

(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
2011 年 6 月 16 日(16.06.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/070959 A1

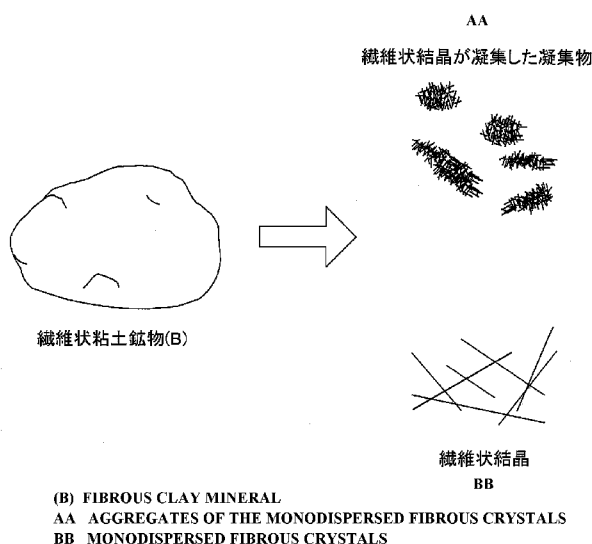
- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01) C08K 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071537
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-279011 2009 年 12 月 9 日(09.12.2009) JP
特願 2010-183673 2010 年 8 月 19 日(19.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 正木 辰典 (MASAKI, Tatsunori).
- (74) 代理人: 原田 洋平(HARADA, Yohei); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 1 0 番 1 0 号 オーエックス西本町ビル 4 階 Osaka (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, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物、およびポリアミド樹脂組成物の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a polyamide resin composition containing 70 to 99.5 parts by mass of a polyamide resin (A) and 0.5 to 30 parts by mass of a fibrous clay mineral (B), which is characterized in that monodispersed fibrous crystals of the fibrous clay mineral (B) and/or aggregates of said monodispersed fibrous crystals are dispersed within the polyamide resin (A) in the following state (I) and state (II); state (I) being a state in which the fiber length of each monodispersed fibrous crystal is 0.01 to 40μm, and the maximum outer diameter of the aggregates of the monodispersed fibrous crystals is 0.01 to 40μm; and state (II) being a state in which the shortest distance between each monodispersed fibrous crystal, the shortest distance between each aggregate of the monodispersed fibrous crystals, and the shortest distance between one monodispersed fibrous crystal and the aggregates of the monodispersed fibrous crystals are all between 1 and 100nm.

(57) 要約: ポリアミド樹脂 (A) 70 ~ 99.5 質量部および繊維状粘土鉱物 (B) 0.5 ~ 30 質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、ポ

リアミド樹脂 (A) 中に、繊維状粘土鉱物 (B) が単分散した繊維状結晶、および/または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物が、下記 (I) および (II) の状態で分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。(I) 単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が 0.01 ~ 40 μm であり、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が 0.01 ~ 40 μm である。(II) 単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも 1 ~ 100 nm である。

WO 2011/070959 A1

WO 2011/070959 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂組成物、およびポリアミド樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、従来の繊維で強化されたポリアミド樹脂と比較して密度が低く、機械的特性に優れ、製造工程が簡略化されたポリアミド樹脂組成物、および該ポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂の機械的強度などを強化する方法として、該ポリアミド樹脂にガラス繊維や炭素繊維などの繊維や、炭酸カルシウムなどの無機充填材を強化材として配合し樹脂組成物とすることが既に広く知られている。

[0003] しかしながら、このような強化材はポリアミド樹脂との親和性に乏しいため、得られるポリアミド樹脂組成物の靱性が低下するという問題があった。さらに、繊維により強化されたポリアミド樹脂組成物を成形することにより得られる成形品は、そりが大きくなるという問題があった。また、無機充填材により強化されたポリアミド樹脂組成物においては、該無機充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しない。そのため、密度が著しく増加し、それにより得られる成形体の質量が増加するという問題があった。

[0004] 加えて、ポリアミド樹脂を構成するモノマーが出発原料であると考えた場合、上記のように強化されたポリアミド樹脂組成物を得るためには、２段階の工程が必要である。つまり、ポリアミドモノマーを重合させてポリアミド樹脂を得る工程と、重合により得られたポリアミド樹脂と強化材を混合する工程が必要となる。したがって、製造工程の簡略化という観点からは、工業的に不利であるという問題点があった。

[0005] 上記の問題点を解決する試みとして、モンモリロナイトや雲母に代表される層状珪酸塩粘土鉱物をポリアミドモノマーに配合した状態で重合を行い、ポリアミド樹脂組成物を得る方法が提案されている。かかる場合においては

、ポリアミド鎖を層状珪酸塩粘土鉱物の層間に侵入させることによって、両者が微細に均一分散した樹脂組成物を得ることができる。例えば、JP 62-74957 A および特許第 2747019 号公報には、ポリアミド樹脂とモンモリロナイトからなる樹脂組成物および該樹脂組成物の製造方法が記載されている。また、特許第 2941159 号公報および特許第 3409921 号公報には、ポリアミド樹脂と雲母からなる樹脂組成物および該樹脂組成物の製造方法が記載されている。

[0006] 上記の文献において得られるポリアミド樹脂組成物は、ガラス繊維やその他の無機充填材により強化されたポリアミド樹脂組成物と比較して、密度が低く、かつ曲げ特性に優れるものである。しかし、これにより得られるポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性は非常に低く、その使用用途がかなり限定される。

[0007] これら層状珪酸塩粘土鉱物は劈開（結合力が小さいことにより発生する結晶の特定方向に沿った割れ）を起こしやすい。そのため、層状珪酸塩粘土鉱物が少量添加された場合であっても、上記の文献において得られるポリアミド樹脂組成物の熔融粘度が増加する。その結果、重合終了後の反応容器からのポリアミド樹脂組成物の払い出しが困難となる。よって、ポリアミド樹脂組成物を反応容器から高収率で回収するためには、実質的に、ポリアミド樹脂組成物中に層状珪酸塩粘土鉱物を数質量%しか配合できないという問題点があった。

[0008] 一方、JP 2008-280376 A には、ポリアミド樹脂に予めカップリング剤で処理をした膨潤性層状珪酸塩を配合することにより、得られるポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性を改善する方法が記載されている。しかしながら、このような方法でも、実用に耐えうるレベルまで耐衝撃性を向上させることはできなかった。

[0009] このような問題を解決するため、層状ではない粘土鉱物（例えば、繊維状粘度鉱物）を用いたポリアミド樹脂組成物が検討されている。層状ではない粘土鉱物を用いた場合は、高い濃度で配合されることが可能であり、例えば

、ポリアミド樹脂の重合時に添加した場合であっても高濃度で配合される。

[0010] 例えば、JP 63-251461 A および JP 6-84435 B には、ポリアミド樹脂と繊維状複鎖構造型粘土鉱物からなる樹脂組成物、およびその製造方法が記載されている。JP 63-251461 A および JP 6-84435 B で得られるポリアミド樹脂組成物においては、層状珪酸塩粘土鉱物を用いた場合と比較して、高い濃度で粘土鉱物を配合させることが可能である。

[0011] しかしながら、JP 63-251461 A のように未処理の繊維状複鎖構造型粘土鉱物を用いて得られるポリアミド樹脂組成物であったり、JP 6-84435 B のように繊維状複鎖構造型粘土鉱物からなる水懸濁液に対しカップリング剤を配合した後、ナイロンモノマーとともに重合して得られるポリアミド樹脂組成物であったりしても、粘土鉱物のポリアミド樹脂中への分散状態が悪く、強化効果としては不十分であった。さらに、耐衝撃性に関してもガラス繊維や炭素繊維で強化されたポリアミド樹脂に到底及ばないものであった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 従って、本発明の課題は、上記のような問題点を解決し、密度が低く、機械的特性に優れ、製造工程が簡略化されたポリアミド樹脂組成物、および該ポリアミド樹脂組成物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド樹脂に繊維状粘土鉱物を特定の状態で分散させたポリアミド樹脂組成物は、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。さらに特定のカップリング剤を用いた場合には、耐衝撃性が向上することを見出し、本発明に到達した。

[0014] すなわち、本発明は、以下の(1)～(8)を要旨とするものである。

(1) ポリアミド樹脂(A) 70～99.5質量部および繊維状粘土鉱物(

B) 0.5～30質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂(A)中に、繊維状粘土鉱物(B)が単分散した繊維状結晶、および／または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物が、下記(I)および(II)の状態で分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

(I) 単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が0.01～40 μm であり、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が0.01～40 μm である。

(II) 単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも1～100nmである。

(2) ポリアミド樹脂(A)と繊維状粘土鉱物(B)との合計100質量部に対して、カップリング剤(C)を0.05～5質量部含有することを特徴とする(1)のポリアミド樹脂組成物。

(3) 繊維状粘土鉱物(B)がセピオライトおよび／またはパリゴルスカイトであることを特徴とする(1)または(2)のポリアミド樹脂組成物。

(4) カップリング剤(C)がエポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基から選ばれる反応性を有する基を含むシランカップリング剤であることを特徴とする(2)または(3)のポリアミド樹脂組成物。

(5) ポリアミド樹脂(A)を構成するモノマー70～99.5質量部および酸(D)0.01～5質量部を前記モノマーの融点以上の温度Tで溶融させた後、さらに繊維状粘土鉱物(B)0.5～30質量部をせん断速度1000～20000 s^{-1} で混合する工程(i)と、該工程(i)で得られた混合物を溶融重合する工程(ii)とを含み、該繊維状粘土鉱物(B)の単分散した繊維状結晶、および／または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物が、下記(I)および(II)の状態で分散されたポリアミド樹脂組成物を得ることを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(I) 単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が0.01～40 μm であり、

単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外径が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

(I I) 単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも $1 \sim 100 \text{nm}$ である。

(6) 工程(i)において、ポリアミド樹脂(A)を構成するモノマーと繊維状粘土鉱物(B)との合計 100 質量部に対して、カップリング剤(C) $0.05 \sim 5$ 質量部を混合することを特徴とする(5)のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(7) 工程(ii)の後に、さらにポリアミド樹脂(A)を構成するモノマーと繊維状粘土鉱物(B)との合計 100 質量部に対して、カップリング剤(C) $0.05 \sim 5$ 質量部を加えて熔融混練する工程(iii)を含むことを特徴とする(5)のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(8) 工程(i)において、混合時間 0.5 時間以上経過後の温度 T におけるB型粘度計で測定した回転粘度が $1 \sim 500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ となるように混合することを特徴とする(5)から(7)いずれかのポリアミド樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、密度が低く、機械的特性に優れ、製造工程が簡略化されたポリアミド樹脂組成物を提供することができる。さらに本発明によれば、該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。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明に用いられる繊維状粘土鉱物(B)の分散状態を示す概略図である。

[図2]分散状態における繊維状粘土鉱物(B)の繊維長または最大外寸を示す概略図である。

[図3]分散状態における繊維状粘土鉱物(B)の最短距離を示す概略図である

。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0018] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（Ａ）〔以下、単に「成分（Ａ）」と称する場合がある〕中に繊維状粘土鉱物（Ｂ）〔以下、単に「成分（Ｂ）」と称する場合がある〕が分散してなるものである。

[0019] 本発明における成分（Ａ）とは、アミノカルボン酸、ラクタム、またはジアミンとジカルボン酸を主たる原料として、アミド結合を主鎖内に有する重合体である。

[0020] アミノカルボン酸としては、６－アミノカプロン酸、１１－アミノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸等が挙げられる。ラクタムとしては、ε－カプロラクタム、ω－ウンデカノラクタム、ω－ラウロラクタム等が挙げられる。

[0021] 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、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。ジカルボン酸としては、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。なお、これらのジアミンとジカルボン酸は一对の塩として用いることもできる。

[0022] 成分（Ａ）の好ましい例としては、ポリカプロアミド（ナイロン６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー（ナイロン６／６６）、ポリウンデカアミド（ナイロン１１）、ポリカプロアミド／ポリウンデカミドコポリマー（ナイロン６／１１）、ポリデカミド（ナイロン１２）、ポリカプロアミド／ポリドデカミドコポリマー（ナイロン６／１２）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン６１２）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン１１６）、およびこれらの混合物、あるいはこれらの重合体等が挙げられる。

- [0023] 上記の中でも、耐熱性に優れ、成形加工が容易である観点から、ナイロン6、ナイロン66が特に好ましい。
- [0024] 本発明における成分(B)は、繊維状の含水マグネシウム珪酸塩鉱物であることが好ましい。なかでも、ポリアミド樹脂中への分散の容易性、得られたポリアミド樹脂組成物の熔融粘土の上昇を抑制しやすい観点から、特に、セピオライト、パリゴルスカイトが好ましく用いられる。
- [0025] セピオライトは $Mg_8H_2(SiO_4O_{11}) \cdot 3H_2O$ を主成分として含有する天然鉱物であり、パリゴルスカイトは $Mg_8Al_2Si_8O_{20}(OH_2) \cdot 8H_2O$ を主成分として含有する天然鉱物である。なお、パリゴルスカイトにおいては、マグネシウムが鉄やアルミニウムによって置換されていてもよい。
- [0026] 上述の成分(B)は、窒素雰囲気下における20℃から200℃に昇温したときの熱重量減少率が1～80質量%であることが好ましく、2～55質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることが特に好ましい。その理由を下記に説明する。
- [0027] 成分(B)において、20℃から200℃に昇温したときの減少する成分は、主に吸着水や沸石水である。吸着水や沸石水が成分(B)中に多く存在する場合、成分(A)を構成するモノマーが、該モノマー自身が有する親水性により成分(B)の中に侵入しやすくなる。その結果として、成分(B)の分散を促進することができる。すなわち、20℃から200℃に昇温したときの熱重量減少率が1質量%以上であると、分散性がより向上するのである。一方、吸着水や沸石水が多く、熱重量減少率が80質量%を超えると、成分(B)がゲル状となり、工程(i)において成分(A)を構成するモノマー溶液への分散が困難になることがあるため、好ましくはない。
- [0028] 成分(B)の基本的な構造を以下に説明する。
- [0029] 成分(B)は、八面体の酸化マグネシウム層を中心層として、その両側に正四面体の珪酸塩層が配された三層構造を有するものである。この三層構造はX軸方向(繊維長方向)に沿って伸びているため、成分(B)の結晶は繊維状(繊維状結晶)となる。また複数の繊維状結晶が繊維方向に沿って凝集

することもある。

[0030] また、正四面体の珪酸塩層は数単位ごとにZ軸上で反転して結合しているため、八面体の酸化マグネシウム層は不連続層となり、繊維断面にゼオライト孔を形成する。また、成分(B)は、X軸方向に沿って、多数のシラノール基(Si-OH基)を有している。そのため、前記ゼオライト孔と粒子間の空隙には水などの極性の高い物質が浸入しやすいという性質を有する。

[0031] 上記のように、本発明における成分(B)は、他の粘土鉱物と比較して繊維状でありながらも、多孔性である。そのため、嵩高い反面、ポリアミド樹脂との親和性に優れ、高密度となることなく樹脂組成物中に配合することができ、効果的に曲げ特性を向上させることができる。

[0032] すなわち、成分(B)は、成分(A)中に十分に分散することが必要であり、成分(A)中において成分(B)が単分散した繊維状結晶や、複数の繊維状結晶が束になった凝集物の状態で分散している。それにより、本発明の樹脂組成物は、密度が低く、かつ曲げ特性に優れるものとなる。

[0033] 本発明において、十分に分散している状態とは、図1に示されたように、成分(A)中の成分(B)が、単分散した繊維状結晶、または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の状態であり、かつ下記(I)および(II)を同時に満足する場合をいうものである。

(I) 単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。かつ単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

(II) 単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも $1 \sim 100 \text{nm}$ であり、好ましくは $10 \sim 50 \text{nm}$ である。

[0034] 上記(I)において、繊維長が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、成分(A)の強化効果が不十分になるという問題がある。一方、 $40 \mu\text{m}$ を超えるとポリ

アミド樹脂組成物としたときに、応力がかかる場合にクラックが生じやすくなり、機械強度が低下するため好ましくない。

[0035] 上記（I）において、凝集物の最大外寸が0.01 μ m未満であると、成分（A）の強化効果が不十分になるという問題がある。一方、40 μ mを超えるとポリアミド樹脂組成物としたときに、応力がかかる場合にクラックが生じやすくなり、機械強度が低下するため好ましくない。

[0036] 上記（I）において、単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、および単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸は、透過型電子顕微鏡で樹脂組成物の内部を観察し測定した値をいい、詳しい測定方法については後述する。

[0037] 図2に、単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、および単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸を示す。図2において、（a）は、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸を示す。（b）は単分散した一本の繊維状結晶の繊維長を示す。

[0038] 上記（I I）において、単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離が1nm未満であると、ポリアミド樹脂組成物の流動性が極端に低下し、成形加工が困難となるという問題がある。一方、100nmを超えると、成分（B）による成分（A）の強化効果が低下し、十分な曲げ特性を付与することができない。

[0039] なお、本発明における単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した一本の繊維状結晶の凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離とは、透過型電子顕微鏡で樹脂組成物の内部を観察し、単分散した繊維状結晶同士、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物において最短距離のものをいい、詳しい測定方法については後述する。

[0040] 図3に、本発明における単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した一本の繊維状結晶の凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離を示す。図3において、(c)は単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離を示す。(d)は単分散した繊維状結晶同士間の最短距離を示す。(e)は単分散した一本の繊維状結晶の凝集物同士間の最短距離を示す。

[0041] 本発明において、樹脂組成物中、成分(A)と成分(B)の配合比率は、 $99.5/0.5 \sim 70/30$ (質量部)であることが必要であり、好ましくは $96/4 \sim 75/25$ (質量部)であり、さらに好ましくは $93/7 \sim 80/20$ (質量部)である。成分(B)の配合量が0.5質量部未満であると、成分(A)の強化効果が不十分となる。一方、30質量部を超えると、得られた樹脂組成物が脆くなるという問題がある。

[0042] 本発明においては、成分(A)および成分(B)に加えて、さらにカップリング剤(C) [以下、単に「成分(C)」と称する場合がある] が含有されていてもよい。成分(C)とは、成分(A)および成分(B)と親和性または反応性を有する官能基を含有する化合物である。成分(C)によって成分(A)と成分(B)の界面破壊が抑制され、耐衝撃性が向上する。特に(B)はその表面にSi-OHが多く存在しているため、他の無機充填材に比べて耐衝撃向上効果が非常に大きい。

[0043] 成分(C)として用いることのできる化合物としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤が挙げられる。なかでも、成分(B)との反応性の観点からシランカップリング剤が好ましい。さらに、成分(B)との反応性の観点からアルコキシシラン化合物が好ましい。

[0044] このようなアルコキシシラン化合物の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメ

トキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基含有アルコキシシラン化合物、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどのアクリロキシ基含有アルコキシシラン化合物、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。これらの中で、成分(A)との反応性の観点からエポキシ基含有アルコキシシラン、ウレイド基含有アルコキシシラン、イソシアネート基含有アルコキシシランが特に好ましい。

- [0045] 本発明において、成分(C)の配合量は、成分(A)と成分(B)との合計100質量部に対して0.05~5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~3質量部であり、特に好ましくは0.5~2質量部である。上記配合の範囲において、配合量が増加するとともに耐衝撃性が向上する傾向があり、また得られる樹脂組成物の溶融粘度が増大する傾向がある。成分(C)の配合量が0.05質量部未満であると、成分(A)と成分(B)との相互作用向上効果が不十分となり、耐衝撃性が改善されない場合がある。一方、5質量部を超えると、成分(A)の溶融粘度の増大が顕著となり、生産性が低下するばかりでなく、得られる樹脂組成物の靱性が損なわれ耐衝撃性が低下してしまう場合がある。

[0046] 次に、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法について説明する。

[0047] 本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、以下の方法を用いることができる。

[0048] すなわち、ポリアミド樹脂（Ａ）を構成するモノマーおよび酸（Ｄ）を前記モノマーの融点以上の温度Ｔで溶融させた後、さらに繊維状粘土鉱物（Ｂ）をせん断速度 $1000 \sim 20000 \text{ sec}^{-1}$ で混合する工程（ｉ）（つまり、混合工程）と、該工程（ｉ）で得られた混合物を溶融重合する工程（ｉｉ）（つまり、溶融重合工程）とを含むものである。すなわち、成分（Ａ）を構成するモノマー、成分（Ｂ）および酸（Ｄ）の混合物を調製してスラリー状とし、該混合物を溶融重合に付する方法である。この製造方法によれば、（繊維状粘土鉱物（Ｂ）を十分に分散させ、曲げ特性に優れた樹脂組成物が得られる）という効果を奏することができる。

[0049] 本発明の製造方法において、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の配合比率は、 $99.5/0.5 \sim 70/30$ （質量部）であることが必要であり、好ましくは $96/4 \sim 75/25$ （質量部）であり、さらに好ましくは $93/7 \sim 80/20$ （質量部）である。成分（Ｂ）の配合量が 0.5 質量部未満であると、成分（Ａ）の強化効果が不十分となる。一方、 30 質量部を超えると、得られた樹脂組成物が脆くなるという問題がある。

[0050] 工程（ｉ）について説明する。

[0051] 工程（ｉ）において、酸（Ｄ）は、成分（Ａ）を構成するモノマーを重合する際に、触媒として作用する役割を担う。加えて、成分（Ｂ）が、上記セピオライトやパリゴルスカイトである場合には、酸（Ｄ）は工程（ｉ）において成分（Ａ）を構成するモノマーと反応し、その結果得られた反応物が、シラノール基を多数有している成分（Ｂ）中に侵入することにより成分（Ｂ）の分散性を促進させることが可能である。

[0052] 酸（Ｄ）としては、 pK_a （ 25°C 、水中での値）が 6 以下である酸であれば、無機酸、有機酸のいずれであってもよい。具体的には、無機酸として、リン酸、亜リン酸、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。有機酸として、ギ

酸、酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、N-ホルミル- ϵ -アミノカプロン酸等が挙げられる。上記の中でも、成分(A)を構成するモノマーとの反応性の観点から、亜リン酸が好ましい。

[0053] 酸(D)の使用量は、成分(A)を構成するモノマー100質量部に対して、0.01~5質量部であることが必要であり、0.1~1質量部であることが好ましい。酸(D)の使用量が0.01質量部未満であると、成分(B)の分散促進効果が十分発揮されない場合がある。また成分(A)の重合速度が遅くなる場合がある。一方、5質量部を超えると、高重合度のポリアミド樹脂(A)が得られないとともに、反応容器の腐食等の問題が起こる場合がある。

[0054] 工程(i)においては、繊維状粘土鉱物(B)とともに、上述のカップリング剤(C)を混合することが好ましい。工程(i)において成分(C)を混合することで、成分(A)および成分(B)と親和性または密着性を向上させることができ、成分(C)によって成分(A)と成分(B)の界面破壊が抑制され、耐衝撃性が向上する。特に(B)はその表面にSi-OHが多く存在しているため、他の無機充填材に比べて耐衝撃向上効果が非常に大きい。

[0055] 工程(i)で成分(C)を添加する場合は、成分(C)と成分(A)および成分(B)との反応が十分起きる。そのため、成分(C)の配合量が少量でも耐衝撃性の向上が十分見込め、さらには製造工程が簡略化できるために工業的に大いに有益である。しかしながら成分(C)の配合量が多いと工程(ii)中に樹脂の増粘が起きる場合があるため注意が必要である。この場合、重合装置内を高圧にすることで重合装置から払い出すことができる。

[0056] 工程(i)において、混合時間0.5時間以上経過後の温度TにおけるB型粘度計で測定した回転粘度が1~500Pa·sであることが好ましく、より好ましくは5~400Pa·s、特に好ましくは10~300Pa·sである。上記工程(i)において、回転粘度が500Pa·sを超えると、混合物の流動性が極度に低下していることになる。よって、次の工程(ii)中に

において該混合物が均一な反応を起こすことが困難となり、重合が不十分となる場合がある。さらに、工程 (i) から工程 (ii) への移行も困難となり、生産性の低下を招く。一方、 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である場合には、成分 (B) の分散が悪くなるため、成分 (A) の補強効果が不十分となる場合がある。

[0057] つまり、工程 (i) において、混合時間 0.5 時間以上経過後の温度 T における B 型粘度計で測定した回転粘度が $1 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であると、成分 (A) 中の成分 (B) の分散状態が、上記の (I) および (II) を同時に満足する状態となるのである。

[0058] この混合物の粘度を制御するためには、成分 (B) の配合量や、混合時間 (処理時間) を適宜選択する必要がある。

[0059] 工程 (i) において、せん断速度、混合時間を調整することにより、混合時間 0.5 時間以上経過後の温度 T における B 型粘度計で測定した回転粘度を上述の範囲に制御することができる。

[0060] ここで、せん断速度とは、例えば、ホモミキサーのようなローター／ステーター型攪装置を用いる場合において、ローター／ステーター間にできる僅かな間隙の距離 (クリアランス) とローター (攪拌翼) の攪拌回転数により求められる数値であり、次式により求められる。

[0061] $\text{せん断速度 (s e c}^{-1}\text{)} = [\text{攪拌翼直径 (m)} \times \pi \times \text{攪拌回転数 (r p m)} / 60] / \text{クリアランス (m)}$

また、攪拌装置自体にステーターを有しないプロペラミキサーを用いる場合は、プロペラ (攪拌翼) 先端と攪拌槽との距離をクリアランスとして、上記のせん断速度を求めることができる。この場合、攪拌槽の形状としては、攪拌効率を高めるために円筒形が好ましい。また、攪拌に供した混合物の攪拌槽外への飛散を抑制するために、遮蔽板等によって適度に混合物の飛散を抑制できる構造を有することが好ましい。

[0062] 工程 (i) におけるせん断速度は、 $1000 \sim 20000 \text{ s e c}^{-1}$ であることが必要であり、 $2000 \sim 17000 \text{ s e c}^{-1}$ であることが好ましく、 $3000 \sim 15000 \text{ s e c}^{-1}$ であることがより好ましい。せん断速度が 10

00 sec⁻¹未満であると、繊維状粘土鉱物（B）の分散が不十分になってしまうという問題がある。一方、20000 sec⁻¹を超えると、せん断が強すぎるために回転粘度の制御が難しくなるという問題がある。

[0063] 工程（i）において、混合物に対し上記せん断速度を与えるためには、一例として、攪拌装置として、クリアランスが0.5～5mmの範囲で制御できる攪拌装置を用いることが好ましい。

[0064] また、工程（i）において、混合物に対して、上記範囲のせん断速度を与えるためには、工程（i）における攪拌回転数を、100～10000 rpmの範囲で制御することが好ましい。

[0065] 工程（i）における混合時間は、回転粘度を上記の範囲に制御する観点から、0.5～6時間であることが好ましく、1～4時間であることがより好ましい。

[0066] 成分（B）を工程（i）で用いる際の形態は、成分（A）を構成するモノマー中における分散性を向上させることができれば特に制限されるものではない。粉末状であれば分散させやすいため、特に好ましい。

[0067] 工程（i）における混合方法は、成分（A）を構成するモノマー、成分（B）および酸（D）が均一に混合されるものであれば特に限定されない。工程（i）としては、まず成分（A）を構成するモノマーと酸（D）とを加熱攪拌しながら成分（A）を構成するモノマーを熔融状態で混合させ、その後、成分（B）を混合することが好ましい。このように混合を行うことで、成分（B）の分散性がより向上する。

[0068] なお、工程（i）の加熱温度は、成分（A）を構成するモノマーが熔融する温度、すなわち、成分（A）を構成するモノマーの融点以上の温度である必要がある。例えば、ポリアミド樹脂を構成するモノマーとして、ε-カプロラクタムを用いた場合は、加熱温度を69℃以上にして熔融させることが好ましい。また、アジピン酸／ヘキサメチレンジアミンの等モル塩を用いた場合は、加熱温度を202℃以上にして熔融させることが好ましい。また、工程（i）の攪拌条件に関しても、攪拌翼の形状や回転数などは特に限定される

ものではない。

[0069] 工程 (i) に用いる混合を行うための装置としては、公知の混合装置を用いることができる。そのような混合装置としては、プロペラミキサー、タービンミキサー、ホモミキサーのような攪拌機を用いることができる。なかでも、取扱いの点でホモミキサーを用いることが好ましい。

[0070] 工程 (ii) について説明する。

[0071] 工程 (ii) は、工程 (i) にて得られた混合物を溶融重合する工程である。溶融重合の条件は、特に制限されないが、重合効率を向上させる観点から、重合温度 $240 \sim 280^{\circ}\text{C}$ で、重合時間 $0.5 \sim 3$ 時間とすることが好ましい。

[0072] 本発明においては、上記の工程 (ii) の後に、さらにカップリング剤 (C) を加えて溶融混練する工程 (iii) (つまり、溶融混練工程) を含んでいてもよい。工程 (iii) において成分 (C) を混合することで、成分 (A) および成分 (B) との親和性または密着性を向上させることができる。加えて、成分 (C) によって成分 (A) と成分 (B) の界面破壊が抑制され、耐衝撃性が向上する。特に (B) はその表面に Si-OH が多く存在しているため、他の無機充填材に比べて耐衝撃向上効果が非常に大きい。

[0073] 工程 (ii) で得られた成分 (A)、成分 (B) および成分 (D) からなるポリマーに、成分 (C) を工程 (iii) によって添加すると、重合装置内を高圧にする必要がないため、大気圧下での取り扱いが可能である。また、溶融混練時に他の添加剤も併用することができる。

[0074] 工程 (i) または工程 (iii) で成分 (C) を添加する場合における成分 (C) の配合量は、成分 (A) と成分 (B) との合計 100 質量部に対して $0.05 \sim 5$ 質量部であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 3$ 質量部である。成分 (C) の配合量が 0.05 質量部未満であると、成分 (A) と成分 (B) との相互作用向上効果が不十分となり、耐衝撃性が改善されない場合がある。一方、 5 質量部を超えると、成分 (A) の増粘が顕著となり、生産性が低下してしまうため好ましくない場合がある。

[0075] 本発明の製造方法によれば、良好な分散性の観点から、図1に示されたように、成分(A)中の成分(B)を、単分散した繊維状結晶、または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の状態とさせ、かつ下記(I)および(II)を同時に満足する状態で、混合物中に分散させたポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

(I) 単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。かつ単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

(II) 単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも $1 \sim 100 \text{nm}$ であり、好ましくは $10 \sim 50 \text{nm}$ である。

[0076] なお、前記工程(i)で成分(B)が成分(A)中に十分に分散されていると、通常のポリアミド樹脂の重合方法(溶融重合)で容易に重合することができるという利点がある。

[0077] 上述の製造方法において、従来の充填材を用いた場合は、工程(ii)中で分散が起こるためポリマーの溶融粘度が増大するという問題があった。そのため、充填材の添加量を増やすことができず、補強効果を十分発現することができなかった。

[0078] しかしながら、本発明においては、特定の繊維状粘土鉱物を用いているため、工程(ii)中の溶融粘度の増加を抑制することができ、溶融粘度を好ましい範囲に制御することができる。従って、繊維状粘土鉱物の樹脂組成物への添加量を多くすることができ、強度向上効果を十分に発現させることが可能である。

[0079] 本発明の樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、顔料、着色防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、結晶核剤、離型安定剤等の添加剤を添加してもよい。

[0080] 本発明の樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、必要に応じて他の重合体を配合することも可能である。このような重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

[0081] 本発明で得られた樹脂組成物を通常の成形加工方法に付することにより、目的の成形品を作製することができる。例えば、射出成形、押出成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法を用いて、成形品とすることができる。また、有機溶媒溶液に溶解させ、流延法に付することにより、薄膜とすることもできる。

[0082] 本発明の樹脂組成物は、従来の繊維で強化されたポリアミド樹脂と比較して、密度が低く、かつ機械的特性に優れる。そのため、自動車用部品、電気部品、家庭用品等に用いることができ、自動車のトランスミッション周り、エンジン周りで使用される部品に用いる部品として使用できる。具体的には、自動車のトランスミッション周りとして、シフトレバー、ギアボックス等の台座に用いるベースプレート、エンジン周りとしては、シリンダーヘッドカバー、エンジンマウント、エアインテークマニホールド、スロットルボディ、エアインテークパイプ、ラジエータタンク、ラジエータサポート、ウォーターポンプレット、ウォーターポンプアウトレット、サーモスタットハウジング、クーリングファン、ファンシュラウド、オイルパン、オイルフィルターハウジング、オイルフィルターキャップ、オイルレベルゲージ、タ

イミングベルトカバー、エンジンカバー等に好適に用いられる。

[0083] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例

[0084] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0085] 実施例および比較例で用いた原料を示す。

1. 原料

(1) ポリアミド樹脂を構成するモノマー成分

A-1: ϵ -カプロラクタム (宇部興産社製; 融点 T_m : 69°C)

A-2: アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン等モル塩 (融点 T_m : 202°C)

(2) 繊維状粘土鉱物

B-1: セピオライト (TOLSA社製、商品名「PANGEL HV」)
熱重量減少率 1.2 質量%

B-2: (B-1) を 80°C で 4 時間真空乾燥し、熱重量減少率の状態調整を行ない、(B-2) とした。(B-2) の熱重量減少率は 2 質量%であった。

B-3: (B-1) を 80°C で 48 時間真空乾燥し、熱重量減少率の状態調整を行い、(B-3) とした。(B-3) の熱重量減少率は 0.1 質量%であった。

B-4: パリゴルスカイト (昭和KDE社製、商品名「POLEISY」)
熱重量減少率 6 質量%

(3) カップリング剤

C-1: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名「KBM-403」)

C-2: 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン (信越化学工業社製、商品名「KBE-585」)

C-3 : 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製、商品名「KBE-9007」）

C-4 : 3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名「KBM-903」）

（4）酸

D-1 : 亜リン酸（ナカライテスク社製）

D-2 : リン酸（ナカライテスク社製）

（5）補強材

E : 合成フッ素雲母（コープケミカル社製、商品名「ME-100」）

F : ガラス繊維（オーウェンスコーニング社製、商品名「MAFT692」）

G : タルク（日本タルク社製、商品名「K-1」）

以下に実施例および比較例で用いた評価方法を示す。なお、（3）～（6）については、シリンダー温度270℃、金型温度80℃にて射出成形した試験片を用いて評価を行った。

2. 試験方法

（1）単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、および単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸（ μm ）

射出成形により得られた成形品を、流動方向に平行な面に沿ってウルトラミクロトーム（LEICA社製、商品名「EMUC6」）を用いて切断し、該切断面の繊維状粘土鉱物の単分散した繊維状結晶か、または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物を透過型電子顕微鏡（JEOL社製、商品名「LEM-1230」）により、800倍で観察した。観察された繊維状粘土鉱物の単分散した繊維状結晶の繊維長、かつ単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸をすべて測定した。それらの中で最大の数値を採用した。

[0086] （2）単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離（nm）

射出成形により得られた成形品を、流動方向に平行な面に沿ってウルトラミクロトーム（LEICA社製、商品名「EMUC6」）を用いて切断し、該切断面の繊維状粘土鉱物の単分散した繊維状結晶か、または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物を透過型電子顕微鏡（JEOL社製、商品名「LEM-1230」）により10万倍で観察した。単分散した繊維状結晶同士の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離（最も接近する隣接するもの同士）を測定し、任意の500個のデータの平均値を採用した。

[0087] (3) 密度

射出成形により得られた長さ100mm、幅10mm、厚さ4mmの試験片より、10mm角の切片を切り出し、ISO1183に準拠して測定した。

(4) 曲げ強度 (MPa)

射出成形により得られた長さ100mm、幅10mm、厚さ4mmの試験片について、ISO178に準拠して、曲げ強度 (MPa) を測定した。本発明においては、150MPa以上であるものを実用に耐えうるものとした。

(5) 曲げ弾性率 (GPa)

射出成形により得られた長さ100mm、巾10mm、厚さ4mmの試験片について、ISO178に準拠して、曲げ弾性率 (GPa) を測定した。本発明においては、3.5GPa以上であるものを実用に耐えうるものとした。

(6) シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)

射出成形により得られた長さ100mm、巾10mm、厚さ4mmの試験片について、ISO179-1に準拠して、シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2) を測定した。本発明においては、2.7 kJ/m^2 以上であるものを実用に耐えうるものとした。

[0088] さらに、成分（C）を用いた樹脂組成物においては、 3.3 kJ/m^2 以上であることが好ましく、 4.0 kJ/m^2 以上であることがより好ましい。

[0089] （7）回転粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）

B型粘度計（東機産業社製）を用いて、 80°C 、 0.3 rpm における回転粘度を測定した。なお、測定に際して、スピンドルNo. 1を使用した。

（8）熱重量減少率（質量％）

測定試料 5 mg をサンプル台に載せ、窒素雰囲気下において昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で 20°C から 500°C まで加熱し、加熱後の質量を測定した。以下の式により、熱重量減少率を算出した。

$$(\text{熱重量減少率}) = 100 - (\text{加熱後の試料質量}) / (\text{加熱前の試料質量}) \times 100$$

（9）繊維状粘土鉱物（B）の含有率（質量％）

得られたポリアミド樹脂組成物の質量を測定した。次いで、該ポリアミド樹脂組成物を 500°C で3時間加熱し、加熱後の残渣質量を測定した。以下の式により、繊維状粘土鉱物（B）の含有率を算出した。

$$[\text{繊維状粘土鉱物（B）の含有率}] = (\text{残渣質量}) / (\text{加熱前のポリアミド樹脂組成物の質量}) \times 100$$

（実施例1）

ϵ -カプロラクタム（A-1） 10 kg 、セピオライト（B-1） 1.14 kg 、亜リン酸（D-1） 20 g を同一容器に入れ、 80°C にて加熱しながら均一な溶液になるまで、ホモミキサー（プライミクス社製、商品名「T.K. ホモミクサーMARKII20」、攪拌翼直径 44 mm 、クリアランス 1 mm ）を用いて、 4000 rpm の回転数で攪拌混合して、混合物を作製した。このときのせん断速度は 9210 sec^{-1} であった。

[0090] ここまでは、工程（i）である。時間の経過とともに回転粘度は増大し、攪拌開始時の回転粘度は $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であったのが、2時間経過後の回転粘度は $55 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。次いで、上記工程（i）により得られた混合物を、次の工程（ii）において重合に付するため、オートクレーブに投入し、内温2

60℃で攪拌しながら、1時間重合させた。

[0091] 重合終了後、オートクレーブの底排弁よりストランド状に引き取った重合体を温浴槽にて冷却固化し、ペレタイザーでペレット状に切断した。得られたペレットを95℃の熱水で24時間精錬処理をして、未反応のモノマーおよびオリゴマーを除去した。その後、80℃で24時間乾燥させ、さらに、80℃で48時間真空乾燥させた。

[0092] 乾燥後のペレットを、射出成形機（東芝機械社製、商品名「EC-100」）を用いて、シリンダー温度250℃、金型温度80℃で射出成形し、試験片（成形品）を作製した。得られた成形品について、その組成を表1に示す。また、攪拌条件、回転粘度、単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、かつ単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸（繊維長または最大外寸）、単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離（最短距離）、密度、曲げ強度、曲げ弾性率およびシャルピー衝撃強度を表2に示す。

[0093]

[表1]

	ポリアミド樹脂(A)		繊維状粘土鉱物(B) 又はその他補強材		酸(D)	
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2
実施例2	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2
実施例3	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2
実施例4	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2
実施例5	A-1	93	B-1	7	D-1	0.2
実施例6	A-1	75	B-1	25	D-1	0.2
実施例7	A-1	97	B-1	3	D-1	0.2
実施例8	A-1	70	B-1	30	D-1	0.2
実施例9	A-1	99.5	B-1	0.5	D-1	0.2
実施例10	A-1	90	B-2	10	D-1	0.2
実施例11	A-1	90	B-3	10	D-1	0.2
実施例12	A-1	90	B-4	10	D-1	0.2
実施例13	A-1	90	B-1	10	D-2	0.2
比較例1	A-1	100	—	—	D-1	0.2
比較例2	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2
比較例3	A-1	99.1	B-1	0.1	D-1	0.2
比較例4	A-1	60	B-1	40	D-1	0.2
比較例5	A-1	90	E	10	D-1	0.2
比較例6	A-1	90	F	10	D-1	0.2
比較例7	A-1	90	B-1	10	—	—

・表中、—は配合しなかったことを示す。

[0094]

[表2]

	攪拌条件				回転粘度 (Pa·s)	繊維 長、ま たは最 大寸	最短距 離	密度	曲げ強 度	曲げ弾 性率	シャルピー 衝撃強度
	温度	回転数	せん断速 度	攪拌時 間							
	(°C)	(rpm)	(sec ⁻¹)	(h)	(Pa·s)	(μm)	(nm)		(MPa)	(GPa)	(kJ/m ²)
実施例1	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	190	6.2	3.2
実施例2	80	4000	9210	2	67	13	40	1.19	201	6.4	3.1
実施例3	80	1000	2300	2	45	25	80	1.19	192	6.0	3.2
実施例4	80	500	1150	2	27	40	95	1.19	173	5.8	3.2
実施例5	80	4000	9210	2	30	9	75	1.15	180	5.5	3.3
実施例6	80	4000	9210	1	340	14	30	1.29	290	12.1	2.9
実施例7	80	4000	9210	2	0.5	9	95	1.15	155	3.8	3.6
実施例8	80	4000	9210	0.5	480	38	10	1.34	300	11.5	2.7
実施例9	80	4000	9210	2	2	1	100	1.14	150	3.5	3.5
実施例10	80	4000	9210	2	39	17	60	1.19	198	6.3	3.4
実施例11	80	4000	9210	2	28	20	95	1.20	157	5.2	3.1
実施例12	80	4000	9210	2	72	11	30	1.19	195	6.3	3.3
実施例13	80	4000	9210	2	63	14	40	1.19	200	6.4	3.2
比較例1	80	4000	9210	2	0.2	—	—	1.14	100	2.5	2.8
比較例2	80	200	460	2	15	53	130	1.19	145	4.5	3.3
比較例3	80	4000	9210	2	0.3	8	160	1.14	121	2.7	3.5
比較例4	80	4000	9210	0.5	620	—	—	—	—	—	—
比較例5	80	4000	9210	2	23	—	—	—	—	—	—
比較例6	80	4000	9210	2	0.8	730	40×10 ³	1.20	145	4.2	5.3
比較例7	80	4000	9210	2	—	42	80	1.19	136	2.8	2.8

[0095] (実施例2)

ε-カプロラクタム (A-1) 10 kg、垂リン酸 (D-1) 20 g を同一容器に入れ、80°Cにて加熱しながら均一な溶液になるまで、ホモミキサ

一を用いて4000rpmの回転数で攪拌し、その後セピオライト（B-1）1.14kgを添加して均一な溶液になるまで同様に攪拌混合して混合物を作製した以外は、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表1に、評価結果を表2に示す。

（実施例3～12）

表1に示すように繊維状粘土鉱物の種類、繊維状粘土鉱物の配合量を変更し、さらに、工程（i）での攪拌条件を変更し、実施例2と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表1に、評価結果を表2に示す。

（実施例13）

亜リン酸（D-1）の代わりにリン酸（D-2）を用いた以外は、実施例2と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表1に、評価結果を表2に示す。

（比較例1）

繊維状粘土鉱物を用いなかった以外は、実施例2と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表1に、評価結果を表2に示す。

（比較例2～6）

表1に示すように、補強材の種類、補強材の配合量を変更し、さらに表2に示すように、工程（ii）での攪拌条件を変更し、実施例2と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表1に、評価結果を表2に示す。

（比較例7）

ε-カプロラクタム（A）10 kgとセピオライト（B-1）1.14 kgを同一反応容器内に入れ、予備攪拌混合した後、容器内に窒素ガスを流しながら容器内混合物を攪拌混合した。次いで、攪拌しながら反応容器を220℃に加温し、1時間攪拌させた。その後、反応容器を260℃に加温し、ポリアミド樹脂を重合した。得られたポリアミド樹脂組成物を実施例2と同様に射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表1に、評価結果を表2に示す。

[0096] 表1および表2から明らかなように、実施例1～13のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物が配合されていない比較例1と比較すると、曲げ強度、曲げ弾性率ともに優れていた。

[0097] 特に、実施例1～5、10～13のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂と繊維状粘土鉱物の含有量が特に好ましい範囲であったため、曲げ強度、曲げ弾性率および耐衝撃性のバランスに優れたものとなった。

[0098] 実施例6および実施例8のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物の配合が規定の範囲内であって、上限値近傍であるか、または上限値であったため、回転粘度が高く分散性が低下した。そのため、繊維長、または凝集物の最大外寸は大きいものとなった。しかしながら、繊維状粘土鉱物の配合が十分に多かったため、曲げ強度および曲げ弾性率がより優れたものとなった。

[0099] 比較例1のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物が配合されていなかったため、曲げ強度、曲げ弾性率のいずれにおいても劣る結果となった。

[0100] 比較例2のポリアミド樹脂組成物は、せん断速度の値が過小であったため、繊維状粘土鉱物の繊維長または最大外径、および最短距離が過大であったため、繊維状粘土鉱物の分散が不十分となり、曲げ強度に劣る結果となった。

[0101] 比較例3のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物の配合量が過少であったため強化効果が無く、曲げ強度および曲げ弾性率のいずれにおいても劣る結果となった。

[0102] 比較例4においては、繊維状粘土鉱物の配合量が過多であったため混合物

の回転粘度が高くなった。そのため、重合の際の攪拌が困難で、その後の重合が不十分となり、ポリアミド樹脂組成物を得ることができなかった。

[0103] 比較例 5 においては、繊維状粘土鉱物ではない層状粘土鉱物を用いたため、工程 (i) で得られたポリアミド樹脂組成物の熔融粘度が過大となり、オートクレーブから払い出すことが不可能だった。

[0104] 比較例 6 においては、繊維状粘土鉱物ではなくガラス繊維を用いたため、本発明で得られる密度が同程度の樹脂組成物よりも曲げ強度、曲げ弾性率が劣った。

[0105] 比較例 7 においては、酸の配合を行わないでポリアミド樹脂組成物を得た。そのため、用いた繊維状粘土鉱物の単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、および単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が過大となり、曲げ強度、曲げ弾性率のいずれもが劣る結果となった。

(実施例 14)

ϵ -カプロラクタム (A-1) 10 kg、亜リン酸 (D-1) 20 g を同一容器に入れ、80°C にて加熱しながら均一な溶液になるまで、ホモミキサー (プライミクス社製、商品名「T. K. ホモミクサー MARK II 20」、攪拌翼直径 44 mm、クリアランス 1 mm) を用いて、4000 rpm の回転数で攪拌混合して、その後攪拌しながらセピオライト (B-1) 1.14 kg を添加して、均一な混合物を作製した。このときのせん断速度は 9210 s^{-1} であった。ここまでは、工程 (i) である。時間の経過とともに回転粘度は増大し、攪拌開始時の回転粘度は $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であったのが、422 時間経過後の回転粘度は $55 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。次いで、上記工程 (i) により得られた混合物を、次の工程 (ii) において重合に付するため、オートクレーブに投入し、内温 260°C で攪拌しながら、1 時間重合させた。

[0106] 重合終了後、オートクレーブの底排弁よりストランド状に引き取った重合体を温浴槽にて冷却固化し、ペレタイザーでペレット状に切断した。得られたペレットを 95°C の熱水で 24 時間精錬処理をして、未反応のモノマーおよびオリゴマーを除去した。その後、80°C で 24 時間乾燥させ、さらに、

80℃で48時間真空乾燥させた。

[0107] 二軸押出機（東芝機械社製、商品名「TEM37BS型」）を用い、乾燥後のペレット3kgとカップリング剤（C-1）30gをドライブレンドして押出機の根元供給口からトップフィードし、バレル温度250～270℃、スクリー回転数200rpm、吐出15kg/hの条件で、ベントを効かせながら押出しを実施した。押出機先端から吐出された熔融樹脂をストランド状に引き取り、冷却水で満たしたバットを通過させて冷却固化した後、ペレット状にカッティングしてポリアミド樹脂組成物を得た。

[0108] 得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、射出成形機（東芝機械社製、商品名「EC-100」）を用いて、シリンダー温度250℃、金型温度80℃で射出成形し、試験片を作製した。得られた成形品について、その組成を表3に示す。また、攪拌条件、回転粘度、単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、かつ単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸（繊維長または最大外寸）、単分散した繊維状結晶同士の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離（最短距離）、密度、曲げ強度、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度を表4に示す。

[0109]

[表3]

	ポリアミド樹脂(A)		繊維状粘土鉱物(B) 又はその他の強化材		酸(D)		カップリング剤(C)	
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例14	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例15	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例16	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例17	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例18	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例19	A-1	95	B-1	5	D-1	0.2	C-1	1
実施例20	A-1	75	B-1	25	D-1	0.2	C-1	1
実施例21	A-1	97	B-1	3	D-1	0.2	C-1	1
実施例22	A-1	70	B-1	30	D-1	0.2	C-1	1
実施例23	A-1	99.5	B-1	0.5	D-1	0.2	C-1	1
実施例24	A-1	90	B-4	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例25	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	4
実施例26	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	0.3
実施例27	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-2	1
実施例28	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-3	1
実施例29	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-4	1
実施例30	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例31	A-2	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
実施例32	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	7
実施例33	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	0.01
実施例34	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	0.05
実施例35	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	0.08
実施例36	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	2.5
実施例37	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	5
比較例8	A-1	100	—	—	D-1	0.2	C-1	1
比較例9	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
比較例10	A-1	99.9	B-1	0.1	D-1	0.2	C-1	1
比較例11	A-1	60	B-1	40	D-1	0.2	C-1	—
比較例12	A-1	90	B-1	10	—	—	C-1	1
比較例13	A-1	90	F	10	D-1	0.2	C-1	1
比較例14	A-1	90	G	10	D-1	0.2	C-1	1
比較例15	A-1	90	G	10	D-1	0.2	—	—
比較例16	A-1	90	B-1	10	—	—	C-1	1
比較例17	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1
比較例18	A-1	90	B-1	10	D-1	0.2	C-1	1

・表中、—は配合しなかったことを示す。

[0110]

[表4]

	攪拌条件				回転粘 度	繊維長 または 最大外 寸	最短距 離	密度	曲げ 強度	曲げ 弾性率	シャル ピー 衝撃強度
	温度	回転数	せん断速 度	攪拌時 間							
	(°C)	(rpm)	(sec ⁻¹)	(h)	(Pa·s)	(μm)	(nm)		(MPa)	(GPa)	(kJ/m ²)
実施例14	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	185	6.0	8.2
実施例15	80	8000	18420	1	150	4	5	1.19	170	5.4	5.9
実施例16	80	6000	13820	1.5	67	13	40	1.19	196	6.1	8.0
実施例17	80	800	1840	2	45	25	80	1.19	187	5.8	8.1
実施例18	80	500	1150	2	27	40	95	1.19	168	5.7	8.7
実施例19	80	4000	9210	2	30	9	75	1.15	153	4.1	5.8
実施例20	80	4000	9210	1	340	14	30	1.29	285	11.8	9.5
実施例21	80	4000	9210	2	0.5	9	95	1.15	150	3.6	5.3
実施例22	80	4000	9210	0.5	480	38	10	1.34	295	11.2	11.0
実施例23	80	4000	9210	2	2	1	100	1.14	150	3.5	4.1
実施例24	80	4000	9210	2	72	11	30	1.19	190	6.1	7.8
実施例25	80	4000	9210	2	55	21	60	1.19	166	5.7	13.0
実施例26	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	190	6.1	4.3
実施例27	80	4000	9210	2	55	19	65	1.19	188	6.0	8.0
実施例28	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	188	6.0	7.5
実施例29	80	4000	9210	2	55	17	55	1.19	187	6.0	4.9
実施例30	80	4000	9210	2	65	18	60	1.19	184	6.1	8.9
実施例31	80	4000	9210	2	35	15	72	1.19	192	6.3	7.9
実施例32	80	4000	9210	2	55	28	60	1.19	152	5.4	3.4
実施例33	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	185	6.2	3.2
実施例34	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	185	6.2	3.5
実施例35	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	184	6.2	3.7
実施例36	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	171	5.8	12
実施例37	80	4000	9210	2	55	18	60	1.19	160	5.6	8
比較例8	80	4000	9210	2	55	—	—	1.14	95	2.4	3.5
比較例9	80	80	180	2	0.8	53	130	1.19	140	4.4	4.9
比較例10	80	4000	9210	2	0.3	8	160	1.14	116	2.6	3.6
比較例11	80	4000	9210	0.5	620	—	—	—	—	—	—
比較例12	80	4000	9210	2	55	42	80	1.19	131	2.7	3.9
比較例13	80	4000	9210	2	0.8	730	40×10 ³	1.20	142	4.0	5.9
比較例14	80	4000	9210	2	55	10	90	1.19	105	3.9	3.2
比較例15	80	4000	9210	2	55	10	90	1.19	106	3.9	3.0
比較例16	20	4000	9210	0.5	850	25	0.8	1.19	153	2.9	3.3
比較例17	20	4000	9210	0.5	920	22	0.6	1.19	159	2.9	3.5
比較例18	80	12000	27630	0.5	220	0.5	0.5	1.19	120	2.7	4.8

[0111] (実施例15～29)

表3に示すように、繊維状粘土鉱物の種類と配合量、カップリング剤の種類と配合量を変更し、さらに表4に示すように攪拌条件を変更し、実施例14と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表3に、評価結果を表4に示す。

(実施例30)

ε-カプロラクタム(A-1) 10kg、亜リン酸(D-1) 20gを同一容器に入れ、80℃にて加熱しながら均一な溶液になるまで、ホモミキサ

ー（プライミクス社製、商品名「T. K. ホモミクサーMARKII20」）を用いて、4000rpmの回転数で攪拌混合して、その後攪拌しながらセピオライト（B-1）1.14kg、カップリング剤（C-1）111gを添加して均一な混合物を作製した。ここまでは、工程（ii）である。時間の経過とともに回転粘度は増大し、攪拌開始時の回転粘度は5Pa・sであったのが、2時間経過後の回転粘度は65Pa・sであった。次いで、上記工程（i）により得られた混合物を工程（ii）における重合に付するため、オートクレーブに投入し、内温260℃で攪拌しながら、1時間重合させた。

[0112] 重合終了後、オートクレーブ内が1MPaになるよう窒素で加圧し、オートクレーブの底排弁よりストランド状に引き取った重合体を温浴槽にて冷却固化し、ペレタイザーでペレット状に切断した。得られたペレットを95℃の熱水で24時間精錬処理をして、未反応のモノマーおよびオリゴマーを除去した。その後、80℃で24時間乾燥させ、さらに、80℃で48時間真空乾燥させた。

[0113] 乾燥後のペレットを実施例14と同様に射出成形し、試験片を作製した。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表3に、評価結果を表4に示す。

（実施例31）

アジピン酸／ヘキサメチレンジアミン等モル塩（A-2）10kg、亜リン酸（D-1）20gを同一容器に入れ、窒素雰囲気下205℃にて加熱しながら均一な溶液になるまで、ホモミキサー（プライミクス社製、商品名「T. K. ホモミクサーMARKII20」）を用いて、4000rpmの回転数で攪拌混合して、その後攪拌しながらセピオライト（B-1）1.14kgを添加して、均一な混合物を作製した。ここまでは、工程（i）である。攪拌0.5時間経過後の回転粘度は35Pa・sであった。次いで、上記工程（i）により得られた混合物を工程（ii）における重合に付するため、オートクレーブに投入した。内温230℃で攪拌しながら、内圧が18MPaになるまで加熱し、その圧力に到達後、徐々に圧力を抜きつつ、加熱して28

0℃に達した時点で、常圧まで放圧し、2時間重合を行った。

[0114] 重合終了後、オートクレーブの低排便よりストランド上に引き取った重合体を温浴槽にて冷却固化し、ペレタイザーでペレット状に切断した。その後、80℃で48時間真空乾燥させた。

[0115] これ以降、二軸押出機のパレル温度を270～290℃、射出成形機のシリンダー温度を270℃とした以外は実施例14と同様にし、試験片を作製した。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表3に、評価結果を表4に示す。

(実施例32～37)

表3に示すように補強材の種類と配合量、酸の配合量、カップリング剤の種類と配合量を変更し、さらに表4に示すように攪拌条件を変更し、実施例14と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表3に、評価結果を表4に示す。

(比較例8)

繊維状粘土鉱物を用いなかった以外は、実施例14と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表3に、評価結果を表4に示す。

(比較例9～12)

表3に示すように補強材の種類と配合量、酸の配合量、カップリング剤の種類と配合量を変更し、さらに表4に示すように攪拌条件を変更し、実施例14と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表3に、評価結果を表4に示す。

(比較例13～15)

補強材としてガラス繊維、またはタルクを用いた以外は、実施例14と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、該ポリアミド樹脂組成物を射出成形し

成形品を得た。得られた成形品について評価を実施した。その組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

(比較例 16)

セピオライト (B-1) 1.14 kg と水 1.14 kg をホモミキサー (プライミクス社製、商品名「T. K. ホモミクサー MARK II 20」) を用い、20℃で液温を保ちながら、4000 rpm の回転数で攪拌混合して水懸濁液を調製した。次に、この水懸濁液にカップリング剤 (C-1) 111 g を添加し、攪拌を続けた。2 時間攪拌後、 ϵ -カプロラクタム (A-1) 10 kg を添加し、さらに攪拌を続け、均一な混合物を作製した。ここまでは、工程 (ii) である。時間の経過とともに回転粘度は増大し、攪拌開始時の回転粘度は 50 Pa $\cdot$ s であったのが、30 分経過後の回転粘度は 850 Pa $\cdot$ s であった。次いで、上記工程 (i) により得られた混合物を工程 (ii) において重合に付するため、オートクレーブに投入し、内温 260℃で系内の水を除去しながら攪拌し、1 時間重合させた。重合体の払い出し以降は実施例 14 と同様にして、各種評価を行った。その組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

(比較例 17)

ϵ -カプロラクタム (A-1) 10 kg 添加時に、亜リン酸 (D-1) 20 g を添加した以外は比較例 19 と同様にして、各種評価を行った。その組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

(比較例 18)

ホモミキサーによる攪拌時の回転数を 12000 rpm とした以外は、実施例 1 と同様にして、各種評価を行った。その組成を表 3 に、評価結果を表 4 に示す。

[0116] 表 3 および表 4 から明らかなように、実施例 14～34 のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物が配合されていない比較例 8 と比較すると、曲げ強度、曲げ弾性率ともに優れていた。

[0117] 特に、実施例 20 および実施例 22 のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘

土鉱物の配合が規定の範囲内であって、上限値近傍、または上限値であったため、回転粘度が高く分散性が低下し、繊維長、または凝集物の最大外寸は大きいものとなった。しかしながら、繊維状粘土鉱物の配合が十分に多かったため、曲げ強度および曲げ弾性率がより優れたものとなった。

[0118] 実施例 3 2 のポリアミド樹脂組成物は、カップリング剤の含有量が過多であったため耐衝撃性に改善の余地を残す結果となった。

[0119] 実施例 3 3 のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物が配合されていない比較例 1 と比較すると、曲げ強度、曲げ弾性率ともに優れていた。しかしながら、カップリング剤の含有量が、本発明の好ましい範囲よりも過少であったため、耐衝撃性の向上がみられなかった。

[0120] 比較例 8 のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物が配合されていなかったため、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ弾性率のいずれも劣る結果となった。

[0121] 比較例 9 においては、せん断速度の値が過小であったため、繊維状粘土鉱物の繊維長または最大外径、および最短距離が過大となり、繊維状粘土鉱物の分散が不十分となり、耐衝撃性は高いが曲げ強度に劣る結果となった。

[0122] 比較例 1 0 のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物の配合量が過少であったため強化効果が無く、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃性のいずれも劣る結果となった。

[0123] 比較例 1 1 のポリアミド樹脂組成物は、繊維状粘土鉱物の配合量が過多であったため重合の際の攪拌が困難で、その後の重合が不十分となり、ポリアミド樹脂組成物を得ることができなかった。

[0124] 比較例 1 2 においては、酸の配合を行わないでポリアミド樹脂組成物を得たため、用いた繊維状粘土鉱物の単分散した一本の繊維状結晶の繊維長、および単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が過大となり、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃性のいずれもが劣る結果となった。

[0125] 比較例 1 3 においては、繊維状粘土鉱物ではなくガラス繊維を用いたため、本発明で得られる密度が同程度の樹脂組成物よりも曲げ強度、曲げ弾性率

が劣った。

[0126] 比較例 14 および 15 においては、繊維状粘土鉱物ではなくタルクを用いたため、本発明で得られる樹脂組成物よりも曲げ特性、耐衝撃性に劣った。

[0127] 比較例 16 および 17 においては、セピオライトと水を混合して得た水分散液に対し、 ϵ -カプロラクタムを投入してポリアミド樹脂組成物を得たため、回転粘度が高く、重合の際の攪拌が不十分であった。そのため、繊維状粘土鉱物間の最短距離が過少であり、曲げ弾性率および耐衝撃性に劣った。

[0128] 比較例 18 においては、ホモミキサーによるせん断速度が上限を超えたため、繊維状粘土鉱物の分散が進み過ぎた。その結果、繊維状粘土鉱物間の最短距離が過少となり、曲げ特性に劣った。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、従来の繊維で強化されたポリアミド樹脂と比較して、密度が低く、機械的特性に優れ、製造工程が簡略化されているため有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド樹脂（A）70～99.5質量部および繊維状粘土鉱物（B）0.5～30質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂（A）中に、繊維状粘土鉱物（B）が単分散した繊維状結晶、および／または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物が、下記（I）および（II）の状態で分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。
- （I）単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が0.01～40 μ mであり、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外寸が0.01～40 μ mである。
- （II）単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも1～100nmである。
- [請求項2] ポリアミド樹脂（A）と繊維状粘土鉱物（B）との合計100質量部に対して、カップリング剤（C）を0.05～5質量部含有することを特徴とする請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] 繊維状粘土鉱物（B）がセピオライトおよび／またはパリゴルスカイトであることを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] カップリング剤（C）がエポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基から選ばれる反応性を有する基を含むシランカップリング剤であることを特徴とする請求項2または3に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] ポリアミド樹脂（A）を構成するモノマー70～99.5質量部および酸（D）0.01～5質量部を前記モノマーの融点以上の温度Tで溶融させた後、さらに繊維状粘土鉱物（B）0.5～30質量部をせん断速度1000～20000 s^{-1} で混合する工程（i）と、該工程（i）で得られた混合物を溶融重合する工程（ii）とを含み、

該繊維状粘土鉱物（Ｂ）の単分散した繊維状結晶、および／または単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物が、下記（Ｉ）および（ＩＩ）の状態で分散されたポリアミド樹脂組成物を得ることを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

（Ｉ）単分散した一本の繊維状結晶の繊維長が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物の最大外径が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

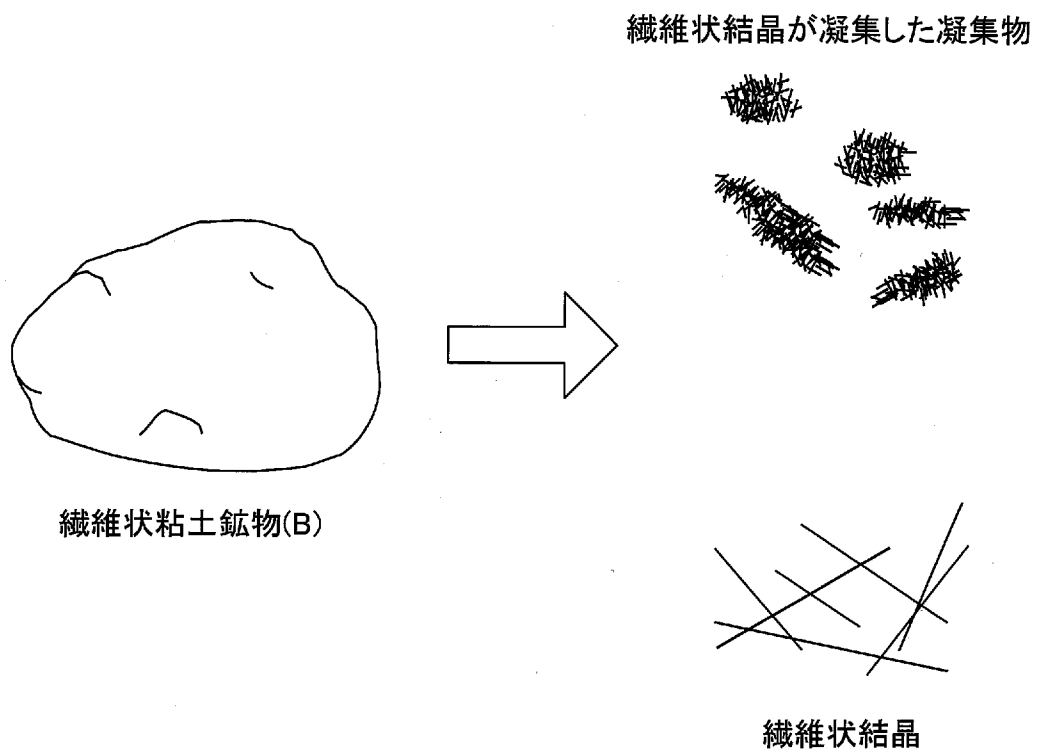
（ＩＩ）単分散した繊維状結晶同士間の最短距離、単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物同士間の最短距離、および単分散した一本の繊維状結晶と単分散した繊維状結晶が凝集した凝集物との間の最短距離がいずれも $1 \sim 100 \text{nm}$ である。

[請求項6] 工程（ｉ）において、ポリアミド樹脂（Ａ）を構成するモノマーと繊維状粘土鉱物（Ｂ）との合計 100 質量部に対して、カップリング剤（Ｃ） $0.05 \sim 5$ 質量部を混合することを特徴とする請求項５に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項7] 工程（ii）の後に、さらにポリアミド樹脂（Ａ）を構成するモノマーと繊維状粘土鉱物（Ｂ）との合計 100 質量部に対して、カップリング剤（Ｃ） $0.05 \sim 5$ 質量部を加えて熔融混練する工程（iii）を含むことを特徴とする請求項５に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

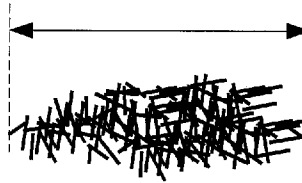
[請求項8] 工程（i）において、混合時間 0.5 時間以上経過後の温度 T におけるＢ型粘度計で測定した回転粘度が $1 \sim 500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ となるように混合することを特徴とする請求項５から７のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[図1]

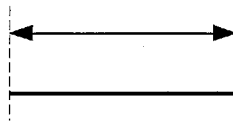


[図2]

(a)

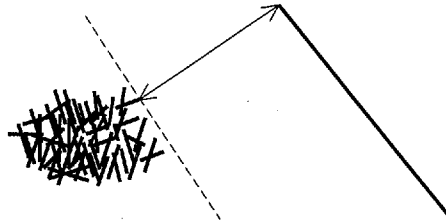


(b)

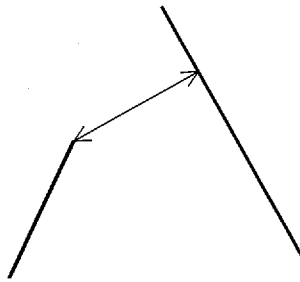
 繊維長または最大外寸

[図3]

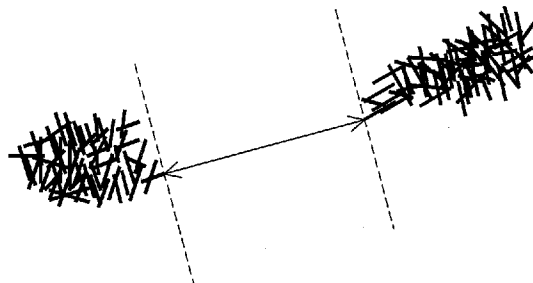
(c)



(d)



(e)



↔ 最短距離

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00(2006.01)i, C08G69/28(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K7/10(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)

C08L77/00, C08G69/28, C08K3/34, C08K7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2001-152012 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), claims; paragraphs [0010], [0012], [0019]; example 1 (Family: none)	1-8
Y	WO 98/49235 A1 (Unitika Ltd.), 05 November 1998 (05.11.1998), entire text & US 6255378 B1	1-8
Y	JP 10-237298 A (Unitika Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims; paragraphs [0013], [0014], [0019] to [0021], [0055] (Family: none)	1-8

☒ 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
12 January, 2011 (12.01.11)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2011 (25.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071537

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-315204 A (Unitika Ltd.), 16 November 1999 (16.11.1999), claim 1; paragraphs [0006], [0044] to [0046] & EP 940430 A1	1-8
Y	JP 6-84435 B1 (Ube Industries, Ltd.), 26 October 1994 (26.10.1994), claims; page 3, right column, lines 10 to 49 (Family: none)	2, 4, 6, 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, C08G69/28(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K7/10(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08L77/00, C08G69/28, C08K3/34, C08K7/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2001-152012 A（住友ゴム工業株式会社）2001.06.05, 特許請求の範囲、[0010][0012][0019]実施例1（ファミリーなし）	1 - 8
Y	WO 98/49235 A1（ユニチカ株式会社）1998.11.05, 全文 & US 6255378 B1	1 - 8
Y	JP 10-237298 A（ユニチカ株式会社）1998.09.08, 特許請求の範囲、[0013][0014][0019]-[0021][0055]（ファミリーなし）	1 - 8

☒ 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矛盾するものではなく、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

1 2 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 11-315204 A (ユニチカ株式会社) 1999. 11. 16, 請求項 1、 [0006][0044]-[0046] & EP 940430 A1	1 - 8
Y	JP 6-84435 B1 (宇部興産株式会社) 1994. 10. 26, 特許請求の範囲、 3 頁右欄 10 ~ 49 行 (ファミリーなし)	2, 4, 6, 7