

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124100 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08K 7/14 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)  
C08L 77/00 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043426
- (22) 国際出願日: 2021年11月26日(26.11.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-202926 2020年12月7日(07.12.2020) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜  
二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉村 信宏 (YOSHIMURA Nobuhiro);  
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1  
号東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 梅木 亮  
(UMEKI Ryo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二  
丁目1番1号東洋紡株式会社内 Shiga (JP).  
鮎澤 佳孝 (AYUZAWA Yoshitaka); 〒5200292  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号東洋  
紡株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (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, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a polyamide resin composition hardly affected by variations in manufacturing conditions and capable of stably providing a molded article having high rigidity and a favorable appearance. [Solution] A polyamide resin composition which contains 0-3 parts by mass hypophosphite metal salt (D) with respect to a total of 100 parts by mass constituted by 20-60 parts by mass aliphatic polyamide resin (A), 5-20 parts by mass polyamide MXD6 resin (B), and 30-59 parts by mass inorganic hardening material (C), and which is characterized in that the MFR of a 2.16 kg load of the polyamide resin composition measured at 275°C is 3-60 g/10 min.

(57) 要約: 【課題】 製造条件の変動の影響を受けにくく、高剛性、良外観の成形品を安定して提供できるポリアミド樹脂組成物を提供する。【解決手段】 脂肪族ポリアミド樹脂 (A) 20~60質量部、ポリアミドMXD6樹脂 (B) 5~20質量部及び無機強化材 (C) 30~59質量部の合計100質量部に対して、次亜リン酸金属塩 (D) を0~3質量部含有するポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂組成物の荷重2.16kg、275°Cの条件で測定したMFRが3~60g/10分であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物である。

WO 2022/124100 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：ポリアミド樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関し、詳しくは強化繊維を高充填量で含有し、高強度、高剛性で、かつ外観に優れた成形品の提供が可能なポリアミド樹脂組成物である。

### 背景技術

[0002] 一般的に、ポリアミド6、ポリアミド66に代表される脂肪族ポリアミド樹脂は、機械的強度、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性に優れ、自動車部品、電気部品、電子部品および家庭雑貨等に広く使用されている。なかでもガラス繊維を代表とする無機強化材を添加した繊維強化ポリアミド樹脂組成物は剛性、強度、耐熱性等が大幅に向上することが知られ、ガラス繊維等の強化材を大量に添加することが行われている（特許文献1、2など）。

しかしながら、ガラス繊維等の強化材を大量に添加すると、成形品の外観等が極端に低下し、商品価値が著しく損なわれることが多く、特許文献1、2では、低粘度のポリアミド樹脂を用いることを提案しているが、成形品外観は満足できるものではなかった。そこで、特許文献3では、成形品外観を改良するために、脂肪族ポリアミド樹脂以外に非晶性半芳香族ポリアミド樹脂と特定のエラストマーを併用する方法を提案している（特許文献3）。

この方法では、確かに外観が改善されるものの、成形品の剛性や耐熱性が低下する欠点があるとともに、製造条件の変動の影響を受けやすく、製造安定性に難点があり、安定した成形品特性が得られにくいという問題点があった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平6-313045号公報

特許文献2：特開2007-112915号公報

特許文献3：特開2009-215534号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記の問題点を解決しようとするものであり、製造条件の変動の影響を受けにくく、強化繊維の含有量が高充填量でありながら、高強度、高剛性、良外観でかつ高温剛性に優れた成形品を安定して提供できるポリアミド樹脂組成物を提供しようとするものである。

[0005] 本発明者らは、外観改善のために結晶性の脂肪族ポリアミド樹脂に非晶性ポリアミド樹脂などの異種のポリアミド樹脂を混合使用する場合、安定して良外観の成形品が得られない場合があることに鑑み、その原因について鋭意検討した。その結果、原因は、製造条件に変動があると、ポリアミド-ポリアミド間のアミド交換反応の進展度が変動しやすいためであることを見出した。そこで、アミド交換反応を進展させて早期に準安定なポリマー状態に到達させることができれば製造条件の変動の影響を受けにくくなると想起し、本発明に至った。

### 課題を解決するための手段

[0006] すなわち本発明は、以下の通りである。

(1) 脂肪族ポリアミド樹脂(A) 20~60質量部、ポリアミドMXD6樹脂(B) 5~20質量部及び無機強化材(C) 30~59質量部の合計100質量部に対して、次亜リン酸金属塩(D)を0~3質量部含有するポリアミド樹脂組成物であって、

前記ポリアミド樹脂組成物の荷重2.16kg、275℃の条件で測定したMFRが3~60g/10分であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

(2) 前記ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度が160~190℃である(1)に記載のポリアミド樹脂組成物。

(3) 前記次亜リン酸金属塩(D)を前記(A)、(B)及び(C)の合計100質量部に対して、0.001~3質量部含有する(1)または(2)

に記載のポリアミド樹脂組成物。

(4) 前記ポリアミド樹脂組成物中の無機強化材 (C) を、前記 (A)、(B) 及び (C) の合計 100 質量部に対して、40~59 質量部含有することを特徴とする (1)~(3) のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(5) 前記無機強化材 (C) がガラス繊維であることを特徴とする (1)~(4) のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(6) 前記ポリアミド樹脂組成物の荷重 2.16 kg、275℃の条件で測定した MFR が 4~25 g/10 分であることを特徴とする (1)~(5) のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

### 発明の効果

[0007] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、製造条件の変動の影響を受けにくく、高強度、高剛性、良外観でかつ高温剛性に優れた成形品を安定して提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0008] 以下に本発明を具体的に説明する。

本発明における脂肪族ポリアミド樹脂 (A) としては、分子中に酸アミド結合 ( $-CONH-$ ) を有する脂肪族ポリアミド樹脂で、結晶融点を有するものが好ましい。具体的には、ポリカプロアミド (ポリアミド 6)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド 66)、ポリテトラメチレンアジパミド (ポリアミド 46)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ポリアミド 610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド 612)、ポリ-ラウリルラクタム (ポリアミド 12)、ポリ-11-アミノウンデカン酸 (ポリアミド 11) 等の重合体、及びこれらの共重合体やブレンド物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、好ましい脂肪族ポリアミド樹脂 (A) としては、ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 6 とポリアミド 66 の混合物が挙げられ、ポリアミド 6 が特に好ましい。

[0009] 脂肪族ポリアミド樹脂 (A) の相対粘度 (96%硫酸、ポリアミド樹脂濃

度 1 g / d l での測定による) は、1. 8 ~ 3. 5 の範囲が好ましく、より好ましくは 2. 0 ~ 3. 2 の範囲である。

[0010] 脂肪族ポリアミド樹脂 (A)、ポリアミドMXD6樹脂 (B) 及び無機強化材 (C) の合計 100 質量部に対する脂肪族ポリアミド樹脂 (A) の配合割合は、20 ~ 60 質量部であり、好ましくは 25 ~ 50 質量部であり、より好ましくは 28 ~ 42 質量部である。

20 質量部未満および 60 質量部を超える範囲では、本発明の効果が発揮されにくい。本発明では、配合割合がそのままポリアミド樹脂組成物中の含有割合となる。

[0011] 本発明におけるポリアミドMXD6樹脂 (B) とは、ポリメタキシリレンアジパミドを主体とするポリアミド樹脂であり、ジアミン成分の少なくとも 80 モル% がメタキシリレンジアミンであるジアミン成分と、ジカルボン酸成分の少なくとも 80 モル% がアジピン酸であるジカルボン酸成分との重縮合体である。メタキシリレンジアミン以外のジアミン成分として、20 モル% 以下であればパラキシリレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを用いることができる。アジピン酸以外のジカルボン酸成分として、20 モル% 以下であればセバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸を用いることができる。

[0012] ポリアミドMXD6樹脂 (B) の相対粘度 (96%硫酸、ポリアミド樹脂濃度 1 g / d l での測定による) は、1. 5 ~ 4. 0 の範囲が好ましく、より好ましくは 1. 8 ~ 3. 0 の範囲である。

[0013] 脂肪族ポリアミド樹脂 (A)、ポリアミドMXD6樹脂 (B) 及び無機強化材 (C) の合計 100 質量部に対するポリアミドMXD6樹脂 (B) の配合割合は、5 ~ 20 質量部であり、好ましくは 10 ~ 20 質量部であり、より好ましくは 10 ~ 17 質量部ある。この範囲の含有量であることにより、成形性に優れ、成形品の外観に優れるとともに、成形品は耐熱性に優れる。5 質量部未満および 20 質量部を超える範囲では、本発明の効果が発揮されにくい。

[0014] 脂肪族ポリアミド樹脂（A）とポリアミドMXD6樹脂（B）の配合割合は、脂肪族ポリアミド樹脂（A）100質量部に対し、ポリアミドMXD6樹脂（B）10～90質量部であることが好ましく、10～70質量部がより好ましく、10～55質量部がさらに好ましく、15～45質量部が一層好ましい。10質量部未満では結晶化温度を制御することが難しくなり、90質量部を超えると、ガラス転移温度が高くなるため、金型温度を高くしなければ良外観が得にくくなる。

[0015] 本発明における無機強化材（C）は、強度や剛性および耐熱性等の物性を最も効果的に改良するものであり、具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、ジルコニア繊維等の繊維状のもの、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等のウイスキー類、針状ワラストナイト、ミルドファイバー等を挙げることができる。またこれらのほか、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスバルーン、シリカ、タルク、カオリン、ワラストナイト、マイカ、アルミナ、ハイドロタルサイト、モンモリロナイト、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、赤燐、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸バリウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、層間剥離を目的として有機処理を施した層状ケイ酸塩等の充填材も無機強化材（C）として用いることができる。これらの中でも特に、ガラス繊維、炭素繊維などが好ましく用いられる。これら無機強化材（C）は、1種のみであってもよいし2種以上を組み合わせてもよい。

[0016] 無機強化材（C）として繊維状強化材を用いる場合、有機シラン系化合物、有機チタン系化合物、有機ボラン系化合物およびエポキシ系化合物等のカップリング剤で予め処理をしてあるものが好ましく、カルボン酸基又は／及びカルボン酸無水物基と反応しやすいものが特に好ましい。カップリング剤で処理してあるガラス繊維を配合したポリアミド樹脂組成物では、優れた機

械的特性や外観特性の優れた成形品が得られるので好ましい。また他の繊維状強化材においても、カップリング剤が未処理の場合は後添加して使用することが出来る。

[0017] 無機強化材 (C) がガラス繊維の場合、繊維長 1 ~ 20 mm 程度に切断されたチョップドストランド状のものが好ましく使用できる。ガラス繊維の断面形状としては、円形断面及び非円形断面のガラス繊維を用いることができる。ガラス繊維の断面形状としては、物性面より非円形断面のガラス繊維が好ましい。非円形断面のガラス繊維としては、繊維長の長さ方向に対して垂直な断面において略楕円系、略長円系、略繭形系であるものをも含み、扁平度が 1.5 ~ 8 であることが好ましい。ここで扁平度とは、ガラス繊維の長手方向に対して垂直な断面に外接する最小面積の長方形を想定し、この長方形の長辺の長さを長径とし、短辺の長さを短径としたときの、長径 / 短径の比である。ガラス繊維の太さは特に限定されるものではないが、短径が 1 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、長径 2 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度である。

[0018] ガラス繊維はシラン系、チタネート系などのカップリング剤で処理されているものが好ましく、特にシラン系カップリング剤で処理されているものが好ましく使用できる。好ましいシラン系カップリング剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を例示することができ、特に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0019] 脂肪族ポリアミド樹脂 (A)、ポリアミドMXD6樹脂 (B) 及び無機強化材 (C) の合計 100 質量部に対する無機強化材 (C) の配合割合は、3

0～59質量部である。また、好ましくは40～59質量部であり、より好ましくは45～59質量部であり、さらに好ましくは50～59質量部である。30質量部未満では、剛性が不足する虞があり、59質量部を超えると、成形品外観が劣る虞がある。無機強化材(C)の配合割合として、40～59質量部であると、剛性と成形外観とのバランスが特に優れるため好ましい。

[0020] 本発明のポリアミド樹脂組成物中には、次亜リン酸金属塩(D)を含有することが好ましい。次亜リン酸金属塩(D)とは、次亜リン酸と、元素周期律表の1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13族元素及びスズ、鉛などの金属との塩であり、1種あるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中で、本発明の効果をより顕著に達成できるという観点から、次亜リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )及び次亜リン酸カルシウム( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ )が好ましい。次亜リン酸金属塩は、水和物であってもよく、次亜リン酸ナトリウム・一水和物( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )などが挙げられる。

[0021] 次亜リン酸金属塩(D)の配合量は、脂肪族ポリアミド樹脂(A)、ポリアミドMXD6樹脂(B)及び無機強化材(C)の合計100質量部に対して、0.001～3質量部が好ましく、より好ましくは、0.05～1.5質量部、更に好ましくは、0.08～0.8質量部である。次亜リン酸金属塩(D)を配合しなくても、高強度、高剛性、かつ高温剛性に優れた成形品を得ることができるが、次亜リン酸金属塩(D)が特定範囲内に存在すると、結晶性脂肪族ポリアミド樹脂とポリアミドMXD6とのアミド交換反応が促進され、樹脂組成物特性の安定化のために好ましい。

[0022] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、荷重2.16kg、275℃の条件で測定したMFR(メルトフローレート)が3～60g/10分であり、好ましくは3～45g/10分、より好ましくは4～25g/10分、さらに好ましくは5～20g/10分、一層好ましくは5～15g/10分である。MFRが3g/10分未満では、薄肉成形品の場合、流動性が不足することがあり、MFRが60g/10分を超えると、成形品にバリが出やすくなる

傾向がある。ポリアミド樹脂組成物を上記の構成とすることで、このMFRを達成できる。

[0023] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、荷重 2.16 kg、275°Cの条件で測定したMFRが4~25 g/10分であれば、流動性が優れ、本願発明の効果を有する成形品を得る上で好ましい。ポリアミド樹脂組成物の構成を調整することで、このMFRを達成できる。

[0024] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、JIS K7121に準じて昇温速度20°C/分でDSC測定して求められる降温結晶化温度が160~190°Cであることが好ましく、より好ましくは170~185°Cである。降温結晶化温度が160°C未満であると、固化速度が遅く、成形サイクルが長くなりすぎる虞があり、190°Cを超えると、成形品の外観改善効果が劣る虞がある。

[0025] また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、前記以外に、必要に応じて公知の範囲で熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑材、結晶核剤、離型剤、帯電防止剤、ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンの組み合わせ、各種リン酸系難燃剤、メラミン系難燃剤、無機顔料、有機顔料、染料、あるいは他種ポリマーなども添加することが出来る。本発明のポリアミド樹脂組成物は、脂肪族ポリアミド樹脂(A)、ポリアミドMXD6樹脂(B)、無機強化材(C)及び次亜燐酸金属塩(D)の合計で、70質量%以上占めることが好ましく、80質量%以上占めることがより好ましく、90質量%以上占めることがさら好ましい。

[0026] 本発明のポリアミド樹脂組成物を製造する方法としては、熔融混練が可能な方法であれば特に限定されないが、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等が使用でき、なかでも二軸押出機を使用することが好ましい。二軸押出機の場合、上述した(A)、(B)及び各種添加剤、必要により水に溶解させた(D)成分をタンブラー或いはヘンシェルミキサー等で予備混合し、該予備混合物をメインフィーダーから供給し、(C)成分をサイドフィーダーから供給し、220~330°Cの温度範囲で熔融

混練されることが好ましい。溶融混練されて冷却水中にストランド状に吐出されたポリアミド樹脂組成物は、ペレタイザーによって長さ1～10mm程度にペレタイズされる。

[0027] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、公知の成形方法により成形品とすることができる。成形方法は特定されるものではなく、射出成形、ブロー成形、押出成形、発泡成形、異形成形、カレンダー成形、その他各種成形方法において好適に使用できる。中でも射出成形が好ましい。本発明のポリアミド樹脂組成物からなる成形品は、高剛性で外観に優れるため、自動車や電気・電子部品、家庭用品など分野で、金属の代替部品用に好適である。例えば、ドアミラー部品やブレーカー部品などに好適である。

### 実施例

[0028] 次に実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例等における測定値や評価は、以下の方法で求めたものである。

[0029] 1. 測定方法及び評価方法

(1) ポリアミド樹脂の相対粘度 (RV) :

ウペローデ粘度管を用い、25℃において9.6質量%硫酸溶液で、ポリアミド樹脂濃度1g/dlで測定した。

(2) 降温結晶化温度 (Tc2) :

DSC測定装置 (セイコーインスツルメンツ社製、EXSTAR6000) を使用した。窒素気流下で20℃/分の昇温速度で300℃まで昇温し、その温度で5分間保持した後、10℃/分の速度にて50℃まで降温させたときに認められる結晶化ピークのピーク温度を測定した。

[0030] (3) メルトフローレート (MFR) :

ISO1133に準じて測定した。得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを水分率が0.1質量%未満になるまで乾燥したのを用い、測定温度275℃、荷重2.16kgの条件で測定した。

[0031] (4) 曲げ強度、曲げ弾性率 :

ISO-178に準じて測定した。

(5) シャルピー衝撃強度：

ISO-179-1 e Aに準じて測定した。

(6) 熱変形温度：

JIS K 7191-2：2015に準じて、1.82MPa荷重下の荷重たわみ温度を測定した。

[0032] (7) 成形品外観の評価方法：

成形品外観として、下記方法で鏡面光沢度を測定し評価した。

鏡面仕上げの100mm×100mm×3mm（厚み）の金型を使用し、樹脂温度280℃、金型温度80℃で成形品を作製し、JIS Z-8714に準じて入射角60度の光沢度を測定した。数値が高い程、光沢度が良いことを示す。

光沢度の測定結果を下記判定基準に基づき評価した。

◎：97以上

○：95以上、97未満

△：90以上、95未満

×：90未満

[0033] 2. 実施例、比較例で使用した原材料

[ポリアミド樹脂]

A-1：ポリアミド6

東洋紡製「グラマイドT-800」（RV2.6）

B-1：ポリアミドMXD6

東洋紡製「グラマイドT-600」（RV2.1）

B-2：ポリアミド6T6I

6T/6I=33/67（モル%）、EMS社製グリポリーG21（RV2.0）

[無機強化材]

C-1：ガラス繊維

日本電気硝子社製、ECS03T-275H

C-2 : タルク

林化成製、タルカンパウダーPK

[次亜リン酸金属塩]

D-1 : 次亜リン酸ナトリウム

[その他の添加剤]

E-1 : ステアリン酸マグネシウム

E-2 : 顔料

住化カラー社製、EPC-840

[0034] [実施例1~13、比較例1~4]

後記の表1に示す組成になるように、無機強化材を除く各成分をタンブラーにて予備混合後、該予備混合物を二軸押出機（TEM-1008、L/D=40）のメインフィーダーから、無機強化材をサイドフィーダーから供給し、熔融混練（メインバレル温度270℃、吐出量：350kg/hrまたは450kg/hr）して、水浴中に吐出した樹脂組成物のストランドをストランドカッターでペレタイズして各樹脂組成物ペレットを得た。

得られた樹脂組成物ペレットを乾燥後、上記の方法によって評価した。その結果を表1に示した。

[0035]

[表1]

	単位	実施例										比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4
配合組成	A-1:ポリアミド6	32	32	32	32	32	35	35	30	30	39	39	47	32	45	45	32	32
	B-1:ポリアミドMXD6	13	13	13	13	13	14	14	12	12	16	16	18	13				
	B-2:ポリアミドPA6T6I																13	13
	C-1:ガラス繊維	55	55	55	55	55	51	51	58	58	45	45	35	35	55	55	55	55
	C-2:タルク														20			
	D-1:次亜燐酸ナトリウム	0.1	0.1	0.5			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1
E-1:ステアリン酸マクネウム	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
E-2:顔料	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	押出吐量	350	450	350	350	450	350	450	350	450	350	450	350	350	350	350	450	
	MFR(275°C、荷重2.16kg)	8.3	8.5	8.1	13.0	11.5	21.5	21.5	4.3	4.3	34.5	34.5	42.5	17.0	14.5	14.5	13.5	14.0
	降溫結晶化温度	176	177	175	185	188	176	177	176	177	176	176	177	181	203	197	185	187
組成物特性	判定	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	◎	◎
	(光沢度)	98	98	98	95	91	98	98	98	98	99	99	99	96	84	88	98	98
	熱変形温度	220	220	220	223	223	218	218	223	223	215	215	210	215	225	225	195	195
	曲げ強度	350	350	350	345	340	325	325	355	355	290	290	265	275	315	315	325	325
	曲げ弾性率	17.0	17.0	17.0	16.5	16.0	15.0	15.0	17.5	17.5	13.5	13.5	11.0	14.0	14.0	14.0	15.1	14.9
	シャルピー衝撃強度	16	16	16	15.5	15	15	15	16.5	16.5	14	14	12.5	12	17	17	11	11

[0036] 各実施例の樹脂組成物から、高強度、高剛性、良外観でかつ高温剛性に優れた成形品が得られることが分かる。特に無機強化材（C）の配合割合として、40～59質量部であると、剛性と成形外観とのバランスが優れている。

実施例1と2（6と7、8と9、10と11）のように、次亜リン酸金属塩を所定量含有することで、押出機の吐出量が大きく変動しても、本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物の熔融流動性の変化が小さく、得られた成形品は外観が優れ、かつ機械的物性も安定して優れている。

次亜リン酸金属塩を含有しない系の実施例4と5においても、ポリアミドMXD6樹脂を含有することにより、吐出量変動の影響は比較的小さく、成形品外観の改善が認められた。

[0037] ポリアミドMXD6樹脂を含有しない比較例1、2においては、成形品外観が著しく劣った。ポリアミドMXD6樹脂の代わりに非晶性ポリアミド樹脂であるポリアミド6T6Iを含有する比較例3と4は、成形品は外観が優れるものの、成形品の剛性、耐熱性、機械的物性などが低下していた。また、比較例3と4で、押出機の吐出量が大きく変動した時の樹脂組成物の物性の変化は、実施例1と2の場合に比べてやや大きかった。

### 産業上の利用可能性

[0038] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、製造条件の変動の影響を受けにくく、高剛性、良外観の成形品を安定して提供することができるため、高剛性で良外観が求められる自動車や電気・電子部品、家庭用品など分野の部品、成形品用成形材料として好適である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 脂肪族ポリアミド樹脂（A）20～60質量部、ポリアミドMXD6樹脂（B）5～20質量部及び無機強化材（C）30～59質量部の合計100質量部に対して、次亜リン酸金属塩（D）を0～3質量部含有するポリアミド樹脂組成物であって、  
前記ポリアミド樹脂組成物の荷重2.16kg、275℃の条件で測定したMFRが3～60g/10分であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリアミド樹脂組成物の降温結晶化温度が160～190℃である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記次亜リン酸金属塩（D）を前記（A）、（B）及び（C）の合計100質量部に対して、0.001～3質量部含有する請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリアミド樹脂組成物中の無機強化材（C）を、前記（A）、（B）及び（C）の合計100質量部に対して、40～59質量部含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記無機強化材（C）がガラス繊維であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ポリアミド樹脂組成物の荷重2.16kg、275℃の条件で測定したMFRが4～25g/10分であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043426

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08K 7/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 77/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08K 3/32</i> (2006.01)i FI: C08L77/00; C08K3/013; C08K3/32; C08K7/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K7; C08L; C08K3		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-22238 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 26 January 2006 (2006-01-26) claims, example 2	1-2, 4-6
Y		3
X	JP 2004-168849 A (FUJITSU LTD.) 17 June 2004 (2004-06-17) claims, example 4	1-2, 4-6
Y		3
X	JP 2011-503307 A (EMS-PATENT AG) 27 January 2011 (2011-01-27) claims, example 3	1-2, 4-6
Y		3
X	WO 2013/077238 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 May 2013 (2013-05-30) claims, example 3	1-2, 4, 6
Y		3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>01 February 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>15 February 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043426

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/018346 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 02 February 2017 (2017-02-02)	1-2, 4-6
Y	claims, paragraph [0030], example 3	3
X	JP 2000-204240 A (UBE IND., LTD.) 25 July 2000 (2000-07-25)	1-2, 4-5
Y	claims, example 4	3
Y	JP 2012-131912 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 12 July 2012 (2012-07-12)	3
	paragraphs [0006], [0007], [0030], example 1	
Y	JP 2003-105095 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 09 April 2003 (2003-04-09)	3
	paragraph [0013]	
A	WO 2013/088932 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 20 June 2013 (2013-06-20)	1-6
	entire text	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/043426**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-22238 A	26 January 2006	(Family: none)	
JP 2004-168849 A	17 June 2004	(Family: none)	
JP 2011-503307 A	27 January 2011	US 2010/0279111 A1 claims, example 3 WO 2009/062692 A2 EP 2060607 A1 CN 101861357 A KR 10-2010-0098369 A	
WO 2013/077238 A1	30 May 2013	US 2014/0288229 A1 claims, example 3 EP 2784122 A1 CN 103946311 A KR 10-2014-0105463 A TW 201329161 A	
WO 2017/018346 A1	02 February 2017	US 2018/0194942 A1 claims, paragraph [0056], example 3 CN 108350268 A TW 201710378 A	
JP 2000-204240 A	25 July 2000	US 6291633 B1 claims, example 4 EP 1018534 A2	
JP 2012-131912 A	12 July 2012	(Family: none)	
JP 2003-105095 A	09 April 2003	(Family: none)	
WO 2013/088932 A1	20 June 2013	US 2014/0342145 A1 whole document EP 2792714 A1 CN 103987782 A KR 10-2014-0107445 A KR 10-2019-0089225 A TW 201331296 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 7/14(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/32(2006.01)i FI: C08L77/00; C08K3/013; C08K3/32; C08K7/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K7; C08L; C08K3 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-22238 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社）26.01.2006 （2006 - 01 - 26） 特許請求の範囲、実施例 2	1-2, 4-6
Y		3
X	JP 2004-168849 A（富士通株式会社）17.06.2004（2004 - 06 - 17） 特許請求の範囲、実施例 4	1-2, 4-6
Y		3
X	JP 2011-503307 A（エムスーパテント・アクチェンゲゼルシャフト）27.01.2011 （2011 - 01 - 27） 特許請求の範囲、実施例 3	1-2, 4-6
Y		3
X	WO 2013/077238 A1（東レ株式会社）30.05.2013（2013 - 05 - 30） 特許請求の範囲、実施例 3	1-2, 4, 6
Y		3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.02.2022	国際調査報告の発送日 15.02.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2017/018346 A1 (東洋紡株式会社) 02.02.2017 (2017 - 02 - 02)	1-2, 4-6
Y	特許請求の範囲、[0030]、実施例 3	3
X	JP 2000-204240 A (宇部興産株式会社) 25.07.2000 (2000 - 07 - 25)	1-2, 4-5
Y	特許請求の範囲、実施例 4	3
Y	JP 2012-131912 A (三菱瓦斯化学株式会社) 12.07.2012 (2012 - 07 - 12)	3
	[0006][0007][0030]、実施例 1	
Y	JP 2003-105095 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 09.04.2003	3
	(2003 - 04 - 09)	
	[0013]	
A	WO 2013/088932 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 20.06.2013 (2013 - 06 - 20)	1-6
	全文	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/043426

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-22238 A	26.01.2006	(ファミリーなし)	
JP 2004-168849 A	17.06.2004	(ファミリーなし)	
JP 2011-503307 A	27.01.2011	US 2010/0279111 A1 Claims, Example3	
		WO 2009/062692 A2	
		EP 2060607 A1	
		CN 101861357 A	
		KR 10-2010-0098369 A	
WO 2013/077238 A1	30.05.2013	US 2014/0288229 A1 Claims, Example3	
		EP 2784122 A1	
		CN 103946311 A	
		KR 10-2014-0105463 A	
		TW 201329161 A	
WO 2017/018346 A1	02.02.2017	US 2018/0194942 A1 Claims, [0056], Example3	
		CN 108350268 A	
		TW 201710378 A	
JP 2000-204240 A	25.07.2000	US 6291633 B1 Claims, Example4	
		EP 1018534 A2	
JP 2012-131912 A	12.07.2012	(ファミリーなし)	
JP 2003-105095 A	09.04.2003	(ファミリーなし)	
WO 2013/088932 A1	20.06.2013	US 2014/0342145 A1 whole document	
		EP 2792714 A1	
		CN 103987782 A	
		KR 10-2014-0107445 A	
		KR 10-2019-0089225 A	
		TW 201331296 A	