

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4282600号
(P4282600)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009.6.24)

(24) 登録日 平成21年3月27日(2009.3.27)

(51) Int.Cl. F I
C O S G 69/02 (2006.01) C O S G 69/02

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-547574 (P2004-547574)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年10月28日(2003.10.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2006-504817 (P2006-504817A)		ア
(43) 公表日	平成18年2月9日(2006.2.9)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/011931		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/039861		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成16年5月13日(2004.5.13)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成17年7月29日(2005.7.29)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10250767.8	(72) 発明者	ヴィンターリング, ヘルムート
(32) 優先日	平成14年10月30日(2002.10.30)		ドイツ、67061、ルートヴィヒスハーフェン、ヴィテルスバッハシュトラッセ、7
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド

(57) 【特許請求の範囲】

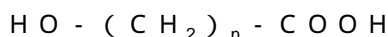
【請求項 1】

1 以上の水酸基を有し、且つポリマー鎖の末端にアミド基を介して化学結合した化合物、を含むポリアミドであって、

1 以上の水酸基を有する前記化合物が、1 以上の末端水酸基を有する直鎖状、非分岐のアルカンモノカルボン酸であるポリアミド。

【請求項 2】

1 以上の末端水酸基を有する前記モノカルボン酸が、次の式：

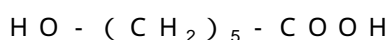


(但し、 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, \text{又}$ 10
は 15 である)

を有する、請求項 1 に記載のポリアミド。

【請求項 3】

1 以上の末端水酸基を有する前記モノカルボン酸が、次の式：



を有する、請求項 1 に記載のポリアミド。

【請求項 4】

1 以上の水酸基を有する前記化合物の含有量が、ポリアミドのアミド基 1 モルに対して 0.001 ~ 2 モル% の範囲にある、請求項 1 ~ 3 のいずれかの 1 項に記載のポリアミド

。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかの 1 項に記載の 1 以上の水酸基を有する化合物の存在下で、ポリアミドの形成に適したモノマーを反応させて、ポリアミドを得る工程を含む、ポリアミドの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかの 1 項に記載の 1 以上の水酸基を有する化合物の存在下で、ポリアミドの形成に適したオリゴマーを反応させて、ポリアミドを得る工程を含む、ポリアミドの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかの 1 項に記載のポリアミドを含む、繊維、フィルム、又は成形体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1 以上の水酸基を有し、且つポリマー鎖の末端にアミド基を介して化学結合した化合物を含む、ポリアミドに関する。

【0002】

本発明はさらに、このポリアミドの製造方法、及び、そのようなポリアミドを少なくとも 1 種以上含む、繊維、フィルム、及び成形体に関する。

【背景技術】

20

【0003】

ポリアミド、特にナイロン - 6、及びナイロン - 6, 6 は、工業的に重要なポリマー（重合体）である。これらは、通常、適切なモノマー、例えばカプロラクタム、アジピン酸、又はヘキサメチレンジアミンを、水の存在下で反応させることにより製造される。

【0004】

別に測定をしなくとも、これにより得られるポリアミドは、下流の処理工程で、例えば射出成形で、処理特性の減損を生じつつ、制御されない分子量増加を受ける傾向にある。特に、熔融粘度の増大が生じ（EN ISO 1133 による熔融体積流量での低下として測定される）、さらに射出成形においては、例えばこれがより長いサイクルタイムをもたらす。

30

【0005】

この種の制御されない分子量増加に関してポリアミドを安定化するためには、ポリマーの製造時に連鎖調節剤、例えばプロピオン酸を使用することが通常である。

【0006】

これらの連鎖調節剤は、実質的に分子量増加を抑制することができるが、射出成形でサイクルタイムを短縮するためには、DIN 51562 - 1 ~ - 4 により測定される相対粘度を同じ値に維持する一方で、EN ISO 1133 によるポリアミドの熔融体積流量を増加させることが望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

本発明の目的は、技術的に容易且つ費用対効果のよいやり方で、通常の方法により連鎖制御されたポリアミドと比較して、DIN 51562 - 1 ~ - 4 により測定される相対粘度を同じ値に維持する一方で、より高い EN ISO 1133 の熔融体積流量を有するポリアミドの製造を可能とする製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、この目的が、冒頭に記載したポリアミド、その製造方法、及びそのようなポリアミドを 1 種以上含む繊維、フィルム及び成形体によって達成されることを見いだした。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の目的のために、ポリアミドは、ホモポリマー、コポリマー、混合物、及び成長鎖ポリアミドのグラフトであり、これらはポリマー主鎖の実質的な構成要素としてアミド基を繰り返し有している。これらのポリアミドの例には、ナイロン-6（ポリカプロラクタム）、ナイロン-6,6（ポリヘキサメチレンアジパミド）、ナイロン-4,6（ポリテトラメチレンアジパミド）、ナイロン-6,10（ポリヘキサメチレンセバシミド）、ナイロン-7（ポリエナントラクタム）、ナイロン-11（ポリウンデカノラクタム）、ナイロン-12（ポリドデカノラクタム）がある。これらのポリアミドは、一般名称ナイロンとして知られている。本発明の目的のために、ポリアミドはさらにアラミド（芳香族ポリアミド）として知られるもの、例えばポリメタフェニレンイソフタルイミド（ノメックス(NOMEX) R ファイバー、US-A-3287324）、及びポリパラフェニレンテレフタルアミド（ケブラー(KEVLAR) R ファイバー、US-A-3671542）等を含む。

10

【0010】

ポリアミドの製造は、原理的には2つの方法で行われる。

【0011】

ジカルボン酸及びジアミドの重合の間、又はアミノ酸又はそれらの誘導体、例えばアミノカルボン酸ニトリル、アミノカルボン酸アミド、アミノカルボン酸エステル、又はアミノカルボン酸塩等の重合の間、出発モノマー又は出発オリゴマーのアミノ末端基及びカルボキシル末端基は、互いに反応し、アミド基と例えば水とを形成する。この水は、続けてポリマーから除去可能である。アミノカルボキシアミドの重合の間、出発モノマー又は出発オリゴマーのアミノ基及びアミド末端基は、互いに反応し、アミド基とアンモニアを形成する。このアンモニアは、続けてポリマーから除去可能である。アミノカルボン酸エステルの重合の間、出発モノマー又は出発オリゴマーのアミノ基及びエステル末端基は、互いに反応し、アミド基とアルコールを形成する。このアルコールは、続けてポリマーから除去可能である。アミノカルボン酸ニトリルの重合の間、ニトリル基は最初に水と反応してアミド基又はカルボン酸基（カルボキシル基）を生じ、そして得られたアミノカルボキシアミド又はアミノカルボン酸は、上述したように反応をする。この重合反応は、通常、重縮合により終了する。

20

30

【0012】

ポリアミドは、公知の方法、例えばDE-A-1495198、DE-A-2558480、EP-A-129196、又は「重合過程(Polymerization Process)」、インターサイエンス(Interscience)、ニューヨーク、1977年、424~467頁、特に444~446頁に記載されている方法によって、ラクタム、-アミノカルボン酸、-アミノカルボニトリル、-アミノカルボキシアミド、-アミノカルボン酸塩、-アミノカルボン酸エステル、等モル混合物であってジアミンとジカルボン酸によるもの、ジカルボン酸/ジアミン塩によるもの、ジニトリルとジアミンによるもの、又はこれらのモノマーの混合物から、得ることができる。

【0013】

使用されるモノマーには、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C₂~C₂₀、好ましくはC₂~C₁₈、アリール脂肪族又は好ましくは脂肪族ラクタム、例えばエナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム、又はカプロラクタム、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C₂~C₂₀、好ましくはC₃~C₁₈、アミノカルボン酸、例えば6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、及びそれらの塩、例えばアルカリ金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C₂~C₂₀、好ましくはC₃~C₁₈、アミノカルボニトリル、例えば6-アミノカプロニトリル、11-アミノウンデカニトリル、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C₂~C₂₀アミノカルボキシアミン、例えば6-

40

50

アミノカプロアミド、11-アミノウンデカノアミド、

エステル、好ましくはC1~C4-アルキルエステル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチルエステル、であってC2~C20、好ましくはC3~C18のアミノカルボン酸、例えば6-アミノカプロエート、例えばメチル6-アミノカプロエート、11-アミノウンデカノエート、例えばメチル11-アミノウンデカノエートとのもの、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C2~C20、好ましくはC2~C12、アルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、又は好ましくはヘキサメチレンジアミン、これらに伴ってC8~C20、好ましくはC8~C12、芳香族ジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばクロリド、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸、及び好ましくはイソフタル酸又はテレフタル酸、

10

モノマー又はオリゴマーの形態で、C2~C20、好ましくはC2~C12、アルキルジアミン、例えばテトラメチレンジアミン又は好ましくはヘキサメチレンジアミン、これらに伴ってC9~C20、好ましくはC9~C18、アリアル脂肪族ジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばクロリド、例えばo-、m-又はp-フェニレンジカルボン酸、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C6~C20、好ましくはC6~C10、芳香族ジアミン、例えばm-及びp-フェニレンジアミン、これらに伴ってC2~C20、好ましくはC2~C14、脂肪族ジカルボン酸又はそれらのモノ-又はジニトリル、例えばセバシン酸、ドデカン2酸、アジピン酸、セバコニトリル、デカノニトリル、又はアジボニトリル、

20

モノマー又はオリゴマーの形態で芳香族ジアミン、C6~C20、好ましくはC6~C10、芳香族ジアミン、例えばm-及びp-フェニレンジアミン、これに伴ってC8~C20、好ましくはC8~C12、芳香族ジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばクロリド、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸、及び好ましくはイソフタル酸又はテレフタル酸、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C6~C20、好ましくはC6~C10、芳香族ジアミン、例えばm-及びp-フェニレンジアミン、これらに伴ってC9~C20、好ましくはC9~C18、アリアル脂肪族ジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばクロリド、例えばo-、m-又はp-フェニレンジカルボン酸、

30

モノマー又はオリゴマーの形態でアリアル脂肪族ジアミン、C7~C20、好ましくはC8~C18、アリアル脂肪族ジアミン、例えばm-及びp-キシレンジアミン、これらに伴ってC2~C20、好ましくはC2~C14、脂肪族ジカルボン酸又はそれらのモノ-又はジニトリル、例えばセバシン酸、ドデカン2酸、アジピン酸、セバコニトリル、デカノニトリル、又はアジボニトリル、

モノマー又はオリゴマーの形態で、C7~C20、好ましくはC8~C18、アリアル脂肪族ジアミン、例えばm-及びp-キシレンジアミン、これらに伴ってC6~C20、好ましくはC6~C10、芳香族ジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばクロリド、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸、又は好ましくはイソフタル酸又はテレフタル酸、

40

モノマー又はオリゴマーの形態で、C7~C20、好ましくはC8~C18、アリアル脂肪族ジアミン、例えばm-及びp-キシレンジアミン、これらに伴ってC9~C20、好ましくはC9~C18、アリアル脂肪族ジカルボン酸又はそれらの誘導体、例えばクロリド、例えばo-、m-又はp-フェニレンジカルボン酸、

及び、ホモポリマー、コポリマー、混合物、及びこれらの出発モノマー又は出発オリゴマーのグラフトがある。

【0014】

使用される特別なオリゴマーには、上述のモノマー又はこれらのモノマーの混合のダイ

50

マー、トライマー、テトラマー、ペンタマー、又はヘキサマーがある。

【0015】

好ましい実施の一態様において、使用されるラクタムはカプロラクタムであり、使用されるジアミンにはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、又はそれらの混合物が含まれ、使用されるジカルボン酸にはアジピン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、テレフタル酸、イソフタル酸、又はそれらの混合物が含まれる。カプロラクタムは特にラクタムとして、ヘキサメチレンジアミンはジアミンとして、アジピン酸又はテレフタル酸又はそれらの混合物はジカルボン酸として、好ましい。

【0016】

これらの出発モノマー又は出発オリゴマーとして特に好適であるのは、重合の間に、ポリアミド ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 4, 6、ナイロン - 6, 10、ナイロン - 6, 12、ナイロン - 7、ナイロン - 11、ナイロン - 12、又はアラミド ポリメタフェニレンイソフタルアミド又はポリパラフェニレンテレフタルアミドを生じるものであり、ナイロン - 6 又はナイロン - 6, 6 を生じるものが特に好ましい。

【0017】

好ましい実施の一態様において、ポリアミドの製造の間に1種以上の連鎖調節剤を使用することができる。連鎖調節剤として好適に使用される化合物には、1個以上の、例えば2、3又は4個の、繊維の形態の系の場合には好ましくは2個の、ポリアミド形成で反応性であるアミノ基、及び繊維の形態の系の場合には好ましくは2個の、ポリアミド形成で反応性であるカルボキシル基、を有しているものがある。

【0018】

第1の場合に得られるポリアミドは、ポリアミドの製造に使用されるモノマーと連鎖調節剤が、ポリマー鎖の形成に使用されるアミノ基又はそれらの同等物を、ポリマー鎖の形成に使用されるカルボキシル基又はそれらの同等物よりも、多く有している。

【0019】

第2の場合に得られるポリアミドは、ポリアミドの製造に使用されるモノマーと連鎖調節剤が、ポリマー鎖の形成に使用されるカルボキシル基又はその同等物を、ポリマー鎖の形成に使用されるアミノ基又はその同等物よりも、多く有している。

【0020】

好適に使用される連鎖調整剤には、モノカルボン酸、例えばアルカンカルボン酸、例えば酢酸及びプロピオン酸、及び他の例にはベンゼン - 又はナフタレンモノカルボン酸、例えばベンゼン酸、及びジカルボン酸、例えばC4 ~ C10アルカンジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、C5 ~ C8シクロアルカンジカルボン酸、例えばシクロヘキサン - 1, 4 - ジカルボン酸、又はベンゼン - 又はナフタレンジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、及びC2 ~ C20、好ましくはC2 ~ C12、アルキルアミン、例えばシクロヘキシルアミン、C6 ~ C20、好ましくはC6 ~ C10、芳香族モノアミン、例えばアニリン、又はC7 ~ C20、好ましくはC8 ~ C18、アリール脂肪族モノアミン、例えばベンジルアミン、及びC4 ~ C10アルカンジアミン、例えばヘキサメチレンジアミンがある。

【0021】

連鎖調整剤は、例えば脂肪族基、好ましくはC1 ~ C8 - アルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、OH、=O、C1 ~ C8 - アルコキシ、COOH、C2 ~ C6 - カルボアルコキシ、C1 ~ C10 - アシルオキシ、又はC1 ~ C8 - アルキルアミノ、又はスルホン酸又それらの塩、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩、シアノ、又はハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素によって、置換しても無置換でもよい。置換された連鎖調整剤の例には、スルホイソフタル酸、それらのアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、又はカリウム塩、スルホイソフタル酸エステル、例えばC1 ~ C16アルカノールとのもの、及び

10

20

30

40

50

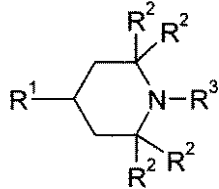
スルホイソフタル酸モノ - 又はジアミド、特に、ポリアミドの形成に適し、1個以上のアミノ基を有しているモノマーとのもの、例えばヘキサメチレンジアミン又は6-アミノカプロン酸がある。

【0022】

好適に使用される連鎖調節剤には、次式：

【0023】

【化1】



10

【0024】

(但し、R¹は、ポリアミドのポリマー鎖に関してアミド形成能力のある官能基、好ましくは - (NH) R⁵基 (但し、R⁵は水素又はC1~C8-アルキル)、又はカルボキシル基又はカルボキシル誘導体又は - (CH₂)_x (NH) R⁵基 (但し、xは1~6でありR⁵は水素又はC1~C8-アルキル)、又は - (CH₂)_y COOH基 (但し、yは1~6)、又は - (CH₂)_y COOHの酸誘導体 (但しyは1~6)、そして特に好ましくは - NH₂基であり、

20

R²は、アルキル基、好ましくはC1~C4-アルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、特にメチル基であり、

R³は、水素、C1~C4-アルキル、又はO-R⁴ (但し、R⁴は、水素又はC1~C7-アルキル)、特にR³は水素である)

の立体障壁を有するピペリジン誘導体がある。

【0025】

この種の化合物において、立体障壁は通常、ピペリジン環系の第三、特に第二アミノ基の反応を妨げる。特に好ましい立体障壁を備えたピペリジン誘導体は、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンである。

30

【0026】

連鎖調節剤は、ポリアミドのアミド基の1モルに対して、0.001モル%以上、好ましくは0.01モル%以上、特に0.03モル%以上、特に好ましくは0.08モル%以上の量で好適に使用される。

【0027】

連鎖調節剤は、ポリアミドのアミド基の1モルに対して、2.0モル%未満、好ましくは1モル%未満、特に0.6モル%未満、特に好ましくは0.5モル%未満の量で好適に使用される。

【0028】

本発明によれば、ポリアミドは、1個以上の水酸基を有する化合物を含み、ポリマー鎖末端へアミド基を介した化学結合を有している。

40

【0029】

本発明の目的において、1個以上の水酸基を有する化合物という表現は、1個以上の水酸基を有するそのような化合物の混合物をも意味する。

【0030】

1個以上の水酸基を有する化合物は、1個以上、例えば2、3、4、5又は6個の水酸基、好ましくは1、2又は3個の水酸基、特に1個の水酸基を有する。

【0031】

1個以上の水酸基を有する化合物には、1個以上の水酸基を有するモノカルボン酸が好

50

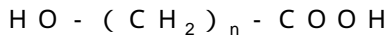
適に使用される。1個以上の水酸基を有する化合物には、1個以上の水酸基を有するモノアミンが好適に使用される。1個以上の水酸基を有する化合物には、1個以上の末端水酸基を有する化合物が好適に使用される。

【0032】

1個以上の水酸基を有する化合物が、1個以上の水酸基を有するモノアミンである場合には、直鎖、非分岐のアルカンモノアミンが特に好適に使用される。

【0033】

1個以上の水酸基を有する化合物が、1個以上の水酸基を有するモノカルボン酸である場合には、直鎖、非分岐のアルカンモノカルボン酸、特に次式：



(但し、 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$ 又は 15 、特に $n = 5$ である)

のものが好適に使用される。

【0034】

1個以上のカルボキシル基を有するこれらのモノカルボン酸、及びその製造は公知である。

【0035】

1個以上の水酸基を有するこれらのモノアミン、及びその製造は公知である。

【0036】

1個以上の水酸基を有する化合物の含量は、ポリアミドのアミド基の1モルに対して、0.001モル%以上、好ましくは0.01モル%以上、特に0.03モル%以上、特に好ましくは0.08モル%以上が好適である。

【0037】

1個以上の水酸基を有する化合物の含量は、ポリアミドのアミド基の1モルに対して、2.0モル%未満、好ましくは1.0モル%未満、特に0.6モル%未満、特に好ましくは0.5モル%未満が好適である。

【0038】

本発明のポリアミドは、モノマー、オリゴマー、又はこれらの混合物であってポリアミドの形成に適し、1個以上の水酸基を有する化合物、又はポリアミド製造の反応条件下で1個以上の水酸基を有する化合物を利用可能とする化合物の存在下でポリアミドを生成する反応をすることによって得られる。

【0039】

ポリアミドを製造する反応条件下で、1個以上の水酸基を有するモノカルボン酸を利用可能とするために使用される化合物には、反応条件下で1個以上の水酸基が利用可能とされるものが使用できる。この化合物としては、カルボキシル基が反応条件下で利用可能とされるもの、例えばニトリル、エステル、又はアミドを使用することもできる。ポリアミドを製造する反応条件下で1個以上の水酸基を有するモノカルボン酸を利用可能とするものとしては、1個以上の水酸基及びカルボキシル基が反応条件下で利用可能とされる化合物を、使用することもできる。

【0040】

ポリアミドを製造する反応条件下で1個以上の水酸基を有するモノアミンを利用可能とする化合物としては、1個以上の水酸基が反応条件下で利用可能とされる化合物を使用できる。反応条件下でアミノ基が利用可能となる化合物、例えばアミドを使用することもできる。ポリアミドを製造する反応条件下で1個以上の水酸基を有するモノアミンを利用可能とするために使用可能な他の化合物には、1個以上の水酸基及びアミノ基が反応条件下で使用可能とされるものがある。

【0041】

本発明のポリアミドを製造するために、対応するモノマーからポリアミドを製造する通常の処理条件、例えば DE - A - 1495198、DE - A - 2558480、EP - A - 129196、DE - A - 19709390、DE - A - 3534817、WO99/

10

20

30

40

50

38908、WO99/43734、WO99/43732、WO00/24808、WO01/56984、又は「重合過程」(Polymerization Process)、インターサイエンス(Interscience)、ニューヨーク、1977年、424～467頁、特に444～446頁に記載されているような条件を使用することができる。

【0042】

好ましい実施の一態様において、重合(ポリマー化)又は重縮合は、1種以上の顔料の存在下での本発明の方法により行われる。好ましい顔料(色素)には、二酸化チタン、好ましくはアナターゼ又はルチル型結晶のもの、あるいは無機又は有機着色化合物がある。これらの顔料は、ポリアミドの100質量部に対して0～5質量部、特に0.02～2質量部の量で好適に添加される。顔料は、出発材料とともに又はそれらから独立に反応装置へ導入される。

10

【0043】

本発明のポリアミドは、このポリアミドを含む、特にこのポリアミドからなる繊維(ファイバー)、フィルム、又は成形体の製造に好適に使用される。

【実施例】

【0044】

実施例において、溶液粘度は、DIN51562-1～-4に従って、96%硫酸との相対溶液粘度として測定した。

【0045】

このために、1gのポリマーを100mlの溶液に測り取り、純溶媒と比較したスルーフロー時間をウッペルオーデ粘度計(Ubbelohde viscometer)で測定した。

20

【0046】

[実施例1]

350g(3.1モル)のカプロラクタム、35gの脱イオン水、及び1.6g(8×10^{-3} モル)の6-ヒドロキシカプロン酸(純度95%)を実験用オートクレーブ中で窒素下で内部温度270℃まで加熱し、次いですぐに1時間内で大気圧に減圧し、60分間、後凝縮して、放出した。

【0047】

放出したポリアミドを、粒状化し、沸騰水で抽出してカプロラクタム及びオリゴマーを除去し、次に真空乾燥容器中で乾燥した。乾燥した抽出済み顆粒を、160℃で固相で種々の時間(5h、10h、20h、30h)、加熱状態においた。

30

【0048】

以下の表1は、種々の加熱時間の後に得られた相対溶液粘度を示す。

【0049】

【表1】

表1

加熱処理時間	0 h	10 h	15 h	20 h	30 h
相対溶液粘度	2.47	2.74	2.83	2.86	3.00

40

【0050】

[実施例2]

実施例1からの4種のポリアミド種の溶融挙動を検討した。このために、振動せん断測定を250℃で行い、溶融粘度測定をISO11433に従って行った。ゼロせん断粘度 η_0 、すなわちせん断(ずれ)がゼロである時の溶融粘度は、モル質量Mnの関数で、直鎖状ポリアミドについて次のシュルツフローリー分布である。

【0051】

$$\eta_0 \sim M_n^{3.5}$$

50

【 0 0 5 2 】

モル質量は光散乱により測定した。図 1 は、実施例 1 のように製造したポリアミドが直鎖状であることを示す。

【 0 0 5 3 】

[実施例 3]

実施例 1 を、次の混合物：400 kg (3571 モル) のカプロラクタム、40 kg の脱イオン水、及び 1.06 kg (8 モル) の 6 - ヒドロキシカプロン酸、を使用して圧力容器内で繰り返した。放出されたポリアミドは、抽出、乾燥、そして固相で加熱処理されて相対溶液粘度 $RV = 2.72$ となった。次に押出装置を使用して、30 質量%の OCF 123D10P グラスファイバー (OCF 製) 及び 7 質量%のルポレン (Lupolen) KR 1270 ゴム (BASF アクチェンゲゼルシャフト (BASF Aktiengesellschaft) 製) の化合物から材料とした (パーセントは最終コンパウンド材料に基づいて決定した)。コンパウンド化の後の相対溶液粘度は 2.80 であった。

【 0 0 5 4 】

[比較例]

実施例 3 を、0.592 kg (8 モル) のプロピオン酸を 6 - ヒドロキシカプロン酸の代わりに使用して繰り返した。コンパウンド化の後の相対溶液粘度は 2.79 であった。

【 0 0 5 5 】

ISO 1133 による溶融体積流量 (melt volume rate) (MVR) 測定

溶融体積流量 (MVR) 測定を ISO 1133 に従って、実施例 3 及び比較例からのコンパウンド材料に行った。この場合の溶融温度は 275 でありラム質量は 5 kg であった。図 2 は、溶融での種々の滞留時間 (residence time) に対する溶融体積流量の比較を示す。

【 0 0 5 6 】

2 種のフロースパイラル (直径 1.5 mm、2 mm) における流動性を、実施例 3 及び比較例からのコンパウンド材料で試験した。スパイラルの温度は 280 であった。フローパスは cm で測定した。次の表 2 は、その測定を示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

	実施例 4	比較例
フロースパイラル (1.5 mm)	26.9 cm	24.5 cm
フロースパイラル (2 mm)	41.4 cm	38.8 cm

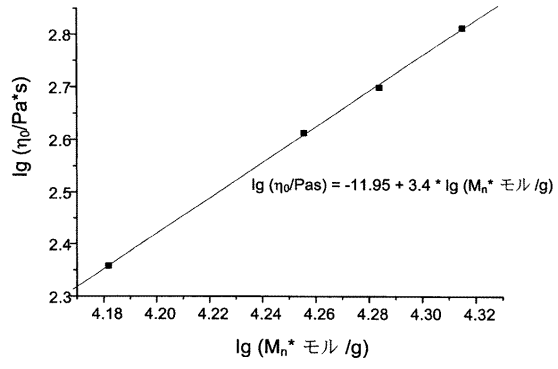
【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

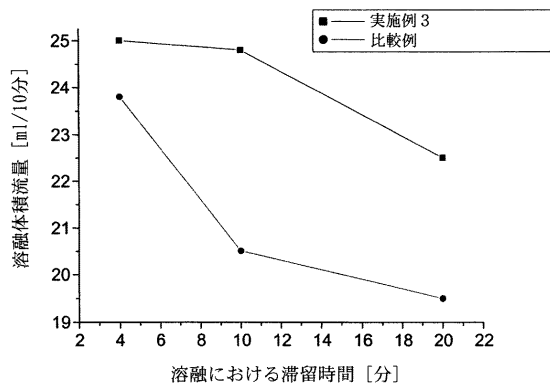
【図 1】実施例 1 のように製造したポリアミドが直鎖状であることを示す。

【図 2】溶融での種々の滞留時間 (residence time) に対する溶融体積流量の比較を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 デメーター, ユルゲン
ドイツ、67069、ルートヴィッヒスハーフェン、ブルーダーヴェーク、25
- (72)発明者 クレムベル, クルト
ドイツ、67127、レデルスハイム - グロナウ、アムゼルヴェーク、10

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開2002 - 146212 (JP, A)
特開平01 - 167329 (JP, A)
特表2004 - 528455 (JP, A)
特開平07 - 258593 (JP, A)
特開平04 - 353519 (JP, A)
特開平05 - 005030 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 69