

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5871243号
(P5871243)

(45) 発行日 平成28年3月1日 (2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日 (2016.1.22)

(51) Int.Cl.
C O 8 G 69/02 (2006.01)

F I
C O 8 G 69/02

請求項の数 10 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-506656 (P2013-506656)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成23年4月28日 (2011.4.28)		ディーエスエム アイビー アセッツ ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2013-525559 (P2013-525559A)		オランダ国, 6 4 1 1 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(43) 公表日	平成25年6月20日 (2013.6.20)	(74) 代理人	100107456
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/056713		弁理士 池田 成人
(87) 国際公開番号	W02011/135018	(74) 代理人	100148596
(87) 国際公開日	平成23年11月3日 (2011.11.3)		弁理士 山口 和弘
審査請求日	平成26年4月1日 (2014.4.1)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	10161459.2		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成22年4月29日 (2010.4.29)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 清水 義憲
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 半芳香族ポリアミド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアミン成分 (a) の総モル数に対して、
少なくとも 1 種類の C 2 - C 5 ジアミン 5 ~ 3 0 モル%、
少なくとも 7 個の C 原子を有する少なくとも 1 種類のジアミン (C 7 + ジアミンと呼ばれる) 5 ~ 3 0 モル%、
C 6 ジアミン 5 0 ~ 9 0 モル%、を含むジアミン成分 (a) であって、前記 C 6 ジアミンが、C 6 ジアミンの総モル量に対して少なくとも 7 5 モル%の 1 , 6 - ヘキサンジアミンからなる、ジアミン成分 (a) と、
ジカルボン酸成分 (b) の総モル数に対して、
少なくとも 6 0 モル%のテレフタル酸、
最大で 4 0 モル%の他のジカルボン酸、を含むジカルボン酸成分 (b) と、
を含む半芳香族ポリアミド。

【請求項 2】

C 7 + ジアミンのモル量が、前記 C 2 - C 5 ジアミンのモル量よりも多い、請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド。

【請求項 3】

前記 C 2 - C 5 ジアミンが、前記ジアミン成分 (a) の総モル量に対して 5 ~ 1 5 モル%の量で存在し、かつ / または前記 C 7 + ジアミンが、前記ジアミン成分 (a) の総モル量に対して 1 0 ~ 2 5 モル%の量で存在する、請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド。

【請求項 4】

前記 C 2 - C 5 ジアミンが 1 , 4 - ブタンジアミンであり、かつ / または前記 C 7 + ジアミンが C 9 - C 12 ジアミンである、請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド。

【請求項 5】

テレフタル酸が、前記ジカルボン酸成分 (b) のモル量に対して 60 ~ 90 モル % の量で存在する、請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド。

【請求項 6】

300 ~ 340 の範囲の融解温度 (T m) を有する、請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド。

【請求項 7】

105 ~ 130 の範囲のガラス転移温度 (T g) を有する、請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド。

【請求項 8】

ジアミン成分と、ジカルボン酸成分とから誘導されるモノマー単位を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリアミドを製造する方法であって、

混合物から差し引かれる前記 C 7 + ジアミンの量を除いては、プレポリマーが前記ジカルボン酸成分と前記ジアミンとの混合物から製造され、その結果、主にカルボン酸末端基を含むプレポリマーが得られる第 1 工程と、

混合物から差し引かれる前記 C 7 + ジアミンの前記量が前記プレポリマーの溶融物に添加され、前記プレポリマーがさらに重合され、その結果、前記半芳香族ポリアミドが得られる第 2 工程と、を含む方法。

【請求項 9】

(A) 請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリアミド 30 重量 % 以上 100 重量 % 未満、

(B) 補強剤および / または充填剤 0 ~ 70 重量 %、

(C) 他の添加剤および / または他のポリマー 0 ~ 50 重量 %、
からなるポリアミド組成物。

【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリアミド、または請求項 9 に記載のポリアミド組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、半芳香族ポリアミド、さらに特には高い融解温度を有する半結晶性半芳香族ポリアミドに関する。本発明は、上記のポリアミドを含むポリアミド成形組成物、および上記のポリアミドまたはポリアミド組成物を含む物品または物品の部品にも関する。

【0002】

過去何年にもわたって、高い融点を有し、かつさらに有益には高い加熱撓み温度、向上した耐熱性および向上した溶融安定性を示すと同時に、良好な成形性および優れた寸法安定性のみならず魅力的な費用特性を保持するポリアミドの開発が強く求められている。これらのポリアミドは、非常に要求の厳しいいくつかの用途、例えば、良好なメルトフローおよび耐はんだ性、特にはんだ付けプロセス中の耐ブリストア性が必要とされる、電気部品または電子部品、およびより良い耐熱性が必要とされる車のエンジン部品の製造などに適していると考えられる。要求性能は年々、上昇している。

【0003】

対処すべき問題としては、分岐を生じる副反応および制御されない分子量の増加または所望の Mw に達する前の重合の停止、多すぎる吸水、低すぎる融解温度および / または低すぎるガラス転移温度が挙げられる。

【0004】

主成分として 1 , 6 - ヘキサンジアミとアジピン酸を含む脂肪族ポリアミド (PA - 6

10

20

30

40

50

6) および主成分として 1, 4 - ブタンジアミンとアジピン酸を含む脂肪族ポリアミド (PA - 46) はそれぞれ、汎用および高耐熱エンジニアリングプラスチックとして広く使用されている。しかしながら、これらの脂肪族ポリアミドは、水を吸収する傾向が顕著であるため、寸法安定性が乏しい。さらに、PA - 66 は耐熱性が乏しい。

【0005】

上記の要求を満たすため、かつ吸水に取り組むために、半芳香族ポリアミドが提案されており、いくつか、特に主成分として 1, 6 - ヘキサンジアミンとテレフタル酸を含むポリフタルアミド (PA - 6T) およびその誘導体が実際に使用されている。PA - 6T は、その融点が高くて (つまり、370)、その分解温度を大幅に超えることから溶融成形することができない。比較的多量のテレフタル酸をアジピン酸および / またはイソフタル酸で置き換えることによって、したがって、良好な溶融成形性を有し、比較的高い融点 (一般に、290 ~ 320 の範囲) を有するコポリフタルアミド (PA - 6T / 66; PA - 6T / 6I; PA - 6T / 66 / 6I) を得ることによって、PA - 6T を改質することができることは公知である。しかしながら、融点の低下および加工性の向上に有効な、これらの更なるジカルボン酸を組み込むことによって、特に結晶化の速度および達成可能な結晶化度などの他の特性も低下し、それによって高温での剛性、耐薬品性および吸湿に関係する寸法安定性などの獲得可能な特性が低下する。特に、1, 6 - ヘキサンジアミン / アジピン酸アミド結合は熱に弱く、300 を超える温度で劣化が増加しやすい。

【0006】

他のジアミンでの、例えば長鎖ジアミン、例えば PA - 6T / 9T コポリマーを生じる 1, 9 - ノナンジアミンでの、または PA - 6T / 10T コポリマーを生じる 1, 10 - デカンジアミンでの、あるいは短鎖ジアミン、例えば、PA - 6T / 4T コポリマーを生じる 1, 4 - ブタンジアミンでの PA - 6T の改質も考えられている。PA - 6T / 9T および PA - 6T / 10T コポリマーは、その吸水量が少ないことから魅力的である。PA - 6T / 9T コポリマーは国際公開第 2007 / 071790 - A1 号パンフレットに記載されている。PA - 6T / 10T コポリマーは欧州特許出願公開第 1988113 - A1 号明細書に記載されている。PA - 6T / 4T コポリマーは欧州特許出願公開第 1226202 - A1 号明細書に記載されている。これらのポリマーはそれぞれ、それ自体が制限を有する: PA - 6T / 4T は十分に高い分子量で製造するのが難しい。高い長鎖ジアミン含有量を有する PA - 6T / 9T、PA - 6T / 9T / Me8T および PA - 6T / 10T は、等モルのモノマー含有量にて、融解温度の著しい低下、低結晶化度、ならびに PA - 6T / 66 および PA - 6T / 6I と比較して室温での低い剛性を示し、例えば PA - 6T / 10T および PA - 6T / 9T および PA - 6T / 9T / Me8T、PA - 6T / 6I 等の長鎖ジアミンを有する PA 6T ベースのコポリアミドもまた、架橋を起こす傾向、または縮合後に制御されない分子量の増加を生じる傾向が高い。一般に、これらのポリアミドには、分子量を制御するために連鎖停止剤を使用する必要がある。しかしながらこれは、ある特定の量の架橋のみを補う。実際には、例えば欧州特許出願公開第 0299444A2 号明細書に記載のように、HMDA の場合などに、その架橋は不要なアミン縮合によって引き起こされ、三官能性ビス - ヘキサメチレントリアミンモノマーが生じる。プロセス条件およびプロセスの安定性が、必要なモル質量に達するために必要とされる主反応、アミド化と比較して、この副反応の量を決定する。高融点 PA - 6T ベースのコポリアミドを製造または加工するのに必要とされる、特に厳しい反応条件によって、副反応が強まり、分子量の制御が低下し、分子量のミスマッチが増加する。固定量の連鎖停止剤の導入による調節は最適でない場合が多く、加工のための加工の窓が制限される。

【0007】

一方、短鎖ジアミンは、その鎖に炭素原子 4 個または 5 個を有するジアミンに対して環状アミン縮合を引き起こす。そのように形成された環状第 2 級アミンは連鎖停止剤として作用する。さらに、その揮発性特性のために、NH₂ および CO₂H 基の不要なアンバラ

10

20

30

40

50

ンスが起こり、例えば米国特許第5270437-A号明細書に記載のように、ジアミンを過剰に添加することによって補わなければならない。

【0008】

本発明の目的は、高結晶性を有する高融点ポリアミドであって、良好な耐熱性および加工性を示す一方、上述の不利点が少ないポリアミドを提供することである。

【0009】

この目的は、本発明による半芳香族ポリアミド、および前記半芳香族ポリアミドを含む組成物で達成されている。

【0010】

本発明の第1実施形態は、ジアミン成分とジカルボン酸成分から誘導される半芳香族ポリアミドに関する。

10

【0011】

本発明の第2実施形態は、前記半芳香族ポリアミドを含むポリアミド成形組成物に関する。

【0012】

本発明の第3実施形態は、前記半芳香族ポリアミドを製造する方法に関する。

【0013】

本発明による半芳香族ポリアミドは：

ジアミン成分(a)の総モル数に対して、

少なくとも1種類のC2-C5ジアミン5~30モル%、

20

少なくとも7個のC原子を有する少なくとも1つを5~30モル%、

C6ジアミン50~90モル%を含むジアミン成分(a)であって、

そのモル%が、ジアミン成分(a)の総モル量に対する%であり、かつ

C6ジアミンが、C6ジアミンの総モル量に対して少なくとも75モル%の1,6-ヘキサレンジアミンからなる、ジアミン成分(a)と、

ジカルボン酸成分(b)の総モル数に対して、

テレフタル酸60~100モル%

他のジカルボン酸0~40モル%を含むジカルボン酸成分(b)であって、

そのモル%が、ジカルボン酸成分の総量に対する%である、ジカルボン酸成分(b)と、を含む。

30

少なくとも7個のC原子を有するジアミンが本明細書においてC7+ジアミンと示され、呼ばれる。

【0014】

本発明による半芳香族ポリアミドの利点は、高い融解温度(T_m)、比較的高いガラス転移温度(T_g)、および高い結晶性を維持しながら、C7+ジアミンの量を比較的大きな範囲にわたって変化させることができることであり、そのポリアミドは、連鎖停止剤を使用する必要なく、架橋のリスクが少なく、高いM_wで製造することができる。さらに、比較的高い融点および比較的高い結晶性をさらに維持することによって、室温未満の温度から室温を超える温度、特にガラス転移温度(T_g)を超え、融点までの温度のT範囲全体にわたって高い剛性を導く一方で、半芳香族ポリアミドは、脂肪族ジカルボン酸などの比較的多量の他のジカルボン酸を含み得る。

40

【0015】

好ましくは、C7+ジアミンは、C2-C5ジアミンよりも多量で存在する。C2-C5ジアミンの量は、好ましくは5~20モル%、さらに好ましくは5~15モル%の範囲である。C7+ジアミンの量は、好ましくは10~25モル%、さらに好ましくは10~20モル%の範囲である。本明細書において、ジアミンのモル%は、ジアミン成分(a)の総量に対する%である。

【0016】

適切なC2-C5ジアミンの例としては、1,2-エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミンおよび2-メチ

50

ル - 1 , 4 - ブチレンジアミン、 1 , 5 - ペンタンジアミン、およびその混合物または組み合わせが挙げられる。好ましくは、C 2 - C 5 ジアミンは、 1 , 4 - ジアミノブタンおよび 1 , 4 - ブタンジアミンとしても知られる、 1 , 4 - ブチレンジアミンを含む、またはさらに良いことには、からなる。

【 0 0 1 7 】

適切な C 7 + ジアミンの例は、 1 , 7 - ヘプタンジアミン、 1 , 8 - オクタンジアミン、 2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジアミン、 1 , 9 - ノナン - ジアミン、 1 , 1 0 - デカンジアミン、 1 , 1 1 - ウンデカンジアミン、 1 , 1 2 - ドデカンジアミンおよび 1 , 1 8 - オクタデカンジアミンである。好ましくは、C 7 + ジアミンは C 9 - C 1 2 ジアミンを含み、さらに好ましくは、 2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジアミン、 1 , 9 - ノナン - ジアミン、 1 , 1 0 - デカンジアミン、 1 , 1 1 - ウンデカンジアミン、および 1 , 1 2 - ドデカンジアミンまたはその混合物または組み合わせのうちのいずれか 1 つからなる。

【 0 0 1 8 】

C 6 ジアミンは、主に 1 , 6 - ヘキサレンジアミン、つまり少なくとも 7 5 モル % の 1 , 6 - ヘキサレンジアミンからなる。好ましくは、C 6 ジアミンのモル総量に対する 1 , 6 - ヘキサレンジアミンの含有率は、少なくとも 9 0 モル %、さらに好ましくは 9 5 ~ 1 0 0 モル % の範囲である。2 - メチル - 1 , 5 ペンタンジアミンなどの他の C 6 ジアミンは、限定量のみであるが、つまり最大で 2 5 モル %、好ましくは最大で 1 0 モル %、さらに好ましくは 0 ~ 5 モル % の範囲で存在し得る。

【 0 0 1 9 】

本発明による半芳香族ポリアミドにおけるジカルボン酸成分は、テレフタル酸の次に、イソフタル酸および / またはアジピン酸などの他のジカルボン酸を含み得る。好ましくは、かかる他のジカルボン酸は、アジピン酸よりも少ないイソフタル酸を含み、好ましくはアジピン酸からなる。少しでも存在する場合には、かかる他のジカルボン酸の量は、ジカルボン酸成分の総量に対して、好ましくは最大で 4 0 モル % に制限され、さらに好ましくは最大で 2 5 モル % である。この制限によって、熔融温度の低下が低減され、半芳香族ポリアミドの熱安定性が向上し、重合プロセス中の分岐状構造の形成が低減される。

【 0 0 2 0 】

本発明による半芳香族ポリアミドにおけるジカルボン酸成分は、テレフタル酸を 6 0 ~ 9 5 モル % 含む。

【 0 0 2 1 】

テレフタル酸の量が高いほど、より高い T g を得るのに有利である。脂肪族ジカルボン酸が存在することによって、反応性が高まり、副反応が抑えられ、したがってポリマーが架橋するリスクが少なく、分子量を高くすることが可能となる。

【 0 0 2 2 】

本発明による半芳香族ポリアミドは、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の次に、アミノ酸および / または環状ラクタムから誘導される成分、トリアミン成分および / または三官能性カルボン酸などの三官能性成分、およびモノアミンおよび / またはモノカルボン酸などの単官能性成分など、他の成分を含み得る。かかる他の成分は好ましくは、いずれの場合にも少量で使用される。適切には、かかる他の成分の量は、ジアミン成分とジカルボン酸成分の総モル量に対して 0 ~ 5 モル %、さらに好ましくは 0 ~ 1 モル %、最も好ましくは 0 ~ 0 . 5 モル % の範囲である。

【 0 0 2 3 】

本発明によるポリアミドの組成物に関して、かかる成分は、高い M w を得るために必要なわけでもなく、ポリマーの良好な熱安定性を得るために必要なわけでもないため、適切には、三官能性成分および単官能性成分は全く使用されない。

【 0 0 2 4 】

本発明による半芳香族ポリアミドは適切には、 3 0 0 ~ 3 4 0 の範囲、好ましくは 3 1 0 ~ 3 3 0 の範囲の融解温度 (T m) を有する。

【 0 0 2 5 】

半芳香族ポリアミドは適切には、105～130 の範囲、好ましくは110～125 の範囲のガラス転移温度（ T_g ）も有する。

【0026】

ガラス転移温度（ T_g ）という用語は本明細書において、加熱速度20 /分でDSCによってASTM E1356-91に従って測定され、かつ親熱曲線の変曲点に相当する親熱曲線の1次導関数（時間に対する）のピークでの温度として決定される温度と理解される。融点（融解温度）という用語は本明細書において、加熱速度20 /分でDSCによってASTM D3418-97に従って測定される温度と理解され、融解範囲にあり、かつ最高融解速度を示す。

【0027】

より高い T_m およびより高い T_g を有する半芳香族ポリアミドは、比較的より多くの量のC6ジアミンおよびテレフタル酸と、より少ない量の他のジアミン、特にC7+ジアミンと、より少ない量の脂肪族ジカルボン酸を使用して製造することができるのに対して、他のジカルボン酸は主に T_m に影響を及ぼす。

【0028】

より低い T_m およびより低い T_g を有する半芳香族ポリアミドは、比較的より低い量のC6ジアミンおよび/またはテレフタル酸、より高い量の他のジアミン、特にC7+ジアミン、および/またはより低い量の他のジカルボン酸を使用して製造することができる。

【0029】

本発明による半芳香族ポリアミドは、熔融重合などの従来の方法によって、ならびにプレポリマーを最初に製造し、続いてプレポリマーを必要なポリマーへとさらに重合することを含む二段階重合プロセスによって製造することができる。その更なる重合は、熔融状態で、例えば押出機において、または固体状態で行うことができる。後者のプロセスは、固体状態での後縮合（SSPC）としても知られる。

【0030】

本発明の第3実施形態は、本発明によるポリアミドを製造する熔融プロセスに関する。熔融状態での重合に関しては、ある量のC7+ジアミンを除いて、すべてのジアミンおよびジアミン成分、任意選択的に他の成分からプレポリマーを最初に製造することが有利である。このプロセスは有利なことに、長鎖ジアミンと短鎖ジアミンから誘導されるモノマー単位を含むすべてのコポリアミドに適用される。C7+ジアミンの場合には、ある量の長鎖ジアミンは、プレポリマーの製造中に差し引かれ、その後、熔融状態での重合中に添加される。このように、高い分子量を有するポリマーは、非常に迅速かつ再現可能な方法で製造される。過剰なジカルボン酸成分を含むモノマー混合物を有するのに十分であり、その結果、主にカルボン酸末端基を含むプレポリマーが得られること以外には、差し引かれた長鎖ジアミン量は重要ではない。差し引かれる量は、ジアミンの総モル量に対して適切には1～20モル%、好ましくは2～15モル%、最も適切には5～10モル%の範囲である。10個以上のC原子を有するジアミンは、プレポリマーの熔融重合においてより効率的に組み込まれるという特定の利点を有する。

【0031】

本発明は、ポリアミド成形組成物にも関する。本発明によるポリアミド成形組成物は、本発明による、または本明細書で上述されるその好ましい実施形態の半芳香族ポリアミド、および少なくとも1種類の他の成分を含む。適切な他の成分は、ガラス繊維および炭素繊維などの補強剤；無機充填剤および粘土などの充填剤；安定剤、顔料、核剤、潤滑剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤および難燃相乗剤等の添加剤；およびハロゲン化ポリマーなどの他のポリマーである。

【0032】

ポリアミド成形組成物は適切には、

(A) 本発明による、または本明細書に記載のその好ましい実施形態の半芳香族ポリアミド30～100重量%、

(B) 補強剤および/または充填剤0～70重量%、

10

20

30

40

50

(C) 他の添加剤および/または他のポリマー 0 ~ 50 重量%、
からなる。本明細書において、(A)、(B)および(C)の総量は100重量%に等しい。

【0033】

本発明による半芳香族ポリアミドおよびポリアミド成形組成物は実際に使用可能である。それらは容易にペレット化することができる。押出し成形、圧縮成形および射出成形プロセスなどの従来の成形プロセスによって成形することができる。それらは、エンジニアリングプラスチック、フィルム、家庭用品で一般に使用されている成形物品に形成することができる。

【0034】

本発明は、以下の実施例および比較実験でさらに説明される。

【0035】

[試験方法]

[DSCによる熱的キャラクタリゼーション(ASTM D3418-97(T_m)およびASTM E1356-91(T_g)に準拠)]

T_mの決定: N₂雰囲気中にて、Mettler Toledo Star System(DSC)を用いて、加熱および冷却速度20 /分で第2融解温度T_mの測定を行った。測定のために、予備乾燥させた粉末ポリマーの試料約5mgを使用した。高真空、つまり50ミリバール未満および105 で予備乾燥を16時間行った。ポリアミド試料を20 /分で20 から380 へと加熱し、即座に20 /分で20 に冷却し、続いて20 /分で再び380 に加熱した。第2融解温度T_mについては、第2加熱サイクルにおける融解ピークのピーク値を決定した。ガラス転移温度(T_g)は、第2加熱から得られる。

【0036】

[粘度数(VN)]

ISO307の第4版に従って、粘度数(VN)を測定した。測定のために、予備乾燥されたポリマー試料を使用し、その乾燥は高真空(50ミリバール未満)下にて80 で24時間行った。96,00±0,15%(m/m)硫酸100ml中ポリマー0.5グラムの濃度で25,00±0,05 にて、相対粘度の決定を行った。ショット社(Shott)製のDIN-Ubbelohde(参照番号53020)を使用して、25 にて溶液(t)と溶媒(t₀)の流動時間を測定した。VNは、

【数1】

$$VN = \frac{\left(\frac{t}{t_0} - 1\right)}{c} = \left(\frac{t}{t_0} - 1\right) * 200$$

と定義され、

式中、VN = 粘度数(ml/g)であり、
t = 試料溶液の平均流動時間(秒)であり、
t₀ = 溶媒の平均流動時間(秒)であり、
c = 濃度, g/ml (= 0,005)である。

【0037】

[吸水量]

ポリアミド製の0.8mm Campus UL試験片を水に40 で14日間浸漬することによって、吸水量を測定した。

【0038】

〔熱安定性〕

等温 TGA によって決定される、1 分当たりの重量減少（重量％）によって、熱安定性を決定した。Perkin-Elmer TGA7 thermo balance で等温 TGA を行った。予備乾燥された粉末ポリマー試料約 5 mg を使用した（高真空，50 ミリバール未満 $T = 105 \pm 16$ 時間）。ヘリウム雰囲気中にて 40 / 分で試料を 20 から 380 に加熱し、380 で 1 時間維持することによって、測定を行った。20 での加熱の開始を時間 $t = 0$ 分とした。時間 $t = 15$ 分と $t = 30$ 分の間の時間、TGA 曲線の平均勾配を決定し、初期重量に対する 1 分当たりの重量減少（％）として表した。

【0039】

10

〔ポリマー〕

標準的な重合条件を用いて、様々なモノマー組成物からポリアミドを製造し、押出機で押出し、標準的押出しおよび顆粒化プロセスを用いて顆粒化した。以下の試験法を用いて、得られた生成物の物理的性質を測定した。ポリマー組成物および試験結果を表 1 にまとめる。

【0040】

〔実施例 I〕

テトラメチレンジアミン（67 重量％水溶液）36.34 g（0.188 モル + 0.088 モル過剰）、ヘキサメチレンジアミン（60 重量％水溶液）619.47 g（3.198 モル）、デカンジアミン 32.35 g（0.188 モル）、塩溶液中で含水率 55 重量％となるのに十分な水、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.36 g、アジピン酸 147.71 g（1.011 モル）、テレフタル酸 431.71 g（2.599 モル）の混合物を 2.5 L オートクレープ内で加熱しながら、かつ水を蒸留除去しながら攪拌した。5 バールにて 30 分、塩水溶液 72 重量％になるまで水の除去を行い、12 バールにてさらに 30 分、塩水溶液 90 重量％まで行った。次いで、オートクレープを閉じた。250 まで温度を上げて 10 分間重合を行い、250 で 15 分間それを維持し、その後、オートクレープの内容物をフラッシングし、得られた固形生成物を窒素下にてさらに冷却した。続いて、このようにして得られたプレポリマーを 1 ~ 20 mm のサイズの粒子に粉碎した。窒素ストリーム（2400 g / 時）下にて 200 で 2 時間加熱し、次いで窒素 / 水蒸気ストリーム（重量比 3 / 1，2400 g / 時）下にて 225 で 2 時間および 260 で 16 時間加熱して、金属管反応器（直径 85 mm）内でプレポリマーを乾燥させ、固相で後縮合した。次いで、ポリマーを室温に冷却した。

20

30

【0041】

〔実施例 I ~ V および参照実施例 A ~ F〕

実施例 1 と同モル量の総ジカルボン酸および表 1 および 2 からのモル比を用いて、 $C4^* 0.15$ と計算されるポリアミド塩（g / kg）において過剰な DAB（C4 は、総ジアミンに対するモル％であり、使用されるポリアミド塩の総量は、実施例 1 の総量に等しい）を用いて、これらの実施例を実施例 1 と同じ方法で行った。すべての実施例において、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.35 g を使用した。

【0042】

40

〔射出成形〕

上述のポリアミドを射出成形部品の製造に使用した。射出成形のために、以下の条件を適用することによって、材料を使用前に予備乾燥させた：コポリアミドを 0.02 MPa の真空下にて 80 に加熱し、窒素ストリームを通すと同時にその温度および圧力にて 24 時間維持した。スクリー直径 22 mm および Campus UL 0.8 mm 二体射出成形用金型を備えた Arburg 5 射出成形機にて、予備乾燥材料を射出成形した。シリンダーの温度を 345 に設定し、金型の温度を 140 に設定した。このようにして得られた Campus UL 試験片を更なる試験に使用した。

【0043】

【表 1】

表1: 本発明によるポリマ-組成物および実施例の試験結果;VN1=ベースポリマ-のVNであり、VN2は、射出成形後のVNであり、WA = 水取込み率である。ジアミンおよび二酸の量はそれぞれ、二酸の総モル量およびジアミンの総モル量に対するモル%で示される

実施例	ジアミン			二酸		特性			
	C6	C4	C10	T	C6	Tm(°C)	Tg(°C)	VN 1 – VN2 (ml/g)	WA (重量%)
実施例 I	88.6	5.2	5.2	72	28	319	108	200 – 220	6.12
実施例 II	78	11	11	81.5	18.5	319	114	140 -145	5.70
実施例 III	73	9	18	85	15	317	116	160 – 165	5.22
実施例 IV	56	22	22	100	0	320	128	80 – 80	4.90
実施例 V	56	17.5	26	100	0	318	127	110 – 110	4.58

【 0 0 4 4 】

【表 2】

表2: ポリマ-組成物および比較実験の試験結果。ジアミンおよび二酸の量はそれぞれ、二酸の総モル量およびジアミンの総モル量に対するモル%で示される。N.a.は、計測不能を意味する

比較例	ジアミン			二酸		特性			
	C6	C4	C10	T	C6	Tm(°C)	Tg(°C)	VN 1 – VN2 (ml/g)	WA (重量%)
比較例A	100	0	0	63	37	318	100	ゲル – n.a.	6.5
比較例B	56	44	0	100	0	332	131	35 – n.a.	6.5
比較例C	56	0	44	100	0	308	125	ゲル – n.a.	3.3
比較例D	0	56	43	100	0	350	135	30 – n.a.	6.0
比較例E	75	25	0	84	16	326	117	75 - 70	7.0
比較例F	40	30	30	100	0	280	135	50 - 45	5.2

【 0 0 4 5 】

比較例 A は、低い T g および高い吸水率を示す 6 T / 6 6 コポリアミドである。

比較例 B は、低すぎる M w および高い吸水率を示す 6 T / 4 T コポリアミドである。

比較例 C は、高温でかなり高い粘度および低い剛性を示す 6 T / 1 0 T コポリアミドである。

比較例 D は、低すぎる M w 、高い吸水率、高い融解温度およびダブル融解ピーク、および熔融加工条件での劣化を示す 4 T / 1 0 T コポリアミドである。

比較例 E は、高い吸水率を示す P A 6 T / 4 T / 4 6 コポリアミドである。

比較例 F は、低すぎる融点を示す P A 6 T / 4 T / 1 0 T コポリアミドである。

【 0 0 4 6 】

本発明によるポリマーは、特性の優れたバランスを示し、上記の不利点を示さないか、またはより少ない程度で示し、更なる対策をとる必要なく、十分に高く安定な M w で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ルルケンス, ルディ
オランダ, エヌエル - 6 2 6 9 シーイー マグラーテン, クラモントシュトラート 1 1

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開平03 - 081325 (JP, A)
特開平04 - 053826 (JP, A)
特表2003 - 528165 (JP, A)
特開2008 - 274288 (JP, A)
国際公開第2009 / 012936 (WO, A1)
特表2010 - 534258 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 69 / 00 - 69 / 50