

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5400457号  
(P5400457)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 77/06	(2006.01)	CO8L 77/06
CO8K 7/14	(2006.01)	CO8K 7/14
CO8K 3/30	(2006.01)	CO8K 3/30
CO8G 69/26	(2006.01)	CO8G 69/26

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-100680 (P2009-100680)
(22) 出願日	平成21年4月17日 (2009.4.17)
(65) 公開番号	特開2010-248403 (P2010-248403A)
(43) 公開日	平成22年11月4日 (2010.11.4)
審査請求日	平成23年12月14日 (2011.12.14)

(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
(72) 発明者	坂田 範夫 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアミド樹脂組成物及び成型体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から得られるヘキサメチレンアジパミド単位 (N 6 6) 70 ~ 85 質量%と、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸から得られるヘキサメチレンイソフタルアミド単位 (N 6 I) 及びカブロアミド単位 (N 6) の繰返し構造単位 15 ~ 30 質量%と、からなる3元共重合体であり、前記ヘキサメチレンイソフタルアミド単位と前記カブロアミド単位との配合質量比 (N 6 I / N 6) が 1.0 以上である、共重合ポリアミド樹脂と、

(B) 含有する窒素原子数に対する炭素原子数の比 (C / N) が 7 以上 12 以下であり、アミノカルボン酸及び/又はジアミンとジカルボン酸の組み合わせから得られ、かつ、J I S K 6810 に準じた 98% 硫酸中濃度 1%、25 で測定された相対粘度 (r) が 2.0 ~ 2.5 である、脂肪族ポリアミド樹脂 (但し、ポリアミド 610 を除く) と、

(C) ガラス繊維と、

(D) 前記 (A) 成分の構造単位と、前記 (B) 成分の構造単位と、からなる4元共重合体と、を含み、

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の質量比 (A / B) が 40 / 60 ~ 60 / 40 であり、

、

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分との合計 100 質量部に対して、前記 (C) 成分 20 ~ 250 質量部を含む、ポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記 (B) 成分が、ポリアミド 612 又はポリアミド 12 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 (B) 成分が、ポリアミド 612 である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記 (B) 成分が、ポリアミド 612 であり、

前記 (D) 成分が、N66、N6I、N6 及びポリアミド 612 単位からなる 4 元共重合体である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

10

## 【請求項 5】

硫化亜鉛を、更に含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに一項に記載のポリアミド樹脂組成物からなる成型体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はポリアミド樹脂組成物及びそれからなる成型体に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電話、デジタルカメラなどに代表される携帯電子機器は、持ち運びするために落下することが多く、特にハウジング等の外装部品や内部の補強体には充分な強度を有していることが求められる。この様な部品に以前より用いられてきた材料はマグネシウム合金やアルミダイキャスト等であったが、機器の軽量化要求や部材の絶縁性要求、更に難加工性もあるため、樹脂材料に置き換わってきている。

## 【0003】

中でも、近年の携帯電子機器の小型化に伴い薄肉化した部品には、高濃度に無機充填材を配合したポリアミド樹脂組成物が考案され用いられている。例えば、特許文献 1 には、3 元共重合ポリアミド樹脂と無機充填材からなるポリアミド樹脂組成物が開示されている。

30

特許文献 2 には、3 元共重合ポリアミド樹脂と、ポリアミド 6 またはポリアミド 610 と、無機充填材からなるポリアミド樹脂組成物が開示されている。

特許文献 3 には、特定の半芳香族ポリアミド樹脂と、繊維状フィラーと板状フィラーからなるポリアミド樹脂組成物が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2000-219808 号公報

40

【特許文献 2】特開 2006-193727 号公報

【特許文献 3】特開 2008-007753 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特許文献 1 及び 2 に記載された技術は、薄肉成型品の成型時にバリが発生しやすいという問題がある。特許文献 3 に記載された技術は、成型時のバリの発生は抑えられるものの、耐衝撃性に劣り十分な強度を得ることができないという問題がある。

## 【0006】

また、ポリアミド樹脂は、成型体とした際に、吸水時の剛性や寸法安定性が低下すると

50

いう問題がある。これについても解決しうる技術の開発が望まれている。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、耐衝撃性に優れるとともに、吸水時の剛性と寸法安定性に優れ、かつ成型性に優れたポリアミド樹脂組成物及びその成型体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の組成比を有するポリアミド樹脂と、特定の長鎖ポリアミド樹脂と、高濃度の纖維長無機充填材と、を含むことによって、耐衝撃性に優れるとともに、吸水時の剛性と寸法安定性に優れ、かつ成型性に優れたポリアミド樹脂組成物とできることを見出し、本発明を完成させるに至った。 10

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) (A) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から得られるヘキサメチレンアジパミド単位 (N66) 70~85質量%と、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸から得られるヘキサメチレンイソフタルアミド単位 (N61) 及びカプロアミド単位 (N6) の繰返し構造単位 15~30質量%と、からなる3元共重合体であり、前記ヘキサメチレンイソフタルアミド単位と前記カプロアミド単位との配合質量比 (N61/N6) が 1.0 以上である、共重合ポリアミド樹脂と、

(B) 含有する窒素原子数に対する炭素原子数の比 (C/N) が 7 以上 12 以下であり、アミノカルボン酸及び / 又はジアミンとジカルボン酸の組み合わせから得られ、かつ、JIS K 6810 に準じた 98% 硫酸中濃度 1%、25°で測定された相対粘度 (r) が 2.0~2.5 である、脂肪族ポリアミド樹脂と、 20

(C) ガラス纖維と、を含み、

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の質量比 (A/B) が 40/60~60/40 であり、

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分との合計 100 質量部に対して、前記 (C) 成分 20~250 質量部を含む、ポリアミド樹脂組成物、

(2) 前記 (B) 成分が、ポリアミド 612 である、(1) のポリアミド樹脂組成物、

(3) (D) 前記 (A) 成分の構造単位と、前記 (B) 成分の構造単位と、からなる 4 元共重合体を、更に含む、(1) 又は (2) のポリアミド樹脂組成物、 30

(4) 前記 (B) 成分が、ポリアミド 612 であり、前記 (D) 成分が、N66、N6I、N6 及びポリアミド 612 単位からなる 4 元共重合体である、(3) のポリアミド樹脂組成物、

(5) 硫化亜鉛を、更に含む、(1)~(4) のいずれかのポリアミド樹脂組成物、

(6) (1)~(5) のいずれかのポリアミド樹脂組成物からなる成型体、

である。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、成型体とした際に、優れた耐衝撃性を有するとともに、成型性と、吸水時の剛性と寸法安定性のバランスに優れるという効果を有する。 40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】実施例においてバリ測定に用いた成型品の簡略図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。 50

## 【0013】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(A)ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から得られるヘキサメチレンアジパミド単位(N66)70~85質量%と、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸から得られるヘキサメチレンイソフタルアミド単位(N6I)及びカブロアミド単位(N6)の繰返し構造単位15~30質量%からなる3元共重合体であり、前記ヘキサメチレンイソフタルアミド単位と前記カブロアミド単位との配合質量比(N61/N6)が1.0以上である、共重合ポリアミド樹脂と、(B)含有する窒素原子数に対する炭素原子数の比(C/N)が7以上12以下であり、アミノカルボン酸及び/又はジアミンとジカルボン酸の組み合わせから得られ、かつ、JIS K 6810に準じた98%硫酸中濃度1%、25で測定された相対粘度(*r*)が2.0~2.5である、脂肪族ポリアミド樹脂と、(C)ガラス纖維と、を含み、前記(A)成分と前記(B)成分の質量比(A/B)が40/60~60/40であり、前記(A)成分と前記(B)成分との合計100質量部に対して、前記(C)成分20~250質量部を含むものである。(A)成分、(B)成分及び(C)成分を上記割合で含有することで、耐衝撃性に優れ、かつ成型性と、吸水時の剛性と寸法安定性のバランスに優れる成型体を得ることができる。

## 【0014】

本実施形態の(A)共重合ポリアミド樹脂は、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンアジパミド単位(以下「N66」と称す。)と、イソフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンイソフタルアミド単位(以下、「N6I」と称す。)と、カブロラクタムからなるカブロアミド単位(以下、「N6」と称す)からなる。各成分の構成比は、N66が70~85質量%、N6IとN6の合計が15~30質量%である。N6I単位とN6単位の配合割合(N6I/N6)は、1以上である。共重合ポリアミド樹脂の結晶性と吸水時の剛性の観点から、好ましい構成比はN66が72~83質量%、N6IとN6の合計が17~28質量%であり、N6IとN6の配合割合は3以上である

## 【0015】

(A)共重合ポリアミド樹脂の重合度は、JIS K 6810に準じた98%硫酸中濃度1%、25で測定された相対粘度*r*で、好ましくは1.5~2.8、より好ましくは1.6~2.7、更に好ましくは、1.7~2.6である。このような範囲の共重合ポリアミドを用いることにより樹脂成型品の表面の光沢性を一層向上させることができる。

## 【0016】

本実施形態の(B)脂肪族ポリアミド樹脂は、含有する窒素原子数に対する炭素原子数の比(C/N)が7以上12以下であり、アミノカルボン酸及び/又はジアミンとジカルボン酸の組み合わせから得られ、かつ、JIS K 6810に準じた98%硫酸中濃度1%、25で測定された相対粘度(*r*)が2.0~2.5である、脂肪族ポリアミド樹脂である。

## 【0017】

(B)成分は、主鎖中にアミド結合(-NHCO-)を有する重合体のうち、窒素原子数に対する炭素原子数の比(C/N)7以上12以下である。また、脂肪族モノマーから構成されるものであり、例えば、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デカミド(ポリアミド612)、ポリウンデカラクタム(ポリアミド11)、ポリドデカラクタム(ポリアミド12)及びこれらのうち少なくとも2種類の異なるポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体、及びこれらの混合物などが挙げられる。中でも好ましい(B)脂肪族ポリアミド樹脂は、吸水時の剛性の観点から、ポリアミド612、ポリアミド12が挙げられる。更に好ましくは、ポリアミド612である。

## 【0018】

本実施形態の(B)成分である脂肪族ポリアミドの重合度は、JIS K 6810に

準じた 9.8% 硫酸中濃度 1%、25°で測定された相対粘度  $r$  で、2.0~2.5 であり、好ましくは 2.1~2.4 である。このような範囲の脂肪族ポリアミドを用いることで樹脂成型品表面の光沢性を向上させることができる。

#### 【0019】

本実施形態の (C) ガラス纖維は、通常熱可塑性樹脂に使用されているものを使うことができ、纖維径や長さは特に制限はなく、例えば、平均纖維径が 5~30  $\mu\text{m}$  のチョップドストランド、ロービング、ミルドファイバーのいずれでも良い。チョップドストランドを用いる場合には、その長さが 0.1 から 6 mm の範囲で適宜選択すればよい。

#### 【0020】

これらのガラス纖維は、またその表面に通常公知の集束剤やシラン系カップリング剤を付着させたものを用いることも好ましく利用できる。例えば、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを利用できる。

#### 【0021】

本実施形態において、(D) 成分として、(A) 成分の構成単位と (B) 成分の構成単位と、からなる 4 元共重合体成分を更に含むことが好ましい。(D) 成分の 4 元共重合体成分は、(A) 成分として用いられている成分と同じ成分を有し、かつ (B) 成分として用いられている成分と同じ成分を有するものである。例えば、(A) 成分として N66 と N6 と N6I からなるポリアミド樹脂、(B) 成分としてポリアミド 612 を使用した場合、N66、N6、N6I に加え、ポリアミド 612 単位を含む 4 元共重合体を (D) 成分として有する。この (D) 成分を加えることにより、(A) 成分と (B) 成分の混合状態を一層高めることができとなり、衝撃強度や流動性の向上などに寄与することができる。特に、(D) 成分の 4 元共重合体に用いられる脂肪族ポリアミドを (B) 成分と同一にすることで、(A) 成分と (B) 成分の混合状態を一層高めることができると考えられる(ただし、作用はこれに限定されない)。本実施形態において、特に、(B) 成分がポリアミド 612 であり、(D) 成分が N66 単位、N6I 単位、N6I 及びポリアミド 612 単位からなる 4 元共重合体であることが好ましい。このようなポリアミド樹脂組成物とすることにより、(A) 成分と (B) 成分の混合状態を一層高めができる。

#### 【0022】

(D) 成分中の (A) 成分と (B) 成分との 4 元共重合体成分の含有量は特に限定されないが、吸水時の剛性と結晶性の観点から、質量比 (A/B) は 30/70~70/30 であることが好ましい。

#### 【0023】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物を得る場合、(A) 共重合ポリアミド樹脂と (B) 脂肪族ポリアミド樹脂の質量比 (A/B) は、40/60~60/40 であり、吸水時の剛性の観点から、質量比 (A/B) は 45/55~60/40 であることが好ましい。

#### 【0024】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物における (C) ガラス纖維の配合量は、(A) 共重合ポリアミド樹脂と (B) 脂肪族ポリアミド樹脂の合計 100 質量部に対して、(C) ガラス纖維 20~250 質量部であり、剛性と流動性のバランスの観点から好ましくは (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して (C) 成分 60~180 質量部、より好ましくは (C) 80~150 質量部である。

#### 【0025】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物における (D) 4 元共重合体の配合量は、耐熱性と剛性の観点から、(A) 共重合ポリアミド樹脂と (B) 脂肪族ポリアミド樹脂の合計 100 質量部に対して、(D) 4 元共重合体 2~20 質量部であることが好ましく、より好ましくは 3~10 質量部である。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

本実施形態のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて本実施形態の目的を損なわない範囲で他のポリアミド樹脂や他のポリマー類、充填材、結晶核剤、熱安定剤や紫外線吸収剤などの安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、カップリング剤など等を添加することができる。

## 【0027】

他のポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド6T、ポリアミド9T、ポリアミド12T、ポリアミドMXD6及びこれらのうち少なくとも2種類の異なったポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体等が挙げられる。

## 【0028】

他のポリマー類としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、スチレン-エチレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-エチレンブチレン-スチレン系ブロック共重合体、スチレン-エチレンプロピレン-スチレン系ブロック共重合体、液晶樹脂、不飽和脂肪族カルボン酸無水物変性ポリフェニレンエーテル系樹脂やポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。

## 【0029】

充填材としては、ガラス纖維や炭素纖維などの無機纖維、マイカ、タルク、粘土鉱物、アルミナ、シリカ、アパタイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、すず酸亜鉛、ヒドロキシすず酸亜鉛、セルロース等が挙げられる。

## 【0030】

結晶核剤としては、カオリンや窒化ホウ素、リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ナトリウム等が挙げられる。

## 【0031】

安定剤としては、次亜リン酸ソーダ等の亜リン酸金属塩、ヒンダードフェノール、有機リン系化合物やヒンダードアミン等が挙げられる。

## 【0032】

帯電防止剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルや高級アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

## 【0033】

難燃剤としては、ポリリン酸アンモニウム、シアヌル酸メラミン、サクシノグアナミン、ポリリン酸メラミン、硫酸メラミン、フタル酸メラミン、リン酸アルミニウム等が挙げられる。

## 【0034】

滑剤や可塑剤としては、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル等が挙げられる。

## 【0035】

着色剤としては、硫化亜鉛、チタンホワイト、カーボンブラック、アジン系染料、フタロシアニン誘導体等が挙げられる。それらの中でも、剛性と耐衝撃性の観点から、硫化亜鉛が好ましい。本実施形態のポリアミド樹脂組成物における硫化亜鉛の配合量は、耐熱性と剛性の観点から、本実施形態のポリアミド樹脂組成物100質量部において、0.1~5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~3質量部である。

## 【0036】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物を得る方法としては、溶融混練により製造することができる。溶融混練を行う装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば、一軸又は多軸混練押出機、バンパリーミキサー、ロール等を用いればよい。溶融混練の順序にも特に制限は無く、全成分を同時に混練する方法、又は任意の2成分をあらかじめ混練し、得られたものと残りの1成分を混練する方法、更に押し出し機の途中から逐次各成分をフィードし混練する方法などを用いてよい。混練の温度は、共重合ポリアミド樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂のうちで最も高い融点あるいは軟化点より1~100度高い温度が好ましく、10~60がより好ましく、20~50がより一層好ましい。すな

10

20

30

40

50

わち、本実施形態において原料として用いる樹脂は、該製法時にすべて溶融し混合することが好ましい。融点又は軟化点は J I S K 7 1 2 1 に準じた示差走査熱量 ( D S C ) 測定で求めることができる。該温度範囲を外れた場合には、本実施形態の効果が発現されにくくなる傾向にあると同時に生産性が低くなりやすい。

【 0 0 3 7 】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物から得られる成型体は、耐衝撃性に優れるとともに、吸水時の剛性と寸法安定性、成型性のバランスに優れているため、様々な携帯電子機器、電気電子部品として好適に使用できる。

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

以下、本実施形態を実施例により更に詳細に説明するが、本実施形態はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

【 0 0 3 9 】

( 1 ) 曲げ弾性率 ( ドライ状態 )

射出成型機 ( 日精樹脂 ( 株 ) 製 P S - 4 0 E ) を用いて、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 1 0 0 に設定し、4 mm 厚みの評価用試験片を得た後、I S O 1 7 8 に準じて曲げ弾性率の測定を行った。

【 0 0 4 0 】

( 2 ) 曲げ弾性率 ( ウエット状態 )

( 1 ) と同様に射出成型して得られた試験片を、2 3 × 相対湿度 5 0 % の環境に放置し、質量が一定となるまで放置し吸水処理を行った。吸水処理後の試験片を ( 1 ) と同様に曲げ試験を行った。

【 0 0 4 1 】

( 3 ) 吸水寸法変化、吸水率

射出成型機 ( 日精樹脂 ( 株 ) 製 F N 3 0 0 0 ) を用いて、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 1 0 0 に設定し、厚み 3 mm × 幅 6 0 mm × 長さ 9 0 mm の平板を得たのち、長さ方向の寸法 ( L 1 ) を測定した。このときの測定位置を幅の中心と端の中央部とした。この試験片を用いて 2 3 × 相対湿度 5 0 % の環境に放置し、質量が一定となるまで放置し吸水処理を行った後、同様に寸法 ( L 2 ) を測定した。吸水寸法変化 ( L ) は、以下で算出した。

$$L = ( L 2 - L 1 ) / L 1 \times 1 0 0$$

同じ平板試験片の成型直後の試験片重量 ( W 1 ) と吸水処理後の試験片重量 ( W 2 ) を測定することで吸水率 ( W 3 ) を以下で算出した。

$$W 3 = ( W 2 - W 1 ) / W 1 \times 1 0 0$$

【 0 0 4 2 】

( 4 ) 耐衝撃性

( 1 ) で得られた試験片を切削し、ノッチを入れた試験片で I S O 1 7 9 に準拠した方法で、シャルピー衝撃試験を実施し、耐衝撃性を求めた。

【 0 0 4 3 】

( 5 ) 流動性 ( バリ )

射出成型機 ( 日精樹脂 ( 株 ) 製 F E 1 2 0 ) を用いて、シリンダー温度 2 8 0 、金型温度 1 0 0 に設定し、図 1 に示す成型品を射出成型した。射出成型品が充填する圧力で成型した際、バリ評価の為に設けられたガスペント部 ( 厚さ 1 0 0  $\mu$  m ) に出るバリの長さを測定した。

次に本実施形態の実施例で用いた原材料について説明する。( A ) 成分であるポリアミド共重合体、( B ) 成分であるポリアミド重合体と( D ) 成分である 4 3 元共重合体は、以下に記載の製造例に基づいて準備した。また、製造例に使用した原材料、( C ) 成分と( E ) その他の原材料は市販のものを使用した。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

## [ 原材料 ]

ヘキサメチレンジアミン（和光純薬工業製、商品名：ヘキサメチレンジアミン）

アジピン酸（和光純薬工業製、商品名：アジピン酸）

イソフタル酸（和光純薬工業製、商品名：イソフタル酸）

ドデカン二酸（和光純薬工業製、商品名：ドデカン二酸）

カプロラクタム（和光純薬工業製、商品名：カプロラクタム）

## ( C ) ガラス纖維

日本電気硝子（株）製、商品名 E C S 0 3 T - 2 7 5 / H

## ( E ) その他の原材料

硫化亜鉛：S a c h t l e b e n C h e m i e G m b H 製、商品名：S a c h t o 10  
l i t h H D

## 【 0 0 4 5 】

## ( 製造例 1 )

重合成分としてヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩をポリアミド樹脂として 50 質量%相当含有する水溶液 12 kg とヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸との等モル塩をポリアミド樹脂として 50 質量%相当含有する水溶液 2.25 kg と - カプロラクタムをポリアミド樹脂として 50 質量%相当含有する水溶液 0.75 kg を調製した。次いで、攪拌装置を有し、かつ下部に抜出しノズルを有する 40 リットルのオートクレーブ中に上記水溶液を仕込み、50 の温度下で十分に水溶液を攪拌した。次に、オートクレーブ内を十分に窒素で置換した後、水溶液を攪拌しながらオートクレーブ内の温度を 50 から約 270 まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約 1.8 MPa であったが、この圧力が 1.8 MPa 以上にならないよう水を随時系外に排出した。また、重合時間は、ポリアミド樹脂の相対粘度が目的の相対粘度になるように調整した。オートクレーブ内での重合終了後、下部ノズルからストランド状にポリアミド樹脂を送出し、水冷・カッティングを経て、ペレット状のポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドとポリカブラミドの共重合体（ポリアミド 66 / 6 I / 6 ）を得た。このポリアミド共重合体を 80 、 24 時間の条件で真空乾燥した。ポリアミド共重合体の相対粘度（  $r$  ）を上述のようにして測定したところ、 2.10 であった。

## 【 0 0 4 6 】

## ( 製造例 2 )

重合成分としてヘキサメチレンジアミンとドデカン二酸との等モル塩をポリアミド樹脂として 50 質量%相当含有する水溶液を 15 kg 調製した。次いで、攪拌装置を有し、かつ下部に抜出しノズルを有する 40 リットルのオートクレーブ中に上記水溶液を仕込み、50 の温度下で十分に水溶液を攪拌した。次に、オートクレーブ内を十分に窒素で置換した後、水溶液を攪拌しながらオートクレーブ内の温度を 50 から約 270 まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約 1.8 MPa であったが、この圧力が 1.8 MPa 以上にならないよう水を随時系外に排出した。また、重合時間は、ポリアミド重合体の相対粘度が目的の相対粘度になるように調整した。オートクレーブ内での重合終了後、下部ノズルからストランド状にポリアミド重合体を送出し、水冷・カッティングを経て、ペレット状のポリヘキサメチレンデカミド（ポリアミド 612 ）を得た。このポリアミド 612 を 80 、 24 時間の条件で真空乾燥した。ポリアミド 612 の相対粘度（  $r$  ）を上述のようにして測定したところ、 2.10 であった。

## 【 0 0 4 7 】

## ( 製造例 3 )

重合成分としてヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩をポリアミド樹脂として 50 質量%相当含有する水溶液を 15 kg 調製した。次いで、攪拌装置を有し、かつ下部に抜出しノズルを有する 40 リットルのオートクレーブ中に上記水溶液を仕込み、50 の温度下で十分に水溶液を攪拌した。次に、オートクレーブ内を十分に窒素で置換した後、水溶液を攪拌しながらオートクレーブ内の温度を 50 から約 270 まで昇温し

10

20

30

40

50

た。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.8 MPaであったが、この圧力が1.8 MPa以上にならないよう水を随時系外に排出した。また、重合時間は、ポリアミド重合体の相対粘度が目的の相対粘度になるように調整した。オートクレーブ内での重合終了後、下部ノズルからストランド状にポリアミド重合体を送出し、水冷・カッティングを経て、ペレット状のポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）を得た。このポリアミド66を80、24時間の条件で真空乾燥した。ポリアミド66の相対粘度（ $r$ ）を上述のようにして測定したところ、2.60であった。

#### 【0048】

##### （製造例4）

重合成分としてヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩をポリアミド樹脂として50質量%相当含有する水溶液を6kgとヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸との等モル塩をポリアミド樹脂として50質量%相当含有する水溶液1.12kgと-カブロラクタムをポリアミド樹脂として50質量%相当含有する水溶液0.38kgとヘキサメチレンジアミンとドデカン二酸との等モル塩をポリアミド樹脂として50質量%相当含有する水溶液7.5kgを調製した。次いで、攪拌装置を有し、かつ下部に抜出しノズルを有する40リットルのオートクレーブ中に上記水溶液を仕込み、50の温度下で十分に水溶液を攪拌した。次に、オートクレーブ内を十分に窒素で置換した後、水溶液を攪拌しながらオートクレーブ内の温度を50から約270まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.8 MPaであったが、この圧力が1.8 MPa以上にならないよう水を随時系外に排出した。また、重合時間は、ポリアミド樹脂の相対粘度が目的の相対粘度になるように調整した。オートクレーブ内での重合終了後、下部ノズルからストランド状にポリアミド樹脂を送出し、水冷・カッティングを経て、ペレット状のポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリカプラミドとポリヘキサメチレンセバカミドの共重合体（ポリアミド66/6I/6/612）を得た。このポリアミド共重合体を80、24時間の条件で真空乾燥した。ポリアミド共重合体の相対粘度（ $r$ ）を上述のようにして測定したところ、2.05であった。

#### 【0049】

##### （実施例1）

製造例1のポリアミド66/6I/6共重合体50質量部と、製造例2のポリアミド612重合体50質量部からなる混合物を、2軸押出機（東芝機械（株）製TEM35、2軸同方向スクリュー回転型、 $L/D = 47.6$ （ $D = 37\text{ mm}$ ））を用いて、ポリアミド混合物が十分溶融したところよりポリアミド混合物100質量部に対してガラス纖維100質量部となるようにサイドフィードし、溶融混練を行った。スクリュー回転数300 rpm、シリンダー温度280（先端ノズル付近のポリマー温度は、290であった。）、レート50kg/hrで、減圧しながら押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットとした。表1に得られた成型体の評価結果を示す。

#### 【0050】

##### （実施例2）

製造例1のポリアミド66/6I/6共重合体50質量部と、製造例2のポリアミド612重合体50質量部からなる混合物を、2軸押出機（東芝機械（株）製TEM35、2軸同方向スクリュー回転型、 $L/D = 47.6$ （ $D = 37\text{ mm}$ ））を用いて、ポリアミド混合物が十分溶融したところよりポリアミド混合物100質量部に対してガラス纖維150質量部となるようにサイドフィードし、溶融混練を行った。スクリュー回転数300 rpm、シリンダー温度280（先端ノズル付近のポリマー温度は、290であった。）、レート50kg/hrで、減圧しながら押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットとした。表1に得られた成型体の評価結果を示す。

#### 【0051】

10

20

30

40

50

## [ 比較例 1 ]

製造例 1 のポリアミド 6 6 / 6 I / 6 共重合体 1 0 0 質量部を 2 軸押出機（東芝機械（株）製 TEM 35、2 軸同方向スクリュー回転型、 $L / D = 47.6$  ( $D = 37\text{ mm}$ ) ) を用いて、ポリアミド混合物が十分溶融したところよりポリアミド共重合体 1 0 0 質量部に対してガラス纖維 1 5 0 質量部となるようにサイドフィードし、溶融混練を行った。スクリュー回転数 3 0 0 r p m、シリンダー温度 2 8 0 (先端ノズル付近のポリマー温度は、2 9 0 であった。)、レート 5 0 k g / h r で、減圧しながら押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットとした。表 1 に得られた成型体の評価結果を示す。

## 【 0 0 5 2 】

10

## [ 比較例 2 ]

製造例 1 のポリアミド 6 6 / 6 I / 6 共重合体 5 0 質量部と、製造例 3 のポリアミド 6 6 重合体 5 0 質量部からなる混合物を 2 軸押出機（東芝機械（株）製 TEM 35、2 軸同方向スクリュー回転型、 $L / D = 47.6$  ( $D = 37\text{ mm}$ ) ) を用いて、ポリアミド混合物が十分溶融したところよりポリアミド混合物 1 0 0 質量部に対してガラス纖維 1 5 0 質量部となるようにサイドフィードし、溶融混練を行った。スクリュー回転数 3 0 0 r p m、シリンダー温度 2 8 0 (先端ノズル付近のポリマー温度は、2 9 0 であった。)、レート 5 0 k g / h r で、減圧しながら押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットとした。表 1 に得られた成型体の評価結果を示す。

20

## 【 0 0 5 3 】

## [ 実施例 3 ]

製造例 1 のポリアミド 6 6 / 6 I / 6 共重合体 4 5 質量部と、製造例 2 のポリアミド 6 1 2 重合体 4 5 質量部と、製造例 4 のポリアミド 6 6 / 6 I / 6 / 6 1 2 共重合体 1 0 質量部からなる混合物を、2 軸押出機（東芝機械（株）製 TEM 35、2 軸同方向スクリュー回転型、 $L / D = 47.6$  ( $D = 37\text{ mm}$ ) ) を用いて、ポリアミド混合物が十分溶融したところよりポリアミド混合物 1 0 0 質量部に対してガラス纖維 1 5 0 質量部となるようにサイドフィードし、溶融混練を行った。スクリュー回転数 3 0 0 r p m、シリンダー温度 2 8 0 (先端ノズル付近のポリマー温度は、2 9 0 であった。)、レート 5 0 k g / h r で、減圧しながら押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットとした。表 1 に得られた成型体の評価結果を示す。

30

## 【 0 0 5 4 】

## [ 実施例 4 ]

製造例 1 のポリアミド 6 6 / 6 I / 6 共重合体 4 8 . 8 質量部と、製造例 2 のポリアミド 6 1 2 重合体 4 8 . 8 質量部と、硫化亜鉛 2 . 4 質量部からなる混合物を、2 軸押出機（東芝機械（株）製 TEM 35、2 軸同方向スクリュー回転型、 $L / D = 47.6$  ( $D = 37\text{ mm}$ ) ) を用いて、ポリアミド混合物が十分溶融したところよりポリアミドと硫化亜鉛の混合物 1 0 0 質量部に対してガラス纖維 1 5 0 質量部となるようにサイドフィードし、溶融混練を行った。スクリュー回転数 3 0 0 r p m、シリンダー温度 2 8 0 (先端ノズル付近のポリマー温度は、2 9 0 であった。)、レート 5 0 k g / h r で、減圧しながら押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットとした。表 1 に得られた成型体の評価結果を示す。

40

## 【 0 0 5 5 】

【表1】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	実施例4
(A)ポリアミド共重合体 N66単位 N6I単位+N6単位 N6I/N6	配合量	質量% 質量% 質量部	80 20 3 50	80 20 3 50	80 20 3 100	80 20 3 50	80 20 3 45	80 20 3 48.8
(B)ポリアミド重合体 種類 C/N $\eta r$	配合量	質量部	PA612 9 2.1 50	PA612 9 2.1 50	なし - - -	PA66 6 2.6 50	PA612 9 2.1 45	PA612 9 2.1 48.8
(C)ガラス繊維 ECS03T-275/H	配合量	質量部	100	150	150	150	150	150
(D)4元共重合体 PA66/6I/6/612	配合量	質量部	-	-	-	-	10	-
(E)その他の成分 硫化亜鉛	配合量	質量部	-	-	-	-	-	2.4
曲げ弾性率(ドライ状態)		MPa	15.7	20.3	21.2	21.4	19.6	19.9
曲げ弾性率(ウェット状態)		MPa	15.0	18.2	14.0	12.7	17.6	17.9
吸水寸法変化率		%	0.12	0.10	0.18	0.21	0.10	0.10
吸水率		%	0.79	0.64	1.10	1.80	0.64	0.64
耐衝撃性		kJ/m <sup>2</sup>	15	17	16	14	18	17
バリ長さ		mm	0.3	0.3	2.0	2.1	0.3	0.3

## 【0056】

実施例1～4の成型体は、ドライ状態とウェット状態における曲げ弾性率の変化が少なく、吸水による寸法変化率が小さく、吸水率が小さく、耐衝撃性に優れていた。さらに、成型体のバリが短かった。即ち、実施例1～4の成型体は、吸水時の剛性と寸法安定性、耐衝撃性、成型性のいずれについても優れていた。一方、比較例1、2の成型体は、吸水時の剛性と寸法安定性、耐衝撃性、成型性のいずれかについて劣っていた。

以上より、本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、成型体とした際に耐衝撃性に優れるとともに、吸水時の剛性と寸法安定性に優れ、かつ成型性にも優れていることが示された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0057】

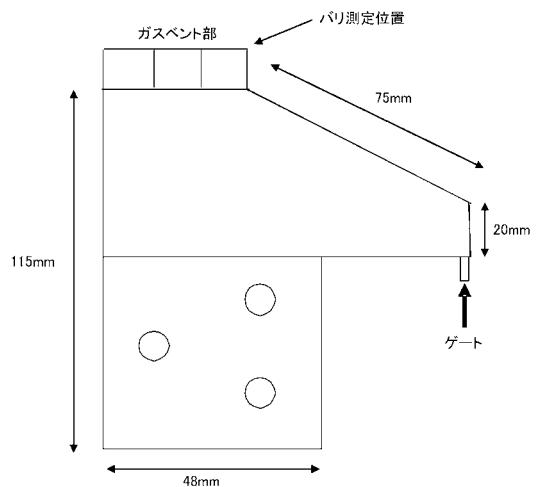
本発明のポリアミド樹脂組成物及び成型体は、耐衝撃性に優れるとともに、吸水時の剛性と寸法安定性に優れ、かつ成型性にも優れている為、様々な携帯電子機器、電気電子部品などの産業用材料として有用である。

10

20

30

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 伊勢谷 哲生  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開2008-1111064 (JP, A)  
特表2008-512525 (JP, A)  
特開2004-346240 (JP, A)  
特開2010-248402 (JP, A)  
特開2010-037372 (JP, A)  
特開2008-106265 (JP, A)  
特開2006-193727 (JP, A)  
特開2008-291248 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14  
C08G 69/00 - 69/50  
C a p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )