

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-519082  
(P2017-519082A)

(43) 公表日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06	4 F 070
CO8G 69/30 (2006.01)	CO8G 69/30	4 J 001
CO8L 77/02 (2006.01)	CO8L 77/02	4 J 002
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20	CFGZ

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-573746 (P2016-573746)	(71) 出願人	503220392 ディーエスエム アイピー アセツツ ビ ー. ブイ.
(86) (22) 出願日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘ ーレン, ヘット オーバールーン 1
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月27日 (2017.1.27)	(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/063584	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87) 國際公開番号	W02015/197124	(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎
(87) 國際公開日	平成27年12月30日 (2015.12.30)	(72) 発明者	フークストラ, ヨハネス オランダ, エヌエル-6100 アーア ー エヒト, ピー, オー, ボックス 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半結晶性半芳香族ポリアミドの調製プロセス

## (57) 【要約】

本発明は、融解温度 (T<sub>m</sub> - C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>) が少なくとも 300 である半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマー (C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>) を調製するためのプロセスであって、(a) テレフタル酸を 45 ~ 50 mol % と、ジアミンを 47.5 ~ 50 mol % と、1 種以上の他のアミン基含有成分および/または酸基含有成分を 0 ~ 5 mol % とから誘導された繰り返し単位からなり、融解温度 (T<sub>m</sub> - A) が少なくとも 310 である第 1 半結晶性半芳香族ポリアミド (A) を調製するステップであって；mol % が、上記アミン基含有成分および/または酸基含有成分の総モル量に対する量であり；ポリアミド (A) が、テレフタル酸およびジアミンのジアミン - ジカルボン酸塩の直接固相重合を含むプロセスにより調製される、ステップと；(b) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - B) が T<sub>m</sub> - A 未満である非晶性ポリアミド、または融解温度 (T<sub>m</sub> - B) が T<sub>m</sub> - A 未満である第 2 半結晶性ポリアミド、またはこの非晶性ポリアミドおよび第 2 半結晶性ポリアミドの組合せである、ポリアミド (B) を提供するステップと；(c) ポリアミド (A) およびポリアミド (B) を加熱および溶融混練し、それによって温度 (T<sub>m</sub> - C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>) が T<sub>m</sub> - A よりも高い混和性ポリマー溶融物を得るステップと；(d) この溶融物を溶融物の凝固温度未満の温度に冷却し、それによって固体半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマーを得るステップと、を含むプロセスに関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

融解温度 (T<sub>m</sub> - C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>) が少なくとも 300 である半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマー (C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>) を調製するためのプロセスであって、

(a) 融解温度 (T<sub>m</sub> - A) が少なくとも 310 であり、

・テレフタル酸を 45 ~ 50 mol % と、

・ジアミンを 47.5 ~ 50 mol % と、

・1種以上の他のアミン基含有成分および/または酸基含有成分を 0 ~ 5 mol % とから誘導された繰り返し単位からなる第1半結晶性半芳香族ポリアミド (A) を調製するステップであって；mol % は前記アミン基含有成分および/または酸基含有成分の総モル量に対する量であり；ポリアミド (A) は、前記テレフタル酸および前記ジアミンのジアミン-ジカルボン酸塩の直接固相重合を含むプロセスにより調製される、ステップと、(b) · T<sub>m</sub> - A より低いガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - B) を有する非晶性ポリアミド、または

· T<sub>m</sub> - A より低い融解温度 (T<sub>m</sub> - B) を有する第2半結晶性ポリアミド、または

・前記非晶性ポリアミドおよび前記第2半結晶性ポリアミドの組合せ

であるポリアミド (B) を提供するステップと、

(c) ポリアミド (A) およびポリアミド (B) を加熱および溶融混練し、それによって、T<sub>m</sub> - A よりも高い温度 (T<sub>m</sub> - melt) を有する混和したポリマー溶融物を得るステップと、

(d) 前記溶融物を前記溶融物の凝固温度未満の温度に冷却し、それによって固体半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマーを得るステップと  
を含み、

前記融解温度が、ISO 11357-3 (2011) に準拠する方法で、DSC により、1回目の加熱サイクルの走査速度を 20 / 分として測定することにより求められた温度であり、前記ガラス転移温度が、ISO-11357-2 (2013) に準拠する方法で、DSC により、2回目の加熱サイクルの昇温速度を 20 / 分として測定された温度である、プロセス。

## 【請求項 2】

ポリアミド (B) が、任意選択的に固相後縮合ステップを組み合わせた、溶融重合ステップもしくは溶液重合ステップもしくはこれらの組合せを含むプロセスまたは直接固相重合プロセスにより調製される、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

前記融解温度 (T<sub>m</sub> - A) が 310 ~ 375 の範囲にある、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

ポリアミド (A) が、テレフタレート (T) および C<sub>5</sub> ~ C<sub>11</sub> ジアミンから選択されるジアミン (X) から誘導されたホモポリマーであるか、またはテレフタレート (T) および C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> ジアミンから選択される少なくとも 2 種のジアミンから誘導されたテレフタレートコポリマーである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 5】

ポリアミド (A) が、PA 4T / 6T コポリアミド、PA 6T / X T コポリアミドもしくは PA 4T / X T コポリアミドまたはこれらの任意のコポリアミドであり、X が、テトラメチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンとは異なるジアミンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 6】

ポリアミド (B) が、非晶性半芳香族ポリアミド (B<sub>1</sub>)、半結晶性半芳香族ポリアミド (B<sub>2</sub>) もしくは半結晶性脂肪族ポリアミド (B<sub>3</sub>) またはこれらの任意の組合せである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

10

20

30

40

50

ポリアミド( A )が P A 4 T / 6 T コポリアミドである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

ポリアミド( A )の粘度数( V N )が 5 0 ~ 1 3 5 m l / g の範囲にあり、および / またはポリアミド( B )の V N が 2 0 ~ 3 0 0 m l / g の範囲にあり、前記 V N が、 I S O 3 0 7 第 4 版に準拠する方法により、 9 6 % 硫酸中( 0 . 0 0 5 g / m l )、 2 5 ° で測定されたものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

ポリアミド( A )が、 1 0 0 ~ 2 5 0 m e q / k g の量の C O O H 基と、 2 0 ~ 1 5 0 m e q / k g の量の N H 2 基とを含む末端基を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 10】

ポリアミド( A )およびポリアミド( B )が、 A / B の重量比が 5 5 / 4 5 ~ 9 9 / 1 の範囲、好ましくは 6 5 / 3 5 ~ 9 5 / 5 の範囲、より好ましくは 7 5 / 2 5 ~ 9 0 / 1 0 の範囲となるように混合される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

T - m e l t が T m - A より少なくとも 1 0 ° 高い、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

ステップ( b )において少なくとも 1 種の他の成分が添加される、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 13】

溶融混練ステップ( c )後に得られる T m - C o - P A が、 T m - A より少なくとも 2 . 5 ° 低く、好ましくは T m - A より少なくとも 5 ° 低い、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 14】

前記固体半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマー( C o - P A )が、前記 C o - P A を T m - C o - P A を超える温度に加熱し、金型に射出し、冷却し、前記金型から脱型し、それによって前記 C o - P A を含む成形品を得るさらなるステップにおいて加工される、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 15】

前記成形品の T m - C o - P A が T m - A より少なくとも 5 ° 低く、好ましくは少なくとも 1 0 ° 低い、請求項 1 3 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記溶融物の前記溶融混練ステップの平均滞留時間が 3 0 秒以上である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 17】

ポリアミド( A )およびポリアミド( B )が異なるジアミンとのポリテレフタルアミドである、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、半結晶性半芳香族ポリアミドを調製するためのプロセス、より詳細には、融解温度が少なくとも 3 0 0 ° である半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマーを調製するためのプロセスに関する。

【0 0 0 2】

半結晶性ポリアミドは一般に、任意的な水の存在下における溶融重合や溶液重合等の液相重合により調製される。非晶性ポリアミドは一般に溶融重合により製造される。この液相重合により得られたポリマーまたはそのプレポリマーは、溶液から単離されるかまたは溶融物を固化するために冷却される。この種の液相重合に続いて任意的な固相後縮合ステ

50

ップを行うことによって、より分子量の高いポリアミドポリマーを得ることができる。さらに、ナイロン塩の直接固相重合 (direct solid state polymerization) を含む固相重合プロセスは文献にも記載されている。本明細書における重合は、塩からポリマーに至るまでの重合過程全体を通して、出発物質である塩、中間生成物および最終生成物が固体状態のままであるように、または基本的にそのような状態にあり、したがって完全に液化することができないように実施される。直接固相法は脂肪族ポリアミドの生成により適していると報告されている。その理由は、ここで使用される脂肪族モノマーが従来法の処理条件において既に反応性が高いことと、この種の直接固相法に必要な反応温度が低いことにある。書籍 "Solid-state polymerization" by C.D. Papaspyrides and S.N. Vouyiouka, Wiley, 2009, page 167 における R. Pfaender や、C.D. Papaspyrides および他の著者らが引用している刊行物によれば、固相法の反応速度は実使用に不十分なほど低く、対応する溶融法や溶媒法よりも低い。

10

#### 【0003】

融解温度 ( $T_m$ ) の高い、例えば  $T_m$  が 280 を超え、より具体的には 300 を超える半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマー（本明細書においては Co-PA と略記する）は、その高温特性により、多くの分野から関心が寄せられている。一般にこの種のポリアミドはジアミンおよびジカルボン酸から得られるコポリアミドである。本明細書におけるジカルボン酸はテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸であり、これを異なる脂肪族ジアミンの混合物と組み合わせて使用することができる。より一般的には、カルボン酸は異なるジカルボン酸の組合せを含み、例えば、テレフタル酸およびイソフタル酸の組合せまたはテレフタル酸およびアジピン酸の組合せや、テレフタル酸、アジピン酸およびイソフタル酸の組合せを含む場合さえある。ジアミンも同様に異なるジアミンの混合物を含むことができる。この種のポリアミドには、例えば、溶液重合、溶融重合または溶液重合の後に溶融重合を行い、それぞれに任意的な固相後縮合を組み合わせる多段プロセスが用いられる。テレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸は、例えば、“The condensation Kinetics of Polyphthalamides: I. Diamines and Diacids of Dimethyl esters” done by Malluche J.; Hellmann, G. P.; Hewel M.; Liedloff, H. J.; Polym. Eng. Sci., 2007, 47, 1589 の研究により報告されているように、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と比較して反応性が非常に低いことが知られている。テレフタル酸をベースとする半結晶性半芳香族ポリアミドは融点がより高く、芳香族ジカルボン酸はより反応性が低いことから、一般により高い反応温度が必要とされており、そのために望ましくない副反応が起こる可能性がある。例えば、ジアミンが分子間縮合反応することによってより官能性の高い成分となり、これはポリアミドを分岐させ、ゲル化に至らせる可能性がある (Katsuaki, K.; Shinji, M.; Kobunshi Kagaku, 1968, 25, 318; および M.I. Kohan, Nylon Plastics Handbook, Hanser, 1995, p 592~593 参照)。この種の副反応によるゲル化を防止する方法の 1 つが、連鎖停止剤として作用する单官能性カルボン酸またはアミンを添加することである。他方、1,4-ジアミノブタンや 1,5-ジアミノペンタン等の短鎖ジアミンがアミンの分子内縮合による環化を起こして单官能性アミンになると、より分子量の高いポリアミドの構築が制限される。したがって、高融点半結晶性ポリアミドの調製は、それよりも融点が低い半芳香族ポリアミドや非晶性半芳香族ポリアミドよりも複雑であるかまたは問題が多い。さらに、反応時間が長くなると、脂肪族ポリアミドと比較して操業度が低下する。

20

30

40

#### 【0004】

溶融重合を含まないプロセスによる高融点ポリアミドコポリマーの調製には他の問題もある。例えば、固相後縮合を組み合わせた溶液重合を含むプロセスにおいては、最初に塩

50

溶液を調製し、溶液中で対応する高圧下に重合させてプレポリマーとしなければならない。次いで粉末形態のプレポリマーを得るために、プレポリマーを溶液から、例えばフラッシングにより単離する。一般にプレポリマーは、対応する高分子量のポリマーと比較してガラス転移温度および融解温度がはるかに低い。一般にコポリマーは対応するホモポリマーよりも既にガラス転移温度および融解温度が低いが、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸の組合せをベースとするコポリマーのプレポリマーにおいてはこの効果が一層顕著に表れる。フラッシングにより得られたプレポリマーには微量の水が残留しているため、融解温度はさらに抑えられる可能性がある。これらの要素が重なり、乾燥した自由流動性粉末の生成が妨げられる問題が助長され、粉末に粘着が生じる。その結果としてこのプレポリマー粉末の作業性が非常に悪くなる可能性がある。連続プロセスにおいてこのような方法でプレポリマー粉末を固相後縮合することは、この種の粉末が粘着および流動性の問題を呈するため、困難であり、実用性が低い。この種の粉末の固相後縮合は回分方式によりタンブルドライヤー内で実施することができるが、操業度が極めて低くなる上に、反応器への付着が関与するあらゆる種類の問題が発生する。固相後縮合を行う場合、高密度充填された反応塔内での連続プロセスが可能になるように、粉末を圧縮して顆粒状にすると好都合であろう。しかし本発明者らは、半芳香族ポリアミドコポリマーをこの方法で調製した場合、異なる二酸および／または異なるジアミンの混合物から誘導されたプレポリマーを同様に移動床反応器を用いる連続プロセスに適用すると、融解温度が低いことに起因して、顆粒状の粉末もやはり粘着の問題を呈することを確認している。

10

20

30

40

50

## 【0005】

直接固相重合による高融点ポリアミドコポリマーの調製においても同様の問題が認められている。異なる二酸および／または異なるジアミンの混合物から調製された塩の粉末を直接固相重合により重合する場合、やはりプレポリマーの融解温度が低いことに起因する粉末の粘着および反応器への付着を防ぐために、重合温度は低く維持すべきである。重合温度を低くすることにより、今度は芳香族ジカルボン酸の反応時間が非常に長くなる。この問題は、半結晶性ポリアミドコポリマーがイソフタル酸もしくは脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸、および／または3種以上の異なるジアミンの混合物を含むジアミン、特に長鎖脂肪族ジアミンを含むジアミンから誘導されたものである場合に特に顕著になる。

## 【0006】

本発明の目的は、融解温度が少なくとも300℃である半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマー(Co-PA)を製造するための最適なプロセスを提供することにある。

## 【0007】

この目的は請求項1に記載の本発明によるプロセスにより達成された。

## 【0008】

本発明によるプロセスの効果は、融解温度の高いコポリアミドが効率的な方法で得られ、全てのモノマーを合一した単一混合物から出発して対応するコポリアミドを調製するプロセスと比較して、粘着の問題が低減されるかまたは粘着が防止さえされ、副反応の発生が抑えられ、ゲル化のリスクが低減された高分子量コポリアミドを得ることができることにある。

## 【0009】

ポリアミド(A)成分およびポリアミド(B)成分は比較的低い温度で製造され、上記ポリアミド(A)成分およびポリアミド(B)成分は、溶融混練ステップの際にごく短い時間だけ高温に曝される。例えポリアミド(A)の融解温度が結果として得られるCo-PAよりも高い場合であってさえも、その調製は直接固相プロセスにおいてCo-PAの融解温度よりも大幅に低い温度で実施され、そのため、副反応が起こる可能性が大幅に低減される。さらに、反応温度が低いにも拘わらず、この種のプロセスは比較的短い時間でさえ達成される。ポリアミド(A)の調製時に脂肪族ジカルボン酸が存在しないかまたは基本的に存在しないことにより、比較的高い反応温度(依然として塩の融解温度よりも低い)を用いることが可能になり、それと同時に、比較的高い反応速度および比較的短い時

間での反応が達成される。ポリアミド（B）は、結果として得られるCo-PAよりも融解温度またはガラス転移温度が低く、したがって、任意の好適な重合法、例えば、溶融重合法もしくは溶液重合法またはこれらの組合せによって得ることも、あるいはより温和なプロセス条件で実施される直接固相重合法によって得ることさえできる。ポリアミド（A）の融解温度が高く、そのためにステップ（c）の溶融混練温度が高くなることにより、アミド交換の反応速度が比較的速くなると共に、必要な反応時間が比較的短くなる。結局、プロセス全体としても個々のステップにおいても副反応が低減されると共にゲル化のリスクが低減される。さらにこのプロセスは、異なるモノマーの組合せおよび異なるモノマー比の高融点コポリアミドの調製を高い自由度で行うことが可能である。成形品の機械特性および熱特性は、統合された1回のプロセスで対応するジアミンおよびジカルボン酸から調製されたコポリアミドにほぼ匹敵するかまたは上回る場合さえある。

10

## 【0010】

ポリアミドの溶融混練およびアミド交換による半芳香族コポリアミドの調製は国際公開第11069942A1号パンフレットに記載されている。ポリアミドの調製に関しては従来法しか述べられていない。ポリアミドの調製方法に関しては、直接固相重合に関しても、アミド交換の効果に関しても、その範囲に関しても一切言及されていない。

## 【0011】

本発明によるプロセスにおいては、より透明度の高い溶融物が生成することと、ポリアミド（A）の融解温度が低くなることとから、混和性ブレンド物の生成を認めることができる。コポリアミドの生成はアミド交換の結果と考えられ、半結晶性ポリアミドであるポリアミド（B）を使用した場合は、ポリアミド（B）の別個の融解温度が消失することによってコポリアミドの生成が確認される。さらにポリアミド（A）の融解温度は、コポリアミドの融解温度となるため、低下することになる。アミド交換の程度に応じて、コポリアミドは最初にブロックコポリマーとなり、さらにアミド交換が進むことよりランダム化したコポリアミドとなるかまたはランダム性の非常に高いコポリアミドにさえなる。Walia et al., Polymer engineering and science, 1999, 39(12), 2431には、初期ブレンド物から出発して単一種のブロックを有するブロックコポリマーから複数種のブロックを有するブロックコポリマーを経て完全にランダムなコポリマーとなる、アミド交換反応の結果として生成するコポリマーの構造の概略図が記載されている。ランダム化の程度は標準的な<sup>13</sup>C-NMR法により測定することができる（A. M. Aerdt, K. L. L. Eerseels, and G. Groeninckx, Macromolecules 1996, 1041: Transamidation in melt mixed aliphatic and aromatic polyamides 1参照）。本発明によるプロセスにより得ることができるCo-PAの融解温度（T<sub>m</sub>-Co-PA）は、通常、T<sub>m</sub>-Aよりも低い。例えば、配合ステップおよび/または射出成形ステップにおいてさらに溶融加工する際に、Co-PAを凝固点を超える温度に長時間維持すると、アミド交換をさらに進行させることができ、完全にランダム化するまでT<sub>m</sub>-Co-PAはさらに低下するであろう。

20

## 【0012】

本発明によるプロセスに使用される半結晶性半芳香族ポリアミド（A）の融解温度T<sub>m</sub>-Aは少なくとも310である。T<sub>m</sub>-Aは、ポリアミド（A）が溶融加工可能なままである限り、310よりも大幅に高くすることができる。好適には、T<sub>m</sub>-Aは310～375の範囲となる。好ましくは、T<sub>m</sub>-Aは少なくとも320、より好ましくは少なくとも325である。直接固相重合により調製されるポリアミド（A）は溶融安定性が良好である。場合によりある程度の粘度の増大が観測されるが、ゲル化は認められず、したがってT<sub>m</sub>-Aを大幅に高くすることが可能である。T<sub>m</sub>-Aがより高いことの利点は、T<sub>m</sub>がより高いCo-PAが得られること、またはポリアミド（A）により多量のポリアミド（B）を混合することができる、すなわちCo-PAの融解温度を少なくとも300に維持したままポリアミド（B）/ポリアミド（A）比を依然としてより高く

30

40

50

することができるにある。同じく好ましくは、T<sub>m</sub> - A は最高 360℃、より好ましくは最高 350℃である。T<sub>m</sub> - A がより低いことの利点は、より低い溶融加工温度に曝露しながら、ポリアミド (A) およびポリアミド (B) の両方を溶融加工できることにある。最も好ましくは、T<sub>m</sub> - A は 330℃ ~ 350℃ の範囲にある。このことにより、T<sub>m</sub> - C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub> の上昇が最適化され、ポリアミド (B) が曝される高温が制限される。

#### 【0013】

本明細書における融解温度という語は、ISO 11357-3 (2011) に準拠する方法で、DSC により 1 回目の加熱サイクルの走査速度を 20℃/分として測定された吸熱融解ピークのピーク温度として求められる融解温度と理解される。

#### 【0014】

本明細書におけるガラス転移温度という語は、ISO 11357-2 (2013) に準拠する方法で、DSC により昇温速度を 20℃/分として測定された加熱曲線の、時間に関する一次微分のピーク温度として求められる温度と理解され、これは 2 回目の加熱サイクルの元の加熱曲線の変曲点に相当する。

#### 【0015】

半結晶性ポリアミドという語は、結晶相および非晶相を含み、したがって一部が結晶性かつ一部が非晶性であるポリアミドと理解される。結晶相の存在は、上述の DSC 測定において融解ピークが存在することによって示され、非晶相の存在は、上述の DSC 測定において変曲点が存在することによって示される。

#### 【0016】

本明細書における非晶性ポリアミドとは、上述の DSC 測定において 1 回目および 2 回目の加熱曲線に融解温度を示さないポリアミドと理解される。

#### 【0017】

ポリアミド溶融物の凝固点は冷却速度に依存し、通常の実験で測定することができる。

#### 【0018】

本明細書における半芳香族ポリアミドとは、芳香族基を含まない成分から誘導された繰り返し単位に隣接する芳香族基を含む成分から誘導された繰り返し単位を含むポリアミドと理解される。ポリアミド (A) は、ジカルボン酸およびジアミンから誘導された繰り返し単位を含む。ジカルボン酸成分は主としてテレフタル酸を含む。ジアミン成分は、好適には、脂肪族ジアミンを含むかまたは脂肪族ジアミンのみからなる場合さえある。

#### 【0019】

本発明によるプロセスにおいて、ポリアミド (A) は、ジアミン / ジカルボン酸塩の直接固相重合を含むプロセスステップにより調製される。この直接固相重合プロセス全体に亘り、反応している成分および生成物は固体状態に維持される。直接固相重合プロセスの少なくとも第 1 段階を行う間は、温度は塩の融解温度未満に維持される。一旦塩が完全にポリアミドポリマーに変換されたら、ポリマーをポリアミドの融解温度未満の温度でさらに固相後縮合することによってさらに分子量を増加させることができる。さらなる重合を含むこの種のプロセスは、プロセス全体を塩の融解温度未満で実施することもできる。その結果として、塩に含まれる反応体および結果として得られるポリマーは、重合全体を通して固体状態に維持される。ポリアミド (A) のポリマーは、本発明によるプロセスの溶融加工ステップ (c) に使用される前に溶液または融解相として存在することはなく、したがって、重合に使用したジアミン / ジカルボン酸塩粒子に類似した形状を有し、初期の形状 (粒子外観等の特徴) を保っている。直接固相重合により調製されたポリアミド粒子の写真を図 1 に示す。

#### 【0020】

他の態様は、このような初期の形状を有する結晶性の高いポリアミド (A) であり、このことは、DSC により測定される 1 回目の加熱サイクルの融解吸熱が高いことにより示される。好適には、ポリアミド (A) の融解吸熱 (H<sub>m</sub>) は少なくとも 60 J/g、例えば、70 J/g ~ 150 J/g または 80 ~ 135 J/g である。

#### 【0021】

10

20

30

40

50

ポリアミド( A )の調製に使用されるジアミン / テレフタル酸塩は、テレフタル酸およびジアミンの塩の調製に適した任意の方法により調製することができる。例えばこの塩を、テレフタル酸およびジアミンと、任意的なさらなる成分とを、水中に(最終的には加熱して)溶解することによって調製することができる。塩は、冷却によるかまたは非溶媒を加えることにより、最終的な冷却中または冷却後に析出する。

## 【 0 0 2 2 】

本明細書における融解吸熱とは、ISO 11357-3(2011)に準拠する方法で、DSCにより走査速度を20 / 分として1回目の加熱サイクルにおいて測定された融解吸熱ピークに関し求められる吸熱と理解される。

## 【 0 0 2 3 】

ポリアミド( B )のポリマーは、関与するポリアミドの種類に適した任意の従来の重合法により調製することができる。好適には、ポリアミド( B )は、溶融重合ステップまたは溶液重合ステップまたはこれらの組合せを含むプロセスに任意的な固相後縮合ステップを組み合わせることにより得られる。本明細書における反応体( 単一種のジアミン / ジカルボン酸塩または複数種のジアミン / ジカルボン酸塩または、 - アミノカルボン酸または対応するラクタムまたはこれらの任意の組合せのいずれか )は、溶媒中で調製するか、または溶媒に溶解させて調製するか、調製するか、または溶融物にすることができる。この種のプロセスを行う間に反応体はその原型を失い、結果として得られるポリマーの特徴は元の塩粒子の外観に似ていない。

## 【 0 0 2 4 】

特定の実施形態において、ポリアミド( B )は、直接固相重合プロセスにより調製することにより得られる。この実施形態は、モノマーの組合せが個々に複雑に絡み合ったコポリアミドとなるか、または直接固相重合によるコポリアミドの調製ができないポリアミド( A )およびポリアミド( B )の組合せに特に有利に適用される。これは例えば、ポリアミド( B )が脂肪族成分のみからなる場合に該当し得る。脂肪族成分のみからなる塩、すなわち両方が脂肪族ジアミンおよび脂肪族ジカルボン酸である塩の融解温度は、通常、対応する脂肪族ジアミンおよび芳香族ジカルボン酸の塩( 半芳香族塩 )よりも大幅に低くなる。

## 【 0 0 2 5 】

ポリアミド( A )およびポリアミド( B )を、1回の直接固相プロセスで一緒に調製するのではなく、それぞれを別々の直接固相プロセスにより調製するこのようなプロセスの利点は、別々のポリアミドに異なる反応条件が適用できることにある。融点がより低い全脂肪族塩の場合は反応性がより高いので、より低い反応温度を適用することができるが、これらの塩は、通常、比較的融点の低い中間体であるプレポリマー生成物も生成する。より融点の高い、脂肪族ジアミンおよびテレフタル酸の半芳香族塩等の塩も、通常、より融解温度の高い中間体プレポリマーおよびポリマーを生成し、反応温度は全脂肪族塩の融解温度を十分に上回る温度とするとより有利であり、低融点の全脂肪族塩の非存在下においては、このようなより高い反応温度に、全体として比較的短い反応時間を組合せて適用することができ、したがって、粘着のリスクを低減しながら最適な加工条件を適用することが可能になる。コポリアミドが芳香族ジカルボン酸( 例えば、テレフタル酸 )のみと3種以上の異なるジアミンとを含む場合( 特に、長鎖ジアミンを含む場合 )も、ポリアミド A およびポリアミド B を別々に調製すると有利である。その理由は、この場合も融点が比較的低い中間体プレポリマーが生成するので、直接固相重合時の粘着や付着を回避するために温度を余り高くしないことが必要となるためである。

## 【 0 0 2 6 】

本発明によるプロセスにおいて、ポリアミド( A )およびポリアミド( B )は幅広いポリアミドから選択することができ、様々な比率で混合しても依然として融解温度が少なくとも300 である半結晶性半芳香族コポリアミドが得られる。

## 【 0 0 2 7 】

ポリアミド( A )は、ジカルボン酸成分およびジアミン成分を含み、

10

20

30

40

50

・テレフタル酸を45～50mol%と、  
 ・ジアミンを47.5～50mol%と、  
 ・1種以上の他のアミン基含有成分および/または酸基含有成分を0～5mol%と  
 からなる成分から誘導された繰り返し単位からなり、mol%は、繰り返し単位に含まれる上記アミン基含有成分および/または酸基含有成分の総モル量を基準とする。本明細書においてテレフタル酸は酸基含有成分と理解され、本明細書においてジアミンはアミン基含有成分と理解される。

## 【0028】

ポリアミド(A)は、テレフタル酸およびジアミンに隣接する1種以上の他のアミン基含有成分および/または酸基含有成分を含むことができる。

10

## 【0029】

テレフタル酸に隣接して、少量の1種以上の他の芳香族ジカルボン酸(イソフタル酸、4,4-ジフェニレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの任意の組合せ等)を存在させることもできる。これらの量は、融解温度を大幅に上昇させることができないよう、例えば、370を超えないように、および/または直接固相重合の妨げとならないように制限すべきである。この種の他のジカルボン酸の量は、好適には、ポリアミド(A)中のジカルボン酸の総モル量を基準として最大10mol%である。好ましくは、テレフタル酸含有量は、ポリアミド(A)中のジカルボン酸の総モル量を基準として95mol%～100%の範囲にあり、他の芳香族ジカルボン酸の量は0～5mol%の範囲にある。最も好都合には、ポリアミド(A)は、唯一のジカルボン酸であるテレフタル酸をベースとする。

20

## 【0030】

他の成分は、ジアミンおよび芳香族ジカルボン酸以外の、アジピン酸、単官能性ジアミン成分、三または四官能性ジアミン成分、単官能性カルボン酸成分、三または四官能性カルボン酸成分、-アミノカルボン酸、これらの他の任意の組合せ等の1種以上の成分を含むこともできる。その量は、融解温度Tm-Aを大幅に低下させることができないように、例えば、310未満とし、および/または直接固相重合の妨げとならないように制限すべきである。好ましくは、この種の成分は、ポリアミドに含まれるアミン基含有成分および/または酸基含有成分の総モル量に対し最大2.5mol%の量で、より好ましくは0～1mol%の範囲で使用される。

30

## 【0031】

ポリアミド(A)に含まれるジアミン成分は、1種のジアミンのみからなるものであってもよいし、あるいは異なるジアミンの組合せ、例えば、2種または3種の異なるジアミンからなるものであってもよい。好適には、ジアミン成分は、C2～C12ジアミン、すなわち2～12個の炭素原子を有するジアミンから選択される1種以上のジアミンからなる。

## 【0032】

好ましい実施形態において、ポリアミド(A)は、テレフタル酸および脂肪族C5～C11ジアミンから選択される1種のジアミンから誘導されたホモポリアミドである。本明細書におけるホモポリアミドとは、基本的に1種のジカルボン酸(この場合はテレフタル酸)と、1種のジアミンと、最大1mol%の他の成分とから誘導された繰り返し単位からなるポリアミドと理解される。

40

## 【0033】

好ましくは、ホモポリアミドは、PA5T、PA6T、PA7T、PA8T、PA9TおよびPA10Tから選択される。本明細書におけるC5～C10ジアミンは直鎖ジアミンである。PA4Tは高温で融解しないが分解するので適していない。PA6Tは370を超える溶融加工温度が必要となることになるが、使用は可能である。その利点は、アミド交換が非常に速く進行すると考えられることにある。PA6Tは、好適には、温度が370を超える溶融段階を短い滞留時間で行う溶融処理ステップが可能となるプロセス機器で使用される。PA6Tを溶融させると溶融混合物が生成し、

50

得られる溶融混合物の温度は、より低い温度、すなわち PA 6 T の融解温度未満であるが、依然として溶融物の結晶化温度よりも高い温度まで低下させることができ、それによって、速やかなアミド交換の利点を享受しながら、副反応の発生が制限される。

【0034】

より好ましくは、このホモポリアミドは、PA 7 T、PA 8 T、PA 9 T および PA 10 T から選択される。これらのポリアミドは融解温度 T<sub>m</sub> - A が 310 ~ 350 の範囲にある。その利点は、これらのポリアミドは 370 前後またはそれを下回る温度で溶融加工できることにある。

【0035】

本明細書において上述および後述するポリアミドの命名には、ISO 1874-1 : 10 2010 に準拠する名称体系を使用する。

【0036】

他の好ましい実施形態において、ポリアミド (A) は、テレフタル酸と、脂肪族 C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> ジアミンから選択される少なくとも 1 種のジアミンを含む少なくとも 2 種のジアミンとから誘導されたコポリアミドである。より詳細には、このコポリアミドは、テレフタル酸と、脂肪族 C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> ジアミンから選択される少なくとも 2 種のジアミンと、最大 1 mol % の他の成分とから誘導された繰り返し単位から基本的になる。

【0037】

好ましくは、脂肪族 C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> ジアミンは直鎖ジアミンである。ポリアミド (A) に好適なコポリアミドとしては、例えば、PA 4 T / 6 T、PA 4 T / 8 T、PA 4 T / 10 T、PA 6 T / 8 T および PA 6 T / 10 T、PA 8 T / 10 T ならびにこれらの任意のコポリアミドが挙げられる。好適なコポリアミドの例が、PA 4 T / 6 T / 10 T である。

【0038】

より好ましくは、少なくとも 2 種のジアミンは、直鎖脂肪族 C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> ジアミンから選択される少なくとも 1 種のジアミンを含み、さらに好ましくは、1,4-ブタンデジアミンおよび 1,6-ヘキサメチレンジアミンから選択される少なくとも 1 種のジアミンである。

【0039】

より好都合には、ポリアミド (A) は、テレフタル酸 (「T」と表記) および 1,4-ブタンデジアミン (「4」と表記) または 1,6-ヘキサメチレンジアミン (「6」と表記) をベースとする PA 4 T / X T コポリアミドまたは PA 6 T / X T コポリアミドであり、X は、1,4-ブタンジアミン (C<sub>4</sub> ジアミン)、1,6-ヘキサメチレンジアミン (C<sub>6</sub> ジアミン)、1,8-オクタメチレンジアミン (C<sub>8</sub> ジアミン) もしくは 1,10-デカンジアミン (C<sub>10</sub> ジアミン) またはこれらの任意の組合せから選択される他の直鎖脂肪族ジアミンである。ポリアミド (A) の融解温度 T<sub>m</sub> - A は 325 ~ 350 の範囲にある。その利点は、本発明によるプロセスにより調製した、結果として得られるコポリアミドの結晶化度が高く、かつガラス転移温度が高くなることがある。最も好ましいポリアミド (A) は PA 4 T / X T コポリアミドである。その利点は、このコポリアミドが、ポリアミド (B) となる幅広い種類のポリアミド (他の半芳香族ポリアミド、特に PA X T (X は少なくとも 7 個の炭素原子を有するジアミン、好ましくは C<sub>8</sub> ジアミン、C<sub>10</sub> ジアミンおよび / または C<sub>12</sub> ジアミン) に加えて、脂肪族ポリアミド、特に C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> ジアミンおよびアジピン酸から誘導された脂肪族ジアミンを含む) と高い混和性を示すことがある。

【0040】

ポリアミド (B) は、好適には、(B1) 非晶性半芳香族ポリアミド、(B2) 半結晶性半芳香族コポリアミド、(B3) 半結晶性脂肪族ポリアミド、もしくは (B4) 半結晶性半芳香族ホモポリアミド、またはこれらの任意の組合せを含む。

【0041】

(B2) は (B2a) 脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸から誘導された繰

10

20

30

40

40

50

り返し単位を含む半結晶性半芳香族コポリアミド；または(B 2 b)テレフタル酸およびイソフタル酸から誘導された繰り返し単位を含む半結晶性半芳香族コポリアミド；または(B 2 c)これらのコポリアミドのいずれかとすることができます。

#### 【0042】

ポリアミド(B)に好適なポリアミドとしては、例えば、PA 6 I (例えば、LanxessからのDurethan T 40)、PA 6 I / 6 T、PA 6 I / 66、およびPA NDT / IND T (例えば、EvonikからTrogamid (登録商標)の名称で市販されているもの)、PA DT (Dは2-メチルペントメチレンジアミン)、およびPA MACMI / 12から選択される非晶性半芳香族ポリアミド(B 1)ならびにこれらの任意のコポリアミドが挙げられる。

10

#### 【0043】

好ましい一実施形態において、ポリアミド(B)は、非晶性PA 6 I / 6 Tコポリアミド、より好ましくは、ガラス転移温度(Tg-B)が少なくとも130である非晶性PA 6 I / 6 Tコポリアミドを含むかまたはこのポリアミドからなる場合さえある。その利点は、Tgが比較的高いCo-PAが得られることにある。

#### 【0044】

好適には、ポリアミド(B)は、テレフタル酸(Tで表す)およびイソフタル酸(Iで表す)、もしくはテレフタル酸およびアジピン酸('6'で表す)、またはこれらの組合せをベースとし、場合により1種以上の他の成分から誘導された他の繰り返し単位('Z'で表す)を含む、PA XT/YI、PA XT/YI/Z、PA XT/Y6もしくはPA XT/Y6/Zコポリアミド(XおよびYはジアミンを表す)またはこれらの任意のコポリアミドから選択される半結晶性半芳香族コポリアミド(B 2)を含む。好ましくは、XおよびYの少なくとも1種は、1,4-ブタンジアミンおよび1,6-ヘキサメチレンジアミンから選択される。半結晶性半芳香族コポリアミドは、PA T/YTコポリアミド(式中、XおよびYの一方は、1,4-ブタンジアミンおよび1,6-ヘキサメチレンジアミンから選択され、他方のジアミンは、分岐ジアミン、例えば、2-メチルペントメチレンジアミンを含む)も含むことができる。好適には、半結晶性半芳香族コポリアミド(B 2)は、PA 6/4 T、PA 6/6 T、PA 6/10 T、PA 6/12 T、PA 610/6 T、PA 612/6 T、PA 614/6 T、PA 6/6 T/6 I、PA D6/66/6 T、PA 6 T / DT、PA 1010/10 T、PA 1010/1210/10 T/12 T、PA 11/4 T、PA 11/6 T、PA 11/10 T、PA 11/12 T、PA 12/4 T、PA 12/6 T、PA 12/10 T、PA 1212/12 T、PA 66/6 T、PA 6 I / 6 T、PA 66/6 I / 6 T、PA 6 T / 6 I、PA 6 T / 66、PA 6 T / 6 I / 46およびPA 6 T / 6 I / 6ならびにこれらの任意のコポリアミドから選択される。半結晶性半芳香族コポリアミドは、芳香族ジアミンおよび脂肪族ジカルボン酸から誘導されたPA MXD 6等とすることもできる。

20

30

#### 【0045】

好ましい実施形態において、ポリアミド(B)は、融解温度(Tm-B)が250～300の範囲にある半結晶性半芳香族コポリアミド(B 2)を含むかまたはこのコポリアミド(B 2)からなる場合さえある。

40

#### 【0046】

ポリアミド(B)に好適なポリアミドとしては、例えば、PA 6、PA 8、PA 10、PA 11、PA 12、PA 66、PA 610、PA 612、PA 1010、PA 46、PA 48、PA 410およびPA 412およびこれらの任意のコポリアミドから選択される半結晶性脂肪族ポリアミド(B 3)が挙げられる。

#### 【0047】

好適な半結晶性半芳香族ホモポリアミド(B 4)としては、例えば、PA XT(Tはテレフタル酸を表し、Xは8～16個の炭素原子を有するジアミンを表す)が挙げられる

50

。好ましい実施形態において、PA XTは、PA 8T、PA 9T、PA 10T、PA 11TおよびPA 12Tから選択される。

【0048】

混和性がより低いかまたは混和性のないポリアミドの好適な組合せの例は、高芳香族ポリアミド、より具体的にはポリテレフタルアミドである。その例として、異なるジアミンを含むポリテレフタルアミド、例えば、PA 4T / 6TとPA XTとの組合せ；およびPA 6TとPA XTとの組合せ（PA XTはPA 10TまたはPA 12Tのいずれか）が挙げられる。

【0049】

さらなる好ましい実施形態において、ポリアミド（B）は、融解温度（Tm - B）が200～300の範囲にある半結晶性脂肪族ポリアミドを含むかまたはこのポリアミドからなる場合さえある。より好ましくは、上記半結晶性脂肪族ポリアミドは、C / N比が4～7の範囲にある脂肪族ポリアミドである。本明細書におけるC / N比とは、ポリアミド中の炭素原子（C）数および窒素原子（N）数の比と理解される。好適な例としては、PA 46、PA 6、PA 66およびPA 410ならびにこれらのコポリアミドが挙げられる。最も好ましくは、C / N比は5～6の範囲にある。脂肪族ポリアミドは、好適には、PA 46、PA 6およびPA 66ならびにこれらのコポリアミドから選択される。同じくより好ましくは、Tm - Bは250～300の範囲にある。

【0050】

ポリアミド（A）およびポリアミド（B）の混合比は、融解温度が依然として少なくとも300となる半結晶性半芳香族コポリアミドが得られるのであれば幅広い範囲で変化させることができる。この範囲は使用されるポリアミドの種類に依存し、より具体的には、初期の融解温度（Tm - A）および（Tm - B）ならびにCo - PAの所望の融解温度に依存するであろう。好適には、ポリアミド（A）およびポリアミド（B）は、重量比A / Bが65 / 35～99 / 1の範囲となるように混合される。

【0051】

ポリアミド（A）およびポリアミド（B）の比（A / B比として表す）は、本明細書において重量比として表される。（Tm - A）が比較的高く、例えば350を超える場合は、ポリアミド（B）をより多量に混合することができる（これはA / B比がより低いことに相当する）。但し、通常、ポリアミド（A）の量は少なくとも50重量%となり、これはA / B比が少なくとも50 / 50であることに相当する。好ましくは、この比は少なくとも55 / 45である。

【0052】

（Tm - A）が比較的低く、例えば、310～325の範囲にある場合は、より少量のポリアミド（B）を混合することができる（これはA / Bがより低いことに相当する）。好ましくは、A / B比は少なくとも75 / 25である。

【0053】

好ましい実施形態において、Tm - AおよびTm - Bの差は少なくとも30、好ましくは少なくとも50である。融点がより低いポリアミド（B）を使用するか、または例えポリアミド（B）に非晶性ポリアミドを使用した場合でさえも、特にポリアミド（B）を最大25重量%の量で使用すれば、必ずしもTm - Co - PAがさらに低下するわけではないことが観測されている。したがって、一層低い温度で調製されたポリアミド（B）からCo - PAを調製しても、依然として融解温度が比較的高い融解温度を有するCo - PAを得ることが可能となる。

【0054】

ポリアミド（B）をポリアミド（A）に1重量%以下の量で混合することも可能であるが、これは、結果として得られるCo - PAの融解温度および他の特性にほとんど影響しない。好適には、ポリアミド（B）は、これよりも多い最小限の量で混合され、例えばA / Bの重量比は最大95 / 5または最大90 / 10にさえなる。好ましくは、ポリアミド（B）およびポリアミド（A）は、結果として得られるCo - PAをさらに加工した後の

10

20

30

40

50

融解温度 (T<sub>m</sub> - C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>)、すなわち C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub> から作製された成形品の融解温度 (T<sub>m</sub> - C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub>) が T<sub>m</sub> - A よりも少なくとも 5 低く、より好ましくは T<sub>m</sub> - A より少なくとも 10 低くなるように混合される。

【0055】

ポリアミド (A) およびポリアミド (B) のポリアミドは、それぞれ分子量を幅広い範囲で変化させることができる。分子量および対応する粘度も互いに異なっていてもよい。

【0056】

好適には、ポリアミド (A) の粘度数 (VN) は 50 ~ 135 ml / g の範囲にある。135 ml / g よりも高い VN または 50 ml / g よりも低い VN を適用することもできる。好ましくは、VN は 50 ~ 120 ml / g である。VN が少なくとも 50 ml / g であることは、押出機等の混合装置における溶融混練プロセスに好ましい。VN を最大 120 ml / g とすることは、このような高粘度を得るために必要な後縮合時間が限られるので、好都合に適用される。

10

【0057】

本明細書における VN は、ISO 307 第 4 版に従い 96% 硫酸中 (0.005 g / ml)、25 で測定される。

【0058】

好適には、ポリアミド (B) の粘度数 (VN) は 20 ~ 300 ml / g の範囲にある。20 ~ 50 ml / g の範囲にある VN は、押出機等の混合装置における溶融混練プロセスに悪影響を与えることなくメルトフロー特性がより良好なコポリアミドを得るために有利に適用される。200 ~ 300 ml / g の範囲にある VN は、より高い分子量およびより高い機械特性を有するコポリアミドを得るために有利に適用される。溶融混練は T<sub>m</sub> - A を十分に上回る温度で実施されるので、このように高い VN 値が溶融混練プロセスにおいて問題を起こすことはない。

20

【0059】

本発明によるプロセスに使用されるポリアミド (A) およびポリアミド (B) の VN の重量平均は、好適には 50 ~ 180 ml / g、好ましくは 60 ~ 120 ml / g の範囲にある。本発明によるプロセスにより得られる C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub> 生成物は、好適には、VN が 60 ~ 250 の範囲、好ましくは 70 ~ 180 ml / g の範囲にある。

30

【0060】

ポリアミド (A) は、100 ~ 250 meq / kg の量の COOH 基をと、20 ~ 150 meq / kg の量の NH<sub>2</sub> 基とを含む末端基を有することができる。これらの末端基の量 [NH<sub>2</sub>] および [CO<sub>2</sub>H] は、本明細書においては <sup>1</sup>H - NMR により測定され、溶媒として 97 重量% 硫酸が使用される。生成物を溶媒に溶解することにより 5 重量% 溶液を調製した。測定にはクライオプローブ (Cryo Probe) を備えるブルカー (Bruker) 社製 400 MHz FT - NMR を使用し、<sup>1</sup>H - NMR スペクトルを得た。測定は室温で行った。定量化のために、<sup>1</sup>H - NMR スペクトルの総積分値に対する NH<sub>2</sub> 末端基または CO<sub>2</sub>H 末端基に対応する積分値を <sup>1</sup>H NMR から求める。

【0061】

好ましい実施形態において、ポリアミド (A) のアミン基の量は少なくとも 30 meq / kg である。その利点は、アミド交換の速度がより速くなることがある。

40

【0062】

他の好ましい実施形態において、カルボキシル末端基の数およびアミン末端基の数の積の計算値は最大で 10,000 (meq / kg)<sup>2</sup> である。その利点は、結果として得られる C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub> の粘度がより容易に制御されることにある。より好ましくは、上記 COOH × NH<sub>2</sub> の積の計算値は 5,000 (meq / kg)<sup>2</sup> ~ 10,000 (meq / kg)<sup>2</sup> の範囲にある。その利点は、アミド交換速度がより速くなると同時に、粘度数の増加が制限されることにある。

【0063】

C<sub>o</sub> - P<sub>A</sub> を調製するためのプロセスは溶融混練ステップを含み、これはポリアミド (

50

A) およびポリアミド (B) をそれぞれの融解温度である  $T_m$  - A および  $T_m$  - B を超える温度に、より好ましくは上記温度よりも少なくとも 10 上回る温度に加熱することを必要とする。結果として得られるポリマー混合物は、上記 2 種の融解温度の高い方である  $T_m$  - A を超える温度を有する場合もあるが、必ずしもそうである必要はない。ポリアミド (A) およびポリアミド (B) を別々に加熱して溶融させ、さらなる加熱を行うことなく混合すると、得られる混合物はポリアミド (A) の溶融物およびポリアミド (B) の溶融物の中間の温度に到達することになる。好適には、ポリアミドであるポリアミド (A) およびポリアミド (B) は加熱しながら混合され、それによって両方共  $T_m$  - A を超える温度に加熱されるので、結果として得られるポリマー混合物は  $T_m$  - A を超える温度を有する。好ましくは、 $T_m$  - A を少なくとも 10 上回る。結果として得られるポリマー混合物の融解温度が  $T_m$  - A を超えることの利点は、アミド交換がより速く進行することと、よりランダム化されたコポリアミドを得るのに十分なアミド交換に必要な時間が短縮されることにある。

10

20

30

40

50

#### 【0064】

本発明によるプロセスを用いた Co - PA の調製は、熱可塑性ポリアミド成形用組成物を調製するための配合プロセスと組み合わせることができる。したがって、好ましい実施形態において、少なくとも 1 種の他の成分は、本発明によるプロセスのステップ (b) において添加される。好適には、1 種以上の他の成分は、強化剤 (ガラス繊維等)、難燃剤、安定化剤、加工助剤および熱可塑性ポリアミド成形用組成物に一般に使用される他の助剤から選択される。この種の配合プロセスの組合せにおいて使用される他の成分は、好ましくは、高い加工温度に耐えることができる成分から選択される。すなわち、この成分は分解すべきではなく、ポリアミドを劣化させないかまたは限られた程度にしか劣化させない成分である。他の成分を溶融混練の前または途中で添加すると、特に、固体成分、例えば、ガラス繊維、無機フィラーおよび無機難燃剤を添加する場合は、加工温度がさらに高くなる可能性がある。

#### 【0065】

好ましい実施形態において、他の 1 種または複数種 (使用する場合) の成分は、溶融混練ステップの後に添加される。その利点は、溶融混練ステップの最中に温度をより低く維持することができ、ポリアミドおよび / または他の成分が劣化するリスクが低減されることにある。

#### 【0066】

より好ましくは、最初に Co - Pa を溶融混練により調製し、押出、冷却、造粒し、次いでさらなるステップにおいて 1 種以上の他の成分を配合する。したがって、本発明によるプロセスにより調製される Co - PA は、熱可塑性ポリアミド成形用組成物を調製するための別個の配合ステップに使用することもできる。本明細書におけるステップ (iii) により得られる Co - PA は、 $T_m$  - Co - PA を超える温度に加熱され、少なくとも 1 種の他の成分と溶融混練した後、冷却される。

#### 【0067】

他の好ましい実施形態において、本発明によるプロセスは、固体半結晶性半芳香族ポリアミドコポリマー (Co - PA) または Co - PA および少なくとも 1 種の他の成分を含む熱可塑性ポリアミド成形用組成物を加工するさらなるステップを含み、ここで Co - PA または成形用組成物は  $T_m$  - Co - PA を超える温度に加熱され、金型に射出され、冷却され、金型から脱型され、それによって Co - PA を含む成形品が得られる。

#### 【0068】

これらのさらなるステップの利点は、アミド交換がさらに進行し、モノマー単位が鎖上に一層ランダムに分布したコポリマーが得されることにある。

#### 【0069】

好ましくは、1 または複数のさらなる加工ステップを行う間、Co - PA は融解温度  $T_m$  - Co - PA を超える温度に少なくとも 2 分間、より好ましくは少なくとも 3 分間維持される。

## 【0070】

本発明による溶融混練により Co - PA を調製するためのプロセスは、ポリアミドの溶融混練に適した任意の装置で実施することができる。溶融混練は、例えば、二軸押出機で実施することができる。

## 【0071】

押出機の滞留時間が長くなるほど、均一なブレンドが得られると共に、アミド交換を（例え完結しなくとも）さらに進行させることができる。好適には、このプロセスは、溶融混合物の平均滞留時間が 30 秒間～7.5 分間、好ましくは 60 秒間～5 分間となるような混合装置で実施される。本明細書における平均滞留時間とは、溶融混練装置の有効自由空間の容積を、この自由空間を通じて輸送されるポリマー材料の 1 分間当たりの体積で除したものである。押出機の場合、この有効自由空間は、押出機バレルの容積から押出機バレル内のスクリューの体積を差し引いた値である。本明細書におけるポリマー材料の体積は、溶融混練装置から排出されるポリマー材料の重量を溶融混練装置から排出されるポリマー材料の密度で除した値である。本明細書に用いる密度および体積の値は 20 で測定した値である。

10

## 【0072】

このプロセスはまた、好適には、冷却ステップ後に得られる Co - PA の融解温度  $T_m$  - Co - PA がポリアミド (A) の融解温度  $T_m$  - A よりも少なくとも 2.5 低くなるように、好ましくは少なくとも 5 低くなるように行われる。

20

## 【0073】

Co - PA または Co - PA および少なくとも 1 種の他の成分を含む熱可塑性ポリアミド成形用組成物が  $T_m$  - Co - PA を超える温度に加熱され、さらなるステップで加工されるプロセスステップは、熱可塑性ポリアミド成形用組成物を成形するのに適した任意の装置で実施することができる。加熱およびさらなる加工は、例えば二軸押出機で実施することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0074】

【図 1】直接固相重合により調製されたポリアミドの粒子の写真を示すものである。

## 【0075】

以下に示す実施例および比較実験により本発明をさらに例示する。

30

## 【0076】

## [実験項]

## [測定]

## [機械特性]

機械特性（引張弾性率 [ MPa ]、引張強さ [ MPa ]、破断伸び [ % ]）を ISO 527-1/2 : 2012 に準拠する引張試験により 23 で測定した。乾燥した粒状物を金型で射出成形し、ISO 527 type 1A に適合する試験片を形成した。

## 【0077】

[DSC による  $T_m$  の測定 (ISO - 11357 - 3 : 2011 に準拠)]

Mettler Toledo Star System (DSC) にて、昇温および降温速度を 20 / 分とし、N<sub>2</sub> 霧囲気中で融解温度  $T_m$  の測定を行った。測定用試料として予備乾燥させた粉末状のポリマー試料約 5 mg を使用した。溶融加工された材料の測定を行うために、押出された材料から平坦な薄片（質量約 5 mg）を切断した。予備乾燥は高真空、すなわち 50 mbar 未満で、105 で 16 時間行った。試料を 0 から融解温度よりも約 30 高い温度まで 20 / 分で加熱し、即座に 0 まで 20 / 分で冷却し、その後再び融解温度よりも約 30 高い温度まで 20 / 分で加熱した。融解温度  $T_m$  として、1 回目の加熱サイクルの融解ピークのピーク値を求めた。

40

## 【0078】

[DSC による  $T_g$  の測定 (ISO - 11357 - 2 (2013) に準拠)]

上に述べた  $T_m$  の DSC 測定によりガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定を行った。元の加熱

50

曲線の時間に関する一次微分のピーク温度として  $T_g$  を求めた。これは 2 回目の加熱サイクルの元の熱曲線の変曲点に相当する。

【 0 0 7 9 】

[ 粘度数 ]

粘度数 ( V N ) を I S O 3 0 7 第 4 版に準拠する方法で、 9 6 % 硫酸中、 ポリマー濃度を 0 . 0 0 5 g / m l として 2 5 で測定した。

【 0 0 8 0 】

[ C O O H 基および N H 2 基の測定 ]

1 H - N M R にて末端基の量 [ N H 2 ] および [ C O 2 H ] を測定した。そのために 9 7 重量 % 硫酸を溶媒として使用した。生成物を溶媒に溶解することにより 5 重量 % 溶液を調製した。 1 H - N M R スペクトルを測定するために、 クライオプローブを備えたブルカ - 社製 4 0 0 M H z F T - N M R を使用した。測定は室温で行った。定量化のために、 1 H - N M R スペクトルの総積分値に対する N H 2 末端基または C O 2 H 末端基に対応する 1 H N M R の積分値を求めた。

10

【 0 0 8 1 】

[ 材料 ]

[ 出発モノマー ]

テレフタル酸 工業用グレード ( B P A m o c o ) ; 水 0 . 0 5 重量 %

1 , 4 - プタンジアミン 工業用グレード ( D S M ) ; 水 < 0 . 5 重量 %

1 , 6 - ヘキサメチレンジアミン 工業用グレード ( S i g m a A l d r i c h ) ; 水 < 0 . 5 重量 %

20

1 , 1 0 - デカンジアミン 工業用グレード ( S i g m a A l d r i c h ) ; 純度 9 7 %

ガラス纖維 ポリアミド射出成形用組成物用標準グレード G F 。

【 0 0 8 2 】

[ 次に示すポリマー材料を実験に使用した ( 全て D S M から ) 。 ]

P A - 1 P A 4 T / 6 T / 6 6 コポリマー : 融解温度 3 2 5 、 V N 8 0 m l / g 、 水溶液重合、 プレポリマー粉末のフラッシュ単離に続く粉末の固相後縮合を含む従来法により調製

30

P A - 2 P A 6 : 融解温度 2 2 0 、 V N 1 3 0 m l / g 、 溶融重合に続く固相後縮合を含む従来法により調製

30

P A - 3 P A 4 1 0 : 融解温度 2 4 5 、 V N 1 5 0 m l / g 、 水溶液重合に続く固相後縮合を含む従来法により調製

30

P A - 4 P A 6 6 : 融解温度 2 6 0 、 V N 1 2 5 m l / g 、 溶融重合に続く固相後縮合を含む従来法により調製

30

P A - 5 P A 4 6 : 融解温度 2 9 5 、 V N 1 6 0 m l / g 、 水溶液重合に続く固相後縮合を含む従来法により調製

30

P A - 6 N o v a m i d X 2 1 : P A 6 I / 6 T 、 ガラス転移温度 1 2 5 の非晶性ポリアミド、 溶融重合を含む従来法により調製

30

P A - 7 P A 6 6 : 融解温度 2 6 0 、 V N 1 3 4 m l / g 、 溶融重合に続く固相後縮合を含む従来法により調製

40

【 0 0 8 3 】

[ P A 6 T / 4 T の調製 ]

[ a . 塩の調製 ]

テレフタル酸 ( 1 2 2 5 g ) の混合物を、 ロータリーエバポレーターを取り付けた、 加熱されたジアミン添加容器を備えた 1 0 リットル容のバッフル付きフラスコに装入し、 不活性窒素雰囲気に維持し、 5 r p m で回転させることにより混合した。回転フラスコの一部を水浴に浸して 6 0 に維持することにより中和熱を除去した。一定速度で回転させながら、 酸に 1 , 6 - ヘキサメチレンジアミン ( 5 2 8 g ) および 1 , 4 - プタンジアミン ( 2 8 6 g ) の 6 0 の液状混合物を 4 時間かけて滴下した。添加終了後、 反応混合物を

50

水バッチ温度を60としてさらに30分間回転させることにより攪拌した。実験終了後、自由流動性粉末形態にある塩を得た。この粉末の融解温度は280であった。

【0084】

この方法を数回繰り返し、各バッチを混合することにより均質な粉末混合物を得た。

【0085】

[b. 直接固相重合]

50リットル容のタンブルドライヤーに塩(10kg)を装入した。50mbarに真空引きし、窒素を充填することを5回繰り返すことにより不活性化した。10g/hで窒素置換を行った。次いで混合物を200で2時間、次いで250で10時間加熱し、それと同時に反応生成水をタンブルドライヤーから排出した。次いで窒素気流を停止し、60の1,6-ヘキサメチレンジアミン(130g)および1,4-ブタンジアミン(60g)を1時間かけて添加し、その間、温度を250に維持した。混合物をさらに2時間反応させた。次いで窒素気流を1kgN2/hで適用し、材料を室温に冷却した。VNが85ml/gであり、Tmが342である白色粉末8.5kgを得た。

10

【0086】

[配合]

[実施例I~Vおよび比較実験A]

Berstorff ZE25/48UTX(同方向回転二軸押出機)を350rpmで運転し、壁面温度を350に設定して溶融混練することにより、ガラス纖維で強化した組成物を調製した。ポリマー材料を全て押出機の供給口に供給し、下流でガラスを溶融物に供給した。この設定により、ダイヘッドから排出される溶融物の温度が約370となった。押出機内の溶融ポリマーの平均滞留時間は約30秒間とした。

20

【0087】

[成形]

25mmスクリューを備えるEngel 110射出成形機を使用して試料を射出成形することにより527-1A試験片を得た。試料は全て溶融温度350で金型に射出成形されるように温度設定を選択した。各実験における組成および試験結果を表1に示す。

【0088】

## 【表1】

表1.実施例I～Vおよび比較実験Aの組成および結果

実験	比較実験A	実施例I	実施例II	実施例III	実施例IV	実施例V
PA-1	70					
PA 6T/4T		59.5	59.5	59.5	59.5	59.5
PA-2		10.5				
PA-3			10.5			
PA-4				10.5		
PA-5					10.5	
PA-6						10.5
GF	30	30	30	30	30	30
溶融混練 ステップ後の 特性						
T <sub>m</sub> [°C]	329.2	338.5	340.2	338.8	340.7	339.2
VN顆粒 [-]	82.1	81.1	71.1	83.5	79.7	82.5
成形後の 特性						
T <sub>m</sub> [°C]	321.4	325	330.3	325.2	327.2	329.3
ΔH[J/g]	49	47	43	48	45	48
T <sub>g</sub> [°C]	123.2	118.1	124.1	120.1	122.6	144
弾性率[MPa]	11354	11838	12915	11578	11577	11315
強さ[MPa]	151	186.8	195.6	184.3	170.1	185.7
破断伸び[%]	1.63	1.93	2.11	1.96	1.86	2.07

## 【0089】

この結果から、溶融混練ステップにより生成した実施例I～Vのコポリアミドの融解温度は出発物質であるPA 4T/6Tコポリアミド(T<sub>m</sub>-A 342)よりも低く、成形後は一層低くなることが分かる(これは、このステップの最中にアミド交換が継続する可能性があるためである)。一方、ポリアミドBの融解温度は消失した。さらに、本発明によるプロセスにより調製された実施例I～Vのコポリアミドは、比較実験Aに使用されたコポリアミド(実施例IIと組成が類似しているが、従来法で調製)よりも機械特性に優れている。

## 【0090】

## [実施例V]

Berstorff ZE25/48UTX(同方向回転二軸押出機)を350 rpmで運転し、壁面温度設定を360とし、PA 6T/4T(表2に記載した末端基および粘度数を有する)およびPA #7(VN 134ml/gのPA 66)を85/15の重量比で溶融混練することにより、未充填の未強化コポリアミドを調製した。両方の

10

20

30

40

50

ポリマー材料を押出機の供給口に供給した。この設定により、ダイヘッドから排出される溶融物の温度が約360℃となった。押出機内の溶融ポリマーの平均滞留時間を約120秒間とした。分析データおよび試験結果を表2に示す。

【0091】

[実施例VII～X]

PA-66に異なるグレードのPA-6T/4Tを組み合わせたことを除いて実施例VIIを繰り返した。異なるグレードのPA-6T/4Tは、重合時間および／または後添加ステップに添加するジアミンの量を変更し、上述の直接固相プロセスを用いて調製したものである。

【0092】

実施例VII～Xに関する分析データおよび試験結果を表2に示す。

【0093】

【表2】

表2.実施例VI～Xの分析データおよび試験結果

	実施例VI	実施例VII	実施例VIII	実施例IX	実施例X
PA-B = PA-66 [重量%]	15	15	15	15	15
PA-A = PA 4T/6T [重量%]	85	85	85	85	85
Tm [°C] PA-A	342	343	342	343	342
COOH [meq/kg] PA-A	215	127	142	167	136
NH2 (meq/kg) PA-A	22	45	60	64	85
VN [ml/g] PA-A	71	85	83	77	79
溶融混練ステップ後の 特性					
Tm [°C]	335	334	334	334	332
VN 顆粒[ml/g]	78	101	102	102	103
計算値					
COOH*NH2 [(meq/kg) <sup>2</sup> ]	4730	5715	8520	10688	11560
ΔTm (降下分)[°C]	7	9	8	9	10
ΔVN (増加分)(ml/g))	7	16	19	28	24
COOH+NH2 [meq/kg]	237	172	202	231	221

【0094】

表には記載していないが、本明細書においては、実施例VII～Xにより得られる全てのポリアミドにおいて、ポリアミド66の融解温度は完全に消失したと言える。これらの全ての実施例において、融解温度は5℃を超えて降下したことが観測された。これらの結果を合わせると、アミド交換が起こったことを示唆していると考えられる。さらに、これらの全ての実施例において粘度数の増加が認められる。これは溶融混練を行う間に、アミド交換のみならず、ある程度の後縮合も起こっていると解釈される。観測された粘度の増加分は許容範囲にあると見なされる。粘度測定を行うためにコポリアミドの溶液を調製しなければならなかった。この溶液には視認できるゲル粒子が存在しなかつたため問題なく実施することができた。上に示した結果はまた、実施例VIIに示すようにアミン末端基含有量が低いと、粘度数の増加がより少ないのみならず、融解温度の降下もやや少ないことも示している。これらの結果は、アミン末端基の含有量が低いと後縮合がより少なく、それ

10

20

30

40

50

と同時にアミド交換の速度もより遅いことを示唆していると考えられる。アミン末端基の量がより多いと、粘度がさらに増大することに加えて  $T_m$  の降下が幾分大きくなる。この粘度の増大は、カルボキシル末端基の数およびアミン末端基の数の積がより大きい場合に特に顕著に表れる。選択された実験設定においては、 $\text{COOH} \times \text{NH}_2$  の積が 10,000 ( $\text{meq}/\text{kg}$ )<sup>2</sup> を超える場合に粘度の増加分は 20 を優に上回る。アミン基の量が 30  $\text{meq}/\text{kg}$  を超える場合、アミド交換速度は有利に増大し、一方、 $\text{COOH} \times \text{NH}_2$  が 5,000 ( $\text{meq}/\text{kg}$ )<sup>2</sup> ~ 10,000 ( $\text{meq}/\text{kg}$ )<sup>2</sup> の範囲にある場合、粘度数の増加は制限される。

## 【0095】

## [実施例 XI : PA 6T / 4T / 66 の調製および成形]

この実験のために混合装置 ZE40R 二軸押出機の滞留時間をより短くしたことを探して実施例 V III を繰り返した。PA 4T / 6T ( $T_m = 342$ 、VN = 83 ml/g) を PA 66 と 85 / 15 比で混合した（溶融混練ステップ）。溶融混練ステップの混練時間は 30 秒間とし、温度を 360 とした。この混練ステップにより得られたポリマーを、同じ二軸押出機で、GF を 30 % 充填したコンパウンドと混合した（配合ステップ）。配合ステップにおいては、滞留時間を 30 秒間とした。最終的に測定された溶融物の温度は 390 であった。最終ステップとして、このコンパウンドを 25 mm の射出成形機で成形して引張試験片を得た（成形ステップ）。成形ステップにおける滞留時間を 150 秒間とし、温度を 340 とした。数種のステップを経た後の  $T_m$  および VN 特性に関し得られた結果を表 3 に示す。

## 【0096】

## 【表 3】

表3.実施例XIの結果

	$T_m$ (°C)	VN (ml/g)
PA4T/6T 初期	342	83
PA4T/6T/PA66 溶融混練ステップ後	339	84
配合ステップ後のコンパウンド	334	101
成形ステップ後のコンパウンド	327	103

10

20

30

## 【0097】

最終生成物の融解温度がより低くなっている。この結果は、本発明によるプロセスによって、ポリアミドを高温に過度に長時間曝したり触媒を使用することなく、アミド交換が進行し、コポリアミドが効率的に生成することを示している。

## 【0098】

## [実施例 XII : 2 種のポリテレフタレートからのターポリマーの調製]

## [XII-a : 直接固相重合による PA 10T の調製]

1,10-ジアミノデカン (207.67 g、1.21 mol) および脱塩水 (536.7 g) の液状混合物を 6 リットル容の 3 ツロフラスコに装入した。次いでテレフタル酸 (196.33 g、1.18 mol) をゆっくりと 10 分間かけて攪拌しながら加えた。スラリーを加熱還流 (±102) し、完全に透明な溶液を得た（溶液が透明でない場合は、採取した試料の pH が 7 を超えるまでジアミンを 1 グラムずつ加える）。次いで塩溶液を攪拌しながらフラスコを水 / 氷浴で 4 に冷却した。冷却を速やかに行うと結晶が細くなる。析出した塩を濾取し、氷冷水 200 ml で冷却し、ブフナー漏斗上で濾過ケークに空気を通気しながら一夜乾燥させた。次いで塩をさらに 60 で 8 時間減圧乾燥 (50 mbarr、絶対圧) させることにより塩 (368 g、収率 92 %) を微細な白色粉末形態で得た。

40

50

## 【0099】

10 T 塩の重合を、螺旋状の搅拌装置、不活性ガス導入口ならびに反応器から排出される不活性ガスおよび凝縮ガスの排出口、反応器壁および反応器内容物の温度を測定するための温度計を備えた1リットル容の二重壁構造を有する電気加熱式金属製反応器で行った。この反応器に塩粉末を装入した。塩粉末を搅拌し、窒素ガス置換を5 g / hで行い、反応器の内容物を不活性化した。プログラムされた温度プロファイルを適用して反応器壁を加熱することにより反応器内容物を加熱した。反応器内容物の粉末床内の温度を監視し、それと同時に窒素ガス置換を継続すると共に、反応器内容物を搅拌した。

## 【0100】

この10 T 塩を300 g 使用した。窒素ガス置換を開始し、室温で5 g / hを維持した。反応器内容物を3時間不活性化した後、加熱プロファイルを開始した。反応器内容物を25から220まで2時間かけて加熱し、220で3時間維持し、5時間かけて235まで加熱し、235で5時間維持した。次いでデカンジアミン(10 g)を添加し、温度をさらに235で2時間維持した。次いで反応器内容物を2時間かけて100未満に冷却し、自由流動性粉末を得た(収量260 g、融点Tm 316、VN 95 ml / g)。

10

## 【0101】

## [XII - b : PA 4 T / 6 T および PA 10 T の配合]

PA 4 T / 6 T (Tm = 342) および PA 10 T ポリマーを70 / 30比で混合装置に装入した。ポリマーを350で60秒間混合した。混合ステップによりTmが335のコポリマーを得た。

20

## 【0102】

## [比較実験B : 46 / 66 / 4 T / 6 T 塩の調製およびその直接固相重合による重合]

## [B - 1 : 46 / 66 / 4 T / 6 T 塩粒子の調製]

テレフタル酸粉末(2380 g)およびアジピン酸粉末(385 g)を、ガス導入口および冷却器に繋がるガス排出口を備えた15リットル容のプロシェアミキサーに装入した。50に維持したジャケット付き容器で1,4-ブタンジアミン(453 g)および1,6-ヘキサンジアミン(1449 g)の混合物を調製した。次亜リン酸ナトリウム-水和物(2.25 g)を水(13 g)に溶解し、ジアミン混合物に加えた。実験開始時にミキサーに固体酸を装入し、窒素置換により不活性化した。次いでジアミン混合物をミキサーに30 ml / 分の速度で添加し、それと同時に60 RPMで搅拌を行った。アミン混合物を添加した後、ミキサーを100に加熱し、追加の水(90 ml)を3分間で加えた。ジャケットを110に設定し、この系を40分間還流させた。次いでジャケットを150に設定し、水および過剰のアミンを全て蒸発させた。ミキサーを開放すると、塩粒子の混合物が含まれていた。

30

## 【0103】

## [B - 2 : 直接固相重合]

上述の塩粒子のバッチを3つ回収して混合した。混合した塩(10 kg)を直接固相重合に付し、上述のPA 6 T / 4 Tを得るためにプロセスを適用した。塩粉末の温度を200から250に昇温する同じ壁面温度プロファイルを適用した。反応器内容物が6時間で225に到達したが、さらに加熱しても温度はさらに上昇しないことが分かった。この手順の最後に反応器内容物を冷却した。ドライヤーを開放すると、厚みのある綿毛状の粉末層が乾燥機壁面に固着していた。この粉末を分析するとポリマーへの変換が完結していないことが示された。この結果は粉末の粘着性および反応器壁面層への付着により熱伝達が阻害されることに起因する。この結果から、ここで適用したプロセスは、例えば、反応温度をより低くして加熱をよりゆっくりと行うように一部変更しなければ不都合であることが分かる。したがって、より長い反応時間が必要となる。

40

## 【0104】

[比較実験C : PA 6 T / 4 T / 46 塩(モル比 74.5 / 10.0 / 15.5)およびペレット化された塩の調製。]

50

テトラメチレンジアミン (1271 g)、ヘキサメチレンジアミン (3501 g)、水 (4870 g)、次亜リン酸ナトリウムー水和物 (6.6 g)、アジピン酸 (916 g) およびテレフタル酸 (5675 g) の混合物を25リットル容のオートクレーブに装入し、91重量%の塩水溶液が得られるように22分間加熱した。この混合ステップの間、温度が176に上昇した。次いで温度を最初は212まで、次いで220まで段階的に昇温した。次いでさらに温度を220から226まで22分間かけて昇温することにより重合を行い、その間、圧力を1.4 MPaに上昇させた。次いでオートクレーブの内容物を不活性化した容器にフラッシュし、回転翼で破碎した。固体プレポリマー生成物をさらに窒素中で冷却した。

## 【0105】

10

プレポリマー粉末のペレットを製造するために、欧洲特許出願公開第0254367号明細書に記載されているペレット化方法を適用した。プレポリマー (2 kg) を水平なフラットダイと、2台の垂直なロール (mill stone) を有するヘッドとを備えた実験室用プレス機に供給した。ダイは直径3mm、長さ9mmとした。ペレットは全く得られず、装置は可塑化したプレポリマーで閉塞し、通路に詰まっていた。

## 【0106】

20

このプレポリマーを高分子量生成物に変換するために、このプレポリマーを固相後縮合プロセスに付すことは可能である。しかしながら、実施上の理由から、粉末は大量生産に余り向いておらず、ペレットの方がより有利である（例えば、高温窒素を向流で流す充填移動床反応器に使用することができる）。しかしながら、上述のプレポリマーのペレット化に伴う問題は、このような経路で高分子量半芳香族ポリアミドを調製することによって防止できる。

## 【図1】

Figure 1



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/063584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08G81/02 C08G69/30 C08G69/28 C08G69/26 C08L77/06  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/175293 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; DIJK VAN HANS KLAAS [NL]; DULLAERT KONRAAD [BE]) 27 December 2012 (2012-12-27) page 2, line 1 - page 8, line 15; claims; examples -----	1-16
Y	WO 2012/156227 A2 (DSM IP ASSETS BV [NL]; BURGT VAN DER FRANK PETER THEODORUS JOHANNES [N] 22 November 2012 (2012-11-22) page 5, line 3 - page 11, line 26 page 13, line 14 - page 15, line 30; claims; examples; table 1 -----	1-16
Y	EP 2 471 866 A1 (CHEIL IND INC [KR]) 4 July 2012 (2012-07-04) paragraphs [0009] - [0079]; claims; examples -----	1-16
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

28 August 2014

05/09/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/063584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 170 335 A2 (DSM JSR ENGINEERING PLASTICS K [JP] DSM IP ASSETS BV [NL]) 9 January 2002 (2002-01-09) paragraphs [0001], [0008] - [0092]; claims; examples -----	1-16
Y	EP 1 262 525 A1 (KURARAY CO [JP]) 4 December 2002 (2002-12-04) paragraphs [0001], [0007] - [0049], [0054], [0055]; claims; examples -----	1-16
Y	WO 2011/069942 A1 (BASF SE [DE]; SCHMIDT CHRISTIAN [DE]; DESBOIS PHILIPPE [DE]) 16 June 2011 (2011-06-16) page 1, lines 5-24 page 2, line 1 - page 5, line 37; claims -----	1-17
A,P	EP 2 610 313 A1 (CHEIL IND INC [KR]) 3 July 2013 (2013-07-03) paragraphs [0001], [0009] - [0079]; claims; examples -----	1-17
Y	VOUYIOUKA S N ET AL: "Solid state polymerization", PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 30, no. 1, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 10-37, XP027691309, ISSN: 0079-6700 [retrieved on 2005-01-01] abstract page 15, left-hand column, paragraph 2 page 33, right-hand column, last paragraph - page 34, left-hand column, paragraph 3 -----	1-17
Y	US 3 839 296 A (CAMPBELL R) 1 October 1974 (1974-10-01) column 1, line 4 - page 3, line 60; claims; examples -----	1-17
Y	GB 801 733 A (BASF AG) 17 September 1958 (1958-09-17) page 1, lines 8-88; claims; example 3 -----	1-17
1		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/063584

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2012175293	A1	27-12-2012	CN 103635537 A EP 2431419 A1 EP 2723815 A1 KR 20140041761 A US 2014187709 A1 WO 2012175293 A1		12-03-2014 21-03-2012 30-04-2014 04-04-2014 03-07-2014 27-12-2012
WO 2012156227	A2	22-11-2012	CN 103534313 A EP 2707430 A2 KR 20140041540 A WO 2012156227 A2		22-01-2014 19-03-2014 04-04-2014 22-11-2012
EP 2471866	A1	04-07-2012	EP 2471866 A1 US 2012165448 A1		04-07-2012 28-06-2012
EP 1170335	A2	09-01-2002	EP 1170335 A2 JP 4605861 B2 JP 2002020618 A US 2002019497 A1		09-01-2002 05-01-2011 23-01-2002 14-02-2002
EP 1262525	A1	04-12-2002	CA 2386717 A1 CN 1390887 A EP 1262525 A1 KR 20020089187 A TW 593542 B US 2003023008 A1		21-11-2002 15-01-2003 04-12-2002 29-11-2002 21-06-2004 30-01-2003
WO 2011069942	A1	16-06-2011	NONE		
EP 2610313	A1	03-07-2013	CN 103183957 A EP 2610313 A1 US 2013172453 A1		03-07-2013 03-07-2013 04-07-2013
US 3839296	A	01-10-1974	NONE		
GB 801733	A	17-09-1958	FR 1168248 A GB 801733 A		05-12-1958 17-09-1958

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 ルールケンス, ルーディ

オランダ, エヌエル-6100 アーアー エヒト, ピー.オー.ボックス 4

(72)発明者 ダイク, フアン, ハンス クラース

オランダ, エヌエル-6100 アーアー エヒト, ピー.オー.ボックス 4

F ターム(参考) 4F070 AA54 AB11 AB23 AC28 AD02 AE01 FA17 FB08 FC05

4J001 DA01 DB02 EB37 EC04 EC07 EC08 EC09 GA15 HA01 HA02

JB02 JB04 JB05 JB06 JB07 JB08 JB21 JB23

4J002 CL012 CL01X CL031 CL032 CL03W CL03X DL006 FA046 FD016