明を限定するために使用されないことを理解されたい。

【0079】

方法

溶融ブレンド方法

30mm押出機法

表1～6、8～10及び12にある実施例及び比較例は、表に列記した成分を、ポリアミドB及びPA66組成物には約280～290 で、ポリアミドA(PA6T/66 55:45)組成物には310 のバレル設定で運転している30mm二軸押出機(Co per i o n のZSK 30)中で、全組成物でスクリー回転数約300～400rpm、スループット30～40ポンド/時(13.6～18.1kg/時)、及び手作業で測定した溶融温度約300～360 を利用して溶融ブレンドして調製した。ガラス繊維は、スクリーサイドフィーダーによりメルトに加え、他の成分は全て、以下の方法1及び2に述べる以外、押出機の初めで加えた。表に示す成分の量は、熱可塑性組成物の総重量に対する重量パーセントで表す。

10

【0080】

以下の方法を利用して、液体ポリエポキシ化合物を加えた。

【0081】

方法1(実施例4、5、12、及び13、並びに表7～11で利用)液体ポリエポキシドTTEをTeledyne ISCOポンプで計量し、押出機のパレル5でガラス繊維を加える直前にパレル4に加えた。

20

【0082】

方法2(比較例C-1及びC-4、並びに実施例8、16、及び19～23で利用)-ポリアミドの一部(例えば500g)を、Bantam Micropulverizer中で低温粉碎に付して、平均粒径約1ミリの粒子を与えた。液体又は油の成分(例えばTTE)を、粉碎した粒子中でブレンドして均一なブレンドを与え、均一なブレンドを押出機に加えた。

【0083】

配合した混合物を、レース又はストランドの形態で押し出し、水浴中で冷却し、細断してグラニュールにした。

【0084】

30

40mm押出機法

表7、11及び13に列記した例及び比較例は、40mm二軸押出機(Werner & Pfleiderer ZSK-40)を使用した以外、先に開示した手順と同様に調製した。バレル温度を280 に設定し、スクリー回転数を200～500rpmに、スループットを175～350ポンド/時(79.4～158.8kg/時)に設定し、全組成物で溶融温度を測定すると300～360 であった。ガラス繊維をスクリーサイドフィーダーによりメルトに加え、TTEエポキシド以外の他の成分全てを押出機の初めで加えたが、TTEエポキシドはK-Tronポンプを使用したことを除いて先に開示した方法1により加えた。

【0085】

40

機械的引張性質

機械的引張性質、すなわち、弾性率、破断応力(引張強度)、及び破断歪(破断点伸び)は、ISO 527-2/1BAに従い測定した。測定は、厚さ2mmの射出成形ISO引張試験片に対して、試験速度5mm/分で行った。金型温度は、PA6T/DT試験片では145～150 であった。金型温度は、PA6T/66及びPA66/6T及びPA66+PA6試験片では90～100 であった。溶融温度は、両樹脂で325～330 であった。

【0086】

空気加熱老化試験(AOA)

試験片は、ISO 2578に詳述されている手順に従い、空気再循環オープン(He

50

raeus、UT6060型)で熱老化させた。種々の熱老化時間で、試験片をオープンから取り出し、室温に冷却し、試験の準備ができるまで、アルミニウムで裏打ちされた袋に密封した。次いで、引張機械的性質を、Zwick引張装置を使用してISO 527に従って測定した。5個の検体から得られた平均値を表に与える。

【0087】

溶融粘度

溶融粘度の保持率を、ASTM D3835に従って、キャピラリーレオメーター(Kayness)中で、せん断速度1000秒⁻¹で、ポリアミド樹脂の融点の10から30超の温度で測定して、保持時間5分での溶融粘度と比べた保持時間25分として決定した。

【0088】

エポキシ転化の¹H NMR法

¹Hスペクトルを、500MHzで運転するBruker 500MHz NMR分光計で、CDCl₃中で記録した。ポリエポキシ化合物中のエポキシ官能基の転化パーセントは、エポキシ環水素ジアステレオマーの1つの¹H NMRシグナルを、ポリヒドロキシ化合物との反応の間変化しない第二の内部標準シグナルに対して測定することにより決定する。出発組成物中のエポキシ官能基及び標準のモル並びに標準シグナル中の水素の数に関して調整したエポキシ環水素シグナルと標準シグナルの比を利用して、転化%を決定する。例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(TTE)では、TTEのメチル基を内部標準シグナル(0.80ppm)として選び、エポキシ水素ジアステレオマー(2.55ppm)の1つが測定されるエポキシシグナルである。以下の計算をすると転化%が得られる。

【0089】

【数1】

$$\text{エポキシの転化(\%)} = 100 - \frac{2.55\text{ppmでのピーク面積(ブロードCH}_2\text{,TTEエポキシ環)}}{0.80\text{ppmでのピーク面積(ブロードCH}_3\text{CH}_2\text{,TTE)}} \times 100$$

【0090】

この場合、1つの等価なジアステレオマー水素をそれぞれ有する3つの等価なエポキシ基及び内部標準中に3つの等価なメチル水素があるので、比の調整は必要でない。

【0091】

白化決定法

2つの5インチ×3インチ×3mmのプラークを、相対湿度85%及び85の条件下の人工気候室に配置することにより処理した。1日後、プラークの1つを気候室から除き、目視検査した。110°の反射で決定されるL値を、ChromaVision MA100 Multi-Angle分光光度計(X-Rite, Incorporated, Grandville, Michiganにより製造)で測定した。Lは、CIELAB色空間での白さの通常の尺度である。L値を、表裏両方で、プラーク上の4つの位置で測定し、L値を平均した。Lの決定を、処理していないプラークでも実施した。処理していないプラークの4つのL測定値の平均を、処理したプラークの4つの測定の平均から引いて、L値を決定した。7日後、第二のプラークを気候室から取り出し、L値及びL値を決定した。低いL値はより暗いプラークに対応し、高いL値はより明るいプラークに対応する。したがって、正のLは、より暗い色からより明るい色への変化を意味する。

【0092】

調査により、目視観察をすると、当業者ならば、分光学的測定手段により決定されるL値に相当する、表Bに列記した3つのレベルの白化を特定できるだろうということを見出した。そのため、いくつかの例においてこの関係を利用し、目視の観察を利用して、L値が簡便に測定できない場合白化を評価した。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 B - 白化の特性化

目視観察	ΔL (110°)
なし	$\Delta L < 5$
わずか	$5 < \Delta L < 15$
中程度	$15 < \Delta L < 25$
顕著	$\Delta L > 25$

10

【0094】

材料

ポリアミド A は、テレフタル酸、アジピン酸、及びヘキサメチレンジアミンから製造された Zytel (登録商標) HTN502HNC010 6T/66 コポリアミドを意味し、2つの酸が55:45のモル比で使用されており(PA6T/66)、融点が310であり、ASTM D2857法による固有粘度(IV)が典型的には約1.07であり、E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから市販されている。

【0095】

20

ポリアミド B は、およそ80 meq/kgのアミン末端を有するPA66/6T(75/25モル比繰り返し単位)を意味し、ASTM D-789法による典型的な相対粘度(RV)が41であり、典型的な融点が268であり、以下の手順により与えた。

【0096】

ポリアミド66塩溶液(3928ポンド、51.7重量パーセント、pH8.1)及び2926ポンドの25.2重量%のpH7.6のポリアミド6T塩溶液を、100gの従来の消泡剤、20gの次亜リン酸ナトリウム、220gの重炭酸ナトリウム、2476gの80%HMD水溶液、及び1584gの氷酢酸と共にオートクレーブに入れた。次いで、溶液を、圧力を265 psiaまで上げながら加熱し、その時点で、蒸気を抜いて圧力を265 psiaに保ち、バッチの温度が250に達するまで加熱を続けた。次いで、バッチ温度をさらに280~290に上げながら、圧力をゆっくりと6 psiaに下げた。次いで、圧力を6 psiaに保ち、温度を280~290に20分間保った。最後に、ポリマーメルトを押し出してストランドにし、冷却し、切断してペレットした。

30

【0097】

PA66は、1,6-ヘキサン二酸及び1,6-ヘキサメチレンジアミンでできた脂肪族ポリアミドを意味し、典型的な相対粘度が49であり、融点が約263であり、E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから、商標Zytel(登録商標)101NC010ポリアミドで市販されている。

【0098】

40

PA6は、BASF Corporation, Florham Park, NJ, 07932から市販されているUltramid(登録商標)B27ポリアミド6樹脂(ポリ)カプロラクタムを意味する。

【0099】

ガラス繊維 A は、日本電気硝子、大阪、日本により製造されたNEG D187Hガラス繊維を意味する。

【0100】

ガラス繊維 B は、Chongqing Polycomp International Corp., Chongqing, Chinaから市販されているCPIC 301HPチョップドグラスファイバーを意味する。

50

【0101】

黒色顔料Aは、ZYTEL（登録商標）FE3786 BK031C黒色コンセントレート、PA66キャリア中の40重量%ニグロシン黒色顔料コンセントレートを意味する。

【0102】

黒色顔料Bは、ZYTEL（登録商標）FE3779 BK031C黒色コンセントレート、PA6キャリア中の25重量%カーボンブラックを意味する。

【0103】

銅熱安定剤は、7部のヨウ化カリウム及び1部のヨウ化銅の0.5部のステアリン酸アルミニウムワックスバインダー中の混合物を意味する。

10

【0104】

Kemamide E180潤滑剤は、Chemtura Corp., Philadelphia, PAから市販されているN-ステアリルエルカミド、CAS No. [10094-45-8]を意味する。

【0105】

TRX（登録商標）301コポリマーは、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから市販されている無水マレイン酸修飾EPDMを意味する。

【0106】

EPON（商標）樹脂1009Fは、Momentive, Inc., Columbus, OHから市販されている、液体エポキシ樹脂及びビスフェノール-Aから誘導された高分子量固形エポキシ樹脂（2300～3600当量のエポキシ）である。

20

【0107】

EPON（商標）樹脂1002Fは、Momentive, Inc. から市販されている、液体エポキシ樹脂及びビスフェノール-Aから誘導された固形エポキシ樹脂（600～700当量のエポキシ）である。

【0108】

EPON（商標）樹脂2002は、Momentive, Incから市販されている、ビスフェノール-Aから誘導された固体エポキシ樹脂（675～760当量のエポキシ）である。

30

【0109】

EPON（商標）樹脂SU-8は、Momentive, Inc. から市販されているフレークエポキシ樹脂（195～230当量のエポキシ）である。

【0110】

EPON（商標）樹脂165は、Momentive, Inc. から市販されている固体エポキシ樹脂（200～230当量のエポキシ）である。

【0111】

TTEは、Sigma-Aldrichのトリメチロールプロントリグリシジルエーテルを意味する。

【0112】

6-アミノヘキサン酸はAldrich Chemical Coから入手した。

40

【0113】

リジン塩酸塩はAldrich Chemical Coから入手した。

【0114】

カプロラクタムはAldrich Chemical Coから入手した。

【0115】

11-アミノウンデカン酸はAldrich Chemical Coから入手した。

【0116】

4-アミノ安息香酸はAldrich Chemical Coから入手した。

【実施例】

50

【0117】

種々の実施形態の実施例及び比較例を表1～13に列記する。

【0118】

空気加熱老化試験(AOA)後の引張強度保持率;並びに熔融粘度及び熔融粘度の保持率は、射出成形部品の重要な性能パラメーターである。実施例1は、アミノ酸を含む熱可塑性組成物が、アミノ酸のない比較例C-2より、著しく高いAOA(1000時間、230)引張強度保持率を示したことを表した。実施例2及び3は、実施例1と組成が類似であるが、ポリエポキシ化合物を加えてあり、実施例1に比較して熔融粘度が増加した。このように、アミノ酸は、AOA引張強度保持率を向上させたが、熔融粘度を低下させる傾向もあった。ポリエポキシ化合物をメルトブレンドに加えると、熔融粘度が増加した。アミノ酸のない状態でエポキシ化合物を添加すれば、多くの場合、押出機が「トルクアウト(torque out)」して加工が停止するだろう高レベルに粘度が増加するだろう。

10

【0119】

他の実施例及び比較例は、本発明の種々の実施形態を説明する。特に、比較例C-16(表9)は、第二のポリアミド樹脂がないPA66樹脂の性能を表す。PA66は、単独で、230/1500時間のAOAの後にわずか14%のTS保持率を示すが、追加のPA66/6Tを有する実施例36～39は、同じ試験条件下で41～90%TS保持率を示す。

【0120】

20

さらに、PA66+PA6を有するがポリエポキシ及びアミノ酸が無い比較例C-20は、230/1000時間AOAの後で0%のTS保持率を示した。その一方で、PA66+PA6を有し、ポリエポキシ及びアミノ酸が加えられた実施例41は、230/1500時間AOAの後で59%のTS保持率を示す。表10に列記した他のブレンドは、230/1500時間AOAの後で、95%から103%のTS保持率を示す。

【0121】

【表 3】

表 1A

例	C1	C2	1	2	3
ポリアミド B (PA66/6T)	62.40	63.40	61.17	60.17	60.17
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.60	0.60	0.83	0.83	0.83
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00				
Epon 1009F				1.00	
Epon 1002F					1.00
6-アミノヘキサン酸			2.00	2.00	2.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥					
TS [MPa]	213	225	210	207	210
EB [%]	3.5	4.3	3.7	3.5	3.6
230℃で 500 時間の AOA					
TS [MPa]	129	68	182	72	115
TS 保持率 [%]	61%	30%	87%	35%	55%
EB [%]	1.8	1.0	2.6	1.1	1.8
EB 保持率	51%	23%	72%	32%	49%
230℃で 1000 時間の AOA					
TS [MPa]	53	12	189	90	88
TS 保持率 [%]	25%	5%	90%	44%	42%
EB [%]	1.2	0.2	3.7	1.4	1.3
EB 保持率	34%	5%	101%	41%	36%
290℃/310℃での溶融粘度					
5 分での MV	393.8	268.4	116.6	139.1	148.6
25 分での MV	462.2	238.3	92.9	104.2	109.4
MV の保持%	117%	89%	80%	75%	74%

全ての表で、TS = 引張強度及び EB = 破断点伸び

【 0 1 2 2 】

【表 4】

表 1B

例	4	5	6	7	8
ポリアミド B (PA66/6T)	60.17			60.07	59.17
ポリアミド A (PA6T/66)		60.17	61.17		
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.40	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00	1.00			1.00
Epon 1009F					
Epon 1002F					
6-アミノヘキサン酸	2.00	2.00	2.00	3.00	3.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥					
TS [MPa]	208	215	187	213	221
EB [%]	4.1	3.1	2.6	3.5	3.7
230℃で 500 時間の AOA					
TS [MPa]	201	152	125	188	197
TS 保持率 [%]	97%	71%	67%	88%	89%
EB [%]	3.5	1.9	1.5	2.7	2.8
EB 保持率	85%	63%	58%	77%	76%
230℃で 1000 時間の AOA					
TS [MPa]	199	161	145	169	153
TS 保持率 [%]	96%	75%	78%	79%	69%
EB [%]	4.4	2.7	2.3	2.6	2.4
EB 保持率	107%	89%	90%	74%	65%
290℃/310℃での熔融粘度					
5 分での MV	462.3	234.2	284.5	118.0	195.0
25 分での MV	423.5	155.3	232.2	93.5	161.7
MV の保持%	92%	66%	82%	79%	83%

【 0 1 2 3 】

【表 5】

表 2

例	9	10	11	12	13	14
ポリアミド B (PA66/6T)	61.17	60.17	60.17	60.17		
ポリアミド A (PA6T/66)					60.17	61.17
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE				1.00	1.00	
Epon 1009F		1.00				
Epon 1002F			1.00			
リジン塩酸塩	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥						
TS [MPa]	197	181	192	208	202	171
EB [%]	3.0	2.7	2.9	3.1	2.6	2.2
230℃で 500 時間の AOA						
TS [MPa]	189	199	200	228	120	171
TS 保持率 [%]	96%	110%	104%	110%	60%	100%
EB [%]	2.5	2.6	2.7	3.1	1.5	2.1
EB 保持率	85%	95%	92%	102%	57%	92%
230℃で 1000 時間の AOA						
TS [MPa]	176	202	187	206	92	140
TS 保持率 [%]	89%	112%	97%	99%	46%	82%
EB [%]	3.0	3.4	3.1	3.5	2.3	2.5
EB 保持率	100%	125%	107%	114%	87%	111%
290℃/310℃での溶融粘度						
5 分での MV	125.2	95.2	98.6	148.8	209.7	279.4
25 分での MV	116.7	86.0	76.1	115.3	141.4	171.6
MV の保持%	93%	90%	77%	77%	67%	61%

【 0 1 2 4 】

【表 6】

表 3

例	C1	C2	C3	C4
ポリアミド B (PA66/6T)	62.40	63.40	60.40	59.40
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.60	0.60	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00			1.00
カプロラクタム			3.00	3.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥				
TS [MPa]	213	225	217	224
EB [%]	3.5	4.3	3.6	3.9
230℃で 500 時間の AOA				
TS [MPa]	129	68	105	188
TS 保持率 [%]	61%	30%	48%	84%
EB [%]	1.8	1.0	1.5	2.5
EB 保持率	51%	23%	42%	64%
230℃で 1000 時間の AOA				
TS [MPa]	53	12	28	104
TS 保持率 [%]	25%	5%	13%	46%
EB [%]	1.2	0.2	1.1	1.7
EB 保持率	34%	5%	31%	44%
290℃/310℃での溶融粘度				
5 分での MV	393.8	268.4	204.4	360.4
25 分での MV	462.2	238.3	180.8	286.1
MV の保持%	117%	89%	88%	79%

【 0 1 2 5 】

【表 7】

表 4

例	15	16
ポリアミド B (PA66/6T)	60.30	59.40
銅熱安定剤	0.40	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10
TTE		1.00
11-アミノウンデカン酸	3.00	3.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥		
TS [MPa]	226	224
EB [%]	3.2	3.8
230℃で 500 時間の AOA		
TS [MPa]	203	186
TS 保持率 [%]	90%	83%
EB [%]	2.7	2.5
EB 保持率	84%	66%
230℃で 1000 時間の AOA		
TS [MPa]	168	84
TS 保持率 [%]	74%	38%
EB [%]	3.4	1.5
EB 保持率	106%	39%
290℃/310℃での溶融粘度		
5 分での MV	100.4	189.8
25 分での MV	107.5	194.9
MV の保持%	107%	103%

【 0 1 2 6 】

【表 8】

表 5A

例	17	18	19	20
ポリアミド B (PA66/6T)	61.40	59.40	58.40	56.90
TRX-301	1.00	3.00	3.00	2.50
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.60	0.60	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE			1.00	1.00
4-アミノ安息香酸	1.00	1.00	1.00	3.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥				
TS [MPa]	230	222	229	230
EB [%]	5.4	5.4	6.1	4.9
230℃で 500 時間の AOA				
TS [MPa]	187	200	189	206
TS 保持率 [%]	81%	90%	83%	90%
EB [%]	3.6	4.2	3.9	4.1
EB 保持率	67%	76%	64%	83%
230℃で 1000 時間の AOA				
TS [MPa]	177	205	142	182
TS 保持率 [%]	77%	92%	62%	79%
EB [%]	3.6	4.9	3.2	3.9
EB 保持率	67%	90%	52%	79%

液体エポキシを方法 2 により添加

【 0 1 2 7 】

【表 9】

表 5B

例	21	22	23	C5
ポリアミド B (PA66/6T)	51.90	61.40	59.40	55.90
PA 6	5.00			5.00
TRX-301	2.50			2.50
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.60	0.60	0.60	0.60
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
TTE	1.00	1.00	1.00	
4-アミノ安息香酸	3.00	1.00	3.00	
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00
引張性質、成形時乾燥				
TS [MPa]	222	227	214	204
EB [%]	5.3	3.9	3.3	4.5
230℃で 500 時間の AOA				
TS [MPa]	219	184	196	104
TS 保持率 [%]	99%	81%	92%	51%
EB [%]	4.4	2.5	2.7	1.5
EB 保持率	83%	64%	81%	33%
230℃で 1000 時間の AOA				
TS [MPa]	205	122	153	17
TS 保持率 [%]	92%	54%	71%	8%
EB [%]	4.5	1.9	2.7	0.2
EB 保持率	84%	49%	82%	4%

液体エポキシを方法 2 により添加

【 0 1 2 8 】

【表 10】

表 6A

例	C-6	24	25	C-7	26
ポリアミド B (PA 66/6T)	58.00	53.57	58.57	57.07	55.57
PA 6	5.00	5.00		5.00	5.00
ガラス繊維 A	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	1.00	0.83	0.83	0.83	0.83
Epon 2002		3.00	3.00		
Epon 165				1.00	1.00
リジン・HCl		1.50	1.50		1.50
引張性質、成形時乾燥					
TS [MPa]	191	202	215	206	220
EB [%]	5.4	3.3	3.4	4.2	3.4
230℃で 1000 時間の AOA					
TS [MPa]	17	178	114	128	163
<i>TS 保持率 [%]</i>	<i>9%</i>	<i>88%</i>	<i>53%</i>	<i>62%</i>	<i>74%</i>
EB [%]	0	2.2	1.7	1.6	2.1
<i>EB 保持率 [%]</i>	<i>0%</i>	<i>67%</i>	<i>51%</i>	<i>38%</i>	<i>62%</i>
290℃での溶融粘度					
5 分での MV [Pa·s]	N/A	150	199	401	161
25 分での MV [Pa·s]	N/A	98	147	238	101
<i>MV の保持%</i>	<i>N/A</i>	<i>65%</i>	<i>74%</i>	<i>59%</i>	<i>63%</i>

10

20

30

【0129】

【表 1 1】

表 6B

例	C-6	C-8	27	C-9	28
ポリアミド B (PA 66/6T)	58.00	57.07	55.57	56.07	54.57
PA 6	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
ガラス繊維 A	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	1.00	0.83	0.83	0.83	0.83
Epon 2002					
Epon SU-8		1.00	1.00	2.00	2.00
Epon 165					
リジン・HCl			1.50		1.50
引張性質、成形時乾燥					
TS [MPa]	191	211	209	196	200
EB [%]	5.4	3.5	3.5	3.8	3.3
230℃で 1000 時間の AOA					
TS [MPa]	17	130	180	118	174
TS 保持率 [%]	9%	62%	86%	60%	87%
EB [%]	0	1.7	2.3	1.5	2.3
EB 保持率 [%]	0%	48%	66%	40%	68%
290℃での溶融粘度					
5 分での MV [Pa・s]	N/A	232	196	252	138
25 分での MV [Pa・s]	N/A	147	142	139	75
MV の保持%	N/A	63%	72%	55%	54%

【 0 1 3 0 】

【表 12】

表 7

例	C-10	C-11	29	30	C-12	31
ポリアミド B (PA 66/6T)	62.17	62.92	60.17	45.02	62.17	60.17
ガラス繊維 A	35.00	35.00	35.00	50.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.25	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
TTE	1.00	0.25	1.00	1.00		
Epon 1009F					1.00	1.00
L-リジン・HCl			2.00	2.00		2.00
引張性質、成形時乾燥						
TS [MPa]	na	197	206	234	190	187
EB [%]	na	3.9	3.0	2.7	3.8	2.8
230℃で 500 時間の AOA						
TS [MPa]	na	117	214	257	101	198
TS 保持率 [%]		59%	104%	110%	53%	106%
EB [%]	na	3.5	4.4	4.6	3.3	4.4
EB 保持率 [%]	na	91%	146%	174%	88%	157%
230℃で 1000 時間の AOA						
TS [MPa]	na	19	140	186	0	133
TS 保持率 [%]	na	10%	68%	80%	0%	71%
EB [%]	na	0.5	4.0	4.3	0	3.4
EB 保持率 [%]	na	12%	131%	163%	0%	122%

液体エポキシを方法 1 により添加

【0131】

C - 10 組成物は、40 mm 押出機中で非常に高粘度のメルトブレンドを与え、さらに加工することができなかった。

【0132】

【表 13】

表 8

例	C-13	C-14	32	33	C-15	34	35
ポリアミド A (PA 6T/66)	63.07	62.07	60.07	60.07	61.07	59.07	59.07
ガラス繊維 A	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
TTE		1.00	1.00	1.00			
Epon 1009F					2.00	2.00	2.00
リジン・HCl			2.00			2.00	
6-アミノヘキサン酸				2.00			2.00

引張性質、成形時乾燥

TS [MPa]	221	218	211	218	218	210	218
EB [%]	3.1	2.8	2.6	2.8	3.0	2.6	2.8

230℃で 500 時間の AOA

TS [MPa]	136	176	213	175	141	155	113
TS 保持率 [%]	62%	81%	101%	80%	65%	74%	52%
EB [%]	1.7	2.0	2.4	2.3	1.7	1.9	1.4
EB 保持率 [%]	54%	72%	93%	80%	56%	73%	50%

230℃で 1000 時間の AOA

TS [MPa]	90	73	147	175	96	163	155
TS 保持率 [%]	41%	34%	70%	81%	44%	78%	71%
EB [%]	1.6	0.8	2.9	3.6	0.5	3.2	2.9
EB 保持率 [%]	51%	27%	111%	127%	16%	127%	105%

液体エポキシを方法 1 により添加

【 0 1 3 3 】

【表 14】

表 9

例	C-16	36	37	38	39	40
PA 66	60.500	57.475	45.375	30.250	15.125	
ガラス繊維 A	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000
Kemamide E180	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
銅熱安定剤	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
黒色顔料 A	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600
黒色顔料 B	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
TTE	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250
リジン・HCl	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250
ポリアミド B	0.000	3.025	15.125	30.250	45.375	60.500
引張性質、成形時乾燥						
引張強度 [MPa]	212	213	214	206	211	204
破断点伸び [%]	4.5	4.7	4.9	4.6	4.8	4.6
230℃で 500 時間の AOA						
引張強度 [MPa]	164	222	236	208	210	207
引張強度保持率 [%]	77%	104%	110%	101%	100%	102%
破断点伸び [%]	4.2	4.1	2.9	2.8	3.4	4.1
破断点伸び保持率 [%]	93%	88%	60%	60%	70%	88%
230℃で 1500 時間の AOA						
引張強度 [MPa]	29	88	192	172	118	78
引張強度保持率 [%]	14%	41%	90%	84%	56%	38%
破断点伸び [%]	0.5	1.7	4.1	3.7	2.5	2.0
破断点伸び保持率 [%]	11%	36%	85%	80%	51%	42%
290℃での熔融粘度						
5 分での MV [Pa・s]	135	109	120	106	120	155
25 分での MV [Pa・s]	95	81	93	81	84	96
MV の保持%	70%	74%	78%	76%	70%	62%

30 mm 押出機, 40 ポンド/時, 300 - 400 rpm, バレル温度 290 °C, 液体エポキシを方法 1 により添加

【0134】

【表 15】

表 10

例	41	42	43	44
PA66	55.500	52.725	41.625	13.875
ガラス繊維 A	35.000	35.000	35.000	35.000
Kemamide E180	0.100	0.100	0.100	0.100
銅熱安定剤	0.300	0.300	0.300	0.300
黒色顔料 A	0.600	0.600	0.600	0.600
黒色顔料 B	1.000	1.000	1.000	1.000
TTE	1.250	1.250	1.250	1.250
リジン・HCl	1.250	1.250	1.250	1.250
ポリアミド B		2.775	13.875	41.625
PA 6	5.000	5.000	5.000	5.000

引張性質、成形時乾燥

引張強度 [MPa]	202	175	208	201
破断点伸び [%]	4.6	4.7	4.9	4.7

230℃で 500 時間の AOA

引張強度 [MPa]	222	227	224	216
引張強度保持率 [%]	110%	130%	108%	108%
破断点伸び [%]	2.8	3.0	3.0	3.0
破断点伸び保持率 [%]	60%	63%	63%	63%

230℃で 1500 時間の AOA

引張強度 [MPa]	119	181	196	195
引張強度保持率 [%]	59%	103%	95%	97%
破断点伸び [%]	2.5	4.2	4.4	4.4
破断点伸び保持率 [%]	54%	89%	91%	93%

290℃での熔融粘度

5 分での MV [Pa・s]	139	127	109	141
25 分での MV [Pa・s]	83	80	75	96
MV の保持%	60%	63%	69%	68%

30 mm 押出機, 40 ポンド/時, 300 - 400 rpm, バレル温度 290 °C, 液体エポキシを方法 1 により添加

【 0 1 3 5 】

【表 16】

表 11

例	45	46	47	48	49
PA66/6T			55.25		
PA 66	55.50	52.75		55.50	55.00
PA 6	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
ガラス繊維 B	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TTE	1.25	1.25	1.00	1.50	1.50
Epon 1002F		2.00			
リジン-HCl	1.25	2.00	1.75	1.00	1.50
引張性質、成形時乾燥					
引張強度 [MPa]	208	197	202	216	210
伸び[%]	4.5	4.4	4.5	4.9	4.4
引張性質、230℃で 500 時間					
引張強度 [MPa]	212	201	188	193	170
引張強度保持率 [%]	102%	102%	93%	90%	81%
伸び[%]	4.4	4.5	4.2	4.1	4.1
伸び保持率 [%]	97%	104%	93%	83%	94%
引張性質、230℃で 1000 時間					
引張強度 [MPa]	174	159	177	209	132
引張強度保持率 [%]	84%	81%	88%	97%	63%
伸び[%]	3.8	3.7	3.7	4.7	4.3
伸び保持率 [%]	84%	86%	82%	96%	98%
290℃での溶融粘度					
5 分での MV	77.0	70.0	87.0	151.0	89.0
25 分での MV	61.0	14.0	61.0	68.0	62.0
MV の保持%	79%	20%	70%	45%	70%

40 mm 押出機, 175 ポンド/時, 300 rpm, パレル温度 280 °C, 液体エポキシを方法 1 により添加.

【0136】

10

20

30

40

【表 17】

表 12

例	C-17	C-18	C-19	C-20
PA 66		58.00		58.00
ポリアミド B (PA 66/6T)	58.00		58.00	
PA 6	5.00	5.00	5.00	5.00
ガラス繊維 A	35.00	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	1.00	1.00	1.00	1.00
引張性質、成形時乾燥				
引張強度 [MPa]	191	208	210	209
破断点伸び [%]	5.4	5.7	5.5	5.7
230℃で 500 時間の AOA				
引張強度 [MPa]	113	72	147	63
引張強度保持率 [%]	59%	35%	70%	30%
破断点伸び [%]	2.8	2.2	3.7	2.1
破断点伸び保持率 [%]	52%	38%	66%	38%
230℃で 1000 時間の AOA				
引張強度 [MPa]	17	24	13	0
引張強度保持率 [%]	9%	12%	6%	0%
破断点伸び [%]	0	1	0.3	0.0
破断点伸び保持率 [%]	6%	20%	5%	0%

30 mm 押出機, 30 ポンド/時, 300 rpm, パレル温度 280 °C

【0137】

【表 18】

表 13

例	C-21	C-22	C-23
PA 66	58.00	58.00	58.00
PA 6	5.00	5.00	5.00
ガラス繊維 A	35.00	35.00	35.00
Kemamide E180	0.10	0.10	0.10
銅熱安定剤	0.30	0.30	0.30
黒色顔料 A	0.60	0.60	0.60
黒色顔料 B	1.00	1.00	1.00
引張性質、成形時乾燥			
引張強度 [MPa]	199	199	199
破断点伸び [%]	5.6	5.7	5.3
230℃で 500 時間の AOA			
引張強度 [MPa]	0	0	0
引張強度保持率 [%]	0%	0%	0%
破断点伸び [%]	0	0	0
破断点伸び保持率 [%]	0%	0%	0%
230℃で 1000 時間の AOA			
引張強度 [MPa]	0	0	0
引張強度保持率 [%]	0%	0%	0%
破断点伸び [%]	0	0	0
破断点伸び保持率 [%]	0%	0%	0%
290℃での熔融粘度			
5 分での MV	246	245	266
25 分での MV	227	203	226
MV の保持%	92%	83%	85%

40 mm 押出機, 175 ポンド/時, 300 rpm, バレル温度 280 °C

以下、本明細書に記載の種な発明について列記する。

(1) 熱可塑性熔融混合組成物であり、

a) ポリアミドのブレンドからなる群から選択される 15 から 89.5 重量パーセントのポリアミド樹脂であって；前記ポリアミドが、少なくとも 230 の融点を有し、下記を含むグループ (III) ポリアミド

(aa) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 20 から約 35 モルパーセントの半芳香族繰り返し単位；

(i) 8 から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(bb) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 65 から約 80 モルパーセントの脂肪族繰り返し単位；

(ii) 6 から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 20 個の炭素

原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び／又はアミノカルボン酸；並びに

下記を含むグループ (I V) ポリアミド

(c c) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 0 から約 9 5 モルパーセントの半芳香族繰返し単位；

(i) 8 から 2 0 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(d d) 下記からなる群の 1 つ以上から選択されるモノマーから誘導された約 5 から約 5 0 モルパーセントの脂肪族繰返し単位；

(i i) 6 から 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び 4 から 2 0 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(i i i) 4 から 2 0 個の炭素原子を有するラクタム及び／又はアミノカルボン酸であるポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0 . 5 0 から約 4 . 0 重量パーセントの 1 種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか 1 つのカルボン酸を有するアミノ酸；

c) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0 から 5 重量パーセントの 1 種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又はポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合 A S T M D 1 6 5 2 - 1 1 法を利用する滴定により決定して、4 3 から 4 0 0 0 g / 当量のエポキシド当量を有し、8 0 0 0 未満の数平均分子量 (M_n) を有するポリエポキシ化合物；

d) 1 0 から 6 0 重量パーセントの補強剤；並びに

e) 0 から 3 0 重量パーセントのポリマー強化剤；

を含み、

但し、成分 a)、b)、c)、d)、及び e) の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいており、前記溶融混合組成物から調製され、空気雰囲気中で 2 3 0

の試験温度で 1 0 0 0 時間の試験時間曝露され、I S O 5 2 7 - 2 / 1 B A に従って試験された厚さ 2 m m のテストバーが、同一組成及び形状の曝露されていない対照のものと比べて、平均で、少なくとも 4 0 パーセントの引張強度保持率を有する熱可塑性溶融混合組成物。

(2) 前記アミノ酸が、6 - アミノヘキサン酸、リジン、1 1 - アミノウンデカン酸、4 - アミノ安息香酸、及びこれらのアミノ酸の塩からなる群から選択される、(1) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(3) 少なくとも 2 つ以上のエポキシ基を含む 0 . 5 から 5 . 0 重量パーセントのポリエポキシ化合物が存在する、(1) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(4) 前記ポリアミド樹脂がグループ (I I I) ポリアミドであり、ポリ (ヘキサメチレンヘキサジアミド / ヘキサメチレンテレフタルアミド) である、(1) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(5) 前記ポリアミド樹脂がグループ (I V) ポリアミドであり、ポリ (ヘキサメチレンテレフタルアミド / ヘキサメチレンヘキサジアミド) である、(1) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(6)

前記ポリエポキシ化合物が 1 0 0 0 未満の数平均分子量を有する、(3) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(7) 前記ポリエポキシ化合物が 7 0 から 2 0 0 g / 当量のエポキシド当量を有する、(3) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(8) 前記ポリエポキシ化合物がトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルである、(3) に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(9) A S T M D 3 8 3 5 に従い 1 0 0 0 秒⁻¹のせん断速度で、キャピラリーレオメ

10

20

30

40

50

ーター中で、前記ポリアミド樹脂の融点の10 から30 超の温度で測定された場合、保持時間25分での溶融粘度が、保持時間5分での溶融粘度の600%未満である、(1)に記載の熱可塑性溶融混合組成物。

(10) 熱可塑性溶融混合組成物を提供する方法であって、

A)

a) 15から89重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50から約5.0重量パーセントの1種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシ基を全く有さずわずか1つのカルボン酸を有するアミノ酸；

d) 10から60重量パーセントの補強剤；及び

e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；

を溶融ブレンドしてポリアミド-ポリ(アミノ酸)ブレンドを提供すること；並びに

B) 前記ポリアミド-ポリ(アミノ酸)ブレンドを

c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0.5から5.0重量パーセントの1種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又は前記ポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合、ASTM D1652-11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシ当量を有し、8000未満の数平均分子量を有するポリエポキシ化合物；

と溶融ブレンドすることを含み、

但し、前記半結晶性ポリアミド樹脂は、半結晶性ポリアミドのブレンドからなる群から選択されるものであって；前半結晶性ポリアミドが、

少なくとも230 の融点を有し、下記を含むグループ(III)ポリアミド

(aa) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約20から約35モルパーセントの半芳香族繰り返し単位；

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(bb) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約65から約80モルパーセントの脂肪族繰り返し単位；

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；

下記を含むグループ(IV)ポリアミド

(cc) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約50から約95モルパーセントの半芳香族繰り返し単位；

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(dd) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約5から約50モルパーセントの脂肪族繰り返し単位；

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；

である半結晶性ポリアミド樹脂であり、

但し、成分a)、b)、c)、d)、及びe)の重量パーセントが、熱可塑性溶融混合組成物の総重量に基づいている方法。

(11) 前記熱可塑性溶融混合組成物が、ASTM D3835に従い1000秒⁻¹のせん断速度で、キャピラリーレオメーター中で、ポリアミド樹脂の融点の10 から30 超の温度で測定された場合、保持時間5分での溶融粘度の600%未満である保持時間25分での溶融粘度を有する、(10)に記載の方法。

(12) 成分d)及びe)の1つ以上が、工程B)において前記ポリアミド-多価酸ブレンドと溶融ブレンドされる、(10)に記載の方法。

10

20

30

40

50

(13) 前記ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドを成分b)と溶融ブレンドすることが、前記1種以上のポリエポキシ化合物をポンプにより前記ポリアミド - ポリ(アミノ酸)ブレンドに計量して供給することにより提供される、(10)に記載の方法。

(14) 熱可塑性溶融混合組成物を提供する方法であって、

A) 下記を溶融ブレンドすること：

a) 15から99重量パーセントの、融点を有する半結晶性ポリアミド樹脂；

b) 第一級アミノ酸及び第二級アミノ酸からなる群から選択される、0.50から約5.0重量パーセントの1種以上のアミノ酸であって、ヒドロキシル基を全く有さずわずか1つのカルボン酸を有するアミノ酸；

c) 少なくとも2つ以上のエポキシ基を含む0.5から5.0重量パーセントの1種以上のポリエポキシ化合物であって、計算により決定して、又は前記ポリエポキシ化合物がオリゴマーである場合ASTM D1652-11法を利用する滴定により決定して、43から4000g/当量のエポキシ当量を有し、8000未満の数平均分子量(M_n)を有するポリエポキシ化合物；

d) 0から60重量パーセントの補強剤；並びに

e) 0から30重量パーセントのポリマー強化剤；

を含み、

但し、前記半結晶性ポリアミド樹脂は、半結晶性ポリアミドのブレンドからなる群から選択されるものであって；前記半結晶性ポリアミドが、少なくとも230の融点を有し、下記を含むグループ(III)ポリアミド

(aa) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約20から約35モルパーセントの半芳香族繰り返し単位：

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(bb) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約65から約80モルパーセントの脂肪族繰り返し単位：

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；並びに

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；

下記を含むグループ(IV)ポリアミド

(cc) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約50から約95モルパーセントの半芳香族繰り返し単位：

(i) 8から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン；及び

(dd) 下記からなる群の1つ以上から選択されるモノマーから誘導された約5から約50モルパーセントの脂肪族繰り返し単位：

(ii) 6から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸及び4から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；及び

(iii) 4から20個の炭素原子を有するラクタム及び/又はアミノカルボン酸；

である半結晶性ポリアミド樹脂であり、

成分b)アミノ酸及びc)ポリエポキシ化合物が、前記溶融ブレンドの間に同時に加えられる方法。

(15) 前記熱可塑性溶融混合組成物が、ASTM D3835に従い1000秒⁻¹のせん断速度で、キャピラリーレオメーター中で、ポリアミド樹脂の融点の10から30超の温度で測定された場合、保持時間5分での溶融粘度の600%未満である保持時間25分での溶融粘度を有する、(14)に記載の方法。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 タオ ユエフェイ
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ウィンダム サークル 29
- (72)発明者 ジェニファー エル・トンプソン
アメリカ合衆国 19713 デラウェア州 ニューアーク チェロキー ドライブ 35
- (72)発明者 レフ ウィルクツェク
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン エングルウッド ロード 3310
- (72)発明者 チェン チエン ジャオ
アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク サンウェイ ドライブ 114
- (72)発明者 アンドリュー ジェイ ダンカン
アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン ハースト ロード 24

審査官 中西 聡

- (56)参考文献 特表2011-529991(JP,A)
特開平10-166503(JP,A)
特開平07-041699(JP,A)
特公昭47-028088(JP,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14
C08K 3/00-13/08
C08J 3/00-3/28
CAplus/REGISTRY(STN)