

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-155157

(P2017-155157A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00	4J002
CO8K 9/04	(2006.01)	CO8K 9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2016-40844 (P2016-40844)	(71) 出願人	501041528 ダイセルポリマー株式会社 東京都港区港南2丁目18番1号
(22) 出願日	平成28年3月3日 (2016.3.3)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	朝見 芳弘 兵庫県姫路市広畑区富士町12 ダイセル ポリマー株式会社 広畑工場内
		(72) 発明者	横山 盛之 東京都港区港南2-18-1 JR品川イ ーストビル ダイセルポリマー株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 CL011 CL031 DL006 FA046 FB266 FD016 GC00 GL00 GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】耐衝撃性の良い成形品が得られるポリアミド組成物の提供。

【解決手段】(A)ポリアミド樹脂と(B)ガラス繊維を含むポリアミド樹脂組成物であって、前記(A)成分のポリアミド樹脂が、相対粘度が1.4~2.9であるポリアミド6、ポリアミド612、ポリアミド11およびポリアミド12から選ばれるものであり、前記(A)成分と前記(B)成分が、それらの合計量中の割合が、(A)成分が40~95質量%、(B)成分が5~60質量%であり、前記(A)成分のポリアミド樹脂が、アミノ基濃度が40mmol/kg以上のものを25質量%以上含有しており、前記ポリアミド樹脂組成物が、前記(B)成分のガラス繊維が長さ方向に揃えて束ねられたものに、前記(A)成分のポリアミド樹脂が付着一体化されたものが5~25mmの長さに切断されたポリアミド樹脂付着ガラス繊維束を含むものである、ポリアミド樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) ポリアミド樹脂と (B) ガラス繊維を含むポリアミド樹脂組成物であって、
前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が、相対粘度が 1.4 ~ 2.9 であるポリアミド 6、
ポリアミド 612、ポリアミド 11 およびポリアミド 12 から選ばれるものであり、
前記 (A) 成分と前記 (B) 成分が、それらの合計量中の割合が、(A) 成分が 40 ~
95 質量%、(B) 成分が 5 ~ 60 質量% であり、
前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が、アミノ基濃度が 40 mmol/kg 以上のものを 25 質
量% 以上含有しており、
前記ポリアミド樹脂組成物が、前記 (B) 成分のガラス繊維が長さ方向に揃えて束ねら
れたものに、前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が付着一体化されたものが 5 ~ 25 mm の
長さに切断されたポリアミド樹脂付着ガラス繊維束を含むものである、ポリアミド樹脂組
成物。

10

【請求項 2】

(A) ポリアミド樹脂と (B) ガラス繊維を含むポリアミド樹脂組成物であって、
前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が、相対粘度が 1.4 ~ 2.9 であるポリアミド 6、
ポリアミド 612、ポリアミド 11 およびポリアミド 12 から選ばれるものであり、
前記 (A) 成分と前記 (B) 成分が、それらの合計量中の割合が、(A) 成分が 40 ~
95 質量%、(B) 成分が 5 ~ 60 質量% であり、
前記 (A) 成分のポリアミド樹脂中のアミノ基の平均濃度が 40 mmol/kg 以上であり、
前記ポリアミド樹脂組成物が、前記 (B) 成分のガラス繊維が長さ方向に揃えて束ねら
れたものに、前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が付着一体化されたものが 5 ~ 25 mm の
長さに切断されたポリアミド樹脂付着ガラス繊維束を含むものである、ポリアミド樹脂組
成物。

20

【請求項 3】

前記ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束が、前記 (B) 成分のガラス繊維が長さ方向に揃
えて束ねられたものに、前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が含浸一体化されたものが 5 ~
25 mm の長さに切断されたポリアミド樹脂含浸ガラス繊維束である、請求項 1 または 2
記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (A) 成分のポリアミド樹脂が、前記ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束に含まれて
いるポリアミド樹脂と、前記ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束に含まれてないポリアミド
樹脂からなるものである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のポリアミド樹脂組成物。

30

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐衝撃性が良い成形品が得られるポリアミド樹脂組成物と、それから得られ
る成形品に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

軽量化の目的で金属代替品として樹脂成形品が使用されているが、その機械的強度を高
めるため、繊維が配合された樹脂組成物が汎用されている。

【0003】

特許文献 1 には、脂肪族ポリアミド樹脂 (A)、ガラス繊維 (B)、銅化合物 (C)、
分子中にアミノ基を持つシランカップリング剤 (D) からなるポリアミド樹脂組成物 (相
対粘度 1.8 ~ 2.5) の発明が記載されている (特許請求の範囲)。

前記ポリアミド樹脂組成物は、機械特性、疲労特性、流動性が優れていると記載されて
いる (段落番号 0008)。

50

脂肪族ポリアミド樹脂（Ａ）としては、ナイロン６６、ナイロン４６、ナイロン６１０が例示されており（段落番号００１１、００１２）、実施例（表２）では、１種類のポリアミド樹脂を使用している。

【０００４】

特許文献２には、数平均分子量２０００以上のポリアミド（ａ－１）と、数平均分子量５００～２０００未満のポリアミドオリゴマー（ａ－２）を含むポリアミド樹脂（Ａ）および重量平均繊維長が１～１５ｍｍである強化繊維を含有するポリアミド樹脂組成物の発明が記載されている（特許請求の範囲）。

前記ポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、低吸水性、剛性、流動性、耐衝撃性が優れていることが記載されている（段落番号００１０）。

10

【０００５】

特許文献３には、（Ａ）ポリアミド樹脂、（Ｂ）ＡＢＳ樹脂、（Ｃ）カルボン酸変性ＡＳ樹脂など、（Ｄ）ガラス繊維および／またはガラス繊維を含有する塗装成形品用の樹脂組成物の発明が記載されている（特許請求の範囲）。

前記樹脂組成物から得られた成形品は、機械的性質や物理的性質が良く、塗装後の塗膜の密着性も良いことが記載されている（段落番号０００８）。

（Ａ）ポリアミド樹脂としてポリアミド１２も例示されているが（段落番号００１１）、実施例（表１）では、ポリアミド６のみが使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【０００６】

【特許文献１】特開２００６－２８２９４４号公報

【特許文献２】特開２０１４－１１１７５７号公報

【特許文献３】特開２０１０－２８５５９８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、耐衝撃性が良い成形品を得ることができるポリアミド樹脂組成物と、前記組成物から得られる成形品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

【０００８】

本発明は、（Ａ）ポリアミド樹脂と（Ｂ）ガラス繊維を含むポリアミド樹脂組成物であって、

前記（Ａ）成分のポリアミド樹脂が、相対粘度が１．４～２．９であるポリアミド６、ポリアミド６１２、ポリアミド１１およびポリアミド１２から選ばれるものであり、

前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分が、それらの合計量中の割合が、（Ａ）成分が４０～９５質量％、（Ｂ）成分が５～６０質量％であり、

前記（Ａ）成分のポリアミド樹脂が、アミノ基濃度が４０mmol/kg以上のものを２５質量％以上含有しており、

前記ポリアミド樹脂組成物が、前記（Ｂ）成分のガラス繊維が長さ方向に揃えて束ねられたものに、前記（Ａ）成分のポリアミド樹脂が付着一体化されたものが５～２５mmの長さで切断されたポリアミド樹脂付着ガラス繊維束を含むものである、ポリアミド樹脂組成物とその成形品を提供する。

40

【０００９】

本発明は、（Ａ）ポリアミド樹脂と（Ｂ）ガラス繊維を含むポリアミド樹脂組成物であって、

前記（Ａ）成分のポリアミド樹脂が、相対粘度が１．４～２．９であるポリアミド６、ポリアミド６１２、ポリアミド１１およびポリアミド１２から選ばれるものであり、

前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分が、それらの合計量中の割合が、（Ａ）成分が４０～９５質量％、（Ｂ）成分が５～６０質量％であり、

50

前記(A)成分のポリアミド樹脂中のアミノ基の平均濃度が40 mmol/kg以上であり、前記ポリアミド樹脂組成物が、前記(B)成分のガラス繊維が長さ方向に揃えて束ねられたものに、前記(A)成分のポリアミド樹脂が付着一体化されたものが5~25 mmの長さに切断されたポリアミド樹脂付着ガラス繊維束を含むものである、ポリアミド樹脂組成物とその成形品を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、耐衝撃強度の高い成形品を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

〔(A)成分〕

(A)成分のポリアミド樹脂は、相対粘度が1.4~2.9、好ましくは1.8~2.5であるポリアミド6、ポリアミド612、ポリアミド11およびポリアミド12から選ばれるものである。

【0012】

(A)成分のポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂の種類(ポリアミド6、ポリアミド612、ポリアミド11およびポリアミド12)によりアミノ基濃度が異なるが、本発明では、アミノ基濃度が下記のいずれかの要件を満たすようにする。

<要件1>

(A)成分のポリアミド樹脂が、アミノ基濃度が40 mmol/kg以上のものを25質量%以上含有していること。

20

ここで、アミノ基濃度が40 mmol/kg以上のもののみを使用してもよし、アミノ基濃度が40 mmol/kg以上のものとアミノ基濃度が40 mmol/kg未満のものとを組み合わせてもよい。

<要件2>

(A)成分のポリアミド樹脂中のアミノ基の平均濃度が40 mmol/kg以上であること。

ここで、アミノ基濃度が40 mmol/kg以上のもののみを使用してもよいし、アミノ基濃度が40 mmol/kg以上のものとアミノ基濃度が40 mmol/kg未満のものとを組み合わせることで、アミノ基の平均濃度を40 mmol/kg以上にしたものでもよい。

アミノ基の平均濃度は、40~100 mmol/kgが好ましく、40~80 mmol/kgがより好ましい。

30

本発明では、要件1と要件2のいずれか一方を満たしていればよいが、両方を満たしてもよい。

【0013】

(A)成分としては、ポリアミド6、ポリアミド612、ポリアミド11およびポリアミド12から選ばれるもののほかにも、ポリアミドエラストマーを使用することができる。

ポリアミドエラストマーは、特許第5466928号公報の段落0046~0052に記載されているポリアミド12からなるハードセグメントとポリエーテルからなるソフトセグメントを有するブロック共重合体が好ましい。

40

【0014】

〔(B)成分〕

(B)成分のガラス繊維は、E-ガラス、S-ガラス、C-ガラス、AR-ガラス、T-ガラス、D-ガラス、R-ガラスなどの公知のガラス繊維が収束剤(表面処理剤も含む)で表面処理されたものである。

ガラス繊維は、外径が3~40 μmのものを使用することができる。

ガラス繊維は、多数のフィラメントを集めた束を、コイル状に巻きとったガラス繊維ローピングを使用することができる。

【0015】

収束剤としては、無水マレイン酸系、ウレタン系、アクリル系、およびこれらの共重合

50

体や混合物を含有するものを挙げるができる。

表面処理剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、クロル系シランカップリング剤、およびカチオン系シランカップリング剤などを挙げるができる。

【0016】

〔ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束〕

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(B)成分のガラス繊維が長さ方向に揃えて束ねられたものに、(A)成分のポリアミド樹脂が付着一体化されたものが5～25mmの長さに切断されたポリアミド樹脂付着ガラス繊維束を含むものである。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束のみからなるものでもよいし、ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束と、前記ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束とは別に配合された他の成分からなるものでもよい。

(A)成分のポリアミド樹脂は、全てがポリアミド樹脂付着ガラス繊維束に含まれているものでもよいし、ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束に含まれているポリアミド樹脂と、ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束に含まれていないポリアミド樹脂からなるものでもよい。

【0017】

ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束は、付着状態によって次の3つの形態に分けることができる。

(I)ガラス繊維束の中心部までポリアミド樹脂が浸透され(含浸され)、ガラス繊維束を構成する中心部のガラス繊維間にまでポリアミド樹脂が入り込んだ状態のもの(以下「ポリアミド樹脂含浸ガラス繊維束」という)。

(II)ガラス繊維束の表面のみがポリアミド樹脂で覆われた状態のもの(以下「ポリアミド樹脂表面被覆ガラス繊維束」という)。

(III)それらの中間のもの(ガラス繊維束の表面がポリアミド樹脂で覆われ、表面近傍のみにポリアミド樹脂が含浸され、中心部にまでポリアミド樹脂が入り込んでいないもの)(以下「ポリアミド樹脂一部含浸ガラス繊維束」という)。

(I)～(III)の形態の樹脂付着繊維束の長さとはガラス繊維の長さは同じである。本発明では、(III)のポリアミド樹脂含浸ガラス繊維束が好ましい。

(I)～(III)の形態の樹脂付着繊維束は、特開2013-107979号公報に記載されている(但し、前記公報では、ポリアミド樹脂は使用されていない)。

【0018】

本発明の組成物中の(A)成分と(B)成分は、それらの合計量中のそれぞれの割合が、(A)成分は40～95質量%であり、45～90質量%が好ましく、(B)成分は5～60質量%であり、10～55質量%が好ましい。

【0019】

本発明の組成物は、本発明の課題を解決できる範囲内で、公知の他の成分、例えば、難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、滑剤、光安定剤、酸化防止剤、着色剤、離型剤、帯電防止剤を含有することができる。

本発明の組成物は、前記他の成分をポリアミド樹脂付着ガラス繊維束に含有させてもよいし、ポリアミド樹脂付着ガラス繊維束とは別に含有していてもよい。

【実施例】

【0020】

実施例および比較例で使用した成分は以下のとおりである。

(A)成分

・PA-1:UBE NYLON 1011FB(宇部興産(株))(相対粘度2.20、アミノ基濃度36mmol/kg)

・PA-2:ユニチカナイロン6 A1020BRL(ユニチカ(株))(相対粘度2.15アミノ基濃度80mmol/kg)

・PA-3:UBE NYLON 1030B(宇部興産(株))(相対粘度4.04、

10

20

30

40

50

アミノ基濃度 3.4 mmol / kg)

【0021】

(B)成分

・GF-1：製品名「RS240QR-483」、日東紡績(株)製(収束剤で表面処理されたガラス繊維ローピング)

(その他)

安定剤：フェノール系酸化防止剤、イルガノックス1010FF, BASFジャパン

【0022】

<相対粘度>

温度 25、9.6質量%硫酸中にポリアミド樹脂を1g/100mlの濃度で溶解させて測定した。

10

【0023】

<アミノ基濃度>

サンプルとして用いるポリアミド樹脂組成物を約0.5gとり、これをフェノール/メタノール混合液(容量比9:1)40mlに溶解し、溶解を確認した後、さらにメタノールを10ml加えた。これを試料とし、塩酸水溶液(0.01N)で滴定により測定した。なお、装置としては、平沼産業株式会社製、平沼自動滴定装置COM-200を用いた。

【0024】

<残存繊維長>

20

成形品から約3gの試料を切り出し、650で加熱して灰化させてガラス繊維を取り出した。取り出した繊維の一部(500本)から重量平均繊維長を求めた。計算式は、特開2006-274061号公報の段落0044、0045に記載のものを使用した。

【0025】

<シャルピー衝撃強度(kJ/m²)>

ISO179/1eAに準拠して、ノッチ付きシャルピー衝撃強さを測定した。

【0026】

実施例1、比較例1

ガラス繊維ローピングをクロスヘッドダイに通した。そのとき、クロスヘッドダイには、2軸押出機(シリンダー温度280)から熔融状態の表1に示す(A)成分の内のPA-1を表1に示す量供給し、その熔融物をガラス繊維ローピングに含浸させた。

30

その後、クロスヘッドダイ出口の賦形ノズルで賦形し、整形ロールで形を整えた後、ペレタイザーにより長さ9mmに切断し、円柱状のポリアミド樹脂含浸繊維束を得た。

その後、ポリアミド樹脂含浸繊維束に表1に示すポリアミド樹脂を配合して、実施例1と比較例1の組成物を得た。

それぞれの組成物について、表1に示す残存繊維長、比重、シャルピー衝撃強度を測定した。

【0027】

【表 1】

		実施例1	比較例1
ポリ アミ ド 樹 脂 組 成 物	樹脂含浸ガラス繊維束	(A) PA-1(アミノ基濃度36mmol/kg)	49.8
		安定剤	0.2
		(B) GF-1	50
		合計(質量%)	100
		長さ(mm)	9
		組成物中の含有量(質量%)	60
		PA-2(アミノ基濃度80mmol/kg)(質量%)	40
		PA-3(アミノ基濃度34mmol/kg)(質量%)	40
		PAとGFの合計量中のPAの割合(質量%)	70
		PAとGFの合計量中のGFの割合(質量%)	30
		組成物中のアミノ基平均濃度(mmol/kg)	61.1
残存繊維長(mm)		0.9	0.8
比重		1.35	1.35
シャルピー衝撃強度(kJ/m ²)		35	30

10

20

【0028】

表 1 に示すとおり、実施例 1 のポリアミド樹脂はアミノ基濃度の要件 1、要件 2 を満たしており、さらにポリアミド樹脂とガラス繊維濃度の両方を所定範囲に調整することで、成形品のシャルピー衝撃強度を高めることができた。

【産業上の利用可能性】

30

【0029】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、電気・電子機器、通信機器、自動車部品、建築材料、日用品などで使用されている金属材料の代替品のほか、靴（好ましくはランニングシューズ、ウォーキングシューズなどのスポーツシューズ）、自転車のサドル（好ましくは自転車のサドルのベース部材）として使用することができる。