

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5808887号

(P5808887)

(45) 発行日 平成27年11月10日(2015.11.10)

(24) 登録日 平成27年9月18日(2015.9.18)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 L 77/00 (2006.01)**  
**C O 8 J 3/20 (2006.01)**  
**B 2 9 C 45/00 (2006.01)**  
**B 2 9 K 77/00 (2006.01)**

請求項の数 45 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-514859 (P2009-514859)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成19年6月11日(2007.6.11)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2009-540089 (P2009-540089A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ
(43) 公表日	平成21年11月19日(2009.11.19)		・デスティエンヌ・ドルブ、420
(86) 国際出願番号	PCT/FR2007/051406	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開番号	W02007/144531		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開日	平成19年12月21日(2007.12.21)	(72) 発明者	モンタナリ、チボー
審査請求日	平成22年6月10日(2010.6.10)		フランス国 27300 ミネヴァル リ
(31) 優先権主張番号	0605286		ユ デュ プレーアルディ レジダンス
(32) 優先日	平成18年6月14日(2006.6.14)		レ オート ドゥ ミネヴァル メゾン
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		3
(31) 優先権主張番号	60/838,021	(72) 発明者	ブロンデル、フィリップ
(32) 優先日	平成18年8月16日(2006.8.16)		フランス国 27300 ベルネ ル モ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ン ジョリ コト サン ミシェル 2
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質から半結晶なアミド単位とエーテル単位とを有するコポリマーをベースにした混合物およびアロイト、光学特性に優れた材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記(A)～(C)から成る透明な混合物またはアロイト(全体で100重量%):

(A) 1～99重量%の下記(1)～(3):

(1) 2mm厚さのシートの560ナノメートルの光の透過率が65%以上である高い透明性を有し、

(2) 少なくとも75 のガラス遷移温度を有し、

(3) 非晶質であるか、10J/g以上の融解エンタルピーを有することで定義される半結晶性までの結晶化度を有する、

の特性を有する少なくとも一つの脂環式単位を含むアミド単位(A1)と、可撓性エーテル単位(A2)とから成るポリアミド-ポリエーテルブロックコポリマー成分、

(B) 99～1重量%の下記(Ba)～(Bc)の中から選択される少なくとも一種のポリマー成分:

(Ba) ガラス遷移温度(Tg)が65 以下であるアミド単位(Ba1)とエーテル単位(Ba2)とから成る半結晶性コポリアミド、

(Bb) 100 以上の融点(m.p)を有するエーテル単位を含まない半結晶性ポリアミドまたはコポリアミド、

(Bc) ガラス遷移温度(Tg)が75 以上で、非晶質であるか、わずかに結晶性である、ISO DSCの第2回加熱時の融解エンタルピー(Hm(2))が25J/g以下であるエーテル単位を含まない透明なポリアミドまたはコポリアミド、

10

20

(C) 0 ~ 50 重量%の上記(A)および(B)で使用されたもの以外の少なくとも一種のポリアミド、コポリアミド、エーテル単位を有するコポリアミドまたはこれらのポリアミドまたはコポリアミドをベースにしたアロイ、および/または、着色剤、安定化剤、核剤、可塑剤、耐衝撃剤および補強剤の中から選択される添加剤、

ただし、(A)、(B)、(C)に含まれる単位またはモノマーの選択とこれら単位またはモノマーの配合比率は、得られた混合物またはアロイが、2 mm厚さのシートでの560 ナノメートルの光の透過率が50%以上の高い透明性を示すように選択する。

【請求項2】

上記コポリマー成分(A)が非晶質である請求項1に記載の混合物またはアロイ。

【請求項3】

上記コポリマー成分(A)が、ISO DSC (Hm(2))での第2回加熱時の融解エンタルピーが10J/g以下となる結晶化度を有する擬似非晶質(quasiamorphous)である請求項1に記載の混合物またはアロイ。

【請求項4】

上記コポリマー成分(A)がISO DSC (Hm(2))の第2回加熱時の融解エンタルピーが10~30J/gとなる結晶化度を有する請求項1に記載の混合物またはアロイ。

【請求項5】

上記コポリマー成分(A)が少なくとも90 のガラス遷移温度(Tg)を有する請求項1~4のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項6】

上記コポリマー成分(A)が、2 mm厚さのシートの560ナノメートルの光の透過率が75%以上となる透明性を有する請求項1~4のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項7】

アミド単位(A1)の50重量%以上が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等モルの組合せから成り、上記ジアミンの50重量%以上は脂環式ジアミンであり、上記ジカルボン酸の50重量%以上は直鎖脂肪族ジカルボン酸であり、上記アミド単位(A1)は少なくとも一種の他のポリアミドモノマーを50重量%未満の比率で含むことができる、請求項1~6のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項8】

上記脂環式ジアミンがビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM)、パラ-アミノシクロヘキシルメタン(PACM)、イソホロンジアミン(IPD)、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン(BACM)、2,2-ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン(BMACP)または2,6-ビス(アミノメチル)-ノルボルナン(BAMN)の中から選択される請求項7に記載の混合物またはアロイ。

【請求項9】

単一の脂環式ジアミンを使用してアミド単位(A1)を作る請求項8に記載の混合物またはアロイ。

【請求項10】

アミド単位(A1)のモノマー組成中に少なくとも一種の非脂環式ジアミンを、組成物の上記ジアミンに対して30mol%以下の配合比率で含む請求項8または9に記載の混合物またはアロイ。

【請求項11】

上記脂肪族ジカルボン酸を6~36の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸の中から選択する請求項7~10のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項12】

アミド単位(A1)のモノマー組成中に少なくとも一種の非脂肪族ジカルボン酸を上記組成のジカルボン酸に対して15mol%以下の配合比率で含む請求項7~11のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項13】

10

20

30

40

50

上記非脂肪族ジカルボン酸を芳香族二酸およびその混合物の中から選択する請求項 1 2 に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 1 4】

アミド単位 (A 1) のモノマー組成中に 5 0 重量 % 未満の比率で含まれる上記ポリアミドモノマーをラクタムおよび、 - アミノカルボン酸の中から選択する請求項 7 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 1 5】

上記ラクタムを少なくとも 6 つの炭素を有するラクタムの中から選択する請求項 1 4 に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 1 6】

上記、 - アミノカルボン酸を少なくとも 6 つの炭素を有する 7-アミノヘプタン酸、 11-アミノウンデカン酸または 12-アミドデカン酸の中から選択する請求項 1 4 に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 1 7】

コポリマー成分 (A) が一つのアミド当たりの炭素の数が平均して少なくとも 9 であるアミド単位 (A 1) を含む請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の混合物またはアロイ。

【請求項 1 8】

ポリマー成分 (A) のポリアミドブロックを B M A C M . 6、B M A C M . 9、B M A C M . 1 0、B M A C M . 1 2、B M A C M . 1 4、B M A C M . 1 6、B M A C M . I 8 およびこれらの混合物またはコポリマーの中から選択する請求項 6 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 1 9】

ポリマー成分 (A) のポリアミドブロックの数平均分子量が 500 ~ 12000g/モルである請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 0】

可撓性エーテル単位 (A 2) が少なくとも一種のポリアルキレンエーテルポリオールから得られる請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 1】

上記ポリアルキレンエーテルポリオールがポリエチレングリコール (P E G)、ポリプロピレングリコール (P P G)、ポリトリメチレングリコール (P O 3 G)、ポリテトラメチレングリコール (P T M G) およびこれらの混合物またはコポリマーの中から選択される請求項 2 0 に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 2】

ポリマー成分 (A) のポリエーテルブロックが、N H<sub>2</sub>鎖末端を有するポリオキシアルキレン単位を有する請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 3】

ポリマー成分 (A) のポリエーテルブロックの数平均分子量が 200 ~ 4000 g/モルである請求項 1 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 4】

ポリマー成分 (B) をコポリアミド (B a) のの中から選択する請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 5】

上記コポリアミド (B a) が融点が 100 以上で、ガラス遷移温度 (T g) が 65 以下である、(Ba1)脂肪族または 5 0 重量 % 以上が脂肪族であるアミド単位と (Ba2)エーテル単位とから成るコポリアミドである請求項 2 4 に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 6】

アミド単位 (Ba1) とエーテル単位 (Ba2) とから成る上記コポリアミド (Ba) がポリアミド-ポリエーテルブロックコポリアミドである請求項 2 5 に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 2 7】

アミド単位 (Ba1) の 5 0 重量 % 以上がラクタムまたは、 - アミノカルボン酸、お

10

20

30

40

50

よび/または、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等モル組合せであり、上記ジアミンの50重量%以上は直鎖脂肪族ジアミンであり、上記アミド単位は必要に応じて50重量%未満の比率で少なくとも一種の他のポリアミドのコモノマーを含むことができる、請求項25または26に記載の混合物またはアロイ。

【請求項28】

コポリマー成分(B)が、1つのアミド当りの炭素数が平均して少なくとも9である直鎖脂肪族のアミド単位(Ba1)を含む請求項25~27のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項29】

上記直鎖脂肪族のアミド単位(Ba1)をPA12、PA11、PA10.10、PA10.12、PA10.14、PA6.10、PA6.12、PA6.14およびPA6.18の中から選択する請求項28に記載の混合物またはアロイ。

10

【請求項30】

エーテル単位(Ba2)を少なくとも一種のポリアルキレンエーテルポリオールの中から選択する請求項25~29のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項31】

上記コポリアミド(Ba)が、ISO DSCの第2回加熱時の融解エンタルピー(Hm(2))が少なくとも25J/gに等しくなる結晶化度を有する請求項25~30のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項32】

20

アミド単位(A1)がコポリマー成分(A)の少なくとも50重量%の比率で存在し、アミド単位(Ba1)がコポリアミド(Ba)の少なくとも50重量%の比率で存在する請求項1~31のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項33】

エーテル単位(A2)がコポリマー成分(A)の少なくとも15重量%の比率で存在し、エーテル単位(Ba2)がコポリアミド(Ba)の少なくとも15重量%の比率で存在する請求項1~32のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項34】

上記の半結晶性ポリアミドおよびコポリアミド(Bb)が150以上の融点(mp)を有する請求項1~33のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

30

【請求項35】

上記半結晶性ポリアミドおよびコポリアミド(Bb)をPA12、PA11、PA10.10、PA10.12、PA10.14、PA6.10、PA6.12、PA6.14およびPA6.18の中から選択する請求項1~34のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項36】

上記の透明なポリアミドまたはコポリアミド(Bc)をビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM)、パラ-アミノジシクロヘキシルメタン(PACM)、イソホロンジアミン(IPD)と、C14、C12、C10ジカルボン酸とのポリアミドおよびこれらのコポリマーまたは混合物の中から選択する請求項1~35のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

40

【請求項37】

ポリマー成分(A)、(B)および(C)(任意成分)の種類および配合比率を、得られた組成物が非晶質になり、ガラス遷移温度が75以上となるように選択する請求項1~36のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項38】

ポリマー成分(A)、(B)および(C)(任意成分)の種類および配合比率を、得られた組成物が半結晶性となり、融点(m.p)が100以上となり、ISO DSCの第2回加熱時の融解エンタルピー(Hm(2))が10J/g以上となり、ガラス遷移温度(Tg)以上で十分に固体状態を維持し、融点(m.p)以上でしか液体化しない結晶化度を有す

50

るように選択する請求項 1 ~ 37 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 39】

得られた混合物またはアロイの 2mm 厚さのシートの 560 ナノメートルの光の透過率が 75 % 以上となる高い透明性が得られるように、(A)(B) および (C) の組成物中の単位またはモノマーの選択およびこれら単位またはモノマーの配合比率の選択を行う請求項 1 ~ 38 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

【請求項 40】

(A) または (Ba) 中のエーテル単位をポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG) またはポリトリメチレングリコール (PO3G) のポリエーテルブロックまたはそのコポリマーの中から選択する請求項 1 ~ 39 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイ。

10

【請求項 41】

顆粒状をした成分 (A) と (B) と任意成分 (C) とを混合し、230 ~ 330 の間の温度で射出成形することを特徴とする請求項 1 ~ 40 のいずれか一項に記載の混合物またはアロイの製造方法。

【請求項 42】

成分 (A) と (B) と任意成分 (C) とを 230 ~ 330 の間の温度で熔融混合し、顆粒の形で回収し、得られた顆粒を 230 ~ 330 の間の温度で射出成形する請求項 41 に記載の混合物またはアロイの製造方法。

【請求項 43】

20

下記 (1) と (2) とを特徴とする、上記成分 (Ba) が添加剤を含む請求項 42 に記載の混合物またはアロイの製造方法：

(1) 第 1 段階で、融解した成分 (Ba) を添加剤と混合して、顆粒の形で組成物を回収し、

(2) 第 2 段階で、第 1 段階で得られた組成物を成分 (A) のポリマーの顆粒と混合する。

【請求項 44】

乾式混合または押出機中でのコンパウンディングで得られる請求項 1 ~ 40 のいずれか一項に定義の混合物またはアロイを成形して得られる成形物品。

【請求項 45】

30

スポーツ用品またはスポーツ用品の部品、ラケット、スポーツ用バット、プレート、馬蹄、水かき、ゴルフボール、レジャー用品、日曜大工用品、悪天候、悪条件下用メガネ、保護物品、メガネまたはメガネの側面、自動車部品、バックミラー、自動車の小部品、自動二輪、モーターバイクまたはスクータのタンクである請求項 44 に記載の成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミド単位、エーテル単位および可撓性ポリエーテル単位をベースにしたコポリマーから成る新規な透明な混合物またはアロイに関するものであり、このコポリマーは非晶質であるか、半結晶性（半結晶性）までの結晶性を有する。

40

【背景技術】

【0002】

本発明および本発明が解決する課題が明確になるようにするために、先ず最初に、既存のポリアミド材料を 5 つのカテゴリに分けて考える。なお、「ポリアミド材料」という用語はポリアミド、コポリアミド、ポリアミドのアロイおよびポリアミドをベースにした組成物を意味する。

【0003】

(1) 耐衝撃性 (modifies choc) ポリアミド材料 (高衝撃性 PA)

これはエラストマーがマイナー量（一般に約 20 重量 %）のポリアミドアロイである。このポリアミドは一般に半結晶性ポリアミドである。このアロイは単独のポリアミドに比べ

50

てはるかに優れた耐衝撃強度、一般には3倍以上の耐衝撃強度を有する。さらに、耐薬品性にも優れ、十分な耐加熱変形性(60 )も有する。この材料の欠点は不透明なことで、これは装飾部品では問題になる。

#### (2) 透明な非晶質ポリアミド材料 ( T R a m P A )

これは透明で、非晶質または半結晶性で、硬く( 曲げモジュラス I S O > 1300 M P a )で、一般にガラス遷移温度 T g が75 以上で、60 への加熱下で変形しない材料である。しかし、この材料は耐衝撃性が悪く、ノッチ付き I S O シャルピー ( Charpy ) 耐衝撃性は上記の耐衝撃性ポリアミド材料に比較して悪く( 一般に5 倍以下悪い)、非晶質性のため耐薬品性も良くない。透明な半結晶( またはミクロ結晶性 ) のポリアミドも存在する( あまり一般的な材料ではない ) が、 I S O 曲げモジュラス > 1000 M P a のリジッドな材料である。

10

【 0 0 0 4 】

#### (3) ポリエーテル - ブロックアミドおよびエーテル単位とアミド単位とから成るコポリマー ( P E B A )

これはエーテル単位とアミド単位とをベースにしたコポリアミド：ポリエーテルアミドで、特に、ポリエーテル - ブロック - アミド ( P E B A ) である。これは極めて可撓性がある耐衝撃性に優れた材料であるが、透明性はかなり低い( 2 mm 厚さの560 ナノメートルの光の透過率は45 ~ 65 % )、エーテル単位を含まないポリアミドに類似している。例としてはアルケマ ( Arkema ) 社のペバックス ( Pebax ) が挙げられる。

【 0 0 0 5 】

20

#### (4) 半結晶性ポリアミド ( P A )

これは典型的な直鎖脂肪族ポリアミドである。その結晶化度はスフェロライト ( spherulites ) の存在で表され、その寸法はこの材料を透明にするには大きすぎる( 560 ナノメートルの光の透過率は75 % 以下 )。例としては P A 11、P A 12 および P A 6.12 が挙げられる。

#### (5) 透明な半結晶ポリアミド ( T R s c P A )

これは、より正確には、スフェロライト ( spherulites ) の寸法が透明性を維持するのに十分に小さいミクロ結晶性ポリアミドである。

【 0 0 0 6 】

これら5つのカテゴリのポリアミドの各種特性は [ 表 A ] に示してある。

30

#### [ 表 A ] の定義 :

( A ) 透明性 :

これは厚さ 2 mm の平滑なシートでの560 ナノメートルの光の透過率の測定値で特徴付けられる。

( B ) 耐衝撃性 / 破断強度 :

これは急速曲試験による I S O 1 7 9 規格のノッチ付きシャルピー ( Charpy ) 衝撃強度で特徴付けられる。

( C ) 柔軟性 :

それは I S O 1 7 8 規格の曲げモジュラスによって特徴付けられる。

【 0 0 0 7 】

40

( d ) 耐熱性 :

荷重下または非荷重下での約60 の加熱雰囲気中で変形しないポリアミドの能力。非晶質か本質的に非晶質なポリマーの場合、耐熱性は T g ( ガラス遷移温度 ) が高くなるほど良くなり、75 以上になる。本質的に半結晶性の重合体の場合には、耐熱性は融点 ( m . p ) が高くなるほど高くなり、100 以上になり、特に、融解エンタルピーが高くなるほど高くなる。このエンタルピーは結晶化度を反映する。

( e ) 耐薬品性 :

ポリアミドが化学物質 ( アルコール等 ) と接触した時に劣化 ( マット化、クラッキング、亀裂、破断 ) しない能力、特に、応力下にある場合の「応力亀裂」に対する耐久性。

【 0 0 0 8 】

50

( f ) 弾性疲労 :

ポリアミドを多数回曲げた時、例えば「ロス - フレックス、Ross Flex」テストで弾性戻りして破断しない能力。

( g ) 射出成形加工性 :

射出成形法で簡単に加工できるポリアミドの能力 ( サイクル時間が短く、金型から簡単に離型でき、成形品に歪が無い ) 。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、耐衝撃性に優れ、過度にリジッドでなく、極めて可撓性があり、加熱 ( 60 ) 変形が少なく、および / または、耐薬品性を有する新規な透明な組成物を見出すことにある。さらに、耐交互折畳性 ( 耐疲労性 ) の能力と、射出成形で簡単に加工できる能力も求める品質である。換言すれば、本発明の目的は上記カテゴリの最初の 3 つ ( 耐衝撃 P A、T R a m P A、P E B A ) の利点を基本的に組合せて有するか、少なくともより多く組合せて有する組成物を見出すことにある。

10

【 0 0 1 0 】

P E B A コポリマーは、ポリエーテルエステルアミドのカテゴリに属する特定のものを示し、これは反応性末端を有するポリエーテル単位とポリエーテル・ポリオール ( ポリエーテル・ジオール ) である反応性カルボキシル末端を有するポリアミド単位との共重縮合で得られる。ポリアミドブロックと可撓性ポリエーテルブロックとの間の結合はエステル結合である。または、アミン末端から成るポリエーテルアミドのカテゴリに属する。

その物理特性、例えば柔軟性耐衝撃強度または射出成形加工性から異なる P E B A が知られている。

20

P E B A の透明性の改良は多くの研究者の対象である。

【 0 0 1 1 】

半結晶 P E B A 間の混合物が作られたが、得られた透明性の改良はわずかで、 ( 2 mm 厚さの平滑シートの 560 ナノメートルの光の ) 透過率は 75 % よりはるか下である。

ブロック - P A 1 2 / ブロック - P T M G タイプの 50 以下の T g を有する半結晶 P E B A と、ブロック - P A 1 1 / ブロック - P T M G タイプの 50 以下の T g を有する他の半結晶 P E B A との混合物の場合の、2 mm 厚さでの 560 ナノメートルの光の透過率はせいぜい 49 % で、透明性の改良は少なく、目で見たとときに曇った物体である。このタイプの混合物は曇りが目立たない極めて薄い物品には適している。

30

【 0 0 1 2 】

一般に、エーテル単位とアミド単位とから成る公知のコポリマーは、半結晶の直鎖脂肪族ポリアミド単位を有する ( 例えばアルケマ ( Arkema ) 社の「ペバックス、Pebax、登録商標」 ) 。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

これに反して、本発明者は、驚くことに、脂環式の ( 従って、直鎖脂肪族で無い ) ポリアミドモノマーを使用し、それを可撓性ポリエーテルと共重合して非晶質のコポリマー ( A ) とし、次いで、得られたコポリマーを他のポリアミド ( B )、特に、公知の半結晶 P E B A ( またはエーテル単位とアミド単位とから成る他の公知のコポリマー ) と混合すると各種特性が改良された透明な組成物が得られる、ということを見出した。特に、本発明で得られた材料は 60 での加熱でも変形しない。本発明のこの組成物は衝撃強度が改良され、柔軟性が改良される。本発明のこの組成物は非晶質成分 ( A ) の品質、特にその T g ( 驚くことに、実質的に変化しない ) と、半結晶 P E B A の品質、特にその融点およびエンタルピー ( 驚くことに、実質的に変化しない ) とを組合せたものである。本発明のこの組成物は各成分のそれぞれの欠点を実質的に示さない。特に、交互曲げ疲労特性 ( Ross - flex ) が低いという成分 ( A ) の欠点および透明性が低いという成分 ( B ) の欠点がない。

40

【 0 0 1 4 】

50

従来の技術では、上記特性を改善するためにはポリマーの透明な混合物（またはアロイ）からトライする。例えば、下記文献には透明な非晶質ポリアミドを透明でない半結晶ポリアミドと組合せたアロイが記載されている。この組合せは透明で硬さが少しなくなった材料になる。

【特許文献 1】欧州特許第 EP 550 308 号公報

【特許文献 2】欧州特許第 EP 725 101 号公報

【0015】

しかし、この材料は極めて硬いままで（ISO 曲げモジュラス  $> 1200 \text{ MPa}$ ）耐衝撃強度も悪い（ノッチ付き ISO シャルピー耐衝撃強度は  $7 \text{ kJ/m}^2$  程度、これに対して耐衝撃性ポリアミドでは少なくとも 50 である）。しかも、それが非晶質成分単独の場合と比較した場合、その  $T_g$  は大きく低下する。例えば、アルケマ（Arkema）社のクリスタミド（Cristamid）MS 1100 を 170 の  $T_g$  を有する非晶質ポリアミドと 30 重量 % の半結晶 PA12 と混ぜた混合物の  $T_g$  は 110 である。この混合物は成分 PA12 の融点または融解エンタルピーにすらならず、含まれる PA12 の量に戻る。このタイプの材料の他の例は  $T_g$  が主成分よりはるかに低いグリルアミド（Grilamid）TR 90 LX（Em s 社）、グリルアミド（Grilamid）TR 90 である。

【0016】

公知の他の改良方法は、非晶質ポリアミドと、エーテル単位およびアミド単位をベースにした半結晶性コポリマーとを混合する方法である。しかし、この方法で得られる透明性のレベルは上記の場合より悪く、許容可能な透明性を得るためには混合物を強く加熱する必要がある。さらに、この混合物はかなり硬いままであるという欠点がある。いずれにせよ、本発明混合物よりはるかに硬い。この混合物はさらに、交互曲げ疲労（Rossflex）が本発明混合物に比べてはるかに悪いという欠点がある。

【0017】

透明な非晶質高分子の代わりに前記コポリマー（A）を用い且つ半結晶ポリアミド、特にエーテル単位とアミド単位とを有する半結晶コポリアミド（例えばポリエステルエーテルアミドまたはポリエーテル - ブロック - アミド PEBA）と組み合わせた場合、得られる材料は透明でかつ 60 での加熱抵抗性に優れたものになるが、この材料は実質的にリジッドさがなく、耐衝撃が大きすぎる。この混合物はコポリマー（A）単独であるよりも耐薬品性に優れ、耐弾性疲労性も改良する。

【0018】

従って、透明で、耐衝撃性に優れ、過度にリジッドでなく、しかも、高度に可撓性があり、加工が容易で、加熱（60）耐変形性に優れおよび/または耐薬品性に優れ、および/または、耐疲労強度に優れた新しい組成物を見付けということに本質がある課題を解決するには、コポリマー（A）を使用すると同時に、それと他のポリアミド、好ましくは半結晶ポリアミド、より好ましくはエーテル単位との共重合体、特に PEBA とを混合物またはアロイの形で組合せることになる。

【0019】

添付の [ 図 1 ] は、ポリアミド材料の既存の 3 つのカテゴリー、すなわち、耐衝撃性ポリアミド（耐衝撃 PA）、透明で非晶質なポリアミド（TR am PA）およびエーテル単位を有するコポリアミドエラストマー（PEBA）より特性が優れたものをまとめた、本発明の好ましい組成物または材料の新しい 3 つのファミリーを示す衝撃強度（縦座標）とリジディティ（横座標）のグラフである。このグラフで本発明の 3 つの新しいファミリーは参照記号 1、2、2 a、2 b、2 c、2 d、2 e、3、3 a、3 b、3 c で示した点で表される。コポリマー（A）は参照記号 D および M の点で表される。

【0020】

このグラフは透明な組成物の 3 つのファミリーを示し、各ファミリーは互いに大きく異なる有利な特性の組合せを有し、「求められる課題（problem pose）」により正確に答えることができる。各ファミリー内では組成物の特性をより細かく改良することができ、特性のプロファイルを最適化でき、求められる課題により正確に答えることができる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 1 】

「求められる課題 (problem pose)」とは、もちろん、透明性、衝撃強度、柔軟性レベル、加熱耐変形性または耐薬品性の特性を得るということを意味するが、求められる各課題により詳細に答えるために各特性にウエイトをつけることができる。これらの所望特性に細かなウエイトを付けるために組成物の以下のパラメータを調節する：

## 【 0 0 2 2 】

( 1 ) コポリマー ( A ) の種類：

特に、エーテル単位および／またはポリエーテルセグメントの比率（この比率が増加すると柔軟性および衝撃強度が増加する）と、ポリエーテルの種類（親水性および P E B A のその他の特性）と、アミド単位および／またはポリアミドセグメントの種類（T g、従って、温度安定度に影響）と、アミド単位の比率（これも T g に影響する）。これらのパラメータを変えると他の特性にも影響が及び、求める課題により有利に答えることができ、および／または、他の課題を解決できる。

10

( 2 ) コポリマー ( A ) の含有量：

この含有量が高いと T g が高くなり、加熱 ( 60 ) 耐変形性に有利。

## 【 0 0 2 3 】

( 3 ) 混合物の他の成分 ( 成分 B ) の種類：

成分 B は可撓性に優れた P E B A にすることができ、衝撃強度および柔軟性の点で有利。これは適度に可撓性のある P E B A にすることができ、それによって全ての特性が調和したバランスのとれた混合物を簡単に製造できる。また、かなり硬い P E B A や、ポリアミドでもよく、この場合には特に耐薬品性が向上する。さらに、脂肪族および半結晶質（またはマクロ結晶性、すなわち半結晶、結晶構造の形の結晶質、スフェロライト (spherulites)、十分に細かく、光をほとんど回折しない透明な材料となる）の P A の組成物にすることもできる。後者が主成分でもよく、その場合には耐衝撃特性が改良された透明な材料になる。また、非晶質の P A でもよい。これが主成分の場合には非晶質 P A の特性と中間の特性となり、この場合には、例えば、衝撃強度を良くすると同時にリジディティを最小に維持する必要がある。

20

## 【 0 0 2 4 】

( 4 ) 混合物の他の成分 ( 成分 B ) の比率：

可撓性 P E B A の比率の高いものは柔軟性および衝撃強度が向上し、半結晶ポリアミドの比率が高いものは耐薬品性が向上する。

30

( 5 ) コポリマー ( A ) の混合物の使用：

非常に柔らかいコポリマーか、柔らかくないコポリマーを使用することで、リジディティを一定レベルに維持したまま衝撃強度を上げることができる。

( 6 ) 他のポリアミド、コポリアミドまたはアロイの混合物の使用：

特に、P E B A と P A とを混合することによって衝撃強度と耐薬品性が高く、および／または、透明性のレベルが良い、といった有利な組合せにすることができる。特に触媒作用を有するポリアミド（特に、燐化合物、例えば  $H_3PO_4$ 、 $H_3PO_3$ 、 $H_3PO_2$ ）の場合。

( 7 ) ポリアミド用の通常の添加剤の使用：

例えば安定化剤、着色剤、可塑剤または衝撃改質剤。高い透明性を保持するために類似した屈折率のものを選択するのが有利。

40

## 【 0 0 2 5 】

本発明組成物は [ 表 A ] に要約した複数の効果を組合せて有する。[ 表 A ] 中の略記号は以下のものを表す：

( 1 ) TR am P A ：透明かつ非晶質（または擬似 (quasi) 非晶質）なポリアミド

( 2 ) P A ：半結晶ポリアミド

( 3 ) TR sc P A ：透明な(ミクロ結晶性)半結晶ポリアミド

## 【 0 0 2 6 】

【表 A】

ポリアミド の カテゴリー	透明性 (a)	衝撃／ 破断 強度 (b)	可撓性 (c)	耐熱性 (d)	耐薬品 性 (e)	弾性 疲労 (f)	加工性 (g)
(1)耐衝撃 PA	---	+++	+	++	+++	+	+++
(2) TR amPA	+++	-	- ~ ---	++ ~ +++	- ~ ---	--- ~ +	-
(3) PEBA	-- ~ +	+ ~ +++	+ ~ +++	+ ~ ++	+ ~ ++	+++	++ ~ +++
(4) PA	-- to -	+	+	++	+++	+	+++
(5) TR scPA	++ ~ +++	+	- ~ +	- ~ +	+ ~ +++	- ~ +	-
本発明	++ ~ +++	+ ~ +++	+ ~ +++	+ ~ ++	+ ~ ++	- ~ ++	++

【注】 --- = 極めて悪い    +++ = 極めて良い

## 【課題を解決するための手段】

## 【0027】

本発明の対象は、下記（A）～（C）から成る透明な混合物またはアロイ（全体で100重量％）にある：

（A）1～99重量％の下記（1）～（4）である少なくとも一種のコポリマー成分：

（1）2mm厚さのシートの560ナノメートル光の透過率が65％以上である高い透明性を有し、

（2）少なくとも75 のガラス遷移温度を有し、

（3）非晶質であるか、半結晶性までの結晶化度を有し、

（4）少なくとも一種の脂環式単位を有するアミド単位（A1）と、可撓性エーテル単位（A2）とから成る、

（B）99～1重量％の下記（Ba）～（Bc）の中から選択される少なくとも一種のポリマー成分：

（Ba）ガラス遷移温度（T<sub>g</sub>）が75 以下である、アミド単位（Ba1）とエーテル単位（Ba2）とから成る半結晶コポリアミド、

（Bb）融点（m.p.）が100 以上である、エーテル単位を含まない半結晶性のポリアミドまたはコポリアミド、

（Bc）ガラス遷移温度（T<sub>g</sub>）が75 以上で、I S O D S Cの第2回加熱時の融解エンタルピー（H<sub>m</sub>(2)）が25J/g以下である、非晶質かわずかに結晶質である、エーテル単位を含まない、透明なポリアミドまたはコポリアミド（重量は存在するアミド単位またはポリアミドの量に関してであり、上記融解はアミド単位のそれに対応し）およびこれらポリアミドまたはコポリアミドをベースにしたアロイ、

（C）0～50重量％の少なくとも一種のポリアミド、コポリアミド、エーテル単位を有するコポリアミド、上記（A）および（B）で使用されたもの以外のポリアミドまたはコポリアミドをベースにしたアロイ、および／または、熱可塑性ポリマーおよびコポリマー用に使用される少なくとも一種の添加剤、

（A）、（B）、（C）の組成物中の単位またはモノマーの選択およびこれら単位またはモノマーの配合比率は、得られた混合物またはアロイが、2mm厚さのシートでの560ナノメートルの光の透過率が50％以上の高い透明性を示すように選択する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0028】

コポリマー成分（A）は非晶質であり、擬似（quasi）非晶質。すなわち、I S O D S

10

20

30

40

50

Cの第2回目の加熱時の融解エンタルピー ( $H_m(2)$ ) が  $10\text{J/g}$ 以下となる結晶化度を有するものでもよい。重量は含まれるアミド単位または含まれるポリアミドの量に関してであり、融解はアミド単位のそれである。さらに、ISO DSCの第2回目の加熱時の融解エンタルピー ( $H_m(2)$ ) が  $10\sim 30\text{J/g}$ 、好ましくは  $10\sim 25\text{J/g}$ となるような結晶化度(いわゆる中間結晶化度)を有することができる。重量は含まれるアミド単位または含まれるポリアミドの量に関してであり、融解はアミド単位のそれである。この材料は非晶質か本質的に非晶質なポリマー、すなわち第2回目の加熱時の融解エンタルピーが  $0\sim 10\text{J/g}$ で、 $T_g$ 以上では固体状態ではないポリマーと、正に半結晶性のポリマー、すなわち、固体状態を維持するポリマー、従って、 $T_g$ 以上で形状を保持するポリマーとの間の中間的な挙動をする材料である。この中間的挙動をする材料は固体状態にあるが、 $T_g$ 以上では簡単に変形できる。これらの  $T_g$  は高いので、 $T_g$ 以上で使用しない限りこの材料は有利であり、耐薬品性は非晶質材料よりはるかに優れている。

10

**【0029】**

「 $(\Delta)H_m(2)$ 」とはISO規格でのDSC(Differential Scanning Calorimetry)の第2回目の加熱時の融解エンタルピーを意味する。

**【0030】**

コポリマー成分(A)は少なくとも90のガラス遷移温度( $T_g$ )を有する。コポリマー成分(A)はさらに、2mm厚さのシートでの560ナノメートルの光の透過が75%以上となる透明性を有する。

アミド単位(A1)とエーテル単位(A2)とから成るコポリマー成分(A)はポリアミドポリエーテルブロックの形にすることができる。

20

**【0031】**

アミド単位(A1)は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等モルの組合せを主成分とすることができ、ジアミンの主成分は脂環式のジアミンであり、ジカルボン酸の主成分は直鎖脂肪族であり、アミド単位は少なくとも一種の他のポリアミドモノマーを含むこともできるが、その比率はマイナー量の範囲である。「主成分」という用語は「50重量%を超える( $>50\%$ )」ということを意味し、「マイナー量」という表現は「50重量%未満( $<50\%$ )」ということを意味する。

**【0032】**

脂環式ジアミンはビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM)、パラ-アミノシクロヘキシルメタン(PACM)、イソホロンジアミン(IPD)、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン(BACM)、2,2-ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン(BMACP)または2,6-ビス(アミノメチル)ノルボルナン(BAMN)の中から選択するのが有利である。

30

**【0033】**

アミド単位(A1)を作るためのジアミンとしては単一の脂環式ジアミン、特にビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンを使用するのが有利である。

アミド単位(A1)のモノマー組成中に加えることができる少なくとも一種の非脂環式ジアミンの比率は組成物中のジアミンに対して30mol%以下にする。非脂環式ジアミンとしては直鎖脂肪族ジアミン、例えば1,4-テトラ-メチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,9-ノナメチレンジアミンおよび1,10-デカメチレンジアミンを挙げることができる。

40

**【0034】**

脂肪族ジカルボン酸は6~36の炭素原子、好ましくは9~18の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、特に、1,10デカンジカルボン酸(セバシン酸)、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸および1,18-オクタデカンジカルボン酸の中から選択することができる。

**【0035】**

少なくとも一種の非脂肪族ジカルボン酸の比率はアミド単位モノマーの組成物中のジカルボン酸に対して15mol%以下である。非脂肪族ジカルボン酸は芳香族ジアシッド、特に

50

イソフタル酸(I)、テレフタル酸(T)およびこれらの混合物の中から選択するのが好ましい。

【0036】

アミド単位(A1)のモノマー組成物中にマイナー量で含むことができるモノマーはラクタムおよび、  
- アミノカルボン酸の中から選択するのが好ましい。ラクタムは例えばカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタムの中から選択される。

- アミノカルボン酸は例えばアミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸または12-アミドデカン酸の中から選択される。

【0037】

コポリマー成分(A)はアミド当りの炭素数の平均が少なくとも9であるアミド単位(A1)を含むのが好ましい。

10

ポリアミドブロックは例えばBMACM.6、BMACM.9、BMACM.10、BMACM.12、BMACM.14、BMACM.16、BMACM.18およびこれらの混合物の中から選択する。

ポリアミドブロックの数平均分子量は500~12000 g/mol、好ましくは2000~6000 g/molであるのが好ましい。

【0038】

エーテル単位(A2)は例えば少なくとも一種のポリアルキレンエーテルポリオール、特にポリアルキレンエーテルジオール、好ましくはポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリトリメチレングリコール(P03G)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)およびこれらの混合物またはこれらのコポリマーの中から選択

20

するのが好ましい。

【0039】

可撓性ポリエーテルブロックは、NH<sub>2</sub>鎖末端を有するポリオキシアルキレンシーケンスを有することができる。このシーケンスはポリエーテルジオールと呼ばれるジヒドロキシル化された、  
- 脂肪族ポリオキシアルキレンシーケンスのシアノアセチル化でえることができる。特に、ジェファミン(Jeffamine、登録商標)(例えば、ハンツマン(Huntsman)社からジェファミン(Jeffamine、登録商標)D400、D2000、ED2003またはXTJ 542の名称で市販のもの)を使用することができる。この点に関しては下記文献も参照。

【特許文献3】日本特許第JP 2004346274号公報

【特許文献4】日本特許第JP 2004352794号公報

30

【特許文献5】欧州特許第EP 1482011号公報

【0040】

ポリエーテルブロックの数平均分子量は200~4000 g/mol、好ましくは300~1100 g/molであるのが有利である。

コポリマー(A)は下記の方法で製造できる：

(1) 第1段階では、ジカルボン酸から選択される連鎖制限剤の存在下で、ジアミンまたはジアミンとジカルボン酸と(必要に応じてさらに、モノマーまたはラクタムおよび、  
- アミノカルボン酸の中から選択されるモノマー)の縮重合でポリアミドブロックPAを製造する、

(2) 第2段階では、触媒の存在下で、得られたポリアミドブロックPAをポリエーテルブロックPEと反応させる。

40

【0041】

本発明コポリマーの二段階製造法の一般的方法は公知で、例えば下記文献開示される。

【特許文献6】フランス特許第FR2 846 332号公報

【特許文献7】欧州特許第EP 1482011号公報

【0042】

PAブロックを作る反応では一般に180~300℃、好ましくは200~290℃の温度で反応装置の圧力を5~30バールに約2~3時間維持する。反応装置内の圧力をゆっくりと大気圧へ減圧した後、過剰な水を例えば1~2時間かけて上流する。カルボン酸末端を有するポリアミドが得られる。その後、ポリエーテルと触媒とを加える。

50

ポリエーテルは一度または複数に分けて添加できる。触媒も同様である。本発明の有利な形態では、先ず最初にポリエーテルを加えてポリエーテルのOH末端とポリアミドのCOOH末端とを反応させてエステル結合を作り、脱水する。蒸留によって反応媒体からできるだけ多量の水が反応系から除去する。その後、触媒を導入してポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを結合させる。この第2段階は少なくとも15mmHg (2000 Pa) の減圧下で、反応物および得られたコポリマーが溶融状態となるような温度で、攪拌下に行うのが好ましい。例えば、この温度は100～400℃、特に200～300℃にすることができる。反応は溶融ポリマーによって攪拌機に加わるトルクを測定するか、攪拌機が消費する電力を測定することでモニターできる。反応の終点はトルク値または総消費電力の標的値から決定できる。

10

合成中の最も最適な時に、抗酸化剤として使用できる一種または複数の分子、例えばイルガノックス (Irganox、登録商標) 1010または245を加えることができる。

#### 【0043】

コポリマー (A) の全てのモノマーを初めから加えて一段階で下記の縮重合を実行する製造方法も可能である：

- (1) ジアミン、
- (2) ジカルボン酸、
- (3) 必要に応じて用いる他のポリアミドモノマー、
- (4) ジカルボン酸の中から選択される連鎖制限剤の存在下、
- (5) PE (ポリエーテル) ブロックの存在下、
- (6) 可撓性PEブロックとPAブロックとを反応させる触媒の存在下、

20

#### 【0044】

連鎖制限剤として使用されるジカルボン酸はジアミン化学量論量より過剰に導入するのが好ましい。

触媒としてはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムの中から選択される金属の誘導体または強酸、例えば、リン酸、次亜リン酸または硼酸を使用するのが有利である。

縮重合は240～280℃の温度で実行することができる。

#### 【0045】

可撓性エーテル単位を有するコポリマー (A) は非常に親水性のあるもの、好ましくはPEG、PPGまたはPO3Gタイプのポリエーテルブロックの中から選択できる。そうすることによって組成物の静電気防止特性および防水通気性 (液体の水は通さないが、水蒸気は通過させる) が向上する。この組成物には全体的な静電気防止効果を補強するための第三の帯電防止剤と、他のポリマーとのブレンディング適合性を増加させる添加剤を添加することができる。本発明の混合物またはアロイのコポリマー (A) は単独または上記添加剤を含んだ状態で静電気防止特性と防水通気性とを有する。

30

#### 【0046】

ポリマー (B) は融点が100℃以上、好ましくは150℃以上で、ガラス遷移温度 (T<sub>g</sub>) が65℃以下である、(Ba1) 脂肪族または主として脂肪族のアミド単位と、(Ba2) エーテル単位とを有する半結晶コポリアミド (Ba) にすることができる。

#### 【0047】

アミド単位 (Ba1) とエーテル単位 (Ba2) とを有するコポリアミド (Ba) はポリアミド-ポリエーテルブロックの形にすることができる。

40

アミド単位 (Ba1) は主としてラクタムまたは、 $\alpha$ -アミノカルボン酸、および/または、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等モル組合せで構成でき、ジアミンの主成分は直鎖脂肪族ジアミンであり、アミド単位は必要に応じてマイナー量として少なくとも一種の他のポリアミドモノマーを含むことができる。

#### 【0048】

成分コポリマー (B) は平均炭素数が少なくとも9である直鎖脂肪族のアミド単位 (Ba1) を含むことができる。直鎖脂肪族ポリアミドブロックはPA12、PA11、PA10.10、PA10.12、PA10.14、PA6.10、PA6.12、PA6.14およびPA6.18の中から選択でき

50

る、特に、P A 10.10、P A 10.12、P A 10.14、P A 6.10、P A 6.12、P A 6.14およびP A 6.18の中から選択される。

エーテル単位 (Ba2) は上記で述べたエーテル単位 (A 2) 用の中から選択でき、本発明混合物またはアロイのエーテル単位 (A 2) と同じ種類、類似寸法または重量にするのが好ましい。

【0049】

コポリマー (Ba) は、I S O D S C の第2回目の加熱時の融解エンタルピー (Hm(2)) が25J/gに少なくとも等しい結晶化度を有することができる。重量は含まれるアミド単位または含まれるポリアミドの量に関してあり、融解はアミド単位のそれに対応する。

【0050】

アミド単位 (A 1) はコポリマー成分 (A) の少なくとも50重量%であり、アミド単位 (Ba1) はコポリアミド (Ba) の少なくとも50重量%であるのが好ましい。

エーテル単位 (A 2) はコポリマー成分 (A) の少なくとも15重量%であり、単位 (Ba2) は (Ba) の少なくとも15重量%であるのが好ましい。

半結晶ポリアミドおよびコポリアミド (Bb) は特に融点(M.p) が150 以上である。これはP A 12およびP A 11から選択できる。さらに、P A 10.10、P A 10.12、P A 10.14、P A 6.10、P A 6.12、P A 6.14およびP A 6.18の中から選択できる。

【0051】

透明な非晶質または擬似非晶質のポリアミド (Bc) はBMACM.12、BMACM.14、PACM.12、IPD.12、BMACM.12/12、より一般的にはジアミンBMACM、PACM、IPDとCI4、CI2、GIGジカルボン酸とをベースにしたポリアミドおよびこれらのコポリマーまたは混合物の中から選択されるタイプのポリアミドにすることができる。

【0052】

ポリマー成分 (B) は基本的に下記で構成できる：

(1) 透明な非晶質ポリアミドまたはコポリアミド、半結晶のポリアミドまたはコポリアミド、特に、ポリアミドBMACM.12、PACM.12、IPD.12のアロイまたはこれらとPA12とのコポリアミド、

(2) 透明な非晶質ポリアミドまたはコポリアミド、エーテル単位との半結晶性コポリアミド、

(3) 半結晶ポリアミドまたはコポリアミド、エーテル単位との半結晶コポリアミド。

【0053】

通常の添加剤は着色剤、安定化剤、例えば熱安定剤および紫外線安定剤、核剤、可塑剤、衝撃強度改善剤および補強剤の中から選択できる。これら添加剤はコポリマー (A)、(B) および任意成分の (C) の屈折率と同様な屈折率を有しているのが好ましい。(A) と (B) および任意成分のポリマー (C) は得られた組成物が非晶質となり、75 以上のガラス遷移温度を有するような種類と比率にすることができる。

【0054】

また、(A) と (B) および任意成分のポリマー (C) は得られた組成物が半結晶となり、融点M.pが100 以上、好ましくは150 以上となり、I S O D S C の第2回目の加熱時の融解エンタルピー (Hm(2)) が10J/g以上、好ましくは25J/g以上とような種類と比率にすることができる。ガラス遷移温度 (Tg.) より上の十分に固体状態のままで、融点 (M.p) 以上でしか流動化しないようにするのに十分な結晶化度を保証するために、重量は含まれるアミド単位または含まれるポリアミドの量に関してである。

【0055】

さらに、(A) (B) (C) 成分中のモノマーの選択およびこれらモノマーの比率の選択は、得られた混合物またはアロイが高い透明性を示し、2mmの厚さのシートの560ナノメートルの光の透過率が75%以上となるように行なう。

【0056】

本発明の混合物またはアロイの特に有利な形態では、(A) または (Ba) 中、好ましくは (A) および (Ba) 中の可撓性エーテル単位は、極めて親水性の高いもの、好ましくは

10

20

30

40

50

PEGタイプのポリエーテルブロックまたはPPGまたはPO3Gとのコポリマーから選択される。それによって静電気防止特性および防水通気特性、すなわち、液体の水は阻止し、水蒸気は通すことができる。この記混合物またはアロイにはこの混合物またはアロイの全体の静電気防止特性を補強するために、第三の帯電防止剤を添加でき、さらに、他のポリマーとのブレンディング適合性を良くするための添加剤を加えることができる。混合物またはアロイはそれ単独か、添加剤を加えた後に、他のポリマーまたは物質の添加剤として使用でき、それによって静電気防止特性または防水通気性を向上させることができる。

特に、添加剤を加えた混合物またはアロイを透明であり、混合物またはアロイの成分は、添加剤を含むポリマーまたは材料の屈折率がそれを含まないものの屈折率に極めて近くなるように選択される。

10

#### 【0057】

本発明の混合物またはアロイを製造する時には、成分(A)と(B)および任意成分(C)を顆粒の形で混合し、混合物を230~330の温度で射出成形機で所望の物体に射出成形することができる。すなわち、成分(A)と(B)および任意成分(C)を230~330の温度で溶融、特に押出し機で溶融し、顆粒の形で回収する。この顆粒を射出成形機で230~330の温度で所望物品に射出成形する。

#### 【0058】

混合物またはアロイが成分(Ba)に添加剤を含む場合には以下の段階から成る方法が有利である：

(1) 第1の段階で、溶融状態にある成分(Ba)に添加剤を混合し、特に押出し機で混合し、添加剤を含んだ顆粒の形で組成物を回収し、

20

(2) 第2段階で、第1段階で得られた組成物とポリマー成分(A)の顆粒とを混合する。

#### 【0059】

本発明の他の対象は得られた物品、例えば繊維、ウェブ、フィルム、シート、ロッド、チューブまたは射出成形品、特に乾式混合物の形または押出し機を用いたコンパウンディングで得られる上記定義の混合物またはアロイから成る透明または半透明の成形物品にある。

#### 【0060】

本発明の混合物またはアロイを用いると物品、特に、透明で、衝撃強度が良く、耐久性に優れ、化学薬品、紫外線および熱に対する抵抗力に優れることが要求されるスポーツ用具またはスポーツ要素を容易に製造することができ、有利である。スポーツ用具としてはスポーツシューズ要素、スポーツ用具、例えばアイススケート、その他の冬のスポーツ部品および登山用具、ピンディング、ラケット、スキー、スポーツ板、プレート、馬蹄、パドル、ゴルフボール、レクリエーション車両、特に、寒い季節のスポーツ用具を挙げることができる。

30

#### 【0061】

さらに、レクリエーション機器、日曜大工機器、激しい気象および機械的攻撃を受けるメガネ用具、保護物品、例えば保安帽のバイザー、メガネおよびメガネ側面を挙げることができる。さらに、自動車部品、例えばヘッドライト・プロテクタ、バックミラー、全地形用自動車小部品、タンク、特に機械的攻撃、化学薬品を受けるモーターバイクまたはスクータ用タンク、PMMAネジ/ボルト、機械的および化学薬品による攻撃を受ける化粧品、口紅チューブ、圧力計またはエステの保護部品、例えばガスポンペを挙げることができる。

40

以下、本発明の実施例を示すが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下の実施例、比較例および対照での百分比は、特にことわらない限り、重量%を意味する。使用した略記号は以下の通り：

BMACM：

50

3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン

P A C M :

4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン。異性体割合が異なるものを使用。trans-trans異性体が豊富なエアープロダクト (Air Products) 社の「PACM20」(PACM)と、45%以上がtrans-trans異性体であるバسف (BASF) 社からの「Dicycan」(「PACM45」という)とを区別することができる。

T A :

テレフタル酸 (ジカルボン酸)

I A :

イソフタル酸 (ジカルボン酸)

10

L A 1 2 :

ラクタム12

C 1 4 :

テトラデカン二酸 (ジカルボン酸)

C 1 2 :

ドデカン二酸 (ジカルボン酸)

C 1 0 :

セバシン酸 (ジカルボン酸)

【 0 0 6 3 】

P T M G :

ポリエーテル、ポリテトラメチレングリコール

20

P T M G 6 5 0 :

質量650グラムの P T M G

P T M G 1 0 0 0 :

質量1000グラムの P T M G

P E B A 1 2 / P T M G 2 0 0 0 / 1 0 0 0

質量2000gのポリアミド12ブロックと質量1000gの可撓性 P T M G ポリエーテルブロックとから成るコポリマー

P E B A 1 2 / P T M G 4 0 0 0 / 1 0 0 0

質量4000gのポリアミド12ブロックと質量1000gの可撓性 P T M G ポリエーテルブロックとから成るコポリマー

30

P E B A 1 2 / P T M G 5 0 0 0 / 6 5 0

質量5000gのポリアミド12ブロックと質量650gの可撓性 P T M G ポリエーテルブロックとから成るコポリマー

【 0 0 6 4 】

PEBA 11/PTMG 5000/650

質量5000gのポリアミド11ブロックと質量650gの可撓性PTMGポリエーテルブロックとから成るコポリマー

PEBA 12/PEG 4500/1500

質量4500gのポリアミド12ブロックと質量1500gの可撓性PE Gポリエーテルブロックとから成るコポリマー

40

PA11 BESHV0 :

重量平均分子が45000 ~ 50000グラム/モルのアルケマ (Arkema) 社のポリアミド11

PA12 AESN0 :

重量平均分子量が45000 ~ 50000グラム/モルのポリアミド12

BMACM . TA/BMACM . IA/LA12 :

T g が170 の非晶質ポリアミド : モル組成 : 1 BMACM : 0.7 TA : 0.3 IA : 1 LA12。

PE :

ポリエチレングリコール

PE:

50



ポリエーテル

ジアシッドの混合物の場合には比率をモルで表した。

【 0 0 6 5 】

〔表〕中の定義

粘度上昇：

粘度の上昇は重合能力、従って十分な分子量（重量）、従って十分な粘度のポリマーが得られたことを表す。これはトルクの増加または重合装置の攪拌機モーターの電力に反映される。この粘度上昇は窒素下または減圧下で生じる。この粘度上昇には「可能」（〔表〕では「あり」と記載）または不可能（〔表〕では「なし」と記載）がある。

T<sub>g</sub>：

D S C（示差走査熱量測定）による第2回目のパス時の変曲点

T<sub>g</sub>：

D M Aで測定したガラス遷移温度。これはタンジェントデルタのピークによって与えられる温度である。

透明性：

2 mm厚さの平滑シートを560ナノメートルの波長の光が透過した時の測定値で特徴付けられる。透過光量を％で表示。

【 0 0 6 6 】

不透明性 - 透明性：

これは2 mm厚さのシートを通過または反射した560ナノメートルの波長の光のコントラストまたは百分率に対応する。

曲げ（Flexural）モジュラス：

I S Oに従う80 × 10 × 4mmの格子（barreaux）での曲げモジュラス（M P a）またはD M A測定で得られる23 でのモジュラスE '。

弾性：係数（ ）：

応答解析のグラフで求めた。振幅は時間の関数。この値が高いとその材料は応答が良く、弾性である。

耐疲労性：Ross Flex、ASTM 1052規格

厚さ2 mmの平らなテスト材料に直径2.5mmの孔を開け、90 または - 10 で、この孔の所で90度に曲げる。破断しない最大サイクル数を求める。

温度安定度：

ポリアミドに荷重を加え、または、加えずに、約60 の熱い空気中に置いた時に変形しない能力。非晶質または本質的に非晶質のポリマーの場合にはT<sub>g</sub>（ガラス遷移温度）が高くなる程、温度安定度は良くなり、75 以上になる。本質的に半結晶性のポリマーの場合には融点（M.p）が高くなる程、温度安定度が良くなり、100 以上になる。融解エンタルピーの増加する場合、そのエンタルピーは結晶化度の反映である。

【 0 0 6 7 】

破断伸び（％）：

1SOR527による引張り応力

粘度：

0.5gをメタクレゾール中に25 で溶かした時の固有粘度dl/g。

黄変：

顆粒の黄変指数（Yellow Index（Y I））の測定値。

帯電防止効果：

ASTM D257による20 、65％相対湿度で100Vの電圧を連続的に加えた時の表面抵抗率（オーム）の測定値によって特徴付けられる静電気防止効果。

防水通気性 - 水蒸気透過性：

ASTM 96E BW規格に従って25 μm厚さのフィルムで38 、50％相対湿度で推定。

【 0 0 6 8 】

M . p：

I S O D S C に従って測定した第 2 回目の加熱時の融点。

C . t :

I S O D S C に従って冷却段階で測定した結晶化温度。

D S C :

I S O 11357 に従った示差走査熱量測定。

D M A :

I S O 6721 に従った動的機械的分析。

耐薬品性テスト (ESCエチルアルコール)

厚さ 2 mm の垂鈴型を 180 度に曲げ、エタノール水溶液に浸ける。エタノール濃度を % で表示。垂鈴型が破壊されるか否かを観察する。破断または割れが生じない最大溶液濃度を判定基準として選択する。数値が高い程、より良い材料。

10

【 0 0 6 9 】

射出成形能力のテスト

2 mm の厚さを有する螺旋金型で 1200 バールの所定圧力で組成物を射出成形する。その後、金型材料が充填可能な長さ (mm) を測定する。

ノッチ付きシャルピー衝撃試験

ISO179 規格に従ってノッチ付きバー (barreaux) で実施。

半結晶性 :

半結晶性ポリマー、特にポリアミドは、融解エンタルピー (I S O D S C の第 2 回目の加熱時に測定) が 10 J/g 以上、好ましくは 25 J/g 以上である融点を有するポリマーであり、これはそのポリマーがそのガラス遷移温度 (T g) 以上で基本的に固体状態を維持することを意味する。

20

非晶質 :

非晶質ポリマー、特に、ポリアミドは、融点を有しないか、融点が顕著でないポリマーであり、I S O、D S C の第 2 回目の加熱時に測定した融解エンタルピーは 10 J/g 以下である。従って、このポリマーはガラス遷移温度 T g を超えても固体のままである。

【 0 0 7 0 】

本発明の二者混合物 (A) + (B) の実施例 :

コポリマー (A) の製法 (実験 1 ~ 7)

手順 :

これは 2 段階テストである。以下の手順に従って脂環式ジアミンをベースにした P A ブロックから P E B A を製造した : 80 リットルのオートクレーブ中に脂環式ジアミンと二酸とを入れる。反応装置を窒素でパージした後、閉じ、260 で 40 回転 / 分で撹拌しながら加圧下に加熱する。1 時間後、圧力を大気圧に戻し、ポリエーテルと触媒とを加える。反応装置を 30 分間、50 mbar (必要な場合には 20 mbar) に減圧下に置く。トルクの上昇が約 2 時間続く。所定粘度に達したら反応装置を大気圧に戻し、製品を顆粒にし、75 で減圧乾燥させる。

30

【 0 0 7 1 】

実験 5

第 1 段階を下記に代える :

BMACM : 16.446 kg

CIO 酸 (セバシン酸) : 15.085 kg

水 : 0.5 kg

第 2 段階で、45.5g の PTMG 650 と 3.51kg の触媒 [ジルコニウムブトキシド :  $Zr(OBu)_4$ ] を加える。

40

【 0 0 7 2 】

[ 表 1 ] の P A C M 45 は trans-trans 異性体が 45 % 以上である PACM に対応し、対照 2 は融点が 229 で、エンタルピーが 26 J/g である製品である。

[ 表 2 ] は半結晶 P E B A (B a) の混合物に対応する。透明性が決して 50 % 以上 (> 50 %) にはならないことが分かる。

50

〔表 3〕は透明な非晶質 P A と、半結晶 P E B A ( B a ) との混合物に対応する。非晶質ポリアミドは脂環式で、上記コポリマー ( A ) に類似したポリアミド単位から成る。P E B A は以下の実施例と同じものである。半結晶 P E B A と非晶質 P A との混合物の透明性は 75% よりはるかに低く、耐疲労挙動も P E B A のそれよりはるかに悪い。

〔表 4〕は透明な非晶質 P A と、半結晶 P A との混合物に対応する。BMACM.TNBMACM.IA/LA12 はモル組成が 1 モル BMACM : 0.7 モル TA : 0.3 モル IA : 1 モル LA12 の非晶質ポリアミドである。この組成物は半結晶 P A によって透明になるが、T g が下がる。この理由のため、H D T ( 加熱条件下での機械強度 ) が低下する。

【 0 0 7 3 】

〔表 5〕は ( A ) と半結晶 P E B A ( B a ) との混合物に対応する。D M A から分かるように、比較例 12 (〔表 4〕の混合物と違って、比較例 10 と 11 ) と比べて、T g または M.p およびエンタルピーは大きく降下しない。後者は P A 12 (半結晶) の量に関してである。従って、温度安定度が極めてよく維持される。同じ範囲の柔軟性 ( E ' モジュラス ) にある P E B A と比較して、より良い透明性が得られる。この実施例は極めて簡単に射出成形でき ( 部品に欠陥がない )。成形は 275 で実行される。

〔表 6〕は ( A ) と半結晶 P A ( B b ) との混合物に対応する。コポリマー ( A ) 中の半結晶 P A の量を少なくすることによって透明性を大きく改良することができる。( A ) 単独と比較して、耐薬品性が改善される。成形は 295 で実行される。

〔表 7〕は ( A ) と半結晶 P E B A ( B a ) との混合物に対応する。成形は 280 で実行される。

〔表 8〕は耐電防止かつ防水通気性混合物に対応する。

【 0 0 7 4 】

コポリマー実験 3 と非晶質ホモポリアミド BMACM.14 ( 比較例 7 ) との基本的な相違点はポリエーテルコモノマーの存在にある。非透明な可撓性半結晶 P E B A ( 実施例 1 ~ 3 ) と混合することで透明になるということは驚くべきことである。これは、比較例の混合物 ( 比較例 6 および 6b ) で得られた透明性の結果とは対照的である。すなわち、可撓性 P E B A の透明性、耐衝撃特性および耐疲労挙動をバランスさせることができる。

本発明組成物が高い T g ( 95 の T g を有す実施例 1 ~ 3 と、95 の T g を有する比較例 12 と比較 ) を保持し、公知の混合物 ( 115 の T g を有する比較例 10 と、141 の T g を有する比較例 7 と比較 ) とは逆であるということは驚くべきことである。温度安定度はよく保持される。

【 0 0 7 5 】

本発明の三元混合物 ( A ) + ( B ) + ( C ) の実施例 :

この三元混合物である種の最適化を図ることができる。半結晶ポリアミドを添加することで耐薬品性をより良く改善でき、P E B A を添加することで耐衝撃と弾性特性とを改善することができる。〔表 9〕は三元混合物の実施例に対応する。

【 0 0 7 6 】

三元混合物の他の利点は、透明な非晶質ポリアミドとコポリマー ( A ) とを同時に使用して、非透明な半結晶ポリアミド ( 透明な非晶質 P A および上記コポリマー A の 2 つの成分のどちらに起因する ) を透明にできる点にある。最終的に得られる組成物は満足な衝撃強度を有し ( 上記コポリマー ( A ) が寄与する )、しかも、過度に可撓性にならない ( 硬くて透明な非晶質ポリアミド BMACM.14 がコポリマー ( A ) の存在に起因する過剰可撓性を補償する )。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

実験1～7、対照1、2  
(コポリマー(A))

試験番号	スチーゾ	ジブミ (PAO)	ジブシット (PAO)	PE	%PE	PAのMn	PEのMn	粘度上昇	Tg(°C)	$\Delta H_m(2)$	560 nmでの 透過率	MFI	不透明度	曲げ弾性率 (MPa)	$\alpha(\alpha)$	Ross-Flex	破断点伸び(%)	降伏点歪み (MPa)	粘度	黄変
対照 1	1	BMACM	C14		0		0		144	0	91	6.5	12.4	1382	7.5	<10 000	190	51	1.17	
対照 2	1	PACM45	C14		0		0		120	26	90	20							1.13	
実験 1	2	BMACM	C10 (0.5)-C12 (0.5)	PTMG	12	5000	650	あり	131	0	90	11	9.6	1377	8.9		221	48	1.21	
実験 2	2	BMACM	C14	PTMG	12	5000	650	あり	108	0	92			1190			260	43	1.11	13.7
実験 3	2	BMACM	C12(0.5)-C14 (0.5)	PTMG	25	2000	650	あり	91	0	91			680		50 000			1.21	8.7
実験 4	2	BMACM	C12(0.5)-C14 (0.5)	PTMG	20	4000	1000	あり	112	0	86			970			290	35	1.21	0.25
実験 5	2	BMACM	C10	PTMG	12	5000	650		131	4	86	13	10.6	1455	10.2		202	50	1.18	
実験 6	2	PACM45	C14	PTMG	12	5000	650	あり	102	22	77	10		1180					1.15	
実験 7	2	BMACM	C14(0.5)-C18 (0.5)	PEG	23	5000	1500	あり	85	0	76									

【表 2】

比較例 1~3、1b、1c  
(半結晶性 PEBA(Ba) の混合物)

組成	比較例 1b	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 1c
A = PA12/PTMG : 5000/650	100	70	50	30	
B = PA11/PTMG : 5000/650		30	50	70	100
特性					
透明性 (560 nm, 2 mm)	23	44	49	49	44

10

【 0 0 7 9 】

【表 3】

比較例4~6、6b  
(半結晶性 PEBA (Ba) と 透明な非晶質PAとの混合物)

組成	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 6b
対照 1	100	0	70	30
PEBA 12/PTMG (2000/1000)	0	100	30	70
特性				
2 mm 厚さでの 560 nm の光の透明性	91	39	62	40
Ross-Flex 疲労 (サイクル)	≤5000	>50 000	≤10 000	

20

【 0 0 8 0 】

【表 4】

実施例 7~11  
非晶質 透明 PA と 半結晶性 PAとの混合物

組成	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
対照 1	100			80	
BMACM.TA/BMACM.IA/LA12		100			70
特性					
PA12 AESNO			100	20	30
M.p.	なし	なし	178	ほぼなし (エンタルピー <10 J/g)	ほぼなし (エンタルピー <10 J/g)
Tg	141	170	54	115	120
2 mm 厚さでの 560 nm の光の透明性	91	90	10	90	90

30

40

【 0 0 8 1 】

【表 5】

実施例 1~3、比較例 1b、5、12  
( (A) と半結晶性 PEBA (Ba) との混合物 )

組成	比較例 12	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 5	比較例 1b
実験 3	100	70	50	30	0	0
PEBA 12/PTMG 2000/1000	0	30	50	70	100	
PEBA 12/PTMG 5000/650						100
特性						
2 mm 厚さでの 560 nm の光の透明性	91	88	84.5	77	39	44
M.p. (DSCによる)	なし	163	163	163	163	
PA12の質量に対するエンタルピー (J/g)(DSCによる)(耐熱性を反映)	0		60	62	61	
Tg (耐熱性を反映)(DMAで測定) (pic タンジェントΔ)	95	95	95	95		<50
E' (MPa) 23°C (DMAによる)	690	560	430	350	150	460
Ross-Flex 疲労 (サイクル)	20 000	100 000	130 000	>150 000	>150 000	50 000
射出成形性	151	177				
シャルピー耐衝撃性 ISO179	破断	破断せず				

【 0 0 8 2 】

【表 6】

実施例 4~6、比較例 14~15  
( (A) と半結晶性 PA (Bb) との混合物 )

組成	比較例 14	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 15
PA11 BESHVO	100	95	75	30	
実験 2		5	25	70	100
特性					
2 mm 厚さでの 560 nm の光の透明性	44	54	69	81	91
ESC エタノール				100	91

【 0 0 8 3 】

【表 7】

比較例1Bおよび実施例A他  
( (A) と半結晶性 PEBA (Ba) との混合物 )

組成	比較例 1B	実施例 A
PEBA 12/PTMG 5000/650	100	75
実験 2		25
特性		
2 mm 厚さでの 560 nm の光の透明性	23	75

【 0 0 8 4 】

【表 8】

**実施例 7**  
帯電防止性かつ耐水・通気性混合物

組成	実施例 7
PEBA 12/PEG 4500/1500	30
実験 7	70
特性	
表面比抵抗 (帯電防止性)	$9 \times 10^9$
水蒸気透過性 (耐水・通気性)	7500
560 nm での光透過性	66

10

【0085】

【表 9】

**三元混合物 実施例 8**

組成	実施例 8
実験 2	50
PEBA 12/PTMG 4000/1000	30
PA11 BESHVO	20
特性	
560 nm での光透過性	81

20

【0086】

【表 10】

**実施例 9**

組成	実施例 9
実験 3	15
対照 1	15
PA11 BESHVO	70
特性	
560 nm での光透過性	71

30

【0087】

透明な非晶質ポリアミド (BMACM.14) の衝撃強度および耐薬品性を良くすることが要求された場合には、以下の実施例に示する組成物にすることができる。実験 2 は柔軟性および衝撃強度を与え、PACM45.14 はその結晶化度によって耐薬品性に寄与する。

40

【0088】

【表 1 1】

実施例 10、11

組成	実施例 10	実施例 11
実験 2	30	30
対照 1	70	50
対照 2		20
特性		
560 nm での光透過性	82	75

10

【0089】

実施例 3 に関して弾性特性の大部分を維持したまま (Ross-Flex)、柔軟性を減少させた場合には、その可撓性を減らさずに、従って、ポリエーテルがブアーな P E B A を減らさずに、同じ可撓性を維持し、従って、ポリエーテルがリッチな P E B A 2000/1000 を維持し、少量の硬い非晶質 P A を導入することによって可撓性を減らすのが好ましい。

【0090】

【表 1 2】

実施例 D

組成	実施例 D
実験 3	30
対照 1	10
PEBA 12/PTMG 2000/1000	60
特性	
560 nm での光透過性	56

20

【0091】

非晶質 P A の代わりに脂肪族半結晶性 P A を用いることができる。この場合には耐薬品性が良くなるという利点がある。

30

【0092】

【表 1 3】

実施例 E と F

組成	実施例 E	実施例 F
実験 3	30	30
PA11 BESHVO	10	50
PEBA 12/PTMG 2000/1000	60	20
特性		
560 nm での光透過性	66	55

40

【図面の簡単な説明】

【0093】

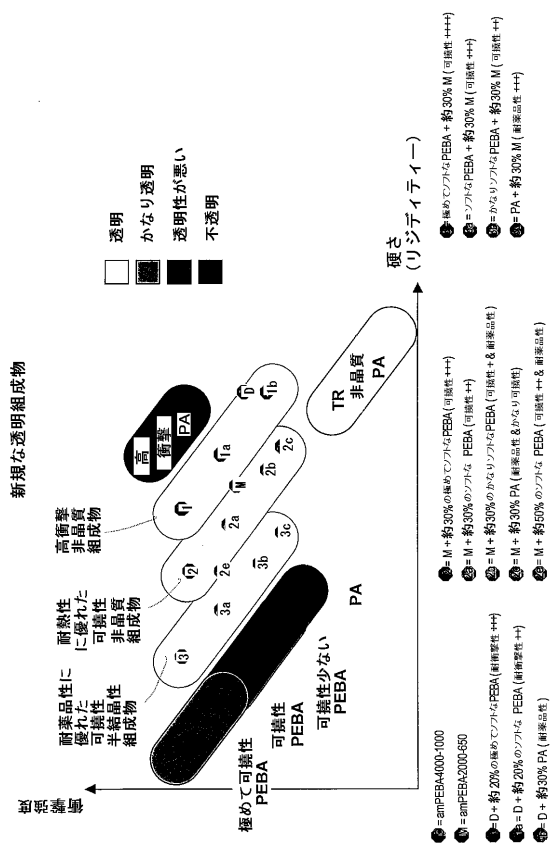
【図 1】ポリアミド材料の既存の 3 つのカテゴリー（耐衝撃性ポリアミド（耐衝撃 P A）、透明で非晶質なポリアミド（TR am P A）およびエーテル単位を有するコポリアミドエラストマー（P E B A））より特性が優れた本発明の好ましい組成物または材料の新しい

50



3つのファミリーを示す衝撃強度（縦座標）とリジディティ（横座標）のグラフ。

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 特開2002-275371(JP,A)  
特開2002-284992(JP,A)  
特開平06-122817(JP,A)  
国際公開第2006/008358(WO,A1)  
特開平02-284956(JP,A)  
特開2007-254734(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	1/00	-	101/14
C08K	3/00	-	13/08
C08G	69/00	-	69/50
C08J	3/00	-	3/28
C08J	99/00		
C08J	5/00	-	5/02
C08J	5/12	-	5/22