

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6088495号
(P6088495)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 77/06	(2006.01)	CO8L 77/06	
CO8K 3/08	(2006.01)	CO8K 3/08	

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-514094 (P2014-514094)	(73) 特許権者	512323929
(86) (22) 出願日	平成24年6月8日(2012.6.8)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(65) 公表番号	特表2014-516114 (P2014-516114A)		ユーエスエー, エルエルシー
(43) 公表日	平成26年7月7日(2014.7.7)		アメリカ合衆国 ジョージア 30005
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/060919		-3914, アルファレッタ, マクジ
(87) 国際公開番号	W02012/168442	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開日	平成24年12月13日(2012.12.13)		弁理士 園田 吉隆
審査請求日	平成27年5月8日(2015.5.8)	(74) 代理人	100101199
(31) 優先権主張番号	61/495,024		弁理士 小林 義教
(32) 優先日	平成23年6月9日(2011.6.9)	(72) 発明者	ノーフォーク, リンダ エム.
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ジョージア 30041
(31) 優先権主張番号	11176634.1		, カミング, ティンバーレイク トレ
(32) 優先日	平成23年8月4日(2011.8.4)		イル 845
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された熱安定性を特徴とするポリアミド組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 組成物の総重量に基づき、少なくとも35重量%の量で存在する、少なくとも1種の半芳香族ポリアミドと；

- PA6及びPA6,6から選択される少なくとも1種の脂肪族ポリアミドと；

- 組成物の総重量に基づき、10重量%を超えない量で存在する、重量平均粒径が少なくとも10µmの鉄元素と

を含むポリマー組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも1種の半芳香族ポリアミドが、70モル%超の芳香族反復単位を含む、請求項1に記載のポリマー組成物。

10

【請求項 3】

前記少なくとも1種の半芳香族ポリアミドが、ポリフタルアミドである、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも1種の脂肪族ポリアミドが、前記組成物の総重量に基づき、少なくとも1重量%の量で存在する、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記鉄元素が、前記組成物の総重量に基づき、少なくとも0.1重量%の量で存在する、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリマー組成物。

20

【請求項 6】

前記鉄元素が、多くとも 100 μm の重量平均粒径を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

前記鉄元素が、少なくとも 15 μm の重量平均粒径を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

前記半芳香族ポリアミドが、220 超の融点を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を製造する方法であって、少なくとも 1 種の半芳香族ポリアミドと、PA6 及び / 又は PA6, 6 から選択される少なくとも 1 種の脂肪族ポリアミドと、重量平均粒径が少なくとも 10 μm の鉄元素を融解混合することを含む方法。

10

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の半芳香族ポリアミドが、70 モル% 超の芳香族反復単位を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

成形部品の製造のための、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の使用。

20

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物を含む、成形部品ポリマー。

【請求項 13】

機械、エンジン、電気装置又は電子装置における請求項 12 に記載の成形部品の使用。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の成形部品を含む自動車両、一般輸送手段、家庭用電化製品、又は一般工業設備。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2011年6月9日に出願された米国仮特許出願第61/495024号明細書及び2011年8月4日に出願された欧州特許出願第11176634.1号明細書に対する優先権を請求する。これら文献の各々の全内容は、あらゆる目的のために参照として本明細書に組み込むものとする。

【0002】

本発明は、改善された熱安定性を特徴とするポリアミド組成物に関する。これらの新規組成物は、自動車の分野で用いられる製品など、高温環境にさらされる製品の製造に非常に適している。

【背景技術】

40

【0003】

半芳香族ポリアミドは、クリープ及び疲労に対する優れた耐性、良好な機械的性質、低吸湿性、改善された寸法安定性、高温での非常に高い強度及び剛性、並びに非常に多種の化学薬品に対する高い耐性などの極めて優れた特性を特徴とする高性能ポリアミドのクラスである。

【0004】

要求の高い用途では、極めて高温に対する高い耐性が求められることもある。半芳香族ポリアミドは、典型的に、その固有融解温度が高いため、そのような用途のための選択候補である。しかし、これらの材料の熱安定性は、特に長時間安定性に関して、まだ改善する必要がある。自動車内部の用途及び数種の電気又は電子工学分野に用いられる物品の場

50

合がそうであるように、成形組成物を比較的高温に長期間さらすと、組成物は、一般に、ポリマーの熱分解により、機械的性質（例えば、引張特性）の低下を呈示する傾向がある。この作用は、熱老化と呼ばれる。

【0005】

高温への曝露時のポリマーの特性の保留性を改善するために、典型的に、熱安定剤がポリマー組成物に添加される。熱安定剤を使用すると、材料の種類、使用条件並びに熱安定剤の種類及び量に応じて、成形材料の有効寿命を有意に延長することができる。ポリアミドに典型的に用いられる熱安定剤の例として、フェノール酸化防止剤及び芳香族アミンなどの有機安定剤、及びヨウ化カリウム若しくはヨウ化銅の組合せがある。残念ながら、これらの安定剤を含む半芳香族ポリアミド組成物では、要求の高い特定の用途で求められる許容可能な熱老化性能が達成されない。

10

【0006】

従って、本発明の目的は、半芳香族ポリアミドの他の全ての特性を良好なレベルに維持しながら、非常に優れた熱老化性能を特徴とする半芳香族ポリアミドを提供することである。

【0007】

国際公開第2005/007727号パンフレットは、熱可塑性ポリマー、非金属無機充填材、及び多くとも450 μ mの重量平均粒径を有する鉄元素を融解混合して、熱可塑性ポリマーが、連続相を形成する組成物を形成することを含む、熱安定化成形用組成物の製造方法と、これら組成物が高温に曝露される用途での上記組成物の使用を開示している。国際公開第2005/007727号パンフレットは、銅塩/ヨウ化カリウム又は銅元素を含む従来の組成物と比較して、高温での機械的性質のはるかに優れた保留性によって呈示される、熱老化特性の顕著な改善を主張する。国際公開第2005/007727号パンフレットは、鉄元素熱安定剤を含む脂肪族ポリアミド（例えば、PA6、PA6,6、及びPA4,6）組成物を開示している。この文献は、また、その実施例IVで、PA6,6/6Tと鉄元素を含む組成物も開示している。

20

【0008】

国際公開第2011/051123号パンフレットは、ポリアミドと、粒径が10 μ m以下の鉄粉末（ペンタカルボニル鉄を熱分解することによって得られる）を含む熱可塑性成形用化合物に関する。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、非常に微細な粒径を有する粉末の使用及び取扱いは、健康及び安全を考慮すると、好ましくは避けるべきである。微粒子の吸引の危険性は、肺癌を引き起こすことが証明されていることから、重大な健康上の懸念を高めると同時に、空気中に微粒子が存在すると、安全面での課題も生じ、最も危険なものは、爆発の危険性である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本出願人は、驚くことに、半芳香族ポリアミドと、重量平均粒径が少なくとも10 μ mの鉄元素を含む組成物に、PA6及び/又はPA6,6を添加すると、従来の技術に伴う健康及び安全の危険性なしに、半芳香族ポリアミドの他の全ての特性を良好なレベルに維持しながら、熱老化性能に関して極めて優れた結果をもたらすことを見出した。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例E1（本発明に従う）及び比較例CE1及びCE2の引張強さ（MPa）を、それらが付された熱酸化処理時間（時間）の関数として示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の第1の目的は、少なくとも1種の半芳香族ポリアミドと、PA6及びPA6,

50

6 から選択される少なくとも 1 種の脂肪族ポリアミドと、重量平均粒径が少なくとも 10 μm の鉄元素を含むポリマー組成物を提供することである。

【0013】

本発明の別の目的は、少なくとも 1 種の半芳香族ポリアミドと、PA6 及び PA6,6 から選択される少なくとも 1 種の脂肪族ポリアミドと、重量平均粒径が少なくとも 10 μm の鉄元素を融解混合することを含む、前述のようなポリマー組成物を製造する方法を提供することである。

【0014】

本発明のさらに別の目的は、成形部品の製造のための前述の組成物の使用、及び成形部品自体に関する。

【0015】

最後に、本発明の最後の目的は、上記の成形部品を含む、機械、エンジン、電気若しくは電子装置、特に、自動車両、一般輸送手段、家庭用電化製品、又は一般的工業設備への上記成形部品の使用に関する。

【0016】

半芳香族ポリアミド

「ポリアミド」という用語は、一般に、少なくとも 1 つのジアミン及び少なくとも 1 つのジカルボン酸及び/又は少なくとも 1 つのアミノカルボン酸若しくはラクタムに由来する単位を含むポリマーを意味すると理解される。

【0017】

本発明に従う組成物の半芳香族ポリアミドは、35 モル%を超える芳香族反復単位を含むあらゆるポリアミドを指すものとする。これは、有利には 55 モル%超、好ましくは 65 モル%超の芳香族反復単位、より好ましくは 70 モル%超、さらに好ましくは 80 モル%超、さらにまた好ましくは 85 モル%超、最も好ましくは 90 モル%超の芳香族反復単位を含む。具体的実施形態では、本発明の組成物の半芳香族ポリアミドは、100 モル%の芳香族反復単位を含む。本発明の目的のために、「芳香族反復単位」という用語は、少なくとも 1 つの芳香族基を含むあらゆる反復単位を指すものとする。芳香族反復単位は、少なくとも 1 つの芳香族ジカルボン酸と少なくとも 1 つのジアミンの重縮合によって、又は少なくとも 1 つのジカルボン酸と少なくとも 1 つの芳香族ジアミンの重縮合によって形成することができる。

【0018】

芳香族ジカルボン酸の非制限的例として、特に、以下のものが挙げられる：イソフタル酸、テレフタル酸及びオルトフタル酸などのフタル酸、ナフタレンジカルボン酸(2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸及び 1,2-ナフタレンジカルボン酸)、2,5-ピリジンジカルボン酸、2,4-ピリジンジカルボン酸、3,5-ピリジンジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ケトン、4,4'-ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ケトン、ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン。イソフタル酸、テレフタル酸及びオルトフタル酸などのフタル酸が、好ましい芳香族ジカルボン酸である。テレフタル酸及びイソフタル酸がさらに好ましい。

【0019】

芳香族ジアミンの非制限的例として、特に、メタ-フェニレンジアミン、メタ-キシリレンジアミン及びパラ-キシリレンジアミンがある。パラ-キシリレンジアミンが最も好ましい。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の組成物の半芳香族ポリアミドは、前述した少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸及び/又は少なくとも1つの芳香族ジアミンに加えて、少なくとも1つの脂肪族ジカルボン酸及び/又は少なくとも1つの脂肪族ジアミン及び/又は少なくとも1つのラクタムに由来する反復単位を含んでもよい。

【0021】

脂肪族ジカルボン酸の非制限的例として、特に、以下のものが挙げられる：シュウ酸（ $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ）、マロン酸（ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ）、コハク酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{COOH}$]、グルタル酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{COOH}$]、2, 2 - ジメチル - グルタル酸 [$\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{COOH}$]、アジピン酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_4-\text{COOH}$]、2, 4, 4 - トリメチル - アジピン酸 10
[$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$]、ピメリン酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_5-\text{COOH}$]、スベリン酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_6-\text{COOH}$]、アゼライン酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_7-\text{COOH}$]、セバシン酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_8-\text{COOH}$]、ウンデカン二酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_9-\text{COOH}$]、ドデカン二酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_{10}-\text{COOH}$]、テトラデカン二酸 [$\text{HOOC}-\text{(CH}_2\text{)}_{11}-\text{COOH}$] 及び 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸が、脂肪族ジカルボン酸の非制限的例である。セバシン酸、アジピン酸及び 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸が好ましい。

【0022】

脂肪族ジアミンの非制限的例として、特に、以下のものが挙げられる：1, 2 - ジアミノエタン、1, 2 - ジアミノプロパン、プロピレン - 1, 3 - ジアミン、1, 3 - ジアミノブタン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタン、2 - メチル - 1, 5 - ジアミノペンタン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、1, 8 - ジアミノオクタン、2 - メチル - 1, 8 - ジアミノオクタン、1, 9 - ノナンジアミン、5 - メチル - 1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - ジアミノデカン、1, 11 - ジアミノウンデカン、1, 12 - ジアミノドデカン、1, 13 - ジアミノトリデカン、1, 14 - ジアミノテトラデカン、1, 16 - ジアミノヘキサデカン、1, 18 - ジアミノオクタデカン及び 1 - アミノ - 3 - N - メチル - N - (3 - アミノプロピル) - アミノプロパン。中でも、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、2 - メチル - 1, 8 - ジアミノオクタン、1, 9 - ノナンジアミン、5 - メチル - 1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - ジアミノデカン、1, 11 - ジアミノウンデカン及び 1, 12 - ジアミノドデカンが好ましく、さらには、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - ジアミノデカンが、より好ましい。

【0023】

第1の実施形態では、本発明の組成物の半芳香族ポリアミドは、好ましくは、ポリフタルアミド（PPA）である。本発明の目的のために、「ポリフタルアミド」という用語は、その70モル%超、好ましくは80モル%超、より好ましくは90モル%超の反復単位が、少なくとも1つのフタル酸と少なくとも1つのジアミンとの重縮合によって形成される、あらゆるポリマーを定義するものとして理解すべきである。フタル酸は、特に、o - フタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸であってよい。ジアミンは、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - ジアミノデカン 2 - メチル - オクタレンジアミン、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン若しくは 1, 4 - ジアミノブタン； C_6 及び/又は C_{10} ジアミン、特に、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン及び 1, 10 - ジアミノデカンが好ましい。好適なポリフタルアミドは、特に、Solvay Advanced Polymers, L.L.C. から AMODEL（登録商標）フタルアミドとして市販されている。

【0024】

本発明の組成物のポリフタルアミド（PPA）は、より好ましくはポリテレフタルアミドである。本発明の目的のために、「ポリテレフタルアミド」という用語は、その70モル%超、好ましくは80モル%超、より好ましくは90モル%超の反復単位が、少なくと

10

20

30

40

50

もテレフタル酸と少なくとも1つのジアミンとの重縮合によって形成される、あらゆるポリマーを定義するものとして理解すべきである。ジアミンは、脂肪族又は芳香族のいずれであってもよい。これは、好ましくは、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,9-ノンジアミン、1,10-ジアミノデカン、2-メチル-オクタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン若しくは1,4-ジアミノブタンからなる群から選択される脂肪族ジアミンである。

【0025】

もちろん、2つ以上の半芳香族ポリアミドを本発明の組成物に用いてもよい。

【0026】

第2の実施形態では、本発明の組成物の半芳香族ポリアミドは、好ましくは、PXDA、すなわち、少なくとも1つの脂肪族二酸とパラキシリレンジアミンの重縮合によって形成される、50モル%超の反復単位を含む芳香族ポリアミドから構成されるポリアミドのクラスである。脂肪族二酸は、特に、以下に挙げるものから選択することができる：シュウ酸($\text{HOOC}-\text{COOH}$)、マロン酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)、コハク酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$]、グルタル酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$]、2,2-ジメチル-グルタル酸[$\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$]、アジピン酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$]、2,4,4-トリメチル-アジピン酸[$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$]、ピメリン酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$]、スベリン酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$]、アゼライン酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$]、セバシン酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$]、ウンデカン二酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$]、ドデカン二酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$]、テトラデカン二酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$]及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸。セバシン酸、アジピン酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましい。アジピン酸又はセバシン酸がさらに好ましく、アジピン酸又はセバシン酸と、パラキシリレンジアミンから得られたPXDAは、通常、それぞれPXD6及びPXD10と呼ばれる。

【0027】

ポリフタルアミドが、PA6T、PA9T、PA10T、PA11T、PA12T、PA6T/6I、PA6T/6I/10T/10I、PA6T/10T/6,10/10,10、PA6T/11及びPA10T/11からなる群から選択されるとき、優れた結果が得られた。

【0028】

半芳香族ポリアミドは、半結晶質又は非晶質であってもよい。

【0029】

半芳香族ポリアミドが、半結晶質である場合、有利には220 超、好ましくは270 超、より好ましくは280 超、さらに好ましくは320 超の融点を有する。さらに、半芳香族ポリアミドは、有利には350 未満、好ましくは340 未満、より好ましくは330 未満の融点を有する。

【0030】

半芳香族ポリアミドの融点は、ASTM D3418に従い、Differential Scanning Calorimetryにより、以下の加熱/冷却サイクルで測定する：10 /分の速度で、室温から350 までの第1加熱、続いて、20 /分の速度で、350 から室温までの冷却の後、10 /分の速度で、室温から350 までの第2加熱。融点は、第2加熱の間に測定した。

【0031】

半芳香族ポリアミドは、一般に、組成物の総量に基づき、少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも35重量%、より好ましくは少なくとも40重量%、さらに好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%の量で、ポリマー組成物中に存在する。これ以外にも、半芳香族ポリアミドは、一般に、組成物の総量に基づき、多くとも85重量%、好ましくは多くとも80重量%、より好ましくは多くとも75重量%

10

20

30

40

50

、さらに好ましくは多くとも70重量%、最も好ましくは多くとも65重量%の量で、ポリマー組成物中に存在する。

【0032】

鉄元素

本発明は、さらに鉄元素を含む。鉄元素は、好ましくは粒子の形態をしており、その大部分は、粉末などの小さい粒径を有する。一般に、鉄元素は、多くとも450 μ m、好ましくは多くとも200 μ mの重量平均粒径を有する。また、粒径が小さい鉄元素は、多くとも200 μ m、より好ましくは多くとも100 μ m、さらにより好ましくは多くとも50 μ mの重量平均粒径を有するのがさらに好ましい。他方で、鉄元素は、少なくとも10 μ m、好ましくは少なくとも13 μ mの重量平均粒径を有する。粒径が小さい鉄元素は、少なくとも15 μ m、より好ましくは少なくとも18 μ m、さらに好ましくは少なくとも20 μ mの重量平均粒径を有するのがさらに好ましい。

10

【0033】

本発明の鉄元素は、10~50 μ m、より好ましくは15~45 μ m、さらに好ましくは20~40 μ m、最も好ましくは25~35 μ mの重量平均粒径を有するのが好ましい。

【0034】

重量平均粒径は、ASTM規格D1921-89、方法Aに従い、 D_m として決定される。好ましくは、鉄元素粒子の少なくとも99重量%の最大寸法として理解すべき粒径は、多くとも450 μ m、好ましくは多くとも200 μ m、より好ましくは多くとも100 μ m、さらに好ましくは多くとも90 μ m、さらにまた好ましくは多くとも80 μ m、最も好ましくは多くとも70 μ mである。

20

【0035】

好ましくは、鉄元素粒子の少なくとも99重量%の最小寸法として理解すべき粒径は、少なくとも10 μ m、好ましくは少なくとも15 μ m、より好ましくは少なくとも20 μ m、最も好ましくは少なくとも25 μ mである。

【0036】

本発明のポリマー組成物中の鉄元素は、どんな量で用いてもよく、その量は、広範囲に変動しうる。鉄元素は、非常に有効な安定剤であることがわかっており、極めて少量でも効果を示している。

30

【0037】

鉄元素は、一般に、組成物の総量に基づき、少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.2重量%、より好ましくは少なくとも0.5重量%、さらに好ましくは少なくとも0.9重量%、最も好ましくは少なくとも1.0重量%の量でポリマー組成物中に存在する。さらに、鉄元素は、一般に、組成物の総量に基づき、多くとも10重量%の量でポリマー組成物中に存在する。より多量の鉄元素を用いてもよいが、その場合、組成物の熱老化特性に一切影響がないようにする。より好ましくは、鉄元素は、一般に、組成物の総量に基づき、多くとも5重量%、より好ましくは多くとも4重量%、さらに好ましくは多くとも3重量%、最も好ましくは多くとも2.5重量%の量でポリマー組成物中に存在する。

40

【0038】

ポリマー組成物の総量に基づき、0.1重量%~5重量%、好ましくは0.5重量%~3重量%、最も好ましくは0.9重量%~2.5重量%の範囲の量で鉄元素を用いたとき、優れた結果が得られた。

【0039】

脂肪族ポリアミド

本出願人は、驚くことに、鉄元素と組み合わせて、PA6及びPA6,6から選択される脂肪族ポリアミドが存在すると、半芳香族ポリアミドの熱老化性能が改善されることを見出した。

【0040】

50

本発明の組成物の脂肪族ポリアミドは、P A 6 及び P A 6 , 6 から選択される。P A 6 を用いて、優れた結果が得られた。

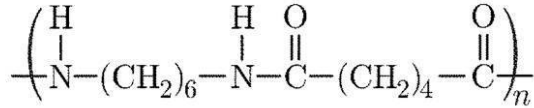
【 0 0 4 1 】

P A 6 は、カプロラクタムの開環重合によって合成されるポリアミドである。

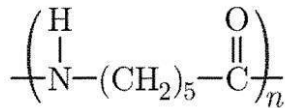
【 0 0 4 2 】

P A 6 , 6 は、1 , 6 - ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合によって合成されるポリアミドである。

【 化 1 】



ナイロン 66



ナイロン 6

10

【 0 0 4 3 】

少なくとも1種の脂肪族ポリアミドは、一般に、組成物の総量に基づき、少なくとも1重量%、好ましくは少なくとも2重量%、より好ましくは少なくとも2.5重量%、さらに好ましくは少なくとも3重量%、最も好ましくは少なくとも4重量%の量でポリマー組成物中に存在する。さらに、少なくとも1種の脂肪族ポリアミドは、一般に、組成物の総量に基づき、多くとも20重量%、好ましくは多くとも18重量%、より好ましくは多くとも16重量%、さらに好ましくは多くとも14重量%、最も好ましくは多くとも12重量%の量でポリマー組成物中に存在する。

20

【 0 0 4 4 】

他の任意選択的な添加剤

本発明の組成物は、充填材、顔料、染料、潤滑剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤及び酸化防止剤などの別の添加剤/成分を任意選択的に含んでもよい。

30

【 0 0 4 5 】

充填材

様々な補強充填材を本発明の組成物に添加してよい。これらは、好ましくは、繊維及び粒子状充填材から選択される。本明細書において、繊維状補強充填材は、長さ、幅及び厚さを有する材料であるとみなされ、ここで、平均長さは、幅及び厚さのいずれより優位に大きい。一般に、このような材料は、長さ、幅及び厚さの最大値との平均比として定義されるアスペクト比が、少なくとも5である。好ましくは、補強充填材のアスペクト比は、少なくとも10、より好ましくは少なくとも20、さらに好ましくは少なくとも50である。

【 0 0 4 6 】

好ましくは、補強充填材は、無機充填材(例えば、タルク、雲母、カオリン、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム)、ガラス繊維、炭素繊維、合成ポリマー繊維、アラミド繊維、アルミニウム繊維、チタン繊維、マグネシウム繊維、炭化ホウ素繊維、ロックウール繊維、鋼繊維、ウォラストナイトなどから選択される。さらに好ましくは、これは、雲母、カオリン、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びガラス繊維などから選択される。

40

【 0 0 4 7 】

繊維充填材の中でも、ガラス繊維が好ましく;ガラス繊維として、Additives for Plastics Handbook, 2nd edition, John Murphyの43~48頁、第5.2.3章に記載されているような、チョップドスト

50

ランドA -、E -、C -、D -、S - 及びR - ガラス繊維がある。好ましくは、充填材は、繊維充填材から選択される。高温用途に耐えることができる補強充填材であるのがより好ましい。

【0048】

本発明の好ましい実施形態では、補強充填材は、ウォラストナイト及びガラス繊維から選択される。ガラス繊維を用いた場合に、優れた結果が得られた。ガラス繊維は、円形断面又は非円形断面のいずれを有していてもよい。

【0049】

組成物の総重量に基づき、20～60重量%、好ましくは30～50重量%の量で補強充填材を用いたとき、優れた結果が得られた。

10

【0050】

充填材は、ポリマー組成物の総重量に基づき、有利には、15重量%超、好ましくは20重量%超、さらに好ましくは25重量%超、最も好ましくは30重量%超の量で、ポリマー組成物中に含まれる。他方で、補強充填材は、ポリマー組成物の総重量に基づき、有利には、65重量%未満、好ましくは60重量%未満、さらに好ましくは55重量%未満、最も好ましくは50重量%未満の量で、ポリマー組成物中に含まれる。

【0051】

顔料及び染料

本発明の組成物は、顔料及び染料をさらに含んでもよい。特に、カーボンブラック及びニグロシンなどの黒色顔料を含んでもよい。

20

【0052】

潤滑剤

本発明の組成物は、線状低密度ポリエチレン、ステアリン酸カルシウム若しくはステアリン酸マグネシウム、モンタン酸ナトリウムなどの潤滑剤をさらに含んでもよい。

【0053】

別の安定剤

本発明の組成物は、別の好ましい実施形態において、鉄元素熱安定剤以外に、熱老化特性をさらに促進する、鉄元素以外の少なくとも1種の公知の熱安定剤を含んでもよい。これらは、典型的に、フェノール熱安定剤（例えば、Ciba Specialty Chemicalsから市販されている、Irganox 1098又はIrganox 1010）、有機亜リン酸塩（例えば、Ciba Specialty Chemicalsから市販されている、Irgafos 168）、芳香族アミン、周期表のIB、IIB、III及びIV族からの元素の金属塩、並びにアルカリ金属及びアルカリ土類金属の金属ハロゲン化物から選択される1つまたは複数であってよい。

30

【0054】

好ましくは、本発明の組成物は、銅塩とアルカリ金属ハロゲン化物の組合せをさらに含む。より好ましくは、本発明の組成物は、CuI及びKIなどの銅ハロゲン化物及びアルカリ金属ハロゲン化物を含む。最も好ましくは、CuI及びKIは、1/6～1/10、好ましくは1/7～1/9の範囲の比で用いる。

【0055】

この別の熱安定剤は、0.1重量%～5重量%、好ましくは0.2重量%～2.5重量%の範囲の量で存在してよい。

40

【0056】

ヒンダードアミン光安定剤（HALS）などの光安定剤も組成物中に存在してよい。

【0057】

難燃剤

本発明の組成物は、ハロゲン難燃剤及びノンハロゲン難燃剤などの難燃剤をさらに含んでもよい。

【0058】

本発明の別の態様は、前述したポリマー組成物を製造する方法に関し、この方法は、少

50

なくとも1種の半芳香族ポリアミド、PA6及び/又はPA6,6から選択される少なくとも1種の脂肪族ポリアミド、並びに鉄元素を融解混合することを含む。

【0059】

本発明の方法は、熱可塑性成形用組成物を製造するのに好適なあらゆる公知の融解混合方法によって実施することができる。このような方法は、典型的に、熱可塑性ポリマーの融解温度を超える温度で、又は熱可塑性ポリマーが非晶質ポリマーの場合には、そのガラス転移温度を超える温度で、熱可塑性ポリマーを加熱することにより、熱可塑性ポリマーの熔融液を形成することによって実施する。本発明の方法は、融解混合装置内で実施することができ、このために、融解混合によってポリマー組成物を製造する、当業者に周知のあらゆる融解混合装置を用いることができる。好適な融解混合装置としては、例えば、ニード、バンバリー(Banbury)ミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機がある。好ましくは、所望の成分の全てを押出機(押出機のもど若しくは熔融液のいずれかに)に計量添加するための手段を備えた押出機を使用する。本発明の方法では、組成物を形成するための構成成分は、融解混合装置に供給されて、装置内で融解混合される。構成成分は、粉末混合物又は顆粒ミキサー(乾燥ブレンドとしても知られる)として同時に供給してもよいし、又は個別に供給してもよい。本発明の方法は、鉄元素を添加する方法について限定されない。鉄元素は、例えば、顆粒状の熱可塑性ポリマーと粉末状の鉄元素を含む粉末、乾燥ブレンド若しくはプレミックスとして、又は担体ポリマー中に微細分散した鉄元素のマスターバッチとして、添加してもよい。有利には、鉄元素を熱可塑性ポリマーに対して少量添加する場合に、鉄元素の計量添加の精度をよりよく制御することができるため、鉄元素はマスターバッチの形態で添加する。マスターバッチ中に用いることができる担体ポリマーは、熱可塑性ポリマーと同じであってもよいし、また、低融点の熱可塑性ポリマー、エラストマー若しくはゴムなどの別のポリマーであってもよい。このような担体の非制限的例として、SBSゴム、EPDMゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン/プロピレンコポリマーがある。

10

20

【0060】

本発明の組成物の利点は、本組成物が、熱老化特性の著しい改善を示すことであり、これは、公知の銅塩/ヨウ化カリウム含有組成物に対して、高温での機械的性質のはるかに優れた保留性によって呈示される。別の利点は、組成物が、同じ、あるいは、より高いレベルの熱老化特性を達成するのに、組成物の総質量に対して、より低い質量パーセントの熱安定剤を用いて、製造できる点である。

30

【0061】

本発明の組成物の好ましい実施形態は、前述したような、本発明の方法の好ましい実施形態、そこに用いられる具体的成分、並びに記載したそれらの利点に、直接関する。

【0062】

本発明はまた、成形部品の製造のための本発明のポリマー組成物の使用、及び本発明の組成物を含む成形部品にも関する。

【0063】

本発明のさらに別の目的は、機械、エンジン、電気若しくは電子装置、例えば、自動車両、一般輸送手段、家庭用電化製品、石油若しくはガス探査設備又は一般工業設備における、前述のポリマー組成物を含む成形部品の使用に関する。

40

【0064】

本発明の成形部品の利点は、非常に優れた熱老化特性を有することである。成形部品は、主に、エンジンカバー用のものなど、2次元形状を有する。成形部品はまた、高温用途で用いられる多くの部品がそうであるように、より複雑な3次元形状をしている場合もある。一般に、部品の厚さは少なくとも0.5mmであるが、部品がこれより薄い厚さである場合もある。好ましくは、部品の厚さは、少なくとも1mm、より好ましくは少なくとも2mm、さらに好ましくは少なくとも4mmである。厚さがより厚い部品の利点は、高温での熱老化条件下で、機械的性質がより保留されることである。さらに具体的には、成形部品は、機械及びエンジンにおける使用のための成形部品であり、これは、例えば、

50

乗用車、モーターバイク、トラック及びライトバンなどの自動車両、列車、航空機及び船舶などの公共輸送手段、芝刈り機及び小型エンジンなどの家庭用電化製品、並びにポンプ、コンプレッサー、コンベヤーベルトなどの一般工業設備に適用することができ、あるいは、本成形部品は、家庭用電動工具及び携帯用電動装置などの電気及び電子装置での使用のための成形部品である。部品は、例えば、軸受、ギヤボックス、エンジンカバー、送風管、吸気マニホールド、インタークーラーエンドキャップ、キャスター、又はトロリー部品であってもよい。

【0065】

本発明はさらに、本発明の成形部品を含む、自動車両、一般輸送手段、家庭用電化製品、並びに一般工業設備、電気及び電子装置などの製品に関する。その利点は、ヨウ化銅 / ヨウ化カリウム系安定剤含有の公知の組成物から成る成形部品を含む対応製品と比較して、高温への曝露による成形部品の劣化による成形部品の必要な交換に関し、本製品の有効寿命が長いこと、及び / 又は本製品をより高温で使用できることである。

10

【0066】

以下の実施例及び比較例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例】

【0067】

- 用いる構成材料及び成分：

- (1) PA1: Kingfa から市販されている Vicnyl 600、PA10、T/10, 6 (92/8) ;
- (2) PA2: BASF 製の PA 6 Ultramid (登録商標) 8202HS ;
- (3) PA3: Solvay Specialty Polymers から市販されている Amodel A-4002、PA 6、T/6, 6 (65/35) ;
- (3) 安定剤: 1/9 比のヨウ化銅及びヨウ化カリウムと、ステアリン酸結合剤の混合物 ;
- (4) 相溶化剤: Dupont (商標) 製の Fusabond (登録商標) MB226 (無水物改質 LLDPE) ;
- (5) 鉄元素: ALBIS Plastic Corporation 製の SHELF PLUS (商標) O₂ 2400、ポリエチレン中に 20 重量% の D99 粒径 63 μm の鉄元素を含むマスターバッチ ;
- (6) 繊維ガラス 1: Owens Corning (登録商標) によって商品化されている OC V983 チョップドストランド (直径 10 ミクロン) ;
- (7) 繊維ガラス 2: PPG Industries によって商品化されている HP3540 チョップドストランド (直径 10 ミクロン) ;
- (8) 潤滑剤: Dow (登録商標) Chemical によって商品化されている線状低密度ポリエチレン (LLDPE) GRSN-9820。

20

30

【0068】

ポリマー組成物の調製

スクリー速度約 200 rpm、処理量 13.6 kg / 時及び溶融液温度約 310 ~ 325 を用いた約 290 バレル設定で動作する 26 mm 二軸スクリー押出機 (Coperton による ZSK 26) 内で、表 1 に記載の成分を融解ブレンドすることによって、実施例 E1、E2、E3、並びに比較例 CE1、CE2 及び CE3 を調製した。繊維ガラス 1 又は 2 をスクリーサイドフィーダから溶融液に添加した。表 1 に示す分量は、ポリマー組成物の総量に基づき、重量% で表示する。

40

【0069】

水浴で冷却したストランドの形態で配合混合物を押し出し、顆粒に細断した後、吸湿を防ぐために、密封したアルミライニング付バッグに導入した。冷却及び切断条件は、材料の水分レベルが 0.15 重量% 未満に確実に維持されるように、調節した。

【0070】

【表 1】

表 1：調製される組成物の成分の種類及び量

	CE1	CE2	CE3	E1	E2	E3
PA1	64.1	57.54		52.54		
PA2				5	5	10
PA 3			57.54		52.54	47.54
安定化剤	0.4	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
相溶化剤		1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
鉄マスターバッチ		5	5	5	5	5
潤滑剤	0.5					
繊維ガラス 1	35					
繊維ガラス 2		35	35	35	35	35

10

【0071】

ポリマー組成物の初期特性

初期機械的引張特性、すなわち、破断応力（引張強さ）及び破壊ひずみ（破断伸び）を ISO 527-2/1A に従い測定し、老化時間 0 時間で表 2 及び 3 に記録する。測定は、射出成型 ISO 引張試験片に対して実施した。試験片の型温度は、115～120 であり、熔融液温度は、315～330 であった。

20

【0072】

試験バーの厚さは 4 mm、その幅は 10 mm であった。ISO 527-2/1A に従い、引張強度及び伸びを 5 mm / 分の試験速度で決定した。

【0073】

熱酸化老化

ISO 2578 に詳述されている手順に従い、230 に設定した温度の空気循環炉（Blue M）内で、試験バーを熱老化させた。様々な熱老化時間で、試験バーをオープンから取り出し、室温まで冷却させてから、試験が実施できるまで、アルミライニング付バッグに密封した。次に、前述したように、ISO 527 に従い、引張機械的性質を測定した。表 2 及び 3 に記録する値は全て、5 つの試験片から得られた平均値である。

30

【0074】

E1、CE1 及び CE2 の引張強さの結果は、図 1 にも示す。

【0075】

【表 2】

表 2：引張強さの結果 (Mpa)

熱老化時間 (時間)	CE1	CE2	CE3	E1	E2	E3
0	220.82	181.87	185	183.28	192	193
48	157.28	152.55	148	156.02	148	156
96	126.4	151.25	128	144.04	131	145
500	109.55	97.04	143	168.76	136	140
1000	28.6	83.26	144	167.69	138	146
2000	CE	45.2	146	180.3	146	158
3000	CE	0	155	185.75	152	172
4000	CE	CE	159	186.82	169	180
5000	CE	CE	128	-	158	175

40

*CE：完全な脆化

50

【 0 0 7 6 】

【 表 3 】

表 3：引張伸びの結果(%)

熱老化時間 (時間)	CE1	CE2	CE3	E1	E2	E3
0	2.72	2.73	1.79	2.57	1.91	1.97
48	1.52	1.57	1.29	1.6	1.28	1.35
96	1.13	1.55	1.14	1.43	1.11	1.23
500	0.98	0.94	1.26	1.81	1.15	1.18
1000	0.44	0.84	1.26	1.84	1.15	1.24
2000	CE	0.64	1.3	2.03	1.26	1.4
3000	CE	CE	1.41	2.17	1.33	1.57
4000	CE	CE	1.43	2.2	1.5	1.66
5000	CE	CE	1.13	-	1.43	1.67

*CE：完全な脆化

【 0 0 7 7 】

CE1及びCE2は、長期、あるいは、短期でも高温処理に耐えられないようである。これに対し、本発明の実施例E1は、加えられた極度の熱処理に対し、非常に驚くべき反応を示している。その引張強さは、短時間では幾分低下するが、230で2000時間の熱処理後に、初期レベルに戻る。さらに驚くことには、引張強さは、4000時間の熱処理後に改善して、より高いレベルに達する。

【 0 0 7 8 】

実施例CE3、E2及びE3で得られた結果の比較から、組成物中の脂肪族ポリアミドの存在が、より低い量の芳香族反復単位を含む半芳香族ポリアミドの熱老化性能も改善することが明らかである。この場合、脂肪族ポリアミドが存在する利点は、長時間で、すなわち5000時間での引張強さを比較することにより、観察される。

【 0 0 7 9 】

これらの実施例は、鉄元素で熱安定化される半芳香族ポリアミドにおける、PA6及びPA6,6から選択される脂肪族ポリアミドの存在の利点を証明している。この作用は、半芳香族ポリアミドが、高い芳香族含量を有する場合(完全に芳香族のE1実施例を、これより芳香族含量が低いE2及びE3と比較して)の方が、さらに大きい。

【 0 0 8 0 】

熱老化後に試験した引張強さ及び/又は破断伸びの保留性が優れたポリマー組成物の利点は、これを成形部品、及び本組成物から成る成形部品の用途に用いることができることであり、ここで、本成形部品は、熱老化後の機械的性質の保留性がそれほど優れていない成形部品より、長い寿命を有するか、又はより高温で使用することができる。さらに別の利点は、引張強さ及び/又は破断伸びの保留性が優れたポリマー組成物を、より高い連続的使用温度で用いることができること、及び/又は同じ連続的使用温度で、より長時間にわたって用いることができることである。

【 0 0 8 1 】

万一、参照として本明細書に組み込まれるいずれかの特許、特許出願及び刊行物の開示内容が、ある用語を不明にする程度まで、本願の記載内容と矛盾する場合には、本明細書の記載内容が優先されるものとする。

10

20

30

40

【 図 1 】

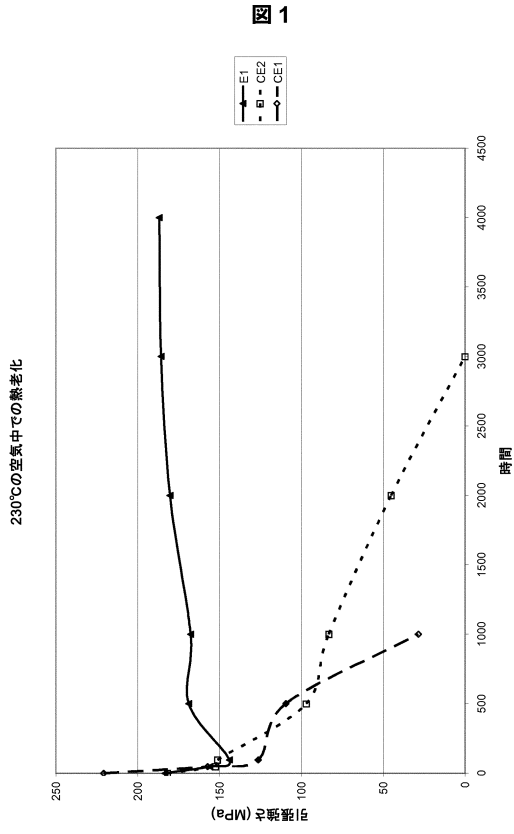


図 1

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平06 - 122818 (JP, A)
特表2008 - 527127 (JP, A)
特表2006 - 528260 (JP, A)
国際公開第2010 / 014801 (WO, A1)
国際公開第2010 / 014810 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L, C08G69