

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5670054号  
(P5670054)

(45) 発行日 平成27年2月18日 (2015. 2. 18)

(24) 登録日 平成26年12月26日 (2014. 12. 26)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 L 77/00	(2006. 01)	C O 8 L 77/00
C O 8 K 7/02	(2006. 01)	C O 8 K 7/02
C O 8 L 23/08	(2006. 01)	C O 8 L 23/08
C O 8 L 67/04	(2006. 01)	C O 8 L 67/04

請求項の数 10 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-546800 (P2009-546800)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成20年1月29日 (2008. 1. 29)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2010-516852 (P2010-516852A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成22年5月20日 (2010. 5. 20)	(74) 代理人	100092277
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/050139		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02008/107615	(74) 代理人	100155446
(87) 国際公開日	平成20年9月12日 (2008. 9. 12)		弁理士 越場 洋
審査請求日	平成23年1月12日 (2011. 1. 12)	(72) 発明者	安田 真穂
(31) 優先権主張番号	0752942		京都府京都市 下京区 西七条 八幡町 19
(32) 優先日	平成19年1月29日 (2007. 1. 29)	(72) 発明者	アムロー、ニコラ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		京都府京都市 上京区 寺町通広小路上ル 染殿町 653 御所東アーバンライフ 201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド／ポリ乳酸をベースにした複合材料と、その製造方法と、その使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 ( 1 ) ～ ( 4 ) から成る組成物 ( 合計で 1 0 0 重量 % ) から得られる複合材料：  
 ( 1 ) 5 0 ( 5 0 を含まない ) ～ 7 0 重量 % の少なくとも一種のポリアミド、  
 ( 2 ) 1 0 ～ 5 0 重量 % のポリ乳酸 ( P L A ) 、  
 ( 3 ) 5 ～ 3 0 重量 % の、 - オレフィン単位と、カルボン酸およびカルボン酸無水物単位の中から選択される単位とを含む官能化ポリオレフィンである少なくとも一種の相溶化剤、  
 ( 4 ) 5 ～ 3 0 重量 % の天然繊維または合成繊維。

【請求項 2】

ポリアミドが半結晶ポリアミドである請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

半結晶ポリアミドが P A - 1 0 、 P A - 1 1 、 P A - 6 , 1 0 および P A - 1 0 , 1 0  
 の中から選択される半結晶ポリアミドである請求項 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】

官能化ポリオレフィンが ( 1 ) エチレン / アクリルエステル / 無水マレイン酸ターポリマーおよび ( 2 ) エチレン / メチルアクリレート / グリシジルメタクリレートターポリマーからなる群の中から選択される請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 5】

繊維がガラス繊維である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の複合材料。

10

20

**【請求項 6】**

組成物が可塑剤、衝撃改質剤、非官能化ポリオレフィン、染料、顔料、増白剤、酸化防止剤および紫外線安定剤の中から選択される少なくとも一種の添加剤をさらに含む請求項 1～5 のいずれか一項に記載の複合材料。

**【請求項 7】**

各ポリマーをコンパウンディングで混合する段階を含む請求項 1～6 のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の複合材料の物品の製造での使用。

**【請求項 9】**

圧縮成形品、射出成形品、押出品または熱成形品の製造での請求項 8 に記載の使用。

**【請求項 10】**

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の複合材料を用いて得られる物品。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリアミド、特にナイロン - 11 (PA - 11) とポリ乳酸 (PLA) とをベースにした複合材料に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

ポリアミド、特にポリウンデカンアミド PA - 11 は優れた化学特性と機械特性とを有する材料で、これらの特性は長時間優れた状態で保持される。しかし、PA 11 は価格がかなり高いために携帯電話やコンピュータ部品等の日用品の製造にはほとんど使用されていない。さらに、PA - 11 は半結晶の特性を有するため、PA - 11 のみで作った部品、特に射出成形品は製造中に収縮現象が起き、「ひけマーク」とよばれる欠陥ができる (特に部品の厚さが過剰な場所にできる)。PA - 11 で作られた部品にこのひけマークが存在すると、部品の表面品質、一般にはその美的外観が損なわれる。これは用途によっては望ましくない。

**【0003】**

ポリ乳酸 (PLA) は繊維、フィルムおよびシート、特にこれらの食品産業用の製品の製造で広く用いられている。PLA はその主たる特性が生分解性または再生可能性にあるため大きな関心が寄せられているが、機械特性が特に低いという性質のため、多くの分野でほとんど使用されていない。PLA を上記のような消費財の製造で用いるには PLA の衝撃強度と熱機械特性とを改良する必要がある。

**【0004】**

上記特性を改良するために特許文献 1 (日本国特許第 2004 - 051835 号公報) には PLA をマトリクスとする PLA とポリアミドとの組成物から成る複合材料が記載されている。この文献に記載の組成物は室温での弾性曲げモジュラスが 2 GPa 以下の 1～100 重量部のポリアミドと 100 重量部の PLA とを含む。しかし、特定用途、例えば上記用途 (消費財) では特許文献 1 に記載の PLA マトリクスを有する複合材料は機械特性および熱機械特性が依然として十分ではない。さらに、特許文献 1 に記載の PLA マトリクスを有する複合材料は耐久性が満足でない。事実、この複合材料は長時間の加水分解に耐えられない。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】日本国特許第 2004 - 051835 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

10

20

30

40

50

本発明の目的は、上記の欠点を解決し、ポリアミドと乳酸の利点を同時に有し且つそれぞれの欠点のない複合材料を提供することにある。

従って、本発明の複合材料は、優れた熱機械強度と、優れた機械特性、特に室温で200%以上の破断点伸びと、優れた衝撃強度と、優れた耐久性（特に加水分解後の破断点伸びの測定で評価できる耐久性）とを有していなければならない。さらに、肉眼で認識できない程度までひけマークが大幅に減少した物品を製造できなければならない。換言すれば、射出成形後の収縮をできる限り減らすことができないなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の対象は、上記タイプの複合材料すなわちポリアミドとPLAとを含む組成物から得られる複合材料にある。 10

本発明の複合材料は少なくとも一種のポリアミドとPLAとを含む組成物から得られ、ポリアミドがマトリクスを構成する。上記組成物は特に下記(1)～(3)を含む：

(1) 50(50を含まない)～90重量%の少なくとも一種のポリアミド、

(2) 10～50重量%のポリ乳酸(PLA)、

(3) 0～30重量%、有利には5～15重量%の少なくとも一種の相溶化剤。

【発明を実施するための形態】

【0008】

組成物はポリオキシメチレン(POM)を含まないのが好ましい。

組成物は単一ポリアミドか、複数のポリアミドの混合物を含むことができる。 20

ポリアミドは半結晶ポリアミドであるのが有利である。

【0009】

「半結晶」という用語にはガラス遷移温度 $T_g$ と熔融温度 $T_m$ の両方を有する、ホモポリアミドおよびコポリアミドが含まれる。

「半結晶ポリアミド」には特に下記の縮合で得られる脂肪族ホモポリアミドが含まれる：

(1) ラクタム

(2) 脂肪族， - アミノカルボン酸、

(3) 脂肪族ジアミンと脂肪族二酸。

【0010】

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-アミノドデカン酸が挙げられる。

ラクタムの例としてはカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリラクタムが挙げられる。

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が挙げられる。

脂肪族二酸の例としてはアジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸およびデカンジカルボン酸が挙げられる。

【0011】

脂肪族ポリアミドの例としては、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(PA-6, 9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(PA6, 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ンアミド(PA-10, 12)、ポリデカメチレンセバカンアミド(PA-10, 10)およびポリドデカメチレンドデカンアミド(PA-12, 12)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 40

【0012】

「半結晶ポリアミド」には脂環式ホモポリアミドも含まれる。その例としては特に脂環式ジアミンと脂肪族二酸との縮合で得られる脂環式ポリアミドが挙げられる。 50

脂環式ジアミンの例としては、p - ビス (アミノシクロヘキシル) メタンまたは P A C M ともよばれる 4 , 4 ' - メチレン - ビス (シクロヘキシルアミン)、および、ビス (3 - メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタンまたは B M A C M ともよばれる 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - メチレンビス (シクロヘキシルアミン) が挙げられる。

#### 【 0 0 1 3 】

従って、半結晶ポリアミドの中では、P A C M と C 1 2 二酸との縮合で得られるポリアミド P A - P A C M , 1 2、および、B M A C M とそれぞれ C 1 0 および C 1 2 脂肪族二酸との縮合で得られる P A - B M A C M , 1 0 および P A - B M A C M , 1 2 が挙げられる。

「半結晶ポリアミド」にはさらに下記の縮合で得られる半芳香族ホモポリアミドも含まれる：

( 1 ) 脂肪族ジアミンと芳香族二酸、例えばテレフタル酸 ( T ) とイソフタル酸 ( I )。この場合に得られるポリアミドは一般に「ポリフタルアミド」または P P A とよばれる。  
( 2 ) 芳香族ジアミン、例えばキシレンジアミン、特にメタキシレンジアミン ( M X D ) と、脂肪族二酸。

例としてはポリアミド P A - 6 , T、P A - 6 , I、P A - M X D , 6 または P A - M X D , 1 0 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 1 4 】

上記の通り、「半結晶ポリアミド」にはホモポリアミドを得るための上記化合物の少なくとも 2 種の縮合で得られるコポリアミドも含まれる。特に、コポリアミドには下記の縮合の生成物が含まれる：

( 1 ) 少なくとも 2 種のラクタム、  
( 2 ) 少なくとも 2 種の脂肪族 , - アミノカルボン酸、  
( 3 ) 少なくとも一種のラクタムと少なくとも一種の脂肪族 , - アミノカルボン酸、  
( 4 ) 少なくとも 2 種のジアミンと少なくとも 2 種の二酸、  
( 5 ) 少なくとも一種のラクタムと少なくとも一種のジアミンおよび少なくとも一種の二酸、  
( 6 ) 少なくとも一種の脂肪族 , - アミノカルボン酸と少なくとも一種のジアミンおよび少なくとも一種の二酸、

一種以上のジアミンおよび一種以上の二酸は互いに独立して脂肪族、脂環式または芳香族にすることができる。

#### 【 0 0 1 5 】

コポリアミドの中では、特に P A - 1 1 / 1 0 , T が挙げられる。

半結晶ポリアミドが本発明の複合材料を製造および加工する条件に適合する融点を有するように選択されることは明らかである。

#### 【 0 0 1 6 】

上記ポリアミドの顕著な機械特性、熱機械特性および耐久性を維持したポリアミドマトリックスの複合材料は、上記ポリアミドの一部を P L A で置換することによって得ることができる。この置換によって、ポリアミドのみから成る材料と比較して、原料のコストが下がるので、実際に経済的な利点がある。本発明では、材料の収縮が制限されるという技術的利点に加えて、上記の経済的利点が加わる。

#### 【 0 0 1 7 】

特に有利なのは、完全または部分的に再生可能なモノマーから得られる半結晶ポリアミドを選択できることである。すなわち、ポリアミドは P A - 1 1、P A - 1 0、P A - 6 , 1 0 および P A - 1 0 , 1 0 の中から選択することができる。P A - 6 , 1 0 またはポリヘキサメチレンセバクアミドはヘキサメチレンジアミンとセバシン酸との縮合で得られるポリアミドであり、P A - 1 0 , 1 0 またはポリデカメチレンセバクアミドは 1 , 1 0 - デカンジアミンとセバシン酸との縮合で得られるポリアミドであり、P A - 1 0、P A - 1 1、P A - 6 , 1 0、P A - 1 0 , 1 0 および P L A は A S T M D 6 8 6 6 規格に従った再生可能な特性を完全または部分的に有するモノマーから得られるポリマーである

10

20

30

40

50

ので、本発明のエコロジー的利点は明らかである。

【0018】

このエコロジー的利点は、ポリアミドの一部をPLAに置換したことによって本発明の複合材料の製造中に生じるCO<sub>2</sub>の排出量が減少する、という事実によってさらに大きくなる。

【0019】

ポリ乳酸は左旋性(L)モノマーおよび/または右旋性(D)モノマーから形成できる。(L)と(D)のモノマーの比率は任意である。ポリ乳酸を複数のPLAの混合物にすることができることは明らかである。ポリ乳酸は主として(L)モノマーから形成される左旋性PLA(PLLA)と、主として(D)モノマーから形成される右旋性PLA(PDLA)との混合物にすることができる。現在市場で入手可能なPLAを本発明で用いることができる。

10

【0020】

本発明の一つの実施例の組成物での上記ポリアミドの含有率は50~90重量%(50重量%の値は含まない)である。

本発明の第1の有利な実施例の組成物は50~70重量%(50重量%の値は含まない)の少なくとも一種のポリアミド、好ましくはPA-10、PA-11、PA-6,10およびPA-10,10の中から選択されるポリアミドを含む。

本発明の第2の有利な実施例の組成物は30~50重量%のPLAを含む。

本発明の第3の有利な実施例の組成物は5~15重量%の少なくとも一種の相溶化剤を含む。

20

本発明の一つの特定の有利な実施例の複合材料は下記のポリマーから得られる：

(1) 50(50を含まない)~70重量%の少なくとも一種のポリアミド、好ましくはPA-10、PA-11、PA-6,10およびPA-10,10の中から選択されるポリアミド、

(2) 30~50%のPLA、

(3) 5~15重量%の少なくとも一種の相溶化剤。

【0021】

相溶化剤は - オレフィン単位と、エポキシド、カルボン酸およびカルボン酸無水物単位の中から選択される単位とを含む官能化ポリオレフィンであるのが有利である。

30

上記官能化ポリオレフィンはエチレン/アクリルエステル/無水マレイン酸ターポリマーおよびエチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレートターポリマーからなる群の中から選択するのが好ましい。上記ターポリマーの中では、特にアルケマ フランス(Arkema France)からLOTADER(登録商標)で市販のものを用いることができる。

【0022】

本発明の一つの変形例の組成物が繊維をさらに含むことができ、この繊維は天然繊維または合成繊維にすることができる。繊維を添加した本発明の複合材料は荷重下の撓み温度が高くなる。すなわち、PLAをマトリクスにした少なくとも一種のポリアミドとPLAとを含む組成物に比べて撓み温度が大幅に改善されるということがわかっている。

繊維の含有率は全組成物の0~60重量%、好ましくは5~30重量%であるのが有利である。繊維は特にガラス繊維、炭素繊維、ケナフ繊維、竹繊維またはセルロース繊維にすることができる。

40

【0023】

本発明の別の変形例では、組成物はタルクまたは炭酸カルシウムのような無機充填材をさらに含むことができる。他の無機充填材も考えることができ、ナノフィラー、例えばモンモリロナイトまたはカーボンナノチューブも用いることができる。

繊維または無機充填材を添加することで、機械特性、例えば本発明複合材料の曲げ弾性率、引張弾性率および剛性を特に改良することができる。

本発明の別の変形例の組成物は可塑剤、衝撃改質剤、染料、顔料、増白剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線安定剤および非官能化ポリオレフィンの中から選択される少なくとも一

50

種の添加剤をさらに含むことができる。

非官能化ポリオレフィンとは、オレフィンまたはジオレフィンのホモポリマーまたはコポリマーである。

【 0 0 2 4 】

本発明の別の対象は、上記複合材料の製造方法にある。

本発明の製造方法は各ポリマーをポリマー分野で一般に用いられている技術に従ってコンパウンディング、例えば二軸押出機で混合する段階を含む。

本発明のさらに別の対象は、本発明の複合材料から製造された物品と、本発明複合材料の圧縮成形品、射出成形品、押出品または熱成形品の製造での使用とにある。

【 0 0 2 5 】

本発明複合材料から製造された物品は、P L Aが存在することによって肉眼で見えるひけマークが表面になくなるので、品質がより良くなるということが分かっている。

以下、ポリアミドとしてP A - 1 1を用いた本発明の実施例を説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 2 6 】

試験 1 ~ 8

複合材料を製造するために試験 1 ~ 8 で用いた操作手順は同じであるが、ポリマーの重量比率と任意成分として用いた充填材（ガラス繊維）の重量比率は相違する。

試験 1 ~ 8 で用いたポリ乳酸（P L A）はネーチャーワーク（Natureworks）社から製品番号 2 0 0 2 D で市販のものである。

試験 1 ~ 8 で用いたナイロン - 1 1 または P A - 1 1 はアルケマ フランス（Arkema France）社から製品番号リルサン（R I L S A N、登録商標）B E C N O T L で市販のものである。

試験 3、4、7 および 8 で用いたターポリマーはエチレン（6 7 重量％）/メチルアクリレート（2 5 重量％）/グリシジルメタクリレート（8 重量％）ターポリマーで、このターポリマーはアルケマ フランス（Arkema France）社からロタダー（L O T A D E R、登録商標）A X 8 9 0 0 の製品番号で市販されている。

試験 7 および 8 で用いたガラス繊維は成形後の長さが 2 5 0 ミクロンである。ガラス繊維はアサヒ（Asahi）から製品番号 C S F T 6 9 2 で市販されている。

試験 3 ~ 8 では顆粒状の各ポリマーと任意成分のガラス繊維とを二軸押出機（JSW TEX30）に同時に導入してコンパウンディングした（押出量：1 5 k g / 時、回転速度：3 0 0 回転 / 分、温度：2 1 0 ）。

試験 1 ~ 8 で用いたポリマーおよび充填材の各重量比率は [ 表 1 ] に示してある。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

【表 1】

試験	PA-11 (重量部)	PLA (重量部)	ターポリマー (重量部)	ガラス繊維 (重量部)
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	60	30	10	0
4	20	65	15	0
5	70	30	0	0
6	30	70	0	0
7	18	59	14	9
8	59	18	14	9

10

## 【0028】

20

二軸押出機の出口で得られる複合材料を顆粒の形にした。次いで、試験1～6の組成物から形成された顆粒を230の温度で、40の温度に熱的に制御された金型で射出成形した。この金型中に30秒間保持した後、ASTM1規格の基準に対応するダンベルを得た。得られたダンベルに種々の試験を行なって下記の特徴を求めた。特に記載のない限り試験は室温で実施した：

(1) 縦方向収縮はダンベルの長さ方向に沿って測定した。この最初の評価でダンベルの表面外観の品質を調べた。特に、ひけマークの有無(見えるか見えないか)を調べた。収縮が小さければ小さいほど「ひけマーク」は目立たなくなる。

(2) 引張弾性率および破断点伸は伸縮計を備えた引張試験機を用いて(ASTM D638に従って)、それぞれ1mm/分および50mm/分で測定した。この第2の評価でダンベルの最終的機械特性が評価できる。

30

(3) 加水分解性を調べるために、80に設定した脱イオン水を入れた密封タンク中にダンベルを5日間浸漬した。この第3の評価と第2の評価と組み合わせることでダンベルの加水分解抵抗性(従って耐久性)が評価できる。

得られた測定値は[表2]に示してある。

## 【0029】

【表 2】

試験	1	2	3	4	5	6
縦方向収縮 (%)	1.0%	0.26%	0.57%	0.36%	0.62%	0.32%
引張弾性率 (MPa)	1000	2600	1370	1950	1500	2300
破断点伸び (%)	280%	8%	260%	72%	260%	150%
加水分解後の 破断点伸び (%)	280%	<1%	260%	<1%	260%	<1%

10

## 【 0 0 3 0 】

本発明の複合材料から得られた試験 3 と試験 5 のダンベルは、P L A のみから得られた試験 2 のダンベルより可延性があり、加水分解抵抗性が大きく、しかも、P A 1 1 のみから得られた試験 1 のダンベルより縦方向収縮が小さく、引張弾性率が高い。

P A - 1 1 のマトリクスを有する試験 3 と試験 5 のダンベルは P L A のマトリクスを有する試験 4 と試験 6 のダンベルに比べて機械特性および耐久特性が著しく改善されていた。

20

従って、本発明の複合材料から得られた試験 3 と試験 5 のダンベルはそれらを形成するポリマーの利点を兼ね備えている。

試験 7 と試験 8 の組成物から形成された顆粒を 2 1 0 の温度で、8 0 の温度に熱的に制御された金型で射出成形した。この金型中で 4 0 秒間冷却して I S O 7 5 規格の基準に対応するバーを得た。

## 【 0 0 3 1 】

【表 3】

試験	7	8
HDT 0.45 MPa ISO 75 (°C)	56	171
成形品の取出し	困難	容易

30

## 【 0 0 3 2 】

〔表 3〕からは本発明の混合物 8 では荷重下の撓み温度（すなわち I S O 7 5 規格に従って測定した熱変形温度「H D T」）がかなり高いことがわかる。さらに、試験 8 では成形品の取出しがより容易であることがわかる。

40

本発明の複合材料は上記消費財のような物品の製造に使用可能であることは理解できよう。例として圧縮成形品、射出成形品、押出成形品または熱成形品の製造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。成形品の例としてはフィルム、シート、チューブ等が挙げられる。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ブルール, ブノワ  
フランス国 27170 ボーモン-ル-ロジェ リュ サン ニコラ 44
- (72)発明者 デクレメール, ナディーヌ  
フランス国 27170 ボーモンテル コテ ダルクール 18
- (72)発明者 フラ, ジャン-ジャック  
フランス国 27170 グピリエール プラス サン-ジャン 2

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 特開2008-024924(JP, A)  
特開2006-143884(JP, A)  
特開平05-148418(JP, A)  
特開2005-248160(JP, A)  
特開2007-100068(JP, A)  
特開2004-051835(JP, A)  
特開2004-190026(JP, A)

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