

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/170959 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/08 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08K 3/105 (2018.01) *C08L 77/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/005778

(22) 国際出願日: 2020年2月14日(14.02.2020)

(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 2019-030659 2019年2月22日(22.02.2019) 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).

(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, 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).

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR GLASS FIBER-REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法

(57) Abstract: The present invention is a production method for a glass fiber-reinforced polyamide resin composition that exhibits excellent weather resistance and is capable of forming a molded article that has a significantly superior external appearance (textured surface uniformity), wherein: the glass fiber-reinforced polyamide resin composition comprises a crystalline aliphatic polyamide resin (A), an amorphous polyamide resin (B), an acrylic resin (C), mica (D), glass fibers (E) and a carbon black masterbatch (F) at prescribed mass ratios, and further comprises a prescribed amount of a copper compound (G); and an extruder having a starting material supply port, a side feeder and a discharge port in that order from the upstream side, which is the starting material supply side, is supplied with a fluid dispersion of the (A) component, the (B) component, the (C) component, the (F) component and the (G) component from the starting material supply port, and is supplied with the (D) component and the (E) component are supplied from the side feeder.

(57) 要約: 本発明は、耐候性に優れ、かつ成形品の外観(シボ面の均一性)が高度に優れた成形品を得ることのできるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、該ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、結晶性脂肪族ポリアミド樹脂(A)、非晶性ポリアミド樹脂(B)、アクリル系樹脂(C)、マイカ(D)、ガラス繊維(E)、及びカーボンブラックのマスターバッチ(F)をそれぞれ特定の質量比で含有し、さらに銅化合物(G)を特定量含有する樹脂組成物であり、原料供給側である上流側から、原料の供給口、サイドフィーダ、排出口を有する押出機を用い、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(F)成分、並びに前記(G)成分の分散液を原料の供給口から供給し、前記(D)成分、及び(E)成分をサイドフィーダから供給するガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、屋外、特に降雨に曝される使用条件下でも耐候性に優れ、かつ成形品外観が高度に優れた成形品を得ることのできるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、機械的特性、熱的性質並びに耐薬品性に優れているため、自動車や電気・電子製品等の部品に広く用いられている。また、ポリアミド樹脂にガラス繊維を配合した強化ポリアミド樹脂組成物は、機械的特性、耐熱性、耐薬品性等が大きく向上するため、軽量化および工程の合理化等の観点から、金属代替材料として強化ポリアミド樹脂組成物を用いる検討が盛んになっている。

[0003] ガラス繊維、ワラストナイトなどを高濃度に配合した強化ポリアミド樹脂組成物は、高い剛性を有する成形品を容易に提供できるが、耐候性に劣る欠点があり、屋外用に使用するためには改善が必要である。かかる耐候性を改善する方法として、例えば特許文献1～3が提案されている。

[0004] 特許文献1には、ポリメタキシリレンアジパミドにアクリル系樹脂とエポキシ基含有化合物とを配合することが提案されている。しかしながら、この方法では、エポキシ基含有化合物が必須であるため、成形時に滞留があると、ゲル状物が発生したり溶融流動性が低下するなどして成形品の外観が損なわれる欠点があるとともに耐候性も不十分であった。特許文献2は、結晶性の半芳香族ポリアミドを主体とし、ガラス繊維とワラストナイトとカーボンブラックと銅化合物を含有させることを提案する。かかる樹脂組成物は、半芳香族ポリアミドを主体とするため、成形樹脂温度を高くする必要があること、またワラストナイトを配合するため、スクリー磨耗の問題が避けられないなど製造上の欠点があるとともに、ワラストナイトに代えてマイカを配

合すると、耐候暴露後の黒色の退色、耐候性の改善効果が不十分であり、改善の余地があった。特許文献3は、結晶性の半芳香族ポリアミドを主体とし、ガラス繊維とワラストナイトと特定のカーボンブラックと銅化合物を含有させることを提案する。かかる樹脂組成物も、特許文献2と同様な欠点があるとともに、特定のカーボンブラックを用いる必要があり、脂肪族ポリアミドを主体とすると、耐候暴露後の黒色の退色、耐候性の改善効果が不十分であり、改善の余地があった。

[0005] 上記の課題に対して、特許文献4に示されるように、結晶性脂肪族ポリアミド樹脂に、非晶性ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、マイカ、ガラス繊維、カーボンブラック、及び銅化合物を特定の割合で組み合わせることで、耐候性に優れたガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物が提案されている。しかしながら、特許文献4にて提案されているガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物では、耐候性はある程度優れていても、成形品の外観やその耐候性が高度に満足できるものを得られない場合があった。また、時として成形品に予期せずに外観不良が発生したり、耐候性が劣ったりすることがあり、安定した品質を保った製造方法にするために改善が求められてきた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3442502号公報

特許文献2：特開2000-273299号公報

特許文献3：特開2002-284990号公報

特許文献4：特許第6172415号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前記特許文献4のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、耐候性は優れ、成形品外観も従来の市場の要請であれば満足できるレベルであった。しかし、昨今のより高度な成形品外観の要請、特に成形品のシボ面の均一性の要

請に対して満足できないと言う課題があることが分かってきた。さらにそれらを製造する方法に関して安定した品質を保つ製造方法が求められてきた。

[0008] 本発明は、この新たな課題に鑑み創案されたものであり、その目的は、屋外、特に降雨に曝される使用条件下でも耐候性に優れ、かつ成形品外観（シボ面の均一性）が高度に優れた成形品を得ることのできるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の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

[0009] 本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、結晶性脂肪族ポリアミド樹脂、非晶性ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、マイカ、ガラス繊維、カーボンブラック、及び銅化合物を特定の割合で配合（含有）することにより、特に銅化合物を分散液（好ましくは水溶液）として用いることにより、耐候性に優れた、かつ成形品の外観（シボ面の均一性）が高度に優れた成形品を安定的に得ることのできるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法を提供できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の構成を採用するものである。

（１） 結晶性脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）、非晶性ポリアミド樹脂（Ｂ）、アクリル系樹脂（Ｃ）、マイカ（Ｄ）、ガラス繊維（Ｅ）、及びカーボンブラックのマスターバッチ（Ｆ）をそれぞれ（１７～３０）：（１０～１６）：（３～８）：（１０～２５）：（２０～５０）：（１～８）の質量比で含有し、前記（Ａ）と（Ｂ）の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０．５０～０．６１を満たし、さらに前記（Ａ）～（Ｆ）成分の合計含有量を１００質量部とした場合に銅化合物（Ｇ）を０．００５～１．０質量部の割合で含有するガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

原料供給側である上流側から、原料の供給口、サイドフィーダ、排出口を有する押出機を用い、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、及び（Ｆ）成分、並びに前記（Ｇ）成分の分散液を原料の供給口から供給し、前記（Ｄ）成分、及び（Ｅ）成分をサイドフィーダから供給することを特徴とするガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(2) 前記 (G) 成分の分散液が、前記 (G) 成分の水溶液である (1) に記載のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明は、屋外、特に降雨に曝される使用条件下でも耐候性に優れ、かつ成形品外観（シボ面の均一性）が高度に優れた成形品を安定的に製造可能となる、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を具体的に説明する。まず、本発明で用いる各成分について説明する。

本発明において、ポリアミド樹脂の結晶性／非晶性は、ポリアミド樹脂を J I S K 7 1 2 1 : 2 0 1 2 に準じて昇温速度 2 0 ° C / 分で D S C 測定した場合に、明確な融点ピークを示すものを結晶性、示さないものを非晶性とする。

[0013] 本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、結晶性脂肪族ポリアミド樹脂 (A)、非晶性ポリアミド樹脂 (B)、アクリル系樹脂 (C)、マイカ (D)、ガラス繊維 (E)、及びカーボンブラックのマスターバッチ (F) を含有し、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、及び (F) の各成分の質量比はそれぞれ (1 7 ~ 3 0) : (1 0 ~ 1 6) : (3 ~ 8) : (1 0 ~ 2 5) : (2 0 ~ 5 0) : (1 ~ 8) の質量比であり、前記 (A) と (B) の比 (B) / (A) が 0. 5 0 ~ 0. 6 1 を満たす必要がある。また、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、(A) ~ (F) 成分の合計含有量を 1 0 0 質量部とした場合に銅化合物 (G) を 0. 0 0 5 ~ 1. 0 質量部の割合で含有する。

[0014] 結晶性脂肪族ポリアミド樹脂 (A) としては、ラクタムや ω -アミノカルボン酸、ジカルボン酸及びジアミンなどを原料とし、これらの重縮合によって得られるポリアミド樹脂、又はこれらの共重合体やブレンド物が挙げられる。ラクタムや ω -アミノカルボン酸としては、例えば、 ϵ -カプロラクタ

ム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリジンなどが挙げられる。ジカルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などが挙げられ、ジアミンとしては、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、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンなどが挙げられる。結晶性脂肪族ポリアミド樹脂（A）の具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010が好ましい。

- [0015] 結晶性脂肪族ポリアミド樹脂（A）の相対粘度（96%硫酸法）は、1.7～2.5の範囲が好ましい。より好ましいのは1.8～2.2の範囲、さらに好ましいのは1.9～2.1の範囲である。なお、相対粘度がこの範囲にあることで、樹脂としてのタフネス性や流動性が満足できるものとなる。
- [0016] 結晶性脂肪族ポリアミド樹脂（A）の含有割合は、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の（A）成分と後述する（B）～（F）成分の合計含有量を100質量部とした場合に、17～30質量部、好ましくは18～28質量部、より好ましくは20～25質量部である。
- [0017] 非晶性ポリアミド樹脂（B）としては、DSC測定時のサーモグラムに、結晶の融解ピークが認められないポリアミド樹脂であり、構成成分のジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などが挙げられ、ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ウ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、アミノエチルピペラジン、ビスアミノメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの中で、高い曲げ弾性率と高い耐衝撃性を同時に満たすためには、半芳香族ポリアミドが好ましい。半芳香族ポリアミドとしては、テレフタル酸とイソフタル酸とヘキサ

メチレンジアミンを原料とするポリアミド 6 T / 6 I、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンを原料とするポリアミド 6 T / 6 6 などが好ましい。非晶性ポリアミド樹脂 (B) としては、ポリアミド 6 T / 6 I が特に好ましい。

[0018] 非晶性ポリアミド樹脂 (B) の相対粘度 (96%硫酸法) は、特に限定されるものではないが、好ましい範囲は 1.6 ~ 2.4 であり、より好ましい範囲は 1.7 ~ 2.3 である。

[0019] 非晶性ポリアミド樹脂 (B) の含有割合は、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の (A)、(B) 成分と後述する (C) ~ (F) 成分の合計含有量を 100 質量部とした場合に、10 ~ 16 質量部、好ましくは、10 ~ 15 質量部、より好ましくは 11 ~ 15 質量部である。

[0020] また、前記 (A) と (B) の質量比 (B) / (A) が 0.50 ~ 0.61 を満たす必要がある。質量比 (B) / (A) は、0.51 ~ 0.60 が好ましい。結晶性脂肪族ポリアミド樹脂 (A) 及び非晶性ポリアミド樹脂 (B) の含有量が上記を満たし、かつ質量比 (B) / (A) が上記を満たすことで、ポリアミド樹脂組成物の溶融押出特性、機械的特性、熱的特性に優れ、ポリアミド樹脂組成物から得られる成形品の外観（シボ面の均一性）を高度に優れたものとすることができる。また、(B) / (A) が 0.50 ~ 0.61 の比である場合、高い弾性率を発現させて、生産時のストランドも安定させることができる。

[0021] 上記のように、結晶性脂肪族ポリアミド樹脂 (A) に非晶性ポリアミド樹脂 (B) を含有することにより、耐候性向上効果が大きくなる。この理由は、アクリル系樹脂 (C) の分散性、相溶性が変化するためであると推察される。

[0022] アクリル系樹脂 (C) としては、メタアクリル酸エステル単独重合体あるいは共重合体が挙げられる。共重合体としては、メタクリル酸エステルを 50 質量%以上、さらには 70 質量%以上含むものが好ましい。メタアクリル酸エステル単量体としては、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル

ル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のようにアルキル基の水素が水酸基、アミノ基等で置換されたメタクリル酸アルキルエステル誘導体が挙げられる。また、これらメタクリル酸エステル単量体と共重合する単量体としては、アクリル酸メチル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル等のビニル単量体が挙げられる。これらのアクリル系樹脂（C）の中で、特に好ましいのは、ポリメタクリル酸メチルまたはポリメタクリル酸エチルである。

[0023] アクリル系樹脂（C）の熔融流動性に関して、230℃、37.3N条件下におけるメルトフローレイト（MFR）は、5g/10min以上が好ましく、10g/10min以上がより好ましく、15g/10min以上がさらに好ましい。

[0024] アクリル系樹脂（C）の含有割合は、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の（A）～（C）成分と後述する（D）～（F）成分の合計含有量を100質量部とした場合に、3～8質量部、好ましくは3～7質量部、より好ましくは4～6質量部である。アクリル系樹脂（C）の含有割合が上記範囲内であると、ポリアミド樹脂組成物から得られる成形品の外観（シボ面の均一性）を高度に優れたものとした上で、耐候性もより優れたものとすることができる。

[0025] 本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中において、アクリル系樹脂（C）の含有割合は、ポリアミド樹脂（A）と（B）の合計100質量部に対して、7～25質量部が好ましい。アクリル系樹脂（C）の含有割合が上記範囲未満であると、耐候性向上効果が小さくなり、一方、上記範囲を越えると、強度、剛性、耐溶剤性、耐熱性の低下が大きくなる傾向がある。

[0026] マイカ（D）としては、白雲母、金雲母、黒雲母、人造雲母などが挙げられ、いずれを使用してもよい。マイカの形状を楕円に近似し、長径と短径の平均を粒子径とした場合、マイカの粒子径は、外観と剛性のバランスから1

～30 μ m程度が好ましい。

[0027] マイカ（D）の含有割合は、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の（A）～（D）成分と後述する（E）及び（F）成分の合計含有量を100質量部とした場合に、10～25質量部、好ましくは15～22質量部である。マイカ（D）の含有割合が上記範囲未満であると、成形品の外観向上効果が小さくなり、一方、上記範囲を越えると、流動性や機械的強度が劣る傾向がある。

[0028] ガラス繊維（E）の断面は円形、扁平のいずれでもよい。扁平断面ガラス繊維としては、繊維の長さ方向に対して垂直な断面において略楕円形、略長円形、略繭形であるものを含み、扁平度が1.5～8、さらには2～5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場合の、長径／短径の比である。扁平度が上記範囲未満では、円形断面のガラス繊維と形状に大きな差がないため、成形物の耐衝撃性があまり向上しない場合がある。一方、扁平度が上記範囲を越えると、ポリアミド樹脂中における嵩密度が高くなるので、ポリアミド樹脂中に均一に分散できず、成形物の耐衝撃性があまり向上しない場合がある。本発明において、略長円形の断面を有し、扁平度が2～5のガラス繊維を用いると、より高い機械的物性を発現させることができる。

[0029] ガラス繊維（E）の含有割合は、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の（A）、（B）、（C）、（D）、（E）成分と後述する（F）成分の合計含有量を100質量部とした場合に、20～50質量部、好ましくは25～45質量部、より好ましくは30～45質量部である。ガラス繊維（E）の含有割合が上記範囲未満であると、成形品の剛性が不足し、一方、上記範囲を越えると、含有量に見合う補強効果が発現されなくなる傾向がある。

[0030] 本発明のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を製造するにあたっては、特に扁平断面ガラス繊維を使用する場合、ポリアミド反応性シランカップリ

ング剤をガラス繊維（E）の0.1～1.0質量%の割合で添加することが好ましい。ポリアミド用チョップドストランドの集束剤にはマトリクス樹脂との接着性の向上のために、予めシランカップリング剤が繊維束に少量含まれている。しかし、予め繊維束に付着させることのできるアミノシランカップリング剤の量は、繊維束が押出時に解繊不良を起こさないように上限があるため、不足分を追加添加することが好ましい。

[0031] カーボンブラックのマスターバッチ（F）中のカーボンブラックとしては、特に限定されるものではないが、例えばサーマルブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどが挙げられる。平均粒子径が10～40 μm の範囲、BET吸着法による比表面積が50～300 m^2/g の範囲、ジブチルフタレートを用いた吸油量の測定値が50 $\text{cc}/100\text{g}$ ～150 $\text{cc}/100\text{g}$ の範囲のものが好適である。マスターバッチ中にカーボンブラックを30～60質量%含有させたものが好ましい。

[0032] カーボンブラックのマスターバッチ（F）のベース樹脂としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）などに代表される各種ポリエチレンのほか、エチレンープロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンーブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体などのエチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレンーメタクリレート、エチレンーブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、エチレンー酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪族ビニルとの共重合体などポリエチレン系樹脂やポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリ（p-メチルスチレン）などの単独重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、スチレン単量体とマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、またはアクリルアミドなどのアクリルアミド系単量体との共重合体などが挙げられる。

[0033] カーボンブラックのマスターバッチ（F）の含有割合は、本発明にて製造

されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の（A）～（F）成分の合計含有量を100質量部とした場合に、1～8質量部、好ましくは2～6質量部、より好ましくは3～6質量部である。カーボンブラックとしての含有量は、好ましくは0.3～4.5質量部、より好ましくは0.5～3.0質量部である。カーボンブラックのマスターバッチ（F）の含有割合が上記範囲未満であると、耐候性への寄与が少なくなり、一方、上記範囲を越えると、機械的強度、剛性を損なう傾向がある。

[0034] 銅化合物（G）としては、塩化銅、臭化銅、沃化銅、酢酸銅、銅アセチルアセトナート、炭酸銅、ホウフッ化銅、クエン酸銅、水酸化銅、硝酸銅、硫酸銅、稼酸銅などが挙げられる。本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物において、銅化合物（G）の含有割合は、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の（A）～（F）の成分の合計含有量を100質量部とした場合に、0.005～1.0質量部、好ましくは0.01～0.5質量部である。銅化合物（G）の含有割合が上記範囲未満であると、耐熱老化性が劣る傾向があり、一方、上記範囲を越えても、それ以上の耐熱老化性の向上は見られず、物性が低下する傾向がある。

[0035] 銅化合物をポリアミド樹脂組成物中に均一に混ぜ合わせる場合には、銅化合物の分散液として、他の成分と混ぜ合わせるのが良い。銅化合物の分散液とは、銅化合物を室温で液状の液体成分に溶解または分散させたものを指す。液体成分としては、樹脂ペレットに付着し、異種樹脂ペレットの均一な混在状態から同種の樹脂ペレット同士で集まってくる、すなわち、偏析を抑制できる効果を発揮するものであれば特に限定されないが、水が最も簡便である。すなわち、銅化合物の分散液としては、銅化合物の水溶液が好ましい。銅化合物を分散液として用いない場合には、銅化合物が樹脂組成物中に均一に混練されることが難しくなり、安定した品質を保つことが困難となる。また、前記液体成分は、非常に弱い付着力で、各樹脂成分が徐々に分離偏析しようとするのを抑制することができる。

[0036] 本発明では銅化合物と併用する形で安定剤としてハロゲン化アルカリ化合

物を含有することも可能である。このハロゲン化アルカリ化合物としては、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを挙げることができ、特に好ましくはヨウ化カリウムである。

[0037] また、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物には、本発明の特性を阻害しない範囲で、上記（A）～（G）の必須成分以外に、繊維状強化材、無機充填材、光または熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤、離型剤、結晶核剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料、染料等の任意成分を含有することができる。本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物において、（A）～（G）の必須成分以外の任意成分の合計含有量は、最大10質量%であることが好ましい。本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物において、（A）～（G）の必須成分の合計で90質量%以上を占めることが好ましく、95質量%以上を占めることがより好ましい。また、耐候性の観点から、本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の（A）～（F）の成分の合計含有量を100質量部とした場合に、ワラストナイトは5質量部以下であることが好ましく、含有しないことがより好ましい。

[0038] 本発明のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法には、少なくとも原料供給側である上流側から、原料の供給口、サイドフィーダ、排出口を有する押出機（単軸または二軸の押出機、混練機、ニーダーなど）が必要となるが、生産性の面では二軸押出機が好ましい。スクリュアレンジに特に制限は無いが、各成分をより均一に分散させるためにニーディングゾーンを設けることが好ましい。具体的な方法としては、ポリアミド樹脂（A）、（B）、及びアクリル系樹脂（C）の混合物に、カーボンブラックのマスターバッチ（F）、銅化合物（G）の分散液、その他の任意成分をブレンダーでプリブレンドし、原料の供給口から押出機に投入した後、ポリアミド樹脂（A）、（B）及びアクリル系樹脂（C）の少なくとも一部が溶融した状態で、溶融混合物中にマイカ（D）、ガラス繊維（E）をサイドフィーダから押

出機に投入し、溶融混練後ストランド状に吐出し、冷却、カットすることで得られる。

- [0039] 本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、上述のような組成で作製されているので、以下に示す優れた耐候性を有することを特徴とする。すなわち、キセノンウェザーメーターを用いた耐候試験（J I S K - 7 3 5 0 - 2 に準拠）後の色差 ΔE が 3.5 以下、好ましくは 2.5 以下、より好ましくは 2.0 以下である。耐候試験の詳細は、後記する実施例に記載の手順による。色差 ΔE が上記値以下であることにより、降雨に曝される屋外での使用に耐えることができる。

実施例

- [0040] 本発明の効果を以下の実施例により具体的に示すが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例における特性値の評価は以下の方法に従った。

- [0041] (1) ポリアミド樹脂の相対粘度：ポリアミド樹脂 0.25 g を 96% の硫酸 25 ml に溶解し、この溶液 10 ml をオストワルド粘度管に入れ、20℃で測定し、以下の式により算出した。

$$RV = T / T_0$$

RV：相対粘度、T：サンプル溶液の落下時間、T₀：溶媒の落下時間

- [0042] (2) 曲げ強度、曲げ弾性率：ISO-178 に準じて測定した。

- [0043] (3) シボ面均一表面性：シボ加工された板状の金型（シボ深さ：30 μm）を使用し、射出成形機（東芝機械株式会社製、IS80）で、樹脂温度 285℃、金型温度 80℃で成形し、厚み 2.5 mm の成形品を作製後、シボ面の表面性を肉眼で判定した。

[判定基準]

○：シボ転写性が全面にわたり良好で、光沢班がない。

△：シボ転写性が全面にわたり良好ではあるが、部分的に光沢班がある。

。

×：部分的にシボ転写性が異なり、光沢班がある。

[0044] (4) 耐候性の評価

色差 ΔE ：上記(3)で作製したシボ面付き成形品について、JIS K-7350-2に準拠し、キセノンウェザーメーター（スガ試験機株式会社製XL75）を用い、耐候試験（ブラックパネル温度： $63 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度： $50 \pm 5\%$ 、照射方法：120分中18分降雨（水噴射）、照射時間：1250時間、照射度：波長300nm～400nm $60\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{S}$ 、光学フィルター：（内）石英、（外）ボロシリケート#275）を行った。耐候試験前後のシボ平板について、東京電色社製分光測色計TC-1500SXを用いてL、a、b値を測定し、色差 ΔE を算出した。

耐候試験後の成形品表面外観（強化材露出の有無）：下記の基準で判定した。

[判定基準]

- ：強化材の露出が認められない。
- △：強化材の露出がわずかに認められる。
- ×：強化材の露出が認められる。

耐候試験後の成形品表面のシボ状態：下記の基準で判定した。

[判定基準]

- ：シボの模様がはっきり見える。
- △：シボの模様が一部不鮮明である。
- ×：シボの模様が不鮮明である。

[0045] (5) 生産安定性の評価：上記耐候性の評価の色差 ΔE の測定を熔融混練開始直後の樹脂組成物、30分経過後の樹脂組成物、1時間経過後の樹脂組成物を用いて測定した。下記の基準で判定した。

[判定基準]

- ：（最大の ΔE ）－（最小の ΔE ）が0.5未満
- △：（最大の ΔE ）－（最小の ΔE ）が0.5以上1.0未満
- ×：（最大の ΔE ）－（最小の ΔE ）が1.0以上

[0046] 使用した原料は、下記の通りである。

・結晶性脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）

PA6：ポリアミド6、MEIDA社製「M2000」、相対粘度2.0

PA66：ポリアミド66、ソルベ社製「スタバミド24AE」、相対粘度2.4

・非晶性ポリアミド樹脂（Ｂ）

G21：ポリアミド6T6I、エムス社製「グリボリーG21」、相対粘度2.0

G16：ポリアミド6T6I、エムス社製「グリボリーG16」、相対粘度1.8

・アクリル系樹脂（Ｃ）

ポリメタクリル酸メチル、クラレ社製「パラペットGF」

[0047] ・マイカ（Ｄ）

Repco社製「S-325」

・ガラス繊維（Ｅ）

日本電気硝子社製「T-275H」（円形断面ガラス繊維チョップドストランド：直径11 μ m）

[0048] ・カーボンブラックのマスターバッチ（Ｆ）

住化カラー社製「EPC-840」、ベース樹脂 LDPE樹脂、カーボンブラック含有量43質量%

・銅化合物（Ｇ）

臭化第二銅：和光純薬社製 純度99.9%

[0049] ＜実施例1～9、比較例1～4＞

表1に示す含有割合で、マイカ（Ｄ）、ガラス繊維（Ｅ）以外の成分をブレンドし、コペリオン社製ベント式二軸押出機「STS35mm」（バレル12ブロック構成）を用いてシリンダー温度280℃、スクリュウ回転数250rpmの押出条件で熔融混合し、次いでマイカ（Ｄ）、ガラス繊維（Ｅ）をサイドフィード方式で供給し熔融混練を行った。実施例1～9、比較例3に関しては、銅化合物を水に溶解させてからブレンドを実施した（銅化

物の添加方法A)。比較例1、2、4に関しては、銅化合物をそのまま直接ブレンドさせた(銅化合物の添加方法B)。押出機から押出されたストランドを急冷してストランドカッターでペレット化した。得られたペレットを100℃で12時間乾燥した後、射出成形機(東芝機械株式会社製、IS80)でシリンダー温度285℃、金型温度90℃にてシボ平板を成形して評価に供した。評価結果も表1に記した。

[0050] [表1]

組成	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
銅化合物の添加方法	結晶性脂肪族ポリアミド樹脂(A) PA6	21.5	22.5	21.5	24	21.5	20.5	21.5	0	21.5	23.5	24	23.5	21.5
	結晶性脂肪族ポリアミド樹脂(A) PA66	0	0	0	0	0	0	0	21.5	0	0	0	0	0
	非晶性ポリアミド樹脂(B) G21	12.5	11.5	13	14.5	12.5	11.5	12.5	12.5	0	10.5	14.5	14.5	12.5
	非晶性ポリアミド樹脂(B) G16	0	0	0	0	0	0	0	0	12.5	0	0	0	0
	アクリル系樹脂(C)	4	4	4	3.5	4	6	4	4	4	4	2	4	4
	マイカ(D)	20	20	20	20	16	20	21	20	20	20	20	20	20
	ガラス繊維(E)	37.5	37.5	37.5	33.5	41.5	37.5	38.5	37.5	37.5	37.5	35	35	37.5
	カーボンブラックのマスターバッチ(F)	4.5	4.5	4	4.5	4.5	4.5	2.5	4.5	4.5	4.5	4.5	3	4.5
銅化合物の添加方法	銅化合物(G)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	(B)/(A)	0.58	0.51	0.60	0.60	0.58	0.56	0.58	0.58	0.58	0.45	0.60	0.62	0.58
	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B
	曲げ強度	280	280	280	275	290	280	285	280	280	280	278	280	280
	曲げ弾性率	18	18	18	17	19	18	18	18	18	18	18	18	18
	シボ面均一表面性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	色差 ΔE	2.0	2.0	2.0	2.3	2.0	1.3	2.1	2.0	2.0	2.0	3.1	2.1	2.0
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○
評価結果	試験後のシボの状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×
	生産安定性	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(2.7)	(1.9)	(0.8)	(2.8)

[0051] 表 1 から、実施例 1 ～ 9 の試験片は、耐候試験前後の色差 ΔE が小さく、表面外観（シボ面の均一性）が高度に優れ、かつ耐候試験後でも優れた表面外観を維持できる耐候性を有し、さらに生産性も優れていた。一方、比較例 1 の試験片は、表面外観（シボ面の均一性）が満足できるものではなく、生産性も悪かった。比較例 2 の試験片は、表面外観（シボ面の均一性）は優れるものの、耐候試験後は優れた表面外観を維持できておらず、生産性も悪かった。比較例 3 の試験片は、表面外観（シボ面の均一性）は優れるものの、耐候試験後は表面外観を維持できておらず、生産性もやや悪かった。比較例 4 の試験片は、実施例 1 の試験片に比べて生産性が悪かった。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明にて製造されるガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、アウターハンドル、アウタードアハンドル、ホイールキャップ、ルーフレール、ドアミラーベース、ルームミラーアーム、サンルーフデフレクター、ラジエーターファン、ラジエーターグリル、ベアリングリテーナー、コンソールボックス、サンバイザーアーム、スポイラー、スライドドアレールカバーなどの車両用の内装、外装部品用に好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶性脂肪族ポリアミド樹脂（A）、非晶性ポリアミド樹脂（B）、アクリル系樹脂（C）、マイカ（D）、ガラス繊維（E）、及びカーボンブラックのマスターバッチ（F）をそれぞれ（17～30）：（10～16）：（3～8）：（10～25）：（20～50）：（1～8）の質量比で含有し、前記（A）と（B）の質量比（B）／（A）が0.50～0.61を満たし、さらに前記（A）～（F）成分の合計含有量を100質量部とした場合に銅化合物（G）を0.005～1.0質量部の割合で含有するガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、
- 原料供給側である上流側から、原料の供給口、サイドフィーダ、排出口を有する押出機を用い、前記（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び（F）成分、並びに前記（G）成分の分散液を原料の供給口から供給し、前記（D）成分、及び（E）成分をサイドフィーダから供給することを特徴とするガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記（G）成分の分散液が、前記（G）成分の水溶液である請求項1に記載のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/08(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/105(2018.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i

FI: C08J5/08 CEY; C08J3/22 CFG; C08K3/04; C08K3/105; C08K3/34; C08K7/14; C08L33/04; C08L77/00

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)

C08J5/08; C08J3/22; C08K3/04; C08K3/105; C08K3/34; C08K7/14; C08L33/04; C08L77/00

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-98149 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 10.04.2001 (2001-04-10) example 1, paragraph [0001]	1-2
Y	WO 2017/094696 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 08.06.2017 (2017-06-08) paragraphs [0001], [0019]-[0020], [0041], examples, comparative examples	1-2
Y	JP 2014-15588 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 30.01.2014 (2014-01-30) paragraph [0143]	2
A	WO 00/32693 A1 (UNITIKA LTD.) 08.06.2000 (2000-06-08)	1-2
A	JP 2010-189467 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 02.09.2010 (2010-09-02)	1-2



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
16 April 2020 (16.04.2020)

Date of mailing of the international search report
28 April 2020 (28.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/216770 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 29.11.2018 (2018-11-29)	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/005778

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2001-98149 A	10 Apr. 2001	US 2003/0125440 A1 examples EP 1088852 A1 TW 593491 B	
WO 2017/094696 A1	08 Jun. 2017	US 2018/0371185 A1 paragraphs [0001], [0026]-[0027], [0080], examples, comparative examples CN 108291086 A BR 112018009918 A MX 2018006667 A	
JP 2014-15588 A	30 Jan. 2014	(Family: none)	
WO 00/32693 A1	08 Jun. 2000	EP 1162236 A1	
JP 2010-189467 A	02 Sep. 2010	(Family: none)	
WO 2018/216770 A1	29 Nov. 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/08(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/105(2018.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i FI: C08J5/08 CEY; C08J3/22 CFG; C08K3/04; C08K3/105; C08K3/34; C08K7/14; C08L33/04; C08L77/00		
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）） C08J5/08; C08J3/22; C08K3/04; C08K3/105; C08K3/34; C08K7/14; C08L33/04; C08L77/00		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利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
Y	JP 2001-98149 A（東洋紡績株式会社）10.04.2001（2001-04-10） 実施例1、段落0001	1-2
Y	WO 2017/094696 A1（東洋紡株式会社）08.06.2017（2017-06-08） 段落0001、段落0019～0020、0041、実施例、比較例	1-2
Y	JP 2014-15588 A（旭化成ケミカルズ株式会社）30.01.2014（2014-01-30） 段落0143	2
A	WO 00/32693 A1（ユニチカ株式会社）08.06.2000（2000-06-08）	1-2
A	JP 2010-189467 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社）02.09.2010 （2010-09-02）	1-2
A	WO 2018/216770 A1（東洋紡株式会社）29.11.2018（2018-11-29）	1-2
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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、一般的な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 16.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020
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） 春日 淳一 4F 4866 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2020/005778

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-98149	A	10.04.2001	US 2003/0125440 A1 Examples EP 1088852 A1 TW 593491 B	
WO	2017/094696	A1	08.06.2017	US 2018/0371185 A1 [0001], [0026]-[0027], [0080], Examples, Comparative Examples CN 108291086 A BR 112018009918 A MX 2018006667 A	
JP	2014-15588	A	30.01.2014	(ファミリーなし)	
WO	00/32693	A1	08.06.2000	EP 1162236 A1	
JP	2010-189467	A	02.09.2010	(ファミリーなし)	
WO	2018/216770	A1	29.11.2018	(ファミリーなし)	