

(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2013-515100

(P2013-515100A)

(43) 公表日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.

C08G 69/26 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

F 1

C08G 69/26
C08L 77/00

テーマコード (参考)

4 J 001
4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-544954 (P2012-544954)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月21日 (2010.12.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年6月19日 (2012.6.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2010/061568
 (87) 國際公開番号 WO2011/084797
 (87) 國際公開日 平成23年7月14日 (2011.7.14)
 (31) 優先権主張番号 61/288,412
 (32) 優先日 平成21年12月21日 (2009.12.21)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 小林 俊一
 アメリカ合衆国 19317 ペンシルベ
 ニア州 チャップス フォード ミルブルック
 ドライブ 116

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高酸末端を有するポリアミド組成物

(57) 【要約】

(A群(I)のポリアミドからなる群から独立して選択されるポリアミド樹脂であって、群(I)のポリアミドは、少なくとも260の融点を有し、(a)95モルパーセント超の半芳香族反復単位と；(b)5モルパーセント未満の脂肪族反復単位とを含むポリアミド樹脂；(B)0重量パーセントから60重量パーセントの1種または複数種の補強剤；および(C)0重量パーセントから50重量パーセントの1種または複数種のポリマー強化剤を含む熱可塑性組成物であって；重量パーセントは、前記熱可塑性組成物の全重量に基づき；前記ポリアミド樹脂が、少なくとも約50 meq/Kgの酸末端を有する熱可塑性組成物を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 群 (I) のポリアミドからなる群から独立して選択されるポリアミド樹脂であって、

前記群 (I) のポリアミドは、少なくとも 260 の融点を有し、および
(a) (i i) 8 個から 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および 4 個から
20 個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン

からなる群の 1 種または複数種から選択されるモノマーから誘導される 95 モルパーセント超の半芳香族反復単位 ; と

(b) (i i) 6 個から 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および 4 個から
20 個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン ; および

(i i i) 4 個から 20 個の炭素原子を有するラクタムおよび / またはアミノカルボン酸

からなる群の 1 種または複数種から選択されるモノマーから誘導される 5 モルパーセント未満の脂肪族反復単位 ; と

を含む、ポリアミド樹脂；

B) 0 重量パーセントから 60 重量パーセントの 1 種または複数種の補強剤 ; および

C) 0 重量パーセントから 50 重量パーセントの、反応性官能基および / またはカルボン酸の金属塩を含む 1 種または複数種のポリマー強化剤

を含む熱可塑性組成物であって；

前記重量パーセンテージは、前記熱可塑性組成物の全重量に基づき；前記ポリアミド樹脂は、少なくとも約 50 meq / Kg の酸末端を有する熱可塑性組成物。

【請求項 2】

前記ポリアミド樹脂が、少なくとも約 60 meq / Kg の酸末端を有する請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 3】

10 重量パーセントから 60 重量パーセントの 1 種または複数種の補強剤を含む請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 4】

2 重量パーセントから 20 重量パーセントの、反応性官能基および / またはカルボン酸の金属塩を含む 1 種または複数種のポリマー強化剤を含む請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 5】

前記ポリアミド樹脂が、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペントメチレンテレフタルアミド) (P A 6 T / D T) である請求項 1 に記載の熱可塑性組成物。

【請求項 6】

ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド / 2 - メチルペントメチレンテレフタルアミド) 反復単位の比率が 50 / 50 である請求項 5 に記載の熱可塑性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高酸末端を有し、耐加水分解性の改善したポリアミドの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミドに基づく樹脂は、望ましい耐化学薬品性、加工性および耐熱性を有する。このため、要求の厳しい高性能の自動車および電気 / エレクトロニクスの用途に、非常に適している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

10

20

30

40

50

あいにく既存の技術では、ポリアミド組成物に基づく成形製品は、高温では限られた耐加水分解性しか有さない。加水分解条件への長期曝露、例えば、120で5日から50日後に、良好な耐加水分解性を示し、また良好な機械的特性を保持する製品の製造に好適なポリアミド組成物に対する必要性がまだ存在している。

【課題を解決するための手段】

【0004】

A)群(I)のポリアミドからなる群から独立して選択されるポリアミド樹脂であって、群(I)のポリアミドは、少なくとも260の融点を有し、および
(a)i)8個から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および4個から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン

10

からなる群の1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される95モルパーセント超の半芳香族反復単位；と

(b)ii)6個から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および4個から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミンと；

iii)4個から20個の炭素原子を有するラクタムおよび/またはアミノカルボン酸からなる群の1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される5モルパーセント未満の脂肪族反復単位と

を含んでなるポリアミド樹脂；

B)0重量パーセントから60重量パーセントの1種または複数種の補強剤；および

C)反応性官能基および/またはカルボン酸の金属塩を含んでなる0重量パーセントから50重量パーセントの1種または複数種のポリマー強化剤

20

を含んでなる熱可塑性組成物が開示され、重量パーセンテージは前記熱可塑性組成物の全重量に基づき、前記ポリアミド樹脂が少なくとも約50m eq/Kgの酸末端を有する。

【0005】

ポリアミドは、1種または複数種のジカルボン酸と1種または複数種のジアミン、および/または1種または複数種のアミノカルボン酸の縮合産物、および/または1種または複数種の環状ラクタムの開環重合産物である。好適な環式ラクタムは、カプロラクタムおよびラウロラクタムである。ポリアミドは、完全脂肪族でもよいし、半芳香族でもよい。好ましいポリアミドは、半芳香族ポリアミドである。

【0006】

半芳香族ポリアミドは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、または芳香族基を含有するモノマーから形成されたより高度のポリマーである。芳香族基は、テレフタレートまたはテレフタレートとイソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸およびナフトタル二酸などの1つまたは複数の他のカルボン酸との混合物などの芳香族カルボン酸から誘導される反復単位であることが好ましい。また、1種または複数種の芳香族カルボン酸を、下記に開示した1種または複数種の脂肪族ジカルボン酸と混合してもよい。

30

【0007】

本発明の樹脂組成物に有用な脂肪族反復単位は、ジアミン、ジカルボン酸、ラクタム、アミノカルボン酸、およびそれらの反応性等価体などの脂肪族モノマーおよび脂環式モノマーから形成される。好適なアミノカルボン酸は、11-アミノドデカン酸である。好適なラクタムは、カプロラクタムおよびラウロラクタムである。

40

【0008】

脂肪族カルボン酸モノマーとしては、限定はしないが、アジピン酸(C6)、ピメリシン酸(C7)、スペリン酸(C8)、アゼライン酸(C9)、デカンニ酸(C10)、ドデカンニ酸(C12)、トリデカンニ酸(C13)、テトラデカンニ酸(C14)、およびペントデカンニ酸(C15)が挙げられる。ジアミンは、限定はしないが、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、2-エチルテトラメチレンジアミン、2-メチルオクタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタ-キシリレンジアミン、および/またはそれらの混合物を含む4個以上の炭素原子

50

を有するジアミンの中から選択できる。

【0009】

本明細書に開示された好ましい半芳香族ポリアミドは、ホモポリマーまたはコポリマーであり、ここでコポリマーと言う用語は2つ以上のアミドおよび/またはジアミド分子の反復単位を有するポリアミドのことである。ホモポリマーおよびコポリマーは、それぞれの反復単位によって同定される。本明細書に開示されたコポリマーに関し、反復単位は、コポリマーに存在するモル%反復単位の減少する順序で挙げられる。以下のリストは、ホモポリマーポリアミドおよびコポリマーポリアミド(PA)におけるモノマーおよび反復単位を同定するために用いられる略号を示す：

HMD	ヘキサメチレンジアミン(または二酸と組み合わせて用いられた場合6)	10
T	テレフタル酸	
AA	アジピン酸	
DMD	デカメチレンジアミン	
6	-カプロラクタム	
DDA	デカンニ酸	
DDDA	ドデカンニ酸	
I	イソフタル酸	
TMD	1,4-テトラメチレンジアミン	
2-MPMD	2-メチルペンタメチレンジアミン	
4T	TMDとTから形成されたポリマー反復単位	20
6T	HMDとTから形成されたポリマー反復単位	
DT	2-MPMDとTから形成されたポリマー反復単位	
66	HMDとAAから形成されたポリマー反復単位	
10T	DMDとTから形成されたポリマー反復単位	
410	TMDとDDAから形成されたポリマー反復単位	
510	1,5-ペタンジアミンとDDAから形成されたポリマー反復単位	
610	HMDとDDAから形成されたポリマー反復単位	
612	HMDとDDDAから形成されたポリマー反復単位	
6	-カプロラクタムから形成されたポリマー反復単位	
11	11-アミノウンデカン酸から形成されたポリマー反復単位	30
12	12-アミノドデカン酸から形成されたポリマー反復単位	

【0010】

当業界において、単独で用いられる場合の語「6」は、-カプロラクタムから形成されたポリマー反復単位を示すことに注意されたい。あるいは、Tなどの二酸と組み合わせて用いられた場合の「6」、例えば、6Tの場合、「6」はHMDのことである。ジアミンと二酸とを含んでなる反復単位において、ジアミンは最初に示される。さらに、「6」がジアミンと組み合わせて用いられる場合、例えば66の場合、最初の「6」はジアミンHMDのことであり、2番目の「6」はアジピン酸のことである。同様に、他のアミノ酸またはラクタムに由来する反復単位は、炭素原子の数を称する単独の数として示される。

【0011】

熱可塑性組成物用の好ましいポリアミドは、群(I)のポリアミドであり、群(I)のポリアミドは、少なくとも260の融点を有し、および

(a)i) 8個から20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸および4個から20個の炭素原子を有する脂肪族ジアミンからなる群の1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される95モルパーセント超の半芳香族反復単位；と

(b)i) 6個から20個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸および4個から20個の炭素原子を有する前記脂肪族ジアミン；と

i) 4個から20個の炭素原子を有するラクタムおよび/またはアミノカルボン酸からなる群の1種または複数種から選択されるモノマーから誘導される5モルパーセント未満の脂肪族反復単位、

を含んでなるポリアミドである。

【0012】

好みしい群(Ⅰ)のポリアミドは、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)PA4T/DT、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)PA4T/6T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド/デカメチレンテレフタルアミド)PA4T/10T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)PA4T/12T、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA4T/DT/6T)、ポリ(テトラメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)(PA4T/6T/DT)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA6T/DT)、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド)(PA6T/6I)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/デカメチレンテレフタルアミド)PA6T/10T、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA6T/12T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド/ポリ(デカメチレンテレフタルアミド))(PA6T/DT/10T)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/デカメチレンテレフタルアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA6T/10T/12T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド)(PA10T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド/テトラメチレンテレフタルアミド)(PA10T/4T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)(PA10T/DT)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド/ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA10T/12T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド/(デカメチレンテレフタルアミド))(PA10T/DT/12T)。ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)(PA12T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/テトラメチレンテレフタルアミド)(PA12T/4T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/ヘキサメチレンテレフタルアミド)(PA12T/6T)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/デカメチレンテレフタルアミド)(PA12T/10T)、およびポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)(PA12T/DT)からなる群から選択され；最も好みしい群(Ⅰ)のポリアミドはPA6T/DTである。
10
20
30
30

【0013】

熱可塑性組成物は、上記に開示した群(Ⅰ)のポリアミドからなる群から独立して選択される20重量パーセントから100重量パーセントのA)ポリアミドを含んでなることが好みしい。

【0014】

熱可塑性組成物は、0重量パーセントから60重量パーセントの1種または複数種の補強剤を含んでもよい。一実施形態において、熱可塑性組成物は、約10重量パーセントから60重量パーセントの1種または複数種の補強剤を含む。

【0015】

別の実施形態において、組成物は、10重量パーセント未満の1種または複数種の補強剤を含み、好みしくは、1重量%未満を含む。

【0016】

補強剤は、任意の充填剤でよいが、炭酸カルシウム、円形断面および非円形断面を有するガラス纖維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、炭素纖維、タルク、雲母、珪灰石、焼成クレー、カオリン、珪藻土、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、炭酸ナトリウムアルミニウム、バリウムフェライト、チタン酸カリウムおよびそれらの混合物からなる群から選択されることが好みしい。

【0017】

非円形断面を有するグラスファイバーとは、グラスファイバーの長軸方向に垂直であつ

10

20

30

40

50

て、断面において最長の直線距離に相当する主軸を持つ断面を有するグラスファイバーのことである。非円形断面は、主軸に垂直な方向に、断面における最長直線距離に相当する短軸を有する。線維の非円形断面は、繭型(八形)形状、長方形形状；橢円形状；粗三角形形状；多角形形状；および長橢円形形状など、種々の形状を有し得る。当業者により認識されるとおり、断面は他の形状をとることもできる。副軸の長さに対する主軸の長さの比は、約1.5:1と約6:1の間であることが好ましい。この比は、約2:1と5:1の間であることがより好ましく、約3:1と約4:1の間であることがさらに好ましい。好適なグラスファイバーは、欧州特許第0190001号明細書および欧州特許第0196194号明細書に開示されている。

【0018】

10

熱可塑性組成物は、反応性官能基および／またはカルボン酸の金属塩を含んでなる0重量パーセントから50重量パーセントの1種または複数種のポリマー強化剤を任意選択的に含んでなる。一実施形態において、熱可塑性組成物は、エチレン、グルシジル(メタ)クリレート、および任意選択的に1種または複数種の(メタ)クリレートエステルのコポリマー；不飽和無水カルボン酸とグラフトしたエチレン／オレフィンまたはエチレン／オレフィン／ジエンコポリマー；エチレン、2-イソシアナトエチル(メタ)クリレート、および任意選択的に1種または複数種の(メタ)クリレートエステルのコポリマー；Zn、Li、MgまたはMn化合物と反応して対応するイオノマーを形成するエチレンとアクリル酸のコポリマーからなる群から選択される2重量パーセントから20重量パーセントの1種または複数種のポリマー強化剤を含んでなる。用語「(メタ)クリレート」は、アクリレートエステルおよびメタクリレートエステルを含むことを意味する。

20

【0019】

熱可塑性組成物は、「補助安定化剤」、静電防止剤、発泡剤、滑剤、可塑剤、および着色剤ならびに色素と称される他の熱安定化剤または抗酸化剤など、当業界で一般的に用いられる他の添加剤も含み得る。

【0020】

30

銅安定化剤、第二級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定化剤(HALS)、ヒンダードフェノール、およびそれらの混合物などの補助安定化剤を、本発明の組成物に使用できる。好ましい補助安定化剤は、第二級アリールアミン、ヒンダードアミン光安定化剤(HALS)、ヒンダードフェノール、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0021】

40

本明細書において、熱可塑性組成物は、全てのポリマー成分が十分に混合され、全ての非ポリマー成分がポリマーマトリックスに十分に分散される溶融混合による混合物である。本発明のポリマー成分および非ポリマー成分の混合には任意の溶融混合法が使用できる。例えば、ポリマー成分および非ポリマー成分は、一軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、攪拌機、一軸スクリュー混練機もしくは二軸スクリュー混練機、またはバンパリーミキサーなどの溶融混合機内に投入でき、追加ステップは、バッチ内で一度に、または徐々に全成分を加えることであってもよい。バッチ内でポリマー成分および非ポリマー成分を徐々に加える場合、ポリマー成分および／または非ポリマー成分の一部を先ず加えてから、十分に混合された組成物が得られるまで、引き続き加えられる残りのポリマー成分および非ポリマー成分と溶融混合する。補強充填剤が長い物理的形状(例えば、長グラスファイバー)を呈する場合、補強組成物を調製するために、延伸押出成形を使用できる。

【0022】

50

ポリアミドは、少なくとも約50meq/Kgの酸末端、好ましくは、少なくとも約60meq/Kgの酸末端、より好ましくは、少なくとも約80meq/Kgの酸末端を有する。酸末端は、ベンジルアルコール中、0.03Nの水酸化カリウム溶液により、o-クレゾール/o-ジクロロベンゼン(容量比95:5)の溶媒混合物中、2パーセントのポリアミド溶液の滴定により決定される。終点は、電位差滴定により決定される。

【0023】

アミン末端は、0.1Nの塩酸により、フェノール／メタノール／水混合物（容量比50：25：25）中、2パーセントのポリアミド溶液の滴定により決定され得る。終点は、電位差滴定または電気伝導度滴定により決定され得る（Kohane, M. I. 編集、Nylon Plastics Handbook, Hanser: Munich, 1995年；79頁およびWalitz, J. E.; Taylor, G. B. Anal. Chem. 1947年19, 448-50頁を参照）。

【0024】

ポリアミドは、m-クレゾール、引き続きASTM D5225中で測定した場合、少なくとも約0.8から約1.20、好ましくは、0.8から約1.15の対数粘度数を有することが好ましい。10

【0025】

ポリアミドは、少なくとも260の融点を有する。「融点」とは、ISO 11357およびASTM D3418によって測定した場合のポリマーの第二の融点を意味する。10

【0026】

ポリアミドは、例えば、オートクレーブを用いるか、または連続法を用い、バッチ法など、当業者に知られた任意の手段により調製できる。例えば、Kohane, M. I. 編集、Nylon Plastics Handbook, Hanser: Munich, 1995年；13-32頁を参照されたい。滑剤、消泡剤およびエンドキャッピング剤などの添加剤を重合混合物に添加できる。20

【0027】

別の態様は、高温適用に関する上記に開示した熱可塑性組成物の使用に関するものである。

【0028】

別の適用は、本発明の熱可塑性組成物の成形により製品を製造するための方法に関するものである。製品の例としては、薄膜またはラミネート、自動車部品またはエンジン部品または電気部品／エレクトロニクス部品がある。「成形」とは、例えば、押出、射出成形、熱成形、圧縮成形またはブロー成形など、任意の成形技法を意味する。製品は、射出成形またはブロー成形により成形することが好ましい。30

【発明の効果】

【0029】

本明細書に開示された組成物は、以下の要件の一つまたは複数に合致する多くの車両構成要素において適用を有し得る。すなわち、高衝撃要件；有意な重量減少（例えば、通常の金属以上に）；高温に対する耐性；油環境に対する耐性；冷却剤などの化学薬品に対する耐性；および騒音減少；よりコンパクトおよび一体化した設計を可能にすること。具体的な成形熱可塑性製品または押出熱可塑性製品は、給気冷却器（CAC）；シリンダヘッドカバー（CHC）；油受け；サーモスタットならびにヒーターのカバーおよび冷却剤ポンプなどのエンジン冷却システム；マフラーおよび触媒コンバーター用カバーなどの排気システム；空気取り入れマニホールド（AIM）；およびタイミングチェーンベルトフロントカバーからなる群から選択される。長期高温曝露に対する所望の機械的耐性の例として、給気冷却器を挙げることができる。給気冷却器は、エンジン燃焼効率を改善した車両のラジエータの一部である。給気冷却器は、給気温度を低下させ、ターボ過給機内圧縮後の空気の密度を増加させ、したがってシリンダー内へのより多くの空気流入を可能にし、エンジン効率を改善する。流入空気が給気冷却器に入る時の温度は200を超えることがあり得るため、この部分は、長時間、高温下で良好な機械的特性を保持する組成物から製造されることが必要である。40

【発明を実施するための形態】

【0030】

方法

50

配合法および成形法

組成物は、Caperton 26 mmのメガ配合機中340から360の間の溶融温度で、約25 kg / 時間の公称率で混合することにより作製した。樹脂成分と添加物の全ては、押出機の背後にあるーフィーダから供給された。短纖維は、押出機の中間にあるサイドフィーダから供給された。配合されたペレットを、約325の溶融温度でNisse FN3000射出成形機上の4 mmの多目的引張り試験片内に成形した。

【0031】

サンプルの調製および物理試験

実施例および比較例の組成物を、4 mmのISO汎用試験片内に成形した。試験片を用いて、23かつ、成形乾燥時におけるサンプルの機械的性質を測定した。

引張り強度、破断時の伸び率、および引張り弾性率は、成形乾燥時、23でのISO 527-1/-2、および室温で5 mm / 分の着色速度により、引張り試験機上で試験した。

ノッチ付アイソッド試験に関しては、多目的引張り試験片を切断してノッチ付し、成形乾燥時23でのISO 180によりCAST衝撃試験機上で試験片を試験した。

【0032】

プレッシャクック試験

また、事前設定時間に121、2気圧、100%の相対湿度でのオートクレーブ中で試験片を調整した。機械的性質は、調整された試験片上で測定し、結果を、無調整試験片の性質と比較した。調整試験片の機械的性質と物理的性質の保持パーセントを、表中に記載してある。物理的性質の保持性が大きいほど、耐加水分解性がより良好であることを示している。

【0033】

材料

銅安定化剤とは、無機銅塩の熱安定化剤のことである。

【0034】

Licowax(登録商標)OPは、Clariant社、Charlotte、ノースカロライナ州28205、米国により製造された部分的けん化エステルのワックスである。

【0035】

タルクは、Barretts Minerals社、Dillon、モンタナ州、米国により製造されたM10-52タルクである。

【0036】

PPG3540は、PPG Industriesから入手できる3.2 mm長の細断サイズガラスである。

【0037】

ポリマーAとは、ポリアミド6T/DTコポリマーであるHTN501 NC010のことであり、295から305の範囲の融点、約0.88の固有粘度(IV)、約40の酸末端基価、約50のアミン末端基価を有し、E.I.DuPont de Nemours、Wilmington、デラウェア州から入手できる。

【0038】

ポリマーBとは、ポリアミド6T/DTコポリマーのことであり、295から305の範囲の融点、0.90のIV、34の酸末端基価、および77のアミン末端基価を有し、以下の手法に従って調製される。

【0039】

ポリアミド塩の調製：水中およそ40重量パーセントのポリアミド6T/DTの50/50塩溶液を以下のとおり調製した。すなわち、水中92重量パーセントのヘキサメチレンジアミンと2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミンの重量比50:50の混合物352 kg、テレフタル酸464 kgおよび水1210 kgを塩タンクに加えた。塩溶液を窒素で散布し、再循環させ、90に加熱した。完全に溶解したら、塩溶液のpHを8

10

20

30

40

50

.5 ± 0.2に調整した。さらなる量として、水中92重量パーセントのヘキサメチレンジアミンと2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミンの50:50混合物17.7kg、純粋な2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン17.7kg、次亜リン酸ナトリウム145gおよび水中28重量パーセントの酢酸2.0kgを塩タンクに加えた。次にこのように調製したポリアミド6T/DT塩溶液を供給タンクに入れ、塩溶液を90に維持した。

【0040】

連続重合法の条件：次に重合装置中で90分の持続時間を維持するために必要な塩速度で、塩溶液を、供給タンクから重合装置へ連続して汲み出した。1.2kgの水、7.7kgの2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、7.0kgの水中28重量パーセントの酢酸、および1.5gのCarbowax8000からなるマスター・バッチ溶液を、重合装置に流入する塩供給液へ20ml/分の速度で注入した。重合装置は、245、395ポンド/平方インチ圧力で操作し、そこで塩を濃縮し、予備重合し、蒸気および他の揮発性成分を連続的に排気した。次いで濃縮プレポリマーを、フラッシャフィードポンプによりフラッシング装置に供給し、そこでプレポリマーをさらに重合し、水を除去し、圧力を徐々に周囲圧に低下させた。その間、フラッシング装置の出口温度は、245から320に上昇した。次にポリマーを、400mmHgの減圧に維持された仕上機に供給し、そこでさらなる分子量増加を実施し、水を除去した。仕上機の温度は320であり、持続時間を調節して所望のIV生成物を得た。最後にポリマー溶融物を、転送ラインを通して仕上機からダイに汲み出し、細いより糸に押出し、冷却し、ペレットに切断し、回収した。ポリマー率は、およそ1時間当たり30kgであった。

10

20

30

【0041】

ポリマーCとは、295から305の範囲の融点、約1.02のIV、34の酸末端基価、および83のアミン末端価を有するポリアミド6T/DTコポリマーのことである。

【0042】

ポリマーCは、マスター・バッチ溶液が、7.0kgの水、6.3kgの2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、2.6kgの水中28重量パーセントの酢酸、および1.5gのCarbowax8000であること以外、ポリマーBと同じ処方および同じ重合法の条件を用いて作製した。

40

【実施例】

【0043】

実施例1

実施例1は、高酸末端価を有する熱可塑性ポリアミドの合成を示してある。

【0044】

ポリマーDとは、295から305の範囲の融点、約0.88のIV、74の酸末端基価、および34のアミン末端価を有するポリアミド6T/DTコポリマーのことである。

【0045】

ポリマーDは、マスター・バッチ溶液が、8.3kgの水、2.1kgの2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、5.5kgの水中28重量パーセントの酢酸、および1.5gのCarbowax8000であること以外、ポリマーBと同じ処方および同じ重合法の条件を用いて作製した。

40

【0046】

実施例2

実施例2は、高酸末端価を有する熱可塑性ポリアミドの合成を示している。

【0047】

ポリマーEとは、295から305の範囲の融点、約0.97のIV、101の酸末端基価、および27のアミン末端価を有するポリアミド6T/DTコポリマーのことである。

50

【0048】

ポリマーEは、マスター バッチ溶液が、8.9kgの水、3.3kgの2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、2.2kgの水中80重量パーセントのヘキサメチレンジアミン、1.67kgの水中28重量パーセントの酢酸、および1.5gのCarbo wax 8000を加えて作製されたこと以外、ポリマーBと同じ処方および同じ重合法の条件を用いて作製した。

【0049】

実施例3および4ならびに比較例1-3

実施例3および4ならびに比較例1-3の組成は、表1に記載してある。組成物は各々、100.25重量部に製剤化した。表1にはまた、成形乾燥時(DAM)、および種々のPCT曝露後の試験片の物理的性質を記載してある。

10

【0050】

表1中のデータは、70mequiv/Kg超の酸末端価を有するポリアミドDとEを含んでなる実施例3と4の組成物が、プレッシャクッカ試験において予想外にも、より低いアミン末端価を有するものよりもより高い耐加水分解性を呈することを示してある。

【0051】

【表1】

表1

実施例番号	C-1	C-2	C-3	3	4
ポリアミドA	64.25	0	0	0	0
ポリアミドB	0	64.25	0	0	0
ポリアミドC	0	0	64.25	0	0
ポリアミドD	0	0	0	64.25	0
ポリアミドE	0	0	0		64.25
Licowax® OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Cu 安定化剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
タルク	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
PPG 3540	35	35	35	35	35
酸末端値(mequiv/Kg)	40	34	34	74	101
物理的性質、DAM					
引張り強度(Mpa)	232	226	226	223	222
破断時の伸び率(%)	2.3	2.28	2.36	2.21	2.26
引張り弾性率(Mpa)	13818	13066	12288	11907	11665
ノック付アイソッド(kJ/m ²)	10.3	10.1	9.72	11.1	10.6
プレッシャクッカ試験					
TS (MPa) 150 時間	173	137	151	171	177
TS 保持率(%) 150 時間	75	61	67	77	80
TS (MPa) 300 時間	143	86	109	151	156
TS 保持率(%) 300 時間	62	38	48	68	70
TS (MPa) 500 時間	124	74	101	133	142
TS 保持率(%) 500 時間	54	33	45	60	64
TS (MPa) 800 時間	105	70	88	119	125
TS 保持率(%) 800 時間	45	31	39	53	56

20

全ての表中: TS =引張り強度、DAM = 成形品の乾燥体

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/061568
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 77/10(2006.01)i, C08G 69/32(2006.01)i, C08K 5/56(2006.01)i		
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) C08L 77/10; C08G 69/08; C08L 77/06; B29B 7/00; C08K 3/04; C08G 69/28; F16L 11/04		
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) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: carboxy terminal polyamide, semiaromatic polyamide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-055549 A (KURARAY CO., LTD.) 26 February 2003 See claims, paragraphs [0010]-[0021], example 3.	1-3 4 5-6
Y	JP 2002-179910 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 26 June 2002 See claims, paragraphs [0065]-[0068]	4
A	US 2009-0098325 A1 (UCHIDA, K. et al.) 16 April 2009 See the whole document.	1-6
A	US 2007-0083033 A1 (FISH JR., R. B. et al.) 12 April 2007 See the whole document.	1-6
A	WO 2008-149862 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 11 December 2008 See the whole document.	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* 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 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</p> <p>"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</p>		
Date of the actual completion of the international search 16 SEPTEMBER 2011 (16.09.2011)	Date of mailing of the international search report 16 SEPTEMBER 2011 (16.09.2011)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Jung Doo Young Telephone No. 82-42-481-8699 	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/US2010/061568	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003-055549 A	26.02.2003	CA 2389077 A1 CA 2389077 C CN 100491443 C CN 1239621 C0 CN 1394910 A0 CN 1590433 A CN 1590433 C0 EP 1266930 A1 EP 1266930 B1 KR 10-0875843 B1 US 2003-0050376 A1 US 6846868 B2	05.12.2002 13.04.2010 27.05.2009 01.02.2006 05.02.2003 09.03.2005 09.03.2005 18.12.2002 20.12.2006 24.12.2008 13.03.2003 25.01.2005
JP 2002-179910 A	26.06.2002	None	
US 2009-0098325 A1	16.04.2009	CA 2600334 A1 CN 101175791 A0 CN 101175791 B EP 1860134 A1 KR 10-2007-0119646 A WO 2006-098434 A1	21.09.2006 07.05.2008 26.01.2011 28.11.2007 20.12.2007 21.09.2006
US 2007-0083033 A1	12.04.2007	None	
WO 2008-149862 A1	11.12.2008	CN 101679744 A EP 2154203 A1 US 2010-0173139 A1	24.03.2010 17.02.2010 08.07.2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,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,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マービン マイケル マーテンス

アメリカ合衆国 52722 アイオワ州 ベッテンドルフ リッジス コート 6758

(72)発明者 シエンメイ ユアン

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク ハリス サークル 51

F ターム(参考) 4J001 DB02 DD07 EB37 EC04 EC08 EE04E EE09E EE18E EE87E JA04

JA05 JA07 JB21 JB22

4J002 BB033 BB053 BB153 BG043 BG053 CL031 CL032 DA016 DE136 DE186

DE226 DE236 DG046 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DL006 EG007

FA016 FA046 FA086 FD013 FD016 GN00 GQ00