

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3845818号
(P3845818)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int.C1.

F 1

C08L	77/00	(2006.01)	C08L	77/00
C08J	5/00	(2006.01)	C08J	5/00
A63C	5/14	(2006.01)	A63C	5/14

CFG
Z

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-19086 (P2002-19086)
 (22) 出願日 平成14年1月28日 (2002.1.28)
 (65) 公開番号 特開2002-284992 (P2002-284992A)
 (43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)
 審査請求日 平成14年1月29日 (2002.1.29)
 (31) 優先権主張番号 0101110
 (32) 優先日 平成13年1月26日 (2001.1.26)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 591004685
 アルケマ フランス
 フランス国 92800 ピュトー クー
 ル ミュレ 4-8
 (74) 代理人 100092277
 弁理士 越場 隆
 (72) 発明者 チボー モンタナリ
 フランス国 27300 ベルネ リュ
 ゲスタン フォロップ 25
 (72) 発明者 クリストユ ルコケユ
 フランス国 27550 ナサンドル リ
 ュ ジャック ダビ 9ビス

審査官 吉宗 亜弓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアミドをベースにした透明な組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分(A) (B) (C) および (D) からなることを特徴とする透明な組成物 (合計100重量%) :

脂環式でもよい少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種の芳香族二酸と、任意成分としての、-脂環式アミノカルボン酸、脂肪族二酸および脂肪族ジアミンの中から選択される少なくとも一種のモノマーとの縮合で得られる非晶質ポリアミド (B) 5 ~ 40重量%と、

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマー、および、少なくとも1種の、-アミノカルボン酸(またはラクタム)と少なくとも1種のジアミンと少なくとも一種のジカルボン酸との縮合、または、少なくとも2つの、-アミノカルボン酸(またはその対応ラクタム)の縮合、または、一種以上のラクタムと一種以上の、-アミノカルボン酸との縮合で得られるコポリアミドの中から選択される可撓性ポリアミド (C) 0 ~ 40重量%と、

重縮合時に使用した触媒を含むPA-11からなる(A)と(B)の相溶化剤(D) 20重量%以下と、から成り、相溶化剤(D)のPA-11の比率はゼロであってはならず、(C)+(D)=2 ~ 50重量%であり、(B)+(C)+(D)は30重量%以下になることはなく、100重量%の残りはポリアミド12(A)であることを特徴とする透明な組成物。

【請求項 2】

非晶質ポリアミド (B) がモノマーとして脂環式ジアミンを含む請求項 1 に記載の組成

物。

【請求項 3】

可撓性ポリアミド(C)がポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーである請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーがPA-6またはPA-12のブロックとPTMGのポリエーテルブロックとからなる請求項3に記載の組成物。

【請求項 5】

可撓性ポリアミド(C)がコポリアミドである請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】

非晶質ポリアミド(B)の比率が10~40重量%である請求項1~5のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 7】

非晶質ポリアミド(B)の比率が20~40重量%である請求項6に記載の組成物。

【請求項 8】

(C)+(D)の比率が5~40重量%である請求項1~7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

(C)+(D)の比率が10~40重量%である請求項8に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の分野】

本発明は、ポリアミドをベースにした透明な組成物に関するものである。

本発明はさらに、この組成物から得られる物品と、この物品の製造方法とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミドはその多くの優れた特性から広く使われているポリマーである。特に、ポリアミドは透明性、衝撃強度、引張強度および/または圧縮強度、冷気および熱のような外部攻撃に対する抵抗性、耐化学薬品性、耐紫外線抵抗性等の特性の一部または全てを有している。従って、ポリアミドをベースにした物品、例えば眼鏡フレーム、各種ケース、自動車部品、外科器具、包装材料、スポーツ用品、特に、スキー板の表面シートが作られている。これらの物品にはさらに種々の文字、例えばポリアミドからなる包装材料の場合には販売者の名前等を付ける必要があり、多くの場合、装飾もしなければならない。

30

【0003】

装飾を必要とする製品の一つの例はスキー板の表面である。従って、一般に使われている技術、特に昇華(sublimation)法でポリアミドを装飾することが試みられてきた。昇華または熱移動による装飾法として公知のこの方法では80~220の温度で物品に顔料層を形成し、所定温度に加熱する。顔料は昇華可能なものであるが、この技術はポリマーの構造中に滲込むことができる顔料であるのが有効である。当業者にはこの「昇華装飾」についてこれ以上詳細に説明する必要はないであろう。昇華させ、顔料を熱移送させて、ポリマーが十分なモルホロジを有している場合には拡散によってポリマー構造中へ滲ませるために、被装飾物品の温度を十分に高くする必要がある。当然ながら、昇華による装飾の間、ポリマーは使用温度に耐えるものでなければならない。

40

【0004】

従来のポリアミドは昇華装飾で要求される特性を必ずしも有していなかった。結晶質または半結晶のポリアミドの場合には昇華装飾を行う高温状態に耐えることができるが、結晶質または半結晶のポリアミドは透明でない。従って、透明性が要求される用途ではこれら不透明なポリアミドは使用できない。非晶質ポリアミドは透明で、透明な特性が要求される用途に使える。しかし、この場合には昇華で使う温度がガラス遷移温度以下となり、こ

50

のポリアミドを十分に非構造化できず、昇華性顔料をポリアミド中に拡散するのは困難である。その結果、得られる色は青白くなり、販売不可能になる。昇華で使う温度をガラス遷移温度以上にすると、ポリアミドが変形してしまい、一般に最終用途には適しなくなる。

【0005】

フランス特許第FR-2 575 756号および第FR-2 606 416号には、BACM(ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン)、BANCM(ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン)またはその他の脂環式ジアミンと、イソテレフタル酸またはテレフタル酸とをベースにした非晶質ポリアミドと、その他のポリアミドとからなる組成物が開示されている。これらのポリアミドは透明で、成形品の製造に適している。この特許には成形温度は310 10 にすることができると記載されている。

【0006】

日本の特許第60-215053号および第60-215054号には、透明ポリアミドと結晶質ポリアミドとから成るアロイが請求されている。透明なポリアミドは基本的に、ラウリルラクタム、12-アミノドデカン酸および11-アミノウンデカン酸および環式単位から選択されるモノマー成分の脂肪族単位から成る。この透明ポリアミドの環式単位の例としては脂環式ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンと、芳香族二酸、イソフタル酸とが挙げられる。結晶質ポリアミドは、ポリアミド-12および/またはポリアミド-11、主要モノマーとして12単位および/または11単位を有するコポリアミドから成る。

【0007】

フランス特許第FR-A-2 021 910に開示のポリアミド組成物は、芳香族酸と2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンとをベースにした40~99重量%の非晶質ポリアミドと、1~60重量%の脂肪族ポリアミドとから成る。得られる物品は透明で、良好な剛性を示し、耐衝撃性に優れ、耐水性もある。このポリアミドはボトルのような中空物品の成形に使われる。使用温度は従来の温度である。

【0008】

米国特許第4 404 317号には6,1/6,T/BACM,1/Tのようなポリアミド組成物が開示されている。このポリアミドは270 ~ 300 の温度でのブレンドで得られる。この特許によればブレンド物は耐湿性、耐溶剤性、熱安定性および機械特性を有している。この特許には種々のポリアミドのためのブレンド状態(例えば温度)が開示されているが、結晶質ポリアミドおよび非晶質ポリアミドの劣化を防ぐためには300 を超えないことが勧められている。また、射出成形および押出し成形では、結晶質ポリアミド(PA-12またはPA-612)の劣化温度は約270 であることも知られている。この温度は安定化剤の存在下では極めて短時間であれば約300 に上げることもできる。

【0009】

欧州特許第0 628 602には、非晶質ポリアミドと半結晶ポリアミドとのブレンド物が開示されている。実施例では固有粘度が1.38dL/gの半結晶ポリアミドPA-11と、非晶質半芳香族ポリアミドPA-12/BMACM,T/BMACM,Iとからなる出発材料を330~340 の材料温度で混練機部を備えたウエルナー30の二軸押出機で成形する。このポリアミドはビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BNACM)、ラウリルラクタム(L12)およびイソフタル酸およびテレフタル酸(IA、TA)をモル比1/1/0.3/0.7で溶融状態で重縮合して合成される。この非晶質ポリアミドは170 のガラス遷移温度と、1.05dL/gの固有粘度を有する。ブレンド物はウエルナー押出機の出口で水冷され、顆粒に造粒され、真空下に80 で12時間除湿される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

半結晶ポリアミド、非晶質ポリアミド、あるいはこれらの混合物は従来法にも開示されている。しかし、半結晶ポリアミドおよび非晶質ポリアミドは昇華装飾法を必要とする物品に不適当である。半結晶ポリアミドと非晶質ポリアミドとのブレンド物の場合には、非晶質ポリアミドが常に芳香剤単位(一般にはイソフタル酸またはテレフタル酸)を含むため

10

20

30

40

50

、そのブレンド物では高温を必要とし、従って、劣化の危険と、コストが上昇する結果になる。

【0011】

本発明者は、基本的に、半結晶質ポリアミドと、芳香族二酸の残基である単位を含む非晶質ポリアミドと、可撓性ポリアミドの中から選択をされる少なくとも一種の化合物との混合物から成るポリアミドと、半結晶ポリアミドおよび非晶質ポリアミドの相溶化剤とをベースにした透明な組成物を見出した。

すなわち、高温でなければ成形できなかった脂肪族ポリアミドと非晶質ポリアミドとを混合しただけの従来のものに比べて、半結晶ポリアミドと、芳香族二酸の残基である単位を含む非晶質ポリアミドと、可撓性ポリアミドの中から選択される少なくとも一種の化合物と、半結晶ポリアミドおよび非晶質ポリアミドの相溶化剤とを同時にブレンドすることによって、従来法より低い混合（コンパウンディング）温度で透明な組成物が得られるということ、従って、製品の劣化が少ないということを見出した。

本発明の他の利点は、本発明組成物は透明であると同時に可撓性があるという点にある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（1）～（3）から成る透明な組成物（合計100重量%）にある：

(1) 脂環式でもよい少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種の芳香族二酸と、任意成分としての、 α -脂環式アミノカルボン酸、脂肪族二酸および脂肪族ジアミンの中から選択される少なくとも一種のモノマーとの縮合で得られ非晶質ポリアミド（B） 5 20 ~ 40%、

(2) ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーおよびコポリアミドの中から選択される可撓性ポリアミド（C） 0 ~ 40%、

(3) (A)および(B)の相溶化剤(D) 0 ~ 20%、

(ただし、(C)+(D)=2~50%、(B)+(C)+(D)は30%以下になることはなく、100%の残りは半結晶ポリアミド(A)である)

【0013】

【実施の態様】

「透明」とは、厚さ2mmで560ナノメートル波長で測定した時の光透過係数が50%以上であることをいう。これは80%以上であるのが好ましい。

「ポリアミド」はポリアミドの基本特性に影響を与えない比率の第3モノマーを含むこともでき、コポリアミドも含む用語である。

「半結晶」とは、ガラス遷移温度Tgおよび融点m.p.を同時に有する（コ）ポリアミドを含む。

「非晶質」とは、Tg以上の温度で液体または溶融状態にある（成形可能な）ポリアミドを含む。このポリマーは原則としてDSCでm.p.を有しないが、それを有してもよい。しかし、それは無視でき、ポリマーの非晶質性にほとんど影響を与えない。

本発明の定義は当該技術で共通に用いられているものであり、好ましくは "The Japan Engineering Association" から出版されている刊行物 "ENPLAs, Booklet on Engineering Plastics", section 2.1, pp. 12-13, Ed. 1991を参照されたい。

【0014】

本発明組成物は多くの利点を有する：

すなわち、ポリアミド(A)と同様な半結晶であり、従って、昇華法で装飾できる。結晶組織の比率は少なく、組成物は十分に透明である。

また、従来の半芳香族ポリアミドのようにリジッドではない。曲げモジュールは1400~600MPaの間にある（サンプルを23℃、50%RH（相対湿度）の条件下に15日間維持してから測定）。比較のために挙げると、PA 11の曲げモジュールは1000 MPa、リジッドなポリアミドの曲げモジュールは2000 MPa、可撓性ポリアミドの曲げモジュールは500MPaである。

【0015】

さらに、本発明組成物は延性あり、良好な衝撃強度および耐亀裂抵抗性、良好な耐摩耗強

10

20

30

40

50

度を有する。薄板のような物品にして種々の成形作業（冷間成形、パンチング、スキー板のような最終製品を得るのに要求される）を行うことができる。

しかも、(A)で使われるモノマーは基本的に少なくとも9つの炭素原子を含む例えばPA11、PA12、PA10.12、coPA10/9.12であるので、その湿度に対する感度は低い。すなわち、(A)の半結晶特性によって、本発明組成物は良好な耐薬品性、良好な耐亜裂性、耐応力抵抗性および良好な耐老化性を有する。

【0016】

本発明の透明材料は(D)が存在しない場合の半結晶ポリアミド(A)と非晶質ポリアミド(B)の混練温度(押出機またはミキサでの溶融混合温度)より低い温度で成形できる。この温度は組成物中の(D)の量が少なくなればなる程、それに比例して低くなる。このように温度が低下することによって得られる効果は、組成物の劣化がなく、黄ばみがなく、ゲル化せず、リサイクル(再利用)が簡単にできることにある。

【0017】

一般には押し出し成形で簡単に使える。溶融物の特性は十分(充分な粘度)で、安定し(物品製造時に変動せず)、従来の透明ポリアミド組成物と違って発煙や沈殿物は生じない。本発明の他の対象は、本発明組成物から成る物品、例えば板、フィルム、薄板、管、プロファイル、射出成形で得られる物品、特に、スキーに接着されるフィルムおよび薄板にある。

本発明はさらに、本発明組成物から成る透明な保護層で被覆された、例えば昇華法によって装飾された上記物品にも関する。

【0018】

半結晶ポリアミド(A)としては、(i)脂肪族、-アミノカルボン酸、ラクタムまたは脂肪族ジアミンと、脂肪族二酸との縮合生成物である脂肪族ポリアミドと、(ii)半結晶であるその他のポリアミドとの縮合生成物を挙げることができる。その他の半結晶ポリアミドとしては透明性を得るために結晶組織を十分に小さくしたもの、例えばPA PACM-12を挙げることができる(PACMはパラ-アミノジシクロヘキシルメタンを表し、12はC12の二酸を表す)。

【0019】

脂肪族、-アミノカルボン酸の例としては、アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸を挙げることができる。ラクタムの例としてはカプロラクタム、エナントラクタム、ラウリルラクタムを挙げることができる。脂肪族ジアミンの例としてはヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンおよびトリメチルヘキサメチレンジアミンを挙げることができる。脂肪族二酸の例としてはアジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸を挙げることができる。

【0020】

脂肪族ポリアミドの中では、例えば下記ポリアミドを挙げることができるが、これらに限定されるものではない：ポリカプロラクタム(PA-6)、ポリウンデカンアミド(PA-11)、ポリラウリルラクタム(PA-12)、ポリブチレンアジパミド(PA-4, 6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(PA-6, 6)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(PA6, 9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(PA-6, 10)、ポリヘキサメチレンドデカンアミド(PA-6, 12)、ポリデカメチレンドデカミド(PA-6, 12)、ポリデカメチレンセバカミド(PA-10, 10)、ポリドデカメチレンドデカンアミド(PA-12, 12)。

【0021】

(A)は少なくとも9つの炭素原子を有するラクタム、少なくとも9つの炭素原子を有する、-アミノカルボン酸またはジアミンと二酸(ジアミンまたは二酸は少なくとも9つの炭素原子を有する)の縮合で得られるのが好ましい。(A)はPA-11またはPA-12であるのが好ましく、さらに好ましくはPA-12である。(A)が脂肪族ポリアミドのブレンドである場合も本発明を逸脱するものではない。

本発明の他の有利な形態では、(A)は平衡(equilibre)ポリアミドでもよい。以下では未

10

20

30

40

50

端基に従ってポリアミドを命名する。

【0022】

ポリアミドはそれを製造する方法および／または使用する連鎖制限剤に応じて酸末端基またはアミン末端基が過剰になり、さらには、連鎖制限剤の構造によって一部の末端基がアルキル、他の末端基が例えばアリール、その他の官能基になる。二酸の鎖制限剤からは酸末端基の過剰が生じる。ジアミンの鎖制限剤からはアミン末端基の過剰が生じる。第一アミンの鎖制限剤からはアルキル端およびアミン端を有するポリアミド鎖が得られる。

【0023】

ポリアミドジアミン PAdiNH₂とは下記基準を満たすポリアミドをいう：

- 1) 両側がアミン基 (NH₂) で終わる一定量の鎖を有する。 10
- 2) 両側がアミン基 (NH₂) で終わる鎖の量が二酸の鎖（ある場合）の量より大きい。
- 3) アミン基の濃度が酸基の濃度より全体として大きい。
- 4) PAdiNH₂が鎖制限剤としてジアミンを加えるか、ジアミンと二酸とをベースにしたポリアミド（例えばPA6-6）の場合には二酸のコモノマーよりジアミンのコモノマーを多く加えることによって得られる。

このポリアミドは単にPAジアミンとよばれるか、PAdiNH₂とよばれる。

【0024】

ポリアミドは逆の理由で二酸とよばれる。

ポリアミドは連鎖制限剤を入れないか、コモノマの一つを過剰に入れないか、アミンおよび酸の濃度を実質的に平衡させた場合には平衡する。 20

ポリアミドの末端の種類とこれら末端の濃度とを求めるにはモル質量を求める公知の方法、例えばSEC（サイズ排除クロマトグラフィ）やアミンおよび酸の濃度を分析する公知方法を使用することができる。SEC（サイズ排除クロマトグラフィ）でポリマーの分子質量を測定する方法をポリアミドおよびポリアミドポリエーテルブロックに適用した例は "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)" に開示されている。末端基、例えばPA-6を求める場合には、サンプルをフェノール、メタノール溶液に溶かし、メタノール中のパラ-トルエンスルホン酸溶液でアミンを滴定する。酸末端基の場合、同じくPA-6の場合には、サンプルをベンジルアルコールに溶かし、ベンジルアルコールの水酸化カリウム溶液で酸度を滴定する。

【0025】

非晶質ポリアミド（B）は少なくとも一種のジアミン（脂環式ジアミンでもよい）と少なくとも一種の芳香族二酸との縮合で得られる。脂肪族ジアミンの例は上記で説明した。脂環式ジアミンの例としては、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン（BACM）、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）、2,2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン（BMACP）およびパラ-アミノジシクロヘキシルメタン（PACM）の異性体が挙げられる。一般に使用可能な他のジアミンはイソホロンジアミン（IPDA）および2,6-ビス（アミノメチル）ノルボルナン（BAMN）でもよい。脂肪族二酸は上記で説明した。例としてはテレフタル酸（T）およびイソフタル酸（I）が挙げられる。

非晶質ポリアミド（B）は、-アミノカルボン酸、脂肪族二酸、脂肪族ジアミンの中から選択される少なくとも一種のモノマーまたはコモノマを任意成分として含むことができる。これらの化合物に関しては上記で説明した。 40

（B）の例としては、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）と、ラウリルラクタム（L12）と、イソフタル酸およびテレフタル酸（IAおよびTA）の溶融重縮合によって合成される非晶質半芳香族ポリアミドPA-12/BMACM、TA/BMACM、TA/BMACM、IAが挙げられる。（B）が複数の非晶質ポリアミドのブレンドであっても本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0026】

可撓性ポリアミド（C）およびポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するコポリマーは、反応性末端を有するポリアミドブロックと反応性末端を有するポリエーテルブロックとの共重縮合から得られ、特に下記の共重縮合から得られる：

10

20

30

40

50

【0027】

- 1) ジアミン鎖端を有するポリアミドブロックとジカルボキシル鎖端を有するオキシアルキレンブロックと共に重縮合、
- 2) ジカルボキシル鎖端を有するポリアミドブロックと、ポリエーテルジオールとよばれるジヒドロキシル化された 、 - ポリオキシアルキレンのシアノエチル化と水素添加によって得られるジアミン鎖端を有するアルキレンブロックとの共重縮合、
- 3) ジカルボキシル鎖端を有するポリアミドブロックと、ポリエーテルジオールブロックとの共重縮合、この場合に得られる化合物がエーテルエステルアミドであり、コポリマー(C)はこのタイプであるのが好ましい。

【0028】

10

ジカルボキシル鎖端を有するポリアミド単位は連鎖制限剤のジカルボン酸存在下での 、 - アミノカルボン酸、ラクタムまたはジカルボン酸とジアミンの縮合で得るたとができる。

ポリアミドブロックの数平均分子量は300~15000、好ましくは600~5000である。ポリエーテルブロックの数平均分子量は100~6000、好ましくは200~3000である。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むポリマーはランダムに分布した単位を含んでいてもよい。このポリマーはポリエーテルとポリアミドブロックの先駆物質との同時反応によって製造することもできる。

【0029】

20

例えば、少量の水存在下でのポリエーテルジオール、ラクタム(または 、 - アミノ酸)および連鎖制限剤の二酸の反応を挙げることができる。得られるポリマーは種々の長さのポリアミドブロックを含む基本的にポリエーテルブロックからなる。しかし、種々の試薬がランダムに反応してポリマー鎖にランダムに分布している。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むこのポリマーは、予め製造したポリアミドおよびポリエーテルブロックの共重縮合か、一段反応で作られ、例えばショーアD硬度が20~75、好ましくは30~70、固有粘度が0.8~2.5(メタクレゾール中で初期濃度0.8g/100ml、250 °Cで測定)である。MFIは5~50(荷重1kg、235 °C)である。

【0030】

30

ポリエーテルジオールブロックはそのまま使用し、カルボキシル末端基を有するポリアミドブロックと共に重縮合して使用するか、アミン化してポリエーテルジアミンに変へ、カルボキシル末端基を有するポリアミドブロックと縮合する。さらに、ポリアミドの先駆物質および連鎖制限剤と混合してポリアミドブロックとポリエーテルブロックとがランダムに分布したポリマーにすることもできる。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するポリマーは米国特許第4 331 786号、米国特許第4 115 475号、米国特許第4195015号、米国特許第4 839 441号、米国特許第4 864014号、米国特許第4 230 838号および米国特許第4 332 920号に開示されている。

【0031】

40

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するコポリマーは三つのタイプに分類できる。最初のタイプは例えば連鎖制限剤のジカルボン酸の存在下での 、 - アミノカルボン酸、ラクタムまたはジカルボン酸とジアミンとの縮合で得られるポリアミドである。 、 - アミノカルボン酸の例としてはアミノウンデカン酸が、ラクタムの例としてはカプロラクタムおよびラウリルラクタムが、ジカルボン酸の例としてはアジピン酸、セバシン酸およびドデカンジオイック酸が、ジアミンの例としてはヘキサメチレンジアミンをそれぞれ挙げることができる。好ましいポリアミドブロックはポリアミド12またはポリアミド6である。

【0032】

第2のタイプのポリアミドは、4~12の炭素原子を有するジカルボン酸の存在下での一種以上の 、 - アミノカルボン酸および / または6~12の炭素原子を有する一種以上のラクタムの縮合から得られる低分子量すなわち400~1000のMnを有するポリアミドである。

50

、 - アミノカルボン酸の例としてはアミノウンデカン酸およびアミノドデカン酸を挙げることができる。ジカルボン酸の例としてはアジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、ブタン二酸、1,4-シクロ-ヘキシリジカルボン酸、テレフタル酸、スルホイソフタル酸のナトリウムまたはリチウム塩、ダイマー化した脂肪酸を(これらのダイマー化された脂肪酸のダイマー含有量は少なくとも98%で、好ましくは水素化されているもの)およびドデカジオン酸HOOC-(CH₂)₁₀-COOHを挙げられることができる。ラクタムの例としてはカプロラクタムおよびラウリルラクタムが挙げられる。アジピン酸またはドデカジオン酸の存在下でラウリルラクタムを縮合して得られるポリアミドブロックのMnは750で、融点は127~130である。

【0033】

10

第3のタイプのポリアミドブロックは、少なくとも1種の - - アミノカルボン酸(またはラクタム)と、少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種のジカルボン酸との縮合で得られる。 - - アミノカルボン酸、ラクタムおよびジカルボン酸は上記に挙げたものから選択できる。ジアミンは6~12ので原子を有する脂肪族ジアミンでもよく、芳香族および/または飽和環式基でもよい。例としてはヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、1-アミノエチルピペラジン、ビスアミノプロピルピペラジン、テトラメチレンジアミン、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、1,5-ジアミノヘキサン、2,2,4-トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン、ジアミンポリオール、イソホロジアミン(IPD)、メチルペンタメチレンジアミン(MPDM)、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン(BACH)およびビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM)を挙げることができる。

【0034】

20

第2および第3のタイプでのポリアミドブロックと各種成分の比率は融点が150以下、好ましくは90~135の間となるように選択される。

低融点を有するコポリアミドは米国特許第4 483 975号、ドイツ特許第DE 3 730 504号および米国特許第5 459 230号に開示されている。上記ポリアミドブロックのためにはこれらと同じ成分比率を採用することができる。

【0035】

30

ポリエーテルブロックは、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを有するコポリマーの5~85重量%にすることができる。ポリエーテルブロックはエチレンオキシド単位以外の他の単位、例えばプロピレンオキシドまたはポリテトラヒドロフラン(これはポリテトラメチレングリコール鎖になる)を含むことができる。これと同時にエチレンオキシド単位から得られるPEGブロック、プロピレンオキシド単位から得られるPPGブロックおよびテトラメチレングリコール単位から得られるPTMGブロック(をポリテトラヒドロフランともよばれる)を使用することもできる。PPGまたはPTMGブロックを用いるのが好ましい。ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するこれらのコポリマーはポリエーテルブロックの量は10~50重量%、好ましくは35~50重量%であるのが好ましい。

【0036】

40

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するこれらのコポリマーは、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを結合する任意の手段で製造できる。実際には二つのプロセスが用いられる。その一つは2段階プロセスであり、他は1段階プロセスである。

2段階プロセスでは、先ず最初に連鎖制限剤のジカルボン酸存在下でポリアミド先駆物質を縮合してカルボキシル基末端を有するポリアミドブロックを作り、第2段階でポリエーテルと触媒とを加える。

【0037】

50

末端カルボン酸基を有するポリアミドを作った後にポリエーテルと触媒とを加える。ポリエーテルは一度に加えても複数回に分けて加えてもよい。触媒も同様である。触媒は、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとをエステル化で容易に結合できる任意の化合物であると定義できる。この触媒はチタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群の

中選択される金属（N）の誘導体であるのが好ましい。

このプロセスおよび触媒は米国特許第4 332 920号、米国特許第 4 230 838号、米国特許第3331786号、米国特許第 4252920号、日本特許第JP 07145368A号、日本特許第 06287547 A号および欧州特許第EP 613919号に開示されている。

【0038】

1段階プロセスでは、2段階プロセスで使用した全ての試薬すなわちポリアミド先駆物質、連鎖制限剤としてのジカルボン酸、ポリエーテルおよび触媒を混合する。試薬および触媒は2段階プロセスで使用したものと同じである。ポリアミド先駆物質がラクタムのみの場合には少量の水を加えるのが有利である。

コポリマーは同じポリエーテルブロックと同じポリアミドブロックとを有するが、各種試薬がポリマー鎖にランダムに分布して得られるランダム部分をその一部に有している。

(C)は透明な組成物を得るために使用する(B)より少量で「追加」となるものを選択するのが好ましい。

【0039】

コポリアミドを構成する可撓性ポリアミド(C)は、少なくとも1種の、-アミノカルボン酸(またはラクタム)と少なくとも1種のジアミンと少なくとも一種のジカルボン酸の縮合、または、少なくとも2つの、-アミノカルボン酸(またはその対応ラクタム、または、一種以上のラクタムと一種以上の、-アミノカルボン酸)の縮合で得られる。これらの成分は上記定義のものである。

【0040】

コポリアミドの例としては、カプロラクタムとラウリルラクタムのコポリマー(PA 6/12)、カプロラクタム、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンのコポリマー(PA6/6-6)、ラウリルラクタム、アジピン酸、11-アミノヘキサメチレンジアミンのコポリマー(PA6/12/6-6)、カプロラクタム、ラウリルラクタム、11-アミノウンデカン酸、アゼライン酸、ヘキサメチレンジアミンのコポリマー(PA6/6-9/11/12)、カプロラクタム、ラウリルラクタム、11-アミノウンデカン酸、アジピン酸、ヘキサメチレンジアミンのコポリマー(PA6/6-6/11/12)、ラウリルラクタム、アゼライン酸、ヘキサメチレンジアミンのコポリマー(PA6-9/12)を挙げることができる。

【0041】

好いコポリアミドはコポリマー性の強いもの、すなわち各種コモノマーを基本的に均等な比率で含むコポリアミドである。これは対応するポリアミドのホモポリマーから最も異なる特性を有している。(C)がポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有する複数のコポリマーの混合物であっても本発明の範囲をつい立つするものではなく、これらのコポリアミドの可能な任意の組み合わせを含むものである。

【0042】

(A)および(B)の相溶化剤(D)は、透明な(A)と(B)のブレンド物を作るのに要求される温度を下げる任意の化合物であり、ポリアミドであるのが好ましい。例えば(A)がPA-12である場合、(D)はPA-11である。これは触媒を含む脂肪族ポリアミドであるのが好ましい。触媒を含むポリアミド(D)(polyamide catalyse)に関しては(A)に関して既に述べたポリアミドであるが、重縮合触媒、例えば無機酸または有機酸、例えば磷酸を含む。この触媒はポリアミド(D)を製造した後に加えてもよく、他の任意の方法、簡単には製造に使った触媒の残りでもよい。「触媒を含むポリアミド(polyamide catalyse)」とは、ベヌス樹脂の合成段階を越えて化学反応が続くもの、すなわち、本発明組成物の使用段階でも化学反応が続くものを意味する。

【0043】

本発明の組成物を製造する際には、(A)、(B)および(D)のポリアミドブレンディング時に重合反応および/または解重合反応が実質的に起こる。本発明者は鎖の重合し(鎖の伸長)および枝分かれ(例えば磷酸による架橋)が続くと考える(しか、この説明に拘束されるものではない)。これによって重合平衡(一種の均質化)が再平衡(re-equilibration)する。しかし、解重合を避けるために、ポリアミドを乾燥し(好ましくは湿気も制御す

10

20

30

40

50

る)することが勧められる。触媒量は磷酸の場合、樹脂(D)に対して5ppm~15000 ppmにすることができる。他の触媒(例えば硼酸)の含有量はこれとは異なるが、ポリアミドの重縮合の通常の技術に従って選択することができる。

【0044】

(B)の比率は10~40重量%、好ましくは20~40重量%である。さらに、(C)+(D)の比率は5~40重量%、好ましくは10~40重量にするのが好ましい。

【0045】

本発明組成物は、各成分を熱可塑性プラスチックの通常の技術(二軸押出機、BUSS(登録商標)押出機または単軸スクリュー押出機)で溶融混合することによって製造できる。組成物は後で使用できるようにする(再溶解のみで使用可能)ために造粒するか、金型に射出成形するか、押し出しまでは共押し出して管、板、フィルムまたはプロファイルを製造する。当業者は透明な組成物が得られるように混合温度を調整することができる。一般には混合温度を約280~290℃に上げるだけで十分である。
10

本発明組成物は安定化剤、オゾン亀裂防止剤または紫外線安定剤等を含むことができる。

【0046】

【実施例】

実施例では下記化合物、製品を使用した:

ASAP: ビス(3-メチル-4-アミノ-シクロヘキシリ)メタン(BMACM)、ラウリルラクタム(L12)、イソフタル酸およびテレフタル酸(IAおよびTA)をモル比1/1/0.3/0.7で溶融状態で重縮合して合成した、非晶質半芳香族ポリアミドPA-12/BMACM、TA/BNACN、IA。
20

PA-11: Mwが45000~55000のポリアミド11。

PA-11cata: 磷酸触媒を3700ppm含むMwが45000~55000のポリアミド11。

【0047】

PEBA 12: Mnが4000のPA-12ブロックとMnが1000のPTMGブロックとを有する、MFIが4~10 g/10分(加重1kg、235℃)のコポリマー。

PEBA 6: Mnが1350のPA 6ブロックとMnが650のPTMGブロックとを有する、MFIが3~10 g/10分(加重1kg、235℃)のコポリマー。

PA-12: Mwが45000~55000のポリアミド12。

【0048】

結果は[表1]に示してある。結晶化度は融解熱を定数で割ったもので表してある。曲げモジュラスはサンプルを23℃、50%RH(相対湿度)に15日間放置した後に測定した。「実施例」の欄の「c」は比較例であることを表す。
30

【0049】

【表1】

実施例	(A) 半結晶性 PA	(B) 半非晶性 PASA	(C) 可撓性 ポリアミド	(D) 相溶化剤	光透過性	混合温度	融点	結晶性	曲げ モジュラス
1 c	PA11				< 50%		189	22%	1100
2 c	PA11	30%			> 80%	320			1350
3	PA11	30%	20%PEBA12		> 80%	320			1050
4	PA11	25%	15%PEBA12		> 80%	320			1100
5 c	PA12				< 50%		178	24%	1200
6 c	PA12	30%			> 80%	350	175		1400
7 c	PA12	30%			< 30%	320			
8	PA12	30%		10% PA11	> 80%	335			1350
9	PA12	30%		10% PA11cata	> 80%	320			1350
10	PA12	15%	15%PEBA6	10% PA11cata	> 80%	320			800
11 c	PA12	15%		10% PA11cata	< 75%				
12	PA12	25%		24% PA11cata	> 80%	320			1200
13	PA12	15%	10%PEBA6	24% PA11cata	> 80%	320			850

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05-202288(JP,A)
特開平05-311067(JP,A)
特開平06-122817(JP,A)
特開平08-239469(JP,A)
欧州特許出願公開第00628602(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00 - 77/12
A63C 5/14
C08J 5/00 CFG
C08L 77/04
C08L 77/12